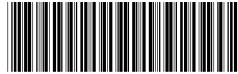


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102256702 A

(43) 申请公布日 2011.11.23

(21) 申请号 200980151134.0

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

(22) 申请日 2009.12.15

代理人 武晶晶 郑霞

(30) 优先权数据

102008062782.8 2008.12.18 DE

(51) Int. Cl.

102009056539.6 2009.12.03 DE

B01J 23/62 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B01J 35/00 (2006.01)

2011.06.17

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/008976 2009.12.15

(87) PCT申请的公布数据

W02010/069548 DE 2010.06.24

(71) 申请人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

(72) 发明人 M·I·米安

M·黑恩里兹-埃德里安 S·温泽尔

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

O·诺尔 M·施韦弗 H·盖尔克

按照条约第19条修改的权利要求书 2 页

(54) 发明名称

用于烷烃脱氢的催化剂的锡浸渍的变化形式

(57) 摘要

本发明涉及一种用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂，其包括成形主体，所述成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成，或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成，其中，这些组分作为成形主体的基础材料，所述催化剂还包括附加成分，所述附加成分含有元素周期表中第四主族的元素的氧化物，该氧化物在成形工艺期间被添加，并且其中选出铂化合物和元素周期表第四主族的元素的化合物作为催化剂表面成分。本发明还包括借助不同的方法步骤以权利要求的材料制造催化剂，以及使用根据本发明的催化剂对烷烃脱氢的方法。

1. 用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂,包括:
  - a) 成形主体,所述成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成,或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成;其中,这些组分作为成形主体的基础材料;
  - b) 附加成分,所述附加成分含有元素周期表中第四主族的元素的氧化物,该氧化物在成形工艺期间被添加;
  - c) 含有铂化合物的活性表面成分;
  - d) 附加的表面成分,其含有元素周期表第四主族的元素的化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述成形主体的大于 50% 的组分由作为氧化混合化合物的铝化锌构成。
3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述成形主体的大于 50% 的组分由氧化铝、氧化镁、氧化钙、二氧化锆或二氧化硅、或这些物质的组合构成。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述附加成分是二氧化锡,用 Cu-K<sub>α</sub> 波长的 X 射线衍射时二氧化锡具有 26.6°、33.8° 和 51.7° 的特征反射角。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述附加的表面成分含有锡。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述锡的部分在全部催化剂中的质量百分比为 0.1% 至 4.0%。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述铂的部分在全部催化剂中的质量百分比为 0.01% 至 1.0%。
8. 制造催化剂的方法,其特征在于,
  - a) 在一个或多个浸渍步骤中同时地或相继地使用活性表面成分和附加的表面成分浸渍成形主体,以及
  - b) 在其他方法步骤中将如此生产出的所述成形主体制成所述催化剂。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,二氧化锡和来自氧化铝、氧化钙、二氧化锆、二氧化硅或氧化镁的材料组中的一种或多种材料一起应用,并且所述成形主体的制造通过磨碎固体原料、混合和煅烧来实现。
10. 根据权利要求 8 至 9 中任一项所述的方法,其特征在于,应用水溶性锡盐和铝、锌、钙或镁的水溶金属盐中的一种或多种,并且所述成形主体的制造通过与去离子水混合、中和步骤、沉淀、干燥和煅烧来实现。
11. 烷烃脱氢的方法,其特征在于,烷烃或者待脱氢的烃与准惰性气体混合并被引导通过反应器以便脱氢,所述反应器用根据权利要求 1 至 10 中任一项的根据本发明的催化剂装料。
12. 根据权利要求 11 所述的烷烃脱氢的方法,其特征在于,烷烃与水蒸气混合并被引导通过反应器以便脱氢,所述反应器用根据本发明的所述催化剂装料,并且所生成的气体混合物由剩余的烷烃、烯烃、氢气和水蒸气构成,所生成的气体混合物在脱氢步骤之后被引导入另一个反应器,该反应器同样用根据本发明的所述催化剂装料,其中,在所述混合物中所含的氢气被氧化。

## 用于烷烃脱氢的催化剂的锡浸渍的变化形式

[0001] 本发明涉及一种催化剂、该催化剂的制造、和使用该催化剂进行烷烃或者烃(Kohlenwasserstoff)的烷基取代基的脱氢的方法。

[0002] 烃的脱氢通常在反应器中进行，其中装有一个具有适当催化剂的固定装置(Haltevorrichtung)，并且待反应的烃的气体混合物相对催化剂环流。为了实现尽可能有效的转化，催化剂要如下设计，即它为环流的气态混合物提供尽可能大的表面积。

[0003] 催化剂例如是圆柱体形、球形、泡沫或任何其他合适形状的成形主体(Formkörper)。在成形主体中，还能够含有用于烃脱氢的催化物质。为实现催化剂的高活性，在成形主体表面上通过不同方法还附带有附加的催化物质。

[0004] 催化剂通常通过不同方法制造。首先制造成形主体，其中，所选固体物质在磨碎、混合后经过成形工艺，例如烧结、成丸、制片、成粒或挤出。取决于成形方法，还能够使用其他工艺步骤(Prozessschritte)，如干燥、煅烧。含有催化材料的溶液能够例如通过浸渍涂抹在成形主体上，这一工艺步骤能够根据需要反复实施。在浸渍步骤后通常还接着其他步骤，如可能的干燥、煅烧、清洗和再一次干燥。

[0005] 专利文献EP 0559 509 B1中描述了脂肪族饱和烃脱氢的方法，其中使用了脱氢催化剂，该催化剂含有至少一种元素周期表中第二主族、第二副族、第三主族、第三副族、第四主族和第四副族的元素的氧化物，至少一种铂族的贵金属，至少一种第七副族或第四主族的额外金属元素，以及至少一种碱金属或碱土金属。此外，催化剂也含有卤代化合物和硫。在该脱氢方法中，脱氢反应的流出物被干燥，然后导入分离器，其中，未转化烃的液相与产物混合，以便得到富含氢气的气相。

[0006] US 5,151,401 A中描述了催化剂的生产，该催化剂由铝化锌组成，并用由铂化合物组成的催化活性材料浸渍。合适的铂化合物例如是氯化铂(II)、氯化铂(IV)、六水合六氯铂(IV)酸或六氯铂酸铵。优选的是六水合六氯铂(IV)酸。因为催化剂在浸渍和煅烧之后含有氯离子，所以浸渍步骤接有清洗过程。不希望在催化剂上有氯离子，因其腐蚀性在反应的同时能够损坏设备部件。去离子水作为清洗液来使用。为了提高坚固性，载体用氧化钙、石墨、硬脂酸或聚乙烯加固。

[0007] 催化剂拥有如下属性，即降低参与化学反应的反应物的活化能，并因此加速该化学反应。然而在实践中，催化剂通过副反应在消耗一段时间后随即无效，这当然会导致反应转化率的降低。在烷烃催化脱氢的时候，在一定反应时间后会出现甲烷、乙烷、二氧化碳和其他一些不希望得到的副产物，这些副产物必须从产物流中通过成本高昂的过程重新分离掉。另一种副产物是催化剂上生成的焦炭(Koksbildung)，它对催化剂的活性产生非常消极的影响。因此，在现有技术中采取很多方式以提高催化剂的选择性，并由此尽可能降低副产物的生成，或者延长催化剂寿命。

[0008] 例如在De Miguel发表于Catalysis Today 133–135(2008) 28–34中的文章“Use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> as a support of Pt for selektive dehydrogenation of light paraffins”描述了使用氧化铝–二氧化锡(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub>)作为基体的催化剂，通过从含水氯化锡(SnCl<sub>2</sub>)溶液中析出以加入作为表面成分的锡。通过氧化，表面成分转化为金属氧化

物。在之后的浸渍步骤中，附加的锡作为表面金属同时与铂一起涂抹，其中，金属锡的重量不大于总重的 5%。

[0009] 元素周期表第四主族的元素的氧化化合物的加入起到延长催化剂工作时间的作用。这项作用在现有技术中已经提到。在 GB 1346856A 中公开了在水蒸气存在的情况下烷烃脱氢的方法。待脱氢的烷烃通过催化剂引导，该催化剂涂在由铝化锌和二氧化锡组成的载体上，并用元素周期表中第八副族的金属化合物浸湿。例如，金属镍、铂、钌、铑、钯、锇或它们的混合物。此外，催化剂能够为了进行活化而具有碱金属、碱土金属、或者锗化合物或锡化合物中的化合物。但没有描写在催化剂中含有的锡化合物的证据。

[0010] 本发明的任务在于，制造一种具有更高选择性和更长工作时间的有效催化剂，以及相比于至今为止的现有技术提供了一种副产物更少且产物选择性更高的、使用了该催化剂的烷烃脱氢的方法。

[0011] 该任务将如此完成，即用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂包括

[0012] a) 成形主体，所述成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成，或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成，其中，这些组分作为成形主体的基础材料；

[0013] b) 附加成分，所述附加成分含有元素周期表中第四主族的元素的氧化物，该氧化物在成形工艺期间被添加；

[0014] c) 活化表面成分，该成分含有铂化合物；

[0015] d) 附加的表面成分，该成分含有元素周期表中第四主族元素的化合物。

[0016] 特别地，要求保护用于实施催化烷烃脱氢的催化剂，其中，催化剂基于成形主体。该成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成，或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成。化合物的混合物作为成形主体的基础材料。基础材料的含量能够构成催化剂组分的 90% 以上。从元素周期表中第四主族的元素的氧化物中选取的附加成分，其具有占催化剂的 0.1% -4% 的微少含量，所述附加成分在成形工艺进行的同时被添加。由铂化合物构成的、附加的、起催化作用的材料以及元素周期表中第四主族的元素的化合物作为表面成分，根据本发明的催化剂将更加完善。

[0017] 用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂，其优选的成形主体基础材料是具有氧化铝的氧化锌（铝化锌）。该化合物能够例如通过氧化锌和氧化铝在高温锅炉内的烧结过程来制造，其中该化合物形成大于 50% 的、占大多数的催化剂混合组分。化合物铝化锌还能够例如通过锌盐溶液与铝盐溶液的含水或含酒精的混合物的沉淀反应制造。成形主体也是合适的，它与氧化铝、氧化钙、氧化锌、二氧化锆、二氧化镁或二氧化硅构成主要组分。成形主体材料还能够由上述列表中选出的材料的混合相构成。当然上述权利要求范围之内的材料的组合能够还应用为成形主体材料。

[0018] 由元素周期表中第四主族的元素的氧化物作为附加成分，优选为二氧化锡。虽然在成形主体中附加成分具有很小的浓度，然而用 Cu-K<sub>α</sub> 波长的 X 射线衍射时，能够明显探测到 26.6°、33.8° 和 51.7° 的特征反射角。通过与基础成分组合在一起的附加成分，二氧化锌均匀分布在整个成形主体上。

[0019] 成形主体上起催化作用的表面成分额外提高了工作中的催化剂的寿命，其中，一方面铂化合物优选地有 0.01 至 0.1 质量百分比的铂，另一方面，以元素周期表第四主族的

元素的化合物形式的锌优选地有 0.1 至 4.0 的质量百分比。关于附加的表面成分还可能涉及到锗。

[0020] 为了烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂的生产,要求保护一种方法,其中,在一个或多个浸渍步骤中将催化剂的成形主体同时地或相继地与权利要求的活性表面成分和附加的表面成分浸渍,并且在其他方法步骤中将如此生产出的成形主体制造成催化剂。

[0021] 首先,将由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物,或由这些氧化物形成的氧化混合化合物组成的成形主体的主要组分的固态原料,和由含量较低的,即元素周期表中第四主族的元素的氧化物组成的附加成分磨碎,使用粘合剂混合,并且在成形工艺中制造成成形主体。对此,恰当的成形工艺例如是烧结、成丸、制片、成粒或挤出工艺,此外,较理想的成形主体形状要依据催化剂和 / 或反应器的固定装置来选择。

[0022] 在成形工艺之后,必要时成形主体必须被煅烧或干燥。之后,借助浸渍、沉淀或饱和的方式,活性催化表面成分和附加的催化表面成分例如以水性溶液中盐的形式,被同时地或者相继地涂抹在成形主体上。必要时,该方法步骤还能反复进行。

[0023] 在生产催化剂的方法的有益设计方案中,优先用于成形主体的是氧化化合物。在这里是二氧化锡,和来自氧化铝、氧化钙、二氧化锆、氧化锌、二氧化硅、氧化镁或其他合适材料的材料组中的一种或多种材料。氧化化合物的固态材料被粉碎,用粘合剂混合并经过成形工艺。用于成形主体的其他合适变化还有水溶性锡盐,和铝、锌、钙或镁的水溶金属盐中的一种或多种。必要时,含水或含酒精的溶液与去离子水混合、中和并沉淀。沉淀之后,如此所得的材料被过滤、干燥并通过合适的成形工艺加工成希望的成形主体。较合适的成形工艺典型的是制片或挤出。成形工艺的类型将交由专业人士安排。目标通常是得到具有足够大多孔性的耐磨成形主体。

[0024] 对催化剂更理想的是,其成形主体继续用催化活性材料处理。尤其适合浸渍的铂化合物是六水合六氯铂(IV)酸或是它的盐。当然还能应用其他可溶铂化合物,例如卤化铂(II)、卤化铂(IV)。为了和附加的表面成分以及元素周期表第四主族的元素的化合物浸渍,还倾向采用水溶性锡化合物,例如氯化锡或硝酸锡。为了浸渍,既能够应用含水性的又能够应用含乙醇的或含甲醇的有表面成分的溶液。用给定的、在溶液中的表面成分浸渍成形主体能够相继地或同时地实现。

[0025] 典型地,通过含具有催化作用的物质的溶液喷涂或浸湿成形主体来实现浸渍。原则上,其他方法也同样适用于作为浸渍法,其保证了待浸渍材料在成形主体上的均匀分布。

[0026] 浸渍之后,成形主体根据需要经过随后的方法步骤,即煅烧、清洗和 / 或干燥。一些方法步骤还能够反复进行。之后就制造完成所希望的催化剂。

[0027] 同样要求保护了一种用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的方法,其中,烷烃或者待脱氢的烃与准惰性气体混合并被引导通过反应器以便脱氢,所述反应器用根据本发明的催化剂装料。由此能够应用通常的烷烃脱氢的边界条件 (Rahmenbedingung)。

[0028] 在一个优选的实施方式中,烷烃脱氢在 480°C 至 820°C 的温度下进行。反应中得到所希望的烯烃和氢气,其中烯烃被从中导出,并且未转化的烷烃和水蒸气再次引导通过反应器。该反应步骤优选地在绝热或在外界供热的变温 (allotherm) 条件下进行。但在原则上,每个方法和 / 或每个能够实施此类脱氢反应的设备均适用。例如水蒸气、二氧化碳或氮

气均适用作为准惰性气体。在一些方法中还常见的是,为抑制焦化而添加氢气。

[0029] 当进行使用根据本发明制造的催化剂的方法时,依赖于所进行的反应,人们将得到更高的转化率以及因此得到更高的反应率。特别是得到了更好的选择性,这将会降低副产物的生成。因此所需催化剂的量也较少。根据本发明的催化剂有着被明显延长的寿命。这也导致了整个方法的运行成本降低。

[0030] 还有一种可能,即将烷烃脱氢的方法步骤与之后的氢气燃烧的方法步骤组合在一起,并应用根据本发明的催化剂。如此一来,一方面氢气打破了反应平衡,并将反应向希望的方向推进,另一方面,会因此生成热量,这样所述气体在没有其他加热的情况下能够重新被引导通过脱氢反应器,以使未转化的烷烃能够反应。这个方法步骤优选地在 480°C 至 820°C 的温度下进行。

[0031] 在使用根据本发明的催化剂的方法的另一个设计方案中,氢气在 480°C 至 820°C 的温度下氧化。因为氢气燃烧放热,在这一方法步骤中产生的热量能够被随后的吸热(endotherme) 脱氢所利用。

[0032] 丙烷、正丁烷或异丁烷经常作为原料来使用,以便从中制造丙烯或正丁烯或异丁烯。还会考虑乙基苯或简单的烯烃如正丁烯来作为待脱氢的化合物。在这样的情况下将得到苯乙烯或 1,3-丁二烯。最后例如更大的烷烃也能够通过根据本发明的方法来脱氢。全部所述的烷烃均能够用根据本发明的催化剂和方法很好地脱氢。

[0033] 由于少量但始终存在的焦化,尽管如此催化剂必须在均匀的距离上再生。这通常通过传送含氧气的气体实现,其中,含有烃的覆盖物在催化剂上燃烧。

[0034] 之后,本发明根据实施例借助附图得以阐释。其中涉及到根据 WO2006050957 A1 中所教导的方法进行的丙烷脱氢。所有使用到的催化剂都用铂含量为 0.6% 的溶液浸渍。丙烷的转化率以及丙烯的选择性都显示在图中。四种不同催化剂相互比较,每两种催化剂都基于相同的成形主体来比较,而成形主体仅在其锡含量上有所不同。

[0035] 第一成形主体含 0.95% 锡,其显示了变化形式 (1) 和变化形式 (2) 的基础。变化形式 (1) 不含被额外浸渍的锡,变化形式 (2) 含 0.48% 锡,其与铂一起涂抹。变化形式 (2) 相比于变化形式 (1) 具有更好的选择性。第二成形主体不含锡,其构成变化形式 (3) 和变化形式 (4) 的基础。变化形式 (3) 浸渍的锡含量为 0.95%,这个含量与变化形式 (1) 的锡含量相符,与之相比在相同的转化率下同样显示出明显提高的选择性,但其还是在变化形式 (2) 的选择性之下。当仅通过浸渍涂抹的锡含量(如变化形式 (4)) 提高时,这样相比于变化形式 (2) 和变化形式 (3) 得到较低的选择性。只有当成形主体具有二氧化锡并且成形主体额外用铂和锡浸渍过时,能够由此达到最大的选择性。

[0036] 由图 1 可知,在成形主体中含 0.95% 的锡并通过含锡溶液浸渍涂抹了额外 0.48% 的锡的催化剂相比于成形主体中仅有锡或仅含有通过浸渍涂抹的锡的催化剂具有明显更高的丙烯选择性。借助上述例子,根据本发明由含锡的成形主体与锡溶液浸渍组合构成的催化剂,其相互作用在烃的脱氢中最好地得以展示。

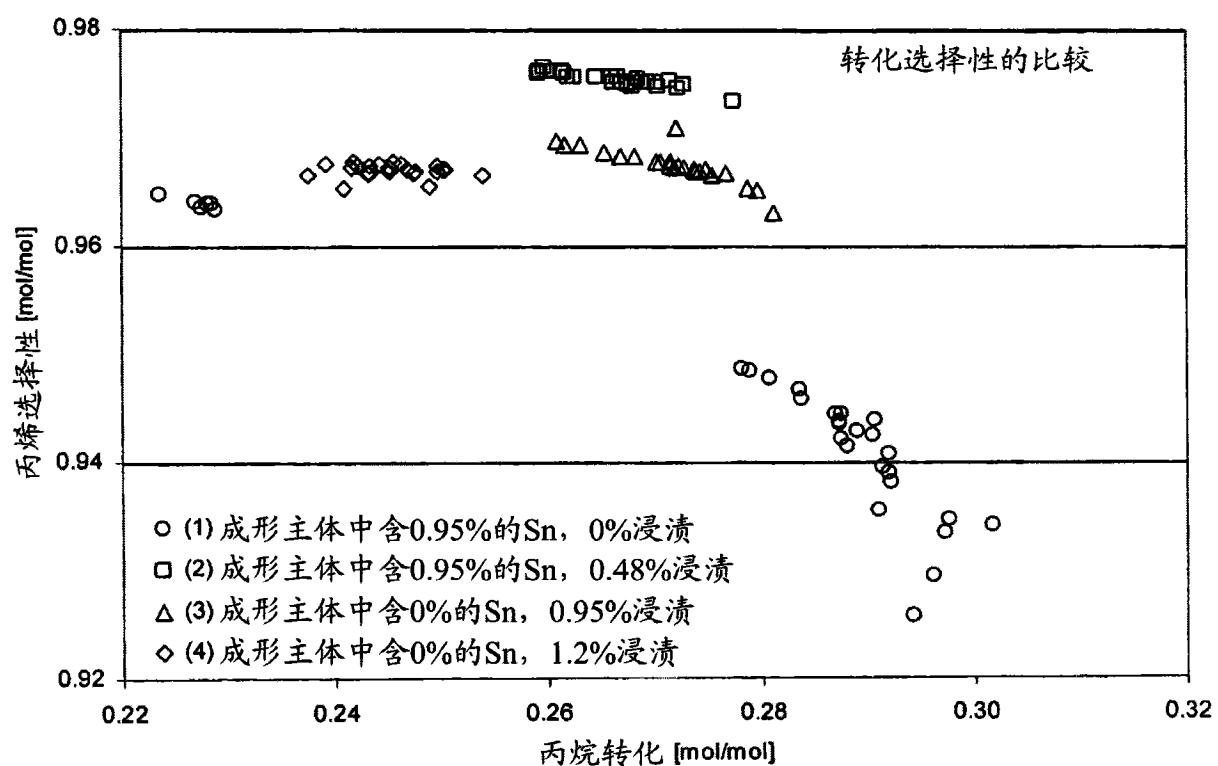


图 1

1. 用于烷烃或烃的烷基取代基的脱氢的催化剂,包括:

a) 成形主体,所述成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成,或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成;其中,这些组分作为成形主体的基础材料;

b) 附加成分,所述附加成分含有元素周期表中第四主族的元素的氧化物,该氧化物在成形工艺期间被添加;

c) 含有铂化合物的活性表面成分;

d) 附加的表面成分,其含有元素周期表第四主族的元素的化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述成形主体的大于 50% 的组分由作为氧化混合化合物的铝化锌构成。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述成形主体的大于 50% 的组分由氧化铝、氧化镁、氧化钙、二氧化锆或二氧化硅、或这些物质的组合构成。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述附加成分是二氧化锡,用 Cu-K<sub>α</sub> 波长的 X 射线衍射时二氧化锡具有 26.6°、33.8° 和 51.7° 的特征反射角。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述附加的表面成分含有锡。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述锡的部分在全部催化剂中的质量百分比为 0.1% 至 4.0%。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述铂的部分在全部催化剂中的质量百分比为 0.01% 至 1.0%。

8. 制造催化剂的方法,所述催化剂由以下部分构成

成形主体,所述成形主体由至少一种或多种元素周期表中第二至第四主族或副族的元素的氧化物组成,或者由这些氧化物组成的氧化混合化合物组成,并且这些作为成形主体的基础材料的组分经过成形工艺,

附加成分,所述附加成分含有元素周期表中第四主族的元素的氧化物,该氧化物在成形工艺期间被添加,

所述方法的特征在于,

a) 在所述成形工艺之后,在一个或多个浸渍步骤中同时地或相继地使用活性表面成分和附加的表面成分浸渍成形主体,以及

b) 在其他方法步骤中将如此生产出的所述成形主体制成所述催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,制成所述催化剂的方法步骤包括浸渍、干燥、沉淀、清洗和煅烧。

10. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,二氧化锡和来自氧化铝、氧化钙、二氧化锆、二氧化硅或氧化镁的材料组中的一种或多种材料一起应用,并且所述成形主体的制造通过磨碎固体原料、混合和煅烧来实现。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,应用水溶性锡盐和铝、锌、钙或镁的水溶金属盐中的一种或多种,并且所述成形主体的制造通过与去离子水混合、中和步骤、沉淀、干燥和煅烧来实现。

12. 根据权利要求 8 至 11 中任一项所述的方法,其特征在于,所述成形工艺涉及到烧结

过程、成粒过程、制片过程、挤出过程或网状化过程。

13. 烷烃脱氢的方法,其特征在于,烷烃或者待脱氢的烃与准惰性气体混合并被引导通过反应器以便脱氢,所述反应器用根据权利要求1至12中任一项的根据本发明的催化剂装料。

14. 根据权利要求13所述的烷烃脱氢的方法,其特征在于,烷烃与水蒸气混合并被引导通过反应器以便脱氢,所述反应器用根据本发明的所述催化剂装料,并且所生成的气体混合物由剩余的烷烃、烯烃、氢气和水蒸气构成,所生成的气体混合物在脱氢步骤之后被引导入另一个反应器,该反应器同样用根据本发明的所述催化剂装料,其中,在所述混合物中所含的氢气被氧化。