

(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
2020 年 7 月 16 日 (16.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/143338 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/60 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)

卫津路92号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 曾亮 (ZENG, Liang); 中国天津市南开区卫津路92号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/119858

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910013796.7 2019年1月8日 (08.01.2019) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路92号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 巩金龙 (GONG, Jinlong); 中国天津市南开区卫津路92号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 陈赛 (CHEN, Sai); 中国天津市南开区

(74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所 (BEI & OCEAN); 中国天津市南开区鞍山道282号启航大厦1210室, Tianjin 300073 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) **Title:** SUPPORTED PTZN INTERMETALLIC ALLOY CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种负载型PtZn金属间合金催化剂及其制备方法和应用

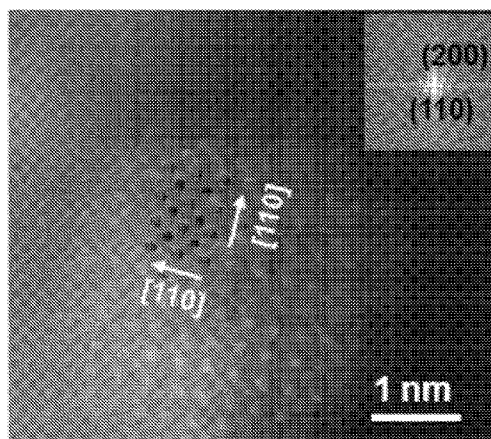


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a supported PtZn intermetallic alloy catalyst, a preparation method therefor and the use thereof. The catalyst has SiO₂ as a carrier, Zn as an auxiliary agent, and a small amount of Pt loaded as an active component, wherein the mass percentage content of Pt is 0.025-1%, and the mass percentage content of Zn is 0.025-1.7%. During the preparation thereof, a co-impregnation method is used to impregnate a SiO₂ carrier with an aqueous solution of chloroplatinic acid and zinc nitrate, and after drying and high-temperature reduction, a PtZn/SiO₂ catalyst is obtained. The catalyst has a high activity, a high stability, a low price and a low toxicity. The catalyst of the present invention is suitable for the dehydrogenation of a lower alkane in order to prepare an olefin, especially for the dehydrogenation of propane in a hydrogen atmosphere in order to prepare propylene. Under high temperature conditions, the dehydrogenation activity is very high, the propylene selectivity can reach 90% or more, and the stability is good; in addition, the amount of Pt is small and the



WO 2020/143338 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, 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, 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))。

utilization rate thereof is high. Same is cheaper than industrial Pt-based catalysts.

(57) 摘要: 本发明公开了一种负载型PtZn金属间合金催化剂及其制备方法和应用, 该催化剂以SiO₂为载体, 以Zn为助剂, 负载少量活性组分Pt; 其中Pt的质量百分含量为0.025%-1%, Zn的质量百分含量为0.025%-1.7%; 制备时采用共浸渍方法, 将SiO₂载体浸渍于氯铂酸和硝酸锌的水溶液中, 经过干燥、高温还原后得到PtZn/SiO₂催化剂, 该催化剂具有高活性和高稳定性, 且价格低廉, 毒性小。本发明的催化剂适用于低链烷烃脱氢制烯烃反应, 特别是临氢气氛下的丙烷脱氢制丙烯, 在高温条件下脱氢活性很高, 丙烯选择性可达到90%以上, 稳定性良好, 并且Pt用量少, 利用率高, 相比工业Pt系催化剂更为廉价。

一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及负载型催化剂，具体来说，是涉及一种 SiO₂ 负载的 PtZn 金属间合金催化剂及其制备方法和该催化剂在低碳烷烃脱氢制烯烃中的应用（以丙烷脱氢制丙烯为例）。

5

技术背景

低链烯烃（诸如乙烯，丙烯，丁烯，丁二烯等）是化工的基础原料，尤其是丙烯，近年来需求越来越旺盛。丙烯是三大合成材料的基本原料，主要用于生产丙烯腈、丙酮、环氧丙烷等产品。目前，丙烯供应主要来自石脑油裂解制乙烯和石油催化裂化过程的副产品。

10 但是，随着页岩气技术的发展，乙烷变得越来越廉价易得，乙烯生产工艺也开始从石脑油裂解转向乙烷蒸汽裂解，因而丙烯的供应受到限制，价格也随之上升。加上传统工艺的高耗能、低选择性以及石油资源的短缺，促使人们寻找更经济更高效的丙烯等低链烯烃生产方式。由于丙烷与丙烯之间存在较大的价格差，丙烷脱氢（PDH）工艺近年来受到越来越多的关注。2013 年 10 月，天津渤化年产能 60 万吨的丙烷脱氢装置的投产，丙烷脱氢大
15 幕在中国正式拉开。2014-2016 年间，丙烷脱氢（含混烷）产能已每年至少投产三套装置的速度增长。截止 2017 年底，中国丙烷脱氢（含混烷）总产能达 513.5 万吨，在总产能中占比达 15%。

丙烷脱氢的反应式为： $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ ， $\Delta H_{298K} = 124.3 \text{ kJ/g.mol}$ 。由于丙烷催化脱氢反应是强吸热反应，受热力学平衡控制，高温、低压条件有利于反应的进行。目前，丙烷脱
20 氢主要有五大工艺，包括 Catofin（Lummus）、Oleflex（UOP）、STAR（UHDE）、FBD（Snamprogetti and Yarsintez）和 Linde-BASF PDH，所有这些技术都采用 Pt 系和 Cr 系催化剂，其中 Catofin（Lummus）和 Oleflex（UOP）是应用最广泛的两套工艺。Catofin 工艺采用 Cr 系催化剂，使用固定床反应器，平均 12 分钟对催化剂再生一次，单程转化率在 55%-60%，选择性 90%。而 Oleflex 工艺选用 Pt 系催化剂，使用移动床反应器，完全连续
25 化操作，单程转化率在 35%-40%左右，选择性 84%。两大催化剂都由于积碳而失活严重，需要对催化剂进行再生，并且镉有剧毒，对环境不利，而铂价格昂贵，严重限制了丙烷脱氢工艺的发展。由此寻找一种廉价低毒且具有较高活性和稳定性的 PDH 催化剂，降低 Pt

的用量，具有十分巨大的实际意义。

低碳烷烃脱氢反应是结构不敏感反应，这意味着单原子 Pt 能够催化脱氢反应。而对于低碳烷烃脱氢过程中伴随的副反应如氢解、异构化和积碳等，这些副反应是结构敏感反应，Pt 颗粒粒径越大越有利于这些副反应的发生[Molecular understandings on the activation of light hydrocarbons over heterogeneous catalysts. Chemical Science 2015, 6 (8), 4403-4425]。因此，用单位点 Pt 作低碳烷烃脱氢的活性位有望实现高选择性生产低碳烯烃。金属间合金是一种双金属合金，其中具有催化活性的金属以单原子的形式被惰性金属原子间隔，多应用于低温电催化反应，但是其在高温低碳烷烃脱氢反应中的应用罕有报道。

10 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，要解决的是现有 Pt 系催化剂的容易积碳失活、贵金属用量较大的技术问题，提供了一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂及其制备方法和在丙烷脱氢中的应用，该催化剂具有高活性、高稳定性、超低贵金属含量，催化脱氢失活速率慢，能够提高丙烯收率。

15 本发明的技术方案通过下述技术方案予以实现。

一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂，以 Pt 为活性组分，Zn 为助剂负载到载体上，Pt 与 Zn 形成原子有序的金属间合金，以催化剂中载体质量为基准（100wt%），Pt 的质量百分含量不大于 1%（金属 Pt 质量/载体质量×100wt%），Zn 的质量百分含量不大于 1.7%（金属 Zn 质量/载体质量×100wt%）。

20 所述载体为二氧化硅、分子筛、沸石或者氧化铝。

Pt 的质量百分含量为 0.025%-1%，优选 0.1%—0.5%。

Zn 的质量百分含量为 0.025%-1.5%，优选 0.17%—0.85%。

Pt 与 Zn 原子有序间隔排列并形成原子有序的金属间合金。

上述催化剂的制备方法，按照下述步骤进行：

25 步骤 1，将载体置于含有金属铂和金属锌的溶液中进行浸渍，以使金属铂和金属锌负载到载体上；

在步骤 1 中，选择可溶性锌盐和氯铂酸分别提供金属锌和金属铂，并均匀分散在去离

子水中；可溶性锌盐为硝酸锌、氯化锌或者硫酸锌。

在步骤 1 中，载体为二氧化硅、分子筛、沸石或者氧化铝。

在步骤 1 中，载体用量为 1 质量份，金属铂用量为 0.0025-0.01 质量份，金属锌用量为 0.0025-0.017 质量份，每一质量份为 1g，可选择等体积浸渍。

- 5 在步骤 1 中，进行浸渍时选择超声进行分散，超声时间为 0.5h-1h，浸渍后在室温 20—25 摄氏度下自然干燥 10—12h，然后在 80-120℃ 下完全干燥

步骤 2，将步骤 1 中负载金属铂和金属锌的载体置于氢气气氛中进行还原，还原（保温）温度为 400—700 摄氏度，得到负载型 PtZn 金属间合金催化剂。

在步骤 2 中，还原温度为 500—600 摄氏度。

- 10 在步骤 2 中，还原时间为 0.5—3 小时，优选 0.5—1 小时。

在步骤 2 中，由室温 20—25 摄氏度以每分钟 5—10 摄氏度的速度升温至还原温度进行保温，再自然冷却至室温 20—25 摄氏度，整个过程中负载金属铂和金属锌的载体始终处于氢气气氛之中，待冷却至室温后再抽走氢气。

- 15 本发明的负载型 PtZn 金属间合金催化剂在低链烷烃脱氢制备低链烯烃中的应用，特别是丙烷脱氢制丙烯。在进行使用时，按照下述步骤进行：

- 20 将负载型 PtZn 金属间合金催化剂压片为颗粒状催化剂，选用目数大小为 20-40 目，再将所得颗粒状催化剂装入固定床反应器，通入氮气，升温至预处理温度 500-700℃；通入氢气进行预处理，维持在预处理温度 0.5h-1h，降温至反应温度 500-650℃；通入反应气进行反应，其中氢气和丙烷的摩尔比为 (0-2):1，氮气为平衡气，保持总气数不变，基于丙烷的反应空速为 1-5h⁻¹。

使用氢气进行预处理的温度为 600—700 摄氏度；反应温度为 600—650 摄氏度；氢气和丙烷的摩尔比为 1:1，基于丙烷的反应空速为 3-4h⁻¹。

- 25 本发明的催化剂在载体上负载的 PtZn 金属间合金，具有高比表面积和介孔孔道，有利于活性组分均匀分布和气体分子扩散；以少量 Pt 为活性组分（0.025%-1%，工业 Pt 系催化剂 Pt 含量在 0.5% 以上），减少了催化剂中 Pt 含量，降低了催化剂的成本；Pt 与 Zn 形成原子有序的金属间合金，Pt 和 Zn 原子有序间隔，一方面极大地提高了 Pt 的原子利用率；另一方面促进了产物丙烯的脱附，抑制了 C-C 键断裂和深度脱氢等副反应，因而很好

地提升了催化剂的活性、选择性和稳定性。本发明的催化剂采用共浸渍法制备，原料易得，过程简单，重复性高，具有一定的工业意义。本发明的催化剂适用于临氢气氛下，对丙烷脱氢制丙烯具有良好的效果，在高温条件下脱氢活性很高，丙烯选择性可达到 90% 以上，并具有良好的稳定性。

5

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 所制得的 SiO_2 负载 PtZn 金属间合金催化剂的 AC-HAADF-TEM 照片。

图 2 是本发明实施例 1 所制得的 SiO_2 负载的 PtZn 金属间合金催化剂的 XRD 测试谱线图。

10 图 3 是本发明实施例 1 中分别使用 SiO_2 和 Al_2O_3 负载的 PtZn 金属间合金催化剂的活性测试图，图中位于化学式上方的曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

图 4 是本发明实施例中不同 Zn 的质量百分含量对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

15 图 5 是本发明实施例中不同 Pt 含量对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

图 6 是本发明实施例中不同预还原温度对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

图 7 是本发明实施例中不同反应温度对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

20 图 8 是本发明实施例中不同丙烷空速对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

图 9 是本发明实施例中不同丙烷/氢气比对催化活性的影响测试曲线图，图中上方曲线对应丙烯选择性，下方的曲线对应丙烷转化率。

25 具体实施方式

下面通过具体的实施例对本发明作进一步的详细描述，以下实施例可以使本专业技术人员更全面的理解本发明，但不以任何方式限制本发明。

实施例 1:

(1) 将 0.0021g 质量份的 H_2PtCl_6 和 0.078g 质量份的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 4mL 去离子水中;

(2) 将 1.0000g SiO_2 (或 Al_2O_3) 浸渍于上述溶液, 超声 0.5h, 室温干燥 12h, 100°C 完全干燥;

(3) 将 (2) 得到的固体在 600°C 下还原 1h, 得到 PtZn/SiO_2 (或 $\text{PtZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 催化剂, 该催化剂以其中载体质量为基准, Pt 的质量百分含量为 0.1%, Zn 的质量百分含量为 0.17%;

(4) 将制备好的 SiO_2 (或 Al_2O_3) 负载的 PtZn 金属间催化剂压片为 20-40 目的颗粒状催化剂;

(5) 将压片后的 SiO_2 (或 Al_2O_3) 负载的 PtZn 金属间颗粒状催化剂装入固定床反应器, 通入氮气, 升温至预处理温度 600°C; 通入氢气进行预处理, 在 600°C 下维持 1h; 反应温度为 600°C, 一丙烷质量空速为 4h^{-1} , 反应气中氢气和丙烷的摩尔比为 1:1, 平衡气为氮气。

催化剂活性以丙烷转化率和丙烯选择性及失活速率进行表示, 丙烯选择性及失活速率以下式进行计算:

选择性:

$$\text{Sel}(\%) = \frac{[F_{\text{C}_3\text{H}_6}]_{\text{out}}}{[F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{in}} - [F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{out}}} \times 100$$

转化率:

$$\text{Con}(\%) = \frac{[F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{in}} - [F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{out}}}{[F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{in}}} \times 100$$

失活速率:

$$k_d = [\ln(\frac{1-X_{\text{final}}}{X_{\text{final}}}) - \ln(\frac{1-X_{\text{initial}}}{X_{\text{initial}}})] / t$$

其中, $[F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{in}}$ 代表反应器入口处丙烷的体积流速, $[F_{\text{C}_3\text{H}_8}]_{\text{out}}$ 、 $[F_{\text{C}_3\text{H}_6}]_{\text{out}}$ 分别代表反应器出口处丙烷、丙烯的气体体积流速, X_{initial} 和 X_{final} 分别代表反应初始及 10h 后的丙烷转化

率。

图 1 是实施例 1 所制得 PtZn/SiO₂ 催化剂的 AC-HAADF-TEM 图, 从图中可以看出 Pt 和 Zn 原子以原子有序的方式间隔排列, 而 PtZn 单原子合金附着在 SiO₂ 载体表面上。图 2 是实施例 1 所制得 PtZn/SiO₂ 催化剂的 XRD 图, 为 PtZn 金属间合金的晶相结构。

- 5 反应产物采用气相色谱仪在线分析, 丙烷转化率和丙烯选择性与时间的关系如图 3 所示。可以看出使用二氧化硅为载体的催化剂, 初始丙烷转化率达 48.1%, 10h 后为 47.8%, 失活速率仅为 0.0028, 而丙烯选择性一直保持在高水平 (>94%); 使用三氧化二铝为载体的催化剂, 丙烷转化率和丙烯选择均不及前者。

实施例 2:

- 10 用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(1)中硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)的质量为 0.026g; 所得催化剂以载体质量为基准, Zn 的质量百分含量为 0.06%。

实施例 3:

用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(1)中硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)的质量为 0.234g; 所得催化剂以载体质量为基准, Zn 的质量百分含量为 0.5%。

- 15 **实施例 4:**

用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(1)中 H₂PtCl₆ 的质量为 0.0011g, 所得催化剂以载体质量为基准, Pt 的质量百分含量为 0.05%。

实施例 5:

- 20 用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(1)中 H₂PtCl₆ 的质量为 0.007g, 所得催化剂以载体质量为基准, Pt 的质量百分含量为 0.3%。

实施例 6:

用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(3)中的还原温度为 300℃。

实施例 7:

用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(5)中的反应温度为 520℃。

- 25 **实施例 8:**

用实施例 1 方法进行制备和反应, 其区别仅在于步骤(5)中的反应温度为 550℃。

实施例 9:

用实施例 1 方法进行制备和反应，其区别仅在于步骤（5）中的反应温度为 620℃。

实施例 10:

用实施例 1 方法进行制备和反应，其区别仅在于步骤（5）中的丙烷质量空速为 9.5h⁻¹。

实施例 11:

5 用实施例 1 方法进行制备和反应，其区别仅在于步骤（5）中的氢气：丙烷=0。

实施例 12:

用实施例 1 方法进行制备和反应，其区别仅在于步骤（5）中的氢气：丙烷=0.5。

实施例 13:

用实施例 1 方法进行制备和反应，其区别仅在于步骤（5）中的氢气：丙烷=2。

10 对于上述实施例结果，均采用反应初始和 10h 时的活性数据做对比，测试条件和方法与实施例 1 相同（采用二氧化硅为载体），以考察不同参数对催化剂反应性能的影响。

（一）Zn 的质量百分含量（以催化剂中载体质量为基准）对 PtZn/SiO₂ 催化剂反应活性的影响，参见图 4。反应条件同实施例 1、2、3。从图中可以看出，当 Zn 的质量分数为 0.06-0.5%时，催化剂同时实现高的稳定性和活性，初始所得丙烷转化率约为 48%，选择性达约 96%，同时失活速率为 0.0028h⁻¹ 左右。反应条件同实施例 1、4、5。

（二）Pt 的质量百分含量（以催化剂中载体质量为基准）对 PtZn/SiO₂ 催化剂反应活性的影响，参见图 5。反应条件同实施例 1、4、5。从图中可以看出，当 Pt 的质量分数为 0.05%时，虽然活性很好但稳定性不佳。当 Pt 的质量分数适中时（0.1%），催化剂能同时实现很好的活性和稳定性，初始所得丙烷转化率为 48%，选择性达 95%，同时失活速率仅为 0.014 h⁻¹。

（三）预还原温度对 PtZn/SiO₂ 催化剂反应活性的影响，参见图 6。反应条件同实施例 1、6。从图中可以看出，预还原温度对反应活性和选择性有着重要的影响，高温还原是形成金属间合金的必要条件，较佳的还原温度为 600℃。

（四）反应温度对 PtZn/SiO₂ 催化剂催化活性的影响，参见图 7。反应条件同实施例 1、7、8、9。从图中可以看出，随着反应温度的增加，丙烷转化率逐渐增加，但是丙烯选择性有所降低，在 600 度时有最好的转化率和选择性。

（五）丙烷空速比对丙烷脱氢活性的影响，参见图 8。反应条件同实施例 1、10。从

图 8 可以看出, 随着丙烷空速的增加, 丙烷的转化率有所降低, 所以最佳空速是 4h^{-1} 。

(六) 丙烷: 氢气对丙烷脱氢活性的影响, 参见图 9。反应条件同实施例 1、11、12、13。从图中可以看出, 随着 H_2 : C_3H_8 的增加, 丙烷的转化率有所降低, 但是丙烯的选择性显著增加, 说明了 H_2 分压对丙烷脱氢反应有显著影响, 其中最佳的比例为丙烷: 氢气 = 1。

根据本发明内容进行工艺参数的调整, 均可实现本发明催化剂的制备, 经测试表现出与实施例基本一致的性能。以上对本发明做了示例性的描述, 应该说明的是, 在不脱离本发明的核心的情况下, 任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

权利要求

1. 一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂，其特征在于，以 Pt 为活性组分，Zn 为助剂负载到载体上，Pt 与 Zn 形成原子有序的金属间合金，以催化剂中载体质量为基准，Pt 的质量百分含量不大于 1%，Zn 的质量百分含量不大于 1.7%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂，其特征在于，Pt 的质量百分含量为 0.025%-1%，优选 0.1%—0.5%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂，其特征在于，Zn 的质量百分含量为 0.025%-1.5%，优选 0.17%—0.85%。

4. 根据权利要求 1 或者 2 或者 3 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂，其特征在于，所述载体为二氧化硅、分子筛、沸石或者氧化铝。

5. 一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂的制备方法，其特征在于，按照下述步骤进行：

步骤 1，将载体置于含有金属铂和金属锌的溶液中进行浸渍，以使金属铂和金属锌负载到载体上；

步骤 2，将步骤 1 中负载金属铂和金属锌的载体置于氢气气氛中进行还原，还原温度为 400—700 摄氏度，得到负载型 PtZn 金属间合金催化剂。

6. 根据权利要求 5 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 1 中，选择可溶性锌盐和氯铂酸分别提供金属锌和金属铂，并均匀分散在去离子水中；可溶性锌盐为硝酸锌、氯化锌或者硫酸锌；载体为二氧化硅、分子筛、沸石或者氧化铝；载体用量为 1 质量份，金属铂用量为 0.0025-0.01 质量份，金属锌用量为 0.0025-0.017 质量份。

7. 根据权利要求 5 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 2 中，还原温度为 500—600 摄氏度；还原时间为 0.5—3 小时，优选 0.5—1 小时。

8. 根据权利要求 5 所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 2 中，由室温 20—25 摄氏度以每分钟 5—10 摄氏度的速度升温至还原温度进行保温，再自然冷却至室温 20—25 摄氏度，整个过程中负载金属铂和金属锌的载体始终处于氢气气氛之中，待冷却至室温后再抽走氢气。

9. 如权利要求 1—4 之一所述的一种负载型 PtZn 金属间合金催化剂在低链烷烃脱氢制备低链烯烃中的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的应用, 其特征在于, 负载型 PtZn 金属间合金催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的应用, 按照下述步骤进行: 将负载型 PtZn 金属间合金催化剂压片为颗粒状催化剂, 选用目数大小为 20-40 目, 再将所得颗粒状催化剂装入固定床反应器, 通入氮气, 升温至预处理温度 500-700℃; 通入氢气进行预处理, 维持在预处理温度 0.5h-1h, 降温至反应温度 500-650℃; 通入反应气进行反应, 其中氢气和丙烷的摩尔比为 (0-2):1, 氮气为平衡气, 保持总气数不变, 基于丙烷的反应空速为 1-5h⁻¹; 优选的, 使用氢气进行预处理的温度为 600—700 摄氏度; 反应温度为 600—650 摄氏度; 氢气和丙烷的摩尔比为 1:1, 基于丙烷的反应空速为 3-4h⁻¹。

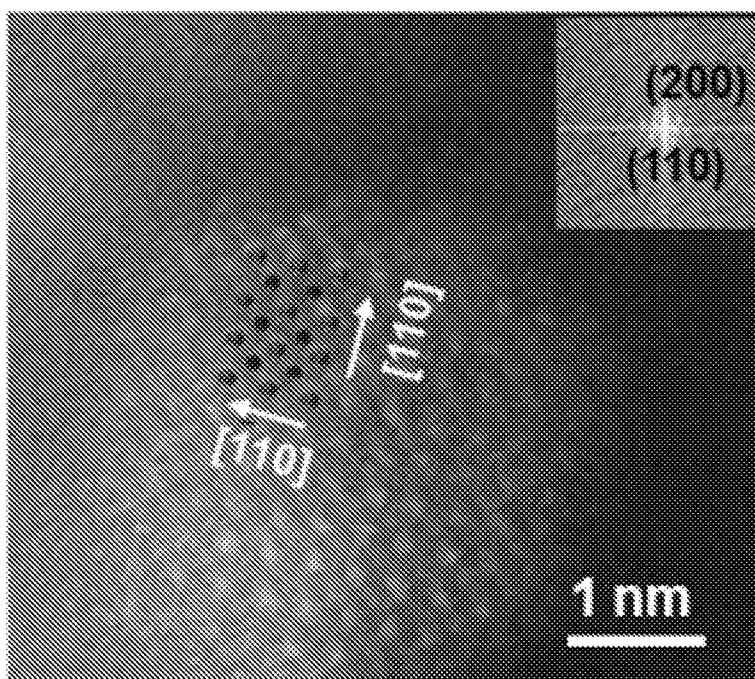


图 1

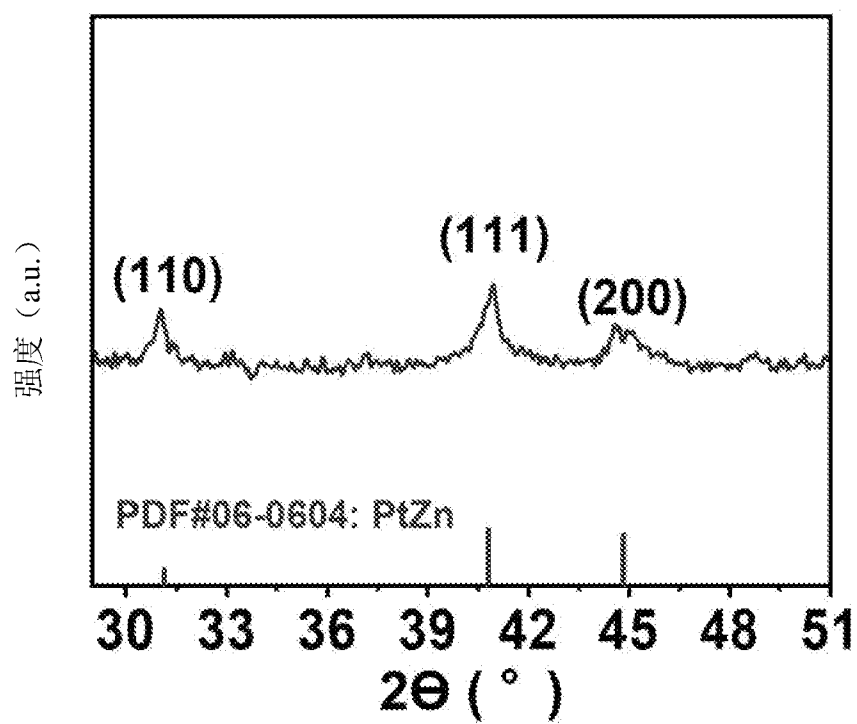


图 2

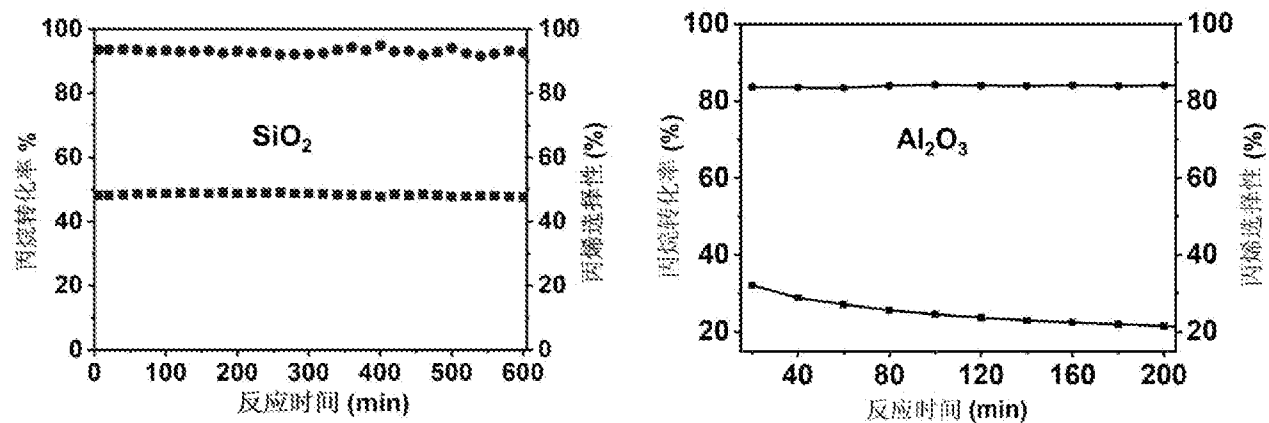


图 3

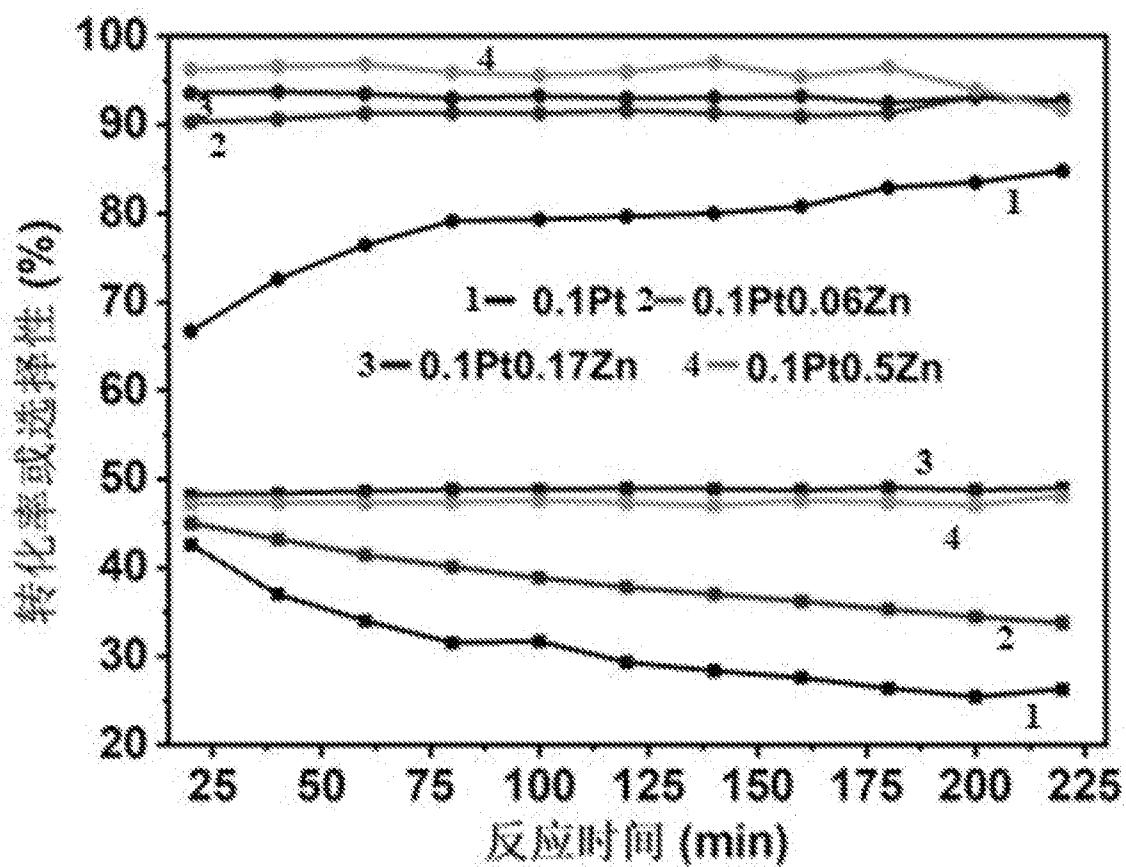


图 4

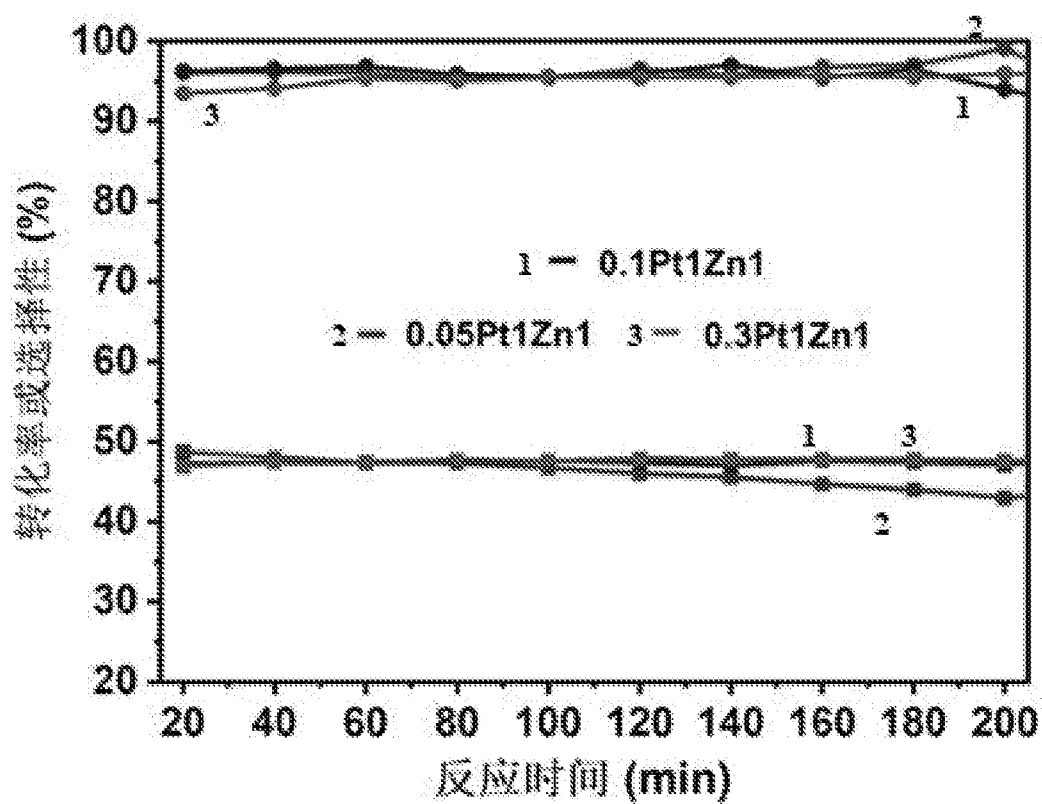


图 5

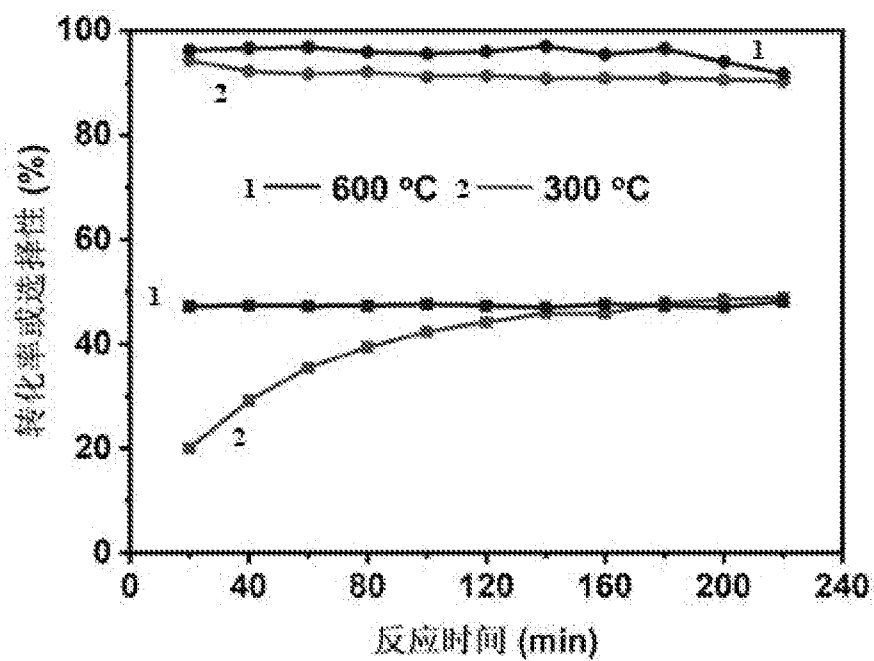


图 6

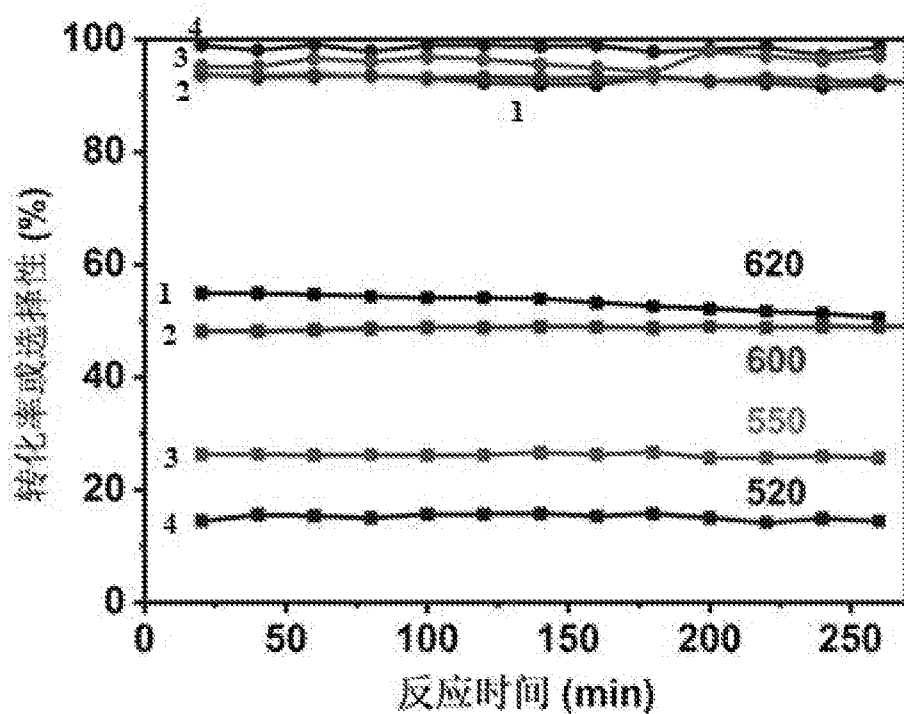


图 7

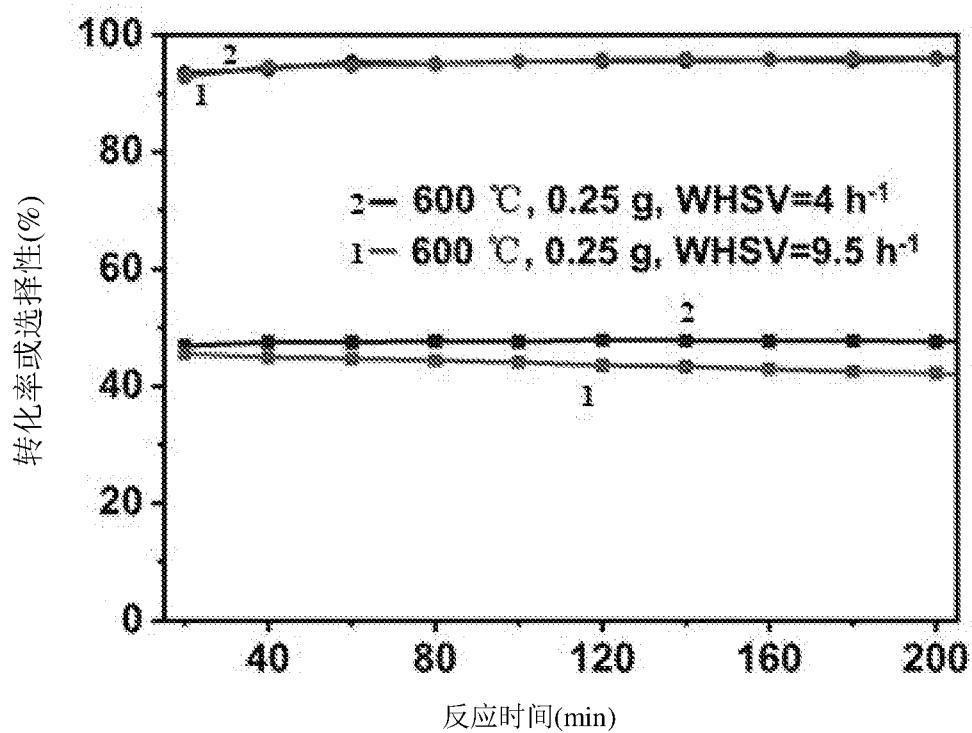


图 8

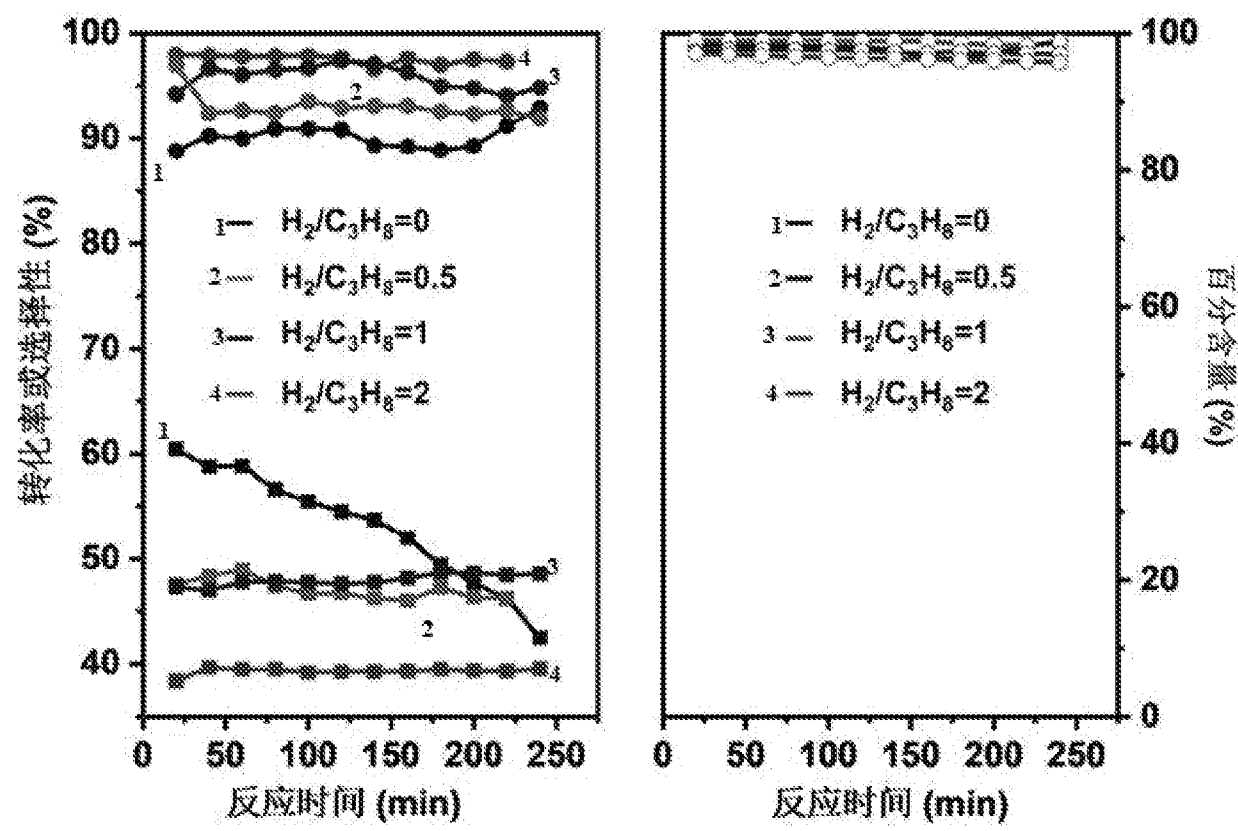


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/60(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i; C07C 11/06(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)

B01J 23/-; C07C 5/-; C07C 11/-

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, VEN, CNKI, ISI Web of Knowledge, 读秀, DUXIU: 催化剂, 铂, 铈, 合金, 丙烷, 脱氢, 丙烯, 共沉淀, cataly+, Pt, platinum, Zn, zn, alloy, propane, dehydrogenation, propylene, coprecipitation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	侯震山等 (HOU, Zhenshan et al.). "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化 (Aromatization of Propane on Bifunctional ZSM-5 Catalysts)" 分子催化 (<i>Journal of Molecular Catalysis (China)</i>), Vol. 12, No. 3, 30 June 1998 (1998-06-30), ISSN: 1001-3555, p. 214, section 1.1, p. 215, section 1.2, p. 218, paragraph 1 and section 2.4, and p. 219, paragraphs 1 and 2 and section 3.2	5-8
Y	侯震山等 (HOU, Zhenshan et al.). "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化 (Aromatization of Propane on Bifunctional ZSM-5 Catalysts)" 分子催化 (<i>Journal of Molecular Catalysis (China)</i>), Vol. 12, No. 3, 30 June 1998 (1998-06-30), ISSN: 1001-3555, p. 214, section 1.1, p. 215, section 1.2, p. 218, paragraph 1 and section 2.4, and p. 219, paragraphs 1 and 2 and section 3.2	1-4, 9, 10
Y	CN 105521779 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 27 April 2016 (2016-04-27) description, paragraphs 11-21	1-4, 9, 10



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

"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

10 January 2020

Date of mailing of the international search report

26 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119858**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104971717 A (TIANJIN UNIVERSITY) 14 October 2015 (2015-10-14) entire description	1-10
A	CN 106660015 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 10 May 2017 (2017-05-10) entire description	1-10
A	CN 105363496 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 02 March 2016 (2016-03-02) entire description	1-10
A	EP 1430949 A1 (TOPSOE HALDOR AS) 23 June 2004 (2004-06-23) entire description	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/119858

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105521779	A	27 April 2016	None			
CN	104971717	A	14 October 2015	CN	104971717	B	22 September 2017
CN	106660015	A	10 May 2017	US	2017151553	A1	01 June 2017
				KR	101644695	B1	01 August 2016
				JP	2017523910	A	24 August 2017
				JP	6372840	B2	15 August 2018
				KR	20160013722	A	05 February 2016
				WO	2016017994	A1	04 February 2016
				EP	3175918	A4	18 April 2018
				EP	3175918	A1	07 June 2017
CN	105363496	A	02 March 2016	CN	105363496	B	13 February 2018
EP	1430949	A1	23 June 2004	ZA	200309469	B	28 July 2004
				JP	2004189743	A	08 July 2004
				US	7045671	B2	16 May 2006
				DE	60319940	T2	26 June 2008
				AT	390205	T	15 April 2008
				DE	60319940	D1	08 May 2008
				EP	1430949	B1	26 March 2008
				US	2004110630	A1	10 June 2004
				ZA	200309469	A	28 July 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119858

A. 主题的分类 B01J 23/60(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i; C07C 11/06(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) B01J 23/-; C07C 5/-; C07C 11/- 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, VEN, CNKI, ISI Web of Knowledge, 读秀:催化剂, 铂, 锌, 合金, 丙烷, 脱氢, 丙烯, 共沉淀, cataly+, Pt, platinum, Zn, znic, alloy, propane, dehydrogenation, propylene, coprecipitation																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节</td> <td>5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节</td> <td>1-4, 9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105521779 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第11-21段</td> <td>1-4, 9-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104971717 A (天津大学) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106660015 A (乐天化学株式会社) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105363496 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节	5-8	Y	侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节	1-4, 9-10	Y	CN 105521779 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第11-21段	1-4, 9-10	A	CN 104971717 A (天津大学) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14) 说明书全文	1-10	A	CN 106660015 A (乐天化学株式会社) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书全文	1-10	A	CN 105363496 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 说明书全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节	5-8																					
Y	侯震山等. "丙烷在双功能ZSM-5催化剂上的芳构化" 分子催化, 第12卷, 第3期, 1998年 6月 30日 (1998 - 06 - 30), ISSN: 1001-3555, 第214页1.1节, 第215页1.2节, 第218页第1段、2.4节, 第219页第1-2段、3.2节	1-4, 9-10																					
Y	CN 105521779 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第11-21段	1-4, 9-10																					
A	CN 104971717 A (天津大学) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14) 说明书全文	1-10																					
A	CN 106660015 A (乐天化学株式会社) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书全文	1-10																					
A	CN 105363496 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 说明书全文	1-10																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 "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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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 "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																			
* 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 "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		国际检索报告邮寄日期																					
2020年 1月 10日		2020年 2月 26日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		王祖鹄 电话号码 62084691																					

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119858

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	EP 1430949 A1 (TØPSØE HALDØR AS) 2004年 6月 23日 (2004 - 06 - 23) 说明书全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/119858

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	105521779	A	2016年 4月 27日	无	
CN	104971717	A	2015年 10月 14日	CN	104971717 B 2017年 9月 22日
CN	106660015	A	2017年 5月 10日	US	2017151553 A1 2017年 6月 1日
				KR	101644695 B1 2016年 8月 1日
				JP	2017523910 A 2017年 8月 24日
				JP	6372840 B2 2018年 8月 15日
				KR	20160013722 A 2016年 2月 5日
				WO	2016017994 A1 2016年 2月 4日
				EP	3175918 A4 2018年 4月 18日
				EP	3175918 A1 2017年 6月 7日
CN	105363496	A	2016年 3月 2日	CN	105363496 B 2018年 2月 13日
EP	1430949	A1	2004年 6月 23日	ZA	200309469 B 2004年 7月 28日
				JP	2004189743 A 2004年 7月 8日
				US	7045671 B2 2006年 5月 16日
				DE	60319940 T2 2008年 6月 26日
				AT	390205 T 2008年 4月 15日
				DE	60319940 D1 2008年 5月 8日
				EP	1430949 B1 2008年 3月 26日
				US	2004110630 A1 2004年 6月 10日
				ZA	200309469 A 2004年 7月 28日