



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I457313 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：098143648

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51) Int. Cl. : C07C15/46 (2006.01)

C07C5/09 (2006.01)

B01J23/42 (2006.01)

B01J23/72 (2006.01)

(71) 申請人：中國石油化工科技開發有限公司 (中國大陸) CHINA PETRO-CHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY (CN)

中國大陸

(72) 發明人：李斯琴 (CN)；劉俊濤 (CN)；朱志炎 (CN)；朱俊華 (CN)；蒯駿 (CN)

(74) 代理人：憐軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

JP 7-278021A

JP 2005-535705A

US 2006/0173224A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法

(57) 摘要

本發明公開了一種苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法，該方法包括在加氫反應條件下，使含有苯乙炔和苯乙烯的烴類餾分原料通過裝有催化劑 A 和催化劑 B 的複合床反應器，以使所述原料依次與所述催化劑 A 和催化劑 B 接觸，其中催化劑 A 是鎳基催化劑，催化劑 B 選自鈮基催化劑和銅基催化劑中的至少一種，並且裝載的催化劑 A 和催化劑 B 的重量比為 0.5 : 1 ~ 5 : 1。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143648

C07C^{15/46} (2006.01)

※申請日：98.12.18

※IPC 分類：C07C^{5/09} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J^{23/42} (2006.01)

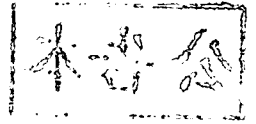
苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法

B01J^{23/72} (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明公開了一種苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法，該方法包括在加氫反應條件下，使含有苯乙炔和苯乙烯的烴類餾分原料通過裝有催化劑 A 和催化劑 B 的複合床反應器，以使所述原料依次與所述催化劑 A 和催化劑 B 接觸，其中催化劑 A 是鎳基催化劑，催化劑 B 選自鈮基催化劑和銅基催化劑中的至少一種，並且裝載的催化劑 A 和催化劑 B 的重量比為 0.5 : 1 ~ 5 : 1。

三、英文發明摘要：



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙烯選擇加氫的方法，特別是涉及一種脫除含苯乙烯的 C₈ 烴類餾分原料中的苯乙烯的方法。

【先前技術】

苯乙烯(ST)是生產聚苯乙烯(PS)、ABS 樹脂以及丁苯橡膠等的重要單體，其生產方法以乙苯脫氫法為主。近年來，隨著乙烯工業的發展及規模的大型化，使得從裂解汽油中回收苯乙烯的技術備受關注。

裂解汽油是乙烯工業的副產，產量約為乙烯產能的 60%~70%，其中的 C₈ 餾份富含苯乙烯和混合二甲苯。一套 1000kt/a 乙烯裝置可獲取 24~42 kt/a 的苯乙烯，同時可回收混合二甲苯。從裂解汽油中回收的苯乙烯的生產成本約為乙苯脫氫法生產的苯乙烯的 1/2。

從裂解汽油中回收苯乙烯的方法目前普遍認為可行的是萃取蒸餾法。但是，苯乙炔(PA)與苯乙烯的化學結構相似，兩者與萃取蒸餾溶劑之間的相互作用也相似，因此通過萃取蒸餾不能實現苯乙烯與 PA 的有效分離。而 PA 的存在不僅會增加苯乙烯陰離子聚合時的催化劑消耗量，影響鏈長和聚合速度，而且會導致聚苯乙烯性能變壞，如變色、降解和釋放出氣味等。因此，需要從苯乙烯物流中脫除苯乙炔，並且要求盡可能減少苯乙烯的損失。這樣，開發高選擇性苯乙炔選擇性加氫催化劑及工藝成為裂解汽油回收

苯乙烯技術的關鍵。

專利申請 CN1852877A 公開一種在苯乙烯單體存在下還原苯乙炔雜質的方法，其中將包含少量苯乙炔的苯乙烯單體物流供給氫化反應器，還供給含氫的氫化氣體。使苯乙烯單體物流和氫與包含催化劑的催化劑床層接觸，所述催化劑包含在 θ 氧化鋁載體上的還原的銅化合物。氫化反應器在至少 60°C 溫度和至少 30psig 壓力下操作，氫化苯乙炔生成苯乙烯。氫化氣體包括氮氣和氫氣的混合物。該技術反應溫度較高，苯乙炔加氫率低(約 70%)，催化劑壽命較短，且苯乙烯損失率高(約 3%左右)。

專利申請 CN1087892A 公開了一種採用氫化法來純化苯乙烯流中的苯乙烯單體的方法和設備，其中使用稀釋劑如氮氣來稀釋氫氣，用乙苯脫氫排出氣來提供氫氣，借助多級催化床的反應器使苯乙炔雜質氫化為苯乙烯。該專利一方面僅談到低濃度如 300ppm 苯乙炔含量的苯乙烯物流的選擇性除苯乙炔方法，同時使用的催化劑對苯乙炔加氫率低(95%左右)，苯乙烯的損失約 0.2%。

因此，仍然需要用於從裂解汽油回收苯乙烯的技術的高選擇性苯乙炔選擇加氫方法。

【發明內容】

為了克服加氫脫除苯乙烯物流中的苯乙炔的現有技術中存在的苯乙炔脫除率低和苯乙烯損失率高的問題，本發明人進行了勤勉的研究。結果本發明人發現，通過使用鎳基催化劑與鈀基和/或銅基催化劑的組合作為加氫催化劑，

可以高效地脫除苯乙烯物流中的苯乙炔，同時苯乙烯的損失率很低。在此基礎上完成了本發明。

因此，本發明的目的是提供一種新的苯乙烯存在下採用複合催化劑床進行苯乙炔選擇加氫的方法。該方法具有苯乙炔脫除率高和苯乙烯損失率低的優點。

優選實施方案的描述

在一個實施方案中，本發明涉及一種苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法，該方法包括在加氫反應條件下，使含有苯乙炔和苯乙烯的烴類餾分原料通過裝有催化劑 A 和催化劑 B 的複合床反應器，以使所述原料依次與所述催化劑 A 和催化劑 B 接觸，其中催化劑 A 是鎳基催化劑，催化劑 B 選自鈮基催化劑和銅基催化劑中的至少一種，並且催化劑 A 和催化劑 B 的重量比為 0.5 : 1 ~ 5 : 1。

在本發明方法中，催化劑 A 是鎳基催化劑。催化劑 A 的載體是選自氧化矽、氧化鎂、氧化鋁和分子篩中的至少一種，優選是氧化矽和氧化鋁中的至少一種。催化劑 A 以載體計鎳含量為 8 ~ 50 重量%，優選鎳含量為 10 ~ 40 重量%。在一個實施方案中，可以通過包括如下步驟的方法製備所述催化劑 A：將一定量的水溶性鎳鹽如硝酸鎳緩慢加入稀酸（如硝酸）水溶液中並攪拌以溶解該鎳鹽，然後將一定量的載體如氧化鋁用得到的溶液浸漬例如 8 小時以上，然後烘乾並焙燒，製得所需的鎳基催化劑 A。

在本發明方法中，催化劑 B 是選自鈮基催化劑和銅基

催化劑中的至少一種，優選是鈀基催化劑。所述鈀基催化劑和銅基催化劑的載體是選自氧化矽、氧化鎂、氧化鋁和分子篩中的至少一種，優選是氧化矽和氧化鋁中的至少一種。所述鈀基催化劑以載體計鈀含量為 0.1~5 重量%，優選 0.2~3 重量%。所述銅基催化劑以載體計銅含量為 10~60 重量%，優選 12~40 重量%。在一個實施方案中，可以通過包括如下步驟的方法製備作為所述催化劑 B 的鈀催化劑：將一定量的載體如氧化鋁用去離子水預浸漬，然後濾乾水份；將一定量的水溶性鈀鹽如硝酸鈀溶解於水中，並用硝酸調節溶液的 pH 值為 3-6 左右；將此溶液適當加熱後用於浸漬已濾乾水份的載體；將浸漬後的載體乾燥並在空氣氛圍中焙燒，即可製得鈀催化劑。銅催化劑可以類似地製備。

在一個優選的實施方案中，本發明的方法在如下條件下進行：反應器入口溫度為 15~100°C，優選 25~60°C；重時空速為 0.01~100 小時⁻¹，優選 0.1~20 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 1:1~30:1，優選 1:1~10:1；反應壓力為 -0.08~5.0MPa（表壓，下同），優選 0.1~3.0MPa。

本發明的方法可用於從含苯乙烯的物流中脫除苯乙炔。對本發明方法的原料沒有特殊的限制，只要其含有苯乙烯和苯乙炔。本發明方法的原料可以是從裂解汽油中回收的 C₈ 餾分。這樣的餾分可以含有 20~60wt% 的苯乙烯，和 0.03~2 wt % 的苯乙炔。

眾所周知，苯乙炔的加氫反應是一典型的串聯反應。

苯乙炔首先加氫生成苯乙烯，並且所述苯乙烯可以進一步加氫生成乙苯。乙苯的附加值遠低於苯乙烯的附加值，因此不希望發生苯乙烯的氫化。同時，苯乙炔的存在對後續分離不利，並且影響苯乙烯的反應，因此希望盡可能除去苯乙炔。為此，最大程度地轉化苯乙炔同時最大限度地避免苯乙烯的加氫損失是回收苯乙烯的技術的關鍵。我們在大量研究中發現，採用鎳基、鈀基或銅基催化劑進行苯乙炔加氫反應過程中，苯乙炔加氫生成苯乙烯步驟的反應活化能低於苯乙烯加氫生成乙苯反應步驟的活化能，因此鈀基催化劑、銅基催化劑和鎳基催化劑均具有較好的苯乙炔加氫選擇性。通過進一步的研究發現，鎳基催化劑在苯乙炔加氫過程中催化活性溫度較低，而鈀基或銅基催化劑相對於鎳基催化劑而言催化活性溫度高。眾所周知，加氫反應是典型的放熱反應。對於通常的絕熱加氫反應過程而言，催化劑床層的溫度隨著加氫反應的進行不斷升高。若原料中苯乙炔濃度在 1.5wt% 左右，其絕熱溫升會超過 20°C。顯然，採用單一的催化劑較難保障催化劑在較大的溫度區間內均發揮良好的催化效率。在本發明方法中，發明人充分利用了鎳基、鈀基及銅基催化劑在加氫過程中的特性，採用鎳基催化劑在前，鈀基和/或銅基催化劑在後的複合催化劑床來實現較大溫度區間內的較好催化效率。這既保證了原料中苯乙炔的幾乎完全的加氫，同時又最大限度降低了苯乙烯的損失。另外，本發明方法也可採用負壓進行操作。

在本發明的一個實施方案中，使苯乙烯含量為 20~60 重量%，苯乙炔的含量為 0.03~2 重量%的碳八餾分原料通過包含催化劑 A 和催化劑 B 的催化劑床，以使所述原料依次與催化劑 A 和催化劑 B 接觸，其中所述催化劑 A 是以氧化鋁為載體、以載體計鎳含量為 10~40 重量%的鎳基催化劑，所述催化劑 B 是以氧化鋁為載體、以載體計鈀含量為 0.2~3 重量%的鈀基催化劑，裝填的催化劑 A 和催化劑 B 的重量比為 0.5:1~5:1，其中反應器入口溫度為 25~60 °C，重時空速為 0.1~20 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 1:1~20:1，反應壓力為 0.1~3.0MPa。在這樣的條件下，苯乙炔的加氫率最高可達到 100%，而苯乙烯幾乎無損失，甚至由於苯乙炔加氫為苯乙烯而出現苯乙烯的含量增加(或苯乙烯損失為負值)的情況。

【實施方式】

下面通過實施例對本發明作進一步的闡述，但本發明不僅限於這些實施例。

催化劑製備的通用程式

以下實施例中使用的鎳催化劑如下製備：將一定量的硝酸鎳或碳酸鎳緩慢加入 pH 值為 4-6 的硝酸水溶液中，並攪拌該混合物以溶解所述鎳鹽。然後將一定量的載體如氧化鋁用所述溶液浸漬 8 小時以上。將所述浸漬過的載體在 100-130°C 烘乾，並在 500°C 焙燒 4 小時，得到希望的鎳基催化劑。

以下實施例中使用的銅催化劑如下製備：將一定量的

硝酸銅或碳酸銅溶解在水中製成浸漬液。將一定量的載體如氧化鋁或氧化矽在所述浸漬液中浸漬 24 小時。然後將所述浸漬過的載體在室溫下真空乾燥 8-12 小時，然後在 100-130°C 下乾燥 8-12 小時，並在 350-450°C 焙燒 4-8 小時，得到希望的銅基催化劑。

以下實施例中使用的鈀催化劑如下製備：將一定量的載體如氧化鋁用去離子水預浸漬，然後濾乾水份。將一定量的硝酸鈀溶解於水中，並用硝酸調節溶液的 pH 值為 3-6 左右。將此溶液加熱到 60-80°C，並用此溶液浸漬已濾乾水份的載體。浸漬後的載體在 110~130°C 乾燥 4~8 小時，並在 300~450°C 在空氣中焙燒 4~8 小時，得到希望的鈀基催化劑。

【實施例 1】

用 θ 氧化鋁為載體，用上述方法製備鎳負載量為 15wt% 的鎳催化劑 A 和鈀負載量為 0.8wt% 的鈀催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 1:1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均用氫氣在溫度 300°C 還原 4 小時。在反應器入口溫度為 40°C，重時空速為 2 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 3:1，反應壓力為 0.2MPa 的條件下，使含 45 重量% 苯乙烯，42.85 重量% 的二甲苯，12 重量% 乙苯和 0.15 重量% 苯乙炔的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 0.05wt%，苯乙炔的含量為 1ppmw。

【實施例 2】

用 θ 氧化鋁為載體，用上述方法製備鎳負載量為 45wt% 的鎳催化劑 A 和鈀負載量為 0.2wt% 的鈀催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 3：1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均經過溫度 300°C 的氫氣還原 4 小時。在反應器入口溫度為 35°C，重時空速為 0.2 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 15：1，反應壓力為 3.5MPa 的條件下，使含 38 重量% 苯乙烯，15 重量% 乙苯，0.3 重量% 苯乙炔和餘量二甲苯的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 -0.1wt%，並且苯乙炔檢不出。

【實施例 3】

用 γ 氧化鋁為載體，用上述方法製備鎳負載量為 20wt% 的鎳催化劑 A 和鈀負載量為 1.5wt% 的鈀催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 2：1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均經過溫度 300°C 的氫氣還原 4 小時。在反應器入口溫度為 70°C，重時空速為 30 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 10：1，反應壓力為 -0.05MPa 的條件下，使含 35 重量% 苯乙烯，18 重量% 乙苯，0.08 重量% 苯乙炔和餘量二甲苯的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 0.2 重量%，和苯乙炔的含量為 10ppmw。

【實施例 4】

用 ZSM-5 分子篩為載體，用上述方法製備鎳負載量為 30wt% 的鎳催化劑 A 和鈀負載量為 3wt% 的鈀催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 1.5 : 1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均經過溫度 300°C 的氫氣還原 4 小時。在反應器入口溫度為 45°C，重時空速為 10 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 20 : 1，反應壓力為 2.5MPa 的條件下，使含 30wt% 苯乙烯，8wt% 乙苯，1.2wt% 苯乙炔和餘量二甲苯的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 -0.7 wt %，並且苯乙炔檢不出。

【實施例 5】

用 γ 和 α 氧化鋁的重量比為 1 : 1 的混合物為載體，用上述方法製備鎳負載量為 10wt% 的鎳催化劑 A。用 ZSM-5 分子篩為載體，用上述方法製備銅負載量為 20 wt % 的銅催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 0.5 : 1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均經過溫度 300°C 的氫氣還原 4 小時。在反應器入口溫度為 30°C，重時空速為 3 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 6 : 1，反應壓力為 2.0MPa 的條件下，使含 55 重量% 苯乙烯，3 重量% 乙苯，2 重量% 苯乙炔和餘量二甲苯的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙

烯的損失率為-1.5 wt %，並且苯乙炔檢不出。

【實施例 6】

用 γ 氧化鋁為載體，用上述方法製備鎳負載量為 20wt% 的鎳催化劑 A 和銅負載量為 50wt% 的銅催化劑 B。在固定床絕熱反應器中依次裝入催化劑 A 和催化劑 B，催化劑 A 和催化劑 B 的裝填重量比例是 5:1。催化劑 A 和催化劑 B 在使用前均經過溫度 300°C 的氫氣還原 4 小時。在反應器入口溫度為 80°C，重時空速為 60 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 10:1，反應壓力為 0.5MPa 的條件下，使含 30 wt % 苯乙烯，8 wt % 乙苯，0.8 wt % 苯乙炔和餘量二甲苯的碳八餾分原料通過反應器以依次與反應器中的催化劑 A 和催化劑 B 接觸。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 0.2 wt %，和苯乙炔的含量為 1ppmw。

【比較例 1】

按照實施例 1 的程式進行試驗，只是採用催化劑 B 的單一床層代替所述催化劑 A 和催化劑 B 的複合床。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 3wt%，苯乙炔的含量為 10ppmw。

【比較例 2】

按照實施例 5 的程式進行試驗，只是採用催化劑 B 的單一床層代替所述催化劑 A 和催化劑 B 的複合床。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 5 wt %，苯乙炔的含量為 20ppmw。

【比較例 3】



按照實施例 5 的程式進行試驗，只是採用催化劑 A 的單一床層代替所述催化劑 A 和催化劑 B 的複合床。分析反應器流出物，發現苯乙烯的損失率為 4 wt %，苯乙炔的含量為 18ppmw。

本申請說明書中提到的專利、專利申請、測試方法通過引用結合在本文。

雖然參考示例性實施方案描述了本發明，但本領域技術人員將理解，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下，可以做出各種改變和修改。因此，本發明不限於作為實施本發明的最佳方式公開的特定實施方案，而是包括落入所附申請專利範圍內的所有實施方案。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種苯乙烯存在下採用複合床進行苯乙炔選擇加氫的方法，該方法包括在加氫反應條件下，使含有苯乙炔和苯乙烯的煙類餾分原料通過裝有催化劑 A 和催化劑 B 的複合床反應器，以使所述原料依次與所述催化劑 A 和催化劑 B 接觸，其中催化劑 A 是鎳基催化劑，催化劑 B 選自鈀基催化劑和銅基催化劑中的至少一種，並且裝填的催化劑 A 和催化劑 B 的重量比為 0.5 : 1 ~ 5 : 1。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述加氫反應條件包括：反應器入口溫度為 15 ~ 100°C，重時空速為 0.01 ~ 100 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 1 ~ 30 : 1，反應壓力為 -0.08 ~ 5.0MPa。
3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中催化劑 A 包含選自氧化矽、氧化鎂、氧化鋁和分子篩中的至少一種作為載體，催化劑 A 以載體計鎳含量為 8 ~ 50 重量%。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中催化劑 A 包含氧化矽和/或氧化鋁作為載體，催化劑 A 以載體計鎳含量為 10 ~ 40 重量%。
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中催化劑 B 包含選自氧化矽、氧化鎂、氧化鋁和分子篩中的至少一種作為載體，作為催化劑 B 的鈀基催化劑以載體計鈀含量為 0.1 ~ 5 重量%，作為催化劑 B 的銅基催化劑以載體計銅含量為 10 ~ 60 重量%。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中催化劑 B 是

鈇基催化劑，其載體是氧化矽和/或氧化鋁，以載體計鈇含量為 0.2~3 重量%。

7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述加氫反應條件包括：反應器入口溫度為 25~60°C，重時空速為 0.1~20 小時⁻¹，氫氣/苯乙炔莫耳比為 1~20:1，反應壓力為 0.1~3.0MPa。
8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述含有苯乙炔和苯乙烯的烴類餾分原料含有 20~60 重量%的苯乙烯和 0.03~2 重量%的苯乙炔。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述含有苯乙炔和苯乙烯的烴類餾分原料是從裂解汽油中回收的 C₈ 餾分。