



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105363473 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201410429000. 3

(22) 申请日 2014. 08. 27

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 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 吴文海 缪长喜 樊志贵 曾铁强
姜冬宇

(51) Int. Cl.

B01J 23/89(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 11/09(2006. 01)

C07C 5/333(2006. 01)

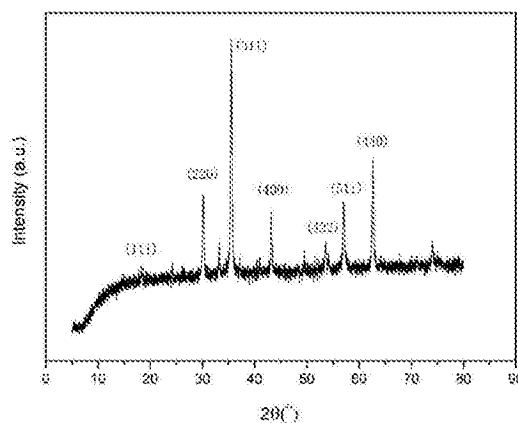
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

低碳烷烃脱氢制低碳烯烃铂催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种低碳烷烃脱氢铂催化剂及其制备方法,主要解决现有制备技术中存在催化剂转化率低,在使用过程中选择性下降的问题。本发明首先采用共沉淀法将铜、镍、锰、钴等过渡金属元素引入铁酸锌载体当中,得到复合金属氧化物载体,然后采用浸渍法负载铂组分,即浸渍铂的可溶性盐的水溶液,经干燥、焙烧、水蒸气处理后得到铂催化剂。通过采用丙烷/异丁烷为原料,在反应温度 520 ~ 620℃,反应压力 0 ~ 0. 4MPa,烷烃质量空速 0. 1 ~ 8. 0h⁻¹, H₂O/C_nH_{2n+2} 体积比为 1 ~ 18 条件下,原料与催化剂接触,反应生成丙烯/异丁烯的技术方案,较好地解决了该问题,可用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂的工业制备中。



1. 一种低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,以催化剂重量百分比计,包括以下组分:

a) 选自铂系金属中钨、铈、钼、钨、铱或铂中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 0.01 ~ 1.5% ;

b) 选自元素周期表 I A 或 II A 族中的至少一种元素或其化合物,以单质计为催化剂重量的 0.05 ~ 35.0% ;

c) 铁酸锌载体,载体占催化剂重量的 63.5 ~ 94.9%。

2. 根据权利要求 1 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,其特征在于载体组成符合公式: $Zn_xM_yFe_2O_4$, 其中 M 为选自过渡金属元素 Ni、Cu、Co、Mn、Ce、Cr 或 Ge 等二价或三价过渡金属元素中的一种或几种,并且 $x+y = 1$;以重量百分比计,包括以下组分:

a) Fe,以单质计为载体重量的 42.0 ~ 50.0% ;

b) Zn,以单质计为载体重量的 12.0 ~ 28.0% ;

c) M,以单质计为载体重量的 0.1 ~ 15.0%。

3. 根据权利要求 2 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,其特征在于 $0.5 \leq x < 1$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,其特征在于 M 代表的金属离子半径在 0.06 ~ 0.09nm 之间。

5. 根据权利要求 2 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的催化剂载体,其特征在于采用指示剂法测得的载体酸度低于 0.4mmol/g。

6. 根据权利要求 2 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,其特征在于 $0 < M/Zn \leq 1$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,其特征在于载体的孔容 0.08 ~ 0.8cm³/g,比表面积 10 ~ 260m²/g。

8. 权利要求 1 ~ 7 任一项所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 将所需量的水合硝酸铁、水合硝酸锌及过渡金属 M 的可溶性盐配置成水溶液 I,其中 M 选自 Ni、Cu、Co、Mn、Ce、Cr、Ge 等过渡金属元素的一种或几种,Fe:(Zn+M) 物质的量比为 1.5 ~ 2.5:1 ;

b) 配置质量百分比浓度范围 1 ~ 30% 的可溶性碱的水溶液 II,可溶性碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸氨的至少一种 ;

c) 在 0 ~ 50℃ 的沉淀温度下,将溶液 I 加入溶液 II 中,搅拌条件下控制 pH 值 7.0 ~ 10.5,过滤、洗涤后将该沉淀于 50 ~ 150℃ 烘干,然后在 650 ~ 1000℃ 焙烧 1 ~ 24 小时,得到复合铁酸锌载体。

d) 采用浸渍法在复合载体上负载活性组分,将所需量的氯铂酸盐配置成水溶液,在载体上浸渍 1 ~ 48 小时后,干燥后得到催化剂前体;催化剂前体经焙烧、还原得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂的制备方法,其特征在于沉淀过程的 pH 值在 7.5 ~ 9.5,沉淀温度在 10 ~ 45℃。

10. 一种低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,采用丙烷和 / 或异丁烷为原料,在反应温

度 $520 \sim 620^{\circ}\text{C}$, 反应压力 $0 \sim 0.4\text{MPa}$, 烷烃质量空速 $0.1 \sim 8.0\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 体积比为 $1 \sim 18$ 条件下, 原料与权利要求 1 $\sim$ 7 任一项所述催化剂接触反应生成丙烯和 / 或异丁烯。

低碳烷烃脱氢制低碳烯烃铂催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃铂催化剂。

背景技术

[0002] 丙烯 / 异丁烯主要来自蒸汽裂解和炼化厂流化催化裂化过程的联产或副产,可广泛用于合成聚合物、汽油添加剂、橡胶以及各种化工中间体。随低碳烯烃需求量日益增长,传统的生产过程很难满足市场需求的迅速增长。由炼油厂得到的大量低碳烷烃是液化石油气的主要成分,主要用作民用燃料。开发由低碳烷烃制取低碳烯烃过程对于充分利用低碳烷烃开辟新的烯烃来源具有重要意义。目前,烷烃催化脱氢技术以 UOP 公司的 Oleflex 工艺和 Lummus 公司的 Catofin 工艺为代表。国内尚没有低碳烷烃脱氢制低碳烯烃的生产装置。

[0003] 低碳烷烃脱氢催化反应在高温、低压条件下进行,催化剂积炭失活严重,开发高活性、高选择性和高稳定性的催化剂成为该技术的关键。中国专利 (CN200710025372. X) 公开的催化剂,在氧化铝改性的中孔分子筛为载体上浸渍铂锡组分的制备方法,丙烷转化率仅为 17%,丙烯选择性 93%;中国专利 (CN200710023431. X) 采用采用水热合成的方法将锡引入 ZSM-5 分子筛载体,并用浸渍法负载铂组分,该催化剂运行 100 小时后,丙烷转化率高于 30%,丙烯选择性 99%,但该专利没有提供烧炭再生过程的稳定性数据。中国专利 (CN200710020064. 8) 及 (CN200710133324. 2) 公开了一种铂锡催化剂用于丙烷脱氢反应,采用了锡组分与铂组分共浸渍的制备方法,载体为 Y 型、ZSM-5 等含 Na 分子筛,催化剂连续运行 720 小时后,丙烷转化率 30.5%,丙烯选择性 96.4%,但两次烧炭再生后活性下降一半。美国专利公开了采用铝酸锌尖晶石为载体的 Pt 催化剂 (US5430220) 以及 Au、Ag 等助剂促进的铝酸盐载体 Pt 催化剂 (US3957688 ;US4041099 ;US5073662),催化剂都存在转化率低,在使用过程中选择性下降的问题。

[0004] 上述催化剂均采用了氧化铝或铝酸盐来负载催化剂的活性组分,在高温使用过程中或烧炭再生后的催化剂的活性不高,而且在运行过程中选择性逐渐下降。采用新型复合铁酸盐载体用于制备低碳烷烃脱氢制低碳烯烃铂锡催化剂的文献未见报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是现有催化剂存在高温使用过程中或烧炭再生后的催化剂的活性不高,而且在运行过程中选择性逐渐下降的问题。提供一种新的低碳烷烃脱氢铂催化剂,该催化剂用于低碳烷烃脱氢制低碳烯烃过程,具有在高温以及烧炭再生条件下,催化剂转化率高,选择性保持稳定的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的催化剂的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃铂催化剂,以催化剂重量百分比计,包括以下组分:

[0007] a) 选自铂系金属中钌、铑、钯、钼、铱或铂中的至少一种,以单质计为催化剂重量的 0.01 ~ 1.5%;

[0008] b) 选自元素周期表 I A 或 II A 族中的至少一种元素或其化合物,以单质计为催化剂重量的 0.05 ~ 35.0% ;

[0009] c) 铁酸锌载体,载体占催化剂重量的 63.5 ~ 94.9%。

[0010] 上述技术方案中,载体优选组成符合公式: $Zn_xM_yFe_2O_4$, 其中 M 为元素周期表中 Ni、Cu、Co、Mn、Ce、Cr、Ge 等二价或三价金属元素一种或几种,并且 $x+y = 1$, $0.5 \leq x < 1$,以重量百分比计,包括以下组分:

[0011] a) Fe,以单质计为载体重量的 42.0 ~ 50.0% ;

[0012] b) Zn,以单质计为载体重量的 12.0 ~ 28.0% ;

[0013] c) M,以单质计为载体重量的 0.1 ~ 15.0%。

[0014] 上述技术方案中,M 代表的金属离子半径优选范围为 0.060 ~ 0.080nm 之间;载体优选具有尖晶石结构,采用指示剂法测得的载体表面酸度优选范围为低于 0.4mmol/g ;M/Zn 比值介于 0 ~ 1;载体的孔容 0.08 ~ 0.8cm³/g,比表面积 10 ~ 260m²/g。

[0015] 载体可以根据需要制成不同的形状,如圆柱状,球状、片状,筒状、拉西环或蜂窝状等,但圆柱形和球形是比较好的选择,其有效直径在 1 ~ 6mm,以便于工业应用。

[0016] 为解决上述技术问题之二,催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0017] a) 将所需量的水合硝酸铁、水合硝酸锌及过渡金属 M 的可溶性盐配置成水溶液 I,其中 M 选自 Ni、Cu、Co、Mn、Ce、Cr、Ge 等过渡金属元素的一种或几种,Fe:(Zn+M) 物质的量比为 1.5 ~ 2.5:1;

[0018] b) 配置质量百分比浓度范围 1 ~ 30% 的可溶性碱的水溶液 II,可溶性碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸氨的至少一种;

[0019] c) 在 0 ~ 50℃ 的沉淀温度下,将溶液 I 加入溶液 II 中,搅拌条件下控制 pH 值 7.0 ~ 10.5,过滤、洗涤后将该沉淀于 50 ~ 150℃ 烘干,然后在 650 ~ 1000℃ 焙烧 1 ~ 24 小时,得到复合铁酸锌载体;

[0020] d) 采用浸渍法在复合载体上负载活性组分,将所需量的氯铂酸盐配置成水溶液,在复合载体上浸渍 1 ~ 48 小时后,干燥后得到催化剂前体;催化剂前体经过焙烧、还原后得到低碳烷烃脱氢制低碳烯烃催化剂。

[0021] 上述技术方案中,沉淀温度的优选范围为 15 ~ 40℃ ;搅拌条件下控制 pH 值优选范围为 7.5 ~ 9.5。

[0022] 一种低碳烷烃脱氢制备低碳烯烃的方法,采用丙烷和 / 或异丁烷为原料,在反应温度 520 ~ 620℃,反应压力 0 ~ 0.4MPa,烷烃质量空速 0.1 ~ 8.0h⁻¹,H₂O/C_nH_{2n+2} 体积比为 1 ~ 18 条件下,原料与上述技术方案中所述催化剂接触反应生成丙烯和 / 或异丁烯。

[0023] 本发明采用了共沉淀法制备复合铁酸锌载体,在含有镁、锌等金属的过渡金属复合的氧化铁载体容易形成 MFe₂O₄ 型的尖晶石结构,在这种结构的载体上存在大量的氧离子空穴,产生这样的晶格缺陷后,铂金属粒子与氧化铝载体之间的作用增强,有利于得金属粒子分散度更高,分布更加均匀。但三价铁离子容易形成较强的路易斯酸中心,导致催化剂在反应过程对反应物的活化过强,转化率低,同时还容易产生积炭,催化剂活性下降的同时选择性也降低。载体的酸中心密度(酸度)与催化剂的结构、组成有关。本发明通过添加载体改性助剂的方法使得铁酸锌载体的酸度有效降低。采用与铁离子的离子半径接近的金属离子作为载体改性的助剂,离子半径接近使得助剂更容易进入氧化物晶格,从而导致晶格

变形和电荷分布的不平衡,而导致酸度的下降。

[0024] 低碳烷烃脱氢反应在连续流动石英管反应器微型催化反应装置上进行。产物分析采用 HP-5890 气相色谱仪 (HP-AL/S 毛细管柱, $50\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 15\mu\text{m}$; FID 检测器) 在线分析脱氢产物中的烷烃、烯烃含量并计算反应的转化率、选择性以及收率。采用本方法得到的催化剂在 550°C , 常压, 异丁烷质量空速 4.6小时^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ 为 8:1 条件下使用, 初始转化率高于 45%, 选择性稳定, 高于 95%, 经多次再生, 金属粒子可维持在 3nm 以下, 取得了良好的技术效果。

[0025] 制备得到的催化剂采用 Hammett 指示剂滴定法测量表面酸中心密度 (不同酸强度的总酸度)。该方法测定原理如下:

[0026] 以 B 代表碱性的 Hammett 指示剂, 当它吸附在催化剂的表面上时, 与表面上的 H^+ 发生相互作用生成相应的共轭酸 BH^+ :

[0027] $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

[0028] 将固体酸粉末样品悬浮于非水惰性液体中, 借助于指示剂用碱进行滴定。滴定所用的碱必须是比指示剂更强的碱, 通常采用 pK_a 值约为 +10 的正丁胺。加入的碱首先吸附在最强的酸性位上, 并且最终从固体上取代指示剂分子。本实验用标准正丁胺-环己烷溶液滴定固体酸, 从而求出酸量。当某指示剂吸附在固体酸上变成酸型色时, 使指示剂恢复到碱型色所需的正丁胺的滴定度, 即为固体酸表面上酸中心数目的度量。该方法所测定的是 B 酸和 L 酸的总结果。

[0029] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

附图说明

[0030] 图 1 为复合铁酸锌载体的 XRD 衍射谱图 (复合铁酸锌尖晶石结构 XRD 谱图), 其特征衍射峰 $2\theta = 18.2 \pm 0.2^\circ, 29.9 \pm 0.2^\circ, 35.3 \pm 0.2^\circ, 42.8 \pm 0.2^\circ, 53.1 \pm 0.2^\circ, 56.6 \pm 0.2^\circ, 62.2 \pm 0.2^\circ$ 。

具体实施方式

[0031] 【实施例 1】

[0032] 取 807.14g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、247.62g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、48.29g 硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 2000ml 去离子水中; 在 25°C , 剧烈搅拌下, 将 5% wt. 氨水缓慢滴加到该混合水溶液中, 控制 pH 值约为 7.5, 形成沉淀, 将沉淀在室温下过夜, 过滤, 洗涤, 于 120°C 烘干, 粉碎, 过筛后, 在 700°C 焙烧 16 小时, 得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构, 孔容 $0.29\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $76\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表 1。

[0033] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分, 即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16g) 以及硝酸钠 (4.9g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%), 然后 70°C 烘干, 在空气流中 540°C 焙烧 4 小时, 接着用水蒸气在 540°C 下处理 4.5 小时, 最后通干燥空气 540°C 处理 1 小时。所得催化剂记为 A。

[0034] 样品在脱氢反应前用氢气, 520°C 还原活化 120 分钟, 用于异丁烷脱氢反应。

[0035] 【实施例 2】

[0036] 取 809.6g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、167.51g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、107.22g 硝酸铜

($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于 2000ml 去离子水中 ; 在 25℃, 剧烈搅拌下, 将 10% 的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中, 形成沉淀, 控制 pH 值约为 7.8, 将沉淀在室温下过夜, 过滤, 洗涤, 于 100℃ 烘干, 粉碎, 过筛后, 在 750℃ 焙烧 8 小时, 得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构, 孔容 $0.39\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $86\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表 1。

[0037] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分, 即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16g) 以及硝酸钠 (5.2g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%), 然后 60℃ 烘干, 在空气流中 530℃ 焙烧 3 小时, 接着用水蒸气在 530℃ 下处理 4 小时, 最后通干燥空气 530℃ 处理 1 小时。所得催化剂记为 B。

[0038] 样品在脱氢反应前用氢气, 500℃ 还原活化 90 分钟, 用于异丁烷脱氢反应。

[0039] 【实施例 3】

[0040] 取 808.64g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、154.65g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、139.32g 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 2000ml 去离子水中 ; 在 26℃, 剧烈搅拌下, 将 20% 的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中, 形成沉淀, 控制 pH 值约为 8.8, 将沉淀在室温下过夜, 过滤, 洗涤, 于 100℃ 烘干, 粉碎, 过筛后, 在 750℃ 焙烧 5 小时, 得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构, 孔容 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $55\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表 1。

[0041] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分, 即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16g) 以及硝酸钠 (6.1g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%), 然后 90℃ 烘干, 在空气流中 530℃ 焙烧 3 小时, 接着用水蒸气在 530℃ 下处理 4 小时, 最后通干燥空气 530℃ 处理 1 小时。所得催化剂记为 C。

[0042] 样品在脱氢反应前用氢气, 500℃ 还原活化 90 分钟, 用于异丁烷脱氢反应。

[0043] 【对比例 4】

[0044] 取 808.53g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、276.15g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、20.21g 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 2000ml 去离子水中 ; 在 26℃, 剧烈搅拌下, 将 20% 的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中, 形成沉淀, 控制 pH 值约为 9.2, 将沉淀在室温下过夜, 过滤, 洗涤, 于 100℃ 烘干, 粉碎, 过筛后, 在 750℃ 焙烧 6 小时, 得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构, 孔容 $0.58\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $126\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表 1。

[0045] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分, 即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16g) 以及硝酸锂 (4.6g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%), 然后 80℃ 烘干, 在空气流中 530℃ 焙烧 3 小时, 接着用水蒸气在 530℃ 下处理 4 小时, 最后通干燥空气 530℃ 处理 1 小时。所得催化剂记为 D。

[0046] 样品在脱氢反应前用氢气, 520℃ 还原活化 90 分钟, 用于异丁烷脱氢反应。

[0047] 【实施例 5】

[0048] 取 809.13g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、224.12g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、73.55g 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于 2000ml 去离子水中 ; 在 20℃, 剧烈搅拌下, 将 20% 的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中, 形成沉淀, 控制 pH 值约为 9.5, 将沉淀在室温下过夜后, 过滤, 洗涤, 于 100℃ 烘干, 粉碎, 过筛后, 在 750℃ 焙烧 4 小时, 得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构, 孔容 $0.46\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $115\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表 1。

[0049] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分, 即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16g) 以及硝酸钙 (6.4g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量

0.4%),然后90℃烘干,在空气流中550℃焙烧4小时,接着用水蒸气在550℃下处理4小时,最后通干燥空气550℃处理1小时。所得催化剂记为E。

[0050] 样品在脱氢反应前用氢气,500℃还原活化120分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0051] 【实施例6】

[0052] 取808.64g硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、196.02g硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、85.56g硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于2000ml去离子水中;在20℃,剧烈搅拌下,将22%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制pH值约为10.2,将沉淀在室温下过夜后,过滤,洗涤,于60℃烘干,粉碎,过筛后,在850℃焙烧3小时,得到复合铁酸锌载体。XRD表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 $0.16\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $45\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表1。

[0053] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体15.0g浸渍含氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.16g)以及硝酸钙(5.5g)的水溶液(10ml)24小时(金属铂载量0.4%),然后80℃烘干,在空气流中530℃焙烧3小时,接着用水蒸气在530℃下处理4小时,最后通干燥空气530℃处理1小时。所得催化剂记为F。

[0054] 样品在脱氢反应前用氢气,500℃还原活化90分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0055] 【实施例7】

[0056] 取807.56g硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、204.14g硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、123.98g硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于2000ml去离子水中;在22℃,剧烈搅拌下,将22%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制pH值约为8.5,将沉淀在室温下过夜后,过滤,洗涤,于100℃烘干,粉碎,过筛后,在850℃焙烧3小时,得到复合铁酸锌载体。XRD表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $76\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表1。

[0057] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体15.0g浸渍含氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.16g)以及硝酸钠(6.0g)的水溶液(10ml)24小时(金属铂载量0.4%),然后60℃烘干,在空气流中530℃焙烧3小时,接着用水蒸气在530℃下处理4小时,最后通干燥空气530℃处理1小时。所得催化剂记为G。

[0058] 样品在脱氢反应前用氢气,500℃还原活化90分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0059] 【实施例8】

[0060] 取808.41g硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、183.69g硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、38.76g氧化锗(GeO_2)溶于2000ml去离子水中;在35℃,剧烈搅拌下,将15%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制pH值约为10.0,将沉淀在室温下过夜,过滤,洗涤,于120℃烘干,粉碎,过筛后,在750℃焙烧6小时,得到复合铁酸锌载体。XRD表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 $0.36\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $94\text{m}^2/\text{g}$ 。载体组成及酸度见表1。

[0061] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体15.0g浸渍含氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.16g)以及硝酸钙(7.9g)的水溶液(10ml)24小时(金属铂载量0.4%),然后80℃烘干,在空气流中530℃焙烧3小时,接着用水蒸气在530℃下处理4小时,最后通干燥空气530℃处理1小时。所得催化剂记为H。

[0062] 样品在脱氢反应前用氢气,550℃还原活化90分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0063] 【实施例9】

[0064] 取808.10g硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、157.11g硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、62.35g硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、64.12g硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于2000ml去离子水中;在26℃,剧烈搅拌

下,将 15%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制 pH 值约为 9.8,将沉淀在室温下过夜后,过滤,洗涤,于 120℃烘干,粉碎,过筛后,在 750℃焙烧 8 小时,得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 0.33cm³/g,比表面积 114m²/g。载体组成及酸度见表 1。

[0065] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O, 0.16g) 以及硝酸锂 (6.7g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%),然后 90℃烘干,在空气流中 530℃焙烧 3 小时,接着用水蒸气在 530℃下处理 4 小时,最后通干燥空气 530℃处理 1 小时。所得催化剂记为 I。

[0066] 样品在脱氢反应前用氢气,550℃还原活化 90 分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0067] 【实施例 10】

[0068] 取 808.33g 硝酸铁 (Fe(NO₃)₃·9H₂O)、182.15g 硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O)、93.24g 硝酸镉 (Cd(NO₃)₂) 溶于 2000ml 去离子水中;在 26℃,剧烈搅拌下,将 15%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制 pH 值约为 9.8,将沉淀在室温下过夜后,过滤,洗涤,于 120℃烘干,粉碎,过筛后,在 750℃焙烧 8 小时,得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 0.37cm³/g,比表面积 106m²/g。载体组成及酸度见表 1。

[0069] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O, 0.16g) 以及硝酸钠 (6.4g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%),然后 90℃烘干,在空气流中 560℃焙烧 3 小时,接着用水蒸气在 560℃下处理 4 小时,最后通干燥空气 530℃处理 1 小时。所得催化剂记为 J。

[0070] 样品在脱氢反应前用氢气,550℃还原活化 90 分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0071] 【实施例 11】

[0072] 取 810.16g 硝酸铁 (Fe(NO₃)₃·9H₂O)、99.84g 硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O)、163.80g 硝酸铜 (Cu(NO₃)₂) 溶于 2000ml 去离子水中;在 26℃,剧烈搅拌下,将 15%的氨水缓慢滴加到该混合水溶液中,形成沉淀,控制 pH 值约为 9.8,将沉淀在室温下过夜后,过滤,洗涤,于 120℃烘干,粉碎,过筛后,在 750℃焙烧 8 小时,得到复合铁酸锌载体。XRD 表征说明载体具有尖晶石结构,孔容 0.32cm³/g,比表面积 112m²/g。载体组成及酸度见表 1。

[0073] 得到的载体采用浸渍技术负载上铂组分,即在室温下用所得的载体 15.0g 浸渍含氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O, 0.16g) 以及硝酸钙 (5.5g) 的水溶液 (10ml) 24 小时 (金属铂载量 0.4%),然后 90℃烘干,在空气流中 560℃焙烧 3 小时,接着用水蒸气在 560℃下处理 4 小时,最后通干燥空气 530℃处理 1 小时。所得催化剂记为 K。

[0074] 样品在脱氢反应前用氢气,550℃还原活化 90 分钟,用于异丁烷脱氢反应。

[0075] 【对比例 1】

[0076] 按实施例 1 的方法制备载体和催化剂,XRD 表征说明载体具有典型的尖晶石结构,所不同的载体沉淀过程不加入改性助剂组分。

[0077] 表 1

[0078]

#	$Zn_xM_yFe_2O_4$	掺杂元素半径 nm	酸度 mmol/g	载体组成%wt.				
				Zn	Fe	M ₁	M ₂	O
A	$Zn_{0.83}Ni_{0.17}Fe_2O_4$	0.069	0.38	22.5	46.7	4.2	--	26.7
B	$Zn_{0.86}Cu_{0.14}Fe_2O_4$	0.073	0.3	15.1	46.6	11.6	--	26.6
C	$Zn_{0.52}Co_{0.48}Fe_2O_4$	0.074	0.19	14.2	47.0	11.9	--	26.9
D	$Zn_{0.92}Co_{0.08}Fe_2O_4$	0.074	0.32	25.1	46.6	1.7	--	26.6
E	$Zn_{0.78}Co_{0.22}Fe_2O_4$	0.074	0.24	20.4	46.8	6.1	--	26.7
F	$Zn_{0.66}Mn_{0.34}Fe_2O_4$	0.067	0.33	18.1	47.1	7.9	--	26.9
G	$Zn_{0.69}Cr_{0.31}Fe_2O_4$	0.073	0.28	18.9	47.3	6.8	--	27.0
H	$Zn_{0.62}Ge_{0.38}Fe_2O_4$	0.073	0.26	16.5	45.9	11.3	--	26.2
I	$Zn_{0.53}Co_{0.22}Mn_{0.25}Fe_2O_4$	0.074, 0.067	0.29	15.5	47.2	5.5Co	5.8Mn	27.0
J	$Zn_{0.33}Cd_{0.67}Fe_2O_4$	0.092	0.43	15.3	43.2	16.9		24.7
K	$Zn_{0.33}Cu_{0.67}Fe_2O_4$	0.073	0.46	8.9	46.7	17.7		26.7
对比例	$ZnFe_2O_4$	0.074	0.49	27.0	46.5	--	--	26.6

[0079] 加入金属助剂后, 催化剂表面酸度下降明显。

[0080] 【实施例 10 ~ 21】

[0081] 实施例 1 ~ 9 所得到的催化剂在 550℃, 常压, 异丁烷质量空速 4.6 小时⁻¹, H₂O/C₃H₈ 为 8:1 条件下进行评价, 结果见表 2。

[0082] 表 2*

[0083]

实施例	催化剂	1 小时		10 小时	
		转化率%	选择性%	转化率%	选择性%
10	A	42.1	93.2	28.4	93.4
11	B	43.0	93.4	32.1	93.3
12	C	47.2	93.0	41.2	93.5
13	D	43.1	93.0	32.2	93.1

[0084]

14	E	47.8	93.5	40.4	93.1
15	F	43.2	93.4	35.7	92.8
16	G	49.5	93.6	38.9	93.2
17	H	46.1	93.6	38.4	93.3
18	I	47.9	93.8	40.9	93.7
19	J	33.2	90.8	24.6	90.5
20	K	34.8	90.7	23.9	90.4
21	对比例	32.8	90.2	18.2	88.1

[0085] 采用普通铝酸锌制备的铂锡催化剂, 酸度更高, 性能更加不稳定, 10 小时选择性衰减明显, 采用复合载体制备的催化剂性能和稳定性明显提高。

[0086] 【实施例 20】

[0087] 按实施例 1 中的各步骤及条件制备催化剂以及考评催化剂,样品在脱氢反应前用氢气,500℃还原活化 90 分钟,用于异丁烷脱氢反应。催化剂在 550℃,常压,异丁烷质量空速 4.6 小时⁻¹, H₂O/C₄H₁₀ 为 8:1 条件下反应 10 小时后,采用 1%空气在 500℃下烧炭 60 分钟使催化剂再生,催化剂多次再生后的初始性能如表 3 所示。

[0088] 表 3

[0089]

烧炭再生次数		0	1	8	16	30
对比例 1	转化率%	32.8	31.9	31.5	30.4	30.0
	选择性%	90.2	89.8	88.4	87.2	86.1
实施例 1	转化率%	42.1	42.3	41.8	42.4	42.0
	选择性%	93.2	93.4	93.0	93.3	93.6

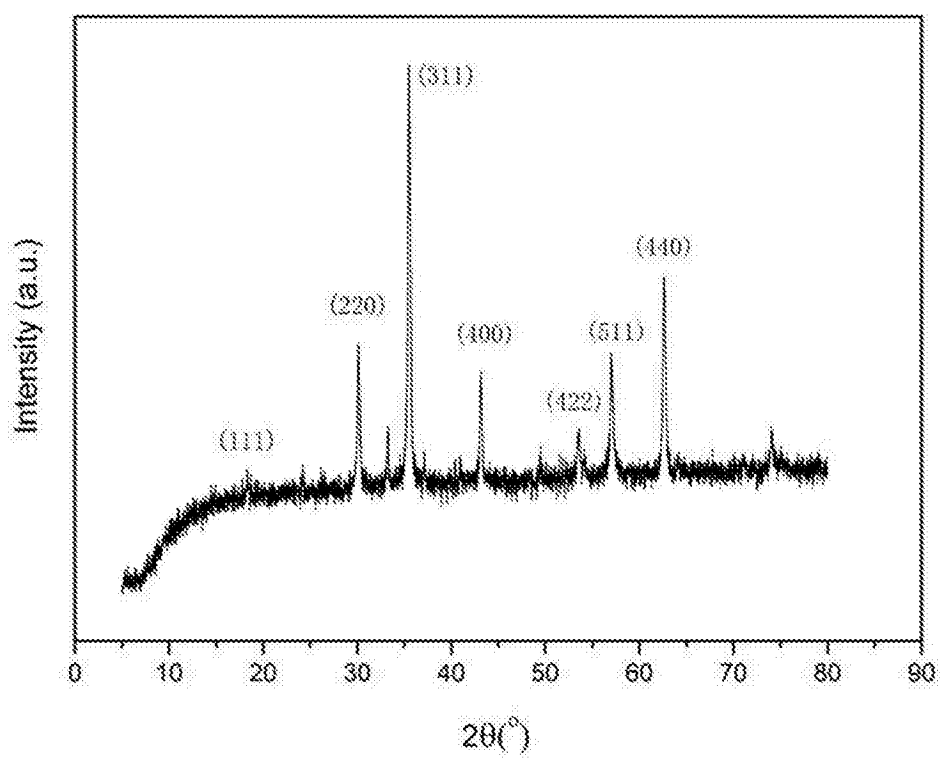


图 1