



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103379957 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201280008661. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 23

B01J 32/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/56 (2006. 01)

111519583 2011. 01. 25 EP

C01G 25/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2012/050303 2012. 01. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02012/101567 DE 2012. 08. 02

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·汉内曼 D·施蒂策

G·P·申德勒 P·朴法布

F·克莱内耶格尔 D·格罗斯施密特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

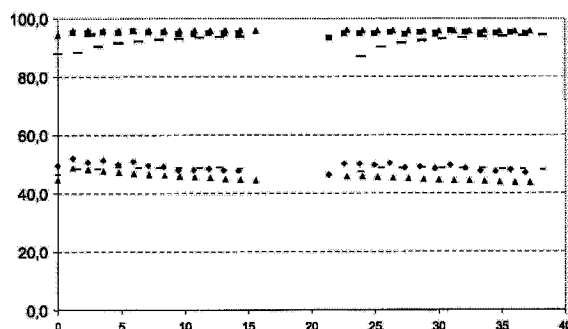
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

来自火焰喷射热解的催化剂载体和用于自热丙烷脱氢的催化剂

(57) 摘要

本发明提供一种制备催化剂载体粒子的方法,所述催化剂载体粒子含有二氧化锆和任选地氧化硅,所述方法包括以下步骤:(i)制备含有二氧化锆前体化合物和任选地二氧化硅前体化合物的溶液,(ii)将所述溶液转化成气溶胶,(iii)将气溶胶加入直接或间接加热的热解区中,(iv)进行热解,和(v)从热解气体分离出所形成的催化剂粒子。



1. 一种制备催化剂载体粒子的方法,所述催化剂载体粒子含有二氧化锆和任选地氧化硅,所述方法包括以下步骤:

- (i) 制备含有二氧化锆前体化合物和任选地二氧化硅前体化合物的溶液,
- (ii) 将所述溶液转化成气溶胶,
- (iii) 将气溶胶加入直接或间接加热的热解区中,
- (iv) 进行热解,
- (v) 从热解气体分离出所形成的催化剂粒子。

2. 权利要求 1 的方法,其中热解区用火焰加热。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中二氧化锆前体化合物含有乙基己酸锆(IV)。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中二氧化硅前体化合物含有六甲基二硅氧烷。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法,其中二氧化锆前体化合物含有丙氧化锆(IV)。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中一种或多种前体化合物溶解在乙酸、乙醇和水的混合物中。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法,其中一种或多种前体化合物溶解在二甲苯中。

8. 权利要求 1-7 中任一项的方法,其中热解在 900-1500℃ 的温度下进行。

9. 催化剂载体粒子,其可以通过根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法获得。

10. 一种制备催化剂粒子的方法,所述催化剂粒子含有在含二氧化锆的载体上的铂和锡和至少一种选自镧和铈的其它元素,所述方法包括如权利要求 1-8 中任一项所述的步骤 (i) 至 (v) 以及另外包括以下步骤:

(vi) 所得的催化剂载体粒子用含有铂、锡和至少一种选自镧和铈的其它元素的化合物的一种或多种溶液浸渍,

(vii) 浸渍后的催化剂载体粒子进行干燥和煅烧。

11. 可通过权利要求 10 的方法获得的催化剂粒子。

12. 权利要求 11 的催化剂粒子,其中所述催化剂粒子含有 0.05-1 重量 % 的 Pt 和 0.05-2 重量 % 的 Sn。

13. 权利要求 11 或 12 的催化剂粒子,其具有 20-70m²/g 的比表面。

14. 权利要求 11-13 中任一项的催化剂粒子,其含有作为载体的 30-99.5 重量 % 的 ZrO₂ 和 0.5-25 重量 % 的 SiO₂, 0.1-1 重量 % 的 Pt, 0.1-10 重量 % 的 Sn、La 和 / 或 Cs, 基于载体的质量计,其中含有至少 Sn 和至少 La 或 Cs。

15. 权利要求 11-14 中任一项的催化剂粒子作为脱氢催化剂的用途。

16. 权利要求 15 的用途,所述催化剂粒子用于丙烷向丙烯的脱氢反应或丁烷向丁烯的脱氢反应。

来自火焰喷射热解的催化剂载体和用于自热丙烷脱氢的催化剂

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及氧化物催化剂载体和由其制备的催化剂粒子,其制备方法以及所述催化剂粒子用作脱氢催化剂的用途。

[0003] 通过浸渍工艺或喷雾干燥制备脱氢催化剂的方法是已知的。在这些方法中,通过浸渍工艺将催化活性金属施用到氧化物载体或硅酸盐载体上,或者通过将共沉淀的氧化物前体进行喷雾干燥来制备催化剂。

[0004] DE-A 196 54 391 描述了制备脱氢催化剂的方法,其中用 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 的溶液浸渍基本上单斜的 ZrO_2 ,或者用 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 的第一溶液浸渍 ZrO_2 ,然后用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的第二溶液浸渍。浸渍的载体进行干燥,然后煅烧。如此获得的催化剂用作脱氢催化剂,例如用于丙烷向丙烯的脱氢反应。

[0005] 催化剂载体是按照常规方式通过溶胶-凝胶工艺、盐的沉淀、相应酸的脱水、干混、淤浆化或喷雾干燥制备的。例如,对于 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 混合氧化物的制备,先通过合适的含锆前体的沉淀制备具有高水含量的通式 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的氧化锆。合适的锆前体例如是 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 ZrOCl_2 或 ZrCl_4 。实际的沉淀通过加入碱例如 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 和 NH_3 进行,例如参见 EP-A 0 849 224 所述。

[0006] 为了制备 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 混合氧化物,含锆的前体可以与含硅的前体混合。非常合适的用于 SiO_2 的前体例如是 SiO_2 的含水溶胶,例如 Ludox™。这两种组分可以例如通过简单的机械混合或通过喷雾干燥来混合。

[0007] 一种已知的通过火焰喷射热解制备金属催化剂的方法描述在 Pisduangnawakij 等, Applied Catalysis A: General 3701-6, 2009 中。其中,含有铂和锡的前体化合物和载体氧化铝在二甲苯中的溶液被转化成气溶胶,将其在惰性载气中在热解反应器中在比前体化合物的分解温度更高的温度下处理,然后将所形成的细碎金属从载气分离出来。

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种便宜且省时的制备用于脱氢催化剂的氧化物载体的方法,其中所得的脱氢催化剂应当在活性和选择性方面与在现有技术中完全通过浸渍工艺或喷雾干燥制得的催化剂相当。

[0009] 此问题通过一种制备催化剂载体粒子的方法实现,所述催化剂载体粒子含有二氧化锆和任选地氧化硅,所述方法包括以下步骤:

[0010] (i) 制备含有二氧化锆和任选氧化硅的前体化合物的溶液,

[0011] (ii) 将所述溶液转化成气溶胶,

[0012] (iii) 将气溶胶加入直接或间接加热的热解区中,

[0013] (iv) 进行热解,和

[0014] (v) 从热解气体分离出所形成的催化剂粒子。

[0015] 能形成氧化物的前体化合物是作为气溶胶加入热解区的。优选的是,加入热解区的气溶胶是通过仅仅一种溶液的雾化获得的,所述溶液含有所有的能形成氧化物的前体化合物。以此方式,总是确保所制得的粒子的组成是均匀和恒定的。在制备要被转化成气溶

胶的溶液期间,各个组分因此优选选择使得在溶液中所含的能形成氧化物的前体能彼此均匀地溶解,直到溶液进行雾化。或者,也可以使用几种不同的溶液,其一起含有能形成氧化物的前体。所述一种或多种溶液可以同时含有极性和非极性的溶剂或溶剂混合物。

[0016] 在热解区中,所述氧化物前体进行分解和/或氧化,同时形成氧化物。热解一般导致具有不同比表面的球形粒子。

[0017] 在热解区中的温度是处于足够形成氧化物的温度,通常是 500–2000℃。热解优选在 900–1500℃ 的温度下进行。

[0018] 热解反应器可以从外部间接地加热,例如通过电炉加热。由于在间接加热中需要从外部向内部的温度梯度,电炉必须比热解所需的温度显著更热。间接加热需要热稳定性炉材料和昂贵的反应器构造,但是所需的气体总量小于在火焰反应器情况下的气体总量。

[0019] 在一个优选实施方案中,热解区通过火焰加热(火焰喷射热解)。热解区则包含点燃装置。对于直接加热,使用常规的可燃气体,但是优选使用氢气、甲烷或乙烯。在热解区中的温度可以通过可燃气体的量与气体总量之间的比率而按照需要调节。为了保持气体总量低、但能达到尽可能高的温度,也可以向热解区供应纯氧气来代替空气作为用于可燃气体的燃烧的氧气源。气体的总量也包含用于气溶胶的载气和气溶胶的已蒸发的溶剂。向热解区供应的一种或多种气溶胶优选直接加入火焰中。虽然空气一般优选作为用于气溶胶的载气,但是也可以使用氮气、CO₂、O₂ 或可燃气体,例如氢气、甲烷、乙烯、丙烷或丁烷。

[0020] 在本发明方法的另一个实施方案中,热解区通过电子等离子体或感应等离子体加热。

[0021] 火焰喷射热解设备通常包含用于要雾化的液体的储存容器,用于载气、可燃气体和含氧气体的进料管线,中心气溶胶喷嘴以及布置在其周围的环形燃烧器,用于气体-固体分离的装置,其包含过滤元件和用于固体的排料装置,以及用于废气的出口。这些粒子用骤冷气体冷却,例如用氮气或空气。

[0022] 为了产生平衡的温度分布,燃烧空间是隔热的,所述燃烧空间优选是管形的。

[0023] 由于热解,获得热解气体,其含有具有不同比表面的球形粒子。所得粒子的尺寸分布基本上直接来自被加入热解区的气溶胶的液滴谱和所用的一种或多种溶液的浓度。

[0024] 优选,在从热解气体分离所形成的粒子之前,将热解气体冷却,从而排除粒子的烧结。因此,热解区优选含有冷却区,其与热解反应器的燃烧空间邻接。通常需要将热解气体和在其中所含的催化剂粒子冷却到约 100–500℃ 的温度,这取决于所用的过滤元件。优选冷却到约 100–150℃。在离开热解区之后,含有催化剂粒子且被部分冷却的热解气体进入用于从热解气体分离粒子的装置,此装置包含过滤元件。为了冷却,加入骤冷气体,例如氮气、空气或被水润湿的空气。

[0025] 合适的能形成二氧化锆的前体化合物是醇盐,例如乙氧化锆(IV)、正丙氧化锆(IV)、异丙氧化锆(IV)、正丁氧化锆(IV)和叔丁氧化锆(IV)。在本发明方法的一个优选实施方案中,丙氧化锆(IV),优选作为在正丙醇中的溶液形式,用作 ZrO₂ 前体化合物。

[0026] 其它合适的能形成二氧化锆的前体化合物是羧酸盐,例如乙酸锆、丙酸锆、草酸锆、辛酸锆、2-乙基己酸锆、新癸酸锆、乙酸锆、丙酸锆、草酸锆、辛酸锆、2-乙基己酸锆、新癸酸锆和/或硬脂酸锆、丙酸锆。在本发明方法的另一个优选实施方案中,乙酰丙酮酸锆(IV)用作前体化合物。

[0027] 在一个实施方案中,前体化合物另外含有二氧化硅前体化合物。用于二氧化硅的可能前体是有机硅烷,以及 SiCl_4 与低级醇或低级羧酸的反应产物。也可以使用上述有机硅烷和 / 或有机硅烷醇的具有 Si-O-Si 单元的缩合物。优选使用硅氧烷。也可以使用 SiO_2 。在本发明方法的一个优选实施方案中,前体化合物含有六甲基二硅氧烷作为能形成二氧化硅的前体化合物。

[0028] 极性和非极性的溶剂或溶剂混合物可以用于制备用于形成气溶胶的一种或多种溶液。

[0029] 优选的极性溶剂是水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、正丙醇、正丁醇、乙醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃、 C_1 - C_8 羧酸、乙酸乙酯以及它们的混合物。

[0030] 在本发明方法的一个优选实施方案中,一种或多种前体化合物、优选全部的前体化合物溶解在乙酸、乙醇和水的混合物中。优选,此混合物含有 30-75 重量 % 的乙酸、30-75 重量 % 的乙醇和 0-20 重量 % 的水。尤其是,乙酰丙酮酸锆(IV)和六甲基二硅氧烷溶解在乙酸、乙醇和水的混合物中。

[0031] 优选的非极性溶剂是甲苯、二甲苯、正庚烷、正戊烷、辛烷、异辛烷、环己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯,或它们的混合物。具有 5-15 个碳原子的烃或烃混合物也是合适的。二甲苯是尤其优选的。

[0032] 尤其是,乙基己酸锆(IV)和六甲基二硅氧烷溶解在二甲苯中。

[0033] 通过喷射热解获得的催化剂载体粒子优选具有 $36\text{-}70\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面。

[0034] 所得的催化剂载体粒子然后用含有铂、锡和至少一种选自镧和铈的其它元素的化合物的一种或多种溶液浸渍。浸渍后的催化剂载体粒子进行干燥和煅烧。

[0035] 所以本发明还涉及一种制备催化剂粒子的方法,所述催化剂粒子含有在含二氧化锆的载体上的铂和锡和至少一种选自镧和铈的其它元素,其中所述方法包括步骤(i)至(v)以及另外包括以下步骤:

[0036] (vi) 所得的催化剂载体粒子用含有铂、锡和至少一种选自镧和铈的其它元素的化合物的一种或多种溶液浸渍,

[0037] (vii) 浸渍后的催化剂载体粒子进行干燥和煅烧。

[0038] 通常,所用的前体化合物是能通过煅烧转化成相应氧化物的化合物。例如,合适的是相应金属的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐、乙酸盐、氯化物或混合羟基碳酸盐。

[0039] 通常,脱氢活性组分是通过浸渍施用的。但是,代替浸渍,脱氢活性组分也可以通过其它方法施用,例如喷洒金属盐前体。铂优选作为 H_2PtCl_6 或 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 使用。水和有机溶剂都适合用作溶剂。水和低级醇是特别合适的,例如甲醇和乙醇。

[0040] 当使用贵金属作为脱氢活性组分时,合适的前体也是相应的贵金属溶胶,其可以通过公知方法之一制备,例如通过在稳定剂例如 PVP 和还原剂的存在下还原金属盐。关于制备技术的细节,可以参见德国专利申请 DE195 00 366。

[0041] 在催化剂中作为脱氢活性组分的铂的含量是 0.01-5 重量 %, 优选 0.05-1 重量 %, 尤其优选 0.05-0.5 重量 %。

[0042] 另外,催化剂含有至少 0.01-10 重量 %、优选 0.05-2 重量 % 的锡。合适的锡化合物是羧酸盐,例如乙酸锡(II)、2-乙基己酸锡或氯化锡(II)。

[0043] 在一个优选实施方案中,Pt 的载荷是 0.05-1 重量 %, Sn 的载荷是 0.05-2 重量 %。

[0044] 此外,活性物质可以含有以下额外组分,其中含有至少铯或镧:

[0045] - 铯和任选地钾,含量为 0.1-10 重量%。能通过煅烧转化成氧化物的化合物,例如氢氧化物、碳酸盐、草酸盐、乙酸盐或甲酸盐,用作铯或钾的氧化物前体。

[0046] - 镧和任选地铈,含量为 0.1-10 重量%。如果使用镧,例如氧化镧碳酸盐、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、甲酸镧、乙酸镧和草酸镧适合用作前体盐。

[0047] 在催化剂载体上施用活性组分之后,煅烧在 400-1000 °C 的温度下进行,优选 500-700 °C,尤其优选 550-650 °C。

[0048] 本发明还涉及可通过本发明方法获得的载体和催化剂粒子。它们优选具有 20-70 m²/g 的比表面。

[0049] 在一个优选实施方案中,催化剂载体具有以下百分比组成:30-99.5 重量%的 ZrO_2 ,0.5-25 重量%的 SiO_2 。催化剂粒子另外含有 0.1-1 重量%的 Pt,0.1-10 重量%的 Sn、La 和 / 或 Cs,基于载体的质量计,其中含有至少 Sn 和至少 La 或 Cs。

[0050] 本发明还涉及催化剂粒子作为氢化催化剂或脱氢催化剂的用途。链烷、例如丁烷和丙烷、以及乙基苯优选进行脱氢。

[0051] 本发明催化剂用于将丙烷脱氢成丙烯的用途是尤其优选的。

[0052] 通过以下实施例更详细地说明本发明。

实施例

[0053] 所用的化学品:

[0054] 乙酰丙酮酸锆 $\text{Zr}(\text{acac})_2$ (98%)

[0055] 丙氧化锆 (IV) $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (70% 在 1- 丙醇中)

[0056] 六甲基二硅氧烷 (HMDSO) (98%)

[0057] CsNO_3

[0058] KNO_3

[0059] $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[0060] $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0061] 乙酸 (100%)、乙醇 (96%) 和水(去离子)的混合物

[0062] 二甲苯(异构体的混合物)

[0063] 制备前体化合物的溶液

[0064] 溶剂是 $\text{HoAc}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$, 其重量比为 4.6:4.6:1。乙酸-乙醇混合物是新鲜制备的。用于 Sn 和 Zr 的前体化合物溶解在所述溶剂中。

[0065] 实施例中的前体化合物的极性溶液的组成列在表 1 中。

[0066] 表 1:用于非极性混合物(二甲苯)的前体化合物溶液的组成

[0067]

[g]	物质	纯度 [重量 %]
374.40	乙基己酸锆 (IV)	97
10.11	六甲基二硅氧烷	99

[0068] 通过火焰喷射热解制备催化剂载体粒子

[0069] 含有前体化合物的溶液是通过活塞泵经由双组分喷嘴供应的,并用相应量的空气雾化。为了达到相应的温度,有时使用来自乙烯-空气混合物的支持火焰,其是经由位于喷嘴周围的环形燃烧器提供的。压降保持恒定为 1.1 巴。

[0070] 火焰合成条件总结在表 2 中。

[0071] 表 2: 通过火焰喷射热解制备的载体的试验参数

[0072]	溶剂	c _{Zr} [mol/kg 溶液]	前体化合物的 流速 [ml/h]	总气体 流量 [l/h]	分散气体流量 [l/h]
	二甲苯	1	310	3500	1200

[0073] 袋式过滤器用于分离这些粒子。这些过滤器可以通过向滤袋施加 5 巴压力的氮气吹扫来清洁。

[0074] 火焰合成的载体的浸渍

[0075] 浸渍是根据 EP 1 074 301 中的实施例 4 所述进行的。将 SnCl₂ 和 H₂PtCl₆ 在乙醇中的溶液倒在筛分级分为 1-2mm 的火焰合成的 SiO₂/ZrO₂ 载体上。过量的溶液在旋转蒸发器中除去,并且固体物质进行干燥和煅烧。为此,加入 CsNO₃ 和 La(NO₃)₃ 的水溶液,并除去上清液。在干燥和煅烧之后,获得 BET 表面积为 23m² 的催化剂。

[0076] 参比催化剂

[0077] 根据 EP 1 074 301 的参比催化剂含有 95 重量 %ZrO₂、5 重量 %SiO₂ (载体)、0.5 重量 %Pt、1 重量 %Sn、3%La、0.5 重量 %Cs 和 0.2 重量 %K (活性和促进剂金属,基于载体质量计),其根据实施例 4 所述通过湿化学方式制备。载体是通过将根据溶胶/凝胶工艺沉淀所得的氧化物混合物进行喷雾干燥制备的。

[0078] 催化检测

[0079] 丙烷脱氢反应是在约 600°C 下进行: 21Nl/h 总气体 (20Nl/h 丙烷, 1Nl/h 氮气作为内标), 5g/h 水。再生在 400°C 下进行: 2 小时 21Nl/h N₂+4Nl/h 空气; 2 小时 25Nl/h 空气; 1 小时 25Nl/h 氢气。

[0080] 在催化试验中研究了转化率、长期稳定性和对形成丙烯的选择性。从火焰合成以及随后浸渍获得的催化剂显示在最佳操作条件下,在丙烷向丙烯的自热脱氢中达到 48% 转化率和 95% 选择性。

[0081] 为了对比,图 1 显示了参比催化剂 (○) 和本发明催化剂 (■) 的活性和选择性,其中参比催化剂具有通过沉淀和喷雾干燥制备的载体,本发明催化剂具有从火焰合成衍生的载体,其中额外组分在每种情况下通过浸渍施用。也显示了具有相同组成的仅仅通过火焰合成的催化剂的结果 (▲)。对于丙烷向丙烯的自热脱氢反应,在横轴上绘制单位为小时的时间,在纵轴上绘制转化率 (40-50%) 和选择性 (>80%)。

[0082] 可见,三种催化剂具有相当的性能。参比催化剂具有较低的初始选择性。但是,在数星期的试验周期中,其等同于本发明的催化剂。因此,火焰合成的催化剂以及在额外元素的湿化学施用之后的火焰合成的载体(根据本发明)的性能就象老化的催化剂那样,后者的

载体是通过喷雾干燥制备的。

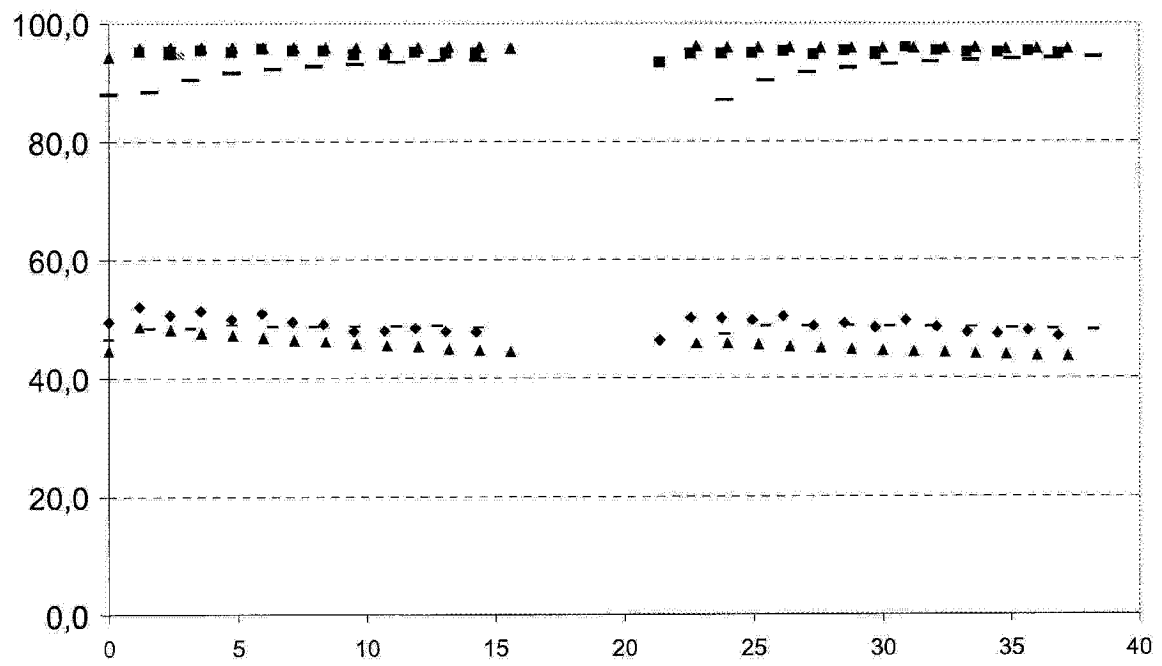


图 1