

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96117222.3

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1073464C

[22] 申请日 1996. 12. 19

[21] 申请号 96117222.3

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 沈俭一 屠迈 陈懿

[56] 参考文献

CN1033949A	1989. 7. 19	B01J27/08
CN1055303A	1991. 1. 16	B01J23/62
CN1069493A	1993. 3. 3	C07C2/78
CN1103010A	1995. 5. 31	B01J23/89
EP0332289	1989. 9. 13	C07C5/48
US4931419	1990. 6. 5	B01J23/10
WO9613475	1996. 5. 9	C07C5/48

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 黄嘉栋

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 低碳烷烃脱氢催化剂及其制法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于低碳烷烃催化脱氢的担载型铂—锡催化剂 PtSn/MgAl(O), 其载体为 MgAl(O) 复合氧化物, Mg 与 Al 的摩尔比为 2: 1 ~ 15: 1, Rt 为载体 MgAl(O) 重量的 0.2 至 1.2%, Rt 与 Sn 的摩尔比为 0.5 : 1 - 1.5: 1, 并提供了该催化剂的制法。它对于异丁烷脱氢反应有较高的异丁烯选择性(97—98%), 有较强的抗失活能力。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种用于低碳烷烃催化脱氢的担载型铂-锡催化剂,其特征是载体为 MgAl(O)复合氧化物, Mg 与 Al 的摩尔比为 2:1 至 15:1, Pt 为载体 MgAl(O)重量的 0.2 至 1.2%, Pt 与 Sn 的摩尔比为 0.5:1 至 1.5:1 的担载型铂-锡催化剂 PtSn/MgAl(O)。

2. 根据权利要求 1 所述的担载型铂-锡催化剂的制法,其特征是在含有计量的硝酸镁和硝酸铝的溶液中加入氨和碳酸铵的混和溶液,得到沉淀,沉淀经洗涤除去硝酸根离子后,烘干, 650 至 1000 °C 焙烧,得到 MgAl(O)复合氧化物;用等量浸渍法将计量的锡负载到上述 MgAl(O)载体上,烘干,在 450 至 550 °C 水蒸气脱氯,在 650 至 1000 °C 焙烧得到 Sn/MgAl(O),再用等量浸渍法将计量的铂负载到 Sn/MgAl(O)上,烘干,450 至 550 °C 水蒸气脱氯,在 650 至 1000 °C 焙烧,即得到担载型铂-锡催化剂 PtSn/MgAlO。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂制法,其特征是在硝酸镁和硝酸铝溶液中, Mg 与 Al 的摩尔比为 2:1 至 15:1。

4. 根据权利要求 2 所述的催化剂制法,其特征是在氨和碳酸铵混和溶液中氨的用量按下式计算:

$$n_{\text{氨水}} = 1.1 \times (2n_{\text{硝酸镁}} + 3n_{\text{硝酸铝}}),$$

$$\text{碳酸铵的用量为: } n_{\text{碳酸铵}} = 0.5n_{\text{硝酸铝}},$$

其中, n 为摩尔数。

5. 根据权利要求 2 所述的催化剂制法,其特征是用四氯化锡溶液将锡负载到 MgAl(O)载体上。

6. 根据权利要求 2 所述的催化剂制法,其特征是用 H_2PtCl_6 或 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ 将铂负载到 Sn/MgAl(O)上。

说明书

低碳烷烃脱氢催化剂及其制法

本发明涉及低碳烷烃催化脱氢的催化剂。

液化石油气(主要成分:丙烷、丁烷、异丁烷等)的转化对有效利用石油资源具有十分重要的意义,尤其是异丁烷催化脱氢的产物异丁烯是生产甲基叔丁基醚的主要原料。甲基叔丁基醚是生产高辛烷值无铅汽油的添加剂,近年来国内外市场需求日益扩大。有关低碳烷烃(C₃₋₄)催化脱氢的研究已有大量的报道,[见 U.S. Pat 5,220,091(1993); 4,393,259(1983); 4,381,418(1983); J. Catal., 158, 1-12(1996); 燃料化学学报, 22(5), 22-26(1993)]。低碳烷烃的催化脱氢反应一般使用担载型铂-锡催化剂,反应温度在 550-670 °C 范围内,催化剂载体可以是 Al₂O₃、ZnAl₂O₄、CaAl₂O₄等。然而,使用前述载体的担载型铂-锡催化剂用于低碳烷烃(C₃₋₄)催化脱氢反应,烯烃的选择性较差、催化剂的寿命较短。

本发明的目的在于提供一种用于低碳烷烃(C₃₋₄)的催化脱氢反应,有较好的目标烯烃选择性和催化剂寿命较长的担载型铂-锡催化剂。

本发明的技术方案是:

一种用于低碳烷烃脱氢的担载型铂-锡催化剂,其载体为 MgAl(O)复合氧化物, Mg 与 Al 的摩尔比为 2:1 至 15:1, Pt 为载体 MgAl(O)重量的 0.2 至 1.2 %, Pt 与 Sn 的摩尔比为 0.5:1 至 1.5:1 的担载型铂-锡催化剂 PtSn/MgAl(O)。

本发明的担载型铂-锡催化剂的制法,是在含有计量的硝酸镁和硝酸铝的溶液中加入氨和碳酸铵的混和溶液,得到沉淀,沉淀经洗涤除去硝酸根离子后,烘干, 650 至 1000 °C 焙烧,得到 MgAl(O)复合氧化物;用等量浸渍法将计量的锡负载到上述 MgAl(O)载体上,烘干,在 450 至 550 °C 水蒸气脱氯,在 650 至 1000 °C 焙烧得到 Sn/MgAl(O),再用等量浸渍法将计量的铂负载到 Sn/MgAl(O)上,烘干, 450 至 550 °C 水蒸气脱氯,在 650 至 1000 °C 焙烧,即得到担载型铂-锡催化剂 PtSn/MgAlO。

上述的催化剂制法,在计量的硝酸镁和硝酸铝溶液中,金属离子总浓度为 1 至 2 摩尔/升, Mg 与 Al 的摩尔比为 2:1 至 15:1。

上述的催化剂制法,氨和碳酸铵混和溶液中氨的用量按下式计算:

$$n_{\text{氨水}} = 1.1 \times (2n_{\text{硝酸镁}} + 3n_{\text{硝酸铝}}),$$

$$\text{碳酸铵的用量为: } n_{\text{碳酸铵}} = 0.5n_{\text{硝酸铝}},$$

其中, n 为摩尔数。将计量的氨水和碳酸铵配成与硝酸镁和硝酸铝混合溶液等体积的溶液。

上述的催化剂制法，用等量浸渍法将计量的锡负载到 MgAl(O)载体上，所用的锡化合物是四氯化锡溶液。

上述的催化剂制法，用等量浸渍法将计量的铂负载到 Sn/MgAl(O)上。所用的铂化合物是 H₂PtCl₆ 或 Pt(NH₃)₂Cl₄ 溶液。

用本发明的担载型铂-锡催化剂进行低碳烷烃(C₄ 烷烃)的脱氢反应，其异丁烯的选择性达 97-98 %，并且催化剂的寿命较长。

以下通过实施例进一步说明本发明。

实施例：称取 1.5 摩尔硝酸镁和 0.5 摩尔硝酸铝，溶于 2 升水中，得硝酸镁和硝酸铝的混合溶液，将含 5 摩尔氨和 0.25 摩尔碳酸铵的 2 升水溶液加入上述硝酸镁和硝酸铝的混合溶液中沉淀出水滑石，洗涤除去硝酸根离子，120 °C 烘干，700 °C 焙烧，即得到 MgAl(O) 载体 60 克。采用等量浸渍法将 0.3 克 SnCl₄ 负载到上述 MgAl(O)载体上，经 100 °C 烘干，480 °C 下水蒸气脱氯，700 °C 焙烧得到 Sn/MgAl(O)，再用等量浸渍法将 0.47 克 H₂PtCl₆ 负载到 Sn/MgAl(O)上，经 100 °C 烘干，480 °C 下水蒸气脱氯，然后在 700 °C 焙烧，筛取 20-40 目的颗粒状 PtSn/MgAl(O)催化剂，该催化剂的 Pt/MgAl(O)重量比为 0.375 %，Pt:Sn 摩尔比为 1:1。用该催化剂进行异丁烷脱氢的活性测定。

异丁烷脱氢的活性测定：反应的温度：610 °C(反应前催化剂在 480 °C 还原 1 小时)；反应物：混合 C₄ 烷烃(异丁烷 81.4 %，正丁烷 18.6 %)；烷烃空速：1800 h⁻¹；常压脱氢，氢烃体积比为 1:1。反应结果见表 1。表 1 中 *催化剂 1* 为上述本发明的催化剂 PtSn/MgAl(O)，*催化剂 2* 为参比的催化剂 PtSn/Al₂O₃，其 Pt/Al₂O₃ 的重量比为 0.375 %，Pt:Sn 的摩尔比为 0.2:1。所有预处理和反应条件均同上。

表 1 异丁烷催化脱氢反应催化剂性能的比较

反应时间(小时)		0	1	2	3	4	5
催化剂 1	异丁烯的选择性 (mol%)	97.37	98.04	97.52	97.99	98.01	97.93
	异丁烷的转化率 (mol%)	58.99	55.28	51.47	51.06	48.97	46.52
	异丁烯的收率 (mol%)	57.44	54.19	50.19	50.04	48.00	45.56
催化剂 2	异丁烯的选择性 (mol%)	94.80	95.30	95.36	95.01	95.12	94.02
	异丁烷的转化率 (mol%)	68.16	61.14	55.19	51.66	43.20	39.29
	异丁烯的收率 (mol%)	64.62	58.27	52.63	49.09	41.10	36.95

从表中可以看出，*催化剂 1* 异丁烯的选择性达 97-98 %，高于参比 *催化剂 2* 的异丁烯选择性(94-95 %)；反应 5 小时后，*催化剂 1* 以异丁烷转化率和异丁烯收率计的活性明显高于参比 *催化剂 2*，说明本发明的催化剂有较强的抗失活能力。