



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1972885 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200580020708.2

*B01J 23/66* (2006.01)

(22) 申请日 2005.06.21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/582,559 2004.06.23 US

60/582,568 2004.06.23 US

60/582,747 2004.06.23 US

60/582,534 2004.06.23 US

EP 0839573 A1, 1998.05.06, 说明书第2页第50行到第3页第3行, 第4页第24, 34行, 实施例VI, VII, VIII, 表VI, VII、权利要求1-12.

US 5585318 A, 1996.12.17, 说明书第1-2栏, 实施例I、权利要求1-20.

CN 1409655 A, 2003.04.09, 说明书第4-6页, 实施例1, 2.

WO 03015916 A1, 2003.02.27, 说明书第5页第5-14行, 第6页第8-9行, 第7页, 第9-18页实施例1-17以及对比例2.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/021740 2005.06.21

(87) PCT申请的公布数据

W02006/009988 EN 2006.01.26

审查员 温国永

(73) 专利权人 催化溶液公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 张永清 S·J·格尔登

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

*C07C 5/08* (2006.01)

*C07C 11/04* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的催化剂与方法

(57) 摘要

提供用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的催化剂与方法。与常规的选择性加氢催化剂相比,该催化剂在再生之后保留更高的活性和选择性。该催化剂含有载带在无机载体上的第一组分和第二组分。所述无机载体含有锆、镧系元素或碱土金属的至少一种盐或氧化物。

1. 一种用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的多相催化剂,该催化剂通过如下步骤制备:

用硝酸铈、乙酸氧锆和硝酸镧的水溶液浸渍无机载体;

干燥所述浸渍的载体和随后煅烧;

随后用含有水溶性钯盐和水溶性银盐的水溶液浸渍所述煅烧过的载体;和

随后干燥并煅烧所述催化剂;

其中所述无机载体是氧化硅。

2. 一种用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的方法,该方法包括在催化剂存在下使所述原料物流与氢气接触,其中所述催化剂为通过如下步骤制备的多相催化剂:

用硝酸铈、乙酸氧锆和硝酸镧的水溶液浸渍无机载体;

干燥所述浸渍的载体和随后煅烧;

随后用含有水溶性钯盐和水溶性银盐的水溶液浸渍所述煅烧过的载体;和

随后干燥并煅烧所述催化剂;

其中所述无机载体是氧化硅。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述轻质烯烃原料物流包括碳数介于  $C_2$  至  $C_6$  的至少一种烯烃。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述轻质烯烃原料物流包括选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯和己烯的至少一种烯烃。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述接触在  $0-250^{\circ}C$  的温度下进行。

6. 权利要求 2 的方法,其中所述接触在  $0.01-50bar$  的压力下进行。

7. 权利要求 2 的方法,其中所述轻质烯烃原料物流是乙烯原料物流。

8. 一种制备用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的多相催化剂的方法,该方法包括:

用硝酸铈、乙酸氧锆和硝酸镧的水溶液浸渍无机载体;

干燥所述浸渍的载体和随后煅烧;

随后用含有水溶性钯盐和水溶性银盐的水溶液浸渍所述煅烧过的载体;和

随后干燥并煅烧所述催化剂;

其中所述无机载体是氧化硅。

## 用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的催化剂与方法

[0001] 相关申请

[0002] 根据 35U. S. C. 119(e), 本申请要求 2004 年 6 月 23 日提交的美国专利临时申请序列号 No. 60/582559、2004 年 6 月 23 日提交的美国专利临时申请序列号 No. 60/582747、2004 年 6 月 23 日提交的美国专利临时申请序列号 No. 60/582568 和 2004 年 6 月 23 日提交的美国专利临时申请序列号 No. 60/582534 的权益, 所有这些在此全文引入作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于轻质烯烃原料物流内的二烯烃和乙炔选择性加氢的催化剂和方法。

### 背景技术

[0004] 轻质烯烃是生产聚合物和化学品的重要原料。通常通过热解或催化裂解炼厂气、乙烷、丙烷、丁烷或类似原料物流, 或者通过流化催化裂解原油馏分, 来制备轻质烯烃。通过这些方法生产的烯烃原料物流含有少量乙炔和二烯烃。

[0005] 在轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃可引起聚合催化剂中毒或者可产生非所需的化学副产物。因此通常通过在常常包括银组分、钯组分和氧化硅或氧化铝载体且有或无其它促进剂的催化剂上选择性加氢, 从轻质烯烃原料物流中除去乙炔和二烯烃。通常希望催化剂基本上将所有的乙炔和二烯烃选择性加氢成单烯烃, 而只将少量烯烃转化成链烷烃。

[0006] 选择性加氢催化剂会随时间失活, 这可能是因为低聚物沉积在催化剂上。通过在升高的温度下, 使蒸汽和空气相继通过催化剂来再生选择性加氢催化剂将在一定程度上恢复催化剂的活性和选择性。再生的选择性加氢催化剂的催化剂活性和选择性通常低于新鲜的选择性加氢催化剂的活性和选择性。与常规的选择性加氢催化剂相比, 仍需要在再生之后保留更高活性和选择性的选择性加氢催化剂组合物。

[0007] 在常规的选择性加氢催化剂中使用的钯是昂贵的。与常规的选择性加氢催化剂相比, 仍需要相对便宜的选择性加氢催化剂。

[0008] 与常规的选择性加氢催化剂相比, 还需要具有更高活性和更长寿命的选择性加氢催化剂。

### 发明内容

[0009] 本发明的一个方面提供用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的催化剂。该催化剂含有: 选自铜、金、银及其混合物的第一组分, 选自镍、铂、钯、铁、钴、钨、铈及其混合物的第二组分, 无机载体, 和选自锆、镧系元素、碱土金属及其混合物的至少一种无机盐或氧化物。

[0010] 优选地, 通过浸渍、揉制或研磨, 将无机盐或氧化物加入到载体中。在一个实施方

案中,可以以任何顺序添加无机盐或氧化物、第一组分、第二组分和载体。催化剂可含有至少一种萤石。优选地,在煅烧、使用或再生催化剂之后形成萤石。

[0011] 在一个实施方案中,第一组分含有钯,和第二组分含有银。无机盐可选自硝酸盐、乙酸盐、氯化物、碳酸盐及其混合物。无机盐或氧化物的重量百分数范围可以是约 0.01-50%重量。有利的是,催化剂是多相催化剂。可采用选自铜、金、银、镍、铂、钯、铁、钴、钌、铑、钨、镧系元素、碱土金属及其混合物的至少两种水溶性盐的水溶液制备该多相催化剂。

[0012] 本发明另一方面提供使轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的方法。该方法包括在本发明催化剂存在下使原料物流与氢气接触。优选地,轻质烯烃原料物流含有碳数介于  $C_2$  至  $C_6$  的至少一种烯烃。例如,轻质烯烃原料物流可含有选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯和己烯的至少一种烯烃。优选地,轻质烯烃原料物流是乙烯原料物流。

[0013] 在一个实施方案中,在约 0-250°C 的温度下接触。优选地,在约 0.01-50bar 的压力下接触。

[0014] 本发明另一方面涉及制备用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的多相催化剂的方法。该方法包括形成选自铜、金、银、镍、铂、钯、铁、钴、钌、铑、钨、镧系元素、碱土金属及其混合物的至少两种水溶性盐的单一水溶液。该方法还包括使单一水溶液与选自氧化硅和氧化铝的无机载体接触,并在形成所述多相催化剂的条件下,煅烧所述无机载体和单一水溶液,其中多相催化剂含有选自钨、镧系元素和碱土金属的至少一种无机盐或氧化物。

[0015] 优选地,该方法还包括在煅烧之前从单一水溶液中除去水。在一个实施方案中,除去水包括干燥单一水溶液。优选地,无机载体是氧化硅或氧化铝,和水溶性盐是选自硝酸盐、乙酸盐、草酸盐、氢氧化物和碳酸盐的盐。

## 具体实施方式

[0016] 用于轻质烯烃原料物流内的乙炔和二烯烃选择性加氢的常规选择性加氢催化剂当被再生后,将损失活性和选择性。因此本发明的目的是提供具有改进的活性和选择性的催化剂。

[0017] 因此,本发明的一个方面提供选择性加氢催化剂,其包括在无机载体上的第一组分和第二组分。第一组分可包括银、铜、金或银、铜和金的任何混合物。第二组分可包括钯、镍、铂、铁、钴、钌、铑或其混合物。无机载体可包括氧化硅或氧化铝。

[0018] 在一个实施方案中,第二组分的至少一部分除了包括在常规选择性加氢催化剂中用作第二组分的钯以外,可另外包括镍、铁、钴、铑或钌,或者用它们替代钯。用作第二组分的镍、铁、钴或钌可能不如常规选择性加氢催化剂中用作第二组分的钯昂贵。与钯相比,镍、铁、钴、钌和铑更不易中毒。硫、砷和其它无机材料可能使催化剂中毒。

[0019] 本发明的发现是,通过添加选自钨、一种或多种镧系元素、一种或多种碱土金属及其混合物的至少一种无机盐来改性氧化硅或氧化铝载体,将增加选择性加氢催化剂再生之后的活性和/或选择性。在一个实施方案中,本发明的无机盐可以以约 0.01% -50%重量或者更优选约 0.05% -20%重量的量存在于催化剂上,其中无机盐的百分数以氧化物为基准计算。至少一种无机盐或氧化物可以是萤石,或者可以在煅烧、使用或浸渍之后转化成萤

石。无机盐可以是硝酸盐、乙酸盐、氯化物、碳酸盐、任何其它合适的盐或其混合物形式。

[0020] 对于本发明的目的来说,钇和镧被视为镧系元素。本申请和所附权利要求中的术语镧系元素包括镧、铈、镨、钆、铽、钇、铈、镨、钆、铽、钇、铈、镨、钆、铽和钇的任何元素。

[0021] 可通过任何合适的方法,其中包括但不限于用一种或多种盐的溶液浸渍载体;或者揉制或研磨第一组分、第二组分和一种或多种无机盐或与载体,从而将本发明的第一组分、第二组分和无机盐加入到载体中。

[0022] 可按照任何顺序将第一组分、第二组分和无机盐加入到载体中。第一和第二组分可一起或者分别添加。无机盐可与第一组分和/或第二组分同时加入到载体中。

[0023] 当煅烧一种或多种无机盐时,该一种或多种无机盐可至少部分转化成氧化物形式。类似地,煅烧第一和/或第二组分可将该组分转化成氧化物。氧化物可以是单一盐的氧化物,或者氧化物可以是混合金属氧化物。在一些情况下,氧化物可在煅烧之后形成萤石。所形成的氧化物的形式可取决于煅烧条件。催化剂的活性和/或稳定性可能也取决于煅烧条件。

[0024] 一种或多种无机盐和/或第一与第二组分可在使用或再生过程中转化成相应的一种或多种氧化物。

[0025] 在另一实施方案中,第一组分、第二组分的氧化物或氧化物的混合物或者无机盐可直接加入到催化剂中,而不是或者另外添加盐或盐的混合物到载体中并将其转化成氧化物。可按照任何顺序添加催化剂的所有组分。

[0026] 本发明的催化剂可以是单相催化剂或者多相催化剂。多相催化剂是含有多个相的催化剂。在一个实施方案中,充分混合多相。可通过形成水溶性盐的单一水溶液,使该水溶液与无机载体接触,除去水,并煅烧载体和水溶性盐,以获得多相催化剂,从而制备多相催化剂(MPC)。与具有相同组成的单相催化剂相比,通常发现多相催化剂具有更高的活性和稳定性。

[0027] 尽管不希望受理论所束缚,但据认为当通过煅烧水溶性盐的混合物形成多相催化剂时,将形成两相或更多相的多相催化剂的紧密混合物。据认为当多相催化剂暴露于高温下时,多相催化剂中多相的紧密混合物抑制多相的聚集或烧结。

[0028] 形成多相催化剂的水溶性盐可以是银、铜、金、钯、镍、铂、铁、钴、钨、铈、镨、一种或多种镧系元素、一种或多种碱土金属或其混合物的至少两种水溶性盐。因此,除了包括第一组分和第二组分以外,多相催化剂还可包括稳定载体的组分。多相催化剂含有选自镨、镧系元素、碱土金属及其任何混合物的至少一种无机盐或氧化物。本发明多相催化剂的至少一种无机盐或氧化物可以是或不是形成水溶性盐的水溶液的水溶性盐之一。

[0029] 可使用任何形式的水溶性盐来形成水溶性盐的水溶液。合适的水溶性盐包括但不限于硝酸盐、乙酸盐、草酸盐、氢氧化物、氧化物、碳酸盐等。

[0030] 在一个实施方案中,可在形成多相催化剂之前从水溶性盐的水溶液中除去水。可通过加热溶液,通过蒸发除去水。或者,可通过将空气鼓风通过水溶性盐的水溶液而除去水。

[0031] 可采用沉淀剂沉淀形成多相催化剂所使用的水溶性盐。可煅烧沉淀的水溶性盐,形成多相催化剂。

[0032] 沉淀剂可以是任何合适的沉淀剂。一些合适的沉淀剂包括但不限于碱金属氢氧化

物、氢氧化铵、硝酸和草酸。

[0033] 在煅烧之前可干燥水溶性盐或沉淀的水溶性盐的混合物。

[0034] 可通过加热水溶性盐或多相催化剂前体的混合物到足够高以形成多相催化剂的所需相化学的温度,从而由水溶性盐或者干燥的多相催化剂前体的干燥混合物形成多相催化剂。尽管足够高的温度取决于所形成的多相催化剂,但通常加热水溶性盐到约 600-900°C 的温度,更优选到约 700-850°C 的温度,以形成多相催化剂。

[0035] 根据本发明的实施方案,加热水溶性盐的混合物约 1-100 小时,约 2-50 小时或者约 3-10 小时,形成多相催化剂,但时间可以变化,这取决于多相催化剂的配方。鉴于本发明的教导,可由本领域的技术人员在没有过多实验的情况下,确定形成多相催化剂的合适条件。

[0036] 该催化剂适合于选择性加氢与轻质烯烃混合的炔烃和二烯烃。在本申请的上下文中所使用的术语“轻质烯烃”应理解是指碳数范围为 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 的所有烯烃。因此,术语“轻质烯烃”包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯和己烯。术语“丁烯”、“戊烯”和“己烯”包括丁烯、戊烯和己烯的所有异构体。

[0037] 可在气相、液相中或者作为气 / 液混合物形式进行加氢。所使用的氢气量为与二烯烃和 / 或乙炔反应所需要量的约 0.8-5 倍,优选约 0.95-2 倍。

[0038] 在约 500-10000m<sup>3</sup>/h 的空速下,在约 0-250°C 的温度下和在约 0.01-50bar 的压力下,进行选择性的加氢。

[0039] 实施例 1

[0040] 如下所述制备催化剂 A。用硝酸铈、乙酸氧锆和硝酸镧的水溶液浸渍氧化硅载体。干燥浸渍的载体并煅烧。随后用含有水溶性钡盐和水溶性银盐的水溶液浸渍煅烧过的载体。干燥并煅烧催化剂。

[0041] 实施例 2

[0042] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 B,所不同的是用硝酸铟的水溶液而不是硝酸铈、乙酸氧锆和硝酸镧的水溶液浸渍氧化硅载体。

[0043] 实施例 3

[0044] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 C,所不同的是用只含水溶性钡盐和水溶性银盐的水溶液浸渍氧化硅载体。该催化剂不含锆、镧系元素或碱土金属。

[0045] 实施例 4

[0046] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 D,所不同的是用含有硝酸铁的水溶液替代水溶性钡盐浸渍氧化硅载体。

[0047] 实施例 5

[0048] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 E,所不同的是用含有硝酸钴的水溶液替代水溶性钡盐浸渍氧化硅载体。

[0049] 实施例 6

[0050] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 F,所不同的是用含有硝酸钕的水溶液替代水溶性钡盐浸渍氧化硅载体。

[0051] 实施例 7

[0052] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 G,所不同的是用含有硝酸铯的水溶液替代

水溶性钡盐浸渍氧化硅载体。

[0053] 实施例 8

[0054] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 H, 所不同的是用除了水溶性钡盐和水溶性银盐外还含有硝酸钴的水溶液浸渍氧化硅载体。催化剂 H 因此同时含有钡和钴作为第二组分。

[0055] 实施例 9

[0056] 以与催化剂 A 相同的方法制备催化剂 I, 所不同的是将硝酸铈、乙酸氧锆、硝酸镧、水溶性钡盐和水溶性银盐的水溶液分别加入到载体中, 并在添加每一溶液之后, 煅烧载体和水溶液。

[0057] 据发现催化剂 A 含有多相催化剂。催化剂 I 为单相催化剂。

[0058] 测试

[0059] 在 10bar 压力下在氢气存在下, 在约 45-120°C 的温度下, 使含有约 1% 乙炔的乙烯原料物流与催化剂 A 接触。该催化剂选择性加氢乙炔。在独立的实验中, 在相同的条件下, 与催化剂 B、催化剂 C、催化剂 D、催化剂 E、催化剂 F、催化剂 G、催化剂 H 和催化剂 I 接触, 将含有约 1% 乙炔的乙烯原料物流选择性加氢。在选择性加氢之后, 通过蒸汽 / 空气再生工艺, 分别再生催化剂 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I。

[0060] 与催化剂 C 相比, 催化剂 A、B、D、E、F、G、H 和 I 在再生之后保留更高百分数的活性。据发现在催化剂 A、B、D、E、F、G、H 和 I 中, 在载体上存在选自锆、一种或多种镧系元素、一种或多种碱土金属或其混合物的无机盐改进再生之后选择性加氢催化剂的活性。

[0061] 催化剂 C 不含在载体上的选自锆、一种或多种镧系元素、一种或多种碱土金属或其混合物的无机盐。催化剂 C 的可再生性小于在载体上含有无机盐的催化剂。

[0062] 与具有相同组成的单相催化剂 I 相比, 多相催化剂 A 具有更高的活性。与单相催化剂的活性相比, 形成多相催化剂改进活性。

[0063] 采用丙烯、丁烯、戊烯和己烯的原料物流代替前面所述的乙烯原料物流进行其它试验。所有原料物流均含有约 1% 的乙炔。在 10bar 压力下在氢气存在下, 在约 45-120°C 的温度下进行试验。催化剂 A-I 与各种原料物流的趋势类似于用乙烯原料物流获得的趋势。

[0064] 在不偏离其实质特征的情况下, 本发明的实施方案可体现于其它具体形式中。所述实施方案在所有方面均应视为只是例举而不是限制。因此通过所附权利要求而不是前述说明来确定本发明实施方案的范围。基于权利要求的等价含义和范围内的所有变化均包括在其范围内。