



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103058808 A

(43) 申请公布日 2013.04.24

(21) 申请号 201110324958.2

B01J 23/62 (2006.01)

(22) 申请日 2011.10.24

(71) 申请人 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

申请人 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 吴文海 吴省 樊志贵 马春景
张磊 缪长喜

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 23/652 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,主要解决现有技术中存在催化剂在高温使用过程中容易积炭失活,稳定性差的问题。本发明通过采用以丙烷/异丁烷为原料,在反应温度 520~620℃,反应压力 0~0.4MPa,烷烃质量空速 0.1~8.0h⁻¹, H₂/C_nH_{2n+2} 体积比为 0.2~1.6 条件下,原料与催化剂接触,反应生成丙烯/异丁烯的技术方案,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。

1. 一种用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,以丙烷或 / 和异丁烷为原料,在反应温度 $520 \sim 650^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0 \sim 0.4\text{MPa}$,烷烃质量空速 $0.1 \sim 8.0\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 体积比为 $0.2 \sim 1.6$ 条件下,原料与催化剂接触,反应生成丙烯 / 异丁烯;其中所用催化剂包括以下组分:

a) 选自铂系金属中钨、铈、钇、铱、铑或铂中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim 1.2\%$;

b) 选自元素周期表 IVA 化合物中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim 5.0\%$;

c) 选自元素周期表 I A 或 II A 化合物中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim 1.0\%$;

d) 选自 La、Ce、Pr、Zn、Ni、Pm、Cr、Ag、Mo、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm 或 Y 中的至少一种的过渡金属助剂 M,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim 4.0\%$;

e) $90 \sim 99\%$ 的载体。

2. 根据权利要求 1 所述用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,其特征在于反应温度为 $540 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,其特征在于反应压力为 $0.05 \sim 0.35\text{MPa}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,其特征在于烷烃质量空速为 $0.5 \sim 5.6\text{h}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,其特征在于 $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 体积比为 $0.2 \sim 1.6$ 。

6. 根据权利要求 1 所述用于低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,其特征在于反应原料是丙烷或异丁烷中的至少一种。

低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的方法。

背景技术

[0002] 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,可广泛用于合成聚合物、汽油添加剂、橡胶以及各种化工中间体。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。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。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。目前,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。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。

[0004] 上述催化剂均采用了氧化铝来负载催化剂的活性组分锡,在高温使用过程中催化剂容易积炭失活,催化剂的稳定性差。采用过渡金属掺杂的方法得到复合氧化铝载体的脱氢催化剂并用于低碳烷烃制备低碳烯烃的文献未见报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是现有制备技术中存在催化剂在高温使用过程中容易积炭失活,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方法,该方法具有在高温条件下使用时,催化剂积炭失活速率慢,稳定性高的优点。

[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低碳烯烃的反应方法,以丙烷或 / 和异丁烷为原料,在反应温度 $520 \sim 620^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0 \sim 0.4\text{MPa}$,烷烃质量空速 $0.1 \sim 8.0\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 体积比为 $0.2 \sim 1.6$ 条件下,原料与催化剂接触,反应生成丙烯 / 异丁烯,其中所用催化剂包括以下组分:

[0007] a) 选自铂系金属中钨、铈、钼、钨、铀或铂中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim 1.2\%$;

[0008] b) 选自元素周期表 IVA 化合物中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 $0.01 \sim$

5.0% ;

[0009] c) 选自元素周期表 I A 或 II A 化合物中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 0.01 ~ 1.0% ;

[0010] d) 选自 La、Ce、Pr、Zn、Nr、Pm、Cr、Ag、Mo、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm 或 Y 中的至少一种的过渡金属助剂 M,以单质计为催化剂重量的 0.01 ~ 4.0% ;

[0011] e) 90 ~ 99% 的载体。

[0012] 上述技术方案中,反应温度优选范围为 540 ~ 600℃;反应压力优选范围为 0.05 ~ 0.35MPa ;原料烷烃空速优选范围为 0.5 ~ 5.6h⁻¹ ;H₂/C_nH_{2n+2} 体积比的优选范围为 0.4 ~ 1.0 ;反应原料是丙烷、异丁烷或是二者的混合物 ;以重量百分比计,铂系金属中钨、铈、钇、铱、铑或铂中的至少一种的含量为 0.1 ~ 1.0% ;IVA 化合物的含量为 0.1 ~ 2.0% ;I A 或 II A 化合物中的至少一种的含量为 0.05 ~ 0.6% ;过渡金属助剂 M 为 La、Ce、Pr、Zn、Cr、Ag、Eu 或 Tm 中的至少一种,含量为 0.1 ~ 2.0% 。

[0013] 本发明所用催化剂的制备方法包括以下步骤 :

[0014] a) 配制所需量的 IVA 化合物、过渡金属助剂 M 以及 I A 或 II A 化合物的可溶性盐水溶液,其中过渡金属 M 选自 La、Ce、Pr、Zn、Cr、Ag、Eu 或 Tm 中的至少一种, Li、Na、K、Ca、Mg 或 Ba 中的至少一种以及锡或锆的化合物配置成混合溶液 I ;

[0015] b) 采用挤出成型法得到复合氧化铝载体 :在载体前体拟薄水铝石捏合过程中,加入溶液 I,捏合均匀并挤出成型后,60 ~ 120℃ 烘干,650 ~ 1000℃ 焙烧 3 ~ 12 小时,得到复合催化剂载体 ;

[0016] c) 配制所需量的氯铂酸盐水溶液 II ;

[0017] d) 用浸渍法将溶液 II 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 ;

[0018] e) 催化剂前体在 450 ~ 650℃ 焙烧 0.5 ~ 12 小时,并用水蒸汽脱氯 0.5 ~ 10 小时后用氢气还原得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂。

[0019] 其中步骤 A 中所用的锡的可溶性无机盐是氯化锡,氯化亚锡或醋酸锡中的一种 ;步骤 b 中经干燥后得到的复合氧化铝载体的焙烧温度较优的在 750 ~ 950℃ 。步骤 (e) 中氢气还原的温度为 450 ~ 550℃ ,还原时间为 0.5 ~ 4.0 小时。

[0020] 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 :温度 520 ~ 650℃ ,压力 0 ~ 0.4MPa ,烷烃质量空速 0.1 ~ 8.0h⁻¹ , H₂/C_nH_{2n+2} 为 0.1 ~ 1.6 ;产物分析采用 HP-5890 气相色谱仪 (HP-AL/S 毛细管柱,50m×0.53mm×15 μ 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,反应物料平衡约为 95% 。

[0021] 金属助剂的引入对于铂系脱氢催化剂起着关键性的作用,大量的实验后发现,采用在载体成型过程中引入锡组分以及其它过渡金属助剂对于催化剂的活性可以起到很好的促进作用,这有可能是在捏合的过程中可以使金属助剂组分与载体充分接触,并且挤压过程中产生的压力也可以使助剂成分与载体发生相互作用,使得助剂成分在载体上分布更加均匀,因而有利于催化剂的活性和稳定性。

[0022] 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℃ ,常压,烷烃质量空速 4.6 小时⁻¹ ,H₂/C_nH_{2n+2} 为 2 : 5 条件下,丙烷 / 异丁烷转化率达 38% /45%、烯烃

选择性高于 90%；经过 4 次烧炭再生，丙烷 / 异丁烷转化率保持在 32.1% / 35%，烯烃选择性高于 90%，催化剂性能稳定，金属粒子大小几乎没有发生变化，取得了较好的技术效果。

[0023] 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

[0024] 【实施例 1】

[0025] 在 300.2g 拟薄水铝石原粉主料中加入 9.0g 田菁粉混合均匀，然后加入 130ml 含催化剂活性组分的混合溶液，其中包括 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 7.4g ; NaNO_3 , 2.2g ; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.5g ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.91g, 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℃ 下处理制得含锡复合载体。

[0026] 得到的复合氧化铝载体，采用浸渍技术负载上铂组分，即在室温下用所得的氧化铝载体浸渍所需量的氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.23g) 的水溶液 24 小时 (金属铂载量 0.4%，Pt : Sn = 1 : 2)，然后 60℃ 烘干，在气流中 530℃ 焙烧 3 小时，接着用水蒸气在 530℃ 下处理 4 小时，最后通干燥空气 530℃ 处理 1 小时得到催化剂样品。组成见表 1。样品在脱氢反应前用氢气，500℃ 还原活化 90 分钟，用于丙烷 / 异丁烷脱氢反应。反应结果见表 2。

[0027] 实施例 1 ~ 5，对比例 1 ~ 2 在常压，温度 550℃； $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}/\text{H}_2 = 5/2$ (vol/vol)；烷烃空速 (WHSV) 为 4.6h^{-1} 条件下进行活性评价。

[0028] 【实施例 2】

[0029] 按实施例 1 的方法制备催化剂，所不同的是用拟薄水铝石原粉 285.7g； $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2.4g ; NaNO_3 , 1.8g ; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3.0g ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.6g；不加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。组成见表 1，反应结果见表 2。

[0030] 【实施例 3】

[0031] 按实施例 1 的方法制备催化剂，所不同的是用拟薄水铝石原粉 345.7g； $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.7g ; NaNO_3 , 0.3g ; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.4g ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.3g ; Eu_2O_3 , 15.28g；不加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。组成见表 1，反应结果见表 2。

[0032] 【实施例 4】

[0033] 按实施例 1 的方法制备催化剂，所不同的是用拟薄水铝石原粉 337.1g； $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 19.3g ; NaNO_3 , 5.3g ; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8.1g ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7.4 ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6.9g。组成见表 1，反应结果见表 2。

[0034] 【实施例 5】

[0035] 按实施例 1 的方法制备催化剂，所不同的是用拟薄水铝石原粉 281.4g； $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15.1g ; NaNO_3 , 3.6g ; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8.1g ; CrO_3 , 7.4g ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.8g；不加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。组成见表 1，反应结果见表 2。

[0036] 【对比例 1】

[0037] 按实施例 1 的方法制备催化剂，所不同的是用拟薄水铝石原粉 321.4g； $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5.9g ; NaNO_3 , 2.5g ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.9g；不加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。组成见表 1，反应结果见表 2。

[0038] 表 1

[0039]

组成 (%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
Al ₂ O ₃	97.70	95.79	96.99	91.98	95.07	98.35	98.59
Pt	0.39	0.77	0.19	1.01	0.87	0.48	0.39
Sn	1.16	1.15	0.10	3.96	2.46	0.87	0.68
Na	0.28	0.86	0.03	0.55	0.47	0.30	0.34
La	0.37	---	0.05	1.01	---	---	---
Ce	---	1.44	---	---	0.19	---	---
Eu	---	---	2.65	---	---	---	---
Zn	0.09	---	---	1.48	---	---	---
Cr	---	---	---	---	0.94	---	---

[0040] 表 2*

[0041]

催化剂	t (h)	转化率%	选择性%
实施例 1	6	44.9	89.6
	100	33.1	91.6
实施例 2	6	45.0(38.6)	91.4(91.4)
	100	35.8(32.5)	92.0(92.6)
实施例 3	6	40.6	90.5
	100	31.2	90.1
实施例 4	6	43.3	87.6
	100	31.1	86.8
实施例 5	6	45.6	91.8
	100	36.1	90.3
对比例 1	6	39.6	89.2
	100	22.5	86.4
对比例 2	6	43.8(35.4)	90.3(91.7)
	100	20.1(16.2)	85.9(87.2)

[0042] * 括号内的数据为采用相同催化剂,原料改为丙烷的脱氢数据

[0043] 【对比例 2】

[0044] 按对比例 1 的方法制备催化剂,所不同的是用拟薄水铝石原粉 312.3g ; SnCl₄·5H₂O, 4.5g ; NaNO₃, 2.8g ; H₂PtCl₆·6H₂O, 2.3g ; 其中 SnCl₄·5H₂O 在制得载体后采用浸渍方式引入催化剂。组成见表 1, 反应结果见表 2。

[0045] 【实施例 6 ~ 12】

[0046] 将实施例 2 在不同反应工艺条件下进行性能考评,结果见表 3。

[0047] 表 3

[0048]

实施例	烷烃重量 空速 h ⁻¹	H ₂ / C _n H _{2n+2}	反应温 度(°C)	反应压 力(MPa)	t (h)	转化率%	选择性%
实施例 6	4.6	0.4	550	0.1	6	45.0	91.4
					100	35.8	92.0
实施例 7	7.2	0.4	550	0.1	6	41.8	93.1
					100	32.0	92.8
实施例 8	1.4	0.4	550	0.1	0.6	47.9	89.5
					100	36.3	88.4
实施例 9	4.6	1.0	550	0.1	6	40.8	90.2
					100	37.5	89.9
实施例 10	4.6	0.6	580	0.1	6	44.7	89.2
					100	36.9	87.6
对比例 11	4.6	0.6	610	0.1	6	48.8	88.5
					100	36.4	86.1
对比例 12	4.6	0.6	580	0.3	6	42.3	89.7
					100	33.8	90.5

[0049] 【实施例 13】

[0050] 将实施例 2 在进行烧炭再生性能考评,结果见表 4。

[0051] 表 4

[0052]

烧炭再生次数	0	6	12	18	20
转化率%	45.0	45.3	44.1	44.8	43.2
选择性%	91.4	90.0	90.4	90.9	90.3