



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 10488817 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201510278048. 3

(22) 申请日 2015. 05. 27

(71) 申请人 廖仕杰

地址 200129 上海市浦东新区利津路 729 弄
18 号 701 室

申请人 苏州拓瑞特新材料有限公司

(72) 发明人 廖仕杰

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 范晴 胡秋婵

(51) Int. Cl.

B01J 27/132(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种低水比乙苯脱氢催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种低水比乙苯脱氢催化剂，按照重量百分比包括以下组分：a) Fe_2O_3 :60 ~ 85%；b) K_2O :3 ~ 25%；c) MoO_3 :0.2 ~ 5%；d) CeO_2 :3 ~ 20%；e) 余量为含 Cl 的化合物或盐。本发明提供的低水比乙苯脱氢催化剂，在低水比条件下具有高选择性和活性，并且具有良好的稳定性。

1. 一种低水比乙苯脱氢催化剂,其特征在于按照重量百分比包括以下组分:

a) Fe_2O_3 :60 ~ 85% ;

b) K_2O :3 ~ 25% ;

c) MoO_3 :0.2 ~ 5% ;

d) CeO_2 :3 ~ 20% ;

e) 余量为含 Cl 的化合物或盐。

2. 根据权利要求 1 所述的低水比乙苯脱氢催化剂,其特征在於:所述 Cl 的化合物为铁的氯化物、钾的氯化物、铈的氯化物、钙的氯化物或镁的氯化物中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的低水比乙苯脱氢催化剂,其特征在於:氯化物重量百分比计用量为 0.5 ~ 500ppm。

4. 根据权利要求 3 所述的低水比乙苯脱氢催化剂,其特征在於:氯化物重量百分比计用量为 1 ~ 100ppm。

一种低水比乙苯脱氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及烷基芳烃脱氢催化剂技术领域,特别涉及一种低水比乙苯脱氢催化剂。

背景技术

[0002] 乙苯脱氢是强吸热、增分子的可逆反应,工业上通常采用水蒸汽作稀释剂以降低乙苯分压,促使反应向产物方向移动。水蒸汽在反应中有如下作用:

[0003] (1) 加热反应原料到所需温度,避免将乙苯直接加热到更高温度,抑制副反应的发生,提高选择性;

[0004] (2) 补充热量,以免由于反应吸热而降温;

[0005] (3) 通过水煤气反应不断排除催化剂上的积炭,使催化剂自动再生。

[0006] 但是水蒸汽加入量受到反应系统允许压力降和能耗这两个因素的制约,先进的乙苯脱氢工艺均追求以较低的水比(进料中水蒸汽与乙苯的质量之比)获得较高的苯乙烯收率,采用低水比操作是苯乙烯装置节能降耗的重要措施之一。

[0007] 乙苯脱氢制苯乙烯催化剂是以氧化铁为主要活性组分、氧化钾为主要助催化剂的铁系催化剂,钾可以成数量级地增加氧化铁的活性,而且能促进水煤气反应将积炭排除、使催化剂自动再生,在低水比条件下,由于反应系统中水蒸气量的减少,导致系统还原性增强,催化剂中的多铁酸钾在还原气氛的作用下分解,钾离子从该化合物中流失,从而引起催化剂选择性的下降。一般催化剂如果在水比(水/乙苯)低于 2.0(重量)下进行乙苯脱氢反应,催化剂的选择性变差,虽然能耗降低了,但是物耗却大大增加。

[0008] 对此,根据迄今为止的有关文献报导,科研人员已作过很多尝试,如已公开的欧洲专利 0177832 报道了在催化剂中加入 1.8-5.4%(重量)的氧化镁后,催化剂可以在水比低于 2.0(重量)下表现出稳定的优良性能,但该催化剂的钾含量较高;如已公开的美国专利 4535067 报道了催化剂中一部分钾以钾霞石复盐形式加入,但该催化剂在 $614 \pm 2^\circ\text{C}$ 时转化率不到 65%,选择性最高 93%,单收不到 60%,选择性相对较低。

[0009] 因此,如何在低水比反应过程中降低能耗的同时,维持或者提高催化剂的选择性,降低物耗一直是研究人员努力的目标。

发明内容

[0010] 基于现有技术中乙苯脱氢催化剂在低水比条件下选择性差、活性低的问题,本发明目的是提供一种低水比乙苯脱氢催化剂,将该催化剂用于乙苯脱氢反应制备苯乙烯工程中具有低水比条件下选择性好和活性高的特点,提高生产效率。

[0011] 为了克服现有技术的不足,本发明提供的技术方案是:

[0012] 一种低水比乙苯脱氢催化剂,按照重量百分比包括以下组分:

[0013] a) Fe_2O_3 :60 ~ 85% ;

[0014] b) K_2O :3 ~ 25% ;

[0015] c) MoO_3 : 0.2 ~ 5% ;

[0016] d) CeO_2 : 3 ~ 20% ;

[0017] e) 余量为含 Cl 的化合物或盐。

[0018] 优选的技术方案中, 所述 Cl 的化合物为铁的氯化物、钾的氯化物、铈的氯化物、钙的氯化物或镁的氯化物中的至少一种。

[0019] 优选的技术方案中, 氯化物重量百分比计用量为 0.5 ~ 500ppm。

[0020] 优选的技术方案中, 氯化物重量百分比计用量为 1 ~ 100ppm。

[0021] 本发明涉及的催化剂的制备原料为: Fe_2O_3 由氧化铁红 (Fe_2O_3) 和氧化铁黄 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 组成, 氧化铁红和氧化铁黄的配比为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 5 : 1$, 优选为 1 ~ 4.5 : 1 ; 所用 K 以钾盐或氢氧化物形式加入 ; 所用 Ce 以氧化物、氢氧化物或饰盐形式加入 ; 所用 Mo 以其盐或氧化物形式加入 ; 所用 Cl 以氯化物形式加入。在本发明的制备过程中, 除催化剂主体成分外还应加入制孔剂, 制孔剂可从石墨、聚苯乙烯微球、羧甲基纤维素中选择, 其加入量为催化剂总重量的 1-6%。

[0022] 本发明涉及的催化剂的制备方法为: 按照配比称重所需原料以及制孔剂, 混合均匀后加入去离子水, 制成具有粘性、适合挤条的膏状物, 经挤条、切粒成直径为 3mm、长为 8 ~ 10mm 的颗粒, 然后在 60 ~ 120°C 条件下干燥 24h, 最后在 400 ~ 1000°C 条件下焙烧 4h 制得催化剂成品。

[0023] 与现有技术相比, 本发明的优点是:

[0024] 本发明通过在铁-钾-铈-钼催化剂体系中加入 Cl 的化合物或盐, 可毒化催化剂的酸中心, 抑制在催化剂酸中心发生的副反应, 改善催化剂在低水比条件下的选择性, 并使催化剂具有较高的活性, 大大提高生产效率。

具体实施方式

[0025] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解, 这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整, 未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0026] 实施例 1

[0027] 将 120.0 克氧化铁红、60.0 克氧化铁黄、53 克碳酸钾、66 克碳酸铈、3 克钼酸铵、0.1 克氯化铁、10.6 羧甲基纤维素在捏和机中搅拌 1 小时, 加入去离子水, 再搅拌 0.5 小时, 取出挤条, 挤成直径 3 毫米、长度 8 ~ 10 毫米的颗粒, 放入烘箱, 80°C 烘 2 小时, 120°C 烘 2 小时, 然后置于马福炉中, 在 900°C 条件下焙烧 4 小时制得催化剂。

[0028] 制得的催化剂在等温式固定床中进行活性评价, 具体过程为: 将去离子水和乙苯分别经计量泵输入预热混合器, 预热混合成气态后进入反应器, 反应器为 1 寸的不锈钢管, 内可装 100ml 粒径 3mm 的催化剂, 反应器采用电热丝加热至反应所需的温度, 由反应器流出的反应物经水冷凝后用气相色谱分析其成分, 并采用以下公式计算乙苯的转化率和苯乙烯的选择性:

[0029]

$$\text{乙苯转化率} \% = \frac{\text{反应前乙苯浓度} \%(\text{wt}) - \text{反应后乙苯浓度} \%(\text{wt})}{\text{反应前乙苯浓度} \%(\text{wt})}$$

[0030]

$$\text{苯乙烯选择性\%} = \frac{\text{生成的苯乙烯浓度\%(wt)}}{\text{反应前苯乙烯浓度\%(wt) - 反应后苯乙烯浓度\%(wt)}}$$

[0031] 将 100ml 催化剂装入反应器,常压、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水比(重量)1.5 条件下进行活性评价,测试结果列于表 1。

[0032] 实施例 2

[0033] 其他与实施例 1 相同,不同之处在于在实施例 2 中制备催化剂的原料为 305 克氧化铁红、100 克氧化铁黄、80 克碳酸钾、78 克硝酸铈、12 克钼酸铵、0.05 克氯化钾、15 克羧甲基纤维素。制得催化剂后按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0034] 实施例 3

[0035] 其他与实施例 1 相同,不同之处在于在实施例 3 中制备催化剂的原料为 150 克氧化铁红、100 克氧化铁黄、108 克碳酸钾、56 克草酸铈、5 克钼酸铵、0.02 克氯化铈、10 克羧甲基纤维素。制得催化剂后按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0036] 实施例 4

[0037] 其他与实施例 1 相同,不同之处在于在实施例 4 中制备催化剂的原料为 200 克氧化铁红、90 克氧化铁黄、46 克碳酸钾、122 克草酸铈、17 克钼酸铵、0.005 克氯化钠、15 克羧甲基纤维素。制得催化剂后按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0038] 上述各实施例催化剂的组成为:

[0039]

| 组成 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 |
|------------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| Fe₂O₃ | 70.9 | 80.56 | 69.52 | 74.98 |
| K₂O | 14.65 | 11.08 | 21.21 | 8.33 |
| CeO₂ | 13.4 | 6.34 | 8.07 | 12.98 |
| MoO₃ | 0.99 | 1.98 | 1.18 | 3.68 |
| FeCl₃ | 400ppm | — | — | — |
| KCl | — | 100ppm | — | — |
| CeCl₃ | — | — | 57ppm | — |
| NaCl | — | — | — | 13ppm |

[0040] 对比例 1

[0041] 按照实施例 1 的方法制备催化剂,不同之处在不加入氯化铁。制得的催化剂按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0042] 对比例 2

[0043] 按照实施例 2 的方法制备催化剂,不同之处在不加入氯化钾。制得的催化剂按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0044] 对比例 3

[0045] 按照实施例 3 的方法制备催化剂,不同之处在不加入氯化铈。制得的催化剂按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0046] 对比例 4

[0047] 按照实施例 4 的方法制备催化剂,不同之处在不加入氯化钠。制得的催化剂按照实施例 1 的评价方法评价催化剂的活性,测试结果见表 1。

[0048] 上述对比例制得催化剂组成为:

[0049]

| 组成 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | 对比例 4 |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fe₂O₃ | 70.9 | 80.56 | 69.52 | 74.98 |
| K₂O | 14.65 | 11.08 | 21.21 | 8.33 |
| CeO₂ | 13.4 | 6.34 | 8.07 | 12.98 |
| MoO₃ | 0.99 | 1.98 | 1.18 | 3.68 |

[0050] 表 1 催化剂脱氢性能对比

[0051]

| 催化剂 | 转化率% | 选择性% | 单收% |
|-------|------|------|-------|
| 实施例 1 | 76.6 | 97.6 | 74.76 |
| 实施例 2 | 75.7 | 97.5 | 73.8 |
| 实施例 3 | 76.6 | 97.5 | 74.68 |
| 实施例 4 | 76.5 | 97.6 | 76.61 |
| 对比例 1 | 75.2 | 94.3 | 70.91 |
| 对比例 2 | 75.3 | 92.3 | 69.50 |
| 对比例 3 | 75.9 | 94.3 | 71.57 |
| 对比例 4 | 75.1 | 93.2 | 69.99 |

[0052] 表 2 催化剂稳定性能比较

[0053]

| 反应时 间 h | 实施例1 Con/Sel(%) | 实施例2 Con/Sel(%) | 实施例3 Con/Sel(%) | 比较例1 Con/Sel(%) | 比较例2 Con/Sel(%) | 比较例3 Con/Sel(%) |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 50 | 76.6/97.6 | 75.7/97.5 | 76.6/97.5 | 75.2/94.3 | 75.3/92.3 | 75.9/94.3 |
| 100 | 76.7/97.5 | 75.7/97.6 | 76.6/97.6 | 74.3/94.3 | 74.1/91.5 | 74.3/94.4 |
| 200 | 76.3/97.6 | 75.5/97.7 | 76.7/97.4 | 73.2/94.5 | 72.8/92.2 | 73.1/94.0 |
| 300 | 75.8/97.8 | 75.3/97.8 | 76.3/97.5 | 72.0/94.3 | 71.5/92.3 | 72.0/94.3 |
| 400 | 75.5/98.0 | 75.0/97.9 | 75.8/97.8 | 71.3/94.5 | 70.2/92.8 | 70.8/94.8 |
| 500 | 75.4/98.1 | 74.8/98.0 | 75.5/98.0 | 70.5/94.3 | 69.5/92.9 | 69.6/94.9 |

[0054] 从上述实施例和对比例的测试结果比较可知,本发明的乙苯脱氢催化剂以 Fe₂O₃、K₂O、CeO₂、MoO₃为主要成分,通过添加氯的化合物,所制得的催化剂在低水比条件下具有高选择性和活性,并且具有良好的稳定性。

[0055] 上述实例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。