丙烷和丁烷气固相催化脱氢制烯烃

李春义*, 王国玮*

中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 青岛 266580

*通讯作者, E-mail: chyli@upc.edu.cn; wangguowei@upc.edu.cn

收稿日期: 2017-10-04; 接受日期: 2017-12-29; 网络版发表日期: 2018-02-27

国家自然科学基金(编号: U1362201, 21606257)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 18CX02016A)资助项目

摘要 催化脱氢是将低碳烷烃转化为同碳数单烯烃和氢气的有效途径。本文介绍了国内外近年来丙烷、丁烷气固相催化脱氢制烯烃在反应机理、催化剂和反应器等方面的研究进展。催化脱氢制烯烃是转化率受热力学平衡限制的较强的吸热反应, 反应和产物的分离都需要消耗大量的能量, 优化操作条件, 在保证脱氢选择性和装置长周期安全稳定运行的前提下, 尽可能提高烷烃的单程转化率, 是降低整个过程能耗的关键。在烷烃脱氢反应过程中, 一个烷烃分子相邻两个C上的两个H原子同时吸附在同一个活性位上, 活性位将两者拉近并相互吸引形成H₂, 是导致C-H键断裂和烯烃形成的决定性因素, 形成的烯烃直接进入气相。催化剂方面, 负载型Pt和CrO_x催化剂已得到广泛应用, 本文介绍了其制备方法、活性组分的存在形态、载体和助剂、催化剂的失活与再生、以及使用中需要注意的问题; 此外, 还讨论了新近报道的负载型Ni、NiSn和Sn催化剂, Ga₂O₃/ZnO、ZnO/Nb₂O₅、其他混合和/或复合氧化物催化剂, 以及金属硫化物催化剂的性能特点。反应器方面, 固定床、移动床和循环流化床均有应用, 其中循环流化床可实现连续反应再生、高温再生剂可高效为吸热的脱氢反应供热, 是最适合烷烃脱氢的反应器。以“环保型金属氧化物催化剂+并流循环流化床反应器”为核心的ADHO烷烃脱氢技术, 有望为企业提供一种新的高效、低耗的技术选择。

关键词 丙烷, 丁烷, 催化脱氢, 机理, 催化剂, 反应器

1 前言

烷烃脱氢技术开发初期主要被用于正丁烷脱氢生产1-丁烯、顺反2-丁烯和1,3-丁二烯, 以及长直链烷烃的脱氢。目前则主要用于丙烷脱氢生产丙烯和异丁烷脱氢生产异丁烯。烷烃脱氢在生成烯烃的同时, 还生成附加值比烯烃高的氢气。

工业应用的烷烃脱氢过程利用的都是气固相催化作用, 即烷烃气体在固体催化剂的作用下发生脱氢反

应转化成烯烃和氢气, 使用的催化剂只有两种: 负载型CrO_x催化剂和负载型Pt催化剂。应用的反应器为固定床、移动床和循环流化床。

早在1933年, Frey和Huppke就发现了CrO_x的催化脱氢作用^[1]。此后不久, 诞生了多种以CrO_x/Al₂O₃为催化剂的丁烷脱氢工艺。丁烷脱氢的最初目的是生产丁烯, 然后在磷酸的催化作用下二聚生产辛烯, 进而生产航空汽油。后来, 又开发了正丁烷脱氢直接生产丁二烯以及正丁烷脱氢与正丁烯催化氧化脱氢相结合来

引用格式: Li C, Wang G. Gas-solid catalytic dehydrogenation of propane and butanes to olefins. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 342–361, doi: 10.1360/N032017-00155

生产丁二烯的工艺. Lummus公司的CatofinTM和Linde公司的LindeTM固定床丙烷、异丁烷脱氢技术, 以及俄罗斯的FBD-4循环流化床异丁烷脱氢技术均使用CrO_x/Al₂O₃为催化剂.

Pt的催化脱氢作用发现得比CrO_x早. 1911年Zelinsky发现Pt可催化环烷烃脱氢转化成芳烃, 1919年Tausz等又发现Pt可以催化烷烃脱氢转化成烯烃^[2]. 1966年Bloch^[3]申请了关于C10~C18烷烃脱氢制单烯烃的专利, UOP公司在此基础上先后开发了长直链烷烃脱氢生产长直链烯烃的PacolTM技术和移动床丙烷、异丁烷脱氢OleflexTM技术. Phillip公司的STARTM固定床脱氢技术采用的也是Pt催化剂.

烷烃除了通过气固相催化脱氢转化成烯烃外, 还可以通过液相配位催化作用转化成烯烃^[4,5], 亦可以与卤素元素反应转化成烯烃和卤代烃, 卤代烃再脱除卤素元素转化成烯烃^[6]. 此外, 烷烃也可以通过氧化脱氢转化成烯烃. 理论上, 烷烃催化氧化脱氢具有反应放热、转化率不受热力学平衡限制和催化剂不容易结焦失活等优势, 但大量的研究表明, 烷烃氧化脱氢的转化率不高, 烯烃的选择性低, 催化剂同样存在结焦失活现象^[7]. 转化率、选择性不高的根本原因是氧比烷烃更容易在催化剂的活性位上吸附, 气相的烷烃与吸附的氧反应生成的主要是CO、CO₂和H₂O.

本文主要讨论了近年来丙烷、丁烷气固相催化脱氢在反应机理、催化剂和反应器方面的研究进展.

2 烷烃催化脱氢反应

2.1 烷烃脱氢反应的转化率与能耗

烷烃脱氢反应:

是摩尔数增大的可逆吸热反应, 反应热约为120 kJ/mol.

烷烃脱氢的平衡转化率随温度的升高而升高, 反应温度低, 单程转化率会受到热力学平衡的限制; 但反应温度也不宜太高, 对于丙烷、丁烷脱氢, 最好不要超过630℃, 否则裂化反应会明显降低烯烃的选择性. 实际上, 反应温度过高, 脱氢反应虽不会受到热力学平衡的限制, 但温度越高越不利于烷烃在催化剂上的吸附, 导致单程通过烯烃的收率不是随温度的升高

而单调递增, 如丙烷脱氢, 温度超过630℃, 丙烯的单程收率可能反而会下降.

烷烃脱氢的平衡转化率随压力的升高呈指数下降, 脱氢反应要想单程转化率高, 必须尽可能在低的压力下进行, 并且最好不要临氢操作. 从安全的角度考虑, 反应最好不要在负压下进行, 负压操作虽然单程转化率高, 但装置一旦泄露, 吸入空气, 则会造成巨大的安全风险. 因而, 脱氢反应器的操作压力一般略高于常压, 并保证气压机入口为正压. 也可以在反应器中引入稀释剂来降低烃分压, 但这会增加能耗, 经济上未必合理.

烷烃脱氢的平衡转化率, 总体上随着碳数的升高而升高, 正丁烷则是个例外, 其平衡转化率与同条件下丙烷的几乎相同. 乙烷催化脱氢的平衡转化率在常压、700℃时只有40%左右, 在常压、600℃时低于20%, 而在该条件下丙烷的平衡转化率则约为50%. 乙烷在600℃、接近常压的条件下脱氢, 平衡转化率低, 乙烷和乙烯又需要深冷分离, 因而乙烷按照催化脱氢的技术路线制乙烯, 能耗高, 没有竞争力^[8]. 戊烷、己烷等可以催化脱氢制烯烃, 但这些单烯烃的化工利用价值不高, 即使有少量需求, 也可以从催化裂化汽油或石脑油蒸气裂解产物中分离获得. 因而, 目前除了长直链烷烃脱氢生产长直链单烯烃外, 应用催化脱氢制烯烃路线的, 基本上就是丙烷脱氢制丙烯和异丁烷脱氢制异丁烯. 随着国内国VI汽油标准的实施, 烷基化的加工能力大幅度增长, 未来不仅烷基化原料异丁烷会短缺, 1-丁烯、顺反2-丁烯也会资源不足, 届时正丁烷脱氢或许会迎来新的发展.

烷烃脱氢是较强的吸热反应, 丙烷在~600℃脱氢仅反应热就需要吸热约3000 kJ/kg, 常温下液相的丙烷气化需要约300 kJ/kg的热量, 从常温升高到600℃, 又需要1500 kJ/kg左右的热量. 按丙烷单程转化率为40%计算, 丙烷完全转化需要吸收热量约7500 kJ/kg. 除了气化以外, 丙烷升温热、反应热以及散热损失等都需要燃烧燃料来供给, 在丙烷脱氢整个过程中, 燃料消耗占总的燃料与动力消耗成本的40%左右. 主风机与分离系统消耗的能量, 包括冷却、压缩、输送和分离消耗的电、蒸汽、氮气和水的成本占60%左右. 由此可见, 烷烃脱氢是一个高能耗的过程, 并且能耗的高低, 与单程转化率密切相关, 单程转化率高, 在同样的新鲜原料加工量的条件下, 装置的总进料量就小, 总

能耗就低^[8]。

2.2 烷烃C-H键的选择性活化与反应机理

烷烃由非极性的C-C键和C-H键组成, 这些化学键的电子对被强局域化, 通常需要在苛刻的温度条件下才能发生反应^[9]。在苛刻的温度条件下, 由于C-C键的键能(平均347 kJ/mol)比C-H键的键能(平均414 kJ/mol)弱, 更容易发生C-C键的断裂^[10,11]。因而, 要想得到脱氢产物而不是裂解产物, 必须选择性活化C-H键, 使C-H键比C-C键更容易断裂。

值得庆幸的是, 丙烷、丁烷等烷烃受分子结构的影响, H更容易首先与催化剂表面发生吸附作用, 而由于H的空间位阻作用, C不容易直接吸附在催化剂表面。虽然C-H键的键能比C-C键大得多, 但烷烃中H的优先吸附, 为C-H键的选择性活化和C-H的断裂, 创造了便利条件。

关于烷烃脱氢中C-H键的断裂, 文献上^[12]的观点是烷烃的一个C-H键上的H在活性位上发生吸附, 继而C-H键断裂, C直接吸附在活性位上, 然后再发生相邻C的C-H键上的H的吸附和C-H键的断裂, 而后该C也直接吸附在活性位上(图1), 两个C直接吸附形成的键断裂, 得到烯烃, 两个表面的H迁移到一起并脱附形成H₂。这种逐步脱氢, C直接吸附于活性位上然后再脱附的机理, 已被普遍接受^[1,12-15]。

然而, 图1所示的机理却存在一定的问题: (1) 发生C-H键断裂后形成的中间物种是否容易发生C在活性位上的吸附, 如果容易, 说明C与活性位之间的相互作用较强, 在这种情况下, 当相邻的C-H键发生同样的反应后, 就有两个C同时吸附在活性位上, 这样的表面中

间物种是否还能脱附下来形成烯烃, 则较难判断。丙烷脱氢在高空速下反应, 丙烯选择性可以达到90 wt%以上, 焦炭产率极低; 若在低空速下反应, 则焦炭产率显著升高。此外, 如果原料中有烯烃, 焦炭产率也会显著升高, 说明丙烯容易在催化剂上吸附并发生缩合生焦等反应。因而, 烷烃脱氢烯烃的选择性在高空速下可以接近按计量方程计算的理论值, 也许意味着在脱氢过程中根本不存在C直接吸附到表面以及脱附生成烯烃的过程。(2) 该机理将H₂的形成、C-H键的断裂和烯烃的生成完全割裂开来。按照该机理, C-H键断裂生成的两个表面H, 它们是如何迁移到一起形成H₂的? 它们迁移到一起的推动力是什么? H₂的形成是表面吸附的H随机迁移碰撞到一起的吗? 如果是这样, H在表面的吸附作用应该很弱, 如果吸附作用很弱何以导致烷烃C-H键的断裂? 如果H强吸附于表面, 那么其迁移会受到极大的限制, 这样H₂形成的概率应该很低, 表面应该存在大量的吸附H, 而实际反应中H₂的形成似乎并不存在障碍。(3) 该机理发生第一次C-H键的断裂, 生成的H完全可以继续吸附在催化剂表面, 那么生成的C_nH_{2n+1}是离子还是自由基, 为什么必然发生C与表面的直接吸附而不是直接进入气相? 这些问题表明, 烷烃按这种逐步机理脱氢的可能性很小。

烷烃脱氢, 主要的反应机理也许是两个相邻C的C-H键上的H同时吸附在同一个活性位上(图2), 该活性位将这两个H“拉”到一起, 在活性位与H, 以及H与H相互吸引的共同作用下, 导致C-H键断裂, 形成的烯烃不发生吸附直接进入气相, 而“走到一起”的两个H脱附形成H₂, 并且活性位上尚未脱附的H₂有助于减少脱氢生成的烯烃的吸附, 从而减少烯烃的二次转化,

图1 文献^[12]报道的丙烷脱氢反应机理(网络版彩图)

图 2 丙烷脱氢反应机理(网络版彩图)

提高脱氢的选择性.

这不仅可以解释在适宜的条件下, 丙烷、异丁烷脱氢高选择性转化成丙烯、异丁烯, 还可以解释正丁烷脱氢1-丁烯、顺反2-丁烯以及少量1,3-丁二烯的生成. 正丁烷如果是第一个C和第二个C上的两个H同时吸附在同一个活性位上, 则脱氢生成的是1-丁烯; 如果是第二和第三个C上的两个H同时吸附在同一个活性位上, 则脱氢生成的是顺或反2-丁烯; 如果是第一、二两个C上的两个H同时吸附在一个活性位上, 而第三、四两个C上的两个H同时吸附在相邻的另一个活性位上, 则脱氢生成1,3-丁二烯. 显然, 1,3-丁二烯的生成需要4个H两两吸附在距离适宜的两个活性位上, 且4个C-H键几乎同时断裂, 否则, 如果第一、二或第三、四两个C上的C-H键断裂生成了双键, 而另外两个C-H键没有发生断裂, 那么脱附则生成1-丁烯, 不脱附, 则生成的双键很容易发生C与表面的吸附, 从而引发缩合生焦等副反应. 实际上, 正丁烷脱氢生成的1-丁烯如果第三、四两个C上的两个H同时吸附在一个活性位上并发生C-H键断裂, 也会生成1,3-丁二烯; 但是, 1-丁烯更容易发生双键上的C与表面的直接吸附, 导致其发生裂解、缩聚等反应. 因此, 正丁烷脱氢1,3-丁二烯的收率比生成1-丁烯和顺反2-丁烯低很多, 且焦炭产率比同条件下丙烷、异丁烷的高.

因此, 在烷烃脱氢反应过程中, 表面吸附的两个H相互吸引形成表面吸附的 H_2 , 对于烷烃C-H的断裂和烯烃的形成, 起决定性作用.

此外, 如果烷烃的C在表面上直接吸附, 则有利于邻近H的吸附并发生C-H键的断裂, 生成深度脱氢产物. 选择性活化C-H键, 减少或避免C直接在催化剂表面上吸附以及反应生成烯烃的再吸附, 可以有效提高烷烃脱氢的选择性.

脱氢催化剂最好没有酸性, 否则脱氢选择性会降

低. 催化剂如果存在强B酸位, 则烷烃中的C可以直接与B酸位的 H^+ 作用形成五配位的正碳离子, 在高温条件下发生裂化反应生成甲烷、乙烷等小分子. 催化剂上如果存在L酸位, 则烷烃可以在L酸的作用下解离吸附, 脱除一个 H^- 形成正碳离子. 这种正碳离子的形成, 易于引发裂化、异构化、芳构化、聚合和缩合生焦等反应, 从而影响烷烃脱氢烯烃的选择性. 催化剂上如果存在B酸, 则烯烃更容易在B酸位上形成正碳离子. 因此, 应尽量降低或消除脱氢催化剂的酸性.

3 烷烃脱氢催化剂

工业应用的烷烃脱氢催化剂只有负载型金属Pt催化剂^[16,17]和 CrO_x 催化剂^[18,19], 研究报道也集中在这两方面. 近年来陆续报道了一些其他体系的脱氢催化剂. 为了便于了解不同催化剂的性能特点, 这里将不同体系催化剂的组成、评价方法、转化率和选择性、以及失活原理与再生方法列于表1中. 下文将脱氢催化剂分为负载型金属催化剂、金属氧化物催化剂和金属硫化物催化剂分别介绍和讨论. 但表1列出的催化剂中, 负载型Fe催化剂和 SiO_2 负载的孤立的 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 催化剂的脱氢活性低, 则不再单独详细介绍.

3.1 负载型金属催化剂

3.1.1 Pt催化剂

(1) 制备方法

Pt价格昂贵, 负载量不可能太高. 实验室制备的催化剂, Pt的负载量从百分之零点几到2 wt%; 工业应用的催化剂, 负载量一般在0.3 wt%左右. 制备Pt催化剂的关键在于如何使Pt以原子簇或纳米晶等形态高分散于载体的表面. 在相同的负载量条件下, Pt的分散度越高, 催化剂的脱氢活性越好. 共沉淀或溶胶凝胶法会导

表 1 不同烷烃脱氢催化剂的性能

催化剂	原料与条件	选择性	转化率	特点
PtSn/TS-1 ^[20]	590℃, WHSV 3 h ⁻¹ 进料摩尔比 C ₃ H ₈ /H ₂ / N ₂ =1:1:4	92.5 mol%	53.5 mol%	需预还原; 临氢操作, 失活速率降低; 原料需脱除S、As、Pb等; 结焦失活, Pt烧结失活, 氧氯化再生
PtSn/Al ₂ O ₃ ^[21]	590℃, 0.5 g催化剂, 9 mL/min丙烷	90 mol%	30 mol%	
CrO _x /Al ₂ O ₃ ^[22]	550℃, 500 g催化剂, 500 mL/min丙烷+4500 mL/ min N ₂	80 mol%~88 mol% (6 h)	47 mol%~37 mol% (6 h)	结焦失活、烧结失活, 烧焦再生
NiSn/SiO ₂ ^[11]	600℃, 4 g催化剂, 5 mL/min异丁烷	90.2 mol%	45.6 mol%	需预还原; 结焦失活慢
Sn/SiO ₂ ^[23,24]	600℃, 4 g催化剂, 8 mL/min丙烷	90 wt%	35 wt%	结焦和Sn流失导致失活; 用HMS分子筛作载体可锚定Sn物种
NiS/MgAl ₂ O ₄ ^[25]	560℃, 4 g催化剂, 2 mL/min异丁烷+ 12 mL/min N ₂	80 wt%	64 wt%	结焦、S的流失导致失活; 烧焦再生后预硫化或在原料中引入H ₂ S等含硫化物保持催化剂表面S的平衡
MeS/SiO ₂ ^[26]	560℃, 4 g催化剂, 2 mL/min异丁烷+ 12 mL/min N ₂	79.8 wt%~87.0 wt%	62.8 wt%~71.1 wt%	
ZnO-Ga ₂ O ₃ ^[27]	560℃, 4 g催化剂, 2 mL/min异丁烷+ 12 mL/min N ₂	84.3 wt%	65.4 wt%	结焦失活, 空气烧焦再生
Zn-Nb-O ^[28]	580℃, 2 g催化剂, 10 mL/min丙烷	84 wt%	33 wt%	结焦失活, 烧焦再生; 形成Zn ₃ Nb ₂ O ₈ 导致不可逆失活
Fe/Al ₂ O ₃ ^[29]	560℃, 2 g催化剂, 10 mL/min丙烷	83 wt%	24 wt%	Fe和Fe ²⁺ 为活性组分; 反应前催化剂需长时间还原, 失活快
Fe/P/Al ^[30]	600℃, 0.2 g催化剂, 0.5 mL/min丙烷+ 9.5 mL/min N ₂	>80 mol%	15 mol%	Fe ₃ C为活性组分, 需长时间还原活化; 引入P催化剂失活慢, P物种对提高催化剂的稳定性发挥了重要作用
Ni ₂ P/SiO ₂ ^[31]	460℃, 0.5 g催化剂, <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ / H ₂ 摩尔比为1:1	96 mol%	>6 mol%	催化剂需在700℃用H ₂ 预处理; 可连续反应4 h催化剂活性不下降
孤立金属离子催化剂FeII/ SiO ₂ ^[32]	650℃, 0.5 g催化剂, 1.65 mL/min丙烷+ 53.35 mL/min N ₂	>99 mol%	4.9 mol%	催化剂需在650℃用H ₂ 预处理; 可连续反应18 h催化剂活性不下降
孤立金属离子催化剂CoII/ SiO ₂ ^[33]	550℃/650℃, 1 g催化剂, 1.65 mL/min丙烷+ 53.35 mL/min N ₂	>90 mol% (550℃) 86 mol%~95 mol% (650℃)	4 mol%~10 mol% (550℃) 60 mol%~35 mol% (650℃)	低温可连续反应24 h催化剂活性不下降, 高温催化剂快速失活
孤立金属离子催化剂ZnII/ SiO ₂ ^[34]	550℃, 1 g催化剂, 1.65 mL/min丙烷+ 53.35 mL/min N ₂	>95 mol%	5 mol%~20 mol%	失活快
M/Zn _{1-x} MnyAl ₂ O ₄ ^[35] (M=Cs、K、Cu、Na、 Mg、Ca、Zr)	550℃, 5 g催化剂, 19 mL/min异丁烷	92.5 mol%	48.9 mol%	需要预还原

致多数Pt被包埋在载体的体相中, 不能发挥催化作用。离子交换法是将载体置于Pt等金属的前身物溶液中, 比较实用的还是离子交换法和浸渍法^[36]。中, 利用金属前身物与载体表面的羟基相互作用, 使金

属均匀分散于载体表面的催化剂制备方法. 采用这种方法, 可以将Pt负载到 SiO_2 、 Al_2O_3 等载体上.

浸渍法制备单Pt催化剂, 是将Pt的前身物 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 H_2PtCl_6 或 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等溶于水或有机溶剂, 采用初湿浸渍法浸渍到 Al_2O_3 、镁铝尖晶石和锌铝尖晶石等载体上, 然后再烘干、焙烧和还原. 工业应用中均为Pt/Sn催化剂, 可以顺序浸渍或共浸渍. 浸渍法制备催化剂, 金属颗粒的大小和组成, 与金属前驱体、载体的性质以及具体的制备条件有关.

制备Pt/Sn催化剂也可利用Pt催化Sn的金属有机化合物的分解使Sn锚定在Pt颗粒的表面^[37], 从而制备出高分散的PtSn催化剂. 但这种方法过于复杂, 可能仅局限于实验室研究.

(2) Pt的形态与脱氢性能

Pt催化剂的活性组分是金属Pt的原子簇或纳米晶^[38]. 新制备的催化剂, Pt以氧化物的形式存在; 烧焦再生后的催化剂, 部分Pt也以氧化物的形式存在. 氧化态的Pt, 可能是+2价的, 也可能是+4价的. 氧化态的Pt在140℃即可被 H_2 还原成金属Pt.

负载型Pt脱氢催化剂, Pt的负载量低, 因而负载量不会影响其分散度. Pt的颗粒粒径一般需要在10 nm以下, 这种尺度的Pt颗粒基本上无孔. 采用浸渍或离子交换制备的催化剂, Pt镶嵌在载体的表面, 因此, 在相同负载量的情况下, Pt颗粒越小, 分散度越高.

Pt的分散度受多种因素影响. 不同性质的载体与金属Pt的相互作用有差异, 从而影响Pt的分散度. 大比表面的 Al_2O_3 之所以成为工业用Pt催化剂的常用载体, 除了 Al_2O_3 具有高的热稳定性及机械强度外, 与其他载体材料相比, 其表面具有较多的L酸性位和羟基基团, 与Pt的相互作用强, 因而有利于Pt的高分散^[39,40]. Pt的前身物不同, 制备的催化剂Pt颗粒的大小不同^[41], 如用 H_2PtCl_6 制备的催化剂, Pt的分散度比较高. 添加助剂可有效提高Pt的分散度. 例如, Pt/SBA-15催化剂中Pt的平均颗粒尺寸约为21 nm, 引入Sn后, 可降至10 nm左右^[42]. 在Pt催化剂中引入Zn、Ga、In、Ge等金属, 也具有类似的作用^[43-46]. 高温焙烧、长时间还原均会导致Pt的烧结, 降低其分散度^[47-49].

只有表面的Pt原子才具有催化脱氢活性, Pt颗粒体相中的Pt原子不能发挥催化作用. 同为表面的Pt原子, 处于面、棱和角处的原子的配位不饱和度不同, 其催化性能可能也有差别. 随着Pt分散度的增大, 处于

表面上的面、棱和角的原子数增多, 脱氢反应速率几乎与Pt的分散度呈直线关系(图3)^[38,50].

(3) 载体与助剂

1) 载体

载体对于Pt催化剂的性能起重要作用, 主要有以下几方面: 分散Pt、减缓Pt的烧结、容纳焦炭、保证催化剂具有较高的机械强度和足够长的寿命.

对载体的具体要求, 主要有以下4个方面. ① 较大的比表面积, 便于Pt的高分散. 实际上, Pt的负载量即使达到1 wt%, 有几个平方米的表面积就足以实现Pt的单原子分散, 更何况Pt是以原子簇或纳米晶的形式分散的^[51]; 但是, 较大的比表面积仍然是必要的, 主要目的是增大Pt颗粒之间的空间距离以减缓Pt的烧结和为反应生成的焦炭提供容纳的空间. 载体较大的比表面积不是催化剂活性的需要, 而是为了提高催化剂的稳定性和再生周期. ② 粗糙的表面和丰富的孔道. 利用粗糙表面与Pt颗粒较强的相互作用和孔道对Pt颗粒的阻隔作用, 来减缓Pt烧结, 丰富的孔道也有利于容纳焦炭. ③ 较高的热和水热稳定性. 脱氢反应温度在600℃左右, 再生温度为600~700℃, 烧焦再生必然有水蒸气产生, 因而载体必须具有良好的热和水热稳定性, 避免载体本身烧结导致催化剂性能下降. ④ 不能有酸性. 在脱氢的高温条件下, 载体微弱的酸性即可催化烷烃直接发生裂解反应. 载体的酸性还可以催化烯烃发生异构、聚合和缩合生焦等反应. 副反应不仅影响烷烃脱氢烯烃的选择性, 增大产物分离的成本, 而且还会缩短催化剂烧焦再生周期. 如果载体本身具有一定的酸性, 则需要添加碱性助剂来中和.

图3 异丁烷在PtSn/ZnAl₂O₄催化剂上的脱氢反应速率与Pt分散度关系^[38,50]

根据以上要求, γ - Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 尖晶石和 ZnAl_2O_4 尖晶石等比较适宜作Pt脱氢催化剂的载体。 γ - Al_2O_3 是最常用的Pt脱氢催化剂的载体,但其酸性需要添加K(一般0.1 wt%左右)等碱性助剂中和^[52-54]。按计量比制备的 MgAl_2O_4 尖晶石,表面积都比较小^[55-57],一般只有40 m²/g左右。先制备出MgO过量的 MgAl_2O_4 尖晶石,然后用稀酸溶掉过量的MgO,这样比表面积可高达200 m²/g以上。 ZnAl_2O_4 尖晶石的比表面积也较小,一般在40 m²/g以下^[55],并且浸渍Sn后比表面积还会进一步减小^[50]。不过,也有制备的 ZnAl_2O_4 比表面积达到110 m²/g左右的报道^[54]。

选择 MgAl_2O_4 尖晶石作载体,可先制备镁铝水滑石,浸渍的Pt处于这种层状材料的层间。高温焙烧,层状结构坍塌, Al_2O_3 和MgO形成尖晶石^[58,59]。这样制备的催化剂有以下优势:表面积可达150~200 m²/g,有利于Pt的高分散;金属与载体间作用力强,焙烧后金属分散在坍塌的水滑石骨架的层间空隙中,有利于延缓Pt的烧结;载体表面呈碱性,有利于减少芳构化和缩合反应,脱氢选择性提高,烧焦再生周期延长。

此外,将 SiO_2 ^[37]、 TiO_2 ^[60]、活性炭^[61]、金属磷酸盐氮氧化物^[62]和 Ga_2O_3 ^[63]作为Pt脱氢催化剂载体,存在着活性、稳定性、可再生性或成本等不同的问题。

2) 助剂Sn

关于Pt脱氢催化剂的助剂,除了用 γ - Al_2O_3 等酸性载体时需添加碱性助剂中和其酸性外,添加Sn、Zn、Ce、Ti、Ga和Re等,可提高Pt催化剂的活性、选择性和Pt的抗烧焦性能^[51]。这里主要介绍应用最多的助剂Sn的作用。

单Pt催化剂的主要问题在于Pt颗粒容易烧结和催化剂结焦失活快,引入Sn,可同时解决这两方面的问题。助剂Sn的作用,可以概括为以下5点。① 将Pt颗粒分隔,提高Pt的分散度,从而提高了催化剂的脱氢活性;② Sn围绕在Pt颗粒的周边并与部分Pt原子形成合金,PtSn合金“篱笆”可在一定程度上阻碍Pt的烧结,提高催化剂稳定性;③ Sn不利于烯烃的吸附,但不影响烷烃的吸附^[7],减少了烯烃的二次反应,提高了烯烃的选择性,降低了焦炭产率;④ Sn促进了Pt颗粒上焦炭前身物向载体的迁移,从而延缓了催化剂结焦失活;⑤ 载体上孤立的Sn,在催化剂再生过程中可诱导Pt重新分散。

Pt催化剂中引入Sn、Pt的d轨道电子与Sn的p轨道

电子杂化成键,形成合金,依Pt/Sn比的不同,可形成 Pt_3Sn 、 PtSn 、 Pt_2Sn_3 、 PtSn_2 和 PtSn_4 等不同的合金^[21,54,64]。但无论Pt/Sn比是多少,Pt都不会全部以PtSn合金(此处泛指Pt与Sn形成的合金,并不是特指摩尔比为1:1的合金,下同)的形式存在。PtSn合金本身没有脱氢活性或活性很低^[37,54,65],PtSn合金与非合金的Pt之比必须保持相对较低的水平。因而,Sn的负载量不宜太高。有报道认为,Sn/Pt摩尔比以0.4~1为宜,能起到提高Pt分散度的作用即可^[50,55,58,65],否则催化剂的活性反而会下降。

引入的Sn将Pt隔离成原子簇甚至是孤立的Pt原子,有利于C-H键的选择性活化。脱氢过程中生焦和裂解反应可能是表面多个Pt原子共同作用的结果,而脱氢反应是在单个Pt原子上进行的,部分Pt原子被Sn孤立,对提高脱氢选择性发挥了重要作用^[13]。

Pt对烯烃的吸附作用比烷烃强,因而烷烃脱氢生成的烯烃吸附后容易发生裂解、异构、聚合和缩合等副反应,影响脱氢的选择性。吸附热测定结果表明,引入Sn后,Pt催化剂对丙烯、丁烯等的吸附热下降了1/3左右^[48,55],Pt与烯烃的相互作用明显减弱,这有利于烷烃脱氢生成的烯烃进入气相。引入Sn之所以不利于烯烃的吸附,与Sn的部分电子迁移到了Pt上形成富电子的Pt有关。富电子的Pt电子云密度提高,而烯烃双键的电子云密度也较高,两者之间的排斥作用增强^[21,55]。这不仅有利于提高烯烃的选择性,而且还减少了焦炭的生成。同理,Sn还促进了在Pt上形成的焦炭前身物向载体上迁移^[45,54,66,67],减缓了催化剂的结焦失活,延长了催化剂的烧焦再生周期。

Sn对催化剂再生Pt的重新分散发挥了一定的作用。在催化剂载体上,存在一定量孤立的Sn原子,这些Sn原子在催化剂烧焦再生过程中,为Pt的重新分散提供了核,诱导Pt重新分散^[67]。

(4) 失活与再生

Pt催化剂的失活包括中毒、结焦和烧结失活。Pt催化剂对S、As和Pb等毒物非常敏感,极少量的毒物就可导致催化剂完全失活,因而脱氢原料必须深度净化。净化后的原料再进行脱氢,催化剂的失活就是由结焦和Pt烧结导致的^[36]。结焦,空气烧焦即可再生;烧结,需要采取措施使Pt重新分散。

1) 结焦失活与再生

影响烷烃脱氢Pt催化剂结焦的因素主要有Pt颗粒

的大小、助剂、载体和反应条件. 对于单Pt催化剂, Pt的颗粒越小, 结焦失活就越快^[15]. 引入适当的助剂可以减缓催化剂的结焦失活. 例如, 引入适量的Sn、In和Ga等来提高Pt的电子云密度, 减少烯烃的吸附和焦炭前身物从Pt颗粒上向载体上的迁移, 可以减少焦炭的生成和减缓结焦失活^[60]. 如果采用 γ - Al_2O_3 、分子筛等酸性载体, 则必须采用碱金属或碱土金属元素对酸性进行中和, 否则酸性载体对生焦的贡献可能比Pt的贡献还要大^[21]. 此外, 反应条件对焦炭的生成影响非常大. 反应温度低, 生焦就很少, 温度越高, 焦炭的生成速率就越快; 脱氢形成的焦炭是烷烃脱氢生成的烯烃进一步转化的产物, 低空速, 生焦量就大, 高空速, 焦炭产率就低^[68]; 临氢反应, 氢分压越高, 越不利于烯烃的吸附, 焦炭产率越低, 催化剂结焦失活速率越慢^[69].

生焦导致催化剂失活, 并非是Pt颗粒完全被焦炭所覆盖, 焦炭将载体的孔道堵塞, 使烷烃不能接触到Pt, 同样不能发生脱氢反应.

结焦失活, 空气烧焦就可使催化剂再生. 同为焦炭, 在Pt颗粒上的与在载体上的性质不同, Pt颗粒上的为无定形炭, 而载体上的是石墨化的炭^[21], 并且焦炭在高温条件下形成的时间越长, 石墨化程度越高. 性质不同的焦炭, 空气烧焦的条件也不同. Pt颗粒上的焦炭在低于600℃的条件下即可被烧除, 这其中有Pt可以催化焦炭燃烧的因素; 而载体上的石墨化的焦炭, 往往需要在700℃左右才能被空气氧化, 并且石墨化程度越高, 需要的烧焦温度就越高, 完全烧除需要的时间也越长.

2) Pt的烧焦与再分散

烷烃脱氢Pt催化剂的烧焦, 主要是脱氢活性组分Pt的烧焦. 如果新制备的催化剂进行脱氢反应失活后, 仅仅是空气烧焦再生, 就会观察到烷烃的转化率随再生次数的增加而下降, 其根本原因就在于Pt的烧焦^[53,67,70]. Pt的烧焦主要发生在反应阶段, 研究发现, Pt颗粒越小, 转化率随反应时间下降得越快, 主要原因并不是颗粒越小生焦越快, Pt颗粒越小, 越容易烧焦才是主因^[15]. 此外, 烧焦再生对于Pt的重新分散也具有一定的作用, 但不能重新分散PtSn合金, 并且再生温度太高, 还会导致PtSn合金的烧焦.

比表面积大、表面粗糙度高、与Pt相互作用强的载体, 如 γ - Al_2O_3 , 对减缓Pt的烧焦具有一定的作用^[67]. 将Pt负载在镁铝水滑石上, 然后再焙烧使水滑石层状结构崩塌, 这样制备的催化剂Pt的抗烧焦能力也比较

强. 在Pt催化剂中引入Sn等助剂, 可以有效延缓Pt的烧焦, 但助剂不能避免烧焦^[53,67]. 原料中如果含S, 则S会加快Pt的烧焦^[56].

使Pt重新分散的最有效方法是卤化^[71,72], 在催化剂再生时引入卤素元素, 最好是氯, 即所谓的氧氯化再生, 烧焦的同时, 分散Pt. 氯不仅可以使大的Pt颗粒重新分散, 还可以使烧焦的PtSn合金重新分散. 氧氯化再生会导致烟气中含氯, 工业生产装置必须对烟气进行脱氯后才能排放.

3.1.2 Ni催化剂

(1) Ni催化剂

Ni对许多反应都具有催化活性, 如CO的水汽变换^[73,74]、甲烷^[75,76]和乙醇^[77,78]的蒸汽重整等. 20世纪80~90年代, 研究人员对包括Ni在内的气相过渡金属离子催化低碳烷烃的转化机理进行了探索, 其中Georgiadis等^[10]和Jacobson等^[79]指出, Ni离子易于插入烷烃分子中最弱的C-C键间, 引发C-C键断裂的裂解反应.

对于气固相催化脱氢, 单独以Ni为活性组分的负载型催化剂的烷烃脱氢性能同样不理想. Ni负载量在1 wt%以下, 有一定的脱氢活性, 脱氢的选择性能达到70 wt%左右, 但转化率在10 wt%以下, 脱氢活性低; 增加Ni负载量, 烷烃转化率升高, 裂解反应加剧, Ni负载量超过5 wt%, 转化率接近100%, 但产物主要是 H_2 、 CH_4 和焦炭.

Ni负载量增大, 易形成较大的金属晶粒, 这些晶粒具有较高的催化烷烃深度脱氢和裂解活性^[80]. 要想改善Ni催化剂的脱氢性能, 必须使其高分散. 低负载量, Ni的分散度高, 但活性低^[25]. 能否借鉴Pt催化剂引入Sn等助剂的方法, 也引入助剂来分散Ni? Wang等^[11]将Sn引入Ni/SiO₂中, 催化剂的脱氢性能发生了天翻地覆的变化.

(2) Ni/Sn催化剂

在Ni负载量为8 wt%的Ni/SiO₂催化剂中, 按Ni/Sn摩尔比为1:1引入Sn, 同样在600℃反应, 异丁烷的转化率由引入Sn前的几乎100 wt%降到了45.6 wt%, 而异丁烯的选择性则由几乎为零升至90.2 wt%^[11,81]. 保持Ni/Sn比不变, Ni含量从2 wt%升高到20 wt%, 异丁烷的转化率在Ni含量为8 wt%左右达到最大, 此后随Ni含量的升高有所降低, 异丁烯的选择性始终在90 wt%左右. 高负载量催化剂脱氢活性下降, 与催化剂的表面积减

小有关。

与Pt/Sn催化剂一样, Ni/Sn比对催化剂脱氢性能影响也非常大。Ni含量同为8 wt%, 当Ni/Sn摩尔比为2时, 异丁烯的收率仅有3.5%, 产物仍然以H₂、CH₄和焦炭为主。随着Ni/Sn比逐渐降低, 异丁烯的收率和选择性升高, 在Ni/Sn摩尔比为1时, 异丁烯选择性达到最大。进一步降低Ni/Sn比, 异丁烯选择性下降。

Ni/Sn/SiO₂催化剂的结焦失活速率慢, 在非临氢条件下, 异丁烷脱氢连续反应168 h (7 d), 转化率仍然在45 wt%以上, 异丁烯选择性稳定在90 wt%左右, 丙烷脱氢连续反应同样长的时间, 转化率仍然在30 wt%以上, 丙烯选择性也稳定在90 wt%左右。

Sn改变了Ni/SiO₂催化剂的脱氢性能, 主要原因有两方面: ① Ni_{2.67}Sn₂合金的形成, 避免了对烯烃具有强吸附和转化作用的大Ni晶粒的形成, 同样是8 wt% Ni负载量, 引入Sn后Ni的平均颗粒尺寸由77 nm降到了16 nm。② 与Pt/Sn催化剂类似, Sn的部分电子向Ni迁移形成富电子的Ni, 对脱氢生成的烯烃的吸附不利, 因而脱氢的选择性得到大幅度提高。异丁烯的吸附热测定结果表明, 引入Sn后, 其吸附热由-74 kJ/mol减小到-50 kJ/mol^[82], 对烯烃的吸附强度明显下降。也正是由于Ni/Sn催化剂对烯烃的吸附作用减弱, 使得烯烃吸附并形成焦炭前身物的概率降低, 因而焦炭产率低, 催化剂结焦失活慢。

催化剂烧焦再生后, 活性和选择性可以完全恢复, 但烧焦再生周期会逐渐缩短, 主要原因可能有以下两方面: ① SiO₂载体的热稳定性不好, 抗烧结能力较差; ② Ni和Sn与SiO₂载体的相互作用弱, 反应过程中存在流失现象。如果选择热和水热稳定性都很好的Al₂O₃为载体, Ni容易与Al₂O₃反应生成NiAl₂O₄尖晶石, 导致催化剂永久性失活。寻找与Ni不发生固相反应、具有良好的热和水热稳定性、且能够与Ni和Sn牢固结合的载体, 是解决Ni/Sn催化剂稳定性的关键。

3.1.3 Sn/SiO₂催化剂

Sn作为改善Pt催化剂性能的助剂, 为人们所熟知。Sn对Pt、Ni催化剂脱氢性能的改善, 是几何效应和电子效应共同作用的结果。然而, Sn不仅可以作为助剂, 其本身也可以催化烷烃的脱氢反应^[23,83,84]。

同条件下Sn/SiO₂、CrO_x/Al₂O₃和Pt/Sn/Al₂O₃催化剂的脱氢性能对比如图4所示。就初始反应结果而言,

图4 Sn/SiO₂、CrO_x/Al₂O₃和Pt/Sn/Al₂O₃催化剂的脱氢性能对比

CrO_x/Al₂O₃催化剂的丙烷转化率最高, Sn/SiO₂次之, Pt/Sn/Al₂O₃最低; 丙烯的选择性则是Pt/Sn/Al₂O₃最高, 而Sn/SiO₂次之; 3种催化剂的丙烯收率接近。反应10 h后, CrO_x/Al₂O₃和Pt/Sn/Al₂O₃催化剂的丙烷转化率明显下降, 而Sn/SiO₂催化剂没有明显变化。3种催化剂的丙烯选择性均随时间变化不大。

Sn负载量是影响Sn/SiO₂催化剂烷烃脱氢性能的关键因素。随着Sn含量增加, 丙烷转化率先升高后降低, 在负载量为5 wt%时达到最大, 为38 wt%。当Sn含量由2 wt%升高至30 wt%, 丙烯选择性基本不变, 维持在86 wt%上下。此外, Sn的颗粒尺寸随着Sn含量的增加逐渐增大, 尤其在低含量时增加得更快。无论是否经过预还原, 反应之后, Sn物种均已被还原为金属Sn, 即脱氢反应过程中金属Sn在发挥着脱氢作用。

金属Sn的熔点仅为230℃, 在脱氢反应和再生温度下Sn均处于熔融状态, 因而, 催化剂的稳定性值得关注。新鲜催化剂, 丙烷连续反应70 h, 转化率一直在35 wt%左右, 丙烯选择性约为89 wt%; 继续进行反应, 丙烷转化率开始下降, 其主要原因是结焦。催化剂经烧焦再生后, 活性和选择性基本可以恢复到新鲜剂的水平, 但连续反应52 h后转化率就开始下降。这与SiO₂载体的热稳定性不好, 再生后表面积下降导致容炭能力下降有关。对再生剂进一步分析表明, Sn还存在明显的烧结和流失现象。解决Sn的烧结、流失, 以及为之

匹配热稳定高的载体,以解决催化剂的稳定性问题,是Sn催化剂能否走向应用的关键。

HMS是一种全硅中孔分子筛,壁厚为2.0~3.0 nm,具有良好的热稳定性。Wang等^[24,85]尝试在合成HMS的过程中引入Sn,以实现Sn的锚定。结果表明,催化剂的活性、稳定性得到明显改善,虽然Sn的流失速率约为采用普通SiO₂载体的1/10,但仍然高达每小时流失万分之一左右,催化剂的寿命问题依然没有得到彻底解决。

3.2 金属氧化物催化剂

3.2.1 CrO_x催化剂

(1) CrO_x用作催化剂需要注意的问题

Cr的氧化物有CrO、Cr₂O₃、CrO₂和CrO₃, CrO和CrO₂不稳定,生成后很快转化成Cr₂O₃和CrO₃^[86]。Cr₂O₃和CrO₃这两种Cr的主要氧化物性质差别非常大。从颜色上看, CrO₃是暗红色固体,而Cr₂O₃为暗绿色固体。CrO₃的熔点很低,仅196℃,在催化脱氢再生条件下生成的该化合物,在脱氢反应条件下只要没有被还原,就仍然处于熔融状态; Cr₂O₃的熔点则非常高,在2400℃以上。CrO₃溶于水,具有致癌作用,且容易被生物体吸收^[87];而Cr₂O₃不溶于水,有毒,但毒性比CrO₃小得多^[88]。

在高温条件下, Cr₂O₃可以被氧化成CrO₃,温度越高越容易,且Cr⁶⁺的热力学平衡浓度越高^[86]。碱性物质对Cr³⁺的氧化具有催化作用。例如,在有Ca存在的条件下,在400℃ Cr³⁺即可被氧化成Cr⁶⁺,在有Na或K存在的条件下,反应温度甚至可低至200℃^[87]。

使用Cr系催化剂,尤其是在催化剂中有可能存在CrO₃的情况下,必须做好以下4方面的工作:① 做好防护工作,避免对人体健康造成危害;② 废弃的催化剂必须认真处理,避免危害环境,尤其是含+6价Cr的催化剂,一旦泄露,对环境会造成巨大的危害;③ CrO₃的熔点低,在脱氢反应和催化剂烧焦再生条件下,均处于熔融状态,反应器的设计、制造和使用,必须充分考虑CrO₃可能对设备造成的破坏,确保装置的安全运行;④ 与Cr系催化剂接触过的废水,有可能含有Cr⁶⁺,也必须妥善处理。

(2) CrO_x/Al₂O₃催化剂的制备方法

CrO_x/Al₂O₃脱氢催化剂已得到广泛应用,可采用浸渍法、溶胶凝胶法、共沉淀法和取向附生法等方法

制备。

浸渍法是最简单的制备CrO_x/Al₂O₃催化剂的方法。将Cr盐溶解到适量的水等溶剂中,然后将该溶液浸渍到预先成型的氧化铝载体上,一般采用初湿浸渍的方法浸渍,然后经烘干、焙烧,使Cr盐分解成氧化物,其中Cr有+6价的,也有+3价的。如果要添加碱金属离子,如K,可以在溶液中添加K₂CrO₄。如果生产固定床用的催化剂,则需要根据固定床反应器的使用要求预先制备适宜形状(如球形、圆柱形等)和粒度的氧化铝载体;如果制备流化床用的催化剂,则需要采用喷雾造粒等技术制备平均粒径为几十微米、强度满足使用要求的氧化铝微球。

生产固定床用的催化剂,也可以将原料直接混合好,然后采用挤条等成形手段制备所需粒度和形状的催化剂。生产流化床用的催化剂可以先将拟薄水铝石用酸成胶,再加入Cr盐等原料(溶胶凝胶法),打浆后喷雾造粒。

实验室也可以采用共沉淀法制备CrO_x/Al₂O₃催化剂。将硝酸铝和硝酸铬等Cr盐和Al盐溶于水,滴加氨水等沉淀剂,形成Al(OH)₃和Cr(OH)₃沉淀,然后进行过滤、干燥和焙烧。如果要引入K等,则需要在焙烧后的催化剂上再浸渍,然后再烘干、焙烧,过程比较繁琐。

取向附生法制备CrO_x/Al₂O₃催化剂,是让Cr盐(如Cr(acac)₃)的蒸气在Al₂O₃上分解,使Cr均匀分散到Al₂O₃表面上^[89]。然而,采用这种方法制备的催化剂的性能与浸渍法制备的催化剂相比没有明显差异,且需要用到挥发性的Cr盐,成本较高。

也可以先制备Cr的金属有机骨架材料,然后将氧化铝的前身物填充到该骨架材料的孔道中,再烧除有机骨架,制备出中孔CrO_x/Al₂O₃催化剂。这种方法制备催化剂的成本非常高。

CrO_x/Al₂O₃催化剂比较容易制备,制备方法对催化剂的性能影响较小,宜采用简单廉价的方法。

(3) Cr负载量、存在状态与催化剂的脱氢性能

1) Cr的负载量

CrO_x脱氢催化剂,按Cr的负载量可分为3类:低于5Cr/nm²(每平方纳米的Cr原子数)为低负载量催化剂,5~11Cr/nm²为中等负载量,11Cr/nm²以上为高负载量^[90]。如果催化剂载体的比表面积按100 m²/g计算,低、中和高负载量分别大致对应3 wt%、3 wt%~6 wt%和6 wt%以上的Cr。

$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的烷烃脱氢活性, 在负载量低时催化剂的初始活性随Cr负载量的增大几乎呈直线上升^[91]; 超过一定的量, 活性反而下降. 对于此转折点, 不同的报道有不同的数值: 10 wt% (以Cr计, 下同)^[92]或16 wt%^[89]. 这可能是催化剂制备方法、评价条件不同造成的.

烷烃在 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢, 转化率除了受 CrO_x 负载量影响外, 油气在催化剂床层的停留时间影响也非常大. Cavani等^[92]研究表明, 异丁烷脱氢油气的平均停留时间为0.3 s时, 即使Cr的负载量达到了10 wt%, 异丁烯的收率也远低于反应温度、压力条件下的热力学平衡值, 油气的平均停留时间为1.35 s时, 负载量在5 wt%左右时异丁烯的收率就已经接近热力学平衡值. 尽管如此, Cr的负载量也不宜太低, 因为: ① 负载量太低, 虽然活性能满足要求, 但选择性可能不好, 因为载体的表面没有被 CrO_x 完全覆盖, Al_2O_3 可以催化烃类发生裂化、异构和生焦等副反应, 降低脱氢的选择性; ② 在长期反应再生过程中, 部分 CrO_x 会迁移到 Al_2O_3 体相中形成固溶体. 从催化剂的脱氢选择性和稳定性的角度考虑, Cr的负载量可以适当高一些. 正是由于这些原因, 工业用的催化剂Cr负载量一般较高, 约为13 wt%.

2) Cr在催化剂上的存在状态

Cr物种的存在状态与载体氧化还原条件有关. 在 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, CrO_x 与 Al_2O_3 表面的羟基相互作用较强, 在空气中焙烧后的催化剂Cr主要以单铬酸盐、二聚、三聚和多聚铬酸盐的形式存在, 高负载量才出现 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体^[93], 价态有+6、+5和+3价, 脱氢反应后只能检测到+3价的Cr, 但很难被还原成+2价^[94]. 将 CrO_x 负载到 SiO_2 、SBA-15上, CrO_x 与这些载体相互作用弱, 容易形成 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体, Cr在脱氢反应过程中还可以被还原到+2价^[94,95].

经空气焙烧后的 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中Cr的存在状态与负载量密切相关. Cr含量在1 wt%以下, 主要为+6价的铬酸盐, 以单铬酸盐为主, 含有痕量的+5价Cr. 含量在1 wt%~7 wt%, Cr为单层分散, 以单铬酸盐和聚铬酸盐(二聚、三聚等)的形式存在, 主要为+6价, 有痕量的+3和+5价Cr. $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ 比随着Cr含量的升高而下降, 聚铬酸盐/单铬酸盐之比随着Cr含量的升高而升高, 表面起到将氧化铬锚定在表面上的活性羟基减少. 聚铬

酸盐与表面的作用较弱, 很容易用冷水冲洗掉. Cr^{3+} 物种要么孤立地存在于载体的表面, 要么以很小颗粒的无定形氧化物簇的形式存在^[91]. Cr含量高于7 wt%, 超过了单层分散, Cr以铬酸盐、聚铬酸盐和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的形式存在^[90], 以+3价Cr为主, +6的非常少, 仍然有痕量的+5价Cr. Cr^{3+} 有孤立的 Cr^{3+} 、 Cr^{3+} 簇和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体.

3) 脱氢活性物种

关于脱氢活性物种, 是 Cr^{2+} 还是 Cr^{3+} , 一度存在争论^[96,97]. 负载在 Al_2O_3 上的Cr很难被还原成+2价, 而负载在 SiO_2 上的Cr, 虽然可以被还原成+2价, 但是其脱氢选择性很低^[94]. 催化剂上 Cr^{3+} 的量与脱氢活性密切相关, 可以明确, CrO_x 催化剂的脱氢活性物种为 Cr^{3+} . 新制备或再生后的 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 Cr^{6+} 、 Cr^{5+} 并不具有脱氢活性, 在反应初期被还原成 Cr^{3+} 活性物种. Cr^{5+} 不容易被氢气还原, 但容易被烷烃还原^[97].

在脱氢反应条件下, Cr^{3+} 有4种类型: 由 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ 还原而来的 Cr^{3+} 、在催化剂表面稳定存在的孤立的 Cr^{3+} 、无定形的 Cr^{3+} 簇和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体. 对这些 Cr^{3+} 物种脱氢活性的认识, 有多种观点^[92,93,95,98-100], 但依笔者之见, 除了迁移到载体体相和处于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体体相的 Cr^{3+} 外, 催化剂表面上的配位不饱和的 Cr^{3+} , 可能都具有脱氢活性.

4) 脱氢选择性

丙烷、丁烷在 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢, 与Pt催化剂一样, 也会生成甲烷、乙烷和乙烯等比原料小的分子, 以及包括焦炭在内的比原料大的大分子. 这些副产物的生成与热反应、催化剂的酸性和脱氢作用都有关.

热反应导致的脱氢选择性下降, 可以选择在较低的反应温度下反应, 尽量避免将原料预热到发生热反应的温度来减小其影响. 在催化剂中添加碱性助剂, 降低催化剂的酸性, 可减少固体酸催化的裂化、异构、聚合和缩合等副反应. 脱氢导致的副反应, 主要是脱氢生成的烯烃发生进一步转化导致的^[101], 除优化催化剂的组成来提高脱氢的选择性外, 适当提高反应器内气体的线速度是提高脱氢烯烃选择性的有效手段. 提高反应器内气体的线速度, 不仅可以减少催化剂的脱氢作用导致的副反应, 还可以有效减少热反应和催化剂的酸性导致的副反应.

在反应器内催化剂装量不变的情况下, 反应器内

气体的线速度升高, 空速越大, 烷烃脱氢的选择性升高但转化率下降. 具体的操作条件需要根据整个过程的经济性进行优化确定.

(4) 载体与助剂

1) 载体

CrO_x 催化剂载体的作用与 Pt 催化剂相同, 对载体性质的具体要求, 二者有一定的差别. CrO_x 的负载量高, 同样要求高分散度, 载体必须具有大的比表面积, 最好在 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 以分散 Cr , 减少 Cr_2O_3 晶体的形成; Pt 的负载量很低, 载体比表面积太大也没有必要. 载体不能在高温条件下与 CrO_x 发生反应, 或者能够在避免两者发生反应的条件下操作, 以免影响催化剂的活性和稳定性; Pt 与常用的载体基本不存在这方面的问题, 也就没有这方面的要求.

CrO_x 催化剂的载体, 除 Al_2O_3 外, 文献中还有大量的以 MgO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 La_2O_3 等简单氧化物^[102~107]为载体和以 Silicalite-2、SBA-15、MCM-41 等纯硅分子筛^[93,108]为载体的报道. MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 和 La_2O_3 这些载体, 比表面积均比较小, 催化剂的活性不高. SiO_2 和 Silicalite-2、SBA-15、MCM-41 这些纯硅载体, 热稳定性均较差, 催化剂难以经受长期反应再生的考验. 综合来看, Al_2O_3 是比较理想的 CrO_x 脱氢催化剂的载体.

Al_2O_3 的表面积大, 热稳定性好, CrO_x 与 Al_2O_3 表面的相互作用较强, 不仅有利于其分散, 还可减缓其烧结. Al_2O_3 作为载体的主要问题有两方面: (1) Al_2O_3 的酸性可催化裂化、异构化、聚合和缩合生焦等反应, 降低了烯烃的选择性, 并导致催化剂结焦失活; (2) 在 650°C 以上再生, Cr 会镶嵌到氧化铝的骨架中, CrO_x 与 Al_2O_3 形成不具有脱氢活性的固溶体, 致使催化剂永久性失活. Al_2O_3 的酸性, 可以在催化剂中添加 K 等碱性助剂来中和. 至于高温条件下 Cr 向 Al_2O_3 体相迁移和发生固相反应的问题, 可以选择在 650°C 以下再生来减缓催化剂的永久性失活.

2) 助剂

在 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加助剂, 主要解决了 Al_2O_3 载体的酸性对脱氢选择性影响的问题. 添加碱金属离子, 尤其是较大的碱金属离子, 如 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 等, 可降低 Al_2O_3 表面的酸性, 改善催化剂的脱氢选择性. 此外, 少量的这些碱金属离子, 在催化剂再生时可促进 Cr^{6+} 的生成, 提高了 Cr 的分散度, 从而增加了在反应过

程中 Cr^{3+} 活性位的数量, 提高了催化剂的脱氢活性.

目前, 用的最多的碱金属离子是 K^+ . $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的性能与 Cr 和 K 的负载量有关, Cr 负载量低, K 的负载量也必须低, 否则催化剂的活性会下降. 例如, Cr 的负载量为 $8 \text{ wt}\%$ 时, 添加 $0.8 \text{ wt}\%$ 的 K_2O 其脱氢活性升高; 而 Cr 负载量为 $5 \text{ wt}\%$ 时, 添加同样多的 K_2O 其脱氢活性下降. 一般情况下, 即使 Cr 的负载量很高, K^+ 负载量也最好不要超过 $1 \text{ wt}\%$.

在催化剂中引入少量的 Ca^{2+} , 同样可以改善催化剂的性能^[109]. Ca^{2+} 改善催化剂性能的原理与碱金属离子相同. Ca^{2+} 的添加量同样不能太多, 否则会生成活性低的铬酸盐, 导致催化剂活性下降.

(5) 失活与再生

1) 不可逆失活

$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱氢催化剂的不可逆失活, 包括载体的烧结、脱氢活性组分烧结和脱氢活性组分与载体形成致密的固溶体.

在脱氢反应和烧焦再生循环中, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积随着运行时间的延长、反应温度的提高和催化剂反应再生次数的增加而降低, 即催化剂的载体会逐渐被烧结, 导致催化剂不可逆失活.

不仅载体存在烧结现象, 活性组分也同样存在烧结现象. 随着反应再生循环次数的增多, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体的量会增加, 意味着 Cr 的分散度下降, 具有活性的表面 Cr^{3+} 的量减少, 也就是活性组分烧结^[110]. 虽然催化剂烧焦再生还可以使部分 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体被氧化成高价态而重新分散, 但难以改变催化剂随使用时间的延长而活性组分烧结越来越严重这种趋势.

此外, 随着反应再生循环次数的增多, 再生后催化剂表面 Cr^{6+} 的量会减少, 催化剂的可还原度下降, 部分 Cr^{6+} 被不可逆还原到了低价态. 造成这种现象的主要原因是 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 所带的电荷数相同, 具有相近的离子半径, 部分 Cr^{3+} 镶嵌到了 Al_2O_3 晶格中, 形成固溶体, 导致催化剂不可逆失活^[94,111].

2) 可逆失活与再生

烷烃在 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢转化率会因催化剂结焦而不断下降. 结焦主要发生在反应的初始阶段, 此后催化剂上的焦炭量增加的很少, 但催化剂的活性却一直在下降.

结焦失活的催化剂可以通过空气烧焦再生, 但每次烧焦再生只能恢复催化剂的大部分活性, 无法使活

性全部得到恢复. 造成这种现象的主要原因不是焦炭不能全部被烧除, 而是载体和活性组分的烧结, 以及活性组分与载体形成没有脱氢活性的固溶体. 为了减缓烧焦再生导致的永久性失活, 再生温度一般不要超过650℃.

$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂目前在采用固定床和流化床反应器的工业装置上均有应用.

用于固定床反应器, 脱氢反应和催化剂烧焦再生间歇进行, 一般是脱氢反应、吹扫、空气烧焦、吹扫、还原、再进行脱氢反应这样往复循环. 采用绝热操作, 催化剂再生周期很短, 往往反应十几分钟就需要进行再生, 因为需要在再生过程中提高催化剂的温度^[112]. 如果采用顶烧炉技术, 反应器接近等温操作, 则可以反应几个小时再进行再生.

用于循环流化床反应器, 则反应和催化剂再生可连续高效进行, 高温再生剂进入反应器, 可直接为反应提供热量. 高温再生剂在进入反应器之前, 必须进行预还原. 用 H_2 、 CH_4 进行预还原, 催化剂的性能没有明显差别^[9]. 实际操作中, 可选择脱氢干气作为预还原的介质.

Cr系催化剂在固定床反应器中使用, 严格控制催化剂再生时的温度, 催化剂的寿命一般为1~2年, 选择性只有在其生命的末期才会下降. 如果在流化床反应器中使用, 由于催化剂机械强度和输送条件方面的问题, 由磨损造成的剂耗一般较高, 在4 kg_{催化剂}/t_{原料}以上. 如果再生温度控制在650℃以上, 催化剂永久性失活会加剧, 还必须定期卸剂.

3.2.2 其他金属氧化物催化剂

(1) $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 催化剂

ZnO 具有一定的脱氢及芳构化活性, 常添加在ZSM-5等分子筛中用于烃的芳构化. Ga_2O_3 可用于低碳烷烃的氧化脱氢, 但烯烃的选择性并不理想. 将 ZnO 与 Ga_2O_3 两种氧化物粉末机械混合, 即使仅有少量的 Ga_2O_3 , also具有良好的烷烃脱氢活性和选择性^[27,113]. 可以肯定, ZnO 与 Ga_2O_3 混合物的界面对于烷烃的脱氢发挥了重要作用. 然而, 采用共沉淀等使两者混合更均匀、接触更充分的方法制备的混合氧化物催化剂, 脱氢性能很差. 这种机械混合后的 $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 具有良好脱氢性能, 而采用其他方法制备出的同样组成的催化剂脱氢性能很差, 其原因有待深入研究.

(2) $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂

$\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂具有良好的烷烃脱氢活性和选择性^[28]. 催化剂的脱氢活性与高温焙烧过程中生成的 ZnNb_2O_6 密切相关. 在反应过程中催化剂会结焦失活, 空气烧焦即可再生. 在反应再生过程中, ZnO 与 Nb_2O_5 反应生成 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, 导致催化剂不可逆失活.

(3) 多种混合和/或复合金属氧化物催化剂

中国石油大学(华东)开发的环保型非贵金属烷烃脱氢催化剂, 由多种氧化物的混合氧化物和/或复合氧化物构成, 该催化剂包含4种组分^[114]: A组分为Ti、Nb、Ta、Mo、W、Re、In或Ga元素中的一种或几种的氧化物; B组分为 MgO 、 P_2O_5 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 SiO_2 中的一种或几种; C组分为Zn、Cd和Sn中的一种或几种的氧化物; D组分为碱金属氧化物或碱土金属氧化物中的一种或几种的混合物. 该催化剂的脱氢活性、选择性和稳定性好, 环境友好, 可用于固定床、移动床和流化床反应器. 在正常的脱氢反应再生条件下, 该催化剂仅存在结焦失活现象, 空气烧焦即可再生, 且再生剂在进行反应前不需要预还原. 目前, 该催化剂已经成功完成了中试和工业试验评价.

安东尼萨米·塞尔瓦纳坦等^[35]申请了类似的专利, 提出将碱金属、碱土金属、Ga、Ge、Sn、Cu、Zr、Co和W中的一种或几种氧化物负载在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 载体上, 焙烧后的催化剂, 进行反应前需要进行 H_2 预还原. 报道称该催化剂具有良好的脱氢活性、选择性和稳定性.

3.3 金属硫化物催化剂

多种金属硫化物均具有良好的烷烃脱氢活性^[26,115], 其中除加氢常用的活性组分Mo、Ni、W、Co等的硫化物外, 加氢催化剂不用或很少用的Ag、Zr、Cu、Mn、Zn和Sn等的硫化物, 脱氢活性也很高.

金属硫化物含量是影响烷烃脱氢反应性能的主要因素. 以NiS催化剂为例, 对不同NiO含量的NiO/ SiO_2 催化剂硫化后进行评价, 异丁烷的转化率随着负载量的增加而增加, NiO含量为0.5 wt%时, 异丁烷的转化率即可达到54.3 wt%, NiO含量为17 wt%时, 转化率接近75 wt%. 催化剂的稳定性也与负载量有关, 含量低, 稳定性差. 这主要是因为反应过程中存在S的流失现象, 负载量高, 一方面是表面的活性位多, 另一方面是表面以 H_2S 流失的S, 可以由金属硫化物体相中迁移到

表面的S来补充,使得催化剂失活速率减小.

催化剂S流失导致的失活,可以在原料中加入 H_2S 或其他硫化物,使反应过程中催化剂表面保持S的平衡,也可以在催化剂烧焦再生后,对催化剂用 H_2S 等硫化物进行硫化处理.

金属硫化物催化剂也可以用于循环流化床反应器,不过,催化剂烧焦再生后,再生剂循环回反应器之前最好进行预硫化^[116-118].

4 烷烃脱氢反应器

烷烃脱氢,是固定床、移动床和循环流化床这三种气固相催化反应器在工业生产中都有应用.几种典型的工艺技术和所能达到的技术指标文献中已有详细报道^[1,7,9,69,119-121].本文主要从反应器的角度做简单的介绍和讨论.

4.1 固定床

采用固定床反应器的典型技术包括ABB Lummus公司的CatofinTM、Linde公司的LindeTM和Phillip公司的STARTM.前两个技术用的是 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,STARTM技术用的是 $\text{PtSn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 催化剂.

CatofinTM技术为了减小反应器的压降,采用浅催化剂床层;为了提高烷烃的单程转化率,反应在负压下进行,一般绝压在0.05 MPa;为了减少副产物,反应器入口温度在590℃左右,原料预热到约600℃,原料中添加硫化物钝化炉管以减少预热过程中的副反应.该技术脱氢反应所需要吸收的热量由催化剂再生烧焦、再生过程中用高温空气加热催化剂床层和在反应过程中将原料预热到高温来提供,并通过再生时调整空气的温度来控制催化剂床层进料前的温度和脱氢反应时原料的预热温度来控制反应温度.为了减少热反应,原料的预热温度不能太高,当提高原料预热温度来维持反应温度导致脱氢选择性下降到不可接受的程度时,就必须进行催化剂再生.由此可见,再生的目的,不仅是为了烧焦,更重要的是给催化剂床层加热.也正是这方面的原因,该技术一个反应器的一个反应再生周期只有20多分钟.为保证整个脱氢过程连续进行,一般需要5个反应器,每个反应器的一个反应再生周期包括脱氢反应、蒸汽吹扫、通入经加热炉加热到高温的空气烧焦并加热床层、用蒸汽喷射泵抽空反应器脱氧

和用干气还原5个步骤,并且总是有两个反应器在同时进行脱氢反应,两个反应器同时再生.

CatofinTM技术在负压下进行脱氢反应,烷烃的单程转化率比在正压下反应的高,但对从反应器到气压机入口的密封要求也高,要避免内漏吸入空气带来的安全风险.此外,多个反应器频繁进行反应、吹扫、再生、抽空和还原切换,对高温切换阀的可靠性要求非常高.

LindeTM技术同样用的是 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和固定床反应器,但与CatofinTM的固定床反应器不同,该技术的固定床采用的是顶烧炉供热的多管式反应器,反应管内装有催化剂,反应管置于加热炉内,由加热炉燃烧燃料为反应供热.反应器在脱氢反应过程中接近等温操作,连续反应6 h左右进行催化剂烧焦再生,一个反应再生周期为9 h. LindeTM技术反应在正压下进行,避免了CatofinTM技术负压操作带来的安全隐患. LindeTM技术一般采用3台反应器,其中两台反应,一台再生,保证连续生产.

STARTM技术与LindeTM技术的反应器类似,采用的也是顶烧炉供热的多管式反应器,但催化剂用的是 $\text{PtSn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.该技术也是在正压下操作,但采用了水蒸气稀释来降低烃分压,以提高单程转化率.水蒸气的另一个作用是减缓结焦失活,将烧焦再生周期由分钟级延长到小时级.该技术的一个反应再生周期是8 h,其中反应7 h,再生1 h.为保证整个脱氢过程连续,一般采用8台反应器,其中7台反应,1台再生.

4.2 移动床

采用移动床反应器的脱氢技术只有UOP的OleflexTM.该技术采用 $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,脱氢反应和催化剂再生可以连续进行.

OleflexTM技术采用3段或4段径向流动绝热反应器串联,每段反应器配1台加热炉为其进料加热,反应所需要的热量完全依靠加热进料来提供.采用3段绝热反应器,进料的温度比采用4段绝热的要高一些.为了减少进料预热过程中的副反应,需要在原料中加入一定量的硫化物.

移动床从传质、传热和流体的流动、以及流体与催化剂的接触等方面,与固定床反应器没有本质的差别;与固定床的不同之处在于,催化剂在反应器与再

生器间缓慢移动, 从而实现连续反应和催化剂的再生。

OleflexTM技术受催化剂移动速度的限制, 催化剂的再生周期必须足够长, 为了保证催化剂的反应再生周期达到2~7 d, 反应需要在临氢条件下进行; 临氢反应降低了烷烃的单程转化率, 在新鲜原料处理量相同的情况下, 单程转化率降低, 则总进料量增加, 加工每吨新鲜原料的能耗增大。Pt催化剂对S、As和Pb等敏感, 原料必须进行净化处理。Pt催化剂在反应过程中不仅容易结焦失活, 还会烧结, 因而催化剂需要氧化氯化再生, 烧除焦炭的同时, 使Pt重新分散。催化剂回反应器之前, 需要还原。再生烟气中含氯, 需要处理后才能排放。

4.3 循环流化床

烷烃的催化脱氢是较强的吸热反应, 催化剂结焦失活快。而循环流化床反应器可实现反应与催化剂烧焦再生连续高效进行, 高温再生剂进入反应器, 直接为反应供热, 传热效率高。因此, 循环流化床是理想的烷烃脱氢反应器。

Pt催化剂不能用于循环流化床, 主要原因是循环流化床反应器催化剂存在明显的磨损现象, 需要不断补充新鲜剂以维持系统的藏量。如果采用价格昂贵的Pt催化剂, 则会导致加工每吨原料的催化剂成本太高, 使脱氢过程没有经济效益可言。

单纯从CrO_x/Al₂O₃催化剂的使用成本看, 用于循环流化床反应器还是没有问题的, 俄罗斯FBD-4TM技术用的就是这种催化剂。FBD-4TM技术的循环流化床反应器类似于IV型催化裂化, 反应器与再生器的结构相近, 两个“U”形管将反应器和再生器连接在一起。再生剂从再生器下部进入再生“U”形管, 到达“U”形管的底部后, 由输送介质(一般为N₂或原料等还原性气体)输送到反应器催化剂床层上部喷出, 沉降下来进入催化剂床层。待生剂从反应器下部进入待生“U”形管, 到达“U”形管底部后由输送介质(一般为空气)输送到再生器催化剂床层上部。由此实现脱氢反应与催化剂再生连续进行, 高温再生剂直接为吸热的脱氢反应高效供热。由于脱氢反应焦炭产率低, 仅烧焦不能维持不高于650℃的再生温度, 因而再生器必须补燃。

FBD-4TM技术的循环流化床反应器结构形式古老, 虽不理想, 但仍可使用。影响FBD-4TM技术应用的主要问题有: 反应器结焦、反应器衬里损坏、反应器内旋

分器的焊缝开裂、油气水洗产生的污水以及废催化剂难以处理等。这些问题都或多或少与催化剂中的Cr⁶⁺有关。催化剂烧焦再生会生成CrO₃, 进入反应器后仍然处于熔融状态, 如果没有被及时还原, 附着到沉降器或沉降器内构件的表面, 则会形成结焦的中心, 如果此处是滞流区, 则焦炭会逐渐生长导致装置结焦, 尤其是原料中含有正丁烯或正丁烷时, 容易生成不稳定的二烯烃, 导致装置结焦速率加快。CrO₃若渗透进入衬里或焊缝的缝隙, 烃类扩散进去脱氢并形成焦炭, 焦炭的生长会导致衬里脱落或焊缝开裂。CrO₃易溶于水, 若进入污水, 因其剧毒, 导致污水难以处理; 废催化剂含CrO₃, 废催化剂难处理。

循环流化床是理想的烷烃脱氢反应器, 需匹配合适的催化剂, 才能更好地发挥作用。能用于循环流化床反应器的催化剂, 必须满足活性高、选择性好、性能稳定、机械强度高、无毒和使用成本可以承受这些要求。

中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室开发的烷烃脱氢ADHO技术, 反应再生系统示意图如图5所示, 采用的是环保型催化剂^[114]+并流循环流化床反应器^[122,123]。所开发的新型流化床反应器中低温原料与从再生器经再生斜管进入反应器的高温再生剂并流向上流动, 与FBD-4TM技术相比, 具有以下优势: (1) 不需要专门的提升介质, 降低了装置的负荷和能耗; (2) 催化剂床层内的气相返混程度降低, 减少了烯烃的二次转

图5 ADHO反应再生系统示意图

化,提高了脱氢的选择性;(3)床层内的温度分布均匀,避免了局部高温导致的热反应,改善了脱氢选择性;(4)可以采用水蒸气对待生剂进行汽提,不仅减少了 N_2 的消耗,促进了烯烃等的脱附,而且水蒸气在进气压机之前就冷凝成了水,降低了气压机和后续系统的负荷,降低了干气中的 N_2 含量,提高了干气的热值,降低了能耗。

ADHO技术可用于丙烷、异丁烷和正丁烷的单独脱氢和混合脱氢,原料不必进行预处理;催化剂只需烧焦再生,再生剂经气提后直接进入反应器;脱氢反应焦炭产率低,再生器需要补燃;烷烃的转化率和烯烃选择性可在较宽范围内调节,在高空速下操作,丙烷、异丁烷脱氢丙烯、异丁烯选择性可达到90 wt%以上,在正压、低空速下操作,丙烷、异丁烷脱氢的单程转化率仍然可达40 wt%和50 wt%以上,丙烯、异丁烯的选择性仍然不低于80 wt%。该技术已成功完成了10000吨/年的工业试验,正在开展技术推广工作。

5 结论

烷烃催化脱氢制烯烃是转化率受热力学平衡限制的较强的吸热反应,原料的气化、升温、反应和产物的冷却、压缩及分离都需要消耗大量的能量。优化装置的结构和操作条件,尽可能在正压、非临氢和少用氮气的条件下反应。在保证脱氢选择性可接受的前提下尽可能提高烷烃的单程转化率,是降低整个过程能耗、改善经济性的关键。

烷烃脱氢 H_2 的形成是烷烃C-H键的断裂生成烯烃

的决定性因素。同一个活性位吸附烷烃两个相邻C上的H并将两者“拉”到一起,在活性位与H、以及H与H相互吸引的共同作用下,导致C-H键断裂形成烯烃。烯烃不发生吸附直接进入气相,且活性位上尚未脱附的 H_2 有助于减少脱氢生成的烯烃的吸附,从而减少了烯烃的二次转化,提高了脱氢的选择性。

负载型Pt和 CrO_x 催化剂具有良好的烷烃脱氢活性和选择性,得到了广泛应用。Pt催化剂价格昂贵,容易中毒、结焦和烧结失活,原料需要净化,催化剂需要氧氯化再生。 CrO_x 催化剂中的 Cr^{6+} 毒性大,在催化剂的生产、使用以及废催化剂的处理等环节,必须采取有效措施避免对人体及环境造成危害;用在循环流化床反应器中,必须考虑解决该催化剂对反应器衬里和内构件可能带来的破坏以及油气洗涤产生的含 Cr^{6+} 废水的处理问题。近年来出现的负载型NiSn和Sn催化剂、环保型金属混合和/或复合氧化物催化剂,以及金属硫化物催化剂,随着研究的深入和性能的完善,有望推动烷烃脱氢技术的发展。

烷烃脱氢是较强的吸热反应,且催化剂易结焦失活,就脱氢反应器而言,相较于固定床和移动床反应器,循环流化床可实现连续反应再生、高温再生剂可高效为吸热的脱氢反应供热,是较理想的脱氢反应器。以“环保型金属氧化物催化剂+并流循环流化床反应器”为核心的ADHO烷烃脱氢技术,适用于丙烷、异丁烷和正丁烷的单独脱氢,也适用于这些烷烃的混合脱氢。该技术已经完成工业化试验,有望为企业提供一种新的高效、低耗的脱氢技术选择。

致谢 对中国石油天然气集团公司多年来对本实验室相关研究工作的支持,对本实验室参与烷烃脱氢工作的教师和同学,表示诚挚的谢意。

参考文献

- 1 Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. *Chem Rev*, 2014, 114: 10613–10653
- 2 Oblad AG, Marschner RF, Heard L. *J Am Chem Soc*, 1940, 62: 2066–2069
- 3 Bloch HS. Catalytic dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons at high space velocity. US Patent, 3448165, 1969-06-03
- 4 Crabtree RH, Mihelcic JM, Quirk JM. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 7738–7740
- 5 Crabtree RH, Mellea MF, Mihelcic JM, Quirk JM. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 107–113
- 6 Raley JH, Mullineaux RD, Bittner CW. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 3174–3178
- 7 Bhasin MM, McCain JH, Vora BV, Imai T, Pujadó PR. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 221: 397–419
- 8 李春义, 王国玮. 石化技术与应用, 2017, 35: 1–5
- 9 James OO, Mandal S, Alele N, Chowdhury B, Maity S. *Fuel Process Technol*, 2016, 149: 239–255

- 10 Georgiadis R, Fisher ER, Armentrout PB. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4251–4262
- 11 Wang G, Wang H, Zhang H, Zhu Q, Li C, Shan H. *ChemCatChem*, 2016, 8: 3137–3145
- 12 Hauser AW, Gomes J, Bajdich M, Head-Gordon M, Bell AT. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20727–20734
- 13 Biloen P, Dautzenberg FM, Sachtler WMH. *J Catal*, 1977, 50: 77–86
- 14 Vajda S, Pellin MJ, Greeley JP, Marshall CL, Curtiss LA, Ballentine GA, Elam JW, Catillon-Mucherie S, Redfern PC, Mehmood F, Zapol P. *Nat Mater*, 2009, 8: 213–216
- 15 Zhu J, Yang ML, Yu Y, Zhu YA, Sui ZJ, Zhou XG, Holmen A, Chen D. *ACS Catal*, 2015, 5: 6310–6319
- 16 刘杰, 刘昌呈, 马爱增, 荣峻峰, 达志坚. 石油学报(石油加工), 2015, 31: 1218–1231
- 17 刘丽花, 房德仁, 刘波, 秦玉武, 薛建成, 任万忠. 工业催化, 2012, 20: 9–14
- 18 谭晓林, 马波, 张喜文, 张海娟, 李江红. 化工进展, 2010, 29: 51–57
- 19 冯静, 张明森, 柯丽, 杨元一. 工业催化, 2011, 19: 8–14
- 20 Li J, Li J, Zhao Z, Fan X, Liu J, Wei Y, Duan A, Xie Z, Liu Q. *J Catal*, 2017, 352: 361–370
- 21 Iglesias-Juez A, Beale AM, Maaijen K, Weng TC, Glatzel P, Weckhuysen BM. *J Catal*, 2010, 276: 268–279
- 22 Sattler JJHB, González-Jiménez ID, Mens AM, Arias M, Visser T, Weckhuysen BM. *Chem Commun*, 2013, 49: 1518–1520
- 23 Wang G, Zhang H, Wang H, Zhu Q, Li C, Shan H. *J Catal*, 2016, 344: 606–608
- 24 Wang G, Zhang H, Zhu Q, Zhu X, Li X, Wang H, Li C, Shan H. *J Catal*, 2017, 351: 90–94
- 25 Wang G, Meng Z, Liu J, Li C, Shan H. *ACS Catal*, 2013, 3: 2992–3001
- 26 Wang G, Li C, Shan H. *ACS Catal*, 2014, 4: 1139–1143
- 27 Wang G, Li C, Shan H. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3128–3136
- 28 Sun Y, Gao C, Tao L, Wang G, Han D, Li C, Shan H. *Catal Commun*, 2014, 50: 73–77
- 29 Sun Y, Wu Y, Tao L, Shan H, Wang G, Li C. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 397: 120–126
- 30 Tan S, Hu B, Kim WG, Pang SH, Moore JS, Liu Y, Dixit RS, Pendergast JG, Sholl DS, Nair S, Jones CW. *ACS Catal*, 2016, 6: 5673–5683
- 31 Xu Y, Wang X, Lv R. *Reac Kinet Mech Cat*, 2014, 113: 393–406
- 32 Hu B, Schweitzer NM, Zhang G, Kraft SJ, Childers DJ, Lanci MP, Miller JT, Hock AS. *ACS Catal*, 2015, 5: 3494–3503
- 33 Hu B, “Bean” Getsoian A, Schweitzer NM, Das U, Kim HS, Niklas J, Poluektov O, Curtiss LA, Stair PC, Miller JT, Hock AS. *J Catal*, 2015, 322: 24–37
- 34 Schweitzer NM, Hu B, Das U, Kim H, Greeley J, Curtiss LA, Stair PC, Miller JT, Hock AS. *ACS Catal*, 2014, 4: 1091–1098
- 35 安东尼萨米·塞尔瓦纳坦, 钱德拉·拉哈·苏布哈希. 可用于烷烃脱氢的锌的和/或锰的铝酸盐催化剂. 中国专利, ZL103998126A, 2014-08-20
- 36 李春义, 王国玮. 石化技术与应用, 2017, 35: 87–92
- 37 Humblot F, Candy JP, Le Peltier F, Didillon B, Basset JM. *J Catal*, 1998, 179: 459–468
- 38 李春义, 王国玮. 石化技术与应用, 2017, 35: 171–176
- 39 Mironenko RM, Belskaya OB, Talsi VP, Gulyaeva TI, Kazakov MO, Nizovskii AI, Kalinkin AV, Bukhtiyarov VI, Lavrenov AV, Likholobov VA. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 469: 472–482
- 40 Xue E, Seshan K, Ross J. *Appl Catal B-Environ*, 1996, 11: 65–79
- 41 Wang Y, Tao Z, Wu B, Xu J, Huo C, Li K, Chen H, Yang Y, Li Y. *J Catal*, 2015, 322: 1–13
- 42 Santhosh Kumar M, Chen D, Holmen A, Walmsley JC. *Catal Today*, 2009, 142: 17–23
- 43 Silvestre-Albero J, Serrano-Ruiz JC, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 292: 244–251
- 44 Jablonski EL, Castro AA, Scelza OA, de Miguel SR. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 183: 189–198
- 45 Sun P, Siddiqi G, Vining WC, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2011, 282: 165–174
- 46 Ballarín AD, Zgolicz P, Vilella IMJ, de Miguel SR, Castro AA, Scelza OA. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 381: 83–91
- 47 van den Brink RW, Krzan M, Feijen-Jeurissen MMR, Louw R, Mulder P. *Appl Catal B-Environ*, 2000, 24: 255–264
- 48 Cortright RD, Hill JM, Dumesic JA. *Catal Today*, 2000, 55: 213–223
- 49 Hill JM, Cortright RD, Dumesic JA. *Appl Catal A-Gen*, 1998, 168: 9–21
- 50 Aguilar-Ríos G, Valenzuela M, Salas P, Armendáriz H, Bosch P, Del Toro G, Silva R, Bertín V, Castillo S, Ramírez-Solís A, Schifter I. *Appl Catal A-Gen*, 1995, 127: 65–75

- 51 李春义, 王国玮. 石化技术与应用, 2017, 35: 253–259
- 52 Lobera MP, Téllez C, Herguido J, Menéndez M. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 349: 156–164
- 53 Sault AG, Martino A, Kawola JS, Boespflug E. *J Catal*, 2000, 191: 474–479
- 54 Vu BK, Song MB, Ahn IY, Suh YW, Suh DJ, Kim WI, Koh HL, Choi YG, Shin EW. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 400: 25–33
- 55 Bocanegra SA, Guerrero-Ruiz A, de Miguel SR, Scelza OA. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 277: 11–22
- 56 Rennard R. *J Catal*, 1986, 98: 235–244
- 57 Bocanegra SA, Ballarini AD, Scelza OA, de Miguel SR. *Mater Chem Phys*, 2008, 111: 534–541
- 58 Galvita V, Siddiqi G, Sun P, Bell AT. *J Catal*, 2010, 271: 209–219
- 59 Wang N, Qiu J, Wu Z, Wu J, You K, Luo H. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 503: 62–68
- 60 Jiang F, Zeng L, Li S, Liu G, Wang S, Gong J. *ACS Catal*, 2015, 5: 438–447
- 61 Serrano-Ruiz J, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. *J Catal*, 2007, 246: 158–165
- 62 Centeno MA, Grange P. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2431–2438
- 63 Redekop EA, Galvita VV, Poelman H, Bliznuk V, Detavernier C, Marin GB. *ACS Catal*, 2014, 4: 1812–1824
- 64 Humblot F, Lepeltier F, Candy JP, Corker J, Clause O, Bayard F, Basset JM. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 137–146
- 65 Bosch P, Valenzuela MA, Zapata B, Acosta D, Aguilar-Rios G, Maldonado C, Schifter I. *J Mol Catal*, 1994, 93: 67–78
- 66 Zhu H, Anjum DH, Wang Q, Abou-Hamad E, Emsley L, Dong H, Laveille P, Li L, Samal AK, Basset JM. *J Catal*, 2014, 320: 52–62
- 67 Pham HN, Sattler JJHB, Weckhuysen BM, Datye AK. *ACS Catal*, 2016, 6: 2257–2264
- 68 Wu J, Peng Z, Bell AT. *J Catal*, 2014, 311: 161–168
- 69 肖锦堂. 天然气工业, 1994, 14: 64–69
- 70 Siddiqi G, Sun P, Galvita V, Bell AT. *J Catal*, 2010, 274: 200–206
- 71 Morgan K, Goguet A, Hardacre C. *ACS Catal*, 2015, 5: 3430–3445
- 72 Galisteo FC, Mariscal R, Granados ML, Fierro JLG, Daley RA, Anderson JA. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 59: 227–233
- 73 Lin JH, Biswas P, Gulians VV, Misture S. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 387: 87–94
- 74 Xu J, Froment GF. *AIChE J*, 1989, 35: 88–96
- 75 Zeppieri M, Villa PL, Verdone N, Scarsella M, De Filippis P. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 387: 147–154
- 76 Rostrup-Nielsen JR. *J Catal*, 1984, 85: 31–43
- 77 Carrera Cerritos R, Fuentes Ramirez R, Aguilera Alvarado AF, Martinez Rosales JM, Viveros Garcia T, Galindo Esquivel IR. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 2576–2584
- 78 Fatsikostas A, Verykios XE. *J Catal*, 2004, 225: 439–452
- 79 Jacobson DB, Freiser BS. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 5197–5206
- 80 Resasco D, Marcus B, Huang C, Durante V. *J Catal*, 1994, 146: 40–55
- 81 王国玮, 李春义. 饱和烷烃脱氢制备单烯烃的催化剂. 中国专利, CN201510766826.3, 2016-02-03
- 82 Zhu Q, Wang G, Liu J, Su L, Li C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 30711–30721
- 83 王国玮, 李春义. 用于烷烃催化脱氢的催化剂及其制备方法和使用方法. 中国专利, CN201610005510.7, 2016-06-01
- 84 王国玮, 李春义, 朱晴晴, 王浩人. 一种用于饱和烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法和应用. 中国专利, CN201610300571.6, 2016-09-07
- 85 王国玮, 李春义, 王浩人, 朱晴晴. 一种用于烷烃催化脱氢的介孔分子筛催化剂及其制备方法和应用. 中国专利, CN201610304692.8, 2016-09-07
- 86 程俊峰, 徐明厚, 曾汉才, 冯荣, 乔喻. 中国电机工程学报, 2002, 22: 135–138
- 87 蒋旭光, 董浩, 吕国均, 池涌, 严建华. 化工进展, 2016, 35: 1–10
- 88 金春华. 印刷技术, 1993: 10
- 89 Hakuli A, Kytöki A, Krause AOI. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 190: 219–232
- 90 Puurunen R, Airaksinen SMK, Krause AOI. *J Catal*, 2003, 213: 281–290
- 91 Weckhuysen BM, Schoonheydt RA. *Catal Today*, 1999, 51: 223–232
- 92 Cavani F, Koutyrev M, Trifirò F, Bartolini A, Ghisletti D, Iezzi R, Santucci A, Del Piero G. *J Catal*, 1996, 158: 236–250
- 93 Kumar MS, Hammer N, Ronning M, Holmen A, Chen D, Walmsley J, Oye G. *J Catal*, 2009, 261: 116–128

- 94 Hakuli A, Harlin ME, Backman LB, Krause AOI. *J Catal*, 1999, 184: 349–356
- 95 Zhang X, Yue Y, Gao Z. *Catal Lett*, 2002, 83: 19–25
- 96 Cherian M, Rao MS, Hirt AM, Wachs IE, Deo G. *J Catal*, 2002, 211: 482–495
- 97 Hakuli A, Kytökiivi A, Krause AOI, Suntola T. *J Catal*, 1996, 161: 393–400
- 98 Airaksinen SMK, Kanervo JM, Krause AOI. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 136: 153–158
- 99 Brückner A, Radnik J, Hoang D-L, Lieske H. *Catal Lett*, 1999, 60: 183–189
- 100 Gaspar AB, Brito JLF, Dieguez LC. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 203: 251–266
- 101 Fridman VZ. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 382: 139–147
- 102 Jibril BY, Elbashir NO, Al-Zahrani SM, Abasaed AE. *Chem Eng Process*, 2005, 44: 835–840
- 103 Grabowski R, Grzybowska B, Słczyński J, Weisło K. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 144: 335–341
- 104 Moriceau P, Grzybowska B, Barbaux Y, Wrobel G, Hecquet G. *Appl Catal A-Gen*, 1998, 168: 269–277
- 105 Moriceau P, Grzybowska B, Gengembre L, Barbaux Y. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 199: 73–82
- 106 Hoang M, Mathews JF, Pratt KC. *React Kinet Catal Lett*, 1997, 61: 21–26
- 107 De Rossi S, Pia Casaletto M, Ferraris G, Cimino A, Minelli G. *Appl Catal A-Gen*, 1998, 167: 257–270
- 108 Yang H, Xu L, Ji D, Wang Q, Lin L. *Reaction Kinetics Catal Lett*, 2002, 76: 151–159
- 109 Neri G, Pistone A, De Rossi S, Rombi E, Milome C, Galvagno S. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 260: 75–86
- 110 Sokolov S, Stoyanova M, Rodemerck U, Linke D, Kondratenko EV. *J Catal*, 2012, 293: 67–75
- 111 Puurunen R, Weckhuysen BM. *J Catal*, 2002, 210: 418–430
- 112 McGregor J, Huang Z, Parrott EPJ, Zeitler JA, Nguyen KL, Rawson JM, Carley A, Hansen TW, Tessonnier JP, Su DS. *J Catal*, 2010, 269: 329–339
- 113 王国玮, 李春义. 一种用于烷烃催化脱氢的催化剂及其制备方法. 中国专利, CN201510003355.0, 2015-05-13
- 114 李春义, 王国玮, 孙楠楠. 一种用于烷烃脱氢的催化剂以及装置. 中国专利, ZL201110123675.1, 2011-5-13
- 115 Wang G, Gao C, Zhu X, Sun Y, Li C, Shan H. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2305–2314
- 116 李春义, 王国玮, 孙楠楠, 孙亚楠. 一种利用硫化催化剂进行烷烃脱氢的连续反应再生装置. 中国专利, ZL103922880A, 2014-07-16
- 117 李春义, 王书旭, 王国玮, 庞春天, 孙楠楠, 孙亚楠. 一种在线硫化烷烃脱氢制烯烃的流化床反应装置和方法. 中国专利, ZL104069778A, 2014-10-01
- 118 李春义, 王书旭, 王国玮, 庞春天, 孙楠楠, 孙亚楠. 一种烷烃脱氢制烯烃的流化床反应装置和方法. 中国专利, ZL104069779A, 2014-10-01
- 119 肖锦堂. 天然气工业, 1994, 14: 69–73
- 120 肖锦堂. 天然气工业, 1994, 14: 72–77
- 121 肖锦堂. 天然气工业, 1994, 14: 64–68
- 122 李春义, 王国玮. 一种烷烃脱氢或催化裂解制烯烃循环流化床反应装置. 中国专利, CN201710827786.8, 2017-09-14
- 123 李春义, 王国玮. 一种烷烃脱氢-裂解制烯烃循环流化床反应装置. 中国专利, CN201710827248.9, 2017-09-14

Gas-solid catalytic dehydrogenation of propane and butanes to olefins

Chunyi Li^{*}, Guowei Wang^{*}

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

^{*}Corresponding authors (email: chyli@upc.edu.cn; wanguowei@upc.edu.cn)

Abstract: Catalytic dehydrogenation is an effective route to convert light alkanes to monoolefins with the same carbon number and H₂. In this paper the research progress in the reaction mechanism, catalyst and reactor for propane/butane dehydrogenation in recent years has been introduced. Catalytic dehydrogenation of alkanes is a strong endothermic reaction and its conversion for single pass is limited by the thermodynamic equilibrium. Both the reaction and the product separation consume a large amount of energy. Improving the conversion of alkanes for single pass by optimizing the operating conditions, on the basis of guaranteeing the high selectivity to olefins and the long-term safety and stability of the unit operation, is the key to reduce energy consumption for the whole process. During the dehydrogenation of alkanes, two H atoms bonded with two adjacent C atoms adsorb on the same active site, and the active site draws the two H atoms closer to attract each other, leading to the scission of C–H bonds to form H₂ and olefins. The olefins enter to the gas phase directly without adsorption. The widely used supported Pt and CrO_x catalysts have been introduced systematically, including the preparation methods, existing state of active components, carriers, additives, deactivation and regeneration, as well as problems encountered in application. At the same time, the newly reported catalysts, such as supported metal catalysts (Ni, NiSn and Sn), metal oxide catalysts (Ga₂O₃/ZnO and ZnO/Nb₂O₅), other mixed metal oxides and/or composite metal oxides catalysts, as well as metal sulfide catalysts have also been discussed briefly. Furthermore, the performances of packed-bed, moving-bed and circulating fluidized-bed reactors have been analyzed comparatively. The circulating fluidized-bed reactor is optimal due to its continuous reaction and catalyst regeneration and the efficient heat supplying for the endothermic dehydrogenation by high-temperature regenerated catalyst. The ADHO process, based on environment-friendly metal oxide catalyst coupled with cocurrent circulating fluidized-bed reactor, offers a novel high-efficiency and low-consumption dehydrogenation technology for the chemical industry.

Keywords: propane, butane, catalytic dehydrogenation, mechanism, catalyst, reactor

doi: [10.1360/N032017-00155](https://doi.org/10.1360/N032017-00155)