



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102123790 A

(43) 申请公布日 2011.07.13

-
- (21) 申请号 200980131864.4 *B01J 21/02* (2006.01)
- (22) 申请日 2009.07.14 *B01J 37/08* (2006.01)
- (30) 优先权数据 *B01J 37/02* (2006.01)
12/172,509 2008.07.14 US *C07C 5/333* (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日
2011.02.15
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/US2009/050464 2009.07.14
- (87) PCT申请的公布数据
W02010/009076 EN 2010.01.21
- (71) 申请人 苏德 - 化学公司
地址 美国肯塔基州
- (72) 发明人 弗拉基米尔·弗里德曼
- (74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262
代理人 武晶晶 郑霞
- (51) Int. Cl.
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称
用于烃的脱氢的催化剂

(57) 摘要

一种固定床或流化床脱氢催化剂,包含氧化铝载体以及铬和作为助催化剂添加的碱金属,碱金属仅由钠和钾组成。所得到的催化剂表现出比现有技术的脱氢催化剂高的选择性和烯烃产率,尤其在老化之后。

1. 一种用于脱氢工艺中的催化剂,包含:
载体;氧化铬,其浓度为基于总催化剂重量的从 10wt%到 30wt%氧化铬;作为助催化剂的氧化钠,其浓度为基于总催化剂重量的从 0.1wt%到 2wt%氧化钠;以及作为助催化剂的氧化钾,其浓度为基于总催化剂重量的从 0.1wt%到 5wt%氧化钾。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述载体选自由以下组成的组:氧化铝、矾土、氧化铝-水合物、氢氧化铝、过渡型氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝、 η -氧化铝、氧化铝-二氧化硅、二氧化硅、硅酸盐、沸石、三羟铝石、三水铝石、诺三水铝石及其组合。
3. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述载体具有从 20 μ m 到 150 μ m 的粒度。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述氧化铬以基于总催化剂重量的从 15wt%到 28wt%的浓度存在。
5. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述氧化钠以基于总催化剂重量的从 0.1wt%到 1wt%氧化钠的浓度存在。
6. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述氧化钠以基于总催化剂重量的 0.1wt%到 0.3wt%氧化钠的浓度存在。
7. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述氧化钾助催化剂以基于总催化剂重量的从 0.1wt%到 2wt%氧化钾的浓度存在。
8. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中氧化钾与氧化钠的比是基于重量从 0.1 : 1 到 10 : 1。
9. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中氧化钾与氧化钠的比是基于重量从 0.1 : 1 到 3 : 1。
10. 如权利要求 1 所述的催化剂,还包括选自由以下组成的组的至少一种另外的助催化剂:锆化合物和镁化合物及其混合物。
11. 一种用于制造脱氢催化剂的工艺,包括:
将氧化铝与包含铬化合物和主要由钠化合物和钾化合物组成的碱金属化合物的化合物混合,以形成前体材料,以及
热处理所述前体材料,以形成所述脱氢催化剂。
12. 如权利要求 11 所述的工艺,其中所述铬以 CrO_3 溶液的形式被添加,所述 CrO_3 溶液被浸渍到所述氧化铝载体上。
13. 如权利要求 11 所述的催化剂,其中所述钠助催化剂和所述钾助催化剂与铬一起被共浸渍在所述载体上。
14. 一种用于使可脱氢的组合物脱氢的工艺,包括使所述可脱氢的组合物通过如权利要求 1 所述的脱氢催化剂。

用于烃的脱氢的催化剂

技术领域

[0001] 本文描述了用于烃的固定床和 / 或流化床脱氢工艺的催化剂, 所述催化剂在蒸气相脱氢以产生低级烯烃中是特别有用的。还描述了制造所述催化剂的方法。所述催化剂的一个实施方案包含氧化铝载体与至少氧化铬、氧化钠和氧化钾。与现有技术的催化剂相比, 所得到的催化剂呈现较高转化率和选择性以及在催化剂老化之后的高烯烃产率、低钝化率和优良的水热稳定性。

背景技术

[0002] 负载金属氧化物催化剂被用于各种商业化反应中, 并且通常以在基本上化学惰性的载体上或载体内具有活性金属部位的小球或其他成形的产品或粉末形式存在。在许多催化工艺中, 使包含在气体流中的化学反应物经过或穿过包含催化剂的床。反应物接触催化剂上的活性部位, 化学转化发生从而形成一种或多种产物, 并且这些产物从催化剂的活性部位释放。对于工业操作, 期望气体流以基本上恒定且快速的速率经过催化剂床。

[0003] 在通过催化脱氢生产烯烃和二烯烃中, 期望在待催化的物质通过脱氢区域的单次通过过程中获得尽可能高的所期望的烯烃或二烯烃的产率以及高转化率和选择性。在脱氢工艺过程中产生尽可能少量的副产物和焦炭也是重要的。此外, 长催化剂寿命和低钝化率是重要的。

[0004] 选择性在烯烃生产中起着重要作用。因为通过催化脱氢得到的烯烃 (例如异丁烯、丙烯和丁二烯) 的年产量为至少 3 百万吨, 所以即使催化剂的选择性的相对小的、小至低于百分之一的增加对于烯烃生产者来说可以是在经济上非常有利的。

[0005] 最重要的脱氢工艺之一是在循环反应模式下进行的胡得利链烷烃脱氢工艺。循环工艺利用包括催化剂的浅床的平行反应器。进料在经过反应器中的催化剂之前, 通过固定的加热器被预热。然后将热产物冷却、压缩并送至产物分馏与回收站。为了促进连续运行, 使平行反应器在交错的、定时的循环中运行。每一个完整的循环通常由脱氢段、再生段、还原段和净化段组成。此外, 为了提供更有利的平衡条件, 在脱氢循环过程中通常在低于大气压的压力下运行反应器。在 500°C 到 700°C 的范围内运行的再生循环为后续的脱氢反应提供热量。由于如此高的温度, 脱氢催化剂的有效寿命通常不长于约两到三年。在这样的在线时间之后, 由于降低的转化率水平和选择性水平, 所以需要催化剂更换。例如, 在两到三年运行之后, 催化剂的转化率通常降低 5% 到 15%, 并且催化剂的选择性下降约 5% 到 20%。因此, 在将近两到三年循环结束时提高催化剂的转化率和选择性可显著地提高整个工艺效率。

[0006] 虽然通常是基于催化剂的初始转化率和选择性来优化催化剂的性能, 但基于催化剂在老化之后的转化率和选择性来优化催化剂性能也是重要的。

[0007] 利用氧化铬 - 氧化铝催化剂转化链烷烃和烯烃的工艺是公知的, 并且从二十世纪四十年代开始就已经在技术文献以及各种专利中描述了这种工艺。一种用于链烷烃和烯烃的脱氢的催化剂的典型的组成包含在氧化铝载体的表面上的氧化铬。虽然氧化铬 - 氧化铝

催化剂具有相对高的脱氢活性,但在脱氢反应过程中它们通常遭受快速的焦炭形成。结果,要求频繁的高温再生循环。由于这些频繁的再生循环,需要氧化铬-氧化铝催化剂具有高度的水热稳定性,以延长催化剂的寿命。

[0008] 其他类型的脱氢催化剂包括在各种载体上的铂、钯或其他贵金属,所述各种载体包括氧化铝载体。但是,虽然铂基脱氢催化剂和铬基脱氢催化剂都在商业上使用,但是这两种催化剂类型的性质和性能是很不相同的。

[0009] 例如,在再生之后,在铂基脱氢催化剂表面上的小的 Pt 微粒变为结块的,这导致活性的显著损失。为了使这些催化剂回到活性状态,通过用氯化物处理来使 Pt 微粒后续地再分散。相反,铬基脱氢催化剂不需要这样的氯化物处理。事实上,氯化物对于铬基脱氢催化剂来说是剧烈的毒物,并且因此进料中的 HCl 形式的氯化物必须被限制到不大于 1.0ppmw。

[0010] 另一方面,硫对于铂基脱氢催化剂来说是剧烈的毒物,但铬基脱氢催化剂可容忍高至 100ppmw 的硫水平,而对性能产生极少影响或无影响。

[0011] 这两种类型的脱氢催化剂还在组成方面很不相同。在铂基脱氢催化剂的情况下,活性脱氢组分 (Pt) 通常以小于 1wt% 的量存在。而且,这些铂基催化剂需要来自第 IV 族的元素作为助催化剂。它们通常还包含大量的卤素 (高达 1wt%)。相反,铬基脱氢催化剂包含通常为 10-30wt% 的较高百分比水平的活性脱氢组分 (Cr_2O_3),不需要第 IV 族元素,并且不能包含任何卤素,因为卤素是毒物。

[0012] 这两种类型的脱氢催化剂还在操作方面很不相同。铂基脱氢催化剂需要用氢气和/或蒸汽稀释烃进料,而铬基脱氢催化剂不需要用氢气稀释进料并且水对于催化剂来说是毒物。

[0013] 因此,本领域技术人员将不预期:铂基脱氢催化剂的组成的导致性能改进的改变将必定引起铬基脱氢催化剂的相似的性能改进。

[0014] 经常添加另外的组分到脱氢催化剂,以提高它们的反应性或选择性,或提高载体的操作特性。一种常见的添加剂是单一的碱金属或碱土金属。许多专利已描述了将碱金属添加到脱氢催化剂,其中,所选择的碱金属通常包括从锂到铯的碱金属中的任何一种。通常选择钠或钾化合物来使用是由于它们的低成本和使用简便性。虽然一些参考文献已经指出一种碱金属优于其他碱金属,但通常认为不管碱金属助催化剂的选择如何,催化剂的性能没有显著差异。

[0015] 还已经有一些用于铬基脱氢催化剂的碱金属的组合的公开。例如,美国专利第 7,012,038 号公开了一种脱氢催化剂,该脱氢催化剂需要添加氧化锂和氧化钠两者到氧化铬/氧化铝催化剂。

[0016] 此外,美国专利第 4,677,237 号中公开了锂和钾用于铂-氧化铝脱氢催化剂。

[0017] 不论现有技术如何,仍然需要具有提高的转化率和选择性(尤其在催化剂老化时)的另外的改进的氧化铬/氧化铝催化剂。

[0018] 本发明的实施方案的公开内容

[0019] 本发明的一个实施方案涉及包含分布在氧化铝载体上的氧化铬的有用的脱氢催化剂,其以氧化钠和氧化钾两者作为助催化剂。作为助催化剂的氧化钠和氧化钾的共同使用为这些催化剂提供了在现有技术的脱氢催化剂上提高的性能,虽然这个现象主要发生在

老化之后,其中,转化率和选择性的改进是尤其显著的。

[0020] 本发明的另一个实施方案涉及用于制备包含沉积在氧化铝载体上的氧化铬的、以氧化钠和氧化钾两者作为助催化剂的改进的脱氢催化剂的有用的工艺。

[0021] 本发明的另一个实施方案涉及尤其是在催化剂老化之后用于使烃特别是低级链烷烃脱氢的改进的工艺,其中使用了包含沉积在氧化铝载体上的氧化铬的、以氧化钠和氧化钾两者作为助催化剂的改进的脱氢催化剂。

[0022] 实施本发明的实施方案的模式

[0023] 本发明的实施方案公开了包含至少载体、氧化铬、氧化钠和氧化钾的固定床或流化床脱氢催化剂。本发明的另一个实施方案公开了用于制备脱氢催化剂的工艺,其中,制备载体并且然后将载体喷雾干燥或微粒化、干燥、煅烧并且用包含钠和钾助催化剂的 CrO_3 溶液浸渍。本发明的另一个实施方案公开了用于制备脱氢催化剂的可选择的工艺,包括将氧化铝与钾、钠和铬的化合物混合,并且煅烧最终产物。所得到的脱氢催化剂证实了主要在老化之后比现有技术的催化剂高的选择性和转化率。本发明的另一个实施方案还包括用于通过使可脱氢的烃与脱氢催化剂接触而使可脱氢的烃脱氢的工艺,所述脱氢催化剂包含至少氧化铬、氧化钠和氧化钾以及氧化铝载体并且显示尤其在老化之后比现有技术的催化剂改进的性能。

[0024] A. 催化剂

[0025] 催化剂意图用在用于将可脱氢的烃例如 C_2 - C_6 烃转化为烯烃和 / 或二烯烃的固定床和 / 或流化床脱氢工艺中。脱氢反应通常在产生最优产率的最高实际物料通过速率下进行。产率取决于催化剂的转化率和选择性。这些特性决定了工艺的效率。催化剂的选择性被定义为所期望的产物例如所产生的丙烯、异丁烯或更高分子量烯烃的摩尔数与被转化的链烷烃的摩尔数的比率。活性或转化率涉及被转化为所期望的产物和副产物两者的那部分原料。为了工艺的高效率,具有新鲜催化剂的高初始产率和在催化剂老化时的催化剂的高活性和选择性两者都是重要的。为了本公开内容的目的,催化剂在其已经在工作过程中使用约 7-8 个月之后被认为是“老化的”。可选择地,催化剂在其已经以下面所讨论的方式被“人工地老化”之后被认为是“老化的”。这两个标准(初始产率和老化后产率)被用来确定催化剂的总效率。

[0026] 脱氢催化剂可用在流化床或固定床反应器中。

[0027] 如本领域已知的,负载金属氧化物催化剂通常具有分散在载体或担体上或与载体或担体复合的一种或多种活性金属氧化物。除其他特征外,担体提供用于增加催化剂的表面积的手段。所推荐的用于脱氢催化剂的载体包括氧化铝、矾土例如 γ -氧化铝、 η -氧化铝和 θ -氧化铝及类似物或其混合物、氧化铝-水合物、氢氧化铝例如三羟铝石、诺三水铝石或三水铝石或其混合物、氧化铝-二氧化硅、过渡型氧化铝 (transition alumina)、二氧化硅、硅酸盐、沸石及其组合。在一个实施方案中,载体由 γ -氧化铝、 η -氧化铝或 θ -氧化铝及类似物形成。载体可作为粉末或以各种形状形成,包括但不限于环形、球形、圆柱形、小球、片状、星状、三叶形、挤出物及类似形状。这些类型的商品化载体在工业上是众所周知的。

[0028] 对于一种类型的脱氢催化剂,铬化合物通常被用作活性相,这是因为其在链烷烃脱氢反应中的效率。对于本领域技术人员来说,由于先前所讨论的原因,认为铬基脱氢催化

剂与铂基和 / 或钨基脱氢催化剂是不可比的。因此,在一个实施方案中,催化剂不包含铂和 / 或钨。

[0029] 在本文所描述的脱氢催化剂的许多实施方案中,铬化合物可以以 Cr_2O_3 的形式。铬可来源于 CrO_3 或无机铬盐,例如铬酸铵或重铬酸铵或硝酸铬或其他铬盐或其混合物。在一个或多个加热过程期间,铬化合物被转化为氧化铬。在一个实施方案中,基于包含 Cr_2O_3 的总催化剂重量,催化剂包含从约 10wt% 到约 30wt% 的以 Cr_2O_3 的形式的铬。在另一个实施方案中,催化剂包含从约 15wt% 到约 28wt% 的铬,并且仍在另一个实施方案中,铬的量为按重量计从约 17wt% 到约 24wt%。

[0030] 将铬化合物引入担体材料的内部或表面可通过任何本领域众所周知的工艺来进行。非排他性的实例包括但不限于氧化铝和氧化铬从包含铝盐和铬盐的水溶液中同时沉淀、同时浸渍在载体上、用铬酸的溶液处理氧化铝担体以及将氧化铬与氢氧化铝或氧化铝混合。

[0031] 已意外地确定,氧化铬 / 氧化铝催化剂的性能可通过添加氧化钠与氧化钾的组合而显著地提高。此外,已意外地发现,氧化钠和氧化钾之间的被选择的特定的比率提高催化剂的性能。

[0032] 还意外地发现,包含氧化钠和氧化钾两者的组合的氧化铬 / 氧化铝脱氢催化剂尤其在老化之后很大地优于包含氧化钠和氧化钾之一而不是两者的氧化铬 / 氧化铝催化剂以及包含碱金属的不同组合的氧化铬 / 氧化铝催化剂。具体地,已意外地发现,已添加氧化钠和氧化钾两者的氧化铬 / 氧化铝脱氢催化剂的性能尤其在老化之后优于包含氧化钠和氧化锂的氧化铬 / 氧化铝催化剂,如美国专利第 7,012,038 号中所教导的。因此,在一个实施方案中,被添加到氧化铬 / 氧化铝脱氢催化剂的碱金属氧化物仅由氧化钠和氧化钾组成。此外,已意外地发现,仅包含氧化钠和氧化钾的氧化铬 / 氧化铝脱氢催化剂尤其在老化之后比已添加另外的碱金属氧化物例如氧化锂的具有相似的组成的催化剂表现更好。因此,在一种组成中,被添加到铬基脱氢催化剂的仅有的碱金属氧化物是氧化钠和氧化钾。

[0033] 在一个实施方案中,基于包含 Na_2O 的催化剂的总重量,催化剂中的氧化钠的量为从约 0.1wt.% 到约 2wt.%,并且在另一个实施方案中为从 0.1wt.% 到 1wt. %。在又一个实施方案中,催化剂中的氧化钠为从 0.1wt% 到 0.3wt%。

[0034] 在一个实施方案中,基于包含氧化钾的催化剂的总重量,氧化钾的量为从 0.1wt.% 到约 5wt.%,并且在另一个实施方案中为从约 0.1wt.% 到 2wt. %。

[0035] 在一个实施方案中,基于催化剂的总重量,催化剂中的氧化钾与氧化钠的重量比为从 0.1 : 1 到约 10 : 1,并且在另一个实施方案中,氧化钾与氧化钠的重量比为从 0.1 : 1 到 3 : 1。

[0036] 对于用于流化床中的催化剂,在一个实施方案中,催化剂具有从约 20 μm 到约 150 μm 的粒度。载体可通过本领域公知的各种技术来制备。在另一实施方案中,将载体喷雾干燥或微粒化并且在从约 500 $^\circ\text{C}$ 到约 1100 $^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧。

[0037] 除所添加的碱金属氧化物之外,包含氧化铬的脱氢催化剂有时还包含一种或多种另外的助催化剂,以改进催化剂的所选择的性质或调节催化剂活性和 / 或选择性。在一个实施方案中,锆作为另外的助催化剂添加到催化剂。锆阳离子可以多种形式存在并且可来源于不同锆源,例如 ZrO_2 、氢氧化锆、碱式碳酸锆或相似的包含锆的化合物或其混合物。基

于包含 ZrO_2 的总催化剂重量, 锆化合物以 ZrO_2 计算可以占从约 0.1wt% 到约 15wt%。在另一个实施方案中, 催化剂包括从约 0.1wt% 到约 5wt% 的锆化合物; 并且在另一个实施方案中, 锆化合物的量为从约 0.5wt% 到约 1.5wt%。锆化合物可以本领域已知的多种方法被添加到催化剂。在一个实施方案中, 锆与铬被共浸渍。

[0038] 镁也可作为另外的助催化剂被添加到这种催化剂中。基于包含氧化镁的总催化剂重量, 镁化合物以氧化镁计算占从约 0.1 到约 15 的重量百分比。在另一实施方案中, 催化剂包含从约 0.1 到约 2 的重量百分比的镁化合物, 并且在又一个实施方案中, 镁化合物的量为从约 0.5 到约 1 的重量百分比。镁化合物可以本领域已知的多种方法被添加到催化剂。在一个实施方案中, 镁与铬被共浸渍。

[0039] 用于如上文描述的脱氢工艺的催化剂的一个实例包含载体; 氧化铬, 其浓度为基于包含该氧化铬的总催化剂重量的从 10wt% 到 30wt% 氧化铬; 作为助催化剂的氧化钠, 其浓度为基于包含该氧化钠的总催化剂重量的从 0.1wt% 到 2wt% 氧化钠; 作为助催化剂的氧化钾, 其浓度为基于包含该氧化钾的总催化剂重量的从 0.1wt% 到 5wt% 氧化钾; 以及基于总催化剂重量的从 0.1wt% 到 15wt% 的氧化锆。

[0040] 用于脱氢工艺的催化剂的另一个实例包含载体; 氧化铬, 其浓度为基于包含该氧化铬的总催化剂重量的从 10wt% 到 30wt% 氧化铬; 作为助催化剂的氧化钠, 其浓度为基于包含该氧化钠的总催化剂重量的从 0.1wt% 到 2wt% 氧化钠; 作为助催化剂的氧化钾, 其浓度为基于包含该氧化钾的总催化剂重量的从 0.1wt% 到 5wt% 氧化钾; 以及基于总催化剂重量的从 0.1wt% 到 15wt% 的氧化锆和基于总催化剂重量的从 0.1wt% 到 15wt% 的氧化镁。

[0041] 用于脱氢工艺的催化剂的又一个实例包含载体; 氧化铬, 其浓度为基于包含该氧化铬的总催化剂重量的从 10wt% 到 30wt% 氧化铬; 以及碱金属氧化物, 其主要由作为助催化剂的氧化钠和作为助催化剂的氧化钾组成, 基于包含氧化钠的总催化剂重量的氧化钠浓度为从 0.1wt% 到 2wt%, 基于包含氧化钾的总催化剂重量的氧化钾浓度为从 0.1wt% 到 5wt%。

[0042] 用于脱氢工艺的催化剂的另一实例包含载体; 氧化铬, 其浓度为基于包含该氧化铬的总催化剂重量的从 10wt% 到 30wt% 氧化铬; 碱金属氧化物, 其主要由作为助催化剂的氧化钠和作为助催化剂的氧化钾组成, 基于包含氧化钠的总催化剂重量的氧化钠浓度为从 0.1wt% 到 2wt%, 基于包含氧化钾的总催化剂重量的氧化钾浓度为从 0.1wt% 到 5wt%; 以及作为助催化剂的氧化锆, 其浓度为基于包含该氧化锆的总催化剂重量的从 0.1wt% 到 15wt% 氧化锆。

[0043] B. 用于制造催化剂的工艺

[0044] 在用于生产催化剂的一种工艺中, 从氢氧化铝例如三羟铝石、三水铝石、诺三水铝石或其混合物、或其他这样的氧化铝水合物和含水硝酸制备氧化铝小球。所煅烧的氧化铝载体可以是以 γ -氧化铝、 θ -氧化铝或 η -氧化铝及类似物或其混合物的形式。此外, 在一个实施方案中, 使成分混合并持续一混合时间, 该混合时间提供硝酸与氧化铝的反应的完成。然后, 混合物形成为以适当形式的中间前体并且如所需的被成形。例如, 混合物可通过模板被挤出以形成线 (strand), 该线被切割为小球。可选择地, 氧化铝可形成为其他形状, 包括但不限于球形、片状、圆柱形、星形、三叶形及类似形状。

[0045] 如果使用所获得的小球,那么然后将所获得的小球干燥并且在适当的温度下热处理并持续足以形成具有从约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的可磨结构的时间。然后,经受或不经受其表面积的调整的这些小球可用具有溶解的钠化合物和钾化合物以及(如果期望的话)钼化合物例如碳酸钼和镁化合物例如氧化镁的铬酸溶液浸渍。在使助催化剂在载体上形成良好分布的条件下添加这些另外的组分。然后,浸渍过的小球在从约 90°C 到约 180°C 的温度下干燥并且在从约 500°C 到约 1100°C 的温度下煅烧,随后进行蒸汽和空气中的调节处理(conditioning treatment),以固定催化剂的结构和初始活性。

[0046] 在可选择的实施方案中,可通过以下方法来制备脱氢催化剂:将氧化铝与钾化合物、钠化合物和铬化合物以及其他助催化剂(如果期望的话)混合以形成最终产物,随后在从约 500°C 到约 1100°C 的温度下进行热处理,然后如所需的进行另外的处理以固定催化剂的结构和活性。

[0047] 如上所述的用于制造脱氢催化剂的工艺实例包括:将氧化铝化合物混合和成形,以形成成形的载体;将成形的载体与包括铬化合物和碱金属化合物的化合物结合以形成前体材料,所述碱金属化合物主要由钠化合物和钾化合物组成;并且加热前体材料以形成脱氢催化剂。

[0048] C. 工业实用性

[0049] 所述的催化剂意图用于固定床和/或流化床脱氢工艺中。催化剂作为脱氢催化剂是有效的,并且在促进丙烷、异丁烷、正丁烷和异戊烷的脱氢从而形成相关的烯烃或二烯烃中是特别有效的。可以改变催化剂的组成和工艺条件而不超出本发明的各种实施方案的范围。

[0050] 对于这个链烷烃脱氢反应来说,热力学上有益的条件是 400°C - 700°C ,并且在另一实施方案中是 540°C - 640°C ,和在低于大气压下,例如 0.2-0.5 个大气压(20, 265-50, 662 帕斯卡)。包含反应物的气体与催化剂的接触时间以液时空速(LHSV)表示,液时空速被定义为每体积催化剂每小时的液态烃反应物的体积。反应物的 LHSV 可在 0.1小时^{-1} 和约 5小时^{-1} 之间变化。

[0051] 为了预测催化剂随时间推移的稳定性,如本领域已知的任何适当的方法都可被用来使催化剂老化。实例是在典型的工业操作条件下的小规模绝热反应器中的长期测试,或将样品布置在随后被装载在工业反应器中的篮中。可选择地,以下文献中公开了一种已开发的加速催化剂老化的方法:“A New Houdry Catalyst for the 'Third Wave' Propane Dehydrogenation(一种用于“第三代”丙烷脱氢的新的胡得利催化剂)”, M. A. Urbancic, V. Fridman, A. Rokicki, North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, 2005, 论文 0-266。

[0052] 为了评价催化剂的稳定性,除性能测试之外,还测定了老化的催化剂的物理-化学性质,例如 $\alpha - (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 相含量和表面积。由于在催化剂中作为老化的结果发生表面积的减少和 $\alpha - (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 的出现,所以它们可用作催化剂稳定性的间接指标。因此,老化的催化剂中的较低 $\alpha - (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 含量和/或较高表面积表明催化剂的较高稳定性。

[0053] D. 实施例

[0054] 以下实施例说明且解释了本发明的各种实施方案,但并不被认为是以任何方式限制实施方案。除非另有指出,否则份数和百分比都是按重量计。

[0055] 对比实施例 1

[0056] 如下制备具有 19.7wt. % Cr_2O_3 和 0.65wt. % Na_2O 以及包括氧化铝的剩余部分的组成的脱氢催化剂：

[0057] 从氢氧化铝和含水硝酸制备硬氧化铝小球。使成分彻底混合；混合时间提供了用于使硝酸与氧化铝的反应完成的时间。然后，混合物形成为 1/8" 直径 (0.3175cm) 的小球。干燥小球。该载体在空气气氛中于 371°C 下热处理并且然后在空气中于 616°C 下热处理。

[0058] 然后，用按重量计 42% 的铬酸溶液和 1.1% 的氧化钠的溶液浸渍氧化铝小球，以得到上面所列出的组分的重量百分比。将浸渍过的氧化铝在 121°C 下干燥十小时并且在 20mol 百分比蒸汽中于 760°C 下煅烧。

[0059] 发明性实施例 2

[0060] 根据实施例 1 的工艺从硬氧化铝小球制备催化剂。用按重量计 42% 的铬酸溶液、按重量计 0.4% 的氧化钠和按重量计 1.1% 的氧化钾浸渍硬氧化铝小球，以产生下面所列出的组分的重量百分比。根据实施例 1 的工艺将浸渍过的氧化铝小球在 121°C 下干燥十小时并且在 760°C 下煅烧。催化剂的最终配方为 19.7wt. % Cr_2O_3 、0.21wt. % Na_2O 、0.52wt. % K_2O ，剩余部分为 Al_2O_3 。

[0061] 对比实施例 3

[0062] 根据实施例 1 的工艺从硬氧化铝小球制备催化剂。用按重量计 42% 的铬酸溶液和按重量计 1.8% 的氧化钾浸渍硬氧化铝小球，以产生下面所列出的组分的重量百分比。根据实施例 1，将浸渍过的氧化铝小球在 121°C 下干燥多个小时并且在 760°C 下煅烧。催化剂的最终组成为 19.7wt. % Cr_2O_3 和 0.93wt. % K_2O ，剩余部分为 Al_2O_3 。

[0063] 对比实施例 4

[0064] 根据实施例 1 的工艺从硬氧化铝小球制备催化剂。用按重量计 42% 的铬酸溶液、按重量计 0.95% 的氧化钠和按重量计 0.55% 的氧化锂的混合物的溶液浸渍硬氧化铝小球，以产生下面所列出的组分的重量百分比。根据实施例 1 的工艺，将浸渍过的氧化铝小球在 121°C 下干燥并且在 760°C 下煅烧。催化剂的最终配方为 19.5wt. % Cr_2O_3 、0.5wt. % Na_2O 、0.3wt. % Li_2O ，剩余部分为 Al_2O_3 。

[0065] 对比实施例 5

[0066] 根据实施例 1 的工艺从硬氧化铝小球制备催化剂。用按重量计 42% 的铬酸溶液、按重量计 0.75% 的氧化钠和按重量计 0.25% 的氧化锂以及 0.44% 的氧化钾的混合物的溶液浸渍硬氧化铝小球，以产生下面所列出的组分的重量百分比。根据对比实施例 1 的工艺，将浸渍过的氧化铝小球在 121°C 下干燥并且在 760°C 下煅烧。催化剂的最终配方为 19.8wt. % Cr_2O_3 、0.45wt. % Na_2O 、0.21wt. % K_2O 、0.11wt. % Li_2O ，剩余部分为 Al_2O_3 。

[0067] 将对比实施例 1、3、4、5 和发明性实施例 2 的催化剂在上面所描述的条件下进行人工老化。然后，在老化到相当于在工作过程中的 7-8 个月之后，评价新鲜样品和老化样品的催化剂性能，以测定它们的稳定性。

[0068] 在 1 英寸 (2.54cm) 内径的外部加热的管式反应器中进行异丁烷脱氢性能测试。在一温度范围内以受控制的物料通过量和压力 (LHSV = 1.0 和压力 = 0.33atm. (33437Pa.)) 将异丁烷引入催化剂。分析脱氢产物以确定异丁烷的转化率和异丁烯选择性。为了测试催化剂“老化后”的性能，使用在上面所公开的“ANew Houdry Catalyst for the Third

Wave(一种用于第三代的新的胡得利催化剂)”中公开的程序来人工老化催化剂。

[0069] 表 1 示出了氧化钾和氧化钠两者作为助催化剂的添加对根据本发明的各种实施方案的催化剂的性能的影响。

[0070] 表 1 新鲜催化剂和老化后催化剂的组成和性能

[0071]

实施例	Cr ₂ O ₃ % [wt]	Na ₂ O % [wt]	K ₂ O % [wt]	Li ₂ O % [wt]	1000°F 下的新鲜催 化剂的性能		老化的催化剂性能	
					1000°F 下 异丁烷的 转化率	异丁烯 选择性	1050°F 下异丁 烷的转 化率	60%转化 率下的异 丁烯选择 性
对比实施 例 1	19.7	0.65	0	0	55.3	91.7	30.5	79.6
发明性实 施例 2	19.7	0.21	0.5	0	55.6	91.5	48.1	87.6
对比实施 例 3	19.7	0	0.9	0	55.8	91.9	46.7	79.6
对比实施 例 4	19.5	0.5	0	0.3	55.9	92.1	42.6	80.2
对比实施 例 5	19.8	0.45	0.2	0.11	56.1	91.7	23.6	81.4

[0072] 如表 1 所示,在老化之后,发明性实施例 2 的催化剂的转化率和选择性两者都显示相对于对比实施例的催化剂的提高了的异丁烷转化率和异丁烯选择性。这是意外的结果,因为存在于发明性实施例 2 中的碱金属的量相似于或少于存在于每一个对比实施例中的碱金属的量。此外,与对比实施例 4 的性能相比,发明性实施例 2 的催化剂的性能是尤其意外的,对比实施例 4 使用了美国专利第 7,012,038 号中公开的组成。有趣的是,当另外地添加 Li₂O 到已包含 Na₂O 和 K₂O 的催化剂时,催化剂的性能并未提高并且事实上是降低的。这是非常意外的结果。