



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102219632 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201010146923. X

(22) 申请日 2010. 04. 15

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 吴省 吴文海 樊志贵 缪长喜  
陈庆龄 杨为民

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 11/06 (2006. 01)

C07C 5/48 (2006. 01)

B01J 23/18 (2006. 01)

B01J 23/31 (2006. 01)

B01J 23/28 (2006. 01)

B01J 23/14 (2006. 01)

B01J 32/00 (2006. 01)

B01J 21/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1466558 A, 2004. 01. 07, 说明书第 5 页第 3-4 段、第 7 页第 1 段、第 13 页第 3-4 段、第 18 页表格、第 19 页第 2 段、第 20 页第 2 段。

CN 1466558 A, 2004. 01. 07, 说明书第 5 页第 3-4 段、第 7 页第 1 段、第 13 页第 3-4 段、第 18 页表格、第 19 页第 2 段、第 20 页第 2 段。

WO 96/33151 A1, 1996. 10. 24, 第 4-17 页。

CN 101219389 A, 2008. 07. 16, 权利要求 1。

苏建伟等. 丙烷脱氢制丙烯技术进展. 《化工科技》. 2006, 第 14 卷 (第 4 期), 第 62-66 页。

崔文广等. 丙烷脱氢制丙烯技术进展. 《河北工业科技》. 2003, 第 20 卷 (第 6 期), 第 1-5 页。

审查员 李虎强

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于丙烷脱氢过程中氢气选择氧化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法, 主要解决现有氢气氧化催化剂存在氢选择氧化性较低、氧转化率不高的问题。本发明采用一种丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法, 以丙烷、丙烯、氢气和氧气为反应原料, 在反应温度为 450 ~ 550℃、反应压力为 1 ~ 10 大气压和气体空速为 100 ~ 1200 小时<sup>-1</sup>的条件下, 原料与氢气选择氧化催化剂接触, H<sub>2</sub>与 O<sub>2</sub>在氢气选择氧化催化剂上反应生成水, 其中所用的氢气选择氧化催化剂, 以重量份数计包括以下组份: 1 ~ 50 份的选自 Bi、Pb 或 Mo 中的至少一种金属或其氧化物; 50 ~ 99 份的纳米氧化铝的技术方案, 较好的解决了该问题, 可用于氢气选择性氧化工业生产中。

CN 102219632 B

1. 一种丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法,以丙烷、丙烯、氢气和氧气为反应原料,原料中丙烷:丙烯:氢气:氧气的摩尔比为 1 : 0.1 ~ 5 : 0.1 ~ 1 : 0.1 ~ 0.5,在反应温度为 450 ~ 550℃、反应压力为 1 ~ 10 大气压和空速为 100 ~ 1200 小时<sup>-1</sup>的条件下,原料与氢气选择氧化催化剂接触, H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 在氢气选择氧化催化剂上发生反应生成水,其中所用的氢气选择氧化催化剂,以重量份数计包括以下组份:

a) 1 ~ 50 份的选自 Bi、Pb 或 Mo 中的至少一种金属或其氧化物;

b) 50 ~ 99 份的纳米氧化铝;

所述氢气选择性氧化催化剂制备步骤如下:

a) 按所需比例称取一定量的 Bi、Pb、Mo 金属无机盐和纳米氧化铝载体,加入一定的硝酸溶液,超声时间为 10 ~ 120 分钟,得溶液 I;

b) 将溶液 I 装入反应釜内,在 80 ~ 200℃ 温度下水热反应 2 ~ 48 小时,得溶液 II;

c) 冷却溶液 II,过滤、干燥后,300 ~ 800℃ 条件下焙烧 0.5 ~ 12 小时,得到所需氢气氧化催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法,其特征在于纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积为 30 ~ 200 米<sup>2</sup>/克,孔径为 15 ~ 45 纳米。

3. 根据权利要求 1 所述丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法,其特征在于利用固定床反应器,气体组分中氢气与氧的摩尔比为 2 ~ 10 : 1。

## 用于丙烷脱氢过程中氢气选择氧化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法。

### 背景技术

[0002] 丙烯是石油化工中重要的有机化工原料,除了用于合成聚丙烯外,还大量用作生产丙烯腈、环氧丙烷、异丙苯、壬基酚等产品。目前丙烯的主要来源是石油蒸汽裂解制乙烯的副产品及催化裂化汽油的副产品。由于蒸汽裂解法受到丙烷 / 乙烯联产比例的限制,催化裂解法又受到轻质烃进一步制取高辛烷值汽油的制约,因此发展丙烯新的制备方法显得十分重要。因此近年发展了丙烷脱氢制丙烯反应、乙烯和丁烯置换制丙烯反应、甲醇制丙烯反应等技术,其中丙烷脱氢制丙烯技术与其它制丙烯技术相比具有总收率高,设备费用低等优点已成为第三位的丙烯来源,并占据越来越重要地位。但丙烷脱氢制丙烯反应是一个可逆、强吸热、分子数增大的反应,需要在高温下进行,将导致丙烷深度裂解和深度脱氢反应,使丙烯选择性降低,另外脱氢作用过程中吸热反应,使得催化剂床层温度降低,丙烯转化率减少,对丙烯选择性产生不利影响,因为平衡条件下仅有不希望的副反应发生。但如果把丙烷脱氢反应中引入氧气或含氧气体,将使脱氢反应中形成的氢气燃烧,提高流出气流温度,并提高丙烷脱氢生成丙烯的转化率。要解决目前难点,需要寻找一种高效的丙烷脱氢过程中氢气选择性催化燃烧反应催化剂。目前文献已报道的催化体系主要有两种:首先是 Pt 基体系,如 PtSn/SiO<sub>2</sub> 催化剂;其次是金属氧化物体系,如 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂。该反应的影响因素之二是氢气选择性氧化方法,这涉及到催化反应发生时的温度、压力、气体空速等方面问题。目前有关这方面的研究很少,已有的文献中也仅仅给出了在某种温度、压力、空速等条件下,催化剂的某些性能,缺乏上述不同条件下催化剂对氢气的选择氧化性、氧气利用率和烃的损耗率。

[0003] 经过对现有技术文献检索发现,目前有关金属氧化物用于丙烷脱氢 - 氢选择氧化方面的文献报道较少。Robert K.Grasselli(罗伯特 K. 格拉斯里)在《Applied Catalysis A:General》(应用催化 A:总论)1999,189,9-14 上发表的“Catalytic dehydrogenation(DH)of lightparaffins combined with selective hydrogen combustion(SHC)II. DH+SHC catalysts physicallymixed(redox process mode)”(低碳烃脱氢过程中氢气选择性燃烧的方式之一:催化剂作用下进行 DH+SH 反应(氧化还原方式)),该文献研究了丙烷在 Pt-Sn-ZSM-5 催化剂上进行脱氢反应,随之在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂上进行氢气选择性氧化反应情况,但结果并未研究在不同温度、压力、空速条件下 PtSn 催化剂对氢气的选择氧化性能,同时结果表明氢的转化率较低,低于 70%,氧的转化率不高,据本人试验证实低于 90%。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是以往文献中存在氢气转化率和氧转化率较低的问题,提供一种新的用于丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法。该方法具有氢选择氧化率和

氧转化率较高的特点。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化方法,以丙烷、丙烯、氢气和氧气为反应原料,原料中丙烷:丙烯:氢气:氧气的摩尔比为 1 : 0.1 ~ 5 : 0.1 ~ 1 : 0.1 ~ 0.5,在反应温度为 450 ~ 550℃、反应压力为 1 ~ 10 大气压和空速为 100 ~ 1200 小时<sup>-1</sup>的条件下,原料与氢气选择氧化催化剂接触,H<sub>2</sub>与 O<sub>2</sub>在氢气选择氧化催化剂上发生反应生成水,其中所用的氢气选择氧化催化剂,以重量份数计包括以下组份:

[0006] a) 1 ~ 50 份的选自 Bi、Pb 或 Mo 中的至少一种金属或其氧化物;

[0007] b) 50 ~ 99 份的纳米氧化铝。

[0008] 上述技术方案中,按重量份数计纳米氧化铝与金属氧化物的比最佳范围为 1 ~ 9 : 1,催化剂中金属或其氧化物的前体为 Bi、Pb、Mo 等金属的无机盐,分别指 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>;纳米氧化铝的比表面积为 30 ~ 200 米<sup>2</sup>/克,孔径为 15 ~ 45 纳米。

[0009] 本发明方法中所用的丙烷脱氢过程中氢气选择性氧化催化剂制备步骤如下:

[0010] a) 按所需比例称取一定量的 Bi、Pb、Mo 等金属无机盐和纳米氧化铝载体,加入一定的硝酸溶液,超声时间为 10 ~ 120 分钟,得溶液 I;

[0011] b) 将溶液 I 装入反应釜内,在 80 ~ 200℃温度下水热反应 2 ~ 48 小时,得溶液 II;

[0012] c) 冷却溶液 II,过滤、干燥后,300 ~ 800℃条件下焙烧 0.5 ~ 12 小时,得到所需氢气氧化催化剂。

[0013] 上述技术方案中,硝酸溶液摩尔浓度为 1 摩尔/升,所用体积 20 ~ 50 毫升,超声功率为 100 ~ 2500 瓦,超声时间优选范围为 30 ~ 60 分钟,水热反应温度优选范围为 100 ~ 150℃,水热反应时间优选范围为 8 ~ 16 小时,催化剂焙烧温度优选范围为 400 ~ 600℃;焙烧时间优选范围为 4 ~ 8 小时。

[0014] 将按要求制得的催化剂在等温式固定床反应器中,对丙烷脱氢制丙烯-氢气氧化体系,其过程如下:

[0015] 将丙烷、丙烯、氢气和氧气等气体组分通过质量流量计调节流量,进入预加热区进行混合,然后进入反应区,反应器的预加热区和反应区均采用电热丝加热,使之达到预定温度,反应器的内径为 Φ9mm ~ Φ6mm 的不锈钢套管,长约 400mm。反应后的气体通过冷凝、气液分离后,进入气相色谱分析其组成。

[0016] 等温式固定床反应器中催化剂评价条件如下:将 0.3g 左右的催化剂装入内径为 Φ9mm ~ Φ6mm 的等温反应器中(催化剂床层高度约 17mm),上述技术方案中反应器内的反应温度为 300 ~ 600℃,反应压力为 1 ~ 10 大气压,气体空速为 100 ~ 1200 小时<sup>-1</sup>。

[0017] 氢气氧化的选择性和氧气转化率、烃的损耗率按以下公式计算:

[0018]

$$\text{氢气氧化选择性}\% = \frac{\text{反应后用于生成水的H}_2\%}{\text{通入的总H}_2\%} \times 100\%$$

[0019]

$$\text{氧气转化率}\% = \frac{\text{反应前O}_2\% - \text{反应后O}_2\%}{\text{反应前O}_2\%} \times 100\%$$

[0020]

$$\text{烃损耗率}\% = \frac{\text{反应后}\frac{1}{3}\text{CO}_2\% + \text{反应后}\frac{1}{3}\text{CO}\%}{\text{反应前总C含量}\%} \times 100\%$$

[0021] 本发明涉及的氧化方法所用金属氧化物在催化剂领域具有广泛应用,有些在丙烷氧化脱氢方面有较多研究。本发明技术方案中利用金属氧化物负载纳米氧化铝上,能有效分散其中的活性组分,同时利用纳米氧化铝较大的比表面积和较大孔径,易于催化反应中传质和传热过程发生,因此具有较好催化活性。采用本发明的氢气选择氧化反应,通过活性评价结果表明,采用本发明的氧化方法反应氢气选择氧化性较高,达 77%,氧的转化率较高,为 98%,同时具有较低的烃类损耗率,小于 1%,取得较好的技术效果。

[0022] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

#### [0023] 【实施例 1】

[0024] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 80 : 20,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.8477 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25,在 1 个大气压、500℃ 和空速 600 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 67%,氧的转化率为 98.1%,烃的损耗率为 0.7%。

#### [0025] 【实施例 2】

[0026] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 90 : 10,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.3768 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.4 : 0.2,在 5 个大气压、550℃ 和空速 600 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 72%,氧的转化率为 98.1%,烃的损耗率为 0.9%。

#### [0027] 【实施例 3】

[0028] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3.3907 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25,在 1 个大气压、550℃ 和空速 600 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 77%,氧的转化率为 98.3%,烃的损耗率为 0.7%。

**[0029] 【实施例 4】**

[0030] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50, 称取 2 克比表面为 100 米<sup>2</sup>/克, 孔径 20 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.6954 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 1.3612 克 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 装入 500 毫升烧杯中, 加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸, 超声 30 分钟进行溶解, 将样品装入反应釜内, 密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时, 反应结束待冷却至室温后取出样品, 进行水洗、抽滤至滤液呈中性, 在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后, 再移入马弗炉中, 在 550℃ 焙烧 4 小时, 得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中, 原料气体中丙烷 : 丙烯 : 氢气 : 氧气摩尔比为 1 : 0.5 : 0.4 : 0.2, 在 10 个大气压、300℃ 和空速 600 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价, 结果如下 : 该过程中氢气的选择性为 66%, 氧的转化率为 98.0%, 烃的损耗率为 0.9%。

**[0031] 【实施例 5】**

[0032] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50, 称取 2 克比表面为 180 米<sup>2</sup>/克, 孔径 16 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2.7224 克 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 装入 500 毫升烧杯中, 加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸, 超声 30 分钟进行溶解, 将样品装入反应釜内, 密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时, 反应结束待冷却至室温后取出样品, 进行水洗、抽滤至滤液呈中性, 在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后, 再移入马弗炉中, 在 550℃ 焙烧 4 小时, 得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中, 原料气体中丙烷 : 丙烯 : 氢气 : 氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25, 在 1 个大气压、550℃ 和空速 100 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价, 结果如下 : 该过程中氢气的选择性为 73%, 氧的转化率为 98.2%, 烃的损耗率为 0.8%。

**[0033] 【实施例 6】**

[0034] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 80 : 20, 称取 2 克比表面为 100 米<sup>2</sup>/克, 孔径 20 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 1.1871 克 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 装入 500 毫升烧杯中, 加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸, 超声 30 分钟进行溶解, 将样品装入反应釜内, 密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时, 反应结束待冷却至室温后取出样品, 进行水洗、抽滤至滤液呈中性, 在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后, 再移入马弗炉中, 在 550℃ 焙烧 4 小时, 得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中, 原料气体中丙烷 : 丙烯 : 氢气 : 氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25, 在 1 个大气压、450℃ 和空速 400 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价, 结果如下 : 该过程中氢气的选择性为 65%, 氧的转化率为 98.2%, 烃的损耗率为 0.9%。

**[0035] 【实施例 7】**

[0036] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50, 称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克, 孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.3612 克 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 1.4828 克 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 装入 500 毫升烧杯中, 加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸, 超声 60 分钟进行溶解, 将样品装入反应釜内, 密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时, 反应结束待冷却至室温后取出样品, 进行水洗、抽滤至滤液呈中性, 在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后, 再移入马弗炉中, 在 550℃ 焙烧 4 小时, 得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中, 原料气体中丙烷 : 丙烯 : 氢气 : 氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25, 在 1 个大气压、550℃ 和空速 100 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价, 结果如下 : 该过程中氢气的选择性为 75%, 氧的转化率为 98.2%, 烃的损耗率为 0.7%。

**[0037] 【实施例 8】**

[0038] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.6854 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、0.6806 克 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 0.7414 克 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 150℃ 温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25,在 1 个大气压、550℃ 和空速 1000 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 71%,氧的转化率为 98.1%,烃的损耗率为 0.9%。

[0039] 【实施例 9】

[0040] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3.3907 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 16 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.1,在 1 个大气压、550℃ 和空速 800 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 72%,氧的转化率为 98.3%,烃的损耗率为 0.8%。

[0041] 【实施例 10】

[0042] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3.3907 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 8 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 0.5 : 0.5 : 0.2,在 1 个大气压、550℃ 和空速 600 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 71%,氧的转化率为 98.3%,烃的损耗率为 0.8%。

[0043] 【实施例 11】

[0044] 按纳米氧化铝与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克比表面为 50 米<sup>2</sup>/克,孔径 29 纳米的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3.3907 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将样品装入反应釜内,密闭后在 120℃ 温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃ 鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 400℃ 焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1 : 1 : 0.5 : 0.25,在 1 个大气压、550℃ 和空速 100 小时<sup>-1</sup> 条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 72%,氧的转化率为 98.2%,烃的损耗率为 0.9%。

[0045] 【比较例 1】

[0046] 按分子筛 SiO<sub>2</sub> 与金属氧化物重量份数比为 50 : 50,称取 2 克 SiO<sub>2</sub> 和 3.3907 克 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 装入 500 毫升烧杯中,加入 50 毫升 1 摩尔/升的稀硝酸,超声 30 分钟进行溶解,将

样品装入反应釜内,密闭后在 120℃温度下进行水热反应 12 小时,反应结束待冷却至室温后取出样品,进行水洗、抽滤至滤液呈中性,在 100℃鼓风干燥箱中烘 6 小时后,再移入马弗炉中,在 550℃焙烧 4 小时,得到所需金属氧化物催化剂。将制备的催化剂装入固定床反应器中,原料气体中丙烷:丙烯:氢气:氧气摩尔比为 1:1:0.5:0.25,在 15 个大气压、700℃和空速 1500 小时<sup>-1</sup>条件下进行活性评价,结果如下:该过程中氢气的选择性为 55%,氧的转化率为 96.1%,烃的损耗率为 1.5%。