



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109746026 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 201711068185.X

(22) 申请日 2017.11.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109746026 A

(43) 申请公布日 2019.05.14

(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

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 冯静 冯英杰 刘红梅 张明森
武洁花 赵清锐 徐向亚

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51) Int.Cl.

B01J 29/03 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106807441 A, 2017.06.09

CN 106311311 A, 2017.01.11

CN 104307555 A, 2015.01.28

CN 101066532 A, 2007.11.07

CN 104307555 A, 2015.01.28

审查员 游震亚

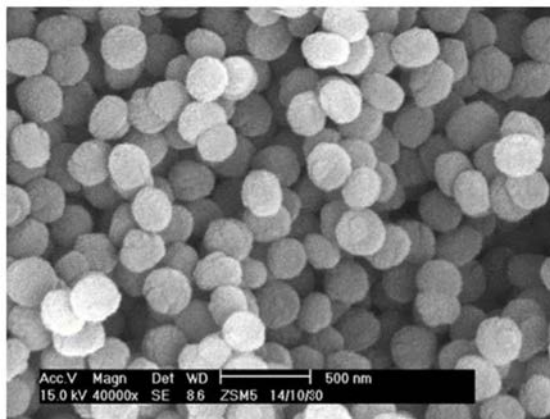
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱氢催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及丙烷脱氢制丙烯的催化剂制备领域,公开了一种脱氢催化剂、该催化剂的制备方法以及该催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。该催化剂包括载体以及负载在载体上的活性组分和助剂,所述载体为具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛,所述活性组分为VIII族金属中的至少一种,所述助剂为IIB族金属、稀土金属、碱金属和碱土金属中的至少一种。本发明提供的催化剂用于催化丙烷脱氢制丙烯时,具有优良的丙烷转化率、丙烯选择性以及催化稳定性。



1. 一种脱氢催化剂,该催化剂包括载体以及负载在载体上的活性组分和助剂,所述载体为具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛,所述活性组分为VIII族金属中的至少一种,所述助剂为IIB族金属和碱土金属,

其中,所述VIII族金属为铂、铈、钼、铑和钨中的至少一种;

所述IIB族金属为锌和/或镉;

所述碱土金属为镁、钙和钡中的至少一种;

以所述催化剂的总重量为基准,所述碱土金属的含量为0.25-5重量%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.01-10重量%,所述碱土金属的含量为0.25-2重量%。

3. 根据权利要求2所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.1-5重量%,所述碱土金属的含量为0.25-1重量%。

4. 根据权利要求3所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.1-2重量%,所述碱土金属的含量为0.3-1重量%。

5. 一种脱氢催化剂,该催化剂包括载体以及负载在载体上的活性组分和助剂,所述载体为具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛,所述活性组分为VIII族金属中的至少一种,所述助剂为IIB族金属和稀土金属,

其中,所述VIII族金属为铂、铈、钼、铑和钨中的至少一种;

所述IIB族金属为锌和/或镉;

所述稀土金属为镧、铈和钇中的至少一种。

6. 根据权利要求1或5所述的催化剂,其中,所述纳米多孔全硅分子筛的粒径为50-500nm,比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上,孔体积为 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

7. 根据权利要求1或5所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.1-1.5重量%。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.2-0.8重量%。

9. 根据权利要求5所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.01-10重量%,所述稀土金属的含量为0.1-10重量%。

10. 根据权利要求9所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.1-5重量%,所述稀土金属的含量为0.1-5重量%。

11. 根据权利要求10所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.1-2重量%,所述稀土金属的含量为0.5-3重量%。

12. 根据权利要求1或5所述的催化剂,其中,所述活性组分为铂。

13. 根据权利要求1或5所述的催化剂,其中,所述助剂为锌以及选自镁、钙和钡中的至少一种。

14. 权利要求1-13中任意一项所述脱氢催化剂的制备方法,该方法包括:

1) 通过水热晶化法制备具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛的步骤;

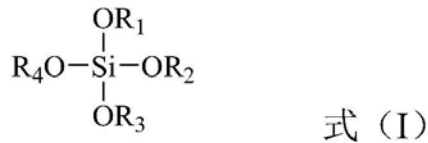
2) 向步骤1)得到的纳米多孔全硅分子筛中引入活性组分和助剂的步骤。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,步骤1)的实施过程包括:

(1) 将有机硅源和模板剂的混合物进行水热晶化处理的步骤;

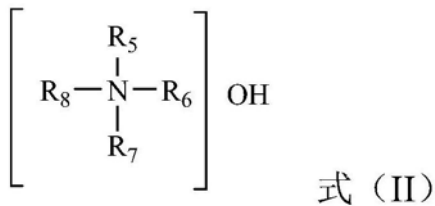
(2) 分离出晶化处理得到的混合物中的固体,并将分离出的固体进行焙烧活化的步骤。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述有机硅源为选自式(I)所示的含硅化合物中的一种或多种,



式(I)中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述模板剂为选自式(II)所示的季铵碱中的一种或多种,



式(II)中, R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自为 C_1 - C_4 的烷基。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中,有机硅源以 SiO_2 计,有机硅源和模板剂的摩尔比为2-8:1。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中,有机硅源以 SiO_2 计,有机硅源和模板剂的摩尔比为3-6:1。

20. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述步骤2)的实施过程包括:

将步骤1)得到的纳米多孔全硅分子筛与活性组分和助剂的前驱体进行接触后,再进行干燥、焙烧。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述活性组分的前驱体为含有所述活性组分的酸或盐;

所述助剂的前驱体为含有所述助剂的盐。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,所述活性组分的前驱体为氯铂酸;

所述助剂的前驱体为硝酸锌以及选自硝酸镁、硝酸钙和硝酸钆中的至少一种。

23. 由权利要求14-22中任意一项所述的方法制备得到的脱氢催化剂。

24. 权利要求1-13或23中任意一项所述的脱氢催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

一种脱氢催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烷脱氢制丙烯的催化剂制备领域,具体涉及一种脱氢催化剂、该催化剂的制备方法以及该催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

背景技术

[0002] 丙烯是一种重要的有机化工原料,广泛应用于生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、异丙醇、异丙苯、丙烯酸等化工产品。丙烯主要来源于石油裂解制乙烯联产以及石油催化裂化精炼产生的副产物。自上世纪90年代以来,由于原有的丙烯来源已无法满足需求,丙烷脱氢成为丙烯的主要来源。

[0003] 丙烷脱氢技术主要包括催化脱氢、氧化脱氢和膜反应器脱氢。其中丙烷脱氢上世纪90年代已经实现了工业化,现有的工艺主要有UOP公司的Oleflex工艺、LUMMUS公司的Catofin工艺和UHDE公司的Star工艺等。随着页岩气的开发,使得获得廉价丙烷成为可能,因此近年来我国已有多套丙烷脱氢装置在建以满足逐年递增的丙烯需求。

[0004] UOP的Oleflex工艺是工业装置最常用的工艺,该工艺采用的是氧化铝载体上负载铂锡的催化剂。但是氧化铝载体酸性较大,导致催化剂容易结焦,需要频繁再生。因此研制高活性、高选择性和高稳定性的脱氢催化剂仍然是丙烷脱氢技术中的核心技术。近年来,具有特殊孔道结构和择形性能分子筛材料逐渐被用于低碳烷烃脱氢领域。

[0005] CN101623633公开了一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂,其中以硅磷酸铝分子筛为载体,主活性组分是铂锡,并以IVA族金属为助剂(主要为Ge、Sn或Pb);活性组分占0.001-20重量%,助剂占0.001-20重量%。该催化剂用于低碳烷烃脱氢时,烯烃选择性较高。

[0006] CN101066532公开了一种以骨架含Sn的ZSM-5分子筛为载体的丙烷脱氢制丙烯的催化剂,作为载体的ZSM-5分子筛骨架含有Sn,含量为0.1-6重量%,主活性组分为铂、钨、铈、铪、钽或铌中的至少一种,含量为0.01-2重量%,碱性金属助剂为IA族和/或IIA族金属,含量为0.01-5重量%,Sn还可以负载在ZSM-5分子筛上,Sn含量为0.01-10重量%。该催化剂活性高,抗积碳能力强。

[0007] CN101125298公开了一种用氧化铝改性的中孔分子筛为载体的丙烷脱氢制丙烯的催化剂,用作载体的中孔分子筛MCM-41或SBA-15用氧化铝改性,氧化铝含量为5-30重量%,活性组分为铂,含量为0.4重量%,助剂Sn含量为0.1-2重量%,组成PtSn/Al₂O₃/MCM-41或PtSn/Al₂O₃/SBA-15催化剂。该催化剂在反应温度590℃,空速为6h⁻¹时,丙烷转化率为10-20%,丙烯选择性86-93%之间。

[0008] CN101898131公开了一种以含Sn氧化铝为载体的脱氢催化剂及其制备方法,以含Sn氧化铝为载体,载体孔道表面负载碳纳米纤维,浸渍法负载活性金属组分。该方法改变了催化剂引入锡助剂的方法,该催化剂在特定的反应条件下,可达到较高的丙烷转化率和丙烯选择性。

[0009] 上述脱氢催化剂难以同时满足高活性、高选择性和高稳定性。因此,需要提供一种

同时兼具高活性、高选择性和高稳定性的脱氢催化剂。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种用于催化丙烷脱氢制丙烯时能够提高丙烷的转化率、丙烯选择性以及催化稳定性的脱氢催化剂及其制备方法和应用。

[0011] 为了实现上述目的,本发明提供一种脱氢催化剂,该催化剂包括载体以及负载在载体上的活性组分和助剂,所述载体为具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛,所述活性组分为VIII族金属中的至少一种,所述助剂为IIB族金属、稀土金属、碱金属和碱土金属中的至少一种。

[0012] 本发明还提供了一种脱氢催化剂的制备方法,该方法包括:

[0013] 1) 通过水热晶化法制备具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛的步骤;

[0014] 2) 向步骤1) 得到的纳米多孔全硅分子筛中引入活性组分和助剂的步骤。

[0015] 本发明还提供了所述催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

[0016] 根据本发明的脱氢催化剂,作为载体的纳米多孔全硅分子筛具有MFI结构,粒径在50-500nm,比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上,孔体积为 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,制得的脱氢催化剂活性组分分散更均匀,与反应气体接触面积更大,用于催化丙烷脱氢制丙烯时,具有优良的丙烷转化率、丙烯选择性以及催化稳定性。具体而言,本发明的脱氢催化剂用于催化丙烷脱氢制丙烯时,丙烷转化率 $>40\%$,丙烯选择性 $>90\%$,催化剂可稳定反应90小时以上。

[0017] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0018] 图1为制备例1得到的纳米多孔全硅分子筛silicate 1的SEM图;

[0019] 图2为制备例1得到的纳米多孔全硅分子筛silicate 1的比表面积图谱。

具体实施方式

[0020] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0021] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应该被视为在本文中具体公开。

[0022] 本发明提供一种脱氢催化剂,该催化剂包括载体以及负载在载体上的活性组分和助剂,所述载体为具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛,所述活性组分为VIII族金属中的至少一种,所述助剂为IIB族金属、稀土金属、碱金属和碱土金属中的至少一种。

[0023] 根据本发明的脱氢催化剂,作为载体的纳米多孔全硅分子筛具有MFI结构,使得催化剂的活性组分分散更均匀,与反应气体接触面积更大,用于催化丙烷脱氢反应中,具有更高的催化性能和稳定性。

[0024] 根据本发明,从使得催化剂的活性组分分散更加均匀的观点来考虑,优选所述纳米多孔全硅分子筛的粒径为50-500nm,更优选为100-300nm。

[0025] 优选地,所述纳米多孔全硅分子筛的比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $300\text{-}600\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $350\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0026] 优选地,所述纳米多孔全硅分子筛的孔体积为 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $0.25\text{-}0.5\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.25\text{-}0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0027] 通过使所述纳米多孔全硅分子筛的粒径、比表面积和孔体积在上述范围内,可以使得催化剂的活性组分分散更均匀,与反应气体接触面积更大,对于催化丙烷脱氢反应具有更高的反应性能和良好的稳定性。

[0028] 在本发明中,作为纳米多孔全硅分子筛的粒径具体可以举出:50nm、75nm、100nm、120nm、150nm、175nm、200nm、225nm、250nm、275nm、300nm、350nm、400nm、450nm或500nm等。

[0029] 作为纳米多孔全硅分子筛的比表面积具体可以举出: $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $320\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $375\text{m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、 $420\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、 $470\text{m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $550\text{m}^2/\text{g}$ 或 $600\text{m}^2/\text{g}$ 等。

[0030] 作为纳米多孔全硅分子筛的孔体积具体可以举出: $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.26\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.27\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.29\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.34\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.38\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 等。

[0031] 本发明提供的催化剂将包括IIB族金属等的助剂与VIII族金属的活性组分负载在所述纳米多孔全硅分子筛上,IIB族金属等的助剂、VIII族金属的活性组分和所述纳米多孔全硅分子筛可以发挥相互协同作用,可以在丙烷脱氢制丙烯的反应中获得更高的丙烷脱氢转化率和丙烯选择性。

[0032] 根据本发明,所述活性组分的含量可以在较大的范围内变动,从进一步提高用于催化丙烷脱氢制丙烯时的丙烷转化率、丙烯选择性以及催化稳定性的方面来考虑,优选以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.1-5重量%;更优选以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.1-1.5重量%;更优选以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.2-0.8重量%;进一步优选以所述催化剂的总重量为基准,所述活性组分的含量为0.3-0.6重量%。

[0033] 作为活性组分的含量具体可以举出:0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、1.2重量%、1.5重量%、2重量%、3重量%或5重量%等。

[0034] 此外,作为所述助剂的含量可以在较大的范围内变动,从进一步提高用于催化丙烷脱氢制丙烯时的丙烷转化率、丙烯选择性以及催化稳定性的方面来考虑,优选以所述催化剂的总重量为基准,所述助剂的含量为0.1-30重量%;更优选所述助剂的含量为0.5-10重量%;进一步优选所述助剂的含量为0.8-5重量%,特别优选所述助剂的含量为1-2重量%。

[0035] 更优选地,以所述催化剂的总重量为基准,IIB族金属的含量为0.01-10重量%,优选为0.1-5重量%,更优选为0.1-2重量%;以所述催化剂的总重量为基准,所述稀土金属的含量为0-10重量%,优选为0.1-5重量%,更优选为0.5-3重量%;以所述催化剂的总重量为基准,所述碱金属的含量为0-5重量%,优选为0.1-2重量%,更优选为0.1-1重量%;以所述催化剂的总重量为基准,所述碱土金属的含量为0-5重量%,优选为0.1-2重量%,更优选为0.1-1重量%。

[0036] 作为IIB族金属的含量具体可以举出:0.01重量%、0.02重量%、0.05重量%、0.1

重量%、0.12重量%、0.15重量%、0.2重量%、0.25重量%、0.3重量%、0.35重量%、0.4重量%、0.45重量%、0.5重量%、0.55重量%、0.6重量%、0.65重量%、0.7重量%、0.75重量%、0.8重量%、0.85重量%、0.9重量%、0.95重量%、1重量%、1.2重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、7重量%、9重量%或10重量%等。

[0037] 作为稀土金属的含量具体可以举出：0.1重量%、0.12重量%、0.15重量%、0.2重量%、0.25重量%、0.3重量%、0.35重量%、0.4重量%、0.45重量%、0.5重量%、0.55重量%、0.6重量%、0.65重量%、0.7重量%、0.75重量%、0.8重量%、0.85重量%、0.9重量%、0.95重量%、1重量%、1.2重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、7重量%、9重量%或10重量%等。

[0038] 作为碱金属的含量具体可以举出：0.1重量%、0.12重量%、0.15重量%、0.2重量%、0.25重量%、0.3重量%、0.35重量%、0.4重量%、0.45重量%、0.5重量%、0.55重量%、0.6重量%、0.65重量%、0.7重量%、0.75重量%、0.8重量%、0.85重量%、0.9重量%、0.95重量%、1重量%、1.2重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%或5重量%等。

[0039] 作为碱土金属的含量具体可以举出：0.1重量%、0.12重量%、0.15重量%、0.2重量%、0.25重量%、0.3重量%、0.35重量%、0.4重量%、0.45重量%、0.5重量%、0.55重量%、0.6重量%、0.65重量%、0.7重量%、0.75重量%、0.8重量%、0.85重量%、0.9重量%、0.95重量%、1重量%、1.2重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%或5重量%等。

[0040] 根据本发明，对于作为活性组分的VIII族金属没有特别的限定，优选地，所述活性组分为铂、铈、钪、铈和钕中的至少一种，更优选地，所述活性组分为铂。

[0041] 在本发明中，所述助剂优选为IIB族金属、稀土金属和碱土金属中的一种或多种，更优选为IIB族金属与选自稀土金属和碱土金属中的一种或多种的组合。

[0042] 作为上述优选的组合，例如可以为：IIB族金属中的一种与稀土金属中的一种的组合；IIB族金属中的一种与碱土金属中的一种的组合。

[0043] 根据本发明，优选地，所述IIB族金属为锌、镉和镓；优选为锌。

[0044] 根据本发明，优选地，所述稀土金属为镧、铈和钕；优选为钕。

[0045] 根据本发明，优选地，所述碱金属为锂、钠和钾；优选为钠。

[0046] 根据本发明，优选地，所述碱土金属为镁、钙和钡；优选为镁和/或钙。

[0047] 作为上述IIB族金属中的一种与碱土金属中的一种的组合例如可以举出锌和钙的组合、锌和镁的组合。

[0048] 作为上述IIB族金属中的一种与稀土金属中的一种的组合例如可以举出锌和钕的组合。

[0049] 此外，在本发明的一个优选实施方式中，所述活性组分为铂，所述助剂为锌和镁；在本发明的另一个优选实施方式中，所述活性组分为铂，所述助剂为锌和钙；在本发明的另一个优选实施方式中，所述活性组分为铂，所述助剂为锌和钕。

[0050] 本发明还提供了上述脱氢催化剂的制备方法，该方法包括：

[0051] 1) 通过水热晶化法制备具有MFI结构的纳米多孔全硅分子筛的步骤；

[0052] 2) 向步骤1) 得到的纳米多孔全硅分子筛中引入活性组分和助剂的步骤。

[0053] 本发明提供的方法中, 优选地, 步骤1) 中实施过程包括:

[0054] (1) 将有机硅源和模板剂的混合物进行水热晶化处理的步骤;

[0055] (2) 分离出水热晶化处理得到的混合物中的固体, 并将分离出的固体进行焙烧活化的步骤。

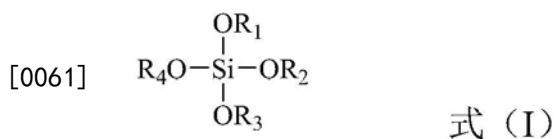
[0056] 上述步骤(1) 中优选将模板剂加入到有机硅源中搅拌均匀后进行恒温反应。具体而言, 例如可以通过将有机硅源与模板剂混合后, 搅拌反应2-8h, 然后在140-200℃下, 恒温反应24-96h; 优选为: 将有机硅源与模板剂混合后, 搅拌反应2-6h, 然后在160-180℃下, 恒温反应48-72h。

[0057] 作为分离出水热晶化处理得到的混合物中的固体的方式没有特别的限定, 例如可以为过滤、离心等。

[0058] 优选地, 该方法还包括将分离得到的固体进行洗涤和烘干的步骤。作为洗涤、烘干的条件可以为本领域技术人员所公知的任何能够实现上述操作的方式, 例如, 洗涤可以为用水洗涤多次; 烘干的温度可以为80-120℃, 烘干的时间可以为6-20h。

[0059] 根据本发明的方法, 对上述步骤(2) 中的焙烧条件没有特别的限定, 可以为本领域公知的各种条件, 例如, 所述焙烧条件包括: 焙烧的温度为300-700℃, 焙烧的时间为2-12h。

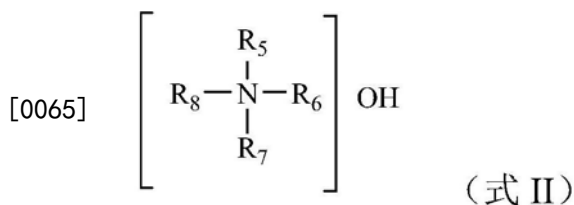
[0060] 根据本发明的方法, 优选地, 所述有机硅源为选自式(I) 所示的含硅化合物中的一种或多种,



[0062] 式(I) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基。

[0063] 作为 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基, 其中 C_1 - C_4 的烷基可以为包括 C_1 - C_4 的直链烷基和 C_3 - C_4 的支链烷基, 例如: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。例如有机硅源的具体实例可以包括但不限于: 正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或多种。

[0064] 在本发明的方法中, 优选地, 所述模板剂为选自式(II) 所示的季铵碱中的一种或多种,



[0066] 式(II) 中, R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自为 C_1 - C_4 的烷基。

[0067] 作为 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自为 C_1 - C_4 的烷基, 其中包括 C_1 - C_4 的直链烷基和 C_3 - C_4 的支链烷基, 例如模板剂的具体实例可以包括但不限于: R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。具体地, 所述有机硅源可以为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的一种或多种。

[0068] 根据本发明的方法, 优选地, 有机硅源以 SiO_2 计, 有机硅源和模板剂的摩尔比为2-

8:1,更优选为3-6:1。

[0069] 在本发明的一个优选实施方式中,有机硅源为硅酸乙酯,模板剂为四丙基氢氧化铵,作为硅酸乙酯和四丙基氢氧化铵的摩尔比具体可以举出:2:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1、5:1、6:1、7:1或8:1等。

[0070] 在本发明的方法中,优选地,所述步骤2)的实施过程包括:将步骤1)得到的纳米多孔全硅分子筛与活性组分和助剂的前驱体进行接触后,再进行干燥、焙烧。

[0071] 作为接触的方式,没有特别的限定,可以通过浸渍或沉淀的方法。浸渍可以为用活性组分和助剂的前驱体的溶液或悬浮液浸渍载体;沉淀可以为将活性组分和助剂的前驱体的溶液或悬浮液与载体混合,加入氨水将活性组分和助剂的前驱体沉淀在载体上。

[0072] 作为干燥和焙烧的条件可以为本领域技术人员所公知的任何能够实现上述操作的方式,例如,干燥的温度可以为80-120℃,干燥的时间可以为6-20h;焙烧的条件可以为:在空气气氛下,以2-5℃/min的升温速率升至500-550℃焙烧6-8h等能够实现的常规条件。

[0073] 另外,在步骤2)完成后可以进行还原过程,还原过程可以在制得催化剂前体后立即进行,也可以在使用前(即用于丙烷脱氢制丙烯)进行。由于活性组分和助剂易氧化,而催化前体中的活性组分和助剂以氧化物形式存在时更便于运输,因此,优选催化剂前体的还原在制备丙烷脱氢制丙烯前进行。

[0074] 根据本发明的方法,优选地,所述活性组分的前驱体为含有所述活性组分的酸或盐,例如可以为碳酸盐、硝酸盐或酸的卤化物等,在本发明的一个具体实施中,活性组分优选为铂,其前驱体优选为氯铂酸。

[0075] 所述助剂的前驱体为含有所述助剂的盐,例如可以为碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、氯化物、甲酸盐和醋酸盐中的至少一种,在本发明的一个具体实施方式中,助剂的前驱体优选为硝酸锌、硝酸镁、硝酸钙和硝酸钆。

[0076] 在本发明的方法中,所述活性组分和助剂如上所述,在此不在赘述。

[0077] 根据本发明的方法,所述载体、活性组分和助剂的用量使得制备得到的丙烷脱氢催化剂中,以所述脱氢催化剂的总重量为基准,所述活性组分以活性组分元素计的含量为0.1-5重量%,所述助剂以助剂成分元素计的含量为0.1-30重量%;优选地,所述载体、活性组分和助剂的用量使得制备得到的丙烷脱氢催化剂中,以所述脱氢催化剂的总重量为基准,所述活性组分以活性组分元素计的含量为0.1-1.5重量%,所述助剂以助剂成分元素计的含量为0.5-10重量%;进一步优选地,所述载体、活性组分和助剂的用量使得制备得到的丙烷脱氢催化剂中,以所述脱氢催化剂的总重量为基准,所述活性组分以活性组分元素计的含量为0.2-0.8重量%,所述助剂以助剂成分元素计的含量为0.8-5重量%;更优选地,所述载体、活性组分和助剂的用量使得制备得到的丙烷脱氢催化剂中,以所述脱氢催化剂的总重量为基准,所述活性组分以活性组分元素计的含量为0.3-0.6重量%,所述助剂以助剂成分元素计的含量为1-2重量%。

[0078] 本发明还提供了上述催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

[0079] 根据本发明的脱氢催化剂,作为载体的纳米多孔全硅分子筛具有MFI结构,粒径在50-500nm,比表面积为300m²/g以上,孔体积为0.25cm³/g以上,制得的脱氢催化剂活性组分分散更均匀,与反应气体接触面积更大,用于催化丙烷脱氢制丙烯时,具有优良的丙烷的转化率、丙烯选择性以及催化稳定性。利用本发明提供的脱氢催化剂用于催化丙烷脱氢制丙

烯时,丙烷转化率>40%,丙烯选择性>90%,催化剂可稳定反应90小时以上。

[0080] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0081] 以下实施例和对比例中,X射线衍射分析在购自德国Bruker AXS公司的型号为D8Advance的X射线衍射仪上进行;扫描电镜分析在购自美国FEI公司的型号为XL-30的扫描电子显微镜上进行;孔结构参数分析在购自美国Micromeritics公司生产的ASAP2020型全自动物化吸附分析仪上进行,样品的比表面积和孔体积计算采用BET方法;旋转蒸发仪为德国IKA公司生产,型号为RV10digital;反应产物成分的分析在购自安捷伦公司型号为7890A的气相色谱仪上进行。

[0082] 以下实验实施例和实验对比例中,丙烷的转化率(%)=(丙烷的用量-反应产物中丙烷的含量)÷丙烷的用量×100%;

[0083] 丙烯的选择性(%)=丙烯的实际产量÷丙烯的理论产量×100%。

[0084] 制备例1

[0085] 将36.8g的硅酸乙酯和36.3g的四丙基氢氧化铵(四丙基氢氧化铵选用的是浓度为25%的模板剂水溶液)加入到反应瓶中,搅拌反应2h。将溶液转移至带四氟内衬的不锈钢反应釜中,在160℃下恒温反应48h。过滤得到固体并用去离子水洗涤4次后,在将晶化得到的混合物过滤,得到的固体用去离子水洗涤后,于120℃烘干12小时,进一步放置于马弗炉中,在空气气氛下,以2℃/min的升温速率,升温至550℃焙烧8h,得到纳米多孔全硅分子筛。将该分子筛进行XRD分析,证实该分子筛是具有MFI结构的silicate1分子筛。用扫描电子显微镜和ASAP2020型全自动物化吸附分析仪来对纳米多孔全硅分子筛进行表征(如图1和图2所示),结果如表1所示。

[0086] 制备例2

[0087] 将43.7g的硅酸乙酯36.3g和四丙基氢氧化铵(四丙基氢氧化铵选用的是浓度为25%的模板剂水溶液)加入到反应瓶中,搅拌反应2h。将溶液转移至带四氟内衬的不锈钢反应釜中,在180℃下恒温反应48h。过滤得到固体并用去离子水洗涤4次后,在120℃烘干12小时,进一步放置于马弗炉中,在空气气氛下,以2℃/min的升温速率,升温至550℃焙烧8h,得到纳米多孔全硅分子筛。将该分子筛进行XRD分析,证实该分子筛是具有MFI结构的silicate 1分子筛。用扫描电子显微镜和ASAP2020型全自动物化吸附分析仪来对纳米多孔全硅分子筛进行表征,结果如表1所示。

[0088] 制备例3

[0089] 将38.8g的硅酸乙酯和36.3g的四丙基氢氧化铵(四丙基氢氧化铵选用的是浓度为25%的模板剂水溶液)加入到反应瓶中,搅拌反应2h。将溶液转移至带四氟内衬的不锈钢反应釜中,在160℃下恒温反应72h。过滤得到固体并用去离子水洗涤4次后,在120℃烘干12小时,进一步放置于马弗炉中,在空气气氛下,以2℃/min的升温速率,升温至550℃焙烧8h,得到纳米多孔全硅分子筛。将该分子筛进行XRD分析,证实该分子筛是具有MFI结构的silicate 1分子筛。用扫描电子显微镜和ASAP2020型全自动物化吸附分析仪来对纳米多孔全硅分子筛进行表征,结果如表1所示。

[0090] 表1

[0091]

样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	粒径 (nm)
制备例1	375	0.27	250

制备例2	477	0.29	220
制备例3	414	0.26	180

[0092] 实施例1

[0093] 0.1787g硝酸锌和0.1228g硝酸钙溶于100ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将制备例1得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述混合溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtZnCa-silicate 1(以脱氢催化剂PtZnCa-silicate 1的总重量为基准,Pt的含量为0.43重量%,Zn的含量为0.9重量%,Ca的含量为0.48重量%,其余为载体)。

[0094] 将0.5g上述脱氢催化剂装入固定床石英反应器中,在400℃、H₂气氛下还原2h后,控制反应温度为600℃,反应压力为0.1MPa,氢气:丙烷的体积比为1:4,反应时间为220h,丙烷的质量空速为3h⁻¹。丙烷转化率及丙烯选择性如表2所示。

[0095] 实施例2

[0096] 0.2133g硝酸锌和0.0901g硝酸镁溶于20ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将制备例2得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述混合物溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtZnMg-silicate 1(以脱氢催化剂PtZnMg-silicate 1的总重量为基准,Pt的含量为0.43重量%,Zn的含量为1.08重量%,Mg的含量为0.2重量%,其余为载体)。

[0097] 将0.5g上述脱氢催化剂装入固定床石英反应器中,在400℃、H₂气氛下还原2h后,控制反应温度为600℃,反应压力为0.1MPa,氢气:丙烷的体积比为1:4,反应时间为100h,丙烷的质量空速为3h⁻¹。丙烷转化率及丙烯选择性如表2所示。

[0098] 实施例3

[0099] 0.2126g硝酸锌和0.1223g硝酸钙溶于20ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将制备例3得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述混合溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,得到的固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtZnCa-silicate 1(以脱氢催化剂PtZnCa-silicate 1的总重量为基准,Pt的含量为0.43重量%,Zn的含量为1.06重量%,Ca的含量为0.47重量%,其余为载体)。

[0100] 将0.5g上述脱氢催化剂装入固定床石英反应器中,在400℃、H₂气氛下还原2h后,控制反应温度为600℃,反应压力为0.1MPa,氢气:丙烷的体积比为1:4,反应时间为145h,丙烷的质量空速为3h⁻¹。丙烷转化率及丙烯选择性如表2所示。

[0101] 实施例4

[0102] 0.2135g硝酸锌和0.1018g硝酸钐溶于20ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将制备例1得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述混合溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtZnSm-silicate 1(以脱氢催化剂PtZnSm-silicate 1的总重量为基准,Pt的含量为0.43重量%,Zn的含量为1.07重量%,Sm的含量为0.79重量%,其余为载体)。

[0103] 将0.5g上述脱氢催化剂装入固定床石英反应器中,在400℃、H₂气氛下还原2h后,控制反应温度为600℃,反应压力为0.1MPa,氢气:丙烷的体积比为1:4,反应时间为172h,丙烷的质量空速为3h⁻¹。丙烷转化率及丙烯选择性如表2所示。

[0104] 实施例5

[0105] 0.2124g硝酸锌溶于20ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将制备例3得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述混合溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,得到的固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtZn-silicate 1(以脱氢催化剂PtZn-silicate1的总重量为基准,Pt的含量为0.44重量%,Zn的含量为1.10重量%,其余为载体)。

[0106] 将0.5g上述脱氢催化剂装入固定床石英反应器中,在400℃、H₂气氛下还原2h后,控制反应温度为600℃,反应压力为0.1MPa,氢气:丙烷的体积比为1:4,反应时间为100h,丙烷的质量空速为3h⁻¹。丙烷转化率及丙烯选择性如表2所示。

[0107] 对比例1

[0108] 将氯化亚锡0.1203g与0.0553g硝酸钾溶于20ml的去离子水中,与5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液混合,将4.0g γ -Al₂O₃浸渍在上述溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,得到的固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂PtSnK/ γ -Al₂O₃(以脱氢催化剂PtSnK/ γ -Al₂O₃的总重量为基准,Pt的含量为0.44重量%,Sn的含量为1.49重量%,K含量为0.51重量%,其余为载体)。

[0109] 此外,与实施例1同样地进行丙烷脱氢反应,丙烷初始转化率为39.7%,丙烯初始选择性为94.5%,反应24小时后,丙烷转化率下降到26.4%,丙烯选择性为95.4%,反应过程中丙烯选择性好,但丙烷转化率随时间不断下降,稳定性较差。

[0110] 对比例2

[0111] 5ml浓度为1.0g/100ml的氯铂酸水溶液稀释至约25ml,将制备例1得到的纳米多孔全硅分子筛4.0g浸渍在上述溶液中,在25℃下浸渍5h后,用旋转蒸发仪蒸发掉多余水分,得到的固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3h,然后置于温度为550℃的马弗炉中,焙烧6h,得到脱氢催化剂Pt-silicate 1(以脱氢催化剂Pt-silicate 1的总重量为基准,Pt的含量为0.47重量%,其余为载体)。

[0112] 此外,与实施例1同样地进行丙烷脱氢反应,丙烷初始转化率为32.7%,丙烯初始选择性为84.5%,反应15小时后,丙烷转化率下降到6.7%,丙烯选择性为79.4%,不能稳定反应。

[0113] 表2

[0114]

序号	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	催化剂稳定反应时间(h)
实施例1	40.6	90.6	220
实施例2	40.8	95.8	100
实施例3	41.3	94.9	145
实施例4	43.1	90.1	172
实施例5	39.1	90.4	90

[0115] 通过表1的结果可以看出,采用本发明提供的纳米多孔分子筛制备的脱氢催化剂,在催化丙烷脱氢制丙烯的过程中,丙烷转化率为40%以上,丙烯选择性为90%以上,催化剂可稳定反应90h以上。

[0116] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

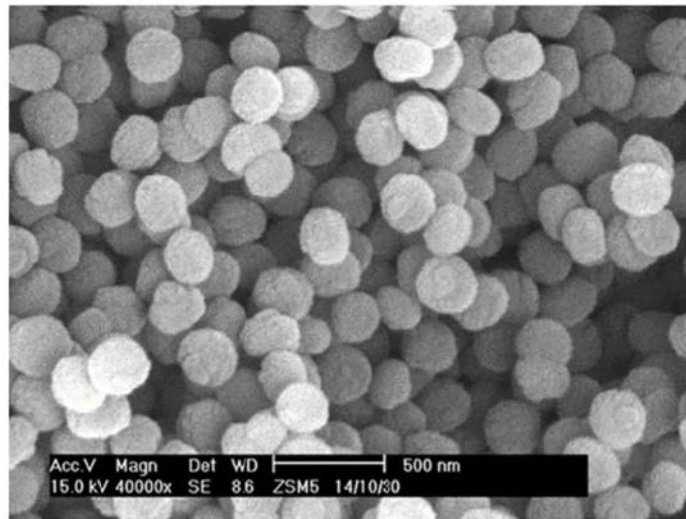


图1

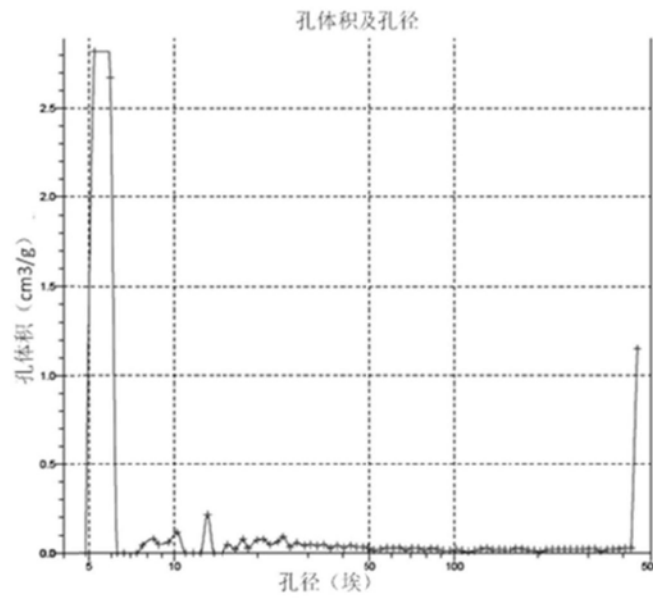


图2