



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102019178 A

(43) 申请公布日 2011.04.20

(21) 申请号 200910169995.3

(22) 申请日 2009.09.14

(71) 申请人 卓润生

地址 266500 山东省青岛市青岛经济技术开
发区通河路 487 号

(72) 发明人 卓润生 计宝峰

(51) Int. Cl.

B01J 23/26 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种丙烷脱氢制丙烯催化剂及其制备和应用

(57) 摘要

一种丙烷脱氢制丙烯催化剂及其制备和应用一种丙烷脱氢制丙烯催化剂其特征为:组成包括 γ - Al_2O_3 , 一种或几种铬的氧化物, 一种或几种稀土氧化物, 一种或几种碱金属氧化物构成的一种组合物, 其中 γ - Al_2O_3 占 30-95%, 铬的氧化物占 1-50%, 稀土氧化物占 0-30%, 碱土金属占 0-10%。其制备过程为铬, 稀土, 碱金属等活性组分加入到氧化铝浆液中, 用浓硝酸调节 pH 值 1-5 形成凝胶, 经喷雾干燥成微球。然后在氮气气氛中 250-750℃ 焙烧 0-5 小时, 接着在空气气氛中 250-1000℃ 焙烧 0.1-20 小时。得到的催化剂在流化床反应器中, 反应条件包括: 温度为 400-700℃, 绝对压力 0.01-3MPa, 体积空速为 10-10000 h^{-1} 。

1. 一种用于丙烷脱氢制丙烯反应的催化剂，其特征为：该催化剂是由 γ - Al_2O_3 ，一种或几种铬的氧化物，一种或几种稀土氧化物，一种或几种碱金属氧化物构成的一种组合物，其中 γ - Al_2O_3 占 30-95%，铬的氧化物占 1-50%，稀土氧化物占 0-30%，碱土金属占 0-10%。

2. 一种由权利要求 1 所述丙烷脱氢制丙烯催化剂的制备方法，其特征为：在氧化铝溶胶中加入铬盐溶液，搅拌 0-2 小时，再加入稀土金属盐溶液，搅拌 0-2 小时，再加入碱金属盐溶液搅拌 0-2 小时，调 pH 值到 1-5 成凝胶，然后喷雾干燥。金属盐溶液可以采用不同的加入顺序。在氮气气氛中 250-750℃ 焙烧 0-5 小时，然后空气气氛中 250-1000℃ 焙烧 0.1-20 小时。

3. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为 γ - Al_2O_3 占 30-95%，优选 80-92%。

4. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为铬的氧化物占 1-50%，优选 10-20%。

5. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为稀土氧化物占 0-30%，优选 1-10%。

6. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为碱土金属氧化物占 0-10%，优选 1-6%。

7. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为稀土氧化物为镧的氧化物。

8. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为碱土金属氧化物为钾的氧化物。

9. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征为铬的氧化物价态为 +2，+3，+4，+6 价。

10. 根据权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征为铬盐溶液为硝酸铬，醋酸铬等可溶性铬盐，并在焙烧过程中形成不同价态铬的氧化物。

11. 根据权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征为稀土盐溶液为硝酸镧，醋酸镧等可溶性镧盐，并在焙烧过程中形成镧的氧化物。

12. 根据权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征为碱土金属盐溶液为硝酸钾，醋酸钾，碳酸钾等可溶性钾盐，并在焙烧过程中形成钾的氧化物。

13. 根据权利要求 1 的丙烷脱氢制丙烯催化剂，其特征在于该催化剂的比表面积为 $> 50\text{m}^2/\text{g}$ ，表观松密度为 0.5-1.5g/ml，粒度分布中，0-140 微米 $> 90\% \text{v}\%$ ，磨损指数 $< 10.0\text{m}\% / \text{h}$ 。

14. 按照权利要求 1-13 任一项所述的方法，其特征在于，所述的脱氢反应所用的反应器为流化床反应器。

15. 按照权利要求 1-13 任一项所述的方法，其特征在于，所述的脱氢反应条件包括：温度为 400-700℃，绝对压力 0.01-3.Mpa，体积空速为 $10-10000\text{h}^{-1}$ 。

一种丙烷脱氢制丙烯催化剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于丙烷脱氢制丙烯反应的催化剂其制备方法，以及在丙烷脱氢制丙烯反应中的应用。

背景技术

[0002] 丙烯作为一种重要的有机化工原料，自 20 世纪 90 年代以来，丙烯的需求量增长速率已超过乙烯。据美国化学品市场公司 (CMAI) 最新调查报告指出，全球丙烯供应将由 2003 年的 5670 万 t/a 增加到 2010 年的 8030 万 t/a，需求量的年均增长率为 5%。其中，亚洲市场，尤其中国市场的丙烯需求增长最为迅速，现有丙烯生产装置已不能满足石化生产对丙烯的需求增长，丙烯的价格逐步攀升。目前丙烯主要来源有：石脑油蒸气裂解制乙烯的联产，炼油厂 FCC 工艺副产和丙烷脱氢。随着国际原油价格的不断上涨，丙烷脱氢制丙烯技术近年来逐渐受到重视。我国又是丙烷资源比较丰富的国家，如大庆、塔里木等油田气中含丙烷约 6%，凝析油中含丙烷 3~6%，液化石油气中含丙烷约 60%，在天然气湿气中含丙烷约 15%。目前丙烷的利用主要是用作燃料烧掉，附加值不高。若能有效地将其中的丙烷直接催化脱氢转化成丙烯，将可缓解丙烯来源不足的问题，且可以同时获得高价值氢气。因此，需要开发适合工业应用的丙烷脱氢催化剂。

[0003] 丙烷脱氢制丙烯的催化剂体系主要有氧化脱氢类型催化剂、铬系催化剂以及铂系催化剂等。对于国外已经有配套工业化装置的铬系催化剂和铂基催化剂。世界上已经工业化的丙烷脱氢技术主要有 Oleflex 工艺、Catofin 工艺、STAR 工艺、Linde 工艺和意大利米兰 Snamprogetti 公司与俄罗斯 Yarsintez 公司合作开发的 FBD 流化床丙烷脱氢制丙烯技术。目前，工业上用得较多的是 ABB Lummus 公司的“Catofin”工艺和 UOP 公司的“Oleflex”工艺。Oleflex 与 Catofin 两种丙烷脱氢制丙烯工艺大体相同，所不同的只是脱氢和催化剂再生部分，Oleflex 工艺使用 Pt/Al₂O₃ 催化剂移动床反应器，而 Catofin 工艺使用 Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂固定床反应器。

[0004] 采用固定床反应器的丙烷脱氢工艺，其中反应段，多个反应器并联操作，一部分反应器生产，同时一部分反应器再生，催化剂的再生周期一般为几个小时。丙烷脱氢反应是分子增加的吸热反应，因此，高温和低压有利于反应的进行。目前，采用固定床反应器的丙烷脱氢工艺存在的突出问题是催化剂堆比大，床层可供反应物或产物通过的空间小且阻力大，反应压降较大，反应空速较低，传质传热慢容易造成催化剂床层温度分布不均匀和产物进一步发生副反应，使反应选择性变差，且随着反应的进行，由于催化剂机械强度改变使催化剂床层结构发生变化，影响反应的正常进行，缩短了催化剂的使用寿命，这样对催化剂的机械强度提出了较高要求。

[0005] 采用流化床工艺可以解决固定床反应器中存在的传质和传热问题，使用提升管循环流化床工艺可以解决催化剂的连续再生问题，但是对催化剂的活性、硬度等提出了更高的要求。GB2177317A 专利公开了采用浸渍法制备 Cr/Al 流化床催化剂，但是该专利提供的方法过程繁琐成本高，选择性不高且催化剂不能连续生产。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足，本发明提供一种新的具有较高丙烷转化率和丙烯选择性的丙烷脱氢制丙烯催化剂及其制备方法和应用。

[0007] 该丙烷脱氢制丙烯催化剂的组成包括、 γ - Al_2O_3 ，一种或几种铬的氧化物，一种或几种稀土氧化物，一种或几种碱金属氧化物构成的一种组合物，其中 γ - Al_2O_3 占 50-95%，铬的氧化物占 3-40%，稀土氧化物占 0-20%，碱土金属占 0-10%。

[0008] 该丙烷脱氢制丙烯催化剂的制备方法采用在氧化铝溶胶中加入活性组分溶液然后调节 pH 值生成凝胶的方法制备，方法简单，原料成本低，易于大规模生产。

[0009] 本发明提供的催化剂在循环流化床反应器中进行丙烷脱氢制丙烯反应，有利于传质和传热的进行，使反应能连续进行，反应的转化率和选择性较高。

具体实施方式

[0010] 该丙烷脱氢制丙烯反应的催化剂的组成包括 γ - Al_2O_3 ，一种或几种铬的氧化物，一种或几种稀土氧化物，一种或几种碱金属氧化物。其中 γ - Al_2O_3 占 50-95%，优选 80-92%。铬的氧化物占 3-40%，优选 10-20%。稀土氧化物占 0-20%，优选 1-10%。碱土金属占 0-10%，优选 1-6%。。 γ - Al_2O_3 的可以采用氢氧化铝，铝溶胶或者酸溶拟薄水铝石等。铬盐溶液为硝酸铬，醋酸铬等可溶性铬盐。稀土盐溶液为硝酸镧，醋酸镧等可溶性镧盐或者其他稀土金属可溶性盐，例如：硝酸铈，硝酸钕和硝酸镱，碱土金属盐溶液为硝酸钾，醋酸钾，碳酸钾等可溶性钾盐或者其他碱金属盐。经喷雾干燥后，首先在氮气气氛中 450-650℃焙烧 0-5 小时，然后空气气氛中 550-800℃焙烧 1-20 小时，铬的价态为 +2, +3, +4, +6 价比表面积为 $145\text{m}^2/\text{g}$ ，表观松密度为 0.8-1.0g/ml，粒度分布中 0-40 微米 < 22% v%，0-140 微米 > 90% v%，磨损指数 < 3.0m% /h。

[0011] 本发明所提供的丙烷脱氢制丙烯催化剂的一个优选方法包括以下步骤：

[0012] (1)、将拟薄水铝石加水打浆。

[0013] (2)、加入如铬，镧，钾等活性组分，搅拌

[0014] (3)、用浓硝酸调节 pH 值到 3。

[0015] (4)、喷雾干燥成微球，焙烧。

[0016] 其中，活性组分可以以不同的加料顺序。喷雾干燥成型采用常规的方法和条件，一般控制在尾气温度为 160-260℃，喷雾压力为 50-60 个大气压的条件下进行。首先在氮气气氛中 450-650℃焙烧 0-5 小时，氮气线速度 0-200cm/min，然后空气气氛中 550-800℃焙烧 1-20 小时，空气的线速度 20-200cm/min。

[0017] 本发明所述的丙烷脱氢反应可以在流化床反应器上进行，反应条件包括：温度为 500-700℃，绝对压力 0.01-0.2Mpa，体积空速为 300-2000h⁻¹。反应的产物经过冷却，加压，分离和精制得到丙烯。

[0018] 本发明提供的方法，特别适合用于丙烷脱氢生产丙烯，所述丙烷可以是纯的丙烷气，也可以是富含丙烷的液化气或者油田气。

[0019] 转化率和选择性以及产率以下列公式进行计算：

[0020]

$$\text{转化率 (\%)} = \frac{\sum Mi \times ni}{\text{进料中丙烷的摩尔量}} \times 100\%;$$

[0021]

$$\text{选择性 (\%)} = \frac{Mi \times ni}{\sum Mi \times ni} \times 100\%;$$

[0022] (Mi : 某产物的摩尔数 ; ni : 某产物分子中所含碳原子数)

[0023] 下面通过实例进一步说明本发明, 实施例及对比例中丙烷以及产物的组成用气相色谱分析得到。

[0024] 实施例 1

[0025] 将 66 克拟薄水铝石加水 250ml 水, 搅拌 2 小时成糊状, 加入 17.08 克硝酸铬搅拌 1 小时, 然后加入 1.74 克硝酸镧搅拌一小时, 用浓盐酸调节 pH 值到 3, 继续搅拌 2 小时后陈化 2 时, 120℃干燥 10 小时。在氮气气氛下快速升温到 550℃并保持 5 小时, 氮气的线速度为 100cm/min。然后将氮气切换成空气, 继续升温到 700℃保持 1 小时后自然降温。筛选 40-80 目的催催化剂的比表面积 146m²/g, , 表观松密度 1.0.

[0026] 实施例 2

[0027] 将 66 克拟薄水铝石加水 250ml 水, 搅拌 2 小时成糊状, 加入 8.08 克硝酸铬搅拌 1 小时, 然后加入 1.74 克硝酸镧搅拌一小时, 用浓盐酸调节 pH 值到 3, 继续搅拌 2 小时后陈化 2 时, 120℃干燥 10 小时。在氮气气氛下快速升温到 550℃并保持 5 小时, 氮气的线速度为 100cm/min。然后将氮气切换成空气, 继续升温到 700℃保持 1 小时后自然降温。筛选 40-80 目的催催化剂的比表面积 144m²/g, , 表观松密度 1.0.

[0028] 实施例 3

[0029] 将 66 克拟薄水铝石加水 250ml 水, 搅拌 2 小时成糊状, 加入 17.08 克硝酸铬搅拌 1 小时, 然后加入 1.74 克硝酸镧和 0.1 克硝酸钾搅拌一小时, 用浓盐酸调节 pH 值到 3, 继续搅拌 2 小时后陈化 2 时, 120℃干燥 10 小时。在氮气气氛下快速升温到 550℃并保持 5 小时, 氮气的线速度为 100cm/min。然后将氮气切换成空气, 继续升温到 700℃保持 1 小时后自然降温。筛选 40-80 目的催催化剂的比表面积 144m²/g, , 表观松密度 1.0.

[0030] 实施例 4

[0031] 将 66 克拟薄水铝石加水 250ml 水, 搅拌 2 小时成糊状, 加入 17.08 克硝酸铬搅拌 1 小时, 用浓盐酸调节 pH 值到 3, 继续搅拌 2 小时后陈化 2 时, 120℃干燥 10 小时。在氮气气氛下快速升温到 550℃并保持 5 小时, 氮气的线速度为 100cm/min。然后将氮气切换成空气, 继续升温到 700℃保持 1 小时后自然降温。筛选 40-80 目的催催化剂的比表面积 144m²/g, , 表观松密度 1.0.

[0032] 实施例 5

[0033] 将 66 克拟薄水铝石加水 250ml 水, 搅拌 2 小时成糊状, 加入 17.08 克硝酸铬搅拌 1 小时, 然后加入 0.1 克硝酸钾搅拌一小时, 用浓盐酸调节 pH 值到 3, 继续搅拌 2 小时后陈化 2 时, 120℃干燥 10 小时。在氮气气氛下快速升温到 550℃并保持 5 小时, 氮气的线速度为 100cm/min。然后将氮气切换成空气, 继续升温到 700℃保持 1 小时后自然降温。筛选 40-80 目的催催化剂的比表面积 144m²/g, , 表观松密度 1.0.

[0034] 实施例 6

[0035] 将实施例 1 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0036] 实施例 7

[0037] 将实施例 2 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0038] 实施例 8

[0039] 将实施例 3 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0040] 实施例 9

[0041] 将实施例 4 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0042] 实施例 10

[0043] 将实施例 5 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0044] 对比例 1

[0045] 按专利 GB2177317A 方法制得催化剂，在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0046] 对比例 2

[0047] 将实施例 1 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 590℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 1600h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0048] 对比例 3

[0049] 将实施例 1 催化剂在小型流化床反应器中。反应条件：温度 570℃，绝对压力 0.105Mpa，空速 900h⁻¹。计算丙烷的转化率和丙烯的选择性，结果列于表 1。

[0050] 表 1

[0051]

项目 \ 时间		5min	20min	35min
实施例 1	丙烷转化率	40	35	24
	丙烯选择性	85	88	90
实施例 2	丙烷转化率	38	35	28
	丙烯选择性	82	83	83
实施例 3	丙烷转化率	39	35	30
	丙烯选择性	84	84	84
实施例 4	丙烷转化率	40	32	24
	丙烯选择性	83	85	86
实施例 5	丙烷转化率	39	34	30
	丙烯选择性	80	81	80
对比例 1	丙烷转化率	40		
	丙烯选择性	79		
对比例 2	丙烷转化率	30	27	23
	丙烯选择性	89	90	90
对比例 3	丙烷转化率	35	33	30
	丙烯选择性	88	89	90