



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104525198 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201410705478.4

C08F 240/00(2006.01)

(22)申请日 2014.11.27

C08F 8/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104525198 A

(56)对比文件

CN 102814184 A,2012.12.12,

JP 特开2010-194420 A,2010.09.09,

(43)申请公布日 2015.04.22

审查员 马芳

(73)专利权人 宁波职业技术学院

地址 315800 浙江省宁波市北仑区新大路  
1069号

专利权人 浙江恒河石油化工股份有限公司

(72)发明人 王斌 孙向东

(74)专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务  
所 31233

代理人 黄志达

(51)Int.Cl.

B01J 23/68(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂  
及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂及其制备方法,加氢催化剂为Pd/Ag/第VB族金属/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂。制备:配制钯盐、银盐、第VB族金属化合物溶于溶剂中,得到混合溶液;将载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置于流化床反应器中,然后将混合溶液均匀喷洒至载体上,得到复合载体,干燥、焙烧,还原,即得。本发明的催化剂在制备加氢石油树脂中具有较强催化活性,且具有较好的抗硫、氮、卤素等杂质毒性,拥有较长的催化剂寿命。

1. 一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,其特征在于:加氢催化剂为Pd/Ag/第VB族金属/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂;按重量百分比,主催化剂Pd,含量为0.5~2.0wt%;助催化剂Ag,含量为0.3~1.5wt%;助催化剂第VB族金属,含量为0.3~1.5wt%;催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为余量;其中助催化剂第VB族金属为铌Nb、钽Ta、钒V中的任意一种。

2. 根据权利要求1所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,其特征在于:所述主催化剂Pd的含量为0.5~1.0wt%,助催化剂Ag含量为0.3~0.8wt%。

3. 根据权利要求1所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,其特征在于:所述助催化剂第VB族金属含量为0.3~0.8wt%。

4. 根据权利要求1所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,其特征在于:所述助催化剂第VB族金属为铌Nb。

5. 根据权利要求1所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,其特征在于:所述催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,比表面积为70~120m<sup>2</sup>/g,孔容0.35~0.45ml/g,堆密度0.6~0.7g/cm<sup>3</sup>。

6. 一种如权利要求1-5任一所述的用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,包括:

(1) 配制钯盐、银盐、第VB族金属化合物溶于溶剂中,得到混合溶液;

(2) 将载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置于温度为110-150℃的流化床反应器中,然后将上述混合溶液均匀喷洒至载体上,得到复合载体,干燥、焙烧,还原,即得用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂。

7. 根据权利要求6所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的钯盐为硝酸钯、氯化钯、硫酸钯、碳酸钯中的一种;银盐为硝酸银、硫酸银、氯化银中的一种;第VB族金属化合物为第VB族金属氯化物、第VB族金属氧化物、第VB族金属硼化物、第VB族金属碳酸盐中的一种。

8. 根据权利要求6所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中溶剂为盐酸、硝酸或硫酸。

9. 根据权利要求6所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中焙烧温度为300-800℃,焙烧时间为2-4h。

10. 根据权利要求6所述的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中还原为在临氢条件下于250-400℃温度下还原3h。

## 一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于加氢催化剂及其制备领域,特别涉及一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 石油树脂是以乙烯装置的副产物C5/C9馏分为主要原料,经热聚或催化聚合获得的固态或粘稠状液态的中低相对分子量聚合物。按树脂构成的单体和分子结构,可大致分为芳烃石油树脂、脂肪族石油树脂及脂环族石油树脂等。由于石油树脂分子中含有大量不饱和键和不饱和环状结构,因此都会呈现一定颜色,树脂的加德纳色号通常在3~18#。同时,由于这些不饱和基团存在,石油树脂在气味、耐候性、热稳定性上存在欠缺,限制了其的应用范围。为了得到适用范围广的高品质石油树脂,国外从20世纪70年代就已开始石油树脂的加氢改性研究。主要目的是为了消除石油树脂分子中的残余双键和芳环双键,降低色相,改善相容性、耐候性等。

[0003] 专利US,6755963、US,4952639中提到了在载镍的固态催化剂作用下石油树脂进行催化加氢工艺。专利US,6162350公开了以VIII族和VIB族金属化合物为催化剂进行树脂催化加氢的方法。专利US4,384,080以及US4,952,639描述了以镍、钨、铂、铈、钒等贵金属作加氢催化剂的石油树脂加氢方法,一般采用单组分金属为催化剂活性组分。专利US4,540,480介绍了一种石油树脂加氢方法,所用催化剂的活性组分为组合上述贵金属,催化剂载体一般采用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,据称具有较高的活性和较长的使用寿命,得到加氢石油树脂碘值≤60g/100g,加德纳色号≤1。

[0004] 专利CN200510124213.6、CN200510080028.1提供一种制备碳五加氢石油树脂的催化剂,其催化剂活性组份贵金属钨、过渡金属、稀土金属和第IV主族元素,载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用于以异戊二烯、芳烃含量较高的碳五馏分为原料的碳五加氢石油树脂生产。专利CN200910070899.3描述了一种适用于碳五石油树脂加氢反应的催化剂,该催化剂采用氢氧化铝、硅藻土、扩孔剂和稀土元素改性的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作载体,选用贵金属Pd、Ru、Rh中的两种作为活性组分,同时采用稀土金属进行催化活性调配。专利CN02137114.8描述了一种由Pd和Pt作为加氢活性组分,载体为γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特别适用于加氢双环戊二烯树脂制备的加氢催化剂。专利CN201110327835.4提供一种以共沉淀法制备的NiZn/SiO<sub>2</sub>催化剂用于氢化双环戊二烯树脂制备。专利CN201110234140.1提供了一种金属钨与金属钼或钨为负载活性组分,并采用氧化铝-氧化钛复合载体的C5石油树脂加氢催化剂。专利CN201110274726.0公开了一种载体为氧化铝、氧化硅和/或无定型硅铝氧化物中的一种或几种,金属活性组分为过渡金属钴、钨、镍、钨、锌中的两种或几种的碳九石油树脂加氢预处理催化剂。专利CN201310316203.7提供一种活性组分为贵金属Pd,助剂为K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>,载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的树脂加氢催化剂。专利CN201310321131.5公开了一种C5石油树脂加氢用镍催化剂,该催化剂由活性炭载体,和附着于活性炭载体上的Ni纳米颗粒,以及附着于活性炭载体上的Ni与金属助剂的非晶合金纳米颗粒组成,有效延长了C5石油树脂加氢催化剂的使用寿命。

[0005] 我国在石油树脂加氢催化剂的研究起步较晚,目前国内石油树脂加氢装置均采用进口钯系催化剂,国内公开的树脂加氢催化剂均未见产业化报道。且由于石油树脂本身分子量低、结构复杂,硫、氮、卤素、胶质等杂质含量高且较难脱除,所以要求其加氢催化剂具有较好的催化活性和一定的耐硫、卤素等的抗毒性能。

## 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂及其制备方法,该催化剂以贵金属Ag为助催化剂,有助于Pd催化剂在载体上的均匀分布,增加协同催化作用,提高催化活性;同时加入第VB族金属,有利于抑制石油树脂内的微量硫、氮、卤素杂质造成的催化剂中毒,从而延长催化剂使用寿命。

[0007] 本发明的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂,加氢催化剂为Pd/Ag/第VB族金属/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂;按重量百分比,主催化剂Pd,含量为0.5~2.0wt%;助催化剂Ag,含量为0.3~1.5wt%;助催化剂第VB族金属,含量为0.3~1.5wt%;催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为余量;其中主催化剂Pd、助催化剂Ag、助催化剂第VB族金属为活性成分。

[0008] 所述主催化剂Pd的含量为0.5~1.0wt%,助催化剂Ag含量为0.3~0.8wt%。

[0009] 所述助催化剂第VB族金属为铌Nb、钽Ta、钒V中的任意一种,含量为0.3~0.8wt%。

[0010] 所述助催化剂第VB族金属为铌Nb。

[0011] 所述催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,比表面积为70~120m<sup>2</sup>/g,孔容0.35~0.45ml/g,堆密度0.6~0.7g/cm<sup>3</sup>。

[0012] 本发明的一种用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂的制备方法,包括:

[0013] (1)按主催化剂Pd、助催化剂Ag、助催化剂第VB族金属的重量百分比,配制钯盐、银盐、第VB族金属化合物溶于溶剂中,得到混合溶液;

[0014] (2)将载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置于温度为110~150℃的流化床反应器中,然后将上述混合溶液均匀喷洒至反应器中处于流化状态的载体颗粒上,得到复合载体,干燥脱除剩余水分、焙烧,得到负载活性成分的催化剂前驱体,还原,即得用于制备加氢石油树脂的加氢催化剂。

[0015] 所述步骤(1)中的钯盐为硝酸钯、氯化钯、硫酸钯、碳酸钯中的一种;银盐为硝酸银、硫酸银、氯化银中的一种;第VB族金属化合物为第VB族金属氯化物、第VB族金属氧化物、第VB族金属硼化物、第VB族金属碳酸盐中的一种。

[0016] 所述步骤(1)中溶剂为盐酸、硝酸或硫酸。

[0017] 所述步骤(2)中焙烧温度为300~800℃,焙烧时间为2~4h。

[0018] 所述步骤(2)中还原为在临氢条件下于250~400℃温度下还原3h。

[0019] 有益效果

[0020] (1)本发明公开的加氢催化剂在常规加氢催化剂贵金属钯作活性组分基础上,通过采用银作为助催化剂,提高了金属钯在载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的分散效果,并且增强中心金属钯配体的吸电子能力,提高了加氢催化剂活性;

[0021] (2)在载体上负载适量的第VB族金属如铌、钽等,使其在石油树脂加氢反应中与残留的微量杂质结合,从而减缓主活性成分金属钯的中毒,提高了催化剂寿命。

### 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0023] 实施例1-6

[0024] 按重量百分比,主催化剂Pd,含量为0.5wt%;助催化剂Ag,含量为0.3wt%;助催化剂第VB族金属Nb,含量为0.3wt%;催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为余量;催化剂载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其比表面积110m<sup>2</sup>/g,孔容0.45ml/g,堆密度0.65g/cm<sup>3</sup>。

[0025] 制备方法:配制硝酸钯、硝酸银、第VB族金属五氯化铌溶于盐酸中,得到混合溶液;

[0026] 将载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置于温度为110℃的流化床反应器中,然后将上述混合溶液均匀喷洒至载体上,得到复合载体,干燥、250℃焙烧3h,在临氢条件下于250℃温度下还原3h,即得加氢催化剂。

[0027] 实施例2-6的参数见表1,制备方法同实施例1。

[0028] 催化剂性能评价:将初始加德纳色号5#,软化点100℃的待加氢石油树脂按质量比1:(1~10)溶解于沸程在200~240℃的加氢裂化航空煤油中,在各实施例制备的催化剂作用下进行加氢反应,加氢温度240~300℃,压力8.0~15.0MPa,氢油比500:1,液时空速(LHSV)为2~4h<sup>-1</sup>。加氢后的树脂液在真空度在-0.09MPa下减压蒸馏至230℃,脱除溶剂及低聚物后即得到加氢石油树脂,对其按下述方法进行检测分析,评价催化剂性能。

[0029] 分析检测仪器及执行标准

[0030] 色号:HunterLab UltraScan PRO测色仪,执行标准ASTM E313

[0031] 软化点:Anton Paar RKA5软化点测定仪,GB/T 2294-1997

[0032] 溴价:执行标准SH/T 0236-1992。

[0033] 加氢催化剂性能见表2。

[0034] 表1实施例中的催化剂成分

[0035]

	Pd 含量 wt%	Ag 含量 wt%	VB 金属含 量 wt%	载体比表面 积 m <sup>2</sup> /g	载体孔容 ml/g	载体堆密度 g/cm <sup>3</sup>
实施例 1	0.5	0.3	0.3	110	0.45	0.65
实施例 2	0.5	0.8	0.5	110	0.45	0.65
实施例 3	1.0	0.3	0.3	110	0.45	0.65
实施例 4	1.0	0.8	0.5	110	0.45	0.65
实施例 5	1.5	0.3	0.3	110	0.45	0.65
实施例 6	1.5	0.8	0.5	110	0.45	0.65

[0036] 表2加氢催化剂性能评价

[0037]

	加氢温度 ℃	氢压, MPa	LHSV h <sup>-1</sup>	软化点, ℃	黄度指数 YI	溴值 gBr/100g
实施例 1	220	10	4	110	13	5
实施例 2	220	10	4	108	11	5
实施例 3	220	10	4	106	4.0	3
实施例 4	220	10	4	105	3.5	3
实施例 5	220	10	4	97	2.0	2
实施例 6	220	10	4	98	2.5	2