

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 00761 A

B01J 35/06

B01J 32/00

B01J 23/40

B01J 37/02

C10G 45/40

CN 85 1 00761 A

[43]公开日 1986年9月24日

[21]申请号 85 1 00761

[22]申请日 85. 4. 1

[71]申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 山西省太原市105信箱

[72]发明人 肖栋然 彭少逸 葛世培 康秉鑫

[74]专利代理机构 中国科学院山西专利事务所

代理人 张承华

[54]发明名称 纤维状双烯选择加氢催化剂及其制法

[57]摘要

一种主要用于裂解汽油双烯选择加氢的纤维载体催化剂,其活性组分至少包含0.2-1%的Pd或Pt和至少包含0.05%-2%的Na、K、Li、Mg或稀土元素的一种。多孔纤维载体的比表面大于20m²/g,孔体积大于0.1ml/g。与工业上目前采用的同类粒状催化剂相比,液体空速高1-2个数量级,反应温度接近于室温,选择性接近100%。在反应温度40℃,反应压力40kg/cm²,液体空速40ml/g·hr下,连续运转1000小时活性不下降。该催化剂还可应用于其他石油产品中炔烃或双烯选择加氢。

242/8603107/05

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种用于双烯烃选择加氢的催化剂，它可以由活性金属Pd或Pt载于多孔粒状 Al_2O_3 、 SiO_2 沸石或活性炭上组成，本发明的特征在于采用比表面大于 $20\text{ cm}^2/\text{g}$ ，孔体积大于 0.1 ml/g 的多孔纤维状载体。

2. 如权利要求1所述催化剂，其特征在于含有 $0.05-2\text{ W}\%$ (对载体)的Pd或Pt或其混合物， $0.01-5\text{ W}\%$ (对载体)的Na、K、Li、Mg或稀土的盐类或其两种以上的混合物。

3. 如权利要求2所述催化剂，其特征在于含有 $0.05-0.7\text{ W}\%$ (对载体)的Pd或Pt或混合物， $0.05-3\text{ W}\%$ (对载体)的Na、K、Li、Mg或稀土的盐类或其两种以上的混合物。

4. 如权利要求1、2或3所述催化剂，其特征在于所述多孔纤维状载体比表面为 $20-200\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.1-0.3\text{ ml/g}$ 的 Al_2O_3 纤维、含硅 Al_2O_3 纤维或者碳纤维。

5. 一种如权利要求4所述碳纤维的予处理方法，其特征是在 $150-350^\circ\text{C}$ 或 $200-250^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧。

6. 一种如权利要求4所述 Al_2O_3 纤维或含硅 Al_2O_3 纤维的予处理方法，其特征是在 $750-1100^\circ\text{C}$ 或 $800-900^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧成比表面为 $20-150\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.1-0.25\text{ ml/g}$ 的 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或其他形态的 Al_2O_3 纤维。

7. 如权利要求3所述催化剂，其特征在于各组份的重量比为： Al_2O_3 ：Pd：K=100：0.2-0.7：0.05-2.0。

8. 如权利要求3所述催化剂，其特征在于各组份的重量比为：含硅的 Al_2O_3 ：Pd=100：0.05-0.7。

9. 一种如权利要求1、2、3、7或8所述催化剂的制法，其特征

在于采用共浸法或分浸法，其步骤如下：

(一)配制 Pd 或 Pt 或其混合物金属含量为 0.5—10mg/ml 的 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 或 H_2PtCl_6 的水溶液

(二)用 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 把上述溶液的 PH 值调节为 0.1—5 或 2—4。

(三)把已处理过的载体按每克纤维载体 10—50ml 溶液的比例在 15—35°C 或 20—30°C 浸渍 1 至 8 小时。

(四)用过滤法或离心法移去母液。

(五)用去离子水反复洗涤浸渍后的催化剂至无 Cl。

(六)在 110—120°C 下干燥 4—8 小时。

(七)以 Al_2O_3 或含硅 Al_2O_3 纤维为载体的催化剂在 400°C—500°C 或 420—450°C 的空气中焙烧 6—8 小时。以碳纤维为载体的催化剂在 150—350°C 或 200—250°C 焙烧 4—8 小时。

(八)在 100—400°C 或 280—350°C 的 H_2 中还原上述催化剂或用湿法还原之。

／0.一种如权利要求 9 所述催化剂制法，其特征在于：

(一)把 800—900°C 焙烧过的含硅 Al_2O_3 纤维在 0.1—2N 或 0.5—1N 的氨水中浸渍 24—100 小时，移去母液、沥干。

(二)将上述含硅 Al_2O_3 纤维在 Pd 浓度为 0.5—10mg/ml、PH=7—12 或 8—10 的钨氨络合物水溶液中浸渍 24—72 小时。

／1.一种把权利要求 1、2、3、7 或 8 所述催化剂用作加氢精制的方法，其特征在于它是石油产品中炔烃或双烯烃的选择加氢。

／2.一种如权利要求 11 所述催化剂用于裂解汽油双烯选择加氢的方法，其特征是反应温度低于 100°C，反应压力 30—60kg/cm²，液体空速 10—600ml/g·h，产品双烯值 0.1gI/100g 油。

／3.如权利要求 12 所述的方法，其特征在于反应温度 40—60°C，

反应压力 $40 - 60 \text{ kg/cm}^2$ ，液体空速 $40 - 500 \text{ ml/g}\cdot\text{h}$ ，产品
双烯值 $0.1 \text{ gI}/100 \text{ g油}$ 。

纤维状双烯选择加氢催化剂及其制法

本发明属于石油产品的选择加氢精制，更具体地说主要涉及一种裂解汽油双烯选择加氢的催化剂。众所周知，石油烃类裂解生产乙烯和丙烯的同时伴生含有高浓度双烯、单烯及芳烃的裂解汽油，其中的单烯及芳烃有利于提高汽油的辛烷值，但双烯的存在则会使汽油变得不稳定。为此，Kelllogg公司于1961年开发了两段加氢精制工艺。一段加氢使其中的双烯变成单烯以制取稳定汽油；如果要提取芳烃尚须二段加氢使单烯变为烷烃。本发明的催化剂主要用于裂解汽油的一段加氢精制，当然，改变催化剂的配方及工艺操作条件，亦可用于和 H_2 反应的其他技术领域的不饱和烃的选择加氢，如炔烃或双烯的加氢精制。

目前工业上用于一段加氢精制的催化剂主要是 Ni/Al_2O_3 ，或 Pd/Al_2O_3 ，载体为多孔的颗粒 Al_2O_3 。由于炔烃或双烯的加氢是快速反应，扩散控制往往成为提高催化剂效率的控制因素，所以这类催化剂难以在高空速下运转。一般空速在 3时^{-1} 以下，而且选择性差。此外，高温下不稳定的双烯或炔烃容易在催化剂表面形成胶质，使催化剂很快失活，催化剂不得不频繁活化和再生。因此，希望双烯加氢催化剂有较高的低温活性，使反应器中物料维持较大比例的液相，以使催化剂表面的聚合物被“冲洗”掉，从而延长催化剂的寿命。为了克服扩散控制，日本特许昭和47-35670把 $PH=2.0\sim 4.8$ 的Pt盐浸渍在粒状无机多孔载体的表面上，制成表皮型催化剂。为了克服炔烃及双烯在催化剂表面的聚合所生成的“绿油”及固体聚合物，美国专利U. S. P4,061,724和U. S. P4,073,865，英国专利U. K. P1,574,840以及欧洲专利E. P. O. 058,014A，采用 SiO_2 作金属Pd或Pt的载体，这种多晶 SiO_2 是一种具有低酸度及规划多孔结构的晶体，可以减少催化剂表面高分子聚合物“污染”所引起的效率损失。由于这些催化剂仍然采用粒状载体，

上述努力都未能达到预期的效果。

本发明的任务在于制备一种低温活性高、选择性好、表面酸度低、炔烃及双烯烃在表面聚合少的稳定催化剂。

本发明的主要技术特征是催化剂采用多孔的纤维载体。这种载体可以是比表面大于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、孔体积大于 $0.1\text{ml}/\text{g}$ ，直径只有 $<5\mu\text{m}$ 的碳纤维或 Al_2O_3 纤维或含硅 Al_2O_3 纤维。其最佳比表面为 $50-200\text{m}^2/\text{g}$ ，最佳孔体积为 $0.1-0.3\text{ml}/\text{g}$ 。为此，必须把特制的碳纤维在 $150-350^\circ\text{C}$ （最佳在 $200-250^\circ\text{C}$ ）的空气中焙烧，把特制的 Al_2O_3 纤维或含硅 Al_2O_3 纤维在 $750-1100^\circ\text{C}$ （最佳 $800-900^\circ\text{C}$ ）的空气中焙烧成比表面为 $20-150\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积 $0.1-0.25\text{ml}/\text{g}$ 的 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。采用共浸法或分浸法将几种活性金属载于已处理过的纤维载体上，其中至少有一种贵金属Pd或Pt，其含量为 $0.05-2\text{W}\%$ （对载体），最佳是 $0.3-0.7\text{W}\%$ ，至少有一种其他金属做为助剂，如Na、K、Li、Mg或稀土元素，其含量为 $0.01-5\text{W}\%$ （对载体），最佳是 $0.05-3\text{W}\%$ ，催化剂的制法如下：

(一)配制金属含量为 $0.5-10\text{mg}/\text{ml}$ 的 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 或 H_2PtCl_6 的水溶液。

(二)用 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 把上述溶液的PH调节为 $0.1-5$ 或 $2-4$ 。

(三)把已处理过的载体按每克纤维载体 $10-50\text{ml}$ 溶液的比例在 $15-35^\circ\text{C}$ 或 $20-30^\circ\text{C}$ 浸渍 $1-8$ 小时。

四用过滤法或离心法移去母液。

五用去离子水反复洗涤浸渍后的催化剂至无 Cl^- 。

六在 $110-120^\circ\text{C}$ 下干燥 $4-8$ 小时。

七以 Al_2O_3 或含硅 Al_2O_3 纤维为载体的催化剂在 $400-500^\circ\text{C}$ 或 $420-450^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧 $6-8$ 小时。以碳纤维为载体的催化剂在 $150-350^\circ\text{C}$ 或 $200-250^\circ\text{C}$ 焙烧 $4-8$ 小时。

在 100—400 °C 或 280—350 °C 的 H₂ 中还原上述催化剂或用湿法还原之。

本发明催化剂的另一主要技术特征是表面酸度低，金属分散度高。这种催化剂的制法如下：

(一) 把 800—900 °C 焙烧过的含硅 Al₂O₃ 纤维在 0.1—2 N 或 0.5—1 N 的氨水中浸渍 24—100 小时，移去母液，沥干。

(二) 将上述含硅 Al₂O₃ 纤维在 Pd 浓度为 0.5—10 mg/ml, PH=7—12 或 8—10 的钯氨络合物水溶液中浸渍 24—72 小时。然后按上述步骤过滤、洗涤、干燥、焙烧、还原。

与已有技术相比，本发明的催化剂用于裂解汽油双烯选择加氢有非常突出的优点。

首先，它显示了很高的初活性。一般工业上所采用的液体空速都在 3 时⁻¹ 以下，欧洲专利 EPO, 058, 014 液体空速为 0.5—6 时⁻¹，而本发明的液体空速为数十至数百，即比已有技术高 1~2 个数量级，这大大减少了催化剂的用量，缩小了所需设备的尺寸。本发明催化剂用于双烯加氢的试验结果列于表 1。

表 1 纤维催化剂用裂解汽油双烯加氢初活性

催化剂		Pd-碳纤维(含Pd 0.3 W%)				Pd-Al ₂ O ₃ 纤维(含Pd 0.3 W%)				
反应条件	压力 kg/cm ²	40	40	50	50	50	50	50	50	60
	温度 °C	80	80	85	85	70	70	70	75	70
	氢/油 mol	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	空速(液体) ml/g·hr	20	30	65	100	190	290	440	580	1140
双烯值 gI/100g油		0.13	0.26	0.48	2.27	0.06	0.12	0.51	0.03	0.93

加氢前裂解汽油的性质为：馏程 60—140 °C，硫含量 < 0.02 μg/ml，双烯值为 20 gI/100g 油，溴价为 50 gBr/100g 油。加氢后的双烯值都低于工业上对裂解汽油产品要求。即双烯值低于 0.5 gI/

100 g 油。本发明催化剂的活性高的原因之一就在于纤维状载体比粒状载体的传质阻力小，减少了反应过程中的扩散控制的影响。

本发明催化剂的另一突出的优点是它具有良好的选择性和稳定性。寿命试验表明在温度 40°C ，压力 40 kg/cm^2 ，氢/油比 0.5 mol ，液体空速在 40 hr^{-1} 下，用裂解汽油双烯选择加氢连续运转 1000 小时，活性不下降，产品双烯值仍低于 0.5 gI/100 g 油 ，选择性接近 100%。运转 1000 小时后，再将液体空速提高到 120 h^{-1} ，产品仍合格。我们将本发明的催化剂与日本 Engelhard 公司的选择加氢催化剂 PGC ($0.3\%\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$) 的性能加以对比，其结果列于表 2。

表 2 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 纤维催化剂与 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 粒状催化剂性能对比

催 化 剂	本 发 明 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 纤维催化 剂 $0.3\%\text{ Pd}$	P G C $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 粒状催化 剂 $0.3\%\text{ Pd}$
温度 $^{\circ}\text{C}$	40	70-120
压力 kg/cm^2	40	54
氢油比 mol	~ 0.5	1.76
液体空速 hr^{-1}	40	< 3

由表 2 可知，两种催化剂都是将 0.3% 的 Pd 载于 Al_2O_3 ，所不同是本发明的载体是纤维状的，PGC 是粒状的。此外，本发明的纤维 Al_2O_3 经氨水浸后，降低了表面的酸度。正是由于这些差别，使得本发明几乎在常温下进行双烯选择加氢也比一般工业上用的催化剂及国外同类催化剂的活性高一个数量级。由于反应温度低，催化剂表面酸度低，所以大大减少了双烯或烯烃在催化剂表面生成胶态聚合物的可能性，即使生成少量的胶质，也会被液相的反应物或产品冲洗掉，而不至于让胶质复盖催化剂的活性中心。所以本发明的催化剂在表 2 的条件下运转 1000

小时后再把空速提高到 100 h^{-1} 以上，产品的双烯值小于 $0.1\text{ gI}/100\text{ g油}$ ，但 PGC 的催化剂在表 2 的条件下运转 150 小时后，产品的双烯值就大于 $0.8\text{ gI}/100\text{ g油}$ 了。反应温度低，使进料基本上为液相，这不仅使催化剂表面不断“更新”，延长了催化剂的寿命，而且降低了能耗。

实施例 1

纤维 Al_2O_3 的物理性质如下：比表面 $93\text{ cm}^2/\text{g}$ 孔体积 $0.13\text{ ml}/\text{g}$ ，平均孔径 28 \AA ，单丝直径 $3-5\text{ }\mu$ ，晶相 $\eta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

$10\text{ gAl}_2\text{O}_3$ 纤维在去离子水中煮沸 20 分钟，移去水分，沥干。在含 $\text{Pd } 1\text{ mg}/\text{ml}$ 的 50 ml PdCl_2 水溶液中加入 160 ml 去离子水，用 $0.5\text{ N K}_2\text{CO}_3$ 把上述溶液的 PH 调节为 $3.5-4.0$ 。将沥干的 $10\text{ gAl}_2\text{O}_3$ 纤维在该溶液中浸渍 2-6 小时，其间不断翻动。之后，将浸渍后的 Al_2O_3 纤维抽滤至干，用去离子水洗至滤液中无 Cl^- 。上述催化剂在 120°C 干燥 4-6 小时，再在 $420-450^\circ\text{C}$ 焙烧 6-8 小时。在 $260-350^\circ\text{C}$ 的 H_2 中还原。

实施例 2

含 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ 纤维的物理性质如下：比表面 $128.7\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积 $0.13\text{ ml}/\text{g}$ ，平均孔径 20 \AA ，单丝直径 $3-5\text{ }\mu$ ，晶相 $\eta-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，硅含量 2.8% ，Lewis 酸 $0.03\text{ mmol}/\text{g}$ 吡啶。

10 g 含 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ 纤维在 0.5 N 的氨水中浸渍 48 小时，倾析、沥干。取含 $\text{Pd } 3\text{ mg}/\text{ml}$ 的溶液 12 ml ，加 0.5 N 氨水 12 ml ，并加去离子水稀释至 50 ml ，使该溶液的 PH 大于 8，将处理过的 10 g 含硅的 Al_2O_3 纤维在该溶液中浸渍 48-72 小时。然后按实施例 1 所述的步骤过滤、洗涤、干燥、活化、还原。