

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910091226.6

[51] Int. Cl.

B01J 23/62 (2006.01)

B01J 23/26 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/60 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月13日

[11] 公开号 CN 101623633A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/10 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

B01J 23/96 (2006.01)

B01J 23/92 (2006.01)

[22] 申请日 2009.8.17

[21] 申请号 200910091226.6

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室

[72] 发明人 魏 飞 山 尼 汤效平 王 垚
陈元君 褚 玥

[74] 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

代理人 邸更岩

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法和应用,属于基本有机化工原料制备技术领域。该催化剂以硅磷酸铝分子筛为载体,以 VIII 族或 VIB 族元素为活性组分,以 IVA 族元素为助剂,采用浸渍的方法进行制备。在低碳烷烃脱氢制烯烃的过程中,催化剂首先采用氢气还原,然后参与反应,最后进行催化剂再生。与已有低碳烷烃催化脱氢制烯烃催化剂相比,本发明所提供的催化剂具有小孔择形作用、适中的酸性,使低碳烷烃脱氢制烯烃过程的低碳烯烃选择性高达 90% 以上。催化剂制备方法简单;反应再生工艺流程选择余地大,反应器可以采用为固定床、流化床或移动床,催化剂再生可以采用器内再生或器外再生。

1. 一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂，其特征在于：该催化剂以硅磷酸铝分子筛为载体，以 VIII 族或 VIB 族元素为活性组分，以 IVA 族元素为助剂，所述活性组分占催化剂的重量百分比为 0.001~20%，助剂占催化剂的重量百分比为 0.001~20%；所述的低碳烷烃包括丙烷、丁烷和戊烷。

2. 如权利要求 1 所述的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂，其特征在于：所述的硅磷酸铝分子筛采用 SAPO-34 或 SAPO-5 分子筛，其中的 Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔比为 1~6；P 与 Si 的摩尔比为 0~0.1。

3. 如权利要求 1 所述的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂，其特征在于：所述 VIII 族元素采用 Pt、Pd 或 Ni，其占催化剂的重量百分比为 0.001~10%。

4. 如权利要求 1 所述的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂，其特征在于：所述的 VIB 族元素采用 Cr、Mo 或 W，其占催化剂的重量百分比为 0.001~20%。

5. 如权利要求 1 所述的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂，其特征在于：所述的 IVA 族元素采用 Ge、Sn 或 Pb，其占催化剂的重量百分比为 0.001~20%。

6. 一种如权利要求 1 所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法，其特征在于该方法按如下步骤进行：

1) 将硅磷酸铝分子筛首先加入助剂的可溶盐溶液中，助剂浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

2) 将步骤 1) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧，干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时；

3) 将步骤 2) 焙烧后的硅磷酸铝分子筛再放入到活性组分的盐溶液中，活性组分的浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

4) 将步骤 3) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧即制得相应的催化剂，其中干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时，得到所述的催化剂。

7. 一种如权利要求 1 所述的用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法，其特征在于该方法按如下步骤进行：

1) 将硅磷酸铝分子筛加入助剂和活性组分的可溶盐的混合溶液中，助剂浓度为 0.01~3 摩尔/升，活性组分的浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

2) 将步骤 1) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧，干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时；即得到所述的催化剂。

8. 如权利要求 1 所述催化剂在低碳烷烃脱氢制烯烃中的应用，其特征在于所涉及的工艺

步骤如下：

- 1) 催化剂还原：首先将催化剂在氢气气氛中还原活化，还原温度为 300~700℃，还原时间为 1~20 小时；
- 2) 催化脱氢反应：以低碳烷烃为原料，或以低碳烷烃和氢气为原料在反应器中进行催化脱氢反应，反应器为固定床、流化床或移动床，反应温度为 300~700℃，重量空速为 0.1~100 hr⁻¹，反应压力为 0.01~4MPa，原料中氢气与低碳烷烃的摩尔比为 0.001~10；
- 3) 催化剂再生：反应后的催化剂需要进行烧炭再生，采用原位再生或器外再生，再生温度为 400~700℃，再生压力为 0.05~0.5Mpa，再生时间为 1-20 小时，再生气氛为氧气、空气、水蒸气或二氧化碳。

用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法和应用，属于基本有机化工原料制备技术领域。

背景技术

丙烯是一种重要的有机化工原料，广泛应用于聚丙烯、聚丙烯腈等高分子材料及丁醇、辛醇、环氧丙烷、异丙醇、丙烯酸等产品的制备。与其他化学品不同，丙烯目前的生产一般以石脑油蒸汽裂解制乙烯工艺和催化裂化工艺联产或副产为主，自 90 年代以来我国对丙烯需求的增长速度已经超过乙烯，原有丙烯来源已经不能满足需求。在催化裂化、石脑油蒸汽裂解、MTO/MTP 等工艺过程会副产大量的低碳烷烃，因此如何将低碳烷烃转化为市场所需的丙烯成为研究的热点。低碳烷烃向丙烯的转化研究已经相对成熟，目前的难点是如何将低碳烷烃先高需选择性的转化为低碳烯烃，也取得了一些进展。低碳烷烃脱氢尤其是丙烷脱氢技术已经成为继蒸汽裂解制乙烯的联产、炼油厂催化裂化装置精炼副产之后第三位的丙烯来源。低碳烷烃脱氢工艺可分为氧化脱氢和非氧化脱氢即直接脱氢两种类型。氧化脱氢过程放热量高、高转化率下目的产物选择性低，并且操作过程具有危险性，因此非氧化的直接脱氢过程受到越来越多的关注。目前所开发的相关工艺包括 UOP 公司的 Oleflex 工艺、Air Product & Chemical 公司的 Catofin 工艺、Phillips 公司的 Star 工艺、Snamprogetti SPA 公司的 FBD-4 和德国 Linde 公司的 Linde 工艺等；已经有约十套工业化的低碳烷烃脱氢制烯烃，尤其是丙烯的技术，国内尚没有工业化的生产装置。

以铂元素为主活性组分的催化剂是低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂中重要的一类，利用先进的技术添加各种助剂，并使用氧化铝或者硅铝酸盐等做载体制备而成，其生产方法也在相关专利中公开，如 U.S. Pat. 5,132,484; 3,488,402; 2,374,404 和 WO/2005/040075 中所述。上述催化剂使用一种或多种助剂来进一步修饰，达到控制脱氢反应过程的催化行为，如 US Pat. 2814599 和 US Pat. 3679773-A 中所示，最经常使用的助剂是从元素周期表的第 IIIA, IVA, VIB 和 VIII 中挑选的。碱金属和碱土金属，例如 Na, Ca, K 等也经常被作为第二助剂用来中和载体中的酸性，如 US Pat. 5,146,034 和 3,899,544 中所示。近年来，ZSM-5 被用作为载体以代替氧化铝，如 U.S. Pat. 5416052; 5146034; 0110630 A1; 3,442,794 和 4,489,216 和 CN 200610086006.0 中所示。分子筛，特别是 ZSM-5 被使用的主要原因是其无腐蚀问题，以及本身就具有的高丙烷转化率，并因其大的表面积可以降低积炭，如 U.S. Pat. ,507,931; 3,551,353; 3,932,554; 4,400,576; 4,935,578 和 5,132,479 中所述。

虽然低碳烷烃催化脱氢制烯烃技术取得了很大进展，但上述工艺的缺点均为高转化率下

烯烃选择性不高,如丙烷催化脱氢过程中,当丙烷转化率为30%时,丙烯选择性仅为40%左右。SAPO-34是一种小孔硅磷酸铝分子筛,其小孔择形作用、适中的酸性、高的水热稳定性使其成为甲醇制烯烃的重要催化剂,被广泛地研究。近年来,人们发现该催化剂也可进行烃类相互转化,由于其择形作用和合适的酸性,而使低碳烯烃的选择性大幅度提高,但这种分子筛作为低碳烷烃催化脱氢制烯烃的载体还未见报道。

发明内容

本发明的第一个目的是提供一种可以显著提高烯烃选择性的用于低碳烷烃催化脱氢制烯烃的催化剂。

本发明的另一目的是提供一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂的制备方法。

本发明的又一目的是提供所述催化剂在低碳烷烃脱氢制烯烃中的应用方法。

本发明的技术方案如下:

一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂,其特征在于:该催化剂以硅磷酸铝分子筛为载体,以VIII族或VIB族元素为活性组分,以IVA族元素为助剂,所述活性组分占催化剂的重量百分比为0.001~20%,助剂占催化剂的重量百分比为0.001~20%;所述的低碳烷烃包括丙烷、丁烷和戊烷。

上述技术方案中,所述的硅磷酸铝分子筛采用SAPO-34或SAPO-5分子筛,其中的 Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔比为1~6;P与Si的摩尔比为0~0.1。所述VIII族元素采用Pt、Pd或Ni,其占催化剂的重量百分比为0.001~10%之间。所述的VIB族元素采用Cr、Mo或W,其占催化剂的重量百分比为0.001~20%之间。所述的IVA族元素采用Ge、Sn或Pb,其占催化剂的重量百分比为0.001~20%之间。

本发明提供的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法,其特征在于该方法按如下步骤进行:

1) 将硅磷酸铝分子筛首先加入助剂的可溶盐溶液中,助剂浓度为0.01~3摩尔/升,浸渍温度为20~90℃,浸渍时间为0.1~10小时;

2) 将步骤1)浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧,干燥温度为90~150℃,干燥时间为1~10小时,焙烧温度为400~700℃,焙烧时间为1~10小时;

3) 将步骤2)焙烧后的硅磷酸铝分子筛再放入到活性组分的盐溶液中,活性组分的浓度为0.01~3摩尔/升,浸渍温度为20~90℃,浸渍时间为0.1~10小时;

4) 将步骤3)浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧即制得相应的催化剂,其中干燥温度为90~150℃,干燥时间为1~10小时,焙烧温度为400~700℃,焙烧时间为1~10小时,得到所述的催化剂。

本发明提供的另一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法,其特征在于该方法按如下步骤进行:

1) 将硅磷酸铝分子筛加入助剂和活性组分可溶盐的混合溶液中, 助剂浓度为 0.01~3 摩尔/升, 活性组分的浓度为 0.01~3 摩尔/升, 浸渍温度为 20~90℃, 浸渍时间为 0.1~10 小时;

2) 将步骤 1) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧, 干燥温度为 90~150℃, 干燥时间为 1~10 小时, 焙烧温度为 400~700℃, 焙烧时间为 1~10 小时; 得到所述的催化剂。

本发明所述的催化剂在低碳烷烃脱氢制烯烃中的应用, 其特征在于所涉及的工艺步骤如下:

1) 催化剂还原: 首先将催化剂在氢气气氛中还原活化, 还原温度为 300~700℃, 还原时间为 1~20 小时;

2) 催化脱氢反应: 以低碳烷烃为原料, 或以低碳烷烃和氢气为原料在反应器中进行催化脱氢反应, 反应器为固定床、流化床或移动床, 反应温度为 300~700℃, 重量空速为 0.1~100 hr⁻¹, 反应压力为 0.01~4MPa, 原料中氢气与低碳烷烃的摩尔比为 0.001~10;

3) 催化剂再生: 反应后的催化剂需要进行烧炭再生, 采用原位再生或器外再生, 再生温度为 400~700℃, 再生压力为 0.05~0.5Mpa, 再生时间为 1-20 小时, 再生气氛为氧气、空气、水蒸气或二氧化碳。

本发明与现有技术相比, 具有以下优点及突出性效果:

(1) 与已有低碳烷烃催化脱氢制烯烃催化剂相比, 本发明所提供的催化剂具有小孔择形作用、适中的酸性, 使低碳烷烃脱氢制烯烃过程的低碳烯烃选择性高达 90%以上。

(2) 催化剂制备方法简单; 反应再生工艺流程选择余地大, 反应器可以采用为固定床、流化床或移动床, 催化剂再生可以采用器内再生或器外再生。

具体实施方式

本发明涉及一种低碳烷烃脱氢制备烯烃的催化剂及其制备方法和应用, 所述低碳烷烃包括丙烷、丁烷和戊烷。所述催化剂以硅磷酸铝分子筛为载体, VIII 族或 VIB 族元素作为活性组分, IVA 族元素作为助剂, 在优选的反应条件下进行低碳烷烃催化剂脱氢制烯烃, 所述反应器采用固定床、移动床反应器, 或流化床反应器。

本发明提供的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂以硅磷酸铝分子筛为载体, 以 VIII 族或 VIB 族元素为活性组分, 以 IVA 族元素为助剂, 所述活性组分占催化剂的重量百分比为 0.001~20%, 助剂占催化剂的重量百分比为 0.001~20%; 所述的低碳烷烃包括丙烷、丁烷和戊烷。所述的硅磷酸铝分子筛采用 SAPO-34 或 SAPO-5 分子筛, 其中的 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的摩尔比为 1~6; P 与 Si 的摩尔比为 0~0.1。所述 VIII 族元素采用 Pt、Pd 或 Ni, 其重量百分比为 0.001~10%之间。所述的 VIB 族元素采用 Cr、Mo 或 W, 其占催化剂重量百分比为 0.001~20%之间。所述的 IVA 族元素采用 Ge、Sn 或 Pb, 其重量百分比为 0.001~20%之间。

本发明提供的一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法, 其具体工艺步骤按如下

进行：

1) 将硅磷酸铝分子筛首先加入助剂的可溶盐溶液中，助剂浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

2) 将步骤 1) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧，干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时；

3) 将步骤 2) 焙烧后的硅磷酸铝分子筛再放入到活性组分的盐溶液中，活性组分的浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

4) 将步骤 3) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧即制得相应的催化剂，其中干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时，得到所述的催化剂。

本发明提供的另一种用于低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂制备方法，其具体工艺步骤按如下进行：

1) 将硅磷酸铝分子筛加入助剂和活性组分可溶盐的混合溶液中，助剂浓度为 0.01~3 摩尔/升，活性组分的浓度为 0.01~3 摩尔/升，浸渍温度为 20~90℃，浸渍时间为 0.1~10 小时；

2) 将步骤 1) 浸渍后的硅磷酸铝分子筛进行干燥焙烧，干燥温度为 90~150℃，干燥时间为 1~10 小时，焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 1~10 小时；得到所述的催化剂。

本发明所述的催化剂在低碳烷烃脱氢制烯烃中的应用，其所涉及的工艺步骤如下：

1) 催化剂还原：首先将催化剂在氢气气氛中还原活化，还原温度为 300~700℃，还原时间为 1~20 小时；

2) 催化脱氢反应：以低碳烷烃为原料，或以低碳烷烃和氢气为原料在反应器中进行催化脱氢反应，反应器为固定床、流化床或移动床，反应温度为 300~700℃，重量空速为 0.1~100 hr⁻¹，反应压力为 0.01~4MPa，原料中氢气与低碳烷烃的摩尔比为 0.001~10；

3) 催化剂再生：反应后的催化剂需要进行烧炭再生，采用原位再生或器外再生，再生温度为 400~700℃，再生压力为 0.05~0.5Mpa，再生时间为 1-20 小时，再生气氛为氧气、空气、水蒸气或二氧化碳。

下面结合具体实施例来说明本发明所涉及到的内容，但下面的具体实施例并不构成对本发明的限制，本发明保护范围以申请的权利要求为准。

实施例 1

本实施例说明本发明所述以 SAPO-34 为载体的丙烷脱氢催化剂的制备。

首先 SAPO-34 分子筛在 0.16 M 的 SnCl₂·2H₂O 溶液中于 80℃ 中浸渍 10hr，催化剂中 Sn 的负载量达到 0.001~20% (质量百分比)，然后在 120℃ 下干燥 6hr。干燥后的样品接下来在马弗炉中于空气气氛下焙烧 4hr，焙烧温度为 550℃。焙烧后的 Sn/SAPO-34 粉末与 0.03 M

的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在 80°C 下浸渍 4hr, 使最终催化剂中 Pt 的含量为 0.001~10%。然后在 120°C 下干燥 6hr, 再在马弗炉中 550°C 下焙烧 4hr。在反应评价之前, 所有的催化剂样品都在 500°C 下用水蒸气脱氯 8 hr; 然后用氢气在 550°C 下还原 12hr。通过改变催化剂中 Pt 和 Sn 的含量, 分别制得 A1~A5 催化剂。

按照上述方法, 采用 ZSM-5 原粉为载体制备了 Pt-Sn/ZSM-5 催化剂 C。

SAPO-34 为载体, Cr 为改性组分的丙烷脱氢制丙烯催化剂制备方法如下所述。首先 SAPO-34 分子筛在 0.2M 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中于 80°C 浸渍 4hr, 使催化剂中 Cr 的负载量达到 10% 和 20% (质量百分含量), 然后在 120°C 下干燥 6hr, 然后这些样品在马弗炉中于空气气氛下于 550°C 焙烧 9hr 即制的催化剂 B1 Cr(10 wt%)/ SAPO-34 和 B2Cr(20 wt%)/ SAPO-34。

表 1 催化剂的标号

标号	对应催化剂
A	SAPO-34
A1	Pt(0.3wt%) Sn(0.001wt%)/SAPO-34
A2	Pt(0.001wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34
A3	Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34
A4	Pt(0.5wt%)Sn(1wt%)/ SAPO-34
A5	Pt(10wt%)Sn(20wt%)/ SAPO-34
B1	Cr(10 wt%)/ SAPO-34
B2	Cr(20 wt%)/ SAPO-34
C	Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ ZSM-5
D1	Pt(0.5wt%)Sn(1.2wt%)/ SAPO-5
D2	Pt(0.001wt%)Sn(0.001wt%)/ SAPO-5

实施例 2

本实施例说明本发明所述以 SAPO-5 为载体的丙烷脱氢催化剂的制备。

按照实施例 1 中所述的方法, 首先 SAPO-5 分子筛在 0.16 M 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中于 90°C 中浸渍 4hr, 催化剂中锡的负载量达到 0.5-2% (质量百分比), 然后在 120°C 下干燥 10hr。这些样品接下来在马弗炉中于空气气氛下焙烧 4hr, 焙烧温度为 400°C 。焙烧后的 Sn/SAPO-5 粉末与 0.01 M 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在 90°C 下浸渍 4hr, 使最终催化剂中 Pt 的含量为 0.001-1%。然后在 120°C 下干燥 6hr, 再在马弗炉中于 550°C 下焙烧 4hr, 制的催化剂 D1 和 D2, 组成分别为 (Pt(0.5wt%)Sn(1.2wt%)/ SAPO-5) 和 (Pt(0.001wt%)Sn(0.001wt%)/ SAPO-5)。在反应评价之前, 所有的催化剂样品都在 500°C 下用水蒸气脱氯 8 h; 然后用氢气在 550°C 下还原 12hr。

实施例 3

本实施例说明采用 SAPO-34 作为载体的脱氢催化剂在丙烷脱氢反应中的优势。

分别称取 0.2g 的催化剂 A2 和 C 进行微反实验, 质量空速为 5.6 hr^{-1} , 氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25; 反应温度为 600°C , 当进料 4hr 后的实验结果如表 2 所示。

表 2 催化剂载体对丙烷脱氢制丙烯过程的影响

催化剂编号	A2	C
催化剂组成	Pt(0.1wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34	Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ ZSM-5
丙烷转化率, %	15.71	25.25
丙烯选择性, %	93.84	39.45

实施例 4

本实施例说明采用 SAPO-5 作为催化剂载体, Pt 为活性组分, Sn 为助剂制得的催化剂在丙烷催化脱氢制丙烯过程中的反应特性。

分别称取 0.2g 的催化剂 D1、D2 进行微反实验, 质量空速分别为 5.6 hr^{-1} 和 0.1 hr^{-1} 氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25; 反应温度为 600°C , 当进料 4hr 后的实验结果如表 3 所示。

表 3 催化剂载体对丙烷脱氢制丙烯过程的影响

催化剂编号	D1	D2
催化剂组成	Pt(0.5wt%)Sn(1.2wt%)/ SAPO-5	Pt(0.001wt%)Sn(0.001wt%)/ SAPO-5
丙烷转化率 %	15.42	5.02
丙烯选择性	94.01	60.21

实施例 5

本实施例说明采用 SAPO-34 作为催化剂载体, Cr 为活性组分在丙烷催化剂脱氢制丙烯过程中的反应特性。

称取 0.2g 的催化剂 B1 和 B2 进行微反实验, 质量空速为分别为 5.6 hr^{-1} 和 100 hr^{-1} , 氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.01; 反应温度为 600°C , 当进料 4hr 后的实验结果如表 4 所示。

表 4 Cr 改性催化剂在丙烷脱氢制丙烯过程的反应特性

催化剂编号	B1	B2
催化剂组成	Cr(10 wt%)/ SAPO-34	Cr(20 wt%)/ SAPO-34
丙烷转化率 %	14	7
丙烯选择性	78.12	80.23

实施例 6

本实施例说明采用 SAPO-34 作为催化剂载体, 活性组分 Pt 和助剂 Sn 含量对催化剂反应活性和产物分布的影响。

称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，质量空速为 5.6 hr^{-1} ，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.5；反应温度为 600°C ；当进料 4hr 后的实验结果如表 5 所示。

表 5 催化剂活性组分和助剂含量对丙烷脱氢制丙烯过程的影响

催化剂编号	A1	A2	A4	A5
催化剂组成	Pt(0.3wt%)Sn(0.001 wt%)/SAPO-34	Pt(0.001wt%)Sn(0.8 wt%)/ SAPO-34	Pt(0.5wt%)Sn(1wt%) / SAPO-34	Pt(10wt%)Sn(2wt%) / SAPO-34
丙烷转化率, %	5.39	3.21	10.65	19.59
丙烯选择性, %	72.67	50.21	93.84	93.68

实施例 7

本实施例说明采用 SAPO-34 作为催化剂载体，采用共浸的方法制备低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂。首先分别配制 0.3M 的硝酸镍和硝酸铅溶液，然后将 SAPO-34 浸渍于上述两种溶液的混合液中，浸渍温度为 30°C ，浸渍时间为 1hr。浸渍后的催化剂在 150°C 下干燥 1hr；然后在马弗炉中于 650°C 焙烧 10hr 即可制的本发明所述的低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂 Ni(0.5wt%) Pb(1wt%)/SAPO-34。按照上述方法再制备低碳烷烃脱氢制烯烃催化剂 Pd(0.5wt%)Ge(1wt%) /SAPO-34。

分别称取 0.2g 的催化剂 Ni (0.5wt%) Pb (1wt%) /SAPO-34 和 Pd (0.5wt%) Ge (1wt%) /SAPO-34 进行微反实验，质量空速为 5.6 hr^{-1} ，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 1；反应温度为 600°C ，当进料 2hr 后的实验结果如表 6 所示。

表 6 改性金属对丙烷脱氢制丙烯过程的影响

催化剂组成	Ni (0.5wt%) Pb (1wt%) /SAPO-34	Pd (0.5wt%) Ge (1wt%) /SAPO-34
丙烷转化率, %	10.23	15.54
丙烯选择性, %	78.32	86.51

实施例 8

本实施例说明采用 Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34 为催化剂，反应温度对丙烷脱氢过程的影响。称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，质量空速为 5.6 hr^{-1} ，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25 当进料 2hr 和 10hr 后的实验结果如表 7 所示。

表 7 反应温度对丙烷脱氢制丙烯过程丙烯选择性的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	TOS=2hr	TOS=10hr
300	81	81.66
570	91.9	93.61
585	93.32	94.35
700	88.32	67.52

实施例 9

本实施例说明重量空速对丙烷脱氢过程的影响。称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，反应温度为 600℃，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25，当反应进行 2hr 后的实验结果如表 8 所示。

表 8 重量空速对丙烷脱氢制丙烯过程丙烯选择性的影响

重量空速/hr-1	0.1	2.9	5.6	100
催化剂编号	A4	A4	A4	A4
丙烷转化率, %	23.03	21.96	19.4	3.21
丙烯选择性, %	93.3	93.1	88.32	86.18

实施例 10

本实施例说明反应压力对丙烷脱氢过程的影响。称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，反应温度为 600℃，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25，当反应进行 2hr 后的实验结果如表 9 所示。

表 9 反应压力对丙烷脱氢制丙烯过程丙烯选择性的影响

反应压力/MPa	0.01	0.1	1	4
催化剂编号	A4	A4	A4	A4
丙烷转化率, %	21.23	23.03	24.52	25.55
丙烯选择性, %	94.21	93.32	86.32	80.23

实施例 11

本实施例说明采用 Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34 为催化剂在正丁烷催化脱氢制烯烃过程中的反应特性。

称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，反应温度为 585℃，质量空速为 2.8 hr⁻¹，氢气与进料正丁烷 (纯度 99.5%)的摩尔比为 5，当进料 2hr 后的实验结果如表 10 所示。

表 10 正丁烷催化脱氢反应特性 (TOS=2hr⁻¹)

催化剂编号	A6
催化剂组成	Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34
正丁烷转化率, %	18
丁烯选择性, %	79
丙烯选择性, %	14

实施例 12

本实施例说明采用 Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34 为催化剂在正戊烷催化脱氢制烯烃过程中的反应特性。

称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，反应温度为 585℃，质量空速为 2.8 hr⁻¹，氢气与进料正戊烷 (纯度 99.5%) 的摩尔比为 0.25。当进料 2hr 后的实验结果如表 11 所示。

表 11 正戊烷催化脱氢反应特性 (TOS=2hr⁻¹)

催化剂编号	A6
催化剂组成	Pt(0.3wt%)Sn(0.8wt%)/ SAPO-34
正戊烷转化率, %	31
戊烯选择性, %	54
丁烯选择性, %	10
丙烯选择性, %	22
乙烯选择性, %	6

实施例 13

本实施例说明采用催化剂再生条件对催化剂活性的影响

称取 0.2g 的催化剂进行微反实验，反应温度为 585℃，质量空速为 2.8 hr⁻¹，氢气与进料丙烷(纯度 99.5%)的摩尔比为 0.25。当进料 30hr 后，将温度升到催化剂再生条件下，分别在氧气、空气、水蒸气、二氧化碳气氛中进行催化剂再生，再生后进行催化剂活性评价，评价结果如表 12 所示。

表 12 催化剂再生条件的影响

再生气氛	氧气	空气	水蒸气	二氧化碳
再生温度, °C	400	600	650	700
再生压力, MPa	0.1	0.2	0.05	0.5
再生时间, hr	0.5	2	5	10
丙烷转化率, %	19.53	19.34	18.50	15.25
丙烯选择性, %	92.25	92.32	93.41	93.25

上述实施例只是部分较佳实施例，本发明保护范围以申请的权利要求为准。本领域技术人员可通过借鉴本发明提出的低碳烷烃催化脱氢制丙烯用催化剂的制备及其为催化剂的工艺，适当改变原料、工艺参数等环节实现。特别需要指出的是，所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的，他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容。