



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105709727 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201410723845. 3

(22) 申请日 2014. 12. 04

(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抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 张海娟 李江红 王振宇 乔凯

(51) Int. Cl.

B01J 23/62(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 5/333(2006. 01)

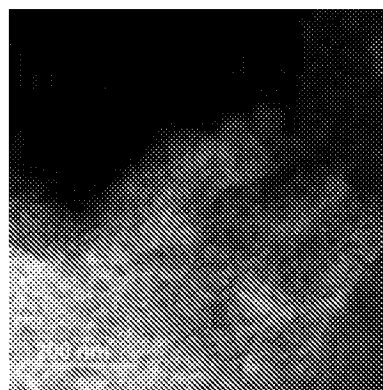
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种铂晶粒度分布集中的低碳烷烃脱氢催化
剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种丙烷脱氢催化剂的制备方法,包括如下过程:以含 Sn 氧化铝为载体,首先浸渍碱金属助剂 K,干燥焙烧后采用含羟基有机物溶剂对其进行加热回流表面改性处理,回流温度低于所用溶剂或混合溶剂沸点 5℃~10℃;回流时间为 2h~12h;表面改性后的含 Sn 和碱金属的样品干燥后,采用浸渍法负载活性组分 Pt,省略焙烧过程,干燥后直接在含有含羟基有机物和氢气的混合气氛下处理值得丙烷脱氢催化剂。该方法制备的催化剂能够避免过多的碱金属流失,实现可控的 Pt 颗粒,形成了更多的二次活性相,最终提高目标产物丙烯的选择性及催化剂的活性、稳定性和耐硫性。



1. 一种丙烷脱氢催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下过程:以含 Sn 氧化铝为载体,首先浸渍碱金属助剂 K,干燥焙烧后采用含羟基有机物溶剂对其进行加热回流表面改性处理,回流温度低于所用溶剂或混合溶剂沸点 $5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$;回流时间为 $2\text{h} \sim 12\text{h}$;表面改性后的含 Sn 和碱金属的样品干燥后,采用浸渍法负载活性组分 Pt,省略焙烧过程,干燥后直接在含有含羟基有机物和氢气的混合气氛下处理制得丙烷脱氢催化剂,处理温度为 $260^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$,处理时间为 $0.5\text{h} \sim 8\text{h}$,处理压力不大于 150kPa (绝压),混合气体空速为 $200\text{h}^{-1} \sim 2500\text{h}^{-1}$,混合气体中含羟基有机物的浓度为 $5\text{v}\% \sim 30\text{v}\%$,氢气的浓度为 $20\text{v}\% \sim 70\text{v}\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:回流时间为 $4\text{h} \sim 8\text{h}$;处理温度为 $280^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$,处理时间为 $1\text{h} \sim 4\text{h}$,处理压力为 $5\text{ kPa} \sim 130\text{ kPa}$ (绝压),混合气体空速为 $500\text{h}^{-1} \sim 2000\text{h}^{-1}$,混合气体中含羟基有机物的浓度为 $10\text{v}\% \sim 25\text{v}\%$;氢气的浓度为 $30\text{v}\% \sim 60\text{v}\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:含 Sn 氧化铝载体为球形、条形、微球或异形,颗粒当量直径为 $0.1\text{ mm} \sim 5\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:氧化铝载体比表面为 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 240\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.60\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.80\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:含 Sn 氧化铝载体中的 Sn 在氧化铝成交过程中引入,或者通过负载的方式引入,或者在氧化铝成型过程中混捏引入。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:碱金属助剂 K 的前驱物为可溶性含 K 盐类,无机盐或有机盐均可。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:负载 K 的方法如下:称取硝酸钾溶于去离子水中,然后将溶液加入含 Sn 氧化铝载体中,室温下老化 $2\text{h} \sim 16\text{h}$,再经 $40^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 干燥 $2\text{h} \sim 16\text{h}$,然后在 $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $2\text{h} \sim 16\text{h}$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于:干燥为 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥 $4\text{h} \sim 8\text{h}$,焙烧为 $400^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $4\text{h} \sim 8\text{h}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:含羟基化合物为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇中的一种或几种。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于:含羟基化合物为甲醇、乙醇或二者混合溶剂。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:加热回流表面改性处理具体过程如下:首先将含 Sn、K 氧化铝载体加热抽真空处理,温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,真空系统中压力低于 30kPa ,处理时间为 $0.5\text{h} \sim 8\text{h}$,然后降至室温,在负压状态下加入含羟基有机物溶剂,停止抽真空,加热回流,加入溶剂体积大于所处理样品的孔体积,最后停止回流,蒸干溶剂。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于:温度为 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$,真空系统中压力低于 20 kPa ,处理时间为 $1\text{h} \sim 4\text{h}$ 。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:活性金属组分 Pt 采用浸渍法负载于含 Sn 氧化铝载体中。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于:先采用含 Pt 的水溶液浸渍含 Sn 的氧化铝载体,老化时间 $1\text{h} \sim 16\text{h}$,浸渍后干燥,干燥温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $1\text{h} \sim 24\text{h}$ 。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于:老化时间 $4\text{h} \sim 8\text{h}$,干燥为 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $4\text{h} \sim 8\text{h}$ 。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,其特征在于:含 Pt 的水溶液由含 Pt 的无机金属盐配制,其中所述含 Pt 的无机金属盐为氯铂酸。

17. 权利要求 1 至 16 任一方法制备的催化剂,其特征在于:催化剂中 Pt 以元素计重量百分含量为 0.1%~1.0%, Sn 以元素计重量百分含量为 0.5%~10%, K 以元素重量计百分含量为 0.5%~10%, Pt 的颗粒尺寸在 2~10nm。

18. 根据权利要求 17 所述的催化剂,其特征在于:催化剂中 Pt 以元素计重量百分含量为 0.4%~0.8%;Sn 以元素计重量百分含量为 1%~3%;K 以元素重量计百分含量为 1%~3%, Pt 的颗粒尺寸为 4~8nm, 4nm~8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 80%~100%。

19. 权利要求 17 所述催化剂的应用,其特征在于:以丙烷为原料,丙烷原料中含硫化合物以硫含量计为 30ppm -150ppm。

20. 权利要求 19 所述催化剂的应用,其特征在于:丙烷原料中含硫化合物以硫含量计为 50ppm-120ppm。

一种铂晶粒度分布集中的低碳烷烃脱氢催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铂晶粒度分布集中的低碳烷烃脱氢催化剂的制备方法,具体地说涉及一种铂晶粒分布集中的丙烷脱氢制丙烯催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 北美页岩气的开发应用使天然气价格相对于原油价格的大幅下降,同时也使得乙烯裂解装置的原料轻质化,导致石油为原料的副产品丙烯的产量大幅下降。而且随着石油资源的日益匮乏,丙烯的生产已从单纯依赖石油为原料向原料来源多样化的技术路线转变,也逐渐成为一种趋势。将天然气(常规天然气、页岩气、煤层气、可燃冰等)中副产的丙烷进行脱氢反应制取丙烯是解决这一问题的有效途径。近几年来,丙烷脱氢生产丙烯的技术取得了较大发展,已经成为第三大丙烯生产方法。

[0003] 低碳烷烃催化脱氢是强吸热反应,受热力学平衡限制,反应条件苛刻,积炭与活性金属烧结一直是影响催化剂活性及稳定性的原因。由于较低的丙烷转化率以及苛刻反应条件下催化剂寿命的缩短,使PDH方法在工业应用时受到了限制。因此,开发具有高活性、高选择性和高稳定性的丙烷脱氢制丙烯催化剂成为该技术的关键。专利CN1201715公开了用于低碳烷烃($C_1 \sim C_5$)脱氢的Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂的制备方法。专利CN101066532公开了一种采用水热合成将Sn引入到ZSM-5分子筛骨架的方法,并用于丙烷脱氢催化剂载体,得到的催化剂运行100h,丙烷转化率30%,丙烯选择性99%以上。CN1579616专利提供了一种以大孔、低堆比、具有双孔结构的 $\gamma-Al_2O_3$ 小球为载体,用于直链烷烃脱氢的催化剂,通过催化剂的调变,可提高低碳烷烃脱氢的反应性能。USP4,914,075公开了丙烷和其它低碳烷烃脱氢氧化铝为载体的Pt基催化剂,具有高的烷烃转化率和烯烃选择性。USP6,103,103公开了一种以硼硅酸盐和碱金属为载体,铂族金属活性金属,锌为助剂的脱氢催化剂,表现出了较好的脱氢性能。尽管现有技术中的催化剂在某些反应条件下可以展现出一定的性能,但在催化剂活性、稳定性、产物选择性及制备经济性等方面往往不能兼顾。传统的技术中,为了提高催化剂的稳定性和选择性,往往采用浸Pt后高温水蒸气脱氯的方法。但是高温水蒸气脱氯会造成载体比表面积、孔结构的破坏,削弱了PtSn相互作用,最终导致Pt颗粒的聚集长大,降低了丙烷转化率。如何控制Pt颗粒,提高其耐硫性,从而提高目标产物烯烃的选择性及催化剂的活性稳定性是研究的热点。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供一种丙烷脱氢催化剂的制备方法,该方法制备的催化剂能够避免过多的碱金属流失,实现可控的Pt颗粒,形成了更多的二次活性相,最终提高目标产物丙烯的选择性及催化剂的活性、稳定性和耐硫性。

[0005] 本发明涉及的丙烷脱氢催化剂的制备方法,包括如下过程:以含Sn氧化铝为载体,首先浸渍碱金属助剂K,干燥焙烧后采用含羟基有机物溶剂对其进行加热回流表面改性处理,回流温度低于所用溶剂或混合溶剂沸点 $5^\circ C \sim 10^\circ C$;回流时间为2h~12h,优选为

4h~8h;表面改性后的含 Sn 和碱金属的样品干燥后,采用浸渍法负载活性组分 Pt,省略焙烧过程,干燥后直接在含有含羟基有机物和氢气的混合气氛下处理值得丙烷脱氢催化剂,处理温度为 260℃~360℃,优选为 280℃~340℃,处理时间为 0.5h~8h,优选为 1h~4h,处理压力不大于 150kPa (绝压),优选为 5 kPa ~130 kPa (绝压),混合气体空速为 200h⁻¹~2500h⁻¹,优选为 500h⁻¹~2000h⁻¹,混合气体中含羟基有机物的浓度为 5v%~30v%,优选为 10v%~25v%;氢气的浓度为 20v%~70v%,优选为 30v%~60v%。上述含羟基有机物和氢气的混合气氛中除气相含羟基有机物和氢气外,还含有惰性气体。

[0006] 本发明涉及含 Sn 氧化铝载体,可以为现有产品,也可以按本领域专业技术人员熟知的方法制备。上述的含 Sn 氧化铝载体可以是球形、条形、微球或异形,颗粒当量直径为 0.1 mm ~5mm,优选为 0.5 mm ~2mm。氧化铝载体比表面为 200 m²/g ~240 m²/g,孔容为 0.60 cm³/g ~0.80 cm³/g。上述含 Sn 氧化铝载体中的 Sn 可以在氧化铝成交过程中引入,也可以通过负载的方式引入,还可以在氧化铝成型过程中混捏引入。

[0007] 本发明涉及丙烷脱氢催化剂的制备方法中,碱金属助剂 K 的负载方法为本领域技术人员熟知的浸渍方法。K 的前驱物为可溶性含 K 盐类,可以是无机盐,也可以是有机盐,优选为硝酸钾。负载 K 的方法如下:称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,然后将溶液加入至一定量含 Sn 氧化铝载体中,室温下老化 2h~16h,优选为 4h~8h,再经 40℃~160℃干燥 2h~16h,优选为 80℃~120℃干燥 4h~8h,然后在 300℃~800℃焙烧 2h~16h,优选为 400℃~700℃焙烧 4h~8h。

[0008] 本发明方法中含羟基化合物为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇中的一种或几种,优选为甲醇、乙醇或二者混合溶剂。具体表面改性过程如下:将含 Sn、K 氧化铝载体加热抽真空处理,温度为 60℃~100℃,优选为 70℃~90℃,真空系统中压力低于 30kPa (绝压),优选为低于 20 kPa (绝压),处理时间为 0.5h~8h,优选为 1h~4h。降至室温,在负压状态下加入含羟基有机物溶剂,停止抽真空,加热回流。加入溶剂体积大于所处理样品的孔体积。然后停止回流,蒸干溶剂。

[0009] 本发明涉及丙烷脱氢催化剂的活性金属组分 Pt 采用浸渍法负载于含 Sn 氧化铝载体中,负载过程为本领域技术人员熟知的方法。例如:先采用含 Pt 的水溶液浸渍含 Sn 的氧化铝载体,老化时间 1h~16h,优选 4h~8h。浸渍后干燥,干燥温度为 60℃~150℃,干燥时间为 1h~24h,优选为 80℃~120℃下干燥 4h~8h。上述含 Pt 的水溶液由含 Pt 的无机金属盐配制,其中所述含 Pt 的无机金属盐优选为氯铂酸。

[0010] 一种采用上述方法制备的丙烷脱氢催化剂,催化剂中 Pt 以元素计重量百分含量为 0.1%~1.0%,优选为 0.4%~0.8%;Sn 以元素计重量百分含量为 0.5%~10%,优选 1%~3%;K 以元素重量计百分含量为 0.5%~10%,优选 1%~3%,Pt 的颗粒尺寸在 2~10nm,优选为 4~8nm,4nm~8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 80%~100%,优选为 90%~100%。

[0011] 上述丙烷脱氢催化剂的应用,以丙烷为原料,丙烷原料中含硫化合物以硫含量计为 30ppm~150ppm,优选为 50ppm~120ppm。

[0012] 在本发明中,碱金属优先负载在氧化铝载体上,更好的控制了载体表面的酸性位,也避免了反应过程中碱金属组分的流失。使用含羟基有机物溶剂对负载 Sn 和碱金属的氧化铝载体进行表面改性,降低了负载 Pt 时引入盐酸等竞争吸附剂。另外,负载活性组分 Pt 后的样品不需要焙烧,也不需要进行水蒸气脱氯处理,直接使用含羟基有机物和氢气的混

合气进行处理,通过调变处理温度和混合气的组成,利用骨架中残余少量卤素对含羟基有机物的亲核取代和氢气的还原作用,不但可以控制 Pt 颗粒尺寸,提高了催化剂的选择性、稳定性及抗硫性,而且形成了更多的二次活性相,如 Pt 颗粒的边、台、面,提高了催化剂的活性,制备了无需脱氯和还原过程的脱氢催化剂。本发明催化剂制备方法简单,工艺技术成熟,有利于催化剂的工业生产。

附图说明

[0013] 图 1 为实施例 6 所得催化剂透射电镜图。

具体实施方式

[0014] 下面通过丙烷脱氢的实施对本发明的技术给予进一步说明。

[0015] 实例 1

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 4h,80℃干燥 8h,在 600℃中焙烧 4h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中,70℃抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 1h 后降温,加入 100mL 甲醇,回复常压,加热回流,加热温度 55℃,处理时间 4h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 4h,80℃干燥 8h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 280℃,甲醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 20v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 1000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa (绝压),恒温 2h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-1,催化剂中各组分的含量为:Pt 0.6wt%, Sn 3.0wt%, K 1.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 91%。评价条件:在 610℃,丙烷的质量空速为 3h^{-1} ,压力 0.1MPa (表压)条件下进行丙烷脱氢反应,催化剂使用量 3g,丙烷原料中含硫 90ppm。评价结果见表 1。

[0016] 实例 2

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 6h,100℃干燥 6h,在 600℃中焙烧 6h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中,80℃抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 2h 后降温,加入 100mL 甲醇,回复常压,加热回流,加热温度 60℃,处理时间 4h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 4h,100℃干燥 6h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 340℃,甲醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 20v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 1000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa (绝压),恒温 2h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-2,催化剂中各组分的含量为:Pt 0.6wt%, Sn 3.0wt%, K 1.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 97%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 80ppm。评价结果见表 1。

[0017] 实例 3

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 8h, 120°C 干燥 4h,在 400°C 中焙烧 8h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中, 70°C 抽真空处理,体系绝对压力控制在 15kPa 以下,处理 4h 后降温,加入 100mL 乙醇,回复常压,加热回流,加热温度 70°C ,处理时间 4h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 6h, 120°C 干燥 4h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 280°C ,甲醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 10v%,氢气浓度为 60v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 2000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa (绝压),恒温 4h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-3,催化剂中各组分的含量为 :Pt 0.4wt%, Sn 1.0wt%, K 2.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 93%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 80ppm。评价结果见表 1。

[0018] 实例 4

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 6h, 120°C 干燥 4h,在 700°C 中焙烧 4h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中, 80°C 抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 2h 后降温,加入 100mL 摩尔比为 3:1 的甲醇、乙醇混合溶剂,回复常压,加热回流,加热温度 66°C ,处理时间 6h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 4h, 100°C 干燥 4h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 300°C ,甲醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 25v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 500h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa (绝压),恒温 2h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-4,催化剂中各组分的含量为 :Pt 0.4wt%, Sn 1.0wt%, K 1.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 95%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm。评价结果见表 1。

[0019] 实例 5

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 4h, 80°C 干燥 8h,在 600°C 中焙烧 6h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中, 80°C 抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 2h 后降温,加入 100mL 摩尔比为 1:1 的甲醇、乙醇混合溶剂,回复常压,加热回流,加热温度 62°C ,处理时间 4h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 8h, 80°C 干燥 8h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 300°C ,甲醇、乙醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 10v%,乙醇浓度为 10v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 1000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa(绝压),恒温 2h,

恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-5,催化剂中各组分的含量为:Pt 0.8wt%,Sn 3.0wt%,K 2.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 95%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm。评价结果见表 1。

[0020] 实例 6

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 4h,100℃干燥 6h,在 600℃中焙烧 4h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中,80℃抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 2h 后降温,加入 100mL 甲醇,回复常压,加热回流,加热温度 58℃,处理时间 6h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 6h,100℃干燥 6h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 320℃,甲醇、乙醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 15v%,乙醇浓度为 5v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 1000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa(绝压),恒温 2h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-6,催化剂中各组分的含量为:Pt 0.6wt%,Sn 3.0wt%,K 1.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 96%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm。评价结果见表 1。

[0021] 实例 7

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 4h,100℃干燥 6h,在 600℃中焙烧 4h。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中,80℃抽真空处理,体系绝对压力控制在 10kPa 以下,处理 2h 后降温,加入 100mL 甲醇,回复常压,加热回流,加热温度 58℃,处理时间 6h。然后停止回流,蒸干溶剂,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 6h,100℃干燥 6h。干燥后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 320℃,甲醇、乙醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 5v%,乙醇浓度为 15v%,氢气浓度为 40v%,切入至加热炉中,混合气体积空速为 1000h^{-1} ,控制系统压力为 120kPa(绝压),恒温 2h,恒温结束后,切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 C-7,催化剂中各组分的含量为:Pt 0.6wt%,Sn 3.0wt%,K 1.0wt%。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 96%。评价条件同实施例 1,不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm。评价结果见表 1。

[0022] 对比例 1

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形,直径 1mm,孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$,以下实施例均使用该载体) 30g,滴加去离子水至初润,消耗水的体积为 27mL。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中,定容至 27mL,加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中,老化 4h,100℃干燥 6h,在 600℃中焙烧 4h,获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中,定容至 27mL,加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中,老化 6h,100℃干燥 6h,干燥后焙烧。焙烧后样品置于管式加热炉中,在氮气气氛下升温至 260℃,甲醇、乙醇气化后与氢气、氮气混合,其中甲醇浓度为 15v%,乙醇浓度为 5v%,氢气浓度为 50v%,切入至加热炉中,混合气体

积空速为 1000h^{-1} , 控制系统压力为 120kPa (绝压), 恒温 2h , 恒温结束后, 切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 D-1, 催化剂中各组分的含量为: Pt $0.6\text{wt}\%$, Sn $3.0\text{wt}\%$, K $1.0\text{wt}\%$ 。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 43%。评价条件同实施例 1, 不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm 。评价结果见表 1。

[0023] 对比例 2

称取含一定量 Sn 的氧化铝载体(球形, 直径 1mm , 孔容 $0.73\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积 $232\text{m}^2/\text{g}$, 以下实施例均使用该载体) 30g , 滴加去离子水至初润, 消耗水的体积为 27mL 。称取一定量硝酸钾溶于去离子水中, 定容至 27mL , 加入至 30g 含 Sn 氧化铝样品中, 老化 4h , 100°C 干燥 6h , 在 600°C 中焙烧 4h 。焙烧后样品置于旋转蒸发仪中, 80°C 抽真空处理, 体系绝对压力控制在 10kPa 以下, 处理 2h 后降温, 加入 100mL 甲醇, 回复常压, 加热回流, 加热温度 58°C , 处理时间 6h 。然后停止回流, 蒸干溶剂, 获得含 Sn、K 的氧化铝载体样品。再称取一定量氯铂酸溶解于去离子水中, 定容至 27mL , 加入至上述含 Sn、K 的氧化铝样品中, 老化 6h , 100°C 干燥 6h 。干燥后样品置于管式加热炉中, 在氮气气氛下升温至 260°C , 切入氢气与氮气的混合气体, 氢气浓度为 $60\text{v}\%$, 混合气体积空速为 1000h^{-1} , 控制系统压力为 120kPa (绝压), 恒温 2h , 恒温结束后, 切换为氮气气氛下降至室温。得到催化剂 D-2, 催化剂中各组分的含量为: Pt $0.6\text{wt}\%$, Sn $3.0\text{wt}\%$, K $1.0\text{wt}\%$ 。4nm-8nm 范围 Pt 晶粒的粒径分布为 38%。评价条件同实施例 1, 不同之处在于丙烷原料中含硫 120ppm 。评价结果见表 1。

[0024] 表 1 催化剂的反应性能

催化剂	催化剂氯含量, ppm	转化率, %		丙烯选择性, %		反应 72h 后积炭量, wt%
		反应 1h	反应 72h	反应 1h	反应 72h	
C-1	330	35.58	35.28	97.53	97.56	3.58
C-2	340	35.69	35.34	97.11	97.23	3.74
C-3	610	35.05	35.02	96.24	96.00	3.83
C-4	420	35.17	35.99	97.77	97.69	3.98
C-5	460	36.99	36.92	97.56	97.36	3.78
C-6	640	36.59	36.51	96.12	95.88	3.96
C-7	610	36.46	36.31	96.37	96.47	3.93
D-1	470	28.92	28.59	91.31	91.05	3.81
D-2	1870	26.18	18.34	86.57	78.19	7.75

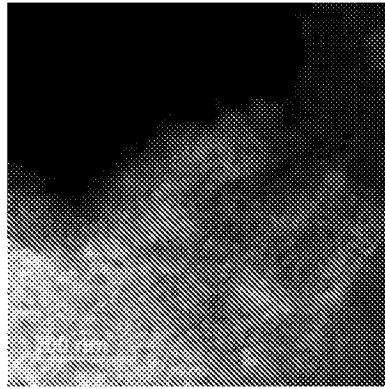


图 1