



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110496634 A

(43)申请公布日 2019.11.26

(21)申请号 201810475813.4 *B01J 35/10*(2006.01)

(22)申请日 2018.05.17 *B01J 37/02*(2006.01)

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司 *C07C 11/09*(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *C07C 5/333*(2006.01)

22号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

(72)发明人 刘红梅 亢宇 薛琳

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51)Int.Cl.

*B01J 29/03*(2006.01)

*B01J 35/00*(2006.01)

*B01J 35/02*(2006.01)

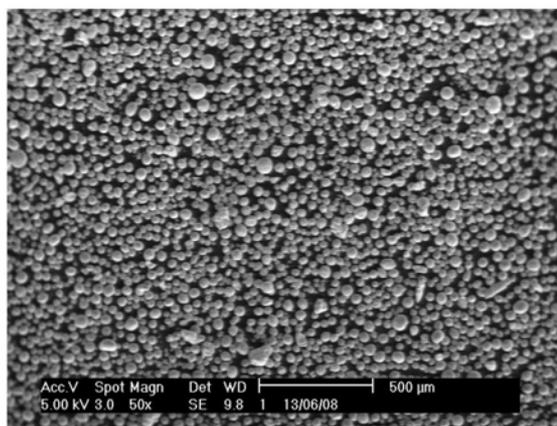
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

异丁烷脱氢催化剂及其制备方法以及异丁烷脱氢制异丁烯的方法

(57)摘要

本发明涉及催化剂制备技术领域,公开了一种异丁烷脱氢催化剂及其制备方法以及异丁烷脱氢制异丁烯的方法;其中,异丁烷脱氢催化剂包括载体以及负载在载体上的Pt组分和Zn组分,载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,载体的平均颗粒直径为30-70 μm,比表面积为200-300m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.5-2.3mL/g,孔径分布为双峰分布,且双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径,第一最可几孔径小于第二最可几孔径;本发明的脱氢催化剂在贵金属负载量很低的情况下,就能够达到较好的脱氢活性、选择性、稳定性和抗积碳性。



1. 一种异丁烷脱氢催化剂,其特征在于,所述异丁烷脱氢催化剂包括载体以及负载在所述载体上的Pt组分和Zn组分,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

2. 根据权利要求1所述的异丁烷脱氢催化剂,其中,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的含量为98-99.4重量%,所述Pt组分以Pt元素计的含量为0.1-0.5重量%,所述Zn组分以Zn元素计的含量为0.5-1.5重量%;

优选地,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的平均颗粒直径为40-60 $\mu\text{m}$ ,比表面积为220-280 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.6-1.8 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为8-12nm的第一最可几孔径和孔径为20-30nm的第二最可几孔径。

3. 根据权利要求1所述的异丁烷脱氢催化剂,其中,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的含量为98.4-99重量%,所述Pt组分以Pt元素计的含量为0.2-0.4重量%,所述Zn组分以Zn元素计的含量为0.8-1.2重量%。

4. 一种制备异丁烷脱氢催化剂的方法,其特征在于,该方法包括:将载体热活化后在含有Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的混合溶液中进行浸渍处理,然后依次进行去除溶剂处理、干燥和焙烧,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的用量为98-99.4重量%,所述Pt组分以Pt元素计的用量为0.1-0.5重量%,所述Zn组分以Zn元素计的用量为0.5-1.5重量%;

优选地,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的平均颗粒直径为40-60 $\mu\text{m}$ ,比表面积为220-280 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.6-1.8 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为8-12nm的第一最可几孔径和孔径为20-30nm的第二最可几孔径;

更优选地,所述热活化的条件包括:温度为300-900 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为7-10h;所述浸渍处理的条件包括:温度为25-50 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为2-6h。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的行程方法包括以下步骤:

制备二氧化硅滤饼:将模板剂、N,N-二甲基甲酰胺、正硅酸乙酯和酸剂进行第一混合接触,并将得到的混合物进行晶化和过滤,得到介孔材料滤饼;

制备硅胶:将水玻璃与无机酸进行第二混合接触,并将接触后得到的混合物进行过滤,得到硅胶滤饼;

制备载体:将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别或混合后进行洗涤处理,然后进行球磨、喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合载体;或者,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别或混合后球磨,然后进行洗涤处理并进行喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合载体。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,相对于100重量份的所述介孔材料滤饼,所述

硅胶滤饼的用量为1-200重量份,优选为20-180重量份,更优选为50-150重量份;

优选地,在步骤(1)中,所述模板剂为三嵌段共聚物聚氧化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯,所述酸剂为盐酸;

优选地,按摩尔比计,三嵌段共聚物聚氧化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯:N,N-二甲基甲酰胺:水:氯化氢=1:300-700:10000-20000:100-500;

优选地,所述第一混合接触的条件包括:温度为10-60℃,时间为10-72小时,pH值为1-7;所述晶化的条件包括:温度为30-150℃,时间为10-72小时;

优选地,所述第二混合接触的条件包括:温度为10-60℃,时间为1-5小时,pH值为2-4;

优选地,所述水玻璃和无机酸的重量比为3-6:1;所述无机酸为硫酸、硝酸和盐酸中的一种或多种;

优选地,所述球磨的条件包括:磨球的转速为200-800r/min,球磨罐内的温度为15-100℃,球磨的时间为0.1-100小时;

优选地,所述喷雾干燥的条件包括:温度为150-600℃,转速为10000-15000r/min;

优选地,所述煅烧的条件包括:温度为90-600℃,时间为10-80h。

8. 权利要求4-7中任意一项所述的制备方法制备得到的异丁烷脱氢催化剂。

9. 一种异丁烷脱氢制异丁烯的方法,所述方法包括:在催化剂和氢气的存在下,将异丁烷进行脱氢反应,其特征在于,所述催化剂为权利要求1-3和8中任意一项所述的异丁烷脱氢催化剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,异丁烷的用量与氢气的用量的摩尔比为0.5-1.5:1;

优选地,所述脱氢反应的条件包括:反应温度为550-650℃,反应压力为0.05-0.2MPa,反应时间为20-40h,异丁烷质量空速为2-5h<sup>-1</sup>。

## 异丁烷脱氢催化剂及其制备方法以及异丁烷脱氢制异丁烯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备技术领域,具体地,涉及异丁烷脱氢催化剂及其制备方法以及异丁烷脱氢制异丁烯的方法。

### 背景技术

[0002] 异丁烯是一种非常重要的有机化工原料,主要用于制备甲基叔丁基醚、丁基橡胶、甲乙酮、聚异丁烯、甲基异丁烯酸酯、异戊二烯、叔丁酚、叔丁胺、1,4-丁二醇和ABS树脂等各种有机原料和精细化学品。异丁烯的主要来源是石脑油蒸气裂解制乙烯装置的副产C4馏分、炼厂流化催化裂化(FCC)装置的副产C4馏分和Halcon法环氧丙烷合成中的副产物叔丁醇(TAB)。

[0003] 近年来,随着异丁烯下游产品的开发利用,异丁烯的需求量逐年增长,传统的异丁烯生产已不能满足化工行业对异丁烯的巨大需求,因此异丁烯生产新技术的研究开发工作成为化工行业的一大热点。其中,最有竞争力的技术有异丁烷脱氢、正丁烯骨架异构化和新型FCC装置增产异丁烯。在这些方法中,异丁烷直接脱氢制异丁烯反应研究较早,已经实现了工业化生产。我国有丰富的C4资源,但是我国C4馏分的化工利用率较低,大多数异丁烷直接用作燃料,浪费严重。合理利用C4资源是石油化工研究领域面临的一项迫切任务。因此,异丁烷脱氢制异丁烯在我国有很大的发展前景。

[0004] 异丁烷脱氢制异丁烯的催化剂主要有两类:氧化物催化剂和贵金属催化剂。氧化物催化剂主要包括 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 等以及它们的复合氧化物V-Sb-O、V-Mo-O、Ni-V-O、V-Nb-O、Cr-Ce-O、钼酸盐等。与贵金属催化剂相比,氧化物催化剂价格偏低。但是,该类催化剂易于积碳,催化活性、选择性和稳定性都较低。另外,多数氧化物催化剂含有毒性较大的成分,不利于环保。贵金属催化剂上的脱氢反应研究已经有很长的历史,与其它金属氧化物催化剂相比,贵金属催化剂活性较高,选择性较好,并且对环境更加友好。但是,由于贵金属价格昂贵导致催化剂成本较高,并且该类催化剂的性能也还没有达到满意程度。

[0005] 为了改善异丁烷脱氢制异丁烯催化剂的反应性能,研究人员做了很多工作。比如:通过改变催化剂的制备方法改善催化剂性能(工业催化,2014,22(2):148-153),通过添加助剂提高催化剂稳定性(Catal.Today,2000,55(3):213-223),通过改善载体性能提高催化剂抗积碳能力(燃料化学学报,2013,41(12):1481-1487)。然而,目前常用的载体比表面积较小,既不利于活性金属组分在载体表面的分散,也不利于反应过程中原料及产物的扩散。

[0006] 因此,选择一种优良载体是异丁烷脱氢制异丁烯领域一个亟待解决的问题。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有的脱氢催化剂贵金属活性组分分散不均匀且催化

性能较差的缺陷,提供异丁烷脱氢催化剂及其制备方法以及异丁烷脱氢制异丁烯的方法,本发明的脱氢催化剂在贵金属负载量很低的情况下,就能够达到较好的脱氢活性、选择性、稳定性和抗积碳性。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种异丁烷脱氢催化剂,其中,所述异丁烷脱氢催化剂包括载体以及负载在所述载体上的Pt组分和Zn组分,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

[0009] 本发明第二方面提供了一种制备异丁烷脱氢催化剂的方法,其中,该方法包括:将载体热活化后在含有Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的混合溶液中进行浸渍处理,然后依次进行去除溶剂处理、干燥和焙烧,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

[0010] 本发明第三方面提供了一种由上述所述方法制备得到的异丁烷脱氢催化剂。

[0011] 本发明第四方面提供了一种异丁烷脱氢制异丁烯的方法,所述方法包括:在催化剂和氢气的存在下,将异丁烷进行脱氢反应,其中,所述催化剂为上述所述的异丁烷脱氢催化剂。

[0012] 通过上述技术方案,本发明一步合成出一维直通孔道双孔球形介孔复合材料,并将其负载上Pt组分和Zn组分,合成出新型催化剂异丁烷脱氢催化剂,该催化剂运用到异丁烯的合成中,根据气相色谱分析异丁烷转化率为38%,异丁烯的选择性接近95%;而不加入催化剂同样反应条件下异丁烷并未转化,异丁烯也未出现。该催化剂用于异丁烷脱氢反应具有更好的脱氢活性和稳定性以及高选择性,而且制备工艺简单、成本更低。

[0013] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 附图说明

[0014] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0015] 图1是实施例1的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的X-射线衍射图谱;

[0016] 图2是实施例1的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的SEM扫描电镜图;

[0017] 图3是实施例1的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的孔径分布曲线图;

[0018] 图4是实施例1的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1的粒径分布曲线图。

## 具体实施方式

[0019] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 第一方面,本发明提供了一种异丁烷脱氢催化剂,其中,所述异丁烷脱氢催化剂包括载体以及负载在所述载体上的Pt组分和Zn组分,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为 30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为 10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

[0021] 本发明中,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的含量为98-99.4重量%,所述Pt组分以Pt元素计的含量为0.1-0.5重量%,所述Zn组分以Zn元素计的含量为0.5-1.5重量%。

[0022] 优选地,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的平均颗粒直径为40-60 $\mu\text{m}$ ,比表面积为220-280 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.6-1.8 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为8-12nm的第一最可几孔径和孔径为 20-30nm的第二最可几孔径。

[0023] 更优选地,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的平均颗粒直径为 45-55 $\mu\text{m}$ ,比表面积为230-270 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.8-1.5 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为9-11nm的第一最可几孔径和孔径为 22-28nm的第二最可几孔径。

[0024] 优选地,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的含量为98.4-99重量%,所述Pt组分以Pt元素计的含量为0.2-0.4重量%,所述Zn组分以Zn元素计的含量为0.8-1.2重量%。

[0025] 第二方面,本发明还提供了一种制备异丁烷脱氢催化剂的方法,其中,该方法包括:将载体热活化后在含有Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的混合溶液中进行浸渍处理,然后依次进行去除溶剂处理、干燥和焙烧,其中,所述载体为一维直通孔道双孔球形介孔复合载体,该载体的平均颗粒直径为 30-70 $\mu\text{m}$ ,比表面积为200-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为0.5-2.3 $\text{mL}/\text{g}$ ,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为 10-40nm的第二最可几孔径,所述第一最可几孔径小于所述第二最可几孔径。

[0026] 本发明中,所述载体、Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的用量使得制备得到的异丁烷脱氢催化剂中,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的用量为98-99.4重量%,所述Pt组分以Pt元素计的用量为0.1-0.5重量%,所述Zn组分以Zn元素计的用量为0.5-1.5重量%。

[0027] 优选地,相对于100重量份的所述异丁烷脱氢催化剂,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的用量为98.4-99重量%,所述Pt组分以Pt元素计的用量为0.2-0.4重量%,所述Zn组分以Zn元素计的用量为0.8-1.2重量%。

[0028] 本发明对所述Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的用量的选择没有特别的限定,只要是水溶性即可,可以为本领域的常规选择,例如,所述Pt组分前驱体可以为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,所述Zn组分前驱体可以为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0029] 本发明对含有Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的混合溶液中的Pt组分前驱体和Zn组分前驱体的浓度没有特别的限定,可以为本领域的常规选择,例如,所述Pt组分前驱体的浓度为0.001-0.003 $\text{mol}/\text{L}$ ,所述Zn组分前驱体的浓度为盐的浓度为0.015-0.1 $\text{mol}/\text{L}$ 。

[0030] 本发明中,采用共浸渍方法替代常规的分步浸渍方法制备异丁烷脱氢催化剂,制备工艺简单,条件易于控制,产品重复性好。本发明对所述浸渍的条件没有特别的限定,可以为本领域的常规方法,但是,为了提高所制备的异丁烷脱氢催化剂的性能,优选情况下,

所述浸渍的条件包括:温度为 25-50℃,时间为2-6小时。

[0031] 本发明中,所述去除溶剂的过程可以采用本领域常规的方法,例如可以采用旋转蒸发仪去除体系中的溶剂。

[0032] 本发明中,所述干燥可以在干燥箱中进行,所述焙烧可以在马弗炉中进行。本发明对所述干燥和焙烧的条件也没有特别的限定,可以为本领域的常规选择,例如,所述干燥的条件可以包括:温度为110-150℃,时间为3-6 小时;所述焙烧的条件可以包括:温度为600-650℃,时间为5-8小时。

[0033] 本发明中,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的行程方法包括以下步骤:

[0034] 制备二氧化硅滤饼:将模板剂、N,N-二甲基甲酰胺、正硅酸乙酯和酸剂进行第一混合接触,并将得到的混合物进行晶化和过滤,得到介孔材料滤饼;

[0035] 制备硅胶:将水玻璃与无机酸进行第二混合接触,并将接触后得到的混合物进行过滤,得到硅胶滤饼;

[0036] 制备载体:将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别或混合后进行洗涤处理,然后进行球磨、喷雾干燥和煅烧,得到双孔球形介孔复合材料;或者,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别或混合后球磨,然后进行洗涤处理并进行喷雾干燥和煅烧,得到双孔球形介孔复合材料。

[0037] 在本发明中,所述模板剂可以为本领域常规的各种模板剂,只要能够使得到的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的孔结构符合要求即可。例如,所述模板剂可以为三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔。其中,该模板剂可以通过商购得到(例如,可以购自Aldrich公司,商品名为P123,分子式为 $E_{0.20}P_{0.70}E_{0.20}$ ,分子量 $M_n$ 为5800),也可以通过现有的各种方法制备得到。当所述模板剂为聚氧乙炔-聚氧丙烯-聚氧乙炔时,所述模板剂的摩尔数根据聚氧乙炔-聚氧丙烯-聚氧乙炔的数均分子量计算得到。

[0038] 根据本发明,所述酸剂可以为各种常规可以用于调节pH值的物质或混合物(如溶液),优选地,所述酸剂为盐酸。作为酸剂的盐酸优选以水溶液的形式使用。盐酸水溶液的pH值可以为1-6。

[0039] 根据本发明,所述模板剂、N,N-二甲基甲酰胺、正硅酸乙酯和酸剂的用量可以在较大范围内变动。例如,按摩尔比计,三嵌段共聚物聚氧化乙炔-聚氧化丙烯-聚氧化乙炔:N,N-二甲基甲酰胺:水:氯化氢:正硅酸乙酯=1: 300-700:10000-20000:100-500:10-90,优选为1:550-650:10000-13000: 150-480:50-75。

[0040] 本发明对所述第一混合接触的条件没有特别的限定,例如,所述第一混合接触的条件包括:温度可以为10-60℃,优选为25-60℃;时间可以为10-72 小时,优选为10-30小时;pH值可以为1-7,优选为3-6。为了更有利于各物质间的均匀混合,根据本发明一种优选的实施方式,所述第一混合接触在搅拌条件下进行。

[0041] 本发明对所述晶化的条件没有特别的限定,所述晶化的条件可以为本领域常规的选择,例如,所述晶化的条件可以包括:温度为30-150℃,时间为10-72小时。优选情况下,所述晶化的条件包括:温度为40-100℃,时间为 20-40小时。所述晶化通过水热晶化法来实施。

[0042] 根据本发明,在步骤(2)中,水玻璃与无机酸的用量的重量比没有特别的限定,可以根据制备硅胶的常规的工艺适当的确定。优选情况下,所述水玻璃与无机酸的重量比可

以为3-6:1。需要说明的是,上述水玻璃的重量包括其中水的含量。当所述无机酸以溶液的形式使用时,上述无机酸的重量包括其中水的含量。

[0043] 在本发明中,所述第二混合接触的条件没有特别的限定,可以根据制备硅胶的常规工艺中适当地确定。优选情况下,所述第二混合接触的条件包括:温度可以为10-60℃,优选为20-40℃;时间可以为1-5小时,优选为1.5-3 小时;pH值为2-4。为了更有利于各物质间的均匀混合,所述第二混合接触优选在搅拌条件下进行。

[0044] 所述水玻璃为硅酸钠的水溶液,其浓度可以为10-50重量%,优选为 12-30重量%。

[0045] 根据本发明,所述无机酸可以为本领域常规使用的各种无机酸,例如,可以为硫酸、硝酸和盐酸中的至少一种。所述无机酸可以以纯态的形式使用,也可以以其水溶液的形式使用。所述无机酸的用量优选使得水玻璃与无机酸的接触反应体系的pH值为2-4。

[0046] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别进行洗涤处理,然后混合后进行球磨、喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0047] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别进行洗涤处理,然后分别进行球磨,混合后进行喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0048] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼混合后进行洗涤处理,然后进行球磨、喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0049] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别进行球磨,然后分别对两种球磨产物进行洗涤处理,洗涤处理产物混合后进行喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0050] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼分别进行球磨,然后将球磨产物混合后进行洗涤处理并进行喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0051] 根据一种具体的实施方式,在制备载体的过程中,将所述介孔材料滤饼和所述硅胶滤饼混合后进行球磨,然后将球磨产物进行洗涤处理并进行喷雾干燥和煅烧,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0052] 洗涤处理可以使用水和/或醇(例如乙醇)进行。根据本发明的一种优选的实施方式,当检测到洗涤液中的钠离子含量为0.02重量%以下、模板剂含量小于1重量%时,即可停止过滤,得到滤饼。

[0053] 在制备载体的过程中,所述介孔材料滤饼和硅胶滤饼的用量可以在较大范围内变动,例如,相对于100重量份的所述介孔材料滤饼,所述硅胶滤饼的用量可以为1-200重量份,优选为20-180重量份,更优选为50-150重量份。

[0054] 根据本发明,在制备载体的过程中,球磨的条件和具体操作方法没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,所述球磨可以在球磨机中进行,所述球磨机中球磨罐的内壁优选为聚四氟乙烯内衬,球磨机中的磨球的直径可以为2-3mm;磨球的数量可以根据球磨罐的大小进行合理地选择,对于大小为50-150ml的球磨罐,通常可以使用1个磨球;所述磨

球的材质可以是玛瑙、聚四氟乙烯等,优选为玛瑙。所述球磨的条件可以包括:磨球的转速可以为300-500r/min,球磨罐内的温度可以为15-100℃,球磨的时间可以为0.1-100小时。

[0055] 根据本发明,在制备载体的过程中,所述喷雾干燥可以根据常规方法实施。可以选自压力喷雾干燥法、离心喷雾干燥法和气流式喷雾干燥法中的至少一种。根据本发明一种优选的实施方式,所述喷雾干燥采用离心喷雾干燥法。所述喷雾干燥可以在雾化器中进行。所述喷雾干燥的条件可以包括:温度为100-300℃,转速为10000-15000r/min;优选情况下,所述喷雾干燥的条件包括:温度为150-250℃,旋转的转速为11000-13000r/min。

[0056] 根据本发明,在制备载体的过程中,还包括喷雾干燥之后的脱除模板剂的步骤,例如通过煅烧法脱除模板剂;其中,所述脱除模板剂的条件包括:温度可以为90-600℃,优选为350-550℃,最优选为500℃;时间可以为10-80h,优选为20-30h,最优选为24h。

[0057] 本发明还提供了一种由上述所述方法制备得到的一维直通孔道双孔球形介孔复合材料。

[0058] 在本发明中,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的平均颗粒直径为30-70μm,比表面积为200-300m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.5-2.3mL/g,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为5-20nm的第一最可几孔径和孔径为10-40nm的第二最可几孔径。

[0059] 优选情况下,所述一维直通孔道双孔球形介孔复合材料的平均颗粒直径为40-60μm,比表面积为220-280m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.6-1.8mL/g,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为8-12nm的第一最可几孔径和孔径为20-30nm的第二最可几孔径。

[0060] 在本发明中,所述比表面积、孔体积和孔径根据氮气吸附法测得,所述平均粒径采用激光粒度分布仪测得。所述平均粒径即为平均颗粒直径。

[0061] 第三方面,本发明还提供了一种由上述所述方法制备得到的异丁烷脱氢催化剂。

[0062] 根据本发明,所述异丁烷脱氢催化剂的平均颗粒直径为40-50μm,比表面积为190-230m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.5-1.3mL/g,孔径分布为双峰分布,且所述双峰分别对应孔径为8-9nm的第一最可几孔径和孔径为15-20nm的第二最可几孔径。

[0063] 第四方面,本发明还提供了一种异丁烷脱氢制异丁烯的方法,所述方法包括:在催化剂和氢气的存在下,将异丁烷进行脱氢反应,其中,所述催化剂为本发明所述的异丁烷脱氢催化剂。

[0064] 根据本发明,为了提高异丁烷转化率和防止催化剂结焦,优选情况下,异丁烷的用量与氢气的用量的摩尔比为0.5-1.5:1。

[0065] 本发明对所述脱氢反应的条件没有特别的限定,可以为本领域的常规选择,例如,所述脱氢反应的条件可以包括:反应温度为550-650℃,优选为580-600℃,反应压力为0.05-0.2MPa,优选为0.08-0.1MPa,反应时间为20-40h,优选为24-30h,异丁烷质量空速为2-5h<sup>-1</sup>,优选为3-4h<sup>-1</sup>。

[0066] 本发明的发明人进过研究发现:贵金属催化剂的载体结构,例如,比表面积、孔容、孔径分布等物理结构和表面酸性位、电子性能等化学结构等等不仅对活性金属组分的分散度有重要影响,而且还直接影响反应过程中的传质与扩散。因此,多相催化剂的活性、选择性和稳定性等催化性能既取决于活性组分的催化特征,又与催化剂载体的特征有关。为了尽量降低催化剂中的贵金属含量,同时提高催化剂的活性和稳定性,使用适合的载体至关重要。现有技术中大多数的商售活性氧化铝表面羟基过多、酸性过强。使用这类氧化铝为载

体制备脱氢催化剂,在反应过程中催化剂表面易于积碳,进而导致迅速失活。

[0067] 因此,本发明的发明人通过研究意外发现,利用新型球形高比表面积、大孔体积的球形介孔复合材料,便可以在简易的操作条件下制备的脱氢催化剂在贵金属负载量很低的情况下,就能够达到较好的脱氢活性、选择性、稳定性和抗积碳性;并且,将该催化剂运用到异丁烯的合成中,具有更好的脱氢活性和稳定性以及高选择性,而且制备工艺简单、成本更低。

[0068] 因此,采用本发明的技术方案,具有以下优点:

[0069] (1) 本发明所述的脱氢催化剂可以含有较少量的主要活性组分(即贵金属),能够有效降低脱氢催化剂的制备成本;

[0070] (2) 在本发明所述的脱氢催化剂中,通过使用复合材料载体,使得该脱氢催化剂表面无酸性,可以显著降低异丁烷无氧脱氢制异丁烯反应过程中的积碳风险、提高目的产物的选择性;

[0071] (3) 本发明的脱氢催化剂上贵金属活性组分的分散度较高,进而保证催化剂在反应过程中不易因活性金属粒子团聚而失活;

[0072] (4) 本发明的脱氢催化剂用于异丁烷无氧脱氢制异丁烯反应时表现出了很好的催化性能,异丁烷转化率高,异丁烯选择性高,催化剂稳定性好,积碳量低;

[0073] (5) 本发明所述脱氢催化剂制备方法工艺简单,条件易于控制,产品重复性好。

[0074] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0075] 以下实施例和对比例中:

[0076] 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯购自Aldrich公司,简称为P123,分子式为 $E_{0.20}P_{0.70}E_{0.20}$ ,在美国化学文摘的登记号为9003-11-6的物质,平均分子量为5800。

[0077] X射线衍射分析在购自德国Bruker AXS公司的型号为D8Advance的X射线衍射仪上进行;扫描电镜分析在购自美国FEI公司的型号为XL-30的扫描电子显微镜上进行;孔结构参数分析在购自美国Micromeritics公司生产的ASAP2020-M+C型吸附仪上进行,样品的比表面积和孔体积计算采用BET方法;样品的粒径分布在马尔文激光粒度仪上进行;旋转蒸发仪为德国IKA公司生产,型号为RV10digital;脱氢催化剂积碳量测定在METTLER-TOLEDO公司的TGA/DSC1热重分析仪上进行;样品的 $N_2$ 吸附-脱附实验是在美国Micromeritics公司生产的ASAP2020-M+C型吸附仪上进行。

[0078] 制备的脱氢催化剂中各金属组分的含量通过制备时原料投料计算确定;

[0079] 异丁烷转化率的计算方法如下:

[0080] 异丁烷转化率=反应消耗的异丁烷的量/异丁烷的初始量 $\times 100\%$ ;

[0081] 异丁烯选择性的计算方法如下:

[0082] 异丁烯选择性=生成异丁烯消耗的异丁烷的量/异丁烷的总消耗量 $\times 100\%$ ;

[0083] 异丁烯产率的计算方法如下:

[0084] 异丁烯产率=异丁烷转化率 $\times$ 异丁烯选择性 $\times 100\%$ 。

[0085] 实施例1

[0086] 本实施例用于说明异丁烷脱氢催化剂及其制备方法。

[0087] (1) 制备一维直通孔道双孔球形介孔复合材料(载体)

[0088] 将2.0克P123(在美国化学文摘的登记号为9003-11-6的物质,其平均分子量 $M_n$ =

5800)和15克N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加入到11.2克37%的盐酸和64ml水的溶液中,在40℃搅拌至P123完全溶解;再将4.45克正硅酸乙酯加入到上述溶液中在40℃搅拌24小时后将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,60℃烘箱晶化24小时后经过过滤、洗涤得到介孔材料滤饼 A1;

[0089] 用重量浓度15%的水玻璃和重量浓度12%的硫酸溶液,并按照水玻璃:硫酸重量比=5:1进行充分反应1.5小时,用硫酸(98%)调整PH为3;然后将反应物料抽滤,得到硅胶滤饼B1;

[0090] 将上述制备的10克滤饼A1和10克滤饼B1进行混合,将混合物洗涤至钠离子含量为0.02重量%,模板剂含量小于1重量%,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料滤饼。其中,制备一重量份的双孔球形介孔复合材料滤饼消耗水3重量份。

[0091] 将上述双孔球形介孔复合材料滤饼放入100mL的球磨罐中,其中,球磨罐的材质为玛瑙,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为400r/min。封闭球磨罐,在球磨罐内温度为25℃下球磨5h,球磨后的浆料在200℃下在转速为12000r/min下喷雾干燥;将复合材料原粉在550℃在马福炉中煅烧24小时,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1。

[0092] (2) 制备异丁烷脱氢催化剂

[0093] 将0.080g  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和0.457g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于100ml去离子水中,与步骤(1)制备得到的10g双孔球形介孔载体C1混合,在室温条件下连续搅拌反应5小时。用旋转蒸发仪蒸去体系中的溶剂水,得到固体产物。将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3小时。然后在马弗炉中,温度为600℃焙烧6小时,得到脱氢催化剂Cat-1。

[0094] 脱氢催化剂Cat-1各组分的比重为:0.3重量%以铂元素计的铂组分,1.0重量%以锌元素计的锌组分,其余为介孔球形载体。

[0095] 用XRD、扫描电镜和氮气吸附仪对双孔球形介孔复合材料C1进行表征。

[0096] 图1是X-射线衍射图谱,横坐标为 $2\theta$ ,纵坐标为强度。由XRD谱图出现的小角度谱峰可知,一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1具有介孔材料所特有的2D的六方孔道结构。

[0097] 图2是SEM扫描电镜图。从图中可以看出,一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1的微观形貌为粒径为30-60 $\mu m$ 的微球,且其分散性能良好。

[0098] 图3是一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1的孔径分布曲线图。从图中可以看出,从图中可以看出,一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1具有双孔结构分布,且孔道均匀。

[0099] 图4是一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1的粒径分布图,单位为微米。由图4可以看出,复合材料平均粒度50微米,并且粒径分布非常均匀。

[0100] 一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C1的孔结构参数和脱氢催化剂A的孔结构参数如下表1所示。

[0101] 表1

[0102]

样品	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔体积 (ml /g)	最可几孔径 (nm)	粒径 (μm)
C1	250	1.2	9.8nm,25nm	50
脱氢催化剂 Cat-1	200	1.0	8.0nm,20nm	50

[0103] \*:第一最可几孔径和第二最可几孔径用逗号隔开:按照由左至右的顺序依次是第一最可几孔径和第二最可几孔径。

[0104] 由表1的数据可以看出,一维直通孔道双孔球形介孔复合载体在负载主要活性Pt组分和Zn组分之后,比表面积和孔体积均有所减小,这说明在负载反应过程中主要活性Pt组分和Zn组分进入到一维直通孔道双孔球形介孔复合载体的内部。

[0105] 实施例2

[0106] 本实施例用于说明异丁烷脱氢催化剂及其制备方法。

[0107] (1) 制备一维直通孔道双孔球形介孔复合材料

[0108] 将2.0克P123和13.84克N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加入到16.5克37重量%的盐酸和73ml水的溶液中,在25℃搅拌至P123完全溶解;再将6.75g(0.09mol)正硅酸乙酯加入到上述溶液中在60℃搅拌1小时,抽滤得到介孔材料滤饼A2。

[0109] 将浓度为15重量%的水玻璃和浓度为12重量%的硫酸溶液按水玻璃与硫酸重量比为4:1混合均匀后,在40℃下进行搅拌反应1.5小时,并将得到的反应产物用浓度为98重量%的硫酸调整pH为2,然后将反应物料抽滤得到硅胶滤饼B2。

[0110] 将上述制备的20克滤饼A2和30克滤饼B2进行混合,将混合物洗涤至钠离子含量为0.02重量%,模板剂含量小于1重量%,得到双孔球形介孔复合材料滤饼。

[0111] 将上述双孔球形介孔复合材料滤饼放入100mL的球磨罐中,其中,球磨罐的材质为玛瑙,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为500r/min。封闭球磨罐,在球磨罐内温度为80℃下球磨0.5h,球磨后的浆料在250℃下在转速为11000r/min下喷雾干燥,得到一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C2。

[0112] 一维直通孔道双孔球形介孔复合材料C2的孔结构参数如下表2所示。

[0113] (2) 制备异丁烷脱氢催化剂

[0114] 将0.01g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.1g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于100ml去离子水中,与步骤(1)制备得到的10g双孔球形介孔载体C2混合,在室温条件下连续搅拌反应5小时。用旋转蒸发器蒸去体系中的溶剂水,得到固体产物。将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3小时。然后在马弗炉中,温度为600℃焙烧6小时,得到脱氢催化剂Cat-2。

[0115] 脱氢催化剂Cat-2各组分的比重为:0.2重量%以铂元素计的铂组分,0.8重量%以锌元素计的锌组分,其余为介孔球形载体。

[0116] 表2

[0117]

样品	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔体积 (ml/g)	最可几孔径 (nm)	粒径 (μm)
C2	230	0.8	9nm,22nm	45
脱氢催化剂 Cat-2	190	0.5	8nm,15nm	40

[0118] \*:第一最可几孔径、和第二最可几孔径用逗号隔开:按照由左至右的顺序依次是第一最可几孔径和第二最可几孔径。

[0119] 实施例3

[0120] 本实施例用于说明异丁烷脱氢催化剂及其制备方法。

[0121] (1) 制备一维直通孔道双孔球形介孔复合材料

[0122] 将2.0克P123和16.36克N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加入到5.2克37重量%的盐酸和56ml水的溶液中,在40℃搅拌至P123完全溶解;再将12.9g(0.062mol)正硅酸乙酯加入到上述溶液中在40℃搅拌1小时,抽滤得到介孔材料滤饼A3;

[0123] 将浓度为15重量%的水玻璃和浓度为12重量%的硫酸溶液按水玻璃与硫酸重量比为6:1混合均匀后,在20℃下进行搅拌反应3小时,接着用浓度为98重量%的硫酸调整pH为4,然后将得到的反应物料抽滤,得到硅胶滤饼B3。

[0124] 将上述制备的20克滤饼A3和10克滤饼B3进行混合,将混合物洗涤至钠离子含量为0.02重量%,模板剂含量小于1重量%,得到双孔球形介孔复合材料滤饼。

[0125] 将上述双孔球形介孔复合材料滤饼放入100mL球磨罐中(其中,球磨罐材质为聚四氟乙烯,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为500r/min),封闭球磨罐,在球磨罐内温度为40℃下球磨10小时,球磨后的浆料在150℃下在转速为13000r/min下喷雾干燥,得到双孔球形介孔复合材料C3。

[0126] (2) 制备负载型催化剂

[0127] 将0.1g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.5g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于100ml去离子水中,与步骤(1)制备得到的10g双孔球形介孔载体C3混合,在室温条件下连续搅拌反应5小时。用旋转蒸发器蒸去体系中的溶剂水,得到固体产物。将固体产物置于温度为120℃的干燥箱中,干燥3小时。然后在马弗炉中,温度为600℃焙烧6小时,得到脱氢催化剂Cat-3。

[0128] 脱氢催化剂Cat-3各组分的比重为:0.4重量%以铂元素计的铂组分,1.2重量%以锌元素计的锌组分,其余为介孔球形载体。

[0129] 表3

[0130]

样品	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔体积 (ml/g)	最可几孔径 (nm)	粒径 (μm)
C3	270	1.5	11nm,28nm	55
脱氢催化剂 Cat-3	230	1.3	9nm,20nm	50

[0131] \*:第一最可几孔径、和第二最可几孔径用逗号隔开:按照由左至右的顺序依次是第一最可几孔径和第二最可几孔径。

[0132] 对比例1

[0133] 根据实施例1的方法制备异丁烷脱氢催化剂Cat-D-1,所不同之处在于,在制备负载型催化剂的过程中,用相同重量的氧化铝载体代替介孔材料载体,从而得到异丁烷脱氢催化剂Cat-D-1。

[0134] 对比例2

[0135] 根据实施例1的方法制备异丁烷脱氢催化剂Cat-D-2,所不同之处在于,采用的催化剂为氧化物催化剂例如ZnO,从而得到异丁烷脱氢催化剂 Cat-D-2。

[0136] 对比例3

[0137] 根据实施例1的方法制备异丁烷脱氢催化剂Cat-D-3,所不同之处在于,在制备负载型催化剂的过程中,没有进一步负载活性组分Zn组分,从而得到异丁烷脱氢催化剂Cat-D-3。

[0138] 实验实施例1

[0139] 将0.5g脱氢催化剂A装入固定床石英反应器中,控制反应温度为590℃,反应压力为0.1MPa,异丁烷:氢气的摩尔比为1:1,异丁烷质量空速为4.0h<sup>-1</sup>,反应时间为24h。经Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S分子筛柱分离的反应产物直接进入配有氢焰检测器(FID)的安捷伦7890A气相色谱仪进行在线分析。

[0140] 异丁烷转化率和异丁烯选择性见表4。

[0141] 实验实施例2-3

[0142] 按照实验实施例1的方法进行异丁烷脱氢制异丁烯,所不同之处在于,分别采用异丁烷脱氢催化剂Cat-2和异丁烷脱氢催化剂Cat-3代替异丁烷脱氢催化剂Cat-1。

[0143] 异丁烷转化率和异丁烯选择性如表4所示。

[0144] 实验对比例1-3

[0145] 按照实验实施例1的方法进行异丁烷脱氢制异丁烯,所不同之处在于,分别采用异丁烷脱氢催化剂Cat-D-1、异丁烷脱氢催化剂Cat-D-2和异丁烷脱氢催化剂Cat-D-3代替异丁烷脱氢催化剂Cat-1。

[0146] 异丁烷转化率和异丁烯选择性如表4所示。

[0147] 表4

[0148]

脱氢催化剂	异丁烷平均转化率	异丁烯平均选择性	催化剂积碳量
Cat-1	38%	95%	1.2%
Cat-2	30%	90%	1.3%
Cat-3	26%	85%	1.5%
Cat-D-1	18%	93%	4.2%
Cat-D-2	7%	24%	6.1%
Cat-D-3	3%	0%	5.8%

[0149] 从表4可以看出,采用本发明的一维直通孔道双孔球形介孔复合载体制备的异丁烷脱氢催化剂用于异丁烷脱氢制异丁烯反应时,反应24h后,依然可以得到较高的异丁烷转化率和异丁烯选择性,说明本发明的异丁烷脱氢催化剂应用于异丁烷无氧脱氢制异丁烯反应时表现出了很好的催化性能,异丁烷平均转化率高,异丁烯平均选择性高,催化剂稳定性好,催化剂积碳量低。

[0150] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

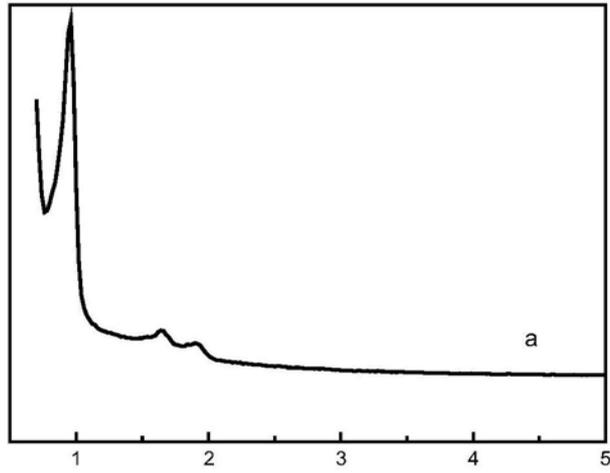


图1

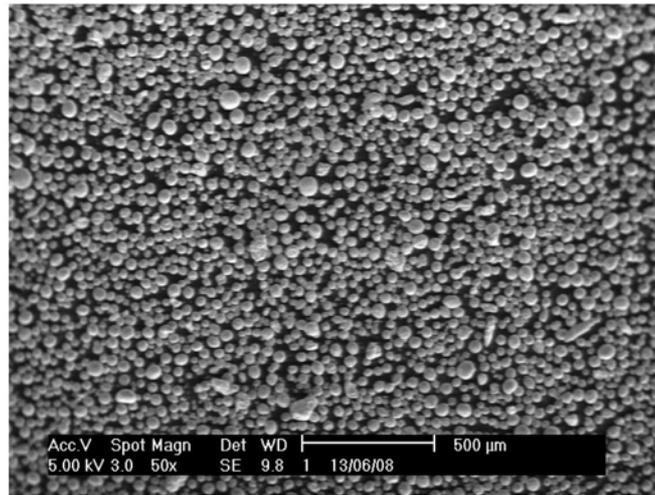


图2

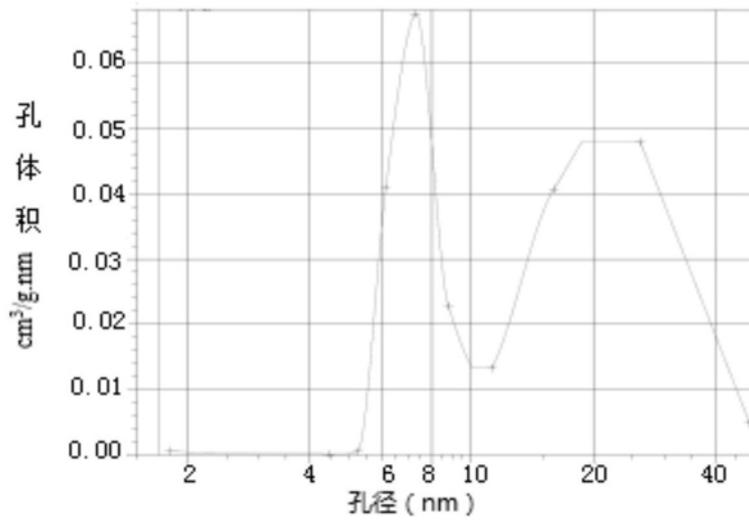


图3

d(0.1): 23.679 um                      d(0.5): 47.525 um                      d(0.9): 93.023 um

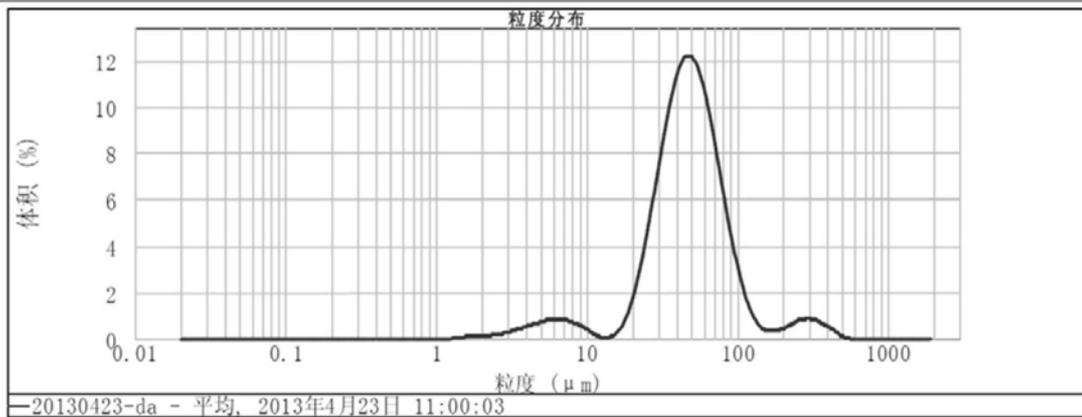


图4