



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104437485 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201310435403.4

C07C 11/09(2006.01)

(22)申请日 2013.09.24

C07C 5/333(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104437485 A

(56)对比文件

CN 103055953 A, 2013.04.24,

CN 102698750 A, 2012.10.03,

US 6498280 B1, 2002.12.24,

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

审查员 程远梅

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72)发明人 樊志贵 吴文海 曾铁强 姜冬宇

吴省 缪长喜

(51)Int.Cl.

B01J 23/62(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂及其制备方法,主要解决现有催化剂高温条件下容易积炭失活,影响催化剂单程稳定性的问题。本发明的催化剂组成包括分布在多孔氧化铝载体上的一定量的贵金属组分,IVA族元素组分以及通过引入氯溴等对催化剂进行修饰。采用浸渍法负载贵金属,即浸渍铂及其它组分的可溶性盐的水溶液。经干燥焙烧、氯溴等对催化剂进行高温修饰处理后得到铂锡催化剂的技术方案,较好地解决了该问题,可用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂的工业生产中。

1. 一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,以催化剂重量百分比计,包括以下组分:
  - a) 0.01~1.2%选自铂系金属中钨、铈、钇、铈或铂中的至少一种;
  - b) 0.01~5.0%选自元素周期表IVA族元素中的至少一种;
  - c) 0.1~2%选自元素周期表VIIA族元素中的至少一种;元素周期表VIIA族元素中选自Cl或Br;
  - d) 91.8~99.88%的载体,载体为氧化铝;用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂的制备方法,包括以下步骤:
  - a) 采用挤出成型法得到复合氧化铝载体;
  - b) 配制硝酸铂及硫酸亚锡水溶液;
  - c) 用浸渍法将溶液中所含可溶性盐负载在复合催化剂载体上,浸渍12~48小时后,干燥后得到催化剂前体;
  - d) 催化剂前体在450~650℃焙烧0.5~12小时;
  - e) 对催化剂用卤素进行改性得到改性后的低碳烯烃催化剂,用氢气还原得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂;用含有2~800ppm卤素组分和1~60000ppm水分的气流接触催化剂,550℃~800℃处理0.5~4小时;再用空气气流在550℃~800℃处理卤素改性后的催化剂0.5~2小时。
2. 根据权利要求1所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,其特征在于铂系金属选自Pt或Pd,以催化剂重量百分比计为0.1~1.0%。
3. 根据权利要求1所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,其特征在于元素周期表中IVA族元素选自Sn或Ge的至少一种,以催化剂重量百分比计为1.0~3.0%。
4. 根据权利要求1所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,其载体选自拟薄水铝石、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原粉中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,其特征在于元素周期表VIIA族元素中选自Cl或Br,以催化剂重量百分比计为0.5~1%。
6. 根据权利要求5所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,其特征在于元素周期表VIIA族元素为Cl时,Cl来自HCl、Cl<sub>2</sub>或在处理温度下可分解的含氯有机物。
7. 权利要求1~6任一项所述用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂的制备方法,包括以下步骤:
  - f) 采用挤出成型法得到复合氧化铝载体;
  - g) 配制硝酸铂及硫酸亚锡水溶液;
  - h) 用浸渍法将溶液中所含可溶性盐负载在复合催化剂载体上,浸渍12~48小时后,干燥后得到催化剂前体;
  - i) 催化剂前体在450~650℃焙烧0.5~12小时;
  - j) 对催化剂用卤素进行改性得到改性后的低碳烯烃催化剂,用氢气还原得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂。
8. 根据权利要求7所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂的制备方法,其特征在于用含有2~800ppm卤素组分和1~60000ppm水分的气流接触催化剂,550℃~800℃处理0.5~4小时;再用空气气流在550℃~800℃处理卤素改性后的催化剂0.5~2小时。

## 低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 低碳烷烃脱氢制烯烃是一个重要的化工过程。随着化学工业的发展,低碳烯烃作为生产塑料、合成橡胶、药物、汽油添加剂、离子交换树脂、洗涤剂、香料及各种化工中间体的重要原料,有着广泛的用途和价值。丙烯/异丁烯主要来自蒸汽裂解和炼化厂流化催化裂化过程的联产或副产,随低碳烯烃需求量日益增长,传统的生产过程很难满足市场需求的迅速增长。目前,由炼油厂得到的大量低碳烷烃是液化石油气的主要成分,主要用作民用燃料,未得到充分利用,附加值很低。开发由低碳烷烃制取低碳烯烃过程对于充分利用低碳烷烃开辟新的烯烃来源具有重要意义。烷烃脱氢对有效利用石化资源具有重要意义。在低碳烯烃中,异丁烯有着广泛的用途和价值。异丁烯是目前我国稀缺资源之一,异丁烯是生产聚异丁烯、汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)、混合低碳烯烃(轻汽油)醚化、低碳烯烃烷基化产品、丁基橡胶以及有机玻璃等的化工原料。随着以异丁烯为资源的精细化工的迅速发展,异丁烯需求增长很快,异丁烷催化脱氢成为获得异丁烯的主要途径之一。为了满足对异丁烯的巨大需求,国内外广泛开展了异丁烯生产新技术的研究开发工作。现在已经工业化的异丁烷脱氢工艺包括UOP公司的Oleflex工艺、Phillips公司的Star工艺、Air Product & Chemical公司的Catofin工艺、Snamprogetti SPA公司的FDB-4和Linde公司的Linde等工艺。丙烷催化脱氢技术以UOP公司的Oleflex工艺和Lummus公司的Catofin工艺为代表。国内尚没有低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的生产装置。

[0003] 低碳烷烃脱氢催化反应在高温、低压条件下进行,催化剂积炭失活严重,开发高活性、高选择性和高稳定性的催化剂成为该技术的关键。以贵金属铂元素为主活性组分的催化剂是低碳烷烃脱氢催化反应的一类重要催化剂。中国专利(CN200710025372.X)公开的催化剂,在氧化铝改性的中孔分子筛为载体上浸渍铂锡组分的制备方法,丙烷转化率仅为17%,丙烯选择性93%;中国专利(CN200710023431.X)采用采用水热合成的方法将锡引入ZSM-5分子筛载体,并用浸渍法负载铂组分,该催化剂运行100小时后,丙烷转化率高于30%,丙烯选择性99%,但该专利没有提供烧炭再生过程的稳定性数据。中国专利(CN200710020064.8)及(CN200710133324.2)公开了一种铂锡催化剂用于丙烷脱氢反应,采用了锡组分与铂组分共浸渍的制备方法,载体为Y型、ZSM-5等含Na分子筛,催化剂连续运行720小时后,丙烷转化率30.5%,丙烯选择性96.4%,但两次烧炭再生后活性下降一半。中国专利(CN 96117222.3)公开的催化剂,采用浸渍法将Pt负载到MgAl(O)复合氧化物载体,该催化剂初始的异丁烷转化率为59%,反应5小时后降至45.6%,异丁烯选择性为97%~98%,但该专利没有提供烧炭再生过程的稳定性数据。美国专利(US4438288)所公开的催化剂使用负载于 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO上的铂锡金属,并向载体中加入碱金属或碱土金属,该催化剂的缺点在于活性和选择性低,异丁烷转化率为39%~44%。

[0004] 上述催化剂均采用了采用了浸渍法将PtSn负载到载体上,催化剂在高温使用过程

中催化剂容易积炭失活,催化剂的单程稳定性差、再生周期短、使用寿命不长。本发明通过使用氯溴等对催化剂进行高温修饰处理后得到铂锡催化剂的技术方案,并用于制备低碳烷烃脱氢制低碳烯烃铂锡催化剂的文献未见报道。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中存在催化剂在高温使用过程中容易积炭失活,催化剂稳定性差的问题,提供一种新的用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的催化剂,该催化剂用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃过程,具有在高温条件下使用时,催化剂积炭失活速率慢,催化剂的稳定性高的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种解决技术问题之一的催化剂的制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂,以催化剂重量百分比计,包括以下组分:

[0007] a)0.01~1.2%选自铂系金属中钨、铈、钇、铱、铟或铂中的至少一种;

[0008] b)0.01~5.0%选自元素周期表IVA族元素中的至少一种;

[0009] c)0.1~2%选自元素周期表VIIA族元素中的至少一种;

[0010] d)90.6~99.87%的载体,载体为氧化铝。

[0011] 上述技术方案中,载体选自拟薄水铝石、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原粉中的至少一种。载体可以根据需要制成不同的形状,如圆柱状,球状、片状,筒状、拉西环或蜂窝状等,但圆柱形和球形是比较好的选择,其有效直径优选范围在1~5mm,以便于工业应用。铂系金属选自Pt或Pd,优选范围以单质计为催化剂重量的0.1~1.0%。助剂IVA族金属元素为Ga,Sn中的一种或两种,其中Sn为最佳,以单质计为催化剂重量的1.0~3.0%。元素周期表VIIA族元素中选自Cl,Br或I中的至少一种,优选范围以单质计为催化剂重量的0.5~1%。

[0012] 为解决上述技术问题之二,本发明提供一种低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃催化剂的制备方法,包括以下步骤

[0013] a)采用挤出成型法得到复合氧化铝载体;

[0014] b)配制硝酸铂及硫酸亚锡水溶液;

[0015] c)用浸渍法将溶液中所含可溶性盐负载在复合催化剂载体上,浸渍12~48小时后,干燥后得到催化剂前体;

[0016] d)催化剂前体在450~650°C焙烧0.5~12小时。

[0017] e)对催化剂用卤素进行改性得到改性后的低碳烯烃催化剂,用氢气还原得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂。

[0018] 上述技术方案中,步骤a)中经干燥后得到的复合氧化铝载体的焙烧温度优选范围在650~950°C,更优选范围在700~800°C;步骤d)中催化剂前体的焙烧温度优选范围在500~600°C;步骤g)中用卤素进行改性,用含有2~800 ppm卤素组分和1~60000 ppm水分的气流接触催化剂,550°C~800°C处理0.5~4小时。然后用空气气流在550°C~800°C处理卤素改性后的催化剂0.5~2小时。

[0019] 低碳烷烃脱氢反应在连续流动石英管反应器微型催化反应装置上进行。反应条件:常压,温度550~570°C; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}/\text{H}_2=5:2\sim 5:1(\text{vol}/\text{vol})$ ;烷烃WHSV为2.3~4.6 $\text{h}^{-1}$ ;产物分析采用Agilent7820气相色谱仪(HP-AL/S毛细管柱,50m $\times$ 0.53mm $\times$ 15 $\mu\text{m}$ ; FID检测器)在线

分析脱氢产物中的烷烃、烯烃含量并计算反应的转化率、选择性以及收率。产物采用归一法计算。

[0020] 通过采用有分解有机物分解产生水和Cl的方法防止Pt的聚集。有效提高活性组分Pt的再分散,从而提高催化活性和稳定性。

[0021] 使用本发明提供的方法制备的催化剂用于低碳烷烃脱氢反应,在550 °C,常压,烷烃质量空速4.6小时<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>为5:2条件下,丙烷/异丁烷转化率达47%/55%、烯烃选择性高于93%,再生周期大于7天;经过30次烧炭再生,异丁烷转化率保持在52%,烯烃选择性高于92%,催化剂性能稳定,取得了较好的技术效果。

[0022] 下面通过实施例对本发明具体实施方式作进一步的说明。

### 具体实施方式

#### [0023] 【实施例1】

[0024] 在401.9g拟薄水铝石原粉中加入12.9g田菁粉混合均匀,捏合充分后挤条,室温下放置12小时,再以90 °C保持3小时,120 °C保持10小时的程序烘干,切粒并于750 °C下处理2小时制得载体备用。采用浸渍技术取100.0g载体负载上铂锡组分(用含0.82g硝酸铂、3.62g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍),浸渍时间为24小时,60 °C烘干,在空气气流中530 °C焙烧4小时,得到催化剂前体,接着用含有250 ppm二氯乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600 °C处理1小时,然后用空气气流在600 °C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为A。评价结果及成分分析见表1。

#### [0025] 【实施例2】

[0026] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含1.64g硝酸铂;5.43g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为B。评价结果及成分分析见表1。

#### [0027] 【实施例3】

[0028] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含1.96g硝酸铂;8.68g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为C。评价结果及成分分析见表1。

#### [0029] 【实施例4】

[0030] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含1.31g硝酸铂;1.45g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为D。评价结果及成分分析见表1。

#### [0031] 【实施例5】

[0032] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含0.16g硝酸铂;0.72g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为E。评价结果及成分分析见表1。

#### [0033] 【实施例6】

[0034] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含0.33g硝酸铂;1.81g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为F。评价结果及成分分析见表1。

**[0035] 【实施例7】**

[0036] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,所不同的是分别负载上铂锡组分(用含0.82g硝酸铂;2.71g硫酸亚锡的混合水溶液100ml浸渍)得到催化剂样品,记为G。评价结果及成分分析见表1。

**[0037] 【实施例8】**

[0038] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有500 ppm二氯乙烷和10000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理1小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为H。评价结果及成分分析见表1。

**[0039] 【实施例9】**

[0040] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有500 ppm HCl和10000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理1小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为I。评价结果及成分分析见表1。

**[0041] 【实施例10】**

[0042] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有100 ppm四氯化碳和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理4小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂2小时,得到催化剂样品,记为J。评价结果及成分分析见表1。

**[0043] 【实施例11】**

[0044] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有250 ppm二溴乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理1小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为K。评价结果及成分分析见表1。

**[0045] 【实施例12】**

[0046] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有1000 ppm二溴乙烷和50000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理0.5小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为L。评价结果及成分分析见表1。

**[0047] 【实施例13】**

[0048] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有250 ppm二溴乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理2小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为M。评价结果及成分分析见表1。

**[0049] 【实施例14】**

[0050] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有250 ppm二溴乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在700°C处理1小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为N。评价结果及成分分析见表1。

**[0051] 【实施例15】**

[0052] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有250 ppm二溴乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理1小时,然后用空气气流在700°C处理经过卤化的催化剂1小时,得到催化剂样品,记为O。评价结果及成分分析见表1。

**[0053] 【实施例16】**

[0054] 同实施例1制得的混合氧化铝载体及催化剂制备方法,不同的是用含有250 ppm二氯乙烷和5000 ppm水的N<sub>2</sub>气流在600°C处理4小时,然后用空气气流在600°C处理经过卤化的

催化剂2小时,得到催化剂样品,记为P。评价结果及成分分析见表1。

[0055] 表1

催化剂	异丁烷转化率 (%)	异丁烯选择性 (wt%)	组成(wt%)		
			R	Sn	Cl(Br)
A	51.6	93.2	0.46	1.93	0.46
B	49.8	91.9	0.94	2.84	0.47
C	49.5	91.1	1.12	4.48	0.46
D	48.5	91.7	0.77	0.76	0.47
E	46.7	92.2	0.09	0.38	0.49
F	47.6	92.3	0.19	0.97	0.48
G	50.7	93.1	0.48	1.45	0.48
H	51.5	93.8	0.47	1.92	0.76
I	50.3	92.4	0.48	1.94	0.42
	44.4*	93.4*			
J	50.4	92.1	0.48	1.93	0.27
K	50.8	92.8	0.48	1.94	0.45
L	50.7	93.7	0.47	1.92	0.86
M	50.7	92.4	0.46	1.93	0.80
N	49.6	93.5	0.47	1.93	0.40
O	49.7	92.3	0.48	1.94	0.34
P	50.5	92.1	0.46	1.90	1.70

[0057] 样品在脱氢反应前用氢气,500 °C还原活化90分钟,在550 °C,常压,烷烃质量空速4.6小时<sup>-1</sup>,C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/ H<sub>2</sub>为5:2; 标记\*数据为丙烷反应数据。

[0058] 【实施例18-20】

[0059] 将实施例1催化剂A在不同条件下进行反应,结果见表2。

[0060] 表2

[0061]

温度(°C)	烷烃质量空速(h <sup>-1</sup> )	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / H <sub>2</sub>	异丁烷转化率(%)	异丁烯选择性(wt%)
570	4.6	5:2	53.6	92.2
570	2.3	5:2	55.2	90.1
550	4.6	5:1	50.3	93.4

[0062] 【实施例21】

[0063] 将实施例1催化剂单程寿命及再生情况进行考察,结果见表3。

[0064] 表3

反应时间	异丁烷转化率 (%)	异丁烯选择性 (wt%)
2h	51.5	93.1
24h	49.3	93.0
72h	43.5	92.3
144h	34.2	91.7
再生 10 次		
2h	51.3	93.0
120h	34.5	92.1
再生 20 次		
2h	50.9	93.1
120h	32.1	92.2

[0065]

## [0066] 【对比例1】

[0067] 在401.9g拟薄水铝石原粉中加入12.9g田菁粉混合均匀,捏合充分后挤条,室温下放置12小时,再以90℃保持3小时,120℃保持10小时的程序烘干,切粒并于750℃下处理2小时制得载体备用。采用浸渍技术取100.0g载体负载上铂锡组分,即在室温下用所得的氧化铝载体浸渍在0.82g硝酸铂、3.62g硫酸亚锡的混合水溶液100ml中,浸渍时间为24小时,60℃烘干,在空气气流中530℃焙烧4小时,得到催化剂样品,记为R。样品在脱氢反应前用氢气,500℃还原活化90分钟,在550℃,常压,烷烃质量空速4.6小时<sup>-1</sup>,C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>为5:2条件下,异丁烷转化率达25.3%、异丁烯选择性94.1%。

## [0068] 【对比例2】

[0069] 同实施例1得到的混合氧化铝载体,采用浸渍技术负载上铂锡组分(1.33g氯铂酸;5.91g四氯化锡的混合水溶液100ml),浸渍时间为24小时,60℃烘干,在空气气流中530℃焙烧4小时,得到催化剂样品,记为S。评价结果见表4。

[0070] 表4

实施例	催化剂	烧炭再生次数	0	20
实施例1	A	转化率%	51.6	50.9
		选择性%	93.2	93.1
对比例2	S	转化率%	51.5	47.2
		选择性%	93.1	91.1

[0071]