



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106582607 B

(45)授权公告日 2019.05.14

(21)申请号 201510673375.9

C07C 11/09(2006.01)

(22)申请日 2015.10.16

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106582607 A

CN 104549218 A, 2015.04.29,
CN 101165031 A, 2008.04.23,
CN 102614864 A, 2012.08.01,
CN 103933964 A, 2014.07.23,

(43)申请公布日 2017.04.26

(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 孙丹

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 危春玲 缪长喜 宋磊 张磊

华伟明

(51)Int.Cl.

B01J 23/22(2006.01)

C07C 5/333(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

异丁烷脱氢的催化剂

(57)摘要

本发明涉及异丁烷脱氢的催化剂、制备方法及应用,主要解决现有技术中催化剂转化率较低的问题。本发明通过采用异丁烷脱氢制异丁烯的催化剂,包括载体、活性组分和助剂,所述的催化剂以SiO₂、Al₂O₃和ZnO中的至少一种为载体,以钒为活性组分,以稀土金属的一种或几种为助剂的技术方案,较好地解决了该技术问题,可用于二氧化碳气氛下异丁烷脱氢制异丁烯的工业生产中。

1. 异丁烷脱氢的催化剂,包括载体、活性组分和助剂,其特征在于:所述的催化剂以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZnO 中的至少一种为载体,以钒为活性组分,以稀土金属钪和镱为助剂,其中钒的质量百分含量以 V_2O_5 计为0.5~30%,助剂的质量百分含量以稀土的三价氧化物计为0.2~4.0%。

2. 权利要求1所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

1) 将所需量载体先后与含钒的溶液和含助剂的溶液混合,或将所需量载体与同时含钒和含助剂的溶液混合;

2) 焙烧得到所述催化剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于焙烧温度为 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于焙烧时间为2~10小时。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤1)和步骤2)之间具有干燥的步骤。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于干燥的温度为 $85\sim 145^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于干燥时间为24~36小时。

8. 权利要求1所述的催化剂应用于二氧化碳气氛下异丁烷脱氢制异丁烯的反应中。

异丁烷脱氢的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种异丁烷脱氢催化剂、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 异丁烯是一种非常重要的化工原料,在化工生产中,异丁烯的用途非常广泛,可以用来合成甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、丁基橡胶、ABS树脂等等。随着异丁烯下游产品生产规模的扩大,异丁烯的需求量也不断增长。传统方法得到的异丁烯量已不能满足市场的需求。另外,我国的C4资源非常丰富,但与欧美国家相比我国的C4资源利用率比较低不足40%,只有欧美国家的一半左右,而且主要集中在烯烃的利用上,大多的烷烃用做燃料,带来极大的资源浪费。将价格相对低廉的异丁烷脱氢生产高附加值的异丁烯既能解决异丁烯的短缺又能产生更大的经济效益。

[0003] 异丁烷脱氢制异丁烯主要分为催化脱氢、氧气氧化脱氢和二氧化碳气氛脱氢三种方法。异丁烷催化脱氢目前已实现工业化,但该反应受热力学平衡的限制,且能耗比较大。异丁烷氧气氧化脱氢会带来深度氧化,产物分布不受控制,导致选择性低等问题。二氧化碳气氛下异丁烷脱氢制异丁烯结合了催化脱氢和氧气氧化脱氢的优点,是一种具有潜在竞争能力的新方法。二氧化碳可以与脱氢产生的氢气发生逆水煤气反应,从而打破热力学平衡限制,使脱氢反应向产物移动;或者二氧化碳可以直接与异丁烷发生氧化脱氢反应。上述两种机理均可以提高异丁烷的平衡转化率。此外,二氧化碳作为主要的温室气体,在反应过程中转变为更为活泼和工业上更容易利用的一氧化碳,既减少了温室排放又充分利用了碳资源,具有一定的社会价值。

[0004] 二氧化碳气氛异丁烷脱氢制异丁烯已广泛受到重视,例如,Shimada等人采用活性炭负载的氧化铁催化剂,反应温度为600℃条件下异丁烷的转化率约为23%,选择性约为80%,且催化剂失活快,反应3小时后异丁烷转化率降至13%(Applied Catalysis A: General, 1998年168卷第243~250页)。Ogonowski课题组用VMgO催化剂,在反应温度为600℃时,转化率为13%,选择性为80%(Catalysis Communications, 2009年11卷第132~136页)。中国专利CN 102631914A制备了介孔碳为载体的五氧化二钒催化剂,在反应温度为610℃条件下异丁烷的转化率约为32%,选择性约为91.4%。综合而言,研制转化率高,烯烃选择性高且成本低廉的催化剂仍是关键。

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催化剂异丁烷转化率较低的问题,提供一种新的异丁烷脱氢制异丁烯的催化剂。该催化剂具有较高烯烃选择性的特点。

[0006] 本发明要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的催化剂制备方法。

[0007] 本发明要解决的技术问题之三是提供一种解决技术问题之一的催化剂的应用。

[0008] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:异丁烷脱氢的催化剂,包

括载体、活性组分和助剂,所述的催化剂以SiO₂、Al₂O₃和ZnO中的至少一种为载体,以钒为活性组分,以稀土金属的一种或几种为助剂。

[0009] 上述技术方案中,所述的稀土金属没有特别限制,例如但不限于重稀土金属元素中Y、Yb、Ho、Er等。但优选所述稀土同时包括Y和Yb,此时在异丁烯转化率方面两者具有协同作用。

[0010] 上述技术方案中,钒的质量百分含量以V₂O₅计优选为0.5~30%,更优选2~15%。

[0011] 上述技术方案中,助剂的质量百分含量以稀土的三价氧化物计优选为0.2~4.5%。

[0012] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:上述技术问题之一的技术方案中所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 1) 将所需量载体先后与含钒的溶液和含助剂的溶液混合,或将所需量载体与同时含钒和含助剂的溶液混合;

[0014] 2) 焙烧得到所述催化剂。

[0015] 上述技术方案中,所述的溶液优选采用水的溶剂,本领域技术人员知道,根据含钒化合物和含助剂化合物的性质,用酸或碱调节pH以使上述化合物溶解于水中形成溶液。

[0016] 载体可以和含钒的溶液和含助剂的溶液先后混合,先后顺序没有限制,或者与同时含钒和含助剂的混合溶液混合。

[0017] 采用载体与含钒和含助剂的溶液混合方式时,混合溶液的制备方法可以是但不限于:

[0018] a、将所需量的钒的化合物溶解于水中用适量的草酸水溶液在烧杯中进行溶解,得到含钒的水溶液;

[0019] b、将所需量的稀土化合物加入步骤a中的含钒水溶液中,搅拌溶解,得含钒和助剂的水溶液;

[0020] 上述技术方案中,钒的化合物没有特别限制,例如但不限于偏钒酸铵、硫酸氧钒和草酸氧钒的一种,所述稀土化合物也没有特别限制,例如但不限于硝酸盐、氯化盐等。

[0021] 上述技术方案中,焙烧温度优选为550~750℃,更优选600~700℃。

[0022] 上述技术方案中,焙烧时间优选为2~10小时,更优选为4~6小时。

[0023] 上述技术方案中,本领域技术人员知道,较好地是步骤1)和步骤2)之间具有干燥的步骤。

[0024] 上述技术方案中,干燥的温度优选为85~145℃。

[0025] 上述技术方案中,干燥时间优选为24~36小时。

[0026] 为解决上述技术问题之三,本发明采用的技术方案如下:上述催化剂应用于二氧化碳气氛下异丁烷脱氢制异丁烯的反应中。

[0027] 上述技术方案中,优选二氧化碳与异丁烷的摩尔比为1~10。

[0028] 上述技术方案中,反应的温度优选为550~650℃。

[0029] 上述技术方案中,异丁烷的质量空速0.2~2小时⁻¹。

[0030] 异丁烷转化率、异丁烯选择性按以下公式计算:

[0031]

$$\text{异丁烷转化率}\% = \frac{\text{反应前异丁烷摩尔数}\% - \text{反应后异丁烷摩尔数}\%}{\text{反应前异丁烷摩尔数}\%} \times 100\%$$

[0032]

$$\text{异丁烯选择性}\% = \frac{\text{生成异丁烯摩尔数}\%}{\text{反应前异丁烷摩尔数}\% - \text{反应后异丁烷摩尔数}\%} \times 100\%$$

[0033] 本发明在本发明的实验条件下,异丁烷的转化率保持较高的同时也具有较高的异丁烯选择性,取得了较好的技术效果。

[0034] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述:

具体实施方式

[0035] **【实施例1】**

[0036] 1、催化剂制备

[0037] 将相当于10克V2O5的偏钒酸铵和相当于2克Y2O3的硝酸钇溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO2载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0038] 2、催化剂评价

[0039] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0040] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0041] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0042] **【比较例1】**

[0043] 1、催化剂制备

[0044] 将相当于12克V2O5的偏钒酸铵溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO2载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0045] 2、催化剂评价

[0046] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0047] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0048] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0049] **【比较例2】**

[0050] 1、催化剂制备

[0051] 将相当于12克Y2O3的硝酸钇溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO2载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0052] 2、催化剂评价

[0053] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0054] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,

反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0055] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0056] **【实施例2】**

[0057] 1、催化剂制备

[0058] 将相当于10克V205的偏钒酸铵和相当于2克Yb203的硝酸镱溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO₂载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0059] 2、催化剂评价

[0060] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0061] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0062] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0063] **【实施例3】**

[0064] 1、催化剂制备

[0065] 将相当于10克V205的偏钒酸铵、相当于1克Y203的硝酸钇和相当于1克Yb203的硝酸镱溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO₂载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0066] 2、催化剂评价

[0067] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0068] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0069] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0070] 结果表明,Y和Yb在提高催化剂活性和选择性方面具有协同作用。

[0071] **【实施例4】**

[0072] 1、催化剂制备

[0073] 将相当于10克V205的偏钒酸铵和相当于2克Ho203的硝酸铈溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与8克SiO₂载体混合,在室温下静置4小时,再于120℃干燥28小时,最后于600℃马福炉中焙烧6小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0074] 2、催化剂评价

[0075] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0076] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为6.0,反应温度为580℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0077] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0078] **【实施例5】**

[0079] 1、催化剂制备

[0080] 将相当于10克V205的偏钒酸铵和相当于2克Er 203的硝酸铒溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与88克SiO₂载体混合,在室温下静置4小时,再于100℃干燥24小时,最后于600℃马福炉中焙烧4小时制得所需催化剂,为便于比较,将催化剂的组成列于表1。

[0081] 2、催化剂评价

[0082] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0083] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为5.0,反应温度为590℃,异丁烷的质量空速为1.0小时⁻¹,反应压力为常压。

[0084] 为便于比较,催化剂活性评价的结果见表2。

[0085] 【实施例6】

[0086] 1、催化剂制备

[0087] 将相当于30克V2O5的偏钒酸铵和相当于0.5克Y2O3的硝酸钇溶解于45毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与69.5克Al2O3载体混合,在室温下静置4小时,再于80℃干燥36小时,最后于800℃马福炉中焙烧2小时制得所需催化剂。

[0088] 2、催化剂评价

[0089] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0090] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为1.0,反应温度为650℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0091] 反应结果为:异丁烷转化率为35.9%,异丁烯选择性为87.2%。

[0092] 【实施例7】

[0093] 1、催化剂制备

[0094] 将相当于1克V2O5的偏钒酸铵和相当于4.5克Y2O3的硝酸钇溶解于25毫升0.25摩尔/升的草酸水溶液中,与94.5克ZnO载体混合,在室温下静置4小时,再于150℃干燥24小时,最后于550℃马福炉中焙烧10小时制得所需催化剂。

[0095] 2、催化剂评价

[0096] 按上述方法制得的催化剂在固定床反应器中进行活性评价,过程如下:

[0097] 反应器的内径为8毫米的不锈钢管,长400毫米。二氧化碳和异丁烷摩尔比为10.0,反应温度为560℃,异丁烷的质量空速为0.5小时⁻¹,反应压力为常压。

[0098] 反应结果为:异丁烷转化率为18.5%,异丁烯选择性为92.6%。

[0099] 表1

[0100]

	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	载体
实施例1	10	2	-	-	-	88
比较例1	12	-	-	-	-	88
比较例2	-	12	-	-	-	88
实施例2	10	-	2	-	-	88
实施例3	10	1	1	-	-	88
实施例4	7	-	-	2	-	88
实施例5	7	-	-	-	2	88

[0101] 注:表1中催化剂组成以重量百分含量表示。

[0102] 表2

[0103]

	异丁烷转化率/·%	异丁烯选择性/·%
--	-----------	-----------

实施例1	38.6	91.7
比较例1	19.5	89.1
比较例2	10.8	94.9
实施例2	34.2	92.3
实施例3	45.7	91.2
实施例4	30.7	92.1
实施例5	31.4	91.9