

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 5 月 22 日 (22.05.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/102756 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/035 (2006.01) **C07C 11/06** (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/102869
- (22) 国际申请日: 2024 年 7 月 1 日 (01.07.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311509026.4 2023 年 11 月 13 日 (13.11.2023) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司
(**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 张鹏(**ZHANG, Peng**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。宋卫余(**SONG,**

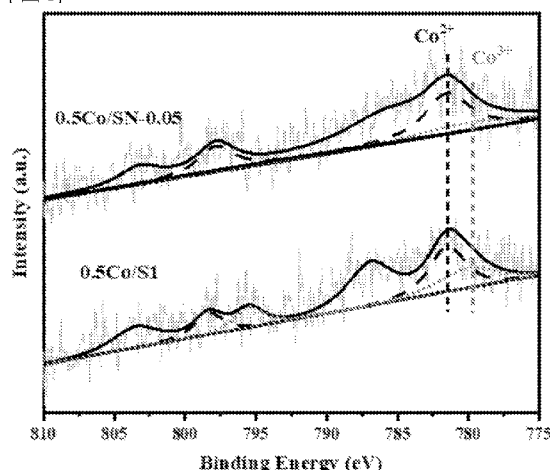
Weiyu); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。刘坚(**LIU, Jian**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。黎安慧(**LI, Anhui**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。武国强(**WU, Guoqiang**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。吕雉(**LV, Zhi**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。鲁玉莹(**LU, Yuying**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。韩晓琳(**HAN, Xiaolin**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。王宗宝(**WANG, Zongbao**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。肖海成(**XIAO, Haicheng**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (**BEIJING SANYOU INTELLECTUAL**

(54) **Title:** PROPANE DEHYDROGENATION CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用

[图 5]



(57) **Abstract:** A propane dehydrogenation catalyst, a preparation method therefor and a use thereof. The propane dehydrogenation catalyst comprises a hydrogen-type mesoporous-microporous composite hierarchically porous molecular sieve carrier and a cobalt active component, wherein a part of the cobalt active component is loaded on the surface of the hydrogen-type mesoporous-microporous composite hierarchically porous molecular sieve carrier in the form of CoO nanoparticles, and the other part of the cobalt active component enters the framework of the hydrogen-type mesoporous-microporous composite hierarchically porous molecular sieve carrier in the form of chemical bonds to form a Co^{2+} -O-Si structure; and based on 100% of the total weight of the hydrogen-type mesoporous-microporous composite hierarchically porous molecular sieve carrier, the content of the cobalt active component is 0.1-7 wt% in terms of a cobalt element. The propane dehydrogenation catalyst has excellent catalytic propane dehydrogenation reaction activity and stability.

(57) 摘要: 一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用, 其中, 所述丙烷脱氢催化剂包括氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体和钴活性组分, 其中一部分钴活性组分以 CoO 纳米颗粒的形式负载于氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的表面, 另一部分钴活性组分以形成化学键的形式进入氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的骨架内并形成 Co^{2+} -O-Si 结构; 以氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的总重量为 100% 计, 钴活性组分以钴元素计的含量为 0.1-7wt%。该丙烷脱氢催化剂具有优异的催化丙烷脱氢反应活性和稳定性。

PROPERTY AGENCY LTD.; 中国北京市西城区金融街35号国际企业大厦A座16层 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称: 一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用

[0001] 本申请要求于2023年11月13日提交中国专利局、申请号为202311509026.4、发明名称为“一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用，属于石油化工技术领域。

背景技术

[0003] 丙烯作为众多有机化工产品的基本原料，被广泛应用于橡胶、医药和纺织等各个领域。丙烷脱氢制丙烯技术(PDH)具有工艺流程短、丙烯选择性高、环境友好和综合成本低等优点，得到持续关注和发展。丙烷脱氢是一个强吸热反应，需要在高温条件下进行。但是较高的反应温度易造成丙烯的深度脱氢和裂解，既降低丙烯收率又导致催化剂积碳失活。因此需要开发一种高活性、高选择性且稳定性强的丙烷脱氢催化剂。

[0004] 目前工业上使用的丙烷脱氢催化剂主要是Pt系和Cr系催化剂。然而贵金属Pt价格昂贵，高价Cr对人体和环境都有毒害作用。过渡金属Co储量丰富且无毒，有研究发现以金属Co为活性相合成的分子筛催化剂具有良好的丙烷脱氢反应活性，四配位的Co²⁺能有效活化丙烷C-H键生成丙烯和氢气。但是以传统微孔、中孔或大孔分子筛为载体通过浸渍法负载Co的催化剂面临催化活性位点不清晰，金属分散度差且易发生烧结、积碳导致催化剂快速失活等问题。

[0005] 载体作为催化剂组成的基础，对催化活性和稳定性有至关重要的影响。传统的分子筛组成成分相对单一：微孔分子筛本征孔道狭窄，限制底物传输，易造成催化剂积碳失活；中孔或大孔分子筛难以锚定活性组分，无法避免活性位点烧结。目前，大量研究集中在将中孔引入到微孔分子筛晶体中的方法上，以制备具有至少两个孔隙(本征微孔孔道和中孔)的多级孔分子筛。与传统分子筛相比，多级孔分子筛由于具有中孔，不仅能够提高载体容碳能力，同时多级孔道也有

利于底物及产物的传质从而抑制积碳，有效提高丙烷脱氢催化剂的活性及稳定性。

[0006] 一直以来制备孤立的稳定Co基活性中心催化剂是研究难点。传统担载方式制备的金属负载分子筛易导致金属纳米粒子粒径不均匀，分散性差，活性位点不清楚，最终导致其催化性能也较差。目前本领域主要通过添加金属助剂来提高Co的分散性，但仍然存在丙烷转化率及丙烯选择性欠佳、催化活性差或催化剂稳定性差等问题。而以金属螯合物为原料制备的分子筛封装金属催化剂，可以实现将Co植入分子筛骨架，利用分子筛的内部微孔结构有效抑制金属粒子的聚集，进而提升其催化反应性能，但是存在催化剂原位合成过程中水热时间长、水热温度高、模版剂用量大、烧出模板剂会造成环境污染等缺陷。

[0007] 因此，提供一种新型的丙烷脱氢催化剂及其制备方法和应用已经成为本领域亟需解决的技术问题。

[0008] 发明内容

[0009] 为了解决上述的缺点和不足，本发明的一个目的在于提供一种丙烷脱氢催化剂。

[0010] 本发明的另一个目的还在于提供以上所述丙烷脱氢催化剂的制备方法。

[0011] 本发明的又一个目的还在于提供以上所述丙烷脱氢催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

[0012] 为了实现以上目的，一方面，本发明提供了一种丙烷脱氢催化剂，其中，所述丙烷脱氢催化剂包括氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体和钴活性组分，其中一部分钴活性组分以CoO纳米颗粒的形式负载于氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的表面，另一部分钴活性组分以形成化学键的形式进入氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的骨架内并形成 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Si}$ 结构；

[0013] 以氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.1-7wt%。

[0014] 作为本发明以上所述丙烷脱氢催化剂的一具体实施方式，其中，丙烷脱氢催化剂中，二价钴和三价钴的摩尔比值大于3。

[0015] 另一方面，本发明提供了以上所述丙烷脱氢催化剂的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

[0016] 步骤(1)：采用碱处理液对纯硅分子筛Silicalite-1进行碱处理后使碱处理产物与铵盐进行离子交换，再对离子交换后的产物进行干燥和焙烧，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛；

[0017] 步骤(2)：将钴盐和氢型介微孔复合的多级孔分子筛充分溶解于氨水溶液中，并通过调节体系的pH值使钴离子吸附于氢型介微孔复合的多级孔分子筛的表面并进入其骨架的空穴中，再对所得固体沉淀进行干燥、焙烧，得到所述丙烷脱氢催化剂。

[0018] 本发明以上所述制备方法中，纯硅分子筛Silicalite-1可以采用现有常规方法进行制备，例如在本发明的一些实施例中，可通过水热晶化法制备纯硅分子筛Silicalite-1，其制备方法包括以下具体步骤：

[0019] 将硅源、结构导向剂和水混合均匀得到混合溶液，对所述混合溶液进行水热晶化，再对晶化产物进行洗涤、烘干和焙烧后得到所述纯硅分子筛Silicalite-1。

[0020] 其中，所述硅源包括正硅酸四乙酯、固体硅胶、白炭黑和硅溶胶等中的一种或者几种的组合，所述结构导向剂包括四丙基氢氧化铵(TPAOH)、四丙基氯化铵、四乙基氢氧化铵和四乙基氯化铵等四丙基铵盐和/或四乙基铵盐中的一种或者几种的组合。

[0021] 其中，以SiO₂计的硅源、结构导向剂和水的摩尔比为1:(0.1-0.5):(5-50)。

[0022] 其中，所述水热晶化的温度为100-190℃，优选为170℃，时间为24-96h，优选为72h。

[0023] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，所述碱处理液包括氢氧化钠水溶液、四丙基氢氧化铵水溶液或四乙基氢氧化铵水溶液等。

[0024] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，所述碱处理液的浓度为0.01-1mol/L，纯硅分子筛Silicalite-1与碱处理液的质量比为1:5-15。

[0025] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，当所述碱处理液为氢氧化钠水溶液时，其浓度为0.01-0.3mol/L。

- [0026] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，所述碱处理的温度为常温–100℃，时间为1–6h。
- [0027] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(1)还包括将碱处理产物洗涤至中性后使碱处理产物与铵盐进行离子交换。其中，所述洗涤使用的洗涤液例如可为去离子水等。
- [0028] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(1)中，离子交换的温度不高于100℃。在本发明较为优选的实施方式中，可重复多次进行离子交换以使交换的更加充分，离子交换使用的铵盐例如可为氯化铵等。
- [0029] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(1)和步骤(2)中，所述干燥的温度为60–120℃。本发明对干燥的时间不做具体要求，可根据现场实际作业需要进行合理确定，只要保证可以实现将目标产物烘干的目的即可。
- [0030] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(1)和步骤(2)中，所述焙烧为以0.5–5℃/min的升温速率从室温升温至500–600℃，保温2–8h。
- [0031] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(2)中，调节体系的pH值为10.5–11.5。
- [0032] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(2)具体包括先将钴盐溶解于氨水溶液后调节体系pH值为10.5–11.5，然后加入氢型介微孔复合的多级孔分子筛并使其充分溶解后再次调节体系的pH值为10.5–11.5，再对所得固体沉淀进行干燥、焙烧，得到所述丙烷脱氢催化剂。
- [0033] 在本发明的一些实施例，步骤(2)中可通过向体系中添加氨水以将其pH值调节为10.5–11.5。
- [0034] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，所述钴盐包括六水合硝酸钴、六水合氯化钴、乙酸钴、羧基钴、Co-EDTA配合物及乙酰丙酮钴配合物等中的一种或几种的组合
- [0035] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，所述氨水溶液的质量浓度1–2%。

- [0036] 作为本发明以上所述制备方法的一具体实施方式，其中，步骤(2)还包括先对再次调节体系的pH值为10.5–11.5后所得溶液进行离心，再对离心后所得固体沉淀进行干燥、焙烧。
- [0037] 本发明先采用碱处理液对纯硅分子筛Silicalite-1进行碱处理脱硅，并通过调变碱处理条件，包括碱种类，处理时间等制得氢型介微孔复合的多级孔分子筛，同时使得分子筛产生大量羟基缺陷，再采用强静电吸附法制备丙烷脱氢催化剂，在制备过程中精确控制体系的pH值，使带电金属前驱体离子与电性相反的多级孔分子筛载体之间产生强静电吸附作用，从而形成稳定的结构，防止金属聚集，形成高度分散的纳米颗粒，实现Co进入分子筛骨架形成 $\text{Co}^{2+}\text{-O-Si}$ 结构。
- [0038] 又一方面，本发明还提供了以上所述的丙烷脱氢催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。
- [0039] 与现有技术相比，本发明所能达成的有益技术效果包括：
- [0040] (1)本发明采用碱处理液对纯硅分子筛Silicalite-1进行碱处理制得氢型介微孔复合的多级孔分子筛，与传统单一孔道的分子筛载体相比，该氢型介微孔复合的多级孔分子筛中的多级孔道结构有利于底物与产物的传质从而抑制积碳产生，同时还能提高载体容碳能力，有利于提高催化剂的稳定性，具体而言该催化剂经12h稳定性测试，失活速率仅为 0.033h^{-1} ，相比于现有文献报道中的Co基催化剂(J.Am.Chem.Soc.2022,144(27),12127–12137.、J.Catal.2015,322,24–37.及ACS Applied Materials&Interfaces,2023,15(11):14250–14260.等)表现出更好的稳定性。
- [0041] (2)本发明以氢型介微孔复合的多级孔分子筛为载体采用强静电吸附法制得丙烷脱氢催化剂，该丙烷脱氢催化剂具有金属高度分散、纳米颗粒小及稳定性高的优势，而采用传统浸渍法合成的催化剂的活性金属分散度低且容易团聚失活；与原位水热法合成相比，本发明采用的强静电吸附法无需高温高压环境，减少了环境污染，降低了生产成本。
- [0042] (3)本发明提供的丙烷脱氢催化剂以氢型介微孔复合的多级孔分子筛为载体，一部分钴活性组分以CoO纳米颗粒的形式负载于氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的表面，另一部分钴活性组分以形成化学键的形式进入氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的骨架内并形成 $\text{Co}^{2+}\text{-O-Si}$ 结构，即该丙烷脱氢催化剂的活

性位点为四配位 Co^{2+} ，而以纯硅分子筛Silicalite-1为载体浸渍钴盐制得的催化剂的活性位点为 Co_3O_4 位点，这是因为：1)碱处理后制得的氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的表面具有大量缺陷位点，其能够很好地锚定Co物种，提高载体和金属组分之间的相互作用，从而可提高Co的分散程度，2)碱处理后制得的氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的骨架会形成空穴，采用强静电吸附法制备催化剂时Co原子成功以化学键方式结合到分子筛框架中形成四配位的 Co^{2+} ；而未经碱处理的纯硅分子筛Silicalite-1的表面缺陷位和骨架中的空穴均较少，使得负载于载体表面的Co物种分散不均匀，颗粒尺寸较大，而且只有很少量的Co进入分子筛骨架，主要以 Co_3O_4 形式存在于分子筛表面。与以纯硅分子筛Silicalite-1为载体浸渍产生的 Co_3O_4 位点相比，本发明提供的催化剂由于具有四配位 Co^{2+} 活性位点使其具有更高效的丙烷脱氢活性，相同反应条件下丙烷转化率可提高40%。

[0043] 综上，本发明提供的丙烷脱氢催化剂具有优异的催化丙烷脱氢反应活性和稳定性。

附图说明

[0044] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0045] 图1a为S-1的扫描电镜图。

[0046] 图1b为SN-0.05的扫描电镜图。

[0047] 图1c为0.5Co/S1的扫描电镜图。

[0048] 图1d为0.5Co/SN-0.05的扫描电镜图。

[0049] 图1e为0.5Co/SN-0.05的透射电镜图

[0050] 图1f-图1h为0.5Co/SN-0.05的元素面扫图。

[0051] 图1i-图1k为0.5Co/S1的元素面扫图。

[0052] 图2为S-1、SN-0.05、0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05的X射线衍射(XRD)图谱。

[0053] 图3为S-1、SN-0.05、0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05的 N_2 物理吸附脱附等温线。

- [0054] 图4为0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05的拉曼光谱图。
- [0055] 图5为0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05的X射线光电子能谱图。
- [0056] 图6为0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的性能图。
- [0057] 图7为0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的稳定性测试图。
- [0058] 图8为0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的再生性测试图。

具体实施方式

- [0059] 需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“包括”以及其任何变形，意图在于覆盖不排他的包含，例如，包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元，而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。
- [0060] 本发明所公开的“范围”以下限和上限的形式给出。可以分别为一个或多个下限，和一个或多个上限。给定的范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的。选定的下限和上限限定了特别范围的边界。所有以这种方式进行限定的范围是可组合的，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，针对特定参数列出了60-120和80-110的范围，理解为60-110和80-120的范围也是可以预料到的。此外，如果列出的最小范围值为1和2，列出的最大范围值为3，4和5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4和2-5。
- [0061] 在本发明中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示a到b之间的任意实数组组合的缩略表示，其中a和b都是实数。例如数值范围“0-5”表示本发明中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。
- [0062] 在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有实施方式以及优选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。
- [0063] 在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。
- [0064] 在本发明中，如果没有特别的说明，本文所提到的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，但是优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和

(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0065] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附表、附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。下列所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例，仅用于说明本发明，而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0066] 实施例1

[0067] 本实施例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的：

[0068] 纯硅分子筛Silicalite-1的制备：

[0069] 第1步：称取22.5g去离子水和19.5g的TPAOH(25wt%)并将二者混合，随后在温度为50℃、转速为500r/min的条件下搅拌10min以使二者混合均匀，得到混合液；

[0070] 第2步：称取12.5g的TEOS，并将其缓慢加入上述混合液中，随后在50℃的温度条件下搅拌6h，得到混合物；

[0071] 第3步：将上述混合物转移至100ml的高压釜内，并将高压釜置于烘箱中进行水热晶化，其中，水热晶化的温度为170℃，晶化时间为72h；

[0072] 第4步：待高压釜冷却至室温后，取出浆液并依次进行离心、用去离子水洗涤至pH值为中性，

[0073] 第5步：将离心后的样品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧6h，得到纯硅分子筛Silicalite-1，记为S-1。

[0074] 氢型介孔复合的多级孔分子筛的制备：

[0075] 第6步：称取8g上述S-1，80g去离子水及0.16gNaOH并将其混合，然后在50℃搅拌3h，得到浆液；

- [0076] 第7步：取出浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性；
- [0077] 第8步：称取80g去离子水，2.14gNH₄Cl并将二者混合均匀得到氯化铵水溶液，将第7步所得固体沉淀加入氯化铵水溶液中并在90℃搅拌1h，以进行离子交换；
- [0078] 第9步：取出第8步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性，再重复步骤8进行离子交换。
- [0079] 第10步：取出第9步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至pH值为中性，再将所得样品置于80℃烘干12h，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并于该温度下焙烧4h，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛，记为SN-0.05，其中“0.05”是指本实施例中使用的氢氧化钠水溶液的浓度，即0.05mol/L。
- [0080] 丙烷脱氢催化剂的制备：
- [0081] 称取0.0370g的六水合硝酸钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为11，再加入1.5g上述SN-0.05搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为11，继续搅拌2h后，于8000r/min离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为0.5Co/SN-0.05，以SN-0.05的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。
- [0082] 实施例2
- [0083] 本实施例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的：
- [0084] 氢型介微孔复合的多级孔分子筛的制备：
- [0085] 第1步：称取8g实施例1制得的S-1，73.5g去离子水及6.5g的TPAOH并将其混合，然后在50℃搅拌3h，得到浆液；
- [0086] 第2步：取出浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性；
- [0087] 第3步：称取80g去离子水，2.14gNH₄Cl并将二者混合均匀得到氯化铵水溶液，将第7步所得固体沉淀加入氯化铵水溶液中并在90℃搅拌1h，以进行离子交换；
- [0088] 第4步：取出第3步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性，再重复步骤3进行离子交换。

[0089] 第5步：取出第4步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至pH值为中性，再将所得样品置于80℃烘干12h，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并于该温度下焙烧4h，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛，记为SN-0.1，其中“0.1”是指本实施例中使用TPAOH水溶液的浓度，即0.1mol/L。

[0090] 丙烷脱氢催化剂的制备：

[0091] 称取0.0370g的六水合硝酸钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为11，再加入1.5g上述SN-0.1搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为11，继续搅拌2h后，于8000r/min离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为0.5Co/SN-0.1，以SN-0.1的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。

[0092] 实施例3

[0093] 本实施例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的：

[0094] 称取0.0302g六水合氯化钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为10.5，再加入1.5g实施例1中制得的SN-0.05搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为10.5，继续搅拌2h后，于8000r/min离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为C3-0.5Co/SN-0.05，以SN-0.05的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。

[0095] 对比例1

[0096] 本对比例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用常规浸渍法制得的，制备方法包括以下步骤：

[0097] 纯硅分子筛Silicalite-1的制备：

- [0098] 第1步：称取22.5g去离子水和19.5g的TPAOH(25wt%)并将二者混合，随后在温度为50℃、转速为500r/min的条件下搅拌10min以使二者混合均匀，得到混合液；
- [0099] 第2步：称取12.5g的TEOS，并将其缓慢加入上述混合液中，随后在50℃的温度条件下搅拌6h，得到混合物；
- [0100] 第3步：将上述混合物转移至100ml的高压釜内，并将高压釜置于烘箱中进行水热晶化，其中，水热晶化的温度为170℃，晶化时间为72h；
- [0101] 第4步：待高压釜冷却至室温后，取出浆液并依次进行离心、用去离子水洗涤至pH值为中性，
- [0102] 第5步：将离心后的样品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧6h，得到纯硅分子筛Silicalite-1，记为S-1。
- [0103] 即对比例1中，纯硅分子筛Silicalite-1的制备方法与实施例1相同。
- [0104] 丙烷脱氢催化剂的制备：
- [0105] 第6步：称取1.5g上述S-1，0.0370g六水合硝酸钴及1.5g去离子水并将其混合后进行等体积浸渍，静置整夜；
- [0106] 第7步：将第6步浸渍后所得产品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧4h，得到所述丙烷脱氢催化剂，记为0.5Co/S1，以S-1的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。
- [0107] 对比例2
- [0108] 本对比例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用常规浸渍法制得的，制备方法包括以下步骤：
- [0109] 纯硅分子筛Silicalite-1的制备：
- [0110] 第1步：称取22.5g去离子水和19.5g的TPAOH(25wt%)并将二者混合，随后在温度为50℃、转速为500r/min的条件下搅拌10min以使二者混合均匀，得到混合液；
- [0111] 第2步：称取12.5g的TEOS，并将其缓慢加入上述混合液中，随后在50℃的温度条件下搅拌6h，得到混合物；

- [0112] 第3步：将上述混合物转移至100ml的高压釜内，并将高压釜置于烘箱中进行水热晶化，其中，水热晶化的温度为170℃，晶化时间为72h；
- [0113] 第4步：待高压釜冷却至室温后，取出浆液并依次进行离心、用去离子水洗涤至pH值为中性，
- [0114] 第5步：将离心后的样品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧6h，得到纯硅分子筛Silicalite-1，记为S-1。
- [0115] 氢型介微孔复合的多级孔分子筛的制备：
- [0116] 第6步：称取8g上述S-1，80g去离子水及0.16gNaOH并将其混合，然后在50℃搅拌3h，得到浆液；
- [0117] 第7步：取出浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性；
- [0118] 第8步：称取80g去离子水，2.14gNH₄Cl并将二者混合均匀得到氯化铵水溶液，将第7步所得固体沉淀加入氯化铵水溶液中并在90℃搅拌1h，以进行离子交换；
- [0119] 第9步：取出第8步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性，再重复步骤8进行离子交换。
- [0120] 第10步：取出第9步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至pH值为中性，再将所得样品置于80℃烘干12h，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并于该温度下焙烧4h，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛，记为SN-0.05，其中“0.05”是指本实施例中使用的氢氧化钠水溶液的浓度，即0.05mol/L。
- [0121] 即对比例1中，纯硅分子筛Silicalite-1和氢型介微孔复合的多级孔分子筛的制备方法与实施例1相同。
- [0122] 丙烷脱氢催化剂的制备：
- [0123] 第11步：称取1.5g上述SN-0.05，0.0370g六水合硝酸钴及1.5g去离子水并将其混合后进行等体积浸渍，静置整夜；
- [0124] 第12步：将第11步浸渍后所得产品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧4h，得到所述丙烷脱氢催化剂，记为D2-0.5Co/SN-0.05，以SN-0.05的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。
- [0125] 对比例3

[0126] 本对比例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用常规浸渍法制得的，制备方法包括以下步骤：

[0127] 纯硅分子筛Silicalite-1的制备：

[0128] 第1步：称取22.5g去离子水和19.5g的TPAOH(25wt%)并将二者混合，随后在温度为50℃、转速为500r/min的条件下搅拌10min以使二者混合均匀，得到混合液；

[0129] 第2步：称取12.5g的TEOS，并将其缓慢加入上述混合液中，随后在50℃的温度条件下搅拌6h，得到混合物；

[0130] 第3步：将上述混合物转移至100ml的高压釜内，并将高压釜置于烘箱中进行水热晶化，其中，水热晶化的温度为170℃，晶化时间为72h；

[0131] 第4步：待高压釜冷却至室温后，取出浆液并依次进行离心、用去离子水洗涤至pH值为中性，

[0132] 第5步：将离心后的样品置于烘箱中并于80℃烘干12h，再于550℃焙烧6h，得到纯硅分子筛Silicalite-1，记为S-1。

[0133] 即对比例1中，纯硅分子筛Silicalite-1的制备方法与实施例1相同。

[0134] 丙烷脱氢催化剂的制备：

[0135] 第6步：称取0.0370g的六水合硝酸钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为11，再加入1.5g上述S-1搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为11，继续搅拌2h后，于8000r/min离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为D3-0.5Co/S1，以S-1的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。

[0136] 对比例4

[0137] 本对比例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的：

[0138] 纯硅分子筛Silicalite-1的制备与实施例1相同；

[0139] 氢型介孔复合的多级孔分子筛的制备与实施例1的区别在于NaOH的用量不同，包括：

- [0140] 称取8g上述S-1，80g去离子水及1.6gNaOH并将其混合，然后在50℃搅拌3h，得到浆液；
- [0141] 第7步：取出浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性；
- [0142] 第8步：称取80g去离子水，2.14gNH₄Cl并将二者混合均匀得到氯化铵水溶液，将第7步所得固体沉淀加入氯化铵水溶液中并在90℃搅拌1h，以进行离子交换；
- [0143] 第9步：取出第8步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至中性，再重复步骤8进行离子交换。
- [0144] 第10步：取出第9步所得浆液并离心，采用去离子水将离心所得固体沉淀洗涤至pH值为中性，再将所得样品置于80℃烘干12h，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并于该温度下焙烧4h，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛，记为SN-0.5，其中“0.5”是指本实施例中使用的氢氧化钠水溶液的浓度，即0.5 mol/L。
- [0145] 丙烷脱氢催化剂的制备：
- [0146] 称取0.0370g的六水合硝酸钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为11，再加入1.5g上述SN-0.5搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为11，继续搅拌2h后，于8000r/min离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为D4-0.5Co/SN-0.5，以SN-0.5的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。
- [0147] 对比例5
- [0148] 本对比例提供了一种丙烷脱氢催化剂，其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的：
- [0149] 纯硅分子筛Silicalite-1和氢型介微孔复合的多级孔分子筛的制备与实施例1相同：
- [0150] 丙烷脱氢催化剂的制备：
- [0151] 称取0.0370g的六水合硝酸钴并将其搅拌溶解于3.7mL质量浓度为1%的氨水溶液中，然后通过滴加氨水调节溶液pH值为9，再加入1.5g实施例1制得的SN-0.05搅拌直至溶解，再次通过滴加氨水调节溶液pH值为9，继续搅拌2h后，于8000r/m

in离心2次，每次5min，收集固体并于80℃烘干12h后，最后以2℃/min的升温速率从室温升温至550℃并在该温度下焙烧4h，得到丙烷脱氢催化剂，记为D5-0.5Co/SN-0.05，以SN-0.05的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.5wt%。

[0152] 表征测试例1

[0153] 本表征测试例分别对S-1、SN-0.05、0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05进行扫描电镜分析，所得扫描电镜图分别如图1a-图1d所示；本测试例还对0.5Co/SN-0.05进行了透射电镜分析，并对0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05分别进行了EDS分析，0.5Co/SN-0.05的透射电镜图如图1e所示，0.5Co/SN-0.05的元素面扫图如图1f-图1h所示，0.5Co/S1的元素面扫图如图1i-图1k所示。

[0154] 从图1a可以看出，S-1呈扁平六棱柱形状，对S-1进行碱处理之后获得的SN-0.05样品的基本形貌不变，但是棱柱边缘明显模糊，并且与S-1光滑的表面不同，SN-0.05样品的表面粗糙，存在“沟壑”，如图1b所示，并且负载Co之后未对S-1和SN-0.05样品形貌产生重大影响，如图1d和图1e所示。

[0155] 从图1e所示的透射电镜图中可以清晰看到，碱处理后获得的SN-0.05样品中存在的介孔结构。

[0156] 从图1f-图1h可以看出，0.5Co/SN-0.05的表面Co物种(应为CoO)为尺寸较为均匀的小颗粒，高度分散在氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体上，并没有发现较大颗粒和团聚现象，这表明0.5Co/SN-0.05催化剂中表面Co物种分散度更好，而从图1i-图1k中可以看出，0.5Co/S1表面的Co物种(应为Co₃O₄)分散不均匀，颗粒尺寸较大。

[0157] 表征测试例2

[0158] 本表征测试例分别对S-1、SN-0.05、0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05进行X射线衍射分析，所得X射线衍射(XRD)图谱分别如图2所示。从图2中可以看出，S-1及碱处理后的SN-0.05分子筛在 $2\theta = 22.5-25^\circ$ 之间出现了归属于MFI骨架结构的典型特征峰，并且没有其他杂晶峰的出现，说明制备的样品均为纯相S-1分子筛，取SN-0.05在 $2\theta = 22.5-25^\circ$ 的面积为I，S-1在 $2\theta = 22.5-25^\circ$ 的面积为

I_0 ，相对结晶度为 $(I/I_0) \times 100\%$ ，设S-1的相对结晶度为100%。由计算结果可知，用0.05mol/L的NaOH碱液处理后的SN-0.05样品的结晶度较好，高90%。

[0159] 从图2中还可以看出，0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05均出现典型的归属于MFI骨架结构的五指峰，并且没有其他杂晶峰的出现，两个催化剂衍射峰高度基本一致，说明负载Co之后对载体晶体结构没有影响。两个催化剂均没有检测出Co物种的相关衍射峰，说明Co物种在载体表面分布均匀。

[0160] 表征测试例3

[0161] 本表征测试例分别对S-1、SN-0.05、0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05进行 N_2 物理吸附脱附等温测试，所得 N_2 物理吸附脱附等温线如图3所示。从图3中可以看出，0.5Co/S1是典型的I型吸附等温线，说明该催化剂使用的载体是传统的微孔分子筛，而0.5Co/SN-0.05的 N_2 物理吸附脱附等温线中出现明显的回滞环，属于V型吸附等温线，证明该催化剂所使用的载体呈多级孔状态。

[0162] 表征测试例4

[0163] 本表征测试例分别对0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05进行拉曼光谱图分析，所得拉曼光谱图如图4所示。从图4中可以看出，两个样品在约 370cm^{-1} 和 800cm^{-1} 处出现两个明显的吸附带，这对应于分子筛MFI拓扑结构。0.5Co/S1催化剂在 465cm^{-1} 、 593cm^{-1} 和 680cm^{-1} 出现新的拉曼带，这归属于 Co_3O_4 物种；在 1046cm^{-1} 处出现较弱的骨架 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动峰，这是因为S-1中也会有部分空穴，浸渍负载钴盐后也会有少量Co进入骨架内；而0.5Co/SN-0.05催化剂在 1046cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 都出现了更强的振动峰，这表明在0.5Co/SN-0.05催化剂中Co原子更多地结合到分子筛骨架中。

[0164] 表征测试例5

[0165] 本表征测试例分别对0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05进行X射线光电子能谱分析，所得X射线光电子能谱图(XPS图谱)如图5所示。从图5中可以看出，0.5Co/S1催化剂显示了 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的两个自旋轨道双峰及其宽的卫星峰，其中 781.5eV 处的峰归属于 Co^{2+} ， 780.0eV 处的峰归属于 Co^{3+} ，且 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (二者的摩尔比)为1.51；0.5Co/SN-0.05催化剂同样显示出对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的特征峰，但其中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$

(二者的摩尔比)为3.39。这说明0.5Co/SN-0.05催化剂中Co物种主要以四配位Co²⁺形式存在,而0.5Co/S1催化剂中Co物种多为Co₃O₄物种。

[0166] 催化剂性能评价实施例

[0167] 本实施例分别对本发明实施例1-实施例3和对比例1-对比例提供的0.5Co/SN-0.05、0.5Co/SN-0.1、C3-0.5Co/SN-0.05、0.5Co/S1、D2-0.5Co/SN-0.05、D3-0.5Co/S1、D4-0.5Co/SN-0.5及D5-0.5Co/SN-0.05进行丙烷脱氢制丙烯性能评价,包括:

[0168] 将催化剂压片后研磨过筛,取40-60目的部分,评价实验在连续流动的固定床反应器上进行,具体是将0.2g过筛后的催化剂装入到内径为6mm的石英管中,管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制,先在氮气气氛中由室温经过程序升温至580℃,在580℃的温度条件下通入含20v% H₂的H₂/N₂混合气对催化剂还原活化40min,总流速为5ml/min,随后通入含5.04v% C₃H₈的C₃H₈/N₂混合气进行丙烷脱氢制丙烯反应,总流速为10ml/min,待反应10min后用气相色谱仪在线分析。

[0169] 催化剂的再生方法包括:待催化剂按照上述过程反应2h后,在580℃的温度条件下通入空气焙烧1h,流速为10ml/min,随后通入含20v% H₂的H₂/N₂混合气还原活化40min,总流速为5ml/min,再通入含5.04v% C₃H₈的C₃H₈/N₂混合气进行丙烷脱氢制丙烯反应,总流速为10ml/min,待反应10min后用气相色谱仪在线分析。之后每反应2h进行一次再生。

[0170] 实验室所采用的是含有TCD检测器的灵华9890B气相色谱仪。

[0171] 其中,0.5Co/S1及0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的性能图如图6所示。由该图6可知,相较于对比例1中制得的0.5Co/S1催化剂,本发明实施例1合成的0.5Co/SN-0.05催化剂表现出更高的催化性能。

[0172] 0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的稳定性测试图如图7所示。由该图7可知,本发明实施例1合成的0.5Co/SN-0.05催化剂的初始转化率高达59%,选择性为98%,经12h稳定性测试后,转化率仍保持在50%,选择性仍为98%,失活速率为0.033h⁻¹,表明该0.5Co/SN-0.05催化剂具有较好的反应稳定性。

[0173] 0.5Co/SN-0.05催化剂催化丙烷脱氢反应的再生性测试图如图8所示。由该图8可知，本发明实施例1合成的0.5Co/SN-0.05催化剂再生三次后初始转化率仍能达到58%，选择性为97%，与新鲜催化剂活性相当，这表明该0.5Co/SN-0.05催化剂具有较好的再生性能。

[0174] 本发明实施例1-实施例3和对比例1-对比例5提供的各催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性数据如下表1所示。

[0175] 表1

催化剂	来源	丙烷平均转化率/%	丙烯平均选择性/%	反应时间/min
0.5Co/SN-0.05	实施例 1	57	98	300
0.5Co/SN-0.1	实施例 2	46	96	300
C3-0.5Co/SN-0.05	实施例 3	51	97	300
0.5Co/S1	对比例 1	13	97	300
D2-0.5Co/SN-0.05	对比例 2	51	97	300
D3-0.5Co/ S1	对比例 3	18	97	300
D4-0.5Co/SN-0.5	对比例 4	48	95	300
D5-0.5Co/SN-0.05	对比例 5	53	97	300

[0176] 从表1中可以看出，相较于对比例1和对比例3中以纯硅分子筛Silicalite-1为载体，分别采用现有常规浸渍法和强静电吸附法制得的0.5Co/S1催化剂和D3-0.5Co/S1催化剂，本发明实施例1中以氢型介微孔复合的多级孔分子筛为载体，采用强静电吸附法制得的0.5Co/SN-0.05催化剂的丙烷平均转化率显著提高，丙烯平均选择性略有提高；而相较于对比例2中以氢型介微孔复合的多级孔分子筛为载体，采用现有常规浸渍法制得的D2-0.5Co/SN-0.05催化剂，本发明实施例1提供的0.5Co/SN-0.05催化剂的丙烷平均转化率仅有较小幅度的提高，丙烯平均选择性略有提高。

[0177] 对比上述结果可知，本发明实施例中采用经碱处理制得的氢型介微孔复合的多级孔分子筛为催化剂载体和采用强静电吸附法制备催化剂均可以提高所得催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性，但前者对丙烷平均转化率和丙烯平均选择性的提高贡献更大。

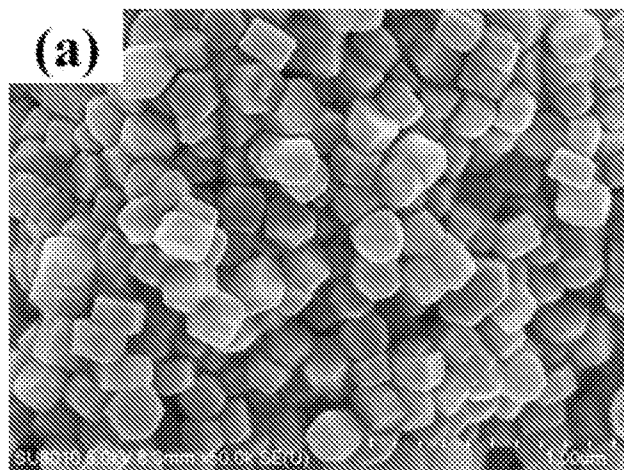
- [0178] 从表1中还可以看出，当碱处理使用的碱处理液为氢氧化钠水溶液时，本发明实施例1中采用浓度为0.05mol/L的氢氧化钠水溶液制得的催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性分别高达57%和98%，而对比例4中采用浓度为0.5mol/L的氢氧化钠水溶液制得的催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性仅分别为48%和95%，这说明碱处理使用的碱处理液的浓度会影响所制得的催化剂的活性和选择性，而且当碱处理液为氢氧化钠水溶液时，其浓度在0.01–0.3mol/L范围内才能实现本发明的目的并达成如上所示的有益技术效果；
- [0179] 从表1中还可以看出，对比例1采用强静电吸附法制备催化剂过程中体系的pH值仅为9，其制得的催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性分别仅为53%和97%，而本发明实施例1采用强静电吸附法制备催化剂过程中体系的pH值控制为11，其所制得的催化剂的丙烷平均转化率和丙烯平均选择性均有所提高，分别可达到57%和98%，这说明强静电吸附法制备催化剂过程中体系的pH值也会影响所制得的催化剂的活性和选择性，当pH值在10.5–11.5范围内才能实现本发明的目的并达成如上所示的有益技术效果。
- [0180] 以上所述，仅为本发明的具体实施例，不能以其限定发明实施的范围，所以其等同组件的置换，或依本发明专利保护范围所作的等同变化与修饰，都应仍属于本专利涵盖的范畴。另外，本发明中的技术特征与技术特征之间、技术特征与技术发明之间、技术发明与技术发明之间均可以自由组合使用。

权利要求书

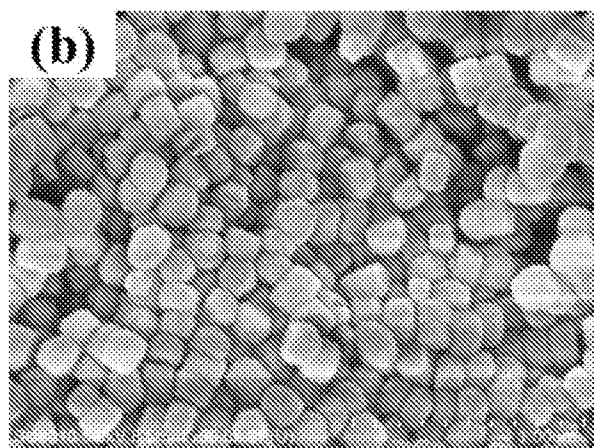
- [权利要求 1] 一种丙烷脱氢催化剂，其特征在于，所述丙烷脱氢催化剂包括氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体和钴活性组分，其中一部分钴活性组分以CoO纳米颗粒的形式负载于氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的表面，另一部分钴活性组分以形成化学键的形式进入氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的骨架内并形成 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Si}$ 结构；以氢型介微孔复合的多级孔分子筛载体的总重量为100%计，钴活性组分以钴元素计的含量为0.1–7wt%。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的丙烷脱氢催化剂，其特征在于，丙烷脱氢催化剂中，二价钴和三价钴的摩尔比值大于3。
- [权利要求 3] 权利要求1或2所述的丙烷脱氢催化剂的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：
- 步骤(1)：采用碱处理液对纯硅分子筛Silicalite-1进行碱处理后使碱处理产物与铵盐进行离子交换，再对离子交换后的产物进行干燥和焙烧，得到氢型介微孔复合的多级孔分子筛；
- 步骤(2)：将钴盐和氢型介微孔复合的多级孔分子筛充分溶解于氨水溶液中，并通过调节体系的pH值使钴离子吸附于氢型介微孔复合的多级孔分子筛的表面并进入其骨架的空穴中，再对所得固体沉淀进行干燥、焙烧，得到所述丙烷脱氢催化剂。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述碱处理液包括氢氧化钠水溶液、四丙基氢氧化铵水溶液或四乙基氢氧化铵水溶液。
- [权利要求 5] 根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于，所述碱处理液的浓度为0.01–1mol/L，纯硅分子筛Silicalite-1与碱处理液的质量比为1:5–15。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，当所述碱处理液为氢氧化钠水溶液时，其浓度为0.01–0.3mol/L。

- [权利要求 7] 根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于，所述碱处理的温度为常温–100℃，时间为1–6h。
- [权利要求 8] 根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，离子交换的温度不高于100℃。
- [权利要求 9] 根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)和步骤(2)中，所述干燥的温度为60–120℃。
- [权利要求 10] 根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)和步骤(2)中，所述焙烧为以0.5–5℃/min的升温速率从室温升温至500–600℃，保温2–8h。
- [权利要求 11] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，调节体系的pH值为10.5–11.5。
- [权利要求 12] 根据权利要求3或11所述的制备方法，其特征在于，步骤(2)具体包括先将钴盐溶解于氨水溶液后调节体系pH值为10.5–11.5，然后加入氢型介微孔复合的多级孔分子筛并使其充分溶解后再次调节体系的pH值为10.5–11.5，再对所得固体沉淀进行干燥、焙烧，得到所述丙烷脱氢催化剂。
- [权利要求 13] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述钴盐包括六水合硝酸钴、六水合氯化钴、乙酸钴、羰基钴、Co–EDTA配合物及乙酰丙酮钴配合物中的一种或几种的组合。
- [权利要求 14] 根据权利要求3或13所述的制备方法，其特征在于，所述氨水溶液的质量浓度1–2%。
- [权利要求 15] 权利要求1或2所述的丙烷脱氢催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用。

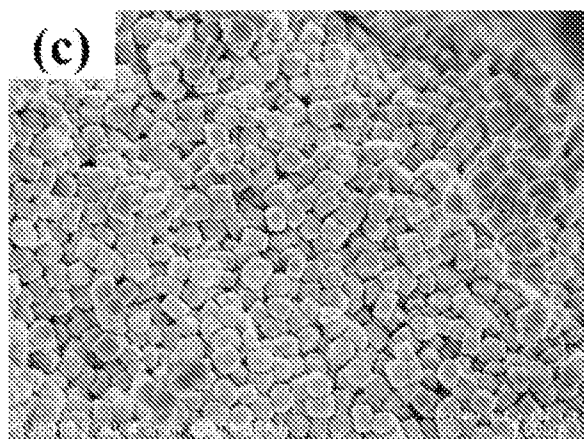
[图 1a]



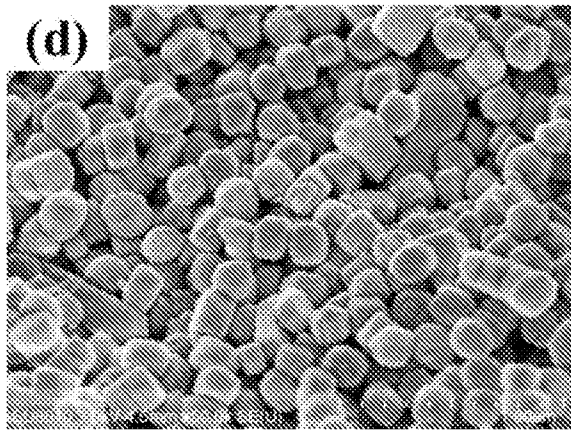
[图 1b]



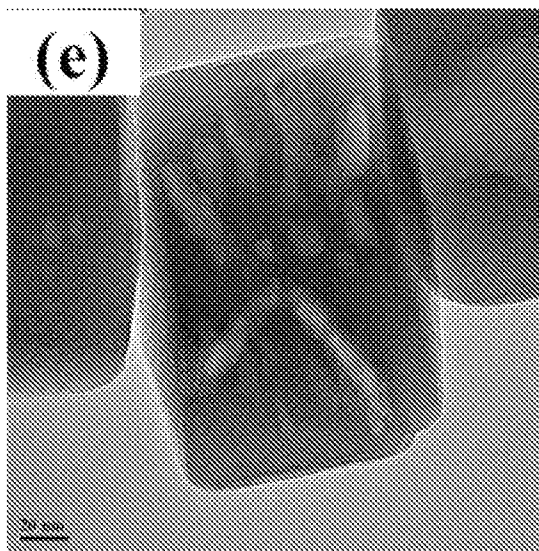
[图 1c]



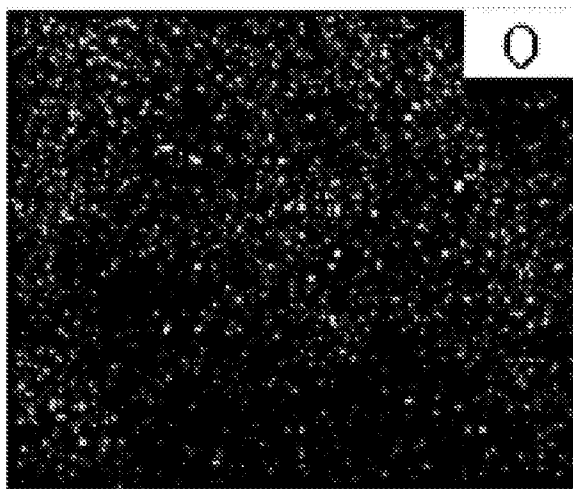
[图 1d]



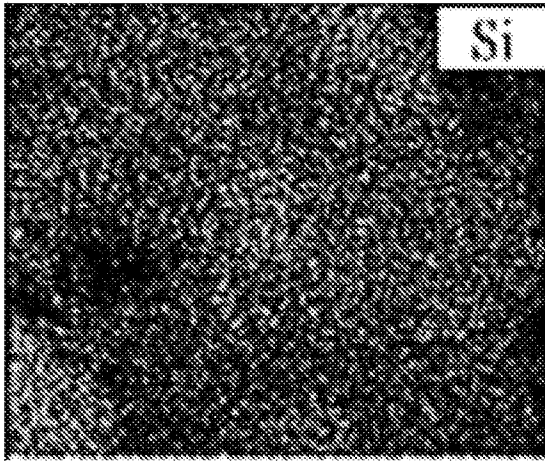
[图 1e]



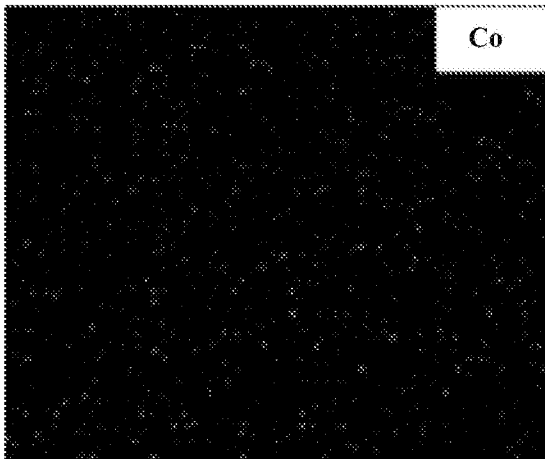
[图 1f]



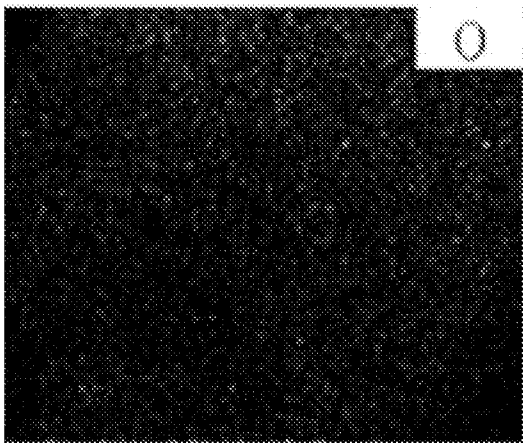
[图 1g]



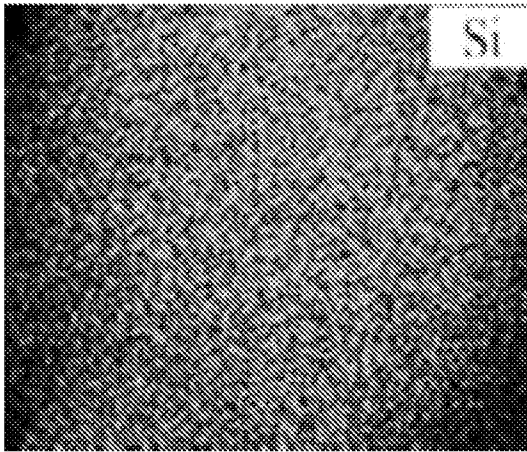
[图 1h]



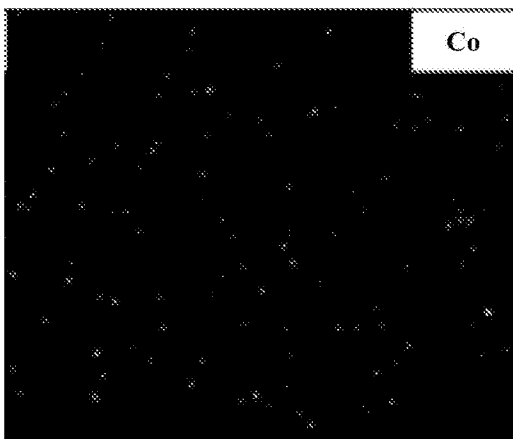
[图 1i]

细则 26,
13.08.2024细则 26,
13.08.2024细则 26,
13.08.2024

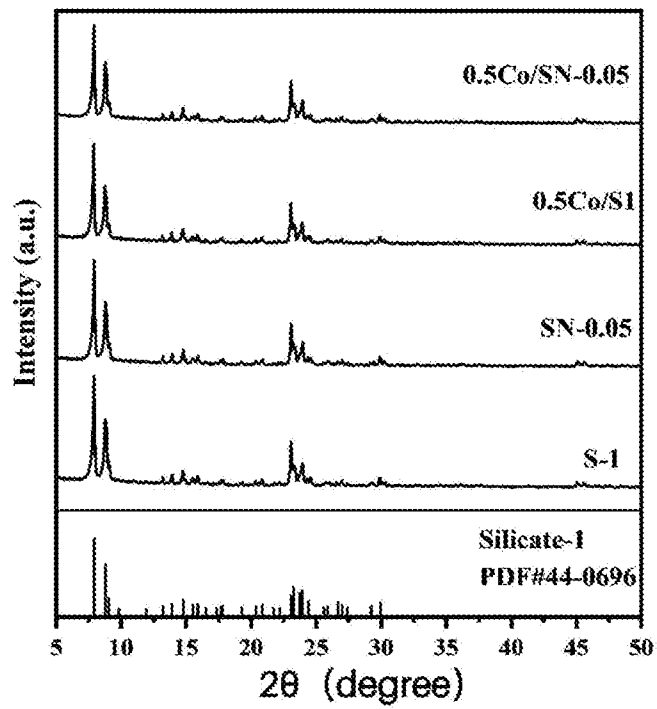
[图 1j]



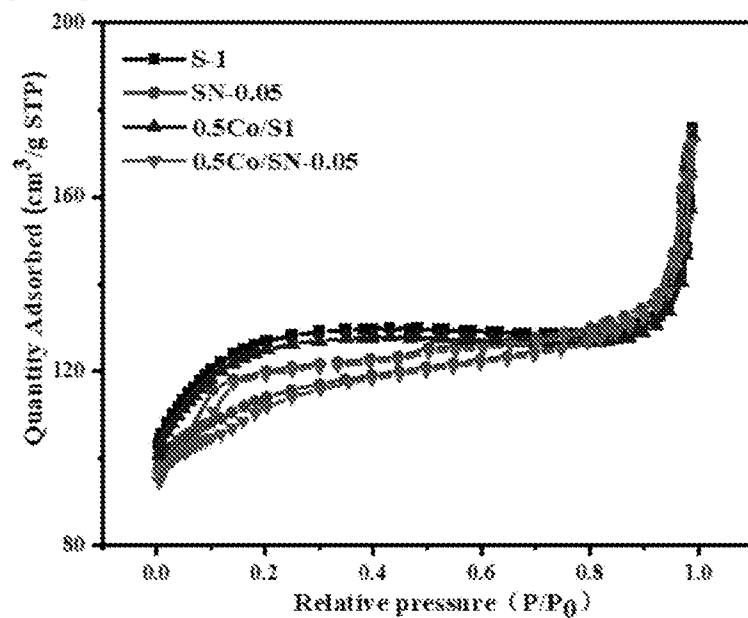
[图 1k]



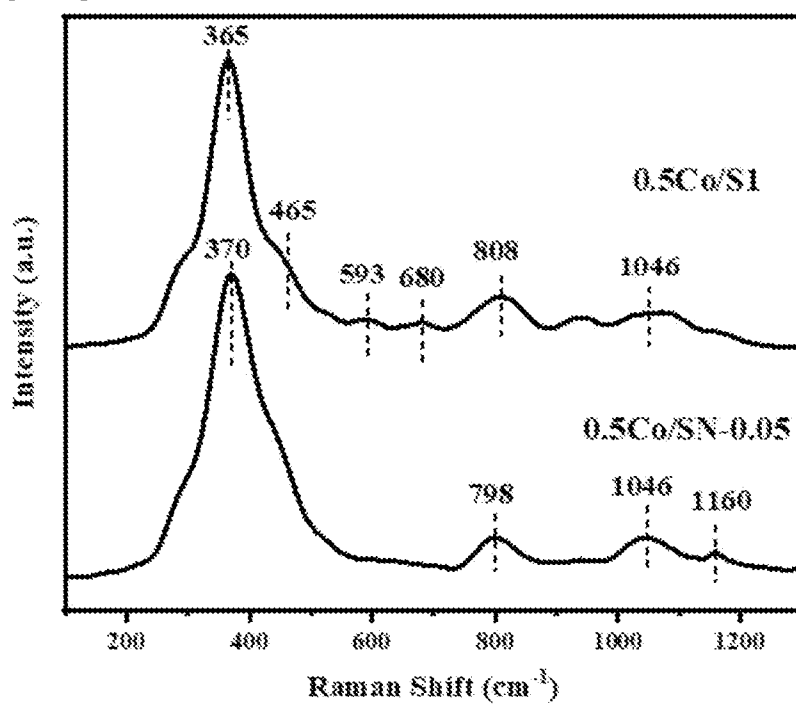
[图 2]

细则 26,
13.08.2024细则 26,
13.08.2024

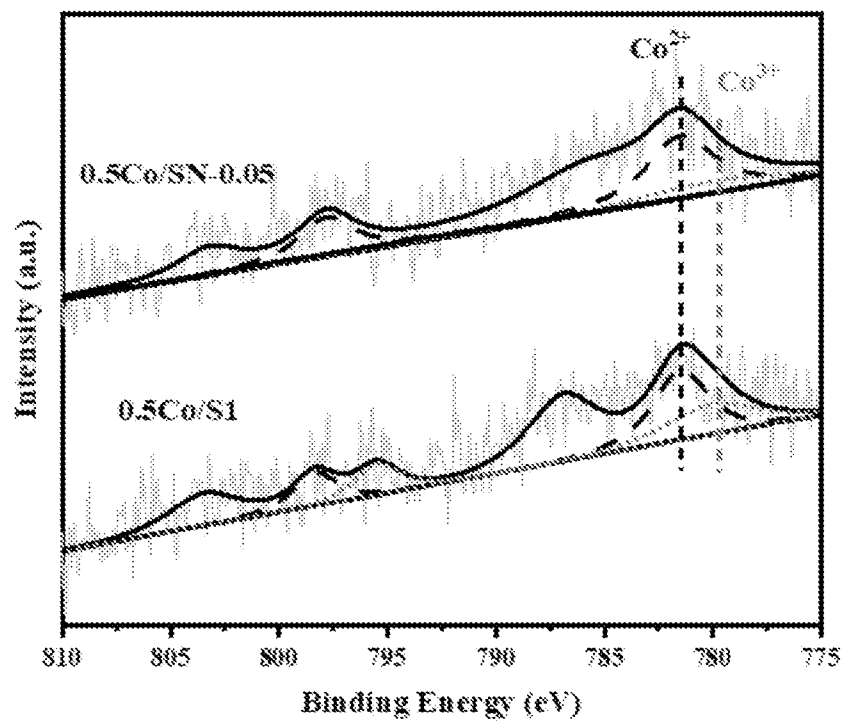
[图 3]



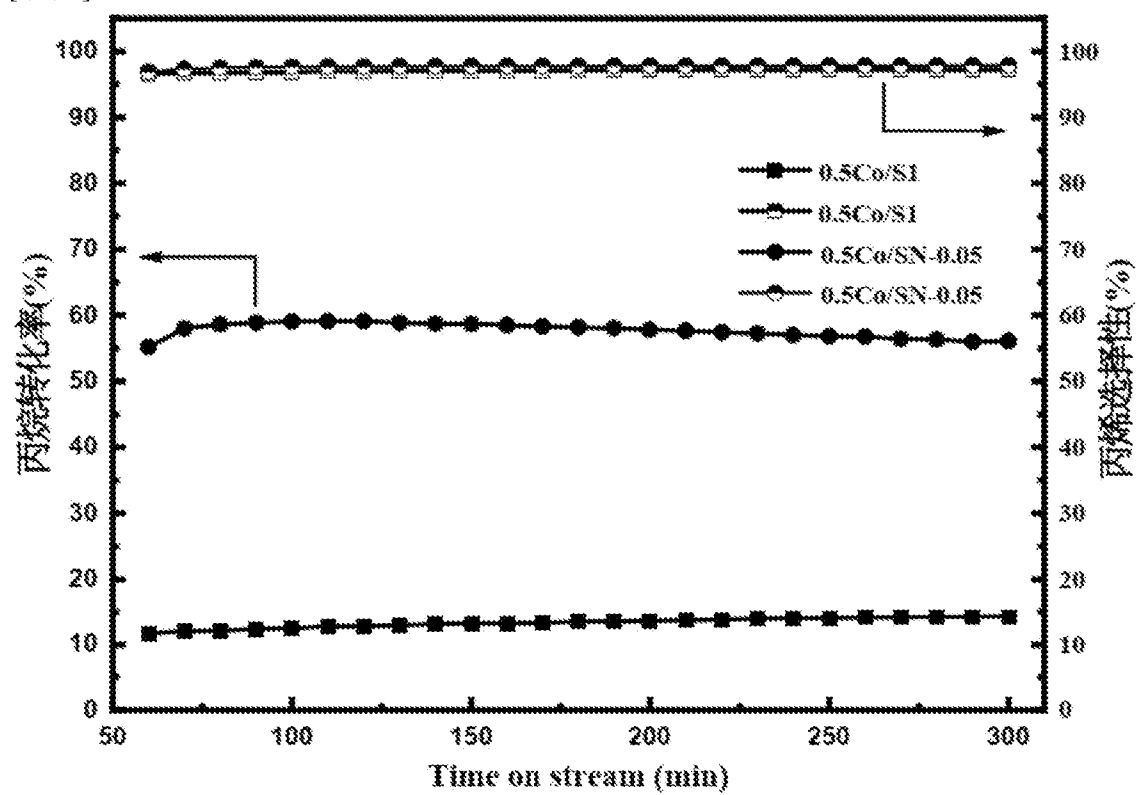
[图 4]



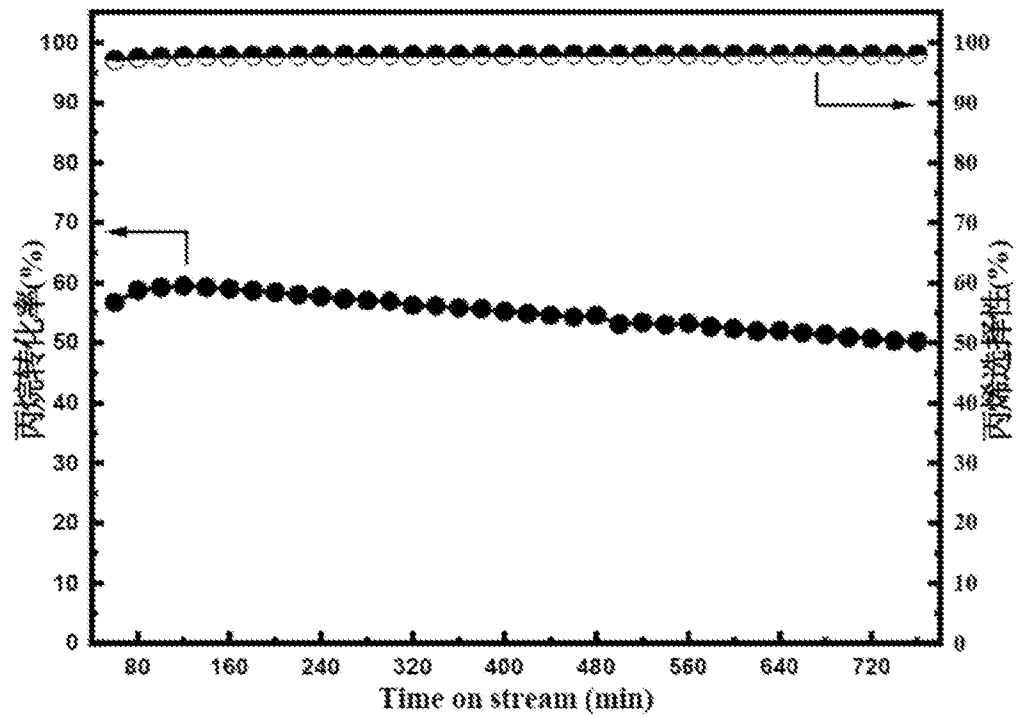
[图 5]



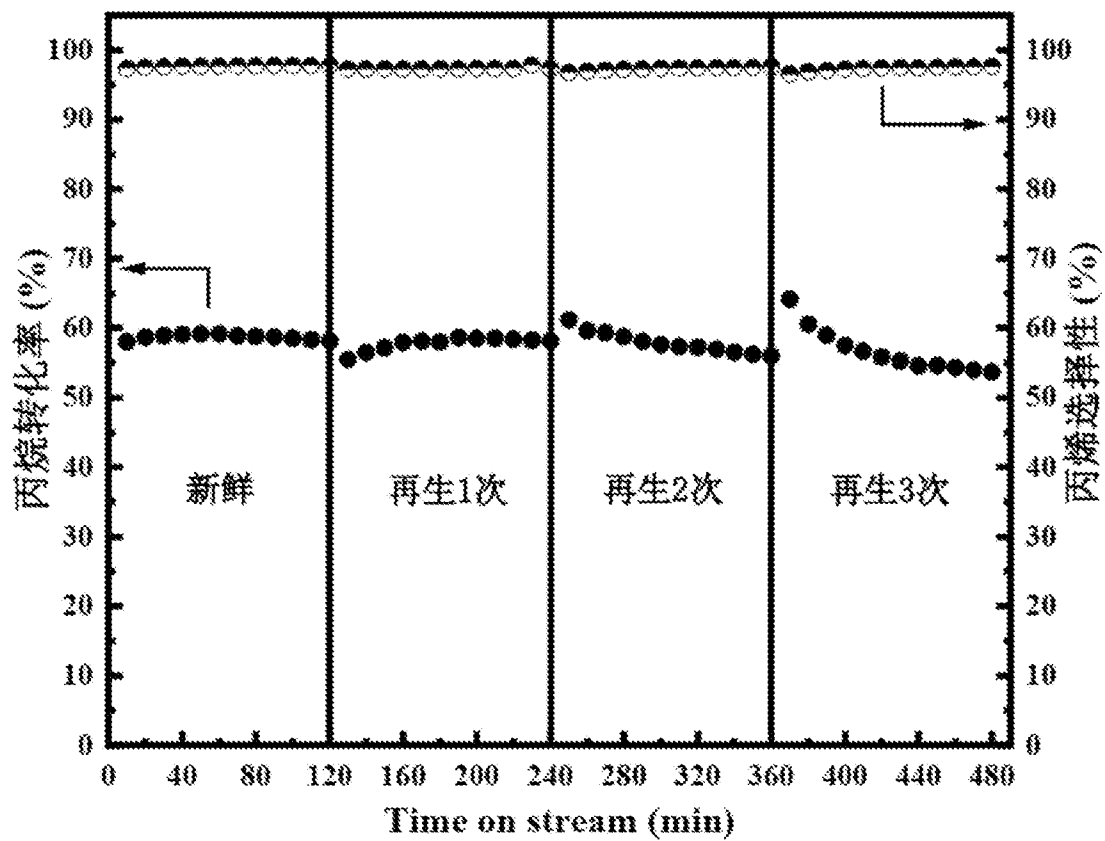
[图 6]



[图 7]



[图 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/102869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/035(2006.01)i; B01J37/00(2006.01)i; C07C11/06 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:B01J29/-、B01J37/-、C07C11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, ENTXT, VEN, Web of Science: 丙烷, 脱氢, 钴, 分子筛, Co, cobalt, propane, dehydrogen+, silicalite, zeolite, direct dehydrogenation of propane, propane dehydrogenation, PDH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105665003 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 June 2016 (2016-06-15) entire document	1-15
A	CN 106362791 A (SOUTHWEST RESEARCH & DESIGN INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 01 February 2017 (2017-02-01) entire document	1-15
A	CN 108927213 A (SHANGHAI LVQIANG NEW MATERIALS CO., LTD. et al.) 04 December 2018 (2018-12-04) entire document	1-15
A	CN 112844445 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 28 May 2021 (2021-05-28) description, paragraphs 5-24	1-15
A	CN 113426472 A (SHANXI INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 September 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116832852 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 03 October 2023 (2023-10-03) description, paragraphs 10-60	1-15
A	US 2022105496 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 07 April 2022 (2022-04-07) entire document	1-15
A	WU, Xueqiu et al. "The Microenvironment Change of Isolated Co Sites in Silicalite-1 Zeolite Induced by Balancing Cations for Boosting Propane Dehydrogenation" <i>Chemistry of Materials</i> , 08 September 2023 (2023-09-08), pp. 7789-7799	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/102869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105665003	A	15 June 2016	None			
CN	106362791	A	01 February 2017	None			
CN	108927213	A	04 December 2018	None			
CN	112844445	A	28 May 2021	None			
CN	113426472	A	24 September 2021	None			
CN	116832852	A	03 October 2023	None			
US	2022105496	A1	07 April 2022	EP	3970851	A1	23 March 2022

A. 主题的分类

B01J29/035(2006.01)i; B01J37/00(2006.01)i; C07C11/06 (2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:B01J29/-、B01J37/-、C07C11/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, ENTXT, VEN, Web of Science: 丙烷, 脱氢, 钴, 分子筛, Co, cobalt, propane, dehydrogen+, silicalite, zeolite,direct dehydrogenation of propane , propane dehydrogenation, PDH

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105665003 A (浙江科技学院) 2016年6月15日 (2016 - 06 - 15) 全文	1-15
A	CN 106362791 A (西南化工研究设计院有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 全文	1-15
A	CN 108927213 A (上海绿强新材料有限公司等) 2018年12月4日 (2018 - 12 - 04) 全文	1-15
A	CN 112844445 A (中国石油大学 (北京)) 2021年5月28日 (2021 - 05 - 28) 说明书第5-24段	1-15
A	CN 113426472 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 全文	1-15
A	CN 116832852 A (苏州大学) 2023年10月3日 (2023 - 10 - 03) 说明书第10-60段	1-15
A	US 2022105496 A1 (SK INNOVATION CO LTD) 2022年4月7日 (2022 - 04 - 07) 全文	1-15

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月6日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

杨秀娟

电话号码 (+86) 010-62085013

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Xueqiu Wu等. "The Microenvironment Change of Isolated Co Sites in Silicalite-1 Zeolite Induced by Balancing Cations for Boosting Propane Dehydrogenation" Chem. Mater., 2023年9月8日 (2023 - 09 - 08), 第7789-7799页	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/102869

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105665003	A	2016年6月15日	无	
CN	106362791	A	2017年2月1日	无	
CN	108927213	A	2018年12月4日	无	
CN	112844445	A	2021年5月28日	无	
CN	113426472	A	2021年9月24日	无	
CN	116832852	A	2023年10月3日	无	
US	2022105496	A1	2022年4月7日	EP 3970851 A1	2022年3月23日