



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103157460 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201310074434.1

(22) 申请日 2013.03.10

(73) 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路 220 号

(72) 发明人 武润霞 谢鹏飞 程彦虎 徐欣

华伟明 乐英红 高滋

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 盛志范

(51) Int. Cl.

*B01J 23/26*(2006.01)

*C07C 11/06*(2006.01)

*C07C 5/42*(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101624324 A, 2010.01.13,

CN 101624324 A, 2010.01.13,

CN 1676213 A, 2005.10.05,

US 2010/0240941 A1, 2010.09.23,

刘海燕. 水热法制备复合氧化物固体酸及其在异丁烷-丁烯烷基化反应中的应用. 《东北师范大学硕士学位论文》. 2005,

审查员 孙丹

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于化工催化剂技术领域,具体为一种稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂及其制备方法与在丙烷二氧化碳脱氢制丙烯中的应用。本发明的催化剂是稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , 采用水热法制备获得。该类催化剂可用于丙烷二氧化碳脱氢制丙烯反应,取得了较好的活性和稳定性,在  $550^\circ\text{C}$  反应 6h 后的丙烷转化率达到 32.8%, 催化活性明显高于传统的用非水热法制备的催化剂。

1. 一种稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂的制备方法,其特征在于具体步骤如下:
  - (1) 首先在恒定  $\text{pH} = 9\sim 11$  和搅拌条件下,用  $4\sim 8 \text{ mol/L}$  氨水水解 Cr 盐、Zr 盐和稀土盐的混合盐溶液,得到混合氢氧化物悬浮液,将悬浮液转移至有 Teflon 内衬的高压釜中进行水热处理,水热处理温度为  $110\sim 210^\circ\text{C}$ ,时间为  $20\sim 28 \text{ h}$ ;
  - (2) 对上述混合氢氧化物悬浮液进行过滤,洗涤, $80\sim 120^\circ\text{C}$  干燥  $10\sim 36 \text{ h}$ ,于空气气氛中  $550\sim 650^\circ\text{C}$  焙烧  $3\sim 5 \text{ h}$ ,即得所需的催化剂;所得催化剂中,以重量百分比计,各组分含量如下:
  - (a) Cr 含量为  $2\sim 20\%$ ;
  - (b) Zr 含量为  $3.5\sim 35\%$ ;
  - (c) 稀土含量为  $1\sim 10\%$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述稀土选自 Ce、La 或 Y。
3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,以重量百分比计,Cr 含量为  $10\sim 15\%$ ,Zr 含量为  $17.5\sim 26\%$ ,Ce 含量为  $5\sim 7\%$ ,La 含量为  $1\sim 3\%$ ,Y 含量为  $3\sim 5\%$ 。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,Zr 盐的原料选自  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,Cr 盐的原料选自  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 稀土盐中,Ce 盐的原料选自  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,La 盐的原料选自  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,Y 盐的原料选自  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。
5. 由权利要求 1、2、3 或 4 所述的制备方法制备得到的稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂。
6. 如权利要求 5 所述的稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂在丙烷二氧化碳脱氢制丙烯中的应用。

## 一种稀土氧化物改性的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工催化剂技术领域,具体涉及一种稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 丙烯是一种重要的工业原料,可用于合成聚丙烯、丙烯醛、丙烯酸和环氧丙烷等材料,还可以生产一系列衍生物,如:塑料、丙纶、有机玻璃和环氧树脂等。全球对丙烯的需求量非常大,依靠目前依赖石油的蒸汽裂化和催化剂裂化技术已经远远无法满足迅速增长的丙烯需求。石油资源日趋紧张,价格不断攀升,通过丰富且廉价的丙烷脱氢制丙烯引起了人们的广泛关注。

[0003] 丙烷脱氢制丙烯虽然已经实现了工业化,但是仍然存在反应温度高,能耗大,以及受平衡转化率的限制等缺点,而且催化剂失活很快,再生频繁,耗费大量能源,与目前倡导的节能理念格格不入。二氧化碳加入到反应气中,与纯脱氢及氧化脱氢制丙烯相比优势在于:(1)提高平衡转化率;(2)使反应温度降低,降低能耗;(3)作为温和氧化剂防止深度氧化,保证产物丙烯的选择性;(4)去除积碳,提高催化剂的稳定性;(5)二氧化碳作为温室气体被消耗,符合当今的环保理念。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂及其制备方法与应用。

[0005] 本发明提出的稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂,采用水热法制备获得,以重量百分比计,催化剂组分含量如下:

[0006] (a) Cr 含量为 2~20%;

[0007] (b) Zr 含量为 3.5~35%;

[0008] (c) 稀土含量为 1~10%。

[0009] 本发明中,稀土可为 Ce、La 或 Y。

[0010] 本发明中,以重量百分比计,Cr 的优选范围为 10~15%,Zr 的优选范围为 17.5~26%,Ce 的优选范围为 5~7%,La 的优选范围为 1~3%,Y 的优选范围为 3~5%。

[0011] 本发明中,所述稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0012] (1)首先在恒定  $\text{pH} = 9\sim 11$  和搅拌条件下,用 4~8 mol/L 氨水水解 Cr 盐、Zr 盐和稀土盐的混合盐溶液,得到混合氢氧化物悬浮液,将悬浮液转移至有 Teflon 内衬的高压釜中进行水热处理,水热处理温度为 110~210℃,时间为 20~28 h;

[0013] (2)对上述混合氢氧化物悬浮液进行过滤,洗涤,80~120℃干燥 10~36 h,于空气气氛中 550~650℃焙烧 3~5 h,即得所需的催化剂。

[0014] 本发明催化剂中使用的原料如下:Zr 盐的原料选自  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

Cr 盐的原料选自  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ; 稀土盐中, Ce 盐的原料选自  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , La 盐的原料选自  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Y 盐的原料选自  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0015] 本发明的催化剂由于采用了水热法制备, 催化活性位多, 反应活性高。催化剂由于用稀土改性, 反应中积碳较少, 稳定性较好。

[0016] 本发明所得催化剂可用于丙烷二氧化碳脱氢制丙烯中。

[0017] 本发明所得催化剂的评价条件为: 反应前催化剂先在  $550^\circ\text{C}$  氮气活化 1 h, 反应温度为  $550^\circ\text{C}$ , 催化剂用量为 0.2 g, 反应气总流量为 20 mL/min, 其中丙烷流量为 0.5 mL/min, 二氧化碳流量为 1 mL/min, 其余为氮气。

### 具体实施方式

[0018] 下面通过实施例进一步描述本发明, 但不局限于下述实施例。

[0019] 实施例 1

[0020] 在恒定  $\text{pH} = 10$  和搅拌条件下, 用 6 mol/L 氨水水解  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的混合盐溶液, 得到混合氢氧化物悬浮液, 将悬浮液转移至有 Teflon 内衬的高压釜中于  $180^\circ\text{C}$  水热处理 24 h。对上述混合氢氧化物悬浮液进行过滤, 洗涤,  $100^\circ\text{C}$  干燥 24 h, 于空气气氛中  $600^\circ\text{C}$  焙烧 4 h 得到所需的催化剂。催化剂中 Cr 含量为 10%, Zr 含量为 17.5%, La 含量为 3%。

[0021] 实施例 2~7

[0022] 按实施例 1 的各个步骤和条件制备催化剂, 改变的条件包括稀土种类、稀土含量、水热处理温度, 见表 1。

[0023] 表 1 稀土氧化物改性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  催化剂的制备

[0024]

	稀土种类	稀土含量	水热处理温度( $^\circ\text{C}$ )
实施例 2	La	1	180
实施例 3	La	3	—*
实施例 4	Ce	5	180
实施例 5	Ce	7	150
实施例 6	Y	3	180
实施例 7	Y	5	150

[0025] \* 不进行水热处理。

[0026] 实施例 8

[0027] 将上述催化剂应用于丙烷二氧化碳脱氢制丙烯, 具体反应条件如下: 反应前催化剂先在  $550^\circ\text{C}$  氮气活化 1 h, 反应温度为  $550^\circ\text{C}$ , 催化剂用量为 0.2 g, 反应气总流量为 20 mL/min, 其中丙烷流量为 0.5 mL/min, 二氧化碳流量为 1 mL/min, 其余为氮气。反应 10 min 和 6 h 后的丙烷转化率和丙烯选择性见表 2。

[0028] 表 2 催化剂的反应活性和丙烯选择性

[0029]

	反应 10 min 后的丙烷转化率 (%)	反应 10 min 后的丙烯选择性 (%)	反应 6 h 后的丙烷转化率 (%)	反应 6 h 后的丙烯选择性 (%)
实施例 1	45.3	82.9	32.8	89.3
实施例 2	52.1	80.4	31.0	89.6
实施例 3	25.6	89.0	15.2	93.3
实施例 4	48.3	83.8	31.1	90.8
实施例 5	44.3	84.3	29.1	90.8
实施例 6	50.7	80.9	29.6	89.9
实施例 7	48.6	82.0	31.6	89.8