



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110352093 A

(43)申请公布日 2019.10.18

(21)申请号 201880000267.7

(22)申请日 2018.02.06

(30)优先权数据

10-2018-0012719 2018.02.01 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/001532 2018.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/097701 KO 2018.05.31

(71)申请人 晓星化学(株)

地址 韩国首尔

(72)发明人 赵富英 金洹一

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘卓然

(51)Int.Cl.

B01J 35/00(2006.01)

B01J 23/58(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 23/62(2006.01)

B01J 21/04(2006.01)

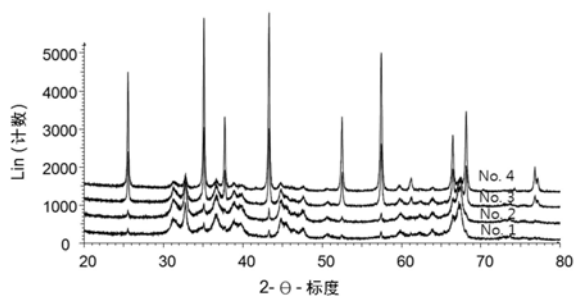
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

脱氢催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种脱氢催化剂,其中铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属组分负载在载体上,其中铂与助剂金属的摩尔比为0.5~1.49,并且当用KOH滴定时,催化剂的酸度为20~150 μ mol KOH/g催化剂。根据本发明的脱氢催化剂可以在脱氢反应中的氢/烃比例降低时防止结焦迅速增加,从而提高工艺的生产率。因此,该工艺可以在脱氢反应中的氢/烃比例降低的条件下操作,从而改善该工艺的经济性。



	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
烧结温度(℃)	1,060	1,080	1,090	1,100
烧结时间(小时)	2	2	2	2
θ : α 比	97 : 3	94 : 6	61 : 39	25 : 75

1. 一种脱氢催化剂,其中铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属组分负载在载体上,其中铂与助剂金属的摩尔比为0.5~1.49,并且当用KOH滴定时,催化剂的酸度为20~150 μ mol KOH/g催化剂。
2. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中基于催化剂的总重量,该催化剂包含0.3~0.8重量%的铂和0.4~0.9重量%的碱金属或碱土金属。
3. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该催化剂的堆积密度为0.55~0.9g/cc。
4. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该催化剂的丸粒尺寸为1.2~2.5mm。
5. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该载体包含平均孔径为5~100nm且总孔体积为0.05~2cm³/g的中孔和平均孔径为0.1~20 μ m且总孔体积为0.05~3cm³/g的大孔。
6. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该碱金属或碱土金属是从由钙、钾、钠、镁、锂、铯、钡、镭和铍构成的群组中选出的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该助剂金属是从由锡、锆、镓、铟、锌和锰构成的群组中选出的的一种或多种。
8. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该载体是从由TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、Cr₂O₃、Nb₂O₅和它们的混合物构成的群组中选出的。
9. 根据权利要求8所述的脱氢催化剂,其中氧化铝(Al₂O₃)载体包含90%~100%的 θ -结晶相和0%~10%的 α -结晶相或 γ -结晶相。
10. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该载体的比表面积为50~170m²/g。
11. 根据权利要求1所述的脱氢催化剂,其中该催化剂还包含从由氯、磷和氟构成的群组中选出的的一种或多种卤素组分。
12. 一种使烃脱氢的方法,该方法包括使烃与权利要求1~11中任一项所述的脱氢催化剂接触。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中该烃是从由乙烷、丙烷、正丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷构成的群组中选出的的一种。

脱氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于使烃脱氢的催化剂,更具体而言,涉及一种脱氢催化剂,其显示出低摩尔比的铂和降低的酸度,其减少了焦炭,从而改善了该催化剂的长期运行性能,并且其能够使脱氢工艺在氢比例降低的条件下运行,从而提高工艺的收率。

背景技术

[0002] 用于生产烯烃(烯属烃)的烷烃催化脱氢是石油炼制业中重要且众所周知的烃转化工艺。其原因在于烯烃通常可用作生产其他更有价值的烃转化产物的中间体。例如,丙烯可用于生产聚合物和丙二醇,丁烯可用于生产高辛烷值发动机燃料,而异丁烯可用于生产汽油添加剂甲基叔丁基醚。

[0003] 烃气体的脱氢,如烷烃的催化脱氢,在550℃或更高的高温下进行。由于催化反应在高温下进行,因此伴随着热分解、结焦等副反应。这种副反应的程度成为决定催化选择性和活性的重要因素。作为副反应的结焦导致活性催化材料被焦炭覆盖,这阻碍了其与反应物的接触,从而降低了反应物的总转化率。此外,随着结焦的发生,其阻碍了催化剂中孔的入口,从而加速了孔中活性物质的失活。

[0004] 美国专利申请公布第2015/0202601 A1号公开了一种烷烃脱氢催化剂组合物,其包含:从镓、铟、铊及它们的组合中选出的IIIA族金属;从铂、钯、铑、铱、钌、铇及它们的组合中选出的VIII族贵金属;从铁、铬、钒及它们的组合中选出的至少一种掺杂剂;任选的从钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡及它们的组合中选出的促进剂金属;和从二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝复合材料、稀土改性氧化铝及它们的组合中选出的催化剂载体。

[0005] 韩国专利申请公布第2014-0123929号公开了一种用于烃的脱氢催化剂组合物,其包含:含有VIII族组分的纳米尺寸复合物;IVA族组分和含硫封端剂;碱组分;卤素组分;以及载体,其具有 α 氧化铝内核和含有 γ 氧化铝和 δ 氧化铝混合物的外层。

[0006] 与脱氢催化剂相关的传统已知专利主要涉及活性催化组分和载体的类型,并且仍没有与作为催化剂物理性质之一的酸度有关的内容。因此迫切需要开发一种酸度在合适范围内并且催化活性、选择性和防结焦稳定性优异的脱氢催化剂。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本申请人已经发现,当催化剂中铂与助剂金属的摩尔比降低时,铂和助剂金属的促进效果可以得到优化,从而改善催化剂的操作性能。此外,当将催化剂的酸度控制在特定范围内时,可以在氢/烃比例降低的条件下进行脱氢工艺,由此显著提高工艺的收率。具体而言,本申请人已经发现,具有在本发明范围内的酸度的催化剂提供了较低的结焦、较好的长期稳定性或较高的活性。

[0009] 本发明的一个目的是提供用于烃的脱氢的脱氢催化剂,其具有低摩尔比的铂和预定的酸度。

[0010] 本发明的另一个目的是提供适用于脱氢的催化剂,其能够实现提高的长期操作性能、低结焦和优异的加工收率。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种脱氢方法,其实现了催化剂提高的长期操作性能、低结焦和优异的加工收率。

[0012] 技术方案

[0013] 用于实现上述目的的本发明的一个方面涉及一种脱氢催化剂,其中铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属组分负载在载体上,其中铂与助剂金属的摩尔比为0.5~1.49,并且当用KOH滴定时,催化剂的酸度为20~150 μmol KOH/g催化剂。

[0014] 基于催化剂的总重量,该催化剂包含负载在载体上的0.3~0.8重量%的铂和0.4~0.9重量%的碱金属或碱土金属。

[0015] 该催化剂具有0.55~0.9g/cc的堆积密度和1.2~2.5mm的丸粒尺寸。

[0016] 催化剂的载体具有双峰孔径分布,包含平均孔径为5~100nm且总孔体积为0.05~2 cm^3/g 的中孔和平均孔径为0.1~20 μm 且总孔体积为0.05~3 cm^3/g 的大孔。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本发明,降低了脱氢催化剂中铂与助剂金属的摩尔比,从而可以优化助剂金属和铂的促进效果以增加丙烯的收率,并且结焦可以减少以提高催化剂的长期操作性能。

[0019] 根据本发明的脱氢催化剂可以提供高的烃转化率和选择性、高性能和稳定性、改进的耐结焦性且易于除焦。

[0020] 此外,根据本发明,脱氢催化剂的酸度被控制在特定范围内,从而能够在氢脱氢反应中的氢/烃比例降低时防止结焦迅速增加。因此,可以在氢/烃比例降低的条件下操作该工艺,从而提高了该工艺的生产率,由此改善了该工艺的经济性。

[0021] 根据本发明的催化剂具有增加的堆积密度,使得每单位反应器体积引入的催化剂质量可以增加,并且因此可以改进反应器的性能,从而提高该工艺的收率。

附图说明

[0022] 图1是显示通过使用X射线分析方法测量根据本发明的催化剂载体(氧化铝)的结晶度的结果的图。

具体实施方式

[0023] 下面将详细描述本发明。

[0024] 需要注意的是,本文使用的术语“包括或包含”或“含或含有”不排除存在另一种元素。同样,还应该理解的是,在包括某些步骤的方法的描述中的表述“包括或包含某些步骤”并不排除包括另一步骤。

[0025] 根据本发明的一个实施方案的脱氢催化剂是这样一种脱氢催化剂,其中铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属组分负载在载体上,其中铂与助剂金属的摩尔比为0.5~1.49,并且当用KOH滴定时,催化剂的酸度为20~150 μmol KOH/g催化剂。

[0026] 在本发明中,酸度是催化剂载体上游离酸组分的量度,并且表示为1g催化剂载体中存在的由酸位中和的氢氧化钾(KOH)的量(μmol)。

[0027] 如果本发明中催化剂的酸度低于20 μmol KOH/g,则由于催化剂中酸位的不足,难

以分散金属活性相。如果酸度大于 $150\mu\text{mol KOH/g}$ ，则由于在催化剂中存在过量的酸位而会促进作为副反应的甲烷、乙烯和乙烷的生成，因此降低了选择性，并且这些副产物会强烈地与反应物或产物结合从而增加结焦，这降低了催化剂的活性，从而降低了催化剂的性能。

[0028] 当烃脱氢中的氢/烃 (H_2/HC) 比例降低时，结焦迅速增加。然而，当催化剂的酸度被控制在上述范围内时，即使当氢/烃比例降低时，也可以防止结焦迅速增加。因此，根据本发明的催化剂的使用使得可以在氢/烃比例降低的条件下进行脱氢工艺，从而提高脱氢工艺的生产率，由此显著增加工艺收率。

[0029] 在本发明中，催化剂的酸度可以通过各种方法来控制。在第一种方法中，可以通过控制催化剂热处理的温度和时间以使存在于催化剂表面上的-OH基团热分解，从而减少-OH基团的数量来降低酸度。在第二种方法中，可以通过增加助剂金属的含量，以通过阻断或合金形成来减少铂族金属上的酸位和催化剂表面上的酸位来降低酸度。但是，如果过量使用助剂金属，则可能会覆盖铂族金属的表面，从而降低催化剂的性能。出于此原因，助剂金属应该适量使用。在第三种方法中，可以通过增加碱金属或碱土金属的含量以中和催化剂的残余酸位来降低催化剂的酸度。除了这三种方法之外，催化剂的酸度也可以随着铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属的含量和比例的变化而灵敏地变化，催化剂的酸度也可以通过例如引入第四种新型助催化剂的方法来控制。

[0030] 根据本发明的催化剂的主要金属是铂族金属。铂族金属组分可以包括贵金属组分，例如铂、钯、钌、铑、铱或它们的混合物。铂族金属可以作为化合物如氧化物、硫化物、卤化物、卤氧化物等与复合物的一种或多种其他成分化学结合，或作为元素金属存在于脱氢催化剂内。铂组分占脱氢催化剂的0.3至0.8重量%，基于元素计算。

[0031] 根据本发明的脱氢催化剂是铂与助剂金属的摩尔比低的催化剂。在脱氢催化剂中铂与助剂金属的摩尔比优选为0.5~1.49。如果铂与助剂金属的摩尔比低于0.5，则铂与助剂金属之间的相互作用将降低，因此，具有优异催化性能的Pt-Sn合金的生成将降低，导致催化剂的性能下降。特别是，结焦将增加，导致催化剂的长期性能降低和催化剂的丙烯选择性降低。如果铂与助剂金属的摩尔比高于1.49，则过载的助剂金属将覆盖铂的一部分表面，从而会降低催化剂的脱氢活性。

[0032] 根据本发明的催化剂包含0.3~0.8重量%的铂和0.4~0.9重量%的碱金属或碱土金属。如果铂组分的含量小于0.3重量%，则催化剂的脱氢活性会降低，而如果铂组分的含量大于0.8重量%，则由于铂引起的烃裂化而会降低丙烯选择性。

[0033] 同时，如果碱金属或碱土金属组分的含量小于0.4重量%，则载体的酸性会增加，从而裂化和结焦会增加，导致脱氢选择性降低，而如果碱金属或碱土金属组分的含量大于0.9重量%，则催化剂的活性会降低，从而脱氢转化率会降低。

[0034] 根据本发明的催化剂优选具有0.55~0.9g/cc的堆积密度。催化剂的堆积密度是这样一种因素，其确定引入到该工艺中的催化剂的填充量，由此确定引入到该工艺中的催化剂的总活性密度。如果催化剂的堆积密度低于0.55g/cc，则由于填充到反应器中的催化剂的质量减少，工艺性能会降低，而如果堆积密度高于0.9g/cc，则催化剂中的孔的尺寸会变得更小，从而反应物的传质阻力会增加，导致催化剂性能的劣化。

[0035] 根据本发明的催化剂由丸粒尺寸为1.2~2.5mm的球形颗粒组成。球形载体颗粒可以通过公知的油滴法连续制备。根据该方法，可以通过本领域已知的任何技术制备球形载

体颗粒。例如,可以通过以下方法制备球形氧化铝催化剂载体,所述方法包括:使盐酸与铝金属反应以与齐格勒氧化铝或氧化铝水溶胶形成氧化铝浆料;将所得的水溶胶或浆料与合适的胶凝剂组合;并将所得混合物滴入到维持在高温下的油浴中。当混合物的液滴形成球体时,球体随后被取出并进行老化和干燥处理以进一步改善载体的物理特性。然后,将所得的经老化并胶凝的颗粒洗涤并煅烧,由此获得球形结晶氧化铝载体。

[0036] 如果催化剂的丸粒尺寸小于1.2mm,则会出现以下问题:在反应器催化剂床的工艺操作期间在催化剂中形成焦炭,从而快速增加反应物通过期间的压力。由于此问题,会减少催化剂的寿命,或者为了抑制结焦,应当降低反应温度,使得该工艺应该在使该工艺的生产率低的条件下运行。相反,如果载体的丸粒尺寸大于2.5mm,则会出现以下问题:从催化剂表面到催化剂内部的传质阻力发生,从而降低了催化剂的性能,并且因为它是在催化剂再生过程中难以完全除去催化剂中形成的焦炭,因此催化剂再生过程中的问题是由焦炭在催化剂中的积累引起的。

[0037] 所使用的助剂金属可以选自锡、锆、镓、铟、锌和锰,特别优选锡。所使用的碱金属或碱土金属可以选自钙、钾、钠、镁、锂、铯、钡、镭和铍。

[0038] 基于催化剂的总重量,根据本发明的催化剂可以进一步包含0.1~3.0重量%的卤素组分。作为卤素成分,使用选自氯、磷和氟中的一种,特别优选氯化物。如果卤素的含量小于0.1重量%,则催化剂上的结焦速率会快速增加,焦化催化剂的再生会降低,并且在催化剂再生期间铂的分散会降低。如果卤素的含量大于3.0重量%,则由于卤素导致的贵金属中毒,催化剂的活性会降低。即,卤素成分特别是氯与氧化铝载体的铝原子结合,使氧化铝自身的路易斯酸失活,促进产物的解吸,由此发挥抑制结焦的效果。这样,焦炭会以这样的方式形成,其中反应完成而焦炭完全吸附在载体本身上,或者在活性位置上形成的主产物/副产物可以溢出并沉积在载体上并且发生附加的结焦反应。然而,当载体的路易斯酸失活以促进产物解吸时,沉积在载体上的焦炭量会减少,从而结焦会减少。另外,卤素组分用于在催化剂再生过程中控制铂的烧结。

[0039] 在根据本发明的催化剂中使用的载体可以选自 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Nb_2O_5 和它们的混合物,并且优选为氧化铝。氧化铝的 θ 结晶度是决定结焦程度的因素。氧化铝(Al_2O_3)载体优选包含90%~100%的 θ -结晶相和0%~10%的 α -结晶相或 γ -结晶相。当使用 γ -氧化铝时,副反应可能由于氧化铝本身的酸位而增加,并且氧化铝的结构性质的变化,例如氧化铝结晶度的变化和氧化铝的比表面积的减小会在反应过程中发生。另一方面, α -氧化铝由于其比表面积低,可能会降低贵金属的分散度,并会降低铂的总活性面积,导致低的催化活性。由于这些原因,氧化铝载体优选具有90%或更高的 θ -结晶相含量。

[0040] 本发明中重要的考虑因素是每单位催化剂重量的大孔的尺寸分布、大孔的总体积、其均匀分布、大孔中中孔的尺寸分布以及中孔的总体积。载体具有双峰孔径分布,其包含平均孔径为5~100nm且总孔体积为0.05~2 cm^3/g 的中孔和平均孔径为0.1~20 μm 且总孔体积为0.05~3 cm^3/g 的大孔。由于双峰孔径分布特征,本发明的催化剂在脱氢反应和易再生方面表现出改善的活性。

[0041] 载体的孔体积和孔径是决定反应物和产物的传质系数的因素。在化学反应速率高的状态下,材料的扩散阻力决定了整体反应速率。为此,具有大孔径的载体对于将催化剂的活性保持在高水平是有利的。因此,当使用具有大孔径的载体时,其对于焦炭的积聚变得不

敏感,并且将表现出高传质速率,因此即使在液时空速(LHSV)增加时也显示出高反应活性。如果载体的孔径小于5nm,则传质速率会降低,而载体的孔径大于20 μ m,则载体的强度会下降。即,当孔径小于10nm时,出现Knudsen扩散,并且当孔径为10~1000nm时,出现跃迁扩散,并且孔径大于1000nm,出现体扩散。因此,大孔尺寸为1 μ m或更大的载体的传质速率为具有10nm孔径的载体的传质速率的20倍高。另外,如果大孔尺寸过大,则能够承载催化活性材料的表面积会减小,并且因此金属的分散会降低,因此催化剂的性能会降低。此外,如果孔体积过大,则限定催化剂孔隙的壁的厚度会减小,从而催化剂的强度会降低,并且因此可能发生在工艺操作期间由催化剂失效导致的工艺问题。

[0042] 载体的比表面积为50~170m²/g。如果载体的比表面积小于50m²/g,则活性金属组分的分散将降低。如果比表面积大于170m²/g,则氧化铝的 γ -结晶度将保持在水准,从而增加副反应。

[0043] 根据本发明的催化剂优选具有15~70N的强度,并且可以具有增加的强度,使得即使其再生或循环时也是刚性的。如果催化剂的强度低于15N,则其会容易分解,从而难以应用于连续反应体系。由于脱氢催化剂伴随有结焦,因此在预定的反应后通过氧化将焦炭燃烧而再生。在此过程中,可能会发生热破坏。当催化剂循环以进行操作时,可能在运输过程中对其施加摩擦或冲击。在使用抗冲击性弱的催化剂的情况下,其阻碍了产物的流动并增加了反应器的内部压力,不利地降低了催化转化率。因此,具有高强度的催化剂在工艺操作方面非常有利。

[0044] 根据本发明的脱氢催化剂中铂的摩尔比降低到0.5~1.49,因此助剂金属和铂的促进效果可以得到优化,从而提高了丙烯收率,从而通过减少结焦改善了催化剂的长期操作性能。而且,通过将催化剂的酸度控制在规定的范围内,可以在烃脱氢反应中的氢/烃比例降低时防止焦炭的生成急剧增加,能够在氢气/碳氢化合物比例降低的条件下进行该工艺,因此可以提高该工艺的生产率,从而改善该工艺的经济性。

[0045] 本发明的另一方面涉及一种使烃脱氢的方法,该方法包括使烃与脱氢催化剂接触的步骤,其中铂族金属、助剂金属和碱金属或碱土金属组分负载在载体上,其中铂与助剂金属的摩尔比为0.5~1.49,并且当用KOH滴定时,催化剂的酸度为20~150 μ molKOH/g催化剂。

[0046] 本发明的方法可用于直链烃如乙烷、丙烷、正丁烷、戊烷、己烷、庚烷或辛烷的脱氢。例如,本发明的方法可以用作通过丙烷的脱氢来生产丙烯的工艺,但不一定限于该工艺。

[0047] 根据本发明的使烃脱氢的方法即使在苛刻的反应条件下,催化剂的性能也几乎没有降低,并且即使当催化剂严重失活时,在长期使用稳定性方面也表现出改善的效果。当丙烷在本发明的脱氢催化剂存在下在高温下脱氢时,催化剂可以提高丙烷的转化率、作为产物的丙烯的选择性和丙烯的收率。

[0048] 下面将参照实施例进一步详细描述本发明。然而,这些实施例仅用于说明具体实施方案,本发明的范围不受这些实施例的限制。

[0049] 实施例

[0050] 脱氢催化剂的制备实施例

[0051] 根据美国第4,542,113号专利制备的具有 γ -结晶度的球形氧化铝在管式电炉(可从Korea Furnace获得)中在空气流速300mL/min下以1050 $^{\circ}$ C热变形6小时,然后用作催化剂

载体。通过X射线分析测量所得氧化铝的结晶度。测量结果显示在图1中,氧化铝的 θ 结晶度为90%以上。

[0052] 从图1中可以看出,催化剂中 θ 相氧化铝的比例随着催化剂热变形温度的变化而变化。通过适当控制热变形温度和时间来控制催化剂中氧化铝相的比例。

[0053] 使用热变形的氧化铝载体,通过室温/高温吸附来制备催化剂。具体而言,将0.0717g氯化锡(SnCl_2 , >99%, Sigma)、0.5714g盐酸(HCl , >35%, JUNSEI)和0.0714g硝酸(HNO_3 , 70%, Yakuri)溶于24g蒸馏水,然后负载在20g热变形的氧化铝上。使用旋转蒸发器(HAHNSHIN Scientific Co.)干燥所负载的溶液,在室温下以25rpm搅拌1.5小时,然后在80℃在减压下以25rpm旋转干燥1.5小时。为了完全干燥,将其在105℃的烘箱中干燥15小时,并在700℃的加热炉中热处理3小时。随后,将15g负载锡的氧化铝加入到0.3319g氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.95%, Aldrich)、0.2143g盐酸和0.0536g硝酸于18.0552g蒸馏水中的溶液中,从而将该溶液负载到氧化铝上。使用旋转蒸发器干燥所负载的溶液,在室温下以25rpm搅拌1.5小时,然后在80℃减压下以25rpm旋转干燥1.5小时。在105℃的烘箱中进一步干燥15小时,并在600℃的加热炉中热处理3小时。随后,将10g负载锡/铂的氧化铝加入到0.1933g硝酸钾(KNO_3 , >99%, Sigma-Aldrich)和0.1629g盐酸于12.1136g蒸馏水中的溶液中,从而将该溶液负载到氧化铝上。使用旋转蒸发器干燥所负载的溶液,在室温下以25rpm搅拌1.5小时,然后在80℃减压下以25rpm旋转干燥。在105℃的烘箱中进一步干燥15小时,并在600℃的加热炉中热处理3小时,由此制备脱氢催化剂。

[0054] 使用下表1所示具有不同物理性质(铂与助剂金属的摩尔比,以及酸度)的氧化铝载体,根据上述制备方法制备催化剂。

[0055] 在催化剂制备过程中,通过控制热变形温度和时间或控制助剂金属和碱金属或碱土金属的含量来控制催化剂的酸度。

[0056] 实施例1~14

[0057] 如下表1所示,制备各种脱氢催化剂,其中铂对助剂金属的密度或酸度包括在本发明的范围内。

[0058] 比较例1~4

[0059] 如下表1所示,制备脱氢催化剂,其中铂对助剂金属的密度或酸度不在本发明的范围内。

[0060] 比较例5~8

[0061] 如下表1所示,通过改变制备催化剂的条件中的热变形温度来制备脱氢催化剂,从而具有不同的酸度,其中铂对助剂金属的密度不在本发明的范围内。

[0062] [催化剂性能评价方法]

[0063] 根据以下方法评价根据本发明的脱氢催化剂的性能。将实施例1~14和比较例1~8中制备的催化剂各3.2mL填充到7mL石英反应器中,向各反应器供给丙烷和氢气的混合气体,进行脱氢反应。脱氢反应在绝热条件下进行,同时氢气与丙烷的比例保持在0.2~0.5:1的范围内,并且保持以下条件:反应温度为620℃;绝对压力为1.5atm;和15小时⁻¹的液时空速(LHSV)。反应后,使用连接到反应器的气相色谱来分析气体组成,并测量丙烷的转化率、反应产物中丙烯的选择性和丙烯收率。

[0064] 测试例1:具有不同铂密度的脱氢催化剂的性能测试

[0065] 在铂与助剂金属(锡)的摩尔比发生变化的同时,根据上述“催化剂性能评价方法”中所述的程序进行脱氢反应,并且测量选择性、转化率和收率。测量结果显示在下表1中:

[0066] 表1

[0067]

		实施例						比较例			
	单位	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Pt	wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sn	wt%	0.61	0.44	0.28	0.22	0.28	0.24	0.76	0.19	0.76	0.19
K	wt%	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.8	0.85	0.85	0.85	0.85
H ₂ /HC		0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2
反应压力	kgf/cm ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LHSV	h ⁻¹	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
反应温度	°C	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620
铂的摩尔比		0.5	0.7	1.1	1.4	1.1	1.3	0.4	1.6	0.4	1.6
酸度	μmol/ KOH/g	20	34	78	104	78	93	28	124	28	124
堆积密度	g/cc	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
比表面积	m ² /g	88	85	89	87	89	91	82	90	82	90
热变形温度	°C	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060
转化率	%	33.7	34	35.4	35.2	37.8	37.2	30.6	33.4	32.7	35.2
选择性	%	94.6	94.8	95	95.1	95.2	95.3	94	94.5	94.7	95
收率	%	31.9	32.2	33.6	33.5	36	35.5	28.8	31.6	31	33.4
焦炭含量	wt%	2.5	2.7	3.8	4.5	5.3	6.5	2.2	4.7	4.1	9.7

[0068] 从上表1的结果可以看出,当铂与助剂金属的摩尔比发生变化而铂的含量维持在恒定水平并且助剂金属锡的含量发生变化时,可以看到与常规技术的催化剂相比,根据本发明的催化剂实现了更高的丙烷转化率、选择性和工艺收率。特别是,在铂与助剂金属的摩尔比为0.4的比较例1的催化剂的情况下,与本发明的催化剂(实施例1~4)相比,由于锡过量,锡覆盖了铂的表面,从而减少了暴露的铂区域(丙烷可以吸附在其上),由此降低了催化剂的活性。另一方面,在铂与助剂金属的摩尔比为1.6的比较例2的催化剂的情况下,与本发明的催化剂(实施例1~4)相比,随着反应时间的经过,催化剂上的结焦增加,并且由于催化剂失活,提高催化剂活性的效果降低,因此催化剂的活性迅速降低。此外,在铂与助剂金属的摩尔比为0.5以上且小于1.49的情况下,与比较例4相比,本发明的催化剂(实施例5~6)中的催化剂上的结焦被抑制,即便在氢/丙烷(H₂/HC)比例为0.2的操作条件下,在该操作条件下催化剂上的结焦将快速增加。这表明与常规催化剂相比,本发明催化剂的性能得到了改善。在比较例3的情况下,在氢/丙烷(H₂/HC)比例为0.2的操作条件下,由于负载的锡的量大于本发明的催化剂(实施例5~6)中的量,所以铂的活性降低,从而催化剂的性能下降。

[0069] 测试例2:具有不同酸度的脱氢催化剂的性能测试

[0070] 使用具有不同酸度的实施例7~14的催化剂和比较例5~8的催化剂,按照下述表2所示的反应条件,按照“催化剂性能评价方法”中所述的程序进行脱氢反应,并且测量选择性、转化率和收率。测量结果显示在下表2中:

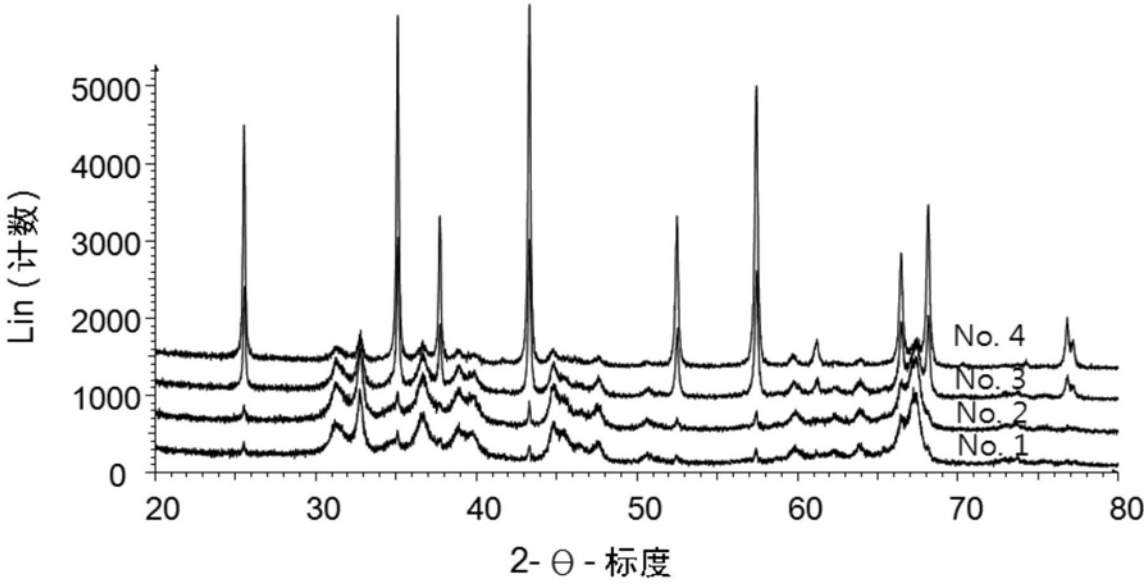
[0071] 表2

[0072]

		实施例								比较例			
	单位	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8
Pt	wt%	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4
Sn	wt%	0.44	0.28	0.28	0.2	0.32	0.21	0.28	0.32	0.65	0.15	0.65	0.15
K	wt%	0.85	0.85	0.85	0.7	0.7	0.4	0.85	0.7	0.85	1	0.85	1
H ₂ /HC		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2
反应压力	kgf/cm ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LHSV	h ⁻¹	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
反应温度	°C	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620
铂的摩尔比		0.7	1.1	1.1	1.2	1	1.45	1.1	1	0.47	1.6	0.47	1.6
酸度	μmol/ KOH/g	21	78	113	124	68	150	78	68	14	155	14	155
堆积密度	g/cc	0.83	0.75	0.65	0.75	0.75	0.6	0.75	0.75	0.85	0.63	0.85	0.63
比表面积	m ² /g	69	89	110	85	86	1030	89	86	63	108	63	108
热变形温度	°C	1080	1060	1040	1060	1060	1060	1060	1060	1085	1030	1085	1030
转化率	%	31.5	35.4	34.2	32.1	34.8	29.6	37.8	37.3	30.7	29.5	32.4	27.1
选择性	%	94	95	94.8	94.2	94.9	93.7	95.2	95.1	94.1	93.7	94.4	90.7
收率	%	29.6	33.6	32.4	30.2	33	27.7	36	35.5	28.9	27.6	30.6	24.6
焦炭含量	wt%	1.7	3.8	4.7	5	3.2	6.9	5.3	4.9	1.1	7.3	3.5	18.2

[0073] 从上表2的结果可以看出,当酸度值在本发明的范围内时,由于即使在氢/烃(H₂/HC)比例降低的条件下脱氢反应都能够进行,工艺收率能得到改善。此外,使用具有受控酸度的本发明催化剂进行脱氢反应,结果表明,该催化剂表现出高丙烷转化率、产物中丙烯的高选择性和高丙烯收率,表明催化剂具有非常高的活性。因此,可以看出,根据本发明的脱氢催化剂表现出高丙烷转化率、产物中丙烯的高选择性和丙烷脱氢反应中的高丙烯收率,表明其具有非常高的催化活性。

[0074] 虽然以上已经详细描述了本发明的优选实施方案,但是描述仅出于说明的目的给出。本发明所属领域的普通技术人员将会理解,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种修改、变更、添加等。这些修改、变更等应理解为落入本发明的保护范围内。



	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
烧结温度(℃)	1,060	1,080	1,090	1,100
烧结时间(小时)	2	2	2	2
θ : α 比	97 : 3	94 : 6	61 : 39	25 : 75

图1