

技术领域

背景技术

烃类高温裂解制乙烯副产的裂解碳四馏分中通常含有质量分数 40%-60% 的丁二烯，丁二烯是合成橡胶工业的重要单体，从裂解碳四馏分中提取丁二烯通常采用溶剂抽提法，如乙腈法、N-甲基吡咯烷酮法和二甲基甲酰胺法，目前，这些方法基本满足对丁二烯纯度的要求。

目前，混合碳四烃馏分中的炔烃可以采用催化选择加氢的方法除去。所用催化剂主要倾向于使用以钨、铂、银等为代表的贵金属催化剂，其次是以铜、镍为代表的非贵金属催化剂。

30 贵金属催化剂一般大量地采用负载在载体（通常采用氧化铝）上的钯催化剂，并添加其他的助催化剂组分，如金、银、铬、铜、铁、铈、锂、钾，还有铅或锌。贵金属催化剂

低温活性好，反应条件温和，但其不足之处在于催化剂活性组分易流失、价格昂贵，不易再生，加氢选择性稍差。非贵金属催化剂需在较高的温度下反应，加氢条件较苛刻，但其制备简单，便于反复再生，且成本相对较低，因此仍具有一定的研究开发价值。在这类加氢反应过程中，吸附在催化剂上的半氢化状态自由基与相邻的炔烃或二烯烃反应生成一种

5 粘稠状的聚合物(俗称绿油)，它主要由 C_6 以上的化合物组成，因其覆盖在催化剂的表面，堵塞了催化剂表面的微孔，使催化剂活性下降，影响催化剂的使用寿命。尤其对于共轭二烯烃(如 1, 3-丁二烯)，其聚合反应更容易进行，从而使催化剂在短时间内失活，这样催化剂必须经常再生才能重复使用。

在碳四炔烃选择加氢领域的应用研究中，人们意识到对于高浓度的炔烃含量的原料，

10 使用镍基选择加氢催化剂更加安全高效，但是镍基选择加氢催化剂的活性与选择性相比贵金属钨基催化剂而言有一定的差距，使得其应用受到限制。因此，对于炔烃选择加氢用非贵金属催化剂，还需要进一步提高该催化剂的活性和选择性，针对催化剂使用过程中的绿油问题进行对策研究，并延长催化剂寿命。对于炔烃选择加氢使用非贵金属加氢催化剂，可以提高催化剂的抗杂质中毒能力和稳定性，具有经济价值。

15 根据光催化剂领域的研究表明，以 TiO_2 为主的催化材料的结构和形状能够极大地影响材料的光吸收效率。珊瑚礁具有出色的吸光和反射结构，因此为海底的许多动植物提供了三维(3D)环境，并可以吸收小颗粒，支撑大约四分之一的已知海洋生物生活。珊瑚状的 3D 分层结构可以具有更高的比表面积，从而具有更多的活性位点和更强的光捕获能力，并且已被证明具有比其他结构更好的光催化性能。使用特定的类似珊瑚礁形貌的催化材料

20 可以提高以 TiO_2 为载体的催化剂性能。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种低温活性高、选择性高、稳定性高的非贵金属选择加氢催化剂。相比于贵金属选择加氢除炔催化剂，本公开的催化剂投资成本

25 本可以节省 80% 以上，并且催化剂具有较好的抗杂质中毒能力和原料适应性。

在第一方面，本发明提供了一种复合氧化物，其包括氧化铝和二氧化钛，所述复合氧化物的比表面积表示为 $X \text{ m}^2/\text{g}$ ，所述复合氧化物的平均孔径表示为 $Y \text{ nm}$ ，其中 X 与 Y 的比值为 5 至 30；并且其中所述复合氧化物中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的 95wt%-100wt%。优选地， X 与 Y 的比值为 5 至 15。进一步优选地， X 与 Y 的比值为 5

30 至 10。优选地，所述复合氧化物中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的 96wt%-100wt%。优选地，所述复合氧化物中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的

97wt%-100wt%。优选地，所述复合氧化物中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的98wt%-100wt%。优选地，所述复合氧化物中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的99wt%-100wt%。

5 本发明中，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的比例可以通过 X 射线衍射分析测量。

本发明中，复合氧化物的比表面积可以通过 BET 法测定。

本发明中，复合氧化物的平均孔径可以通过氮气吸附等温曲线法测定。

在本发明的一些实施方案中，通过 X 射线衍射分析测量的表示锐钛矿型二氧化钛的晶体结构的衍射峰面积占所有的二氧化钛晶体结构的衍射峰面积的 95wt%-100wt%。

10 在本发明的一些实施方案中，通过 X 射线衍射分析测量的表示锐钛矿型二氧化钛的晶体结构的衍射峰面积占所有的二氧化钛晶体结构的衍射峰面积的 96wt%-100wt%。

在本发明的一些实施方案中，通过 X 射线衍射分析测量的表示锐钛矿型二氧化钛的晶体结构的衍射峰面积占所有的二氧化钛晶体结构的衍射峰面积的 97wt%-100wt%。

15 在本发明的一些实施方案中，通过 X 射线衍射分析测量的表示锐钛矿型二氧化钛的晶体结构的衍射峰面积占所有的二氧化钛晶体结构的衍射峰面积的 98wt%-100wt%。

在本发明的一些实施方案中，所述复合氧化物的采用 P/P_0 单点脱附曲线测定的孔容为 $Z \text{ mL/g}$ ， X 与 Z 的比值为 220 至 400，优选为 250 至 350。在一些实施例中， X 与 Z 的比值为 250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350 或在其中任意二者组成的范围内。

20 在本发明的一些实施方案中， X 为 90 至 150。在一些实施例中， X 为 90、100、110、120、130、140、150 或在其中任意二者组成的范围内。

在本发明的一些实施方案中， Y 为 9 至 20，优选为 12 至 16。在一些实施例中， Y 为 12、13、14、15、16 或在其中任意二者组成的范围内。

25 在本发明的一些实施方案中，在所述复合氧化物中，按体积计，孔径在 10-20nm 范围的孔占有所有孔的比例为至少 85%。

在本发明的一些实施方案中， Z 为 0.3 至 0.5，优选为 0.3 至 0.4。在一些实施例中， Z 为 0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、0.40 或在其中任意二者组成的范围内。

30 在本发明的一些实施方案中，所述复合氧化物中含有 5wt%至 21wt%的二氧化钛，基于复合氧化物的总重量计。在一些实施例中，所述复合氧化物中含有 5wt%、6wt%、8wt%、10wt%、12wt%、15wt%、18wt%、20wt%、21wt%或在其中任意二者组成的范围内的二

氧化钛。

根据本发明的一些实施方式，所述复合氧化物中含有 79wt%至 95wt%的氧化铝，基于复合氧化物的总重量计。

在本发明的一些实施方案中，所述复合氧化物具有珊瑚丛状 3D 分层结构。珊瑚丛状
5 的 3D 分层结构可以具有更高的比表面积，从而具有更多的活性位点和更强的光捕获能力。

在第二方面，本发明提供了一种复合氧化物的制备方法，通过该制备方法可以得到具有珊瑚丛 3D 微观形貌的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。本发明的制备方法包括以下步骤：

步骤 I. 将可溶性铝源溶解于水中形成铝源溶液，将钛源溶解于酸溶液中形成钛源溶液，将铵盐和碱液混合形成混合碱溶液；

10 步骤 II. (a) 向所述铝源溶液中加入所述钛源溶液和所述混合碱溶液，使得到的混合液在第一 pH 值保持第一时间段；(b) 向所述混合液加入附加的混合碱溶液，使得到的混合液在第二 pH 值保持第二时间段；(c) 向所述混合液加入附加的钛源溶液，使得到的混合液在第三 pH 值保持第三时间段；

15 步骤 III. 在步骤 II. (c) 之后，将所述混合液的温度升高，保持第四时间段，得到沉淀物；

步骤 IV. 将所述沉淀物进行干燥和焙烧，得到含有氧化铝和二氧化钛的复合氧化物，优选地，在干燥之前还进行洗涤和过滤（以除去不需要的杂质）。

如此得到的复合氧化物具有在本发明第一方面中所描述的组成和结构特征。

在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 II 中，第一 pH 值小于 5，优选为 3 至
20 4。在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 II 中，第二 pH 值大于 8.5，优选为 9 至 10。在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 II 中，第三 pH 值为大于 7 且小于 9，优选为 7.5 至 8.5。

在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 II 中，第一时间段、第二时间段和第三时间段分别为 5 分钟至 20 分钟，优选 10 分钟至 15 分钟。

25 在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 III 中，第四时间段为 20 分钟至 60 分钟。

在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 II 中，操作温度为 25℃至 60℃，优选 50℃至 60℃。

在本发明方法的一些实施方案中，在所述步骤 III 中，将温度升高至 80℃至 150℃，
30 优选 80℃至 100℃。在一些实施例，在所述步骤 III 中，将温度升高至 80℃、85℃、90℃、92℃或 95℃。

在本发明方法的一些实施方案中，所述步骤 IV 中，干燥温度为 110℃至 130℃。干燥时间为 4-12h，优选 6-10h

在本发明方法的一些实施方案中，所述步骤 IV 中，焙烧温度为 800℃至 1000℃。在一些实施例中，所述步骤 IV 中，焙烧温度为 800℃、850℃、900℃、950℃或其中任意二者组成的范围内。焙烧时间为 4-12h，优选 5-8h

在本发明方法的一些实施方案中，所述的铝源溶液的铝浓度为 0.5 至 2.5mol/L。所述的铝源为可溶性铝盐，可选择硫酸铝、氯化铝和硝酸铝、以及有机铝如异丙醇铝、仲丁醇铝、一乙酸铝、二乙酸铝盐中的一种或者多种。

在本发明方法的一些实施方案中，所述的钛源溶液的钛浓度为 0.2 至 1.2mol/L。所述的钛源为可溶性钛源，可选自钛盐如钛的乙酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐或选自钛酸酯如钛酸四乙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯。

在本发明方法的一些实施方案中，所述混合碱溶液的铵盐浓度为 0.1 至 0.3mol/L。所述的铵盐可以选自碳酸氢铵、碳酸铵、和有机铵盐的一种或者多种。

在本发明方法的一些实施方案中，所述的碱液浓度为 0.2 至 0.4mol/L。所述的碱液可选择氨水、氢氧化钠、氢氧化钾和有机碱如三乙胺、N,N-2 甲苯胺，吡啶，喹啉的一种或者多种。

在本发明方法的一些实施方案中，所述的酸溶液可选择硫酸、硝酸、盐酸、和有机酸如甲酸、乙酸、柠檬酸、草酸的一种或者多种。

在本发明方法的一些实施方案中，步骤 II(a)、II(b)和 II(c)中反应物投料比如下：

钛源溶液在步骤 II(a)、II(c)中投料比可以为 1:4-2:3。或者，钛源溶液在步骤 II(a)中的投料量占在所述方法中总钛源溶液投料体积的 20%-40%，在步骤 II(c)中的投料量占在所述方法中总钛源溶液投料体积的 60%-80%，

混合碱溶液在步骤 II(a)、II(b)中投料比可以为 2: 1 至 1:2 的范围内，或者在 1.5:1 至 1:1 的范围内。或者，混合碱溶液在步骤 II(a)中投料量占 33%-67%，优选 50%-60%，在步骤 II(b)中投料量占 33%-67%，优选 40%-50%，相对于在 II(a)和 II(b)中总投料体积计。

在本发明方法的一些实施方案中，所述步骤 IV 中，沉淀物洗涤过程包括用去离子水洗涤至酸根离子测不出，干燥温度为 100℃至 120℃，干燥时间为 4℃至 12h，焙烧温度为 800℃至 1000℃。

根据本发明所提供的方法制备的复合氧化物，复合物中含有 5wt%至 21wt%的二氧化钛，二氧化钛与氧化铝均匀混合。并且本发明人惊讶的发现：该复合氧化物表面微观形貌呈珊瑚丛 3D 分层结构。珊瑚状的 3D 分层结构可以使得复合氧化物具有更高的比表面积，

从而具有更多的活性位点和更强的电子捕获能力，有助于促进 TiO_2 作为电子助剂的助催化作用，从而提高催化剂的活性和选择性等综合性能。

此外，一般认为 TiO_2 的焙烧温度从 500°C 开始产生金红石， 700°C 以上 TiO_2 的晶相绝大部分由锐钛矿相转为金红石相。本发明所提供的方法制备的复合氧化物，在 800°C 或更高的高温焙烧后，通过 X-射线衍射分析测量发现，锐钛矿型二氧化钛占 TiO_2 所有晶相的 95wt%-100wt%，打破了常识。据信在复合氧化物中，以锐钛矿形态存在的 TiO_2 具有电子诱导效应，能够(与高温焙烧生成的金红石相相比)有效诱导制备的催化剂中的活性金属 Ni 电子云密度下降，从而增强对反应原料中炔烃的吸附能力，提高催化剂的选择加氢活性和选择性。

10 在第三方面，本发明还提供了一种复合氧化物的应用，其包括根据本发明第一方面所述的复合氧化物或者第二方面所述方法制备的复合氧化物作为催化剂载体的应用。

根据本发明，所述催化剂的类型不受特殊限制。

在一些实施方案中，本发明提供了一种加氢催化剂，其包括根据本发明第一方面所述的复合氧化物或根据第二方面所述的方法制备的复合氧化物以及活性组分，例如钯、镍、铁或钴。

根据本发明加氢催化剂的一些实施方式，所述加氢金属是镍。在一些实施方案中，所述加氢催化剂的镍含量可以为 8-25wt%，优选 12-20wt%。在其它一些实施方案中，所述加氢催化剂包含钯，其含量可以为 0.1-2wt%，例如 0.15-1.5wt%。

20 在第四方面，本发明还提供了一种炔烃选择加氢方法，该加氢方法包括将馏分油在第三方面所述的加氢催化剂的存在下进行炔烃选择加氢以增产丁二烯，其中所述馏分油包括 C4 馏分油，优选丁二烯抽提装置副产的高炔烃尾气。

进一步地，在炔烃选择加氢的过程中，反应温度为 20°C 至 40°C ，氢气与炔烃的摩尔比为 1:1 至 2.5:1，压力为 0.5MPa 至 0.8MPa，循环比为 10: 1 至 30:1。

25 本发明提供的催化剂在炔烃选择加氢中表现出很高的乙炔基乙炔转化率和高的 1,3-丁二烯选择性。

附图简要说明

图 1 显示了实施例 1 制备的氧化铝-二氧化钛复合氧化物的珊瑚丛 3D 微观形貌。

图 2 显示了实施例 1 中制备的氧化铝-二氧化钛复合氧化物的 XRD 谱图。

30

具体实施方式

为使本发明容易理解，下面将结合实施例来详细说明本发明，这些实施例仅起说明性

作用，并不局限于本发明的应用范围。

本发明中所使用的原料或组分若无特殊说明均可以通过商业途径或常规方法制得。

采用美国麦克仪器公司的 ASAP-2020 型吸附仪 (N₂ 吸脱附法) 来测定复合氧化物的比表面积和孔结构。测试前将复合氧化物样品在 623K 下脱气 4h，液氮温度下吸附氮气，
5 使用 AMSEM 软件来处理样品数据，使用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法得到样品的比表面积。采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法根据氮气吸附等温曲线得到平均孔径，采用 P/Po 单点脱附曲线得到孔容。

使用 FEI 公司的 QUANTA 200 型扫描电镜来观察复合氧化物形貌。

采用荷兰帕纳科公司, EMPYREAN 型 X 射线衍射仪对复合氧化物的晶相结构进行表征。Cu K α 为辐射源 X 光管电压 40 kV，光管电流 40 mA，狭缝宽度 10 mm，扫描范围：
10 5-90°，扫描速度：0.013°/s。

实施例 1

取 328.02gAl₂(SO₄)₃ 溶于去离子水中制得 1000mL 的硫酸铝溶液。取 21.14gTiO(OH)₂
15 溶于 16mL 98wt% 硫酸溶液中，加入去离子水制得 500mL 偏钛酸的稀硫酸溶液。取 18gNH₄HCO₃ 溶于 600mL 的去离子水中制得碳酸氢铵溶液，再加入 250mL 浓度为 27wt% 的氨水，搅拌混合均匀，加去离子水配置成 1000mL 的混碱溶液。

在常压，55℃ 的温度下，将 230mL 上述偏钛酸的稀硫酸溶液与 360mL 混碱溶液并流加入制备的 1000mL 的硫酸铝溶液中，保持强烈的搅拌，保持混合溶液 pH 值在 3 至 4 的
20 范围内 15min。然后，加入另外 320 mL 混碱溶液使得 pH=9 至 10，在此范围内停留 15min。然后，加入剩余的上述偏钛酸的稀硫酸溶液，pH 调整到 7.5 至 8.5，停留 6min 至 10min。然后，使温度上升至 92℃，保持 20min，过滤，将滤饼使用 20 倍体积的去离子水反复洗涤 5 次，将洗涤后的滤饼 110℃ 烘干 6h，于 850℃ 焙烧 5h。得到 114.3gTiO₂ 含量为 15.0wt% 的复合氧化物。

25 通过图 1 的 SEM 可以看出复合氧化物表面微观形貌呈珊瑚丛 3D 分层结构。图 2 显示了实施例 1 中制备的氧化铝-二氧化钛复合氧化物的 XRD 谱图。对于二氧化钛而言，仅在 2 θ =25.4° 出现了锐钛矿的特征衍射峰而未在其他位置出现其他晶相的衍射峰，表明复合氧化物中的 TiO₂ 组分都是以锐钛矿晶相形式存在的，也就是说，锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的 100wt%。

30

实施例 2

取 256.04g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于去离子水中制得 1000mL 的硫酸铝溶液。取 32.15g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶于去离子水，加入 5mL(98%)浓硫酸，制得 500mL 硫酸钛的稀硫酸溶液。取 18g NH_4HCO_3 溶于 600mL 的去离子水中制得碳酸氢铵溶液，再加入 250mL 浓度为 27wt% 的氨水，搅拌混合均匀，加去离子水配置成 1000mL 的混碱溶液。

- 5 在常压，在 60℃ 的温度下，将 280mL 上述硫酸钛的稀硫酸溶液与 320mL 混碱溶液并流加入 1000mL 的硫酸铝溶液中，保持强烈的搅拌，保持混合溶液 pH 值在 3 至 4 的范围内 15min。继续加入 240 mL 混碱溶液，使得 pH=9 至 10，在此范围内停留 15min。然后，加入剩余的上述硫酸钛的稀硫酸溶液，pH 调整到 7.5 至 8.5。将温度上升至 85℃，保持 40min，过滤，将滤饼使用 20 倍体积的去离子水洗涤反复洗涤 5 次，将洗涤后的滤饼 110℃
10 烘干 6h，于 950℃ 焙烧 5h。得到到 86.8g TiO_2 含量为 12.3% 的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。

实施例 3

- 重复实施例 1 中的二氧化钛-氧化铝复合氧化物的制备过程，不同之处在于取
15 379.79g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于去离子水中，制得 1000mL 的硝酸铝溶液。取 25.99g $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 溶于无水乙醇中，制得 500mL 钛酸四乙酯乙醇溶液。最终得到 9.1% 的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。

实施例 4

- 20 重复实施例 1 中的二氧化钛-氧化铝复合氧化物的制备过程，不同之处在于取 396.92g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于去离子水中，制得 1000mL 的硝酸铝溶液。取 6.13g $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 溶于硫酸溶液中，加入去离子水，制得 500mL 偏钛酸的稀硫酸溶液。最终得到 5.0% 的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。

25 实施例 5

- 重复实施例 1 中的二氧化钛-氧化铝复合氧化物的制备过程，不同之处在于取 396.92g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于去离子水中，制得 1000mL 的硝酸铝溶液。取 6.13g $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 溶于硫酸溶液中，加入去离子水，制得 500mL 偏钛酸的稀硫酸溶液，滤饼焙烧温度改为 800℃，最终得到 5.0% 的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。

30

实施例 6

重复实施例 1 中的二氧化钛-氧化铝复合氧化物的制备过程, 不同之处在于取 374.13g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 制得 1000mL 的氯化铝溶液。取 59.99g $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 溶于无水乙醇中, 制得 500mL 钛酸四乙酯乙醇溶液。最终得到 21.0% 的氧化铝-二氧化钛复合氧化物。

- 5 扫描电镜和 XRD 测试结果表明, 实施例 2-6 制备的复合氧化物与实施例 1 类似, 其表面微观形貌呈珊瑚丛 3D 分层结构, 并且复合氧化物中的 TiO_2 组分都是以锐钛矿晶相形式存在。

对比例 1

- 10 取 268.46g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于去离子水中制得 1000mL 的硫酸铝溶液。取 24.5g $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 溶于硫酸溶液中, 加入去离子水制得 1000mL 偏钛酸的稀硫酸溶液。取 18g NH_4HCO_3 溶于 600mL 的去离子水中制得碳酸氢铵溶液, 再加入 250mL 浓度为 24-28wt% 的氨水, 搅拌混合均匀, 加去离子水配置成 1000mL 的混碱溶液。

- 在常压, 温度为 70-75℃ 的条件下, 将上述硫酸铝的去离子水溶液、偏钛酸的稀硫酸溶液、混合碱溶液三种溶液并流共沉淀。控制溶液混合碱溶液的流量, 使沉淀物的 pH 值在 5.0-6.0 范围内保持 8 分钟, 再加大混合碱溶液的流量, 使混合溶液的 pH 值在 8.5-9.5 范围内保持 8 分钟, 然后减少混合碱溶液的流量, 使混合溶液的 pH 值在 5.0-6.0 范围内保持 8 分钟, 再加大混合碱溶液的流量, 使沉淀物的 pH 值在 8.5-9.5 范围内, 如此反复, 直至溶液 A1 和 B1 全部滴加完。反应液在 70℃ 下, 静置 30 分钟, 过滤, 用滤饼体积的 15 倍的去离子水洗涤滤饼 30 分钟, 再过滤, 再洗涤, 此过程重复四次, 最后将滤饼在 100-120℃ 下干燥 8-12 小时, 于 950℃ 下焙烧 5 小时, 得到二氧化钛-氧化铝复合物。其结构和性能结果见表 1。

对比例 2

- 25 取分析纯的 401.88g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于 1000ml 的去离子水中, 制得溶液 A1; 取化学纯的 43.25g $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, 溶于 500ml 苯 (苯含量为 99.8(Wt)%) 中, 制得溶液 B1; 取分析纯的 NH_4HCO_3 18g, 溶于 600ml 的去离子水中, 加入 250ml 浓度为 24-28wt% 的氨水, 搅拌混合均匀, 再加入去离子水配制成 1000ml 的溶液 C1。

- 在常压, 温度为 70-75℃ 的条件下, 将 A1、B1 和 C1 三种溶液并流共沉淀。控制溶液 C1 的流量, 使沉淀物的 pH 值在 5.0-6.0 范围内保持 8 分钟, 再加大溶液 C1 的流量, 使混合溶液的 pH 值在 8.5-9.5 范围内保持 8 分钟, 然后减少溶液 C1 的流量, 使混合溶液

的 pH 值在 5.0-6.0 范围内保持 8 分钟，再加大溶液 C1 的流量，使沉淀物的 pH 值在 8.5-9.5 范围内，如此反复，直至溶液 A1 和 B1 全部滴加完。反应液在 70 ℃下，静置 30 分钟，过滤，用滤饼体积的 15 倍的去离子水洗涤滤饼 30 分钟，再过滤，再洗涤，此过程重复四次，最后将滤饼在 100-120℃下干燥 8-12 小时，于 550℃下焙烧 5 小时，得到 42.7g 二氧化钛-氧化铝复合物。其结构和性能结果见表 1。

对比例 3

重复对比例 2 中的二氧化钛-氧化铝复合氧化物的制备过程，不同之处在于干燥后的焙烧温度改为 950℃。

扫描电镜和 XRD 测试结果表明，对比例 1-3 制备的复合氧化物不具有珊瑚丛 3D 分层结构，且 TiO₂ 晶相主要为金红石晶相的二氧化钛。
对上述制备的载体采用 N₂ 吸脱附法测定复合氧化物的比表面积和孔结构。

表 1 二氧化钛-氧化铝复合物分析数据

	TiO ₂ 含量	BET 比表 面 积 X (m ² /g)	孔 容 Z (mL/g)	平均孔径 Y (nm)	X/Y	X/Z
实施例 1	15.0wt%	110	0.39	15.6	7.05	282
实施例 2	12.3wt%	112	0.38	15.4	7.27	295
实施例 3	9.1wt%	120	0.38	15.7	7.64	316
实施例 4	5.0wt%	130	0.39	15.8	8.23	333
实施例 5	5.0wt%	153	0.48	13.6	11.25	319
实施例 6	21.0wt%	105	0.38	14.8	7.09	276
对比例 1	20.0wt%	55	0.31	15.0	3.67	177
对比例 2	15.14wt%	286	0.54	7.5	38.1	530
对比例 3	15.14wt%	64	0.32	14.9	4.30	200

表 2 二氧化钛-氧化铝复合物载体的孔分布

	孔径在 10-20nm 范围的孔占有所有孔的比例，按体积计
实施例 1	86%
实施例 2	88%
实施例 3	89%

实施例 4	90%
实施例 5	85%
实施例 6	85%
对比例 1	78%
对比例 2	34%
对比例 3	82%

催化剂的制备

实施例 7

取 100mL 24.72gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 1 中制备的 156g 复合氧化
5 物, 浸渍时间为 1h, 110℃烘干 6h, 滤干后于 600℃焙烧 4h, 制得 Ni 含量 13.68%的
Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 A。

实施例 8

取 100mL20.0gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 1 中上述制备的 180g 复合
10 氧化物, 浸渍时间为 0.5h, 滤干后 110℃烘干 5h, 于 550℃焙烧 5h。然后再使用
100mL12.24gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍 100g 上述已焙烧后的催化剂前驱体, 浸渍时
间为 0.5h, 滤干后 110℃烘干 4h, 于 550℃焙烧 6h 制得 Ni 含量为 19.82%Ni/Al₂O₃-TiO₂
催化剂 B。

15 实施例 9

取 100mL13.56gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 6 中制备的 156g 复合氧化
物, 浸渍时间为 1h, 110℃烘干 6h, 滤干后于 600℃焙烧 4h, 制得 Ni 含量 8%Ni/Al₂O₃-TiO₂
催化剂 C。

20 实施例 10

取 100mL20.0gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 4 中上述制备的 180g 复合
氧化物, 浸渍时间为 0.5h, 滤干后 110℃烘干 5h, 于 550℃焙烧 5h。然后再使用
100mL20gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍 100g 上述已焙烧后的催化剂前驱体, 浸渍时间
为 0.5h, 滤干后 110℃烘干 4h, 于 550℃焙烧 6h 制得 Ni 含量为 25%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化
25 剂 D。

实施例 11

取 100mL20.0gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 2 中上述制备的 180g 复合氧化物，浸渍时间为 0.5h，滤干后 110℃烘干 5h，于 550℃焙烧 5h。然后再使用
5 100mL12.24gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍 100g 上述已焙烧后的催化剂前驱体，浸渍时间为 0.5h，滤干后 110℃烘干 4h，于 550℃焙烧 6h 制得 Ni 含量为 19.82%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 E。

实施例 12

10 取 100mL20.0gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 3 中上述制备的 180g 复合氧化物，浸渍时间为 0.5h，滤干后 110℃烘干 5h，于 550℃焙烧 5h。然后再使用 100mL12.24gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍 100g 上述已焙烧后的催化剂前驱体，浸渍时间为 0.5h，滤干后 110℃烘干 4h，于 550℃焙烧 6h 制得 Ni 含量为 19.82%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 F。

15

实施例 13

取 100mL 24.72gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述实施例 5 中制备的 156g 复合氧化物，浸渍时间为 1h，110℃烘干 6h，滤干后于 600℃焙烧 4h，制得 Ni 含量 13.68%的 Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 G。

20

实施例 14

将 100g 在实施例 1 中制备的复合氧化物浸入 85mL 钯原子计含量为 0.32g/100mL 的氯化钯水溶液中，1.5 小时后取出，滤出浸渍的复合物载体，用 120mL 浓度为 10wt%的水合肼水溶液在室温下还原 1 小时，用去离子水反复冲洗，到洗净氯离子为止，沥干水分后
25 于 120℃下干燥 6 小时，然后于 480℃下焙烧 4 小时，制得钯含量为制得 Pd 含量为 0.3% 的 Pd/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 H。

对比例 4

30 取 100mL24.72gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述对比例 1 中 156g 上述制备的复合氧化物，浸渍时间为 1h，滤干后 110℃烘干 6h，于 600℃焙烧 4h，制得 Ni 含量为 13.68%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 I。

对比例 5

取 100mL24.72gNi/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述对比例 2 中 156g 上述制备的复合氧化物，浸渍时间为 1h，滤干后 110℃烘干 6h，于 600℃焙烧 4h，制得 Ni 含量为 13.68%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 J。

5 对比例 6

取 100mL24.72Ni/100mL 的硝酸镍水溶液浸渍上述对比例 3 中 156g 上述制备的复合氧化物，浸渍时间为 1h，滤干后 110℃烘干 6h，于 600℃焙烧 4h，制得 Ni 含量为 13.68%Ni/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂 K。

10 实施例 15

本实施例为催化剂在丁二烯抽提尾气选择加氢反应中的应用。

本实施例所用催化剂为催化剂 A-K。

本实施例所用原料为某厂的丁二烯抽提尾气。组成见表 3。

15 表 3 某厂的丁二烯抽提尾气组成

序号	组成	wt%
1	异丁烷	2.658
2	正丁烷	5.652
3	反-2-丁烯	5.994
4	正丁烯	24.635
5	异丁烯	31.445
6	顺-2-丁烯	2.986
7	1,3-丁二烯	3.162
8	1,2-丁二烯	0
9	乙烯基乙炔（VA）	20.563
10	乙基乙炔（EA）	2.344

本实施例使用拓川科研设备有限公司的固定床小试评价装置，装填 50mL 催化剂，进行丁二烯抽提尾气选择加氢反应。

反应条件：反应压力为 0.5 至 0.7MPa，氢气量为 1.92L/h，反应器入口温度为 25℃，

20 循环比为 20:1，原料进料量为 25mL/h。

将催化剂 A-K 分别在相同的条件下进行评价，得到加氢除炔结果见表 4。

表 4 丁二烯抽提尾气选择加氢结果

催化剂	1,3- 丁 二 烯 (产物) %	乙 烯 基 乙 炔 (产物)	1-丁炔 (产 物)	乙烯基乙炔 转化率	1, 3-丁二烯选 择性** (%)
A	10.529	3.964	0.804	80.72	44.38
B	9.536	3.35	0.737	83.71	37.50
E	9.583	3.849	0.759	81.28	38.42
F	9.820	3.971	0.762	80.69	40.13
G	10.271	3.355	0.727	83.68	41.32
H	10.508	3.105	0.687	84.90	42.08
C	10.519	4.458	0.845	78.32	45.68
D	9.055	4.065	0.811	80.23	35.72
I	8.498	8.425	1.171	66.32	43.96
J	4.615	0.757	0.512	96.32	7.34
K	8.522	8.155	1.463	60.34	43.20

**1,3-丁二烯选择性= (产物中的 1,3-丁二烯-原料中的 1,3-丁二烯) / (原料中乙烯基乙炔-产物中乙烯基乙炔)

5 由上表可以看出，本发明提供的催化剂表现出很高的乙烯基乙炔转化率，以及高的 1,3-丁二烯选择性。因为加氢产品中的乙烯基乙炔可以控制在较低的范围内，所以加氢产品可以直接返回萃取系统以实现丁二烯的增产。

实施例 16

10 使用实施例 7 制备的催化剂 A，在与实施例 15 相同的情况下进行长周期稳定性实验，1000h 的稳定性评价实验数据如下表 5：

表 5

实验时间(h)	1, 3-丁二烯选择性 (%)	乙烯基乙炔转化率(%)
96	44.38	80.72
192	43.65	82.74
288	42.97	81.62
384	42.12	81.53
480	43.38	81.08
576	44.85	80.45
672	44.38	80.49
768	43.57	81.27
864	44.81	80.72
960	42.76	81.67

1056	42.59	81.76
------	-------	-------

由表 5 可以看出，本发明提供的催化剂对高炔烃含量的丁二烯尾气原料选择加氢反应表现出很高的稳定性。本发明的加氢催化剂不仅具有高的 1, 3-丁二烯选择性（%）和乙烯基乙炔转化率(%），而且可以长时间保持在较高水平，因此适合长周期运行。

5 应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可
10 扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权 利 要 求

1. 一种复合氧化物，其包括 60-95wt%的氧化铝和 5-40wt%的二氧化钛，所述复合氧化物的通过 BET 法测定的比表面积表示为 $X \text{ m}^2/\text{g}$ ，所述复合氧化物的通过氮气吸附等温曲线法测定的平均孔径表示为 $Y \text{ nm}$ ，其中 X 与 Y 的比值为 5 至 30，并且通过 X 射线衍射法测定，所述复合氧化物中锐钛矿晶相的二氧化钛占总的二氧化钛的 95wt%-100wt%，其中 X 在 50-200 的范围内，优选 X 在 60-180 的范围内，更优选在 80-150 的范围内， Y 在 5-25nm 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的复合氧化物，其特征在于，所述复合氧化物的孔容表示为 $Z \text{ mL/g}$ ，其中 Z 在 0.3 至 0.5 的范围内，并且其中 X 与 Z 的比值为 220 至 400，优选为 250 至 350。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合氧化物，其具有以下特征至少之一：

- X 为 90 至 150；

- Y 为 9 至 20，优选为 12 至 16；

- 至少 85%的孔的孔径在 10-20nm 的范围内

- Z 为 0.3 至 0.4；和/或所述复合氧化物中含有 5wt%至 21wt%的二氧化钛；和

- 所述复合氧化物具有珊瑚丛状 3D 分层结构。

4. 一种复合氧化物的制备方法，包括以下步骤：

步骤 I. 将可溶性铝源溶解于水中形成铝源溶液，将钛源溶解于酸溶液中形成钛源溶液，将铵盐和碱液混合形成混合碱溶液；

步骤 II. (a) 向所述铝源溶液中加入所述钛源溶液和所述混合碱溶液，使得到的混合液在第一 pH 值保持第一时间段；(b) 向所述混合液中添加附加量的混合碱溶液，使得到的混合液在第二 pH 值保持第二时间段；(c) 向所述混合液中添加附加量的钛盐溶液，使得到的混合液在第三 pH 值保持第三时间段；

步骤 III. 在步骤 II. (c) 之后，将所述混合液的温度升高，保持第四时间段，得到沉淀物；

步骤 IV. 将所述沉淀物进行干燥和焙烧，得到含有氧化铝和二氧化钛的复合氧化物，优选地，在干燥之前还进行洗涤和过滤。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 II 中，第一 pH 值小于 5，优选为 3 至 4，第二 pH 值大于 8.5，优选为 9 至 10，第三 pH 值为大于 7 且小于 9，优选为 7.5 至 8.5。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法，其特征在于，第一时间段、第二时间段和第三时间段分别为 5 分钟至 20 分钟，优选 10 分钟至 15 分钟；和/或

第四时间段为 20 分钟至 60 分钟。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤 II 中，操作温度为 25℃至 60℃；和/或所述步骤 III 中，将温度升高至 80℃至 150℃；和/或所述步骤 IV 中，干燥温度为 110℃至 130℃，和/或焙烧温度为 800℃至 1000℃。

8. 一种权利要求 1-3 中任一项所述的复合氧化物或根据权利要求 4-7 中任一项所述的方法制备的复合氧化物作为催化剂载体的应用。

9. 一种加氢催化剂，包括权利要求 1-3 中任一项所述的复合氧化物或根据权利要求 4-7 中任一项所述的方法制备的复合氧化物和活性组分，优选地，所述活性组分是镍，并且优选地催化剂中镍含量为 8-25wt%，更优选地，催化剂中镍含量为 12-20wt%。

10. 一种炔烃选择加氢方法，包括将馏分油在权利要求 9 所述的加氢催化剂的存在下进行炔烃选择加氢以增产丁二烯，其中所述馏分油 C4 馏分油，优选丁二烯抽提装置副产的高炔烃尾气；优选地，在炔烃选择加氢的过程中，反应温度为 20℃至 40℃，氢气与炔烃的摩尔比为 1:1 至 2.5:1，压力为 0.5MPa 至 0.8MPa，循环比为 10: 1 至 30:1。