



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536043 B

(45)授权公告日 2020.07.31

(21)申请号 201580036941.3

(51)Int.CI.

(22)申请日 2015.05.06

B01J 23/83(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 23/889(2006.01)

申请公布号 CN 106536043 A

B01J 37/08(2006.01)

(43)申请公布日 2017.03.22

C07C 5/333(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 15/46(2006.01)

14167665.0 2014.05.09 EP

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

CN 1118324 C,2003.08.20,

2017.01.06

WO 9710898 A1,1997.03.27,

(86)PCT国际申请的申请数据

Nicu Dulamit,a~等.Ethylbenzene

PCT/EP2015/059907 2015.05.06

dehydrogenation on Fe2O3-Cr2O3-K2CO3

(87)PCT国际申请的公布数据

catalysts promoted with transitional

W02015/169825 DE 2015.11.12

metal oxides.《Applied Catalysis A:

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

General》.2005,第287卷第9-18页.

地址 德国路德维希港

Nicu Dulamit,a~等.Ethylbenzene

(72)发明人 F·C·帕特卡斯 B·欣里希森

dehydrogenation on Fe2O3-Cr2O3-K2CO3

M·迪特勒

catalysts promoted with transitional

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

metal oxides.《Applied Catalysis A:

11247

General》.2005,第287卷第9-18页.

代理人 林柏楠 刘金辉

审查员 程远梅

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于烃脱氢的催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种用于烃脱氢的基于氧化铁的催化剂及其制备方法。此催化剂包含至少一种铁化合物、至少一种钾化合物和至少一种铈化合物。所述至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式 $K_xFe_yO_z$ 的K/Fe混合氧化物相的形式存在，其中x是1-17的数，y是1-22的数，z是2-34的数；其中催化剂包含基于催化剂总量计的至少20重量%的K/Fe混合氧化物相，并且催化剂包含微晶尺寸为10-30nm的结晶氧化铈。

1. 一种脱氢催化剂, 其包含:

50-90重量%的至少一种铁化合物, 作为 Fe_2O_3 计算;

1-30重量%的至少一种钾化合物, 作为 K_2O 计算;

2-25重量%的至少一种铈化合物, 作为 CeO_2 计算;

0.1-10重量%的至少一种镁化合物, 作为 MgO 计算;

0.1-10重量%的至少一种钙化合物, 作为 CaO 计算; 和

0-30重量%的至少一种其它组分,

其中至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式 $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 的 K/Fe 混合氧化物相的形式存在, 其中 x 是1-17, y 是1-22, z 是2-34; 其中催化剂包含基于催化剂总量计的至少40重量%的所述一种或多种 K/Fe 混合氧化物相, 并且包含微晶尺寸为16-19nm的结晶二氧化铈。

2. 根据权利要求1的脱氢催化剂, 其中催化剂包含0.0001-10重量%的至少一种化合物作为其它组分, 所述化合物选自含有选自钼、钛、钒和钨的金属的化合物, 在每种情况下以最高氧化态作为氧化物计算。

3. 根据权利要求1或2的脱氢催化剂, 其中催化剂包含:

50-90重量%的至少一种铁化合物, 作为 Fe_2O_3 计算;

1-30重量%的至少一种钾化合物, 作为 K_2O 计算;

2-25重量%的至少一种铈化合物, 作为 CeO_2 计算;

0.1-10重量%的至少一种镁化合物, 作为 MgO 计算;

0.1-10重量%的至少一种钙化合物, 作为 CaO 计算;

0.1-10重量%的至少一种钼化合物, 作为 MoO_3 计算, 和

1-1000ppm的至少一种钛化合物, 作为 TiO_2 计算。

4. 一种制备根据权利要求1-3中任一项的脱氢催化剂的方法, 包括以下步骤:

i) 通过将至少一种铁化合物、至少一种钾化合物、至少一种铈化合物和任选地其它金属化合物、任选地其它组分和任选地至少一种粘合剂与溶剂混合来制备催化剂预混物;

ii) 从在步骤i) 中获得的催化剂预混物制备催化剂成型体;

iii) 干燥催化剂成型体并且煅烧催化剂成型体, 其中催化剂成型体的煅烧是作为静态方法在700-850°C的温度下进行15-60分钟的煅烧时间; 或其中催化剂成型体的煅烧是作为连续方法在800-950°C的温度下进行10-30分钟的煅烧时间。

5. 一种将烃催化脱氢的方法, 其中水蒸气和至少一种烃的混合物与根据权利要求1-3中任一项的脱氢催化剂接触。

6. 根据权利要求5的将烃催化脱氢的方法, 其中所用的水蒸气和至少一种烃的混合物具有1-10的水蒸气/烃摩尔比率。

7. 根据权利要求5或6的将烃催化脱氢的方法, 其中烃是乙基苯。

8. 根据权利要求1或2的脱氢催化剂用于烃的催化脱氢的用途。

用于烃脱氢的催化剂

[0001] 本发明涉及一种用于烃脱氢的基于氧化铁的催化剂，及其制备方法。所述催化剂包含至少一种铁化合物、至少一种钾化合物和至少一种铈化合物，其中至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式 $K_xFe_yO_z$ 的K/Fe混合氧化物相的形式存在，其中x是1-17，y是1-22，z是2-34；其中催化剂包含基于催化剂总量计的至少20重量%的一种或多种K/Fe混合氧化物相，和包含微晶尺寸为10-30nm的结晶二氧化铈。

[0002] 本发明还提供使用本发明催化剂进行烃的催化脱氢的方法。

[0003] 基于氧化铁的脱氢催化剂在各种烃脱氢以形成相应不饱和烃的反应中的应用已经是现有技术中长期已知的。例如，乙基苯向苯乙烯的脱氢，异丙基苯向α-甲基苯乙烯的脱氢，丁烯向丁二烯的脱氢，或异戊烯向异戊二烯的脱氢，具有重要的工业意义。自从1930年以来，通过乙基苯在水蒸气存在下的多相催化脱氢制备苯乙烯的方法是已经在工业上实施的方法，并且已经用作向苯乙烯的合成路线。苯乙烯是塑料工业中最重要的单体之一，例如用于制备聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)和合成橡胶。

[0004] 在现有技术中描述的基于氧化铁的脱氢催化剂通常是多组分体系，并且基本上含有氧化铁和在制备催化剂中的碱金属化合物，例如用作碱金属氧化物、碳酸盐或氢氧化物。另外，这些催化剂通常含有各种其它活性组分(助催化剂)，例如元素周期表的过渡族5或6的元素的氧化物或稀土元素的氧化物。例如，现有技术已经描述了使用铈化合物作为助催化剂用于这种基于氧化铁的脱氢催化剂。

[0005] 脂族烃或烷基芳族烃的催化脱氢通常在工业上在水蒸气的存在下在500-700°C的温度下进行。在这些方法中，烃和水蒸气通常混合并在高温下经过氧化铁脱氢催化剂。

[0006] 由于形成碳质物质，脱氢催化剂的活性点通常在脱氢工艺的过程中被堵塞，并且出现催化剂的逐步钝化。为了减少这种钝化，通常将水蒸气加入烃中。水蒸气能使得在催化剂表面上形成的碳质物质在原地气化，因此能使得活性催化剂表面再生。另外，水蒸气通常具有以下额外功能：提供吸热脱氢反应所需的反应热，通过降低原料的分压而使得平衡向产物一侧移动，在氢气和烃的还原作用的存在下保持铁的氧化态。

[0007] 现有技术中已经描述了许多基于氧化铁的脱氢催化剂。

[0008] Hirano等的科学出版物(App1.Catal.28, 1986, 119-130页)研究了使用铈作为氧化铁-氧化钾催化剂中的助催化剂。此文献描述了将5重量%的二氧化铈加入氧化铁-氧化钾催化剂能减少在乙基苯向苯乙烯转化中的活性能量，并提高反应速率。

[0009] 文献US 4,460,706描述了脱氢催化剂，其含有40-87.5重量%的 Fe_2O_3 , 11-50重量%的氧化铈(作为 Ce_2O_3 计算)和1.5-40重量%的 K_2O 。US 4,460,706描述了实验实施例，其中具有16.7重量% Ce_2O_3 含量的催化剂是在各种煅烧条件下制备的。描述了煅烧时间为3小时和优选的煅烧温度为900-1100°C。US 4,460,706没有提到催化剂的结晶相组合物。

[0010] 文献US 6,551,958公开了脱氢催化剂，其含有50-90重量%的 Fe_2O_3 , 1-40重量%的 K_2O , 5-20重量%的 Ce_2O_3 , 0.1-10重量%的 MgO 和1-10重量%的 CaO 。US 6,551,958的催化剂可以含有具有式 $K_2O \cdot (Fe_2O_3)_n$ 的多种混合氧化物，其中n是1-11范围内的自然数。公开了K/Fe混合氧化物的形成要求750°C以上的煅烧温度。这种催化剂是使用具有特定粒径的α-

Fe₂O₃制备的。US 6,551,958描述了优选的煅烧温度范围是800–900°C。据说此发明催化剂的较高活性与在催化剂中的钾–铁混合氧化物含量相关。US 6,551,958既没有给出关于在最终催化剂中的K/Fe混合氧化物比例的定量信息，也没有提到存在具有特定尺寸的二氧化铈微晶。

[0011] 文献EP 0 894 528描述了脱氢催化剂，其含有氧化铁、氧化钾、镁和/或钙的氧化物、氧化铈、钨和/或钼的氧化物和高铁酸钾。描述了制备基于氧化铁的脱氢催化剂的两阶段方法，其中制备非常高比例的高铁酸钾，其具有式K₂O • nFe₂O₃并且以小于2μm微晶的形式存在。在第一阶段中，水合氧化铁用硝酸铈的水溶液浸渍，并与氢氧化钾水溶液一起捏合以形成糊料，干燥并在600–900°C下煅烧1–6小时。在第二阶段中，经煅烧的中间体与其它助催化剂例如钼、镍和钙化合物混合，加工成粒料并在600–900°C下最后煅烧1–6小时。在实验实施例中，两个煅烧阶段是在850°C下进行2小时和在650°C下进行4小时。EP-A 0 894 528既没有给出关于在最终催化剂中的高铁酸甲微晶比例的定量信息，也没有提到存在具有特定尺寸的二氧化铈微晶。

[0012] 文献EP-A 1 027 928描述了用于乙基苯向苯乙烯的脱氢反应的催化剂，其包含通过喷雾焙烧铁盐溶液得到的特定氧化铁。实验实施例描述了催化剂含有各种氧化铁和其它金属组分，并在300°C下煅烧2小时和在875°C下煅烧1小时。报道了二氧化铈的微晶尺寸是23–25nm。EP-A 1 027 928没有提到在最终催化剂中使用或存在钾铁混合氧化物相。

[0013] 还需要进一步改进的用于烃脱氢反应的脱氢催化剂，特别是用于乙基苯的脱氢反应，所述催化剂具有改进的催化剂活性且同时具有改进或相同的稳定性和操作寿命。本发明的目的是提供一种基于氧化铁的改进的脱氢催化剂，其尤其具有改进的催化剂活性，特别是获得提高的产率。此催化剂应当也具有满意的机械稳定性和耐沸水性。

[0014] 本发明的另一个目的是提供制备改进的脱氢催化剂的方法，此方法能以简单、便宜和可靠的方式进行；尤其是，在催化剂的制备中不需要复杂的工艺步骤例如溶胶–凝胶工艺和/或高煅烧温度。

[0015] 惊奇地发现，催化性能的进一步改进可以通过脱氢催化剂的结晶结构的目标优化来实现。发现当催化剂具有高含量的至少20重量%的K/Fe混合氧化物相并且同时具有10–30nm小微晶尺寸的二氧化铈微晶时，能获得优化的脱氢反应产率，特别是苯乙烯产率。能证明这两个结构特征的结合对于确保高的催化剂活性以及优良的机械和化学稳定性而言是必要的。

[0016] 还发现根据本发明优化的催化剂的结晶结构可以例如通过目标设定煅烧条件来实现，例如煅烧温度和时间。

[0017] 本发明提供一种脱氢催化剂，其包含至少一种铁化合物、至少一种钾化合物和至少一种铈化合物，其中至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式K_xFe_yO_z的K/Fe混合氧化物相的形式存在，其中x是1–17的数，y是1–22的数，z是2–34的数；其中催化剂包含基于催化剂总量计的至少20重量%、优选至少30重量%、特别是至少40重量%、特别优选至少60重量%的K/Fe混合氧化物相，并且包含微晶尺寸为10–30nm、优选12–25nm、优选12–22nm、特别优选14–24nm、特别优选14–22nm、非常特别优选16–19nm的结晶二氧化铈。

[0018] 本发明提供一种脱氢催化剂，其包含至少一种铁化合物、至少一种钾化合物和至

少一种铈化合物，其中至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式 $K_xFe_yO_z$ 的K/Fe混合氧化物相的形式存在，其中x是1-17的数，y是1-22的数，z是2-34的数；其中催化剂包含基于催化剂总量计的至少20重量%、优选至少30重量%、特别是至少40重量%、特别优选至少60重量%的一种或多种K/Fe混合氧化物相，并且包含微晶尺寸为10-30nm、优选12-25nm、优选12-22nm、特别优选14-24nm、特别优选14-22nm、非常特别优选16-19nm的结晶二氧化铈。

[0019] 除非另有说明，所有重量%数据是基于脱氢催化剂的总量，并且在每种情况下是基于最高氧化态的金属氧化物计算的。为了本发明的目的，ppm表示毫克/千克(mg/kg)。

[0020] 与现有技术所述的催化剂相比，本发明的催化剂显示改进的活性。

[0021] 为了本发明的目的，脱氢催化剂含有至少一种铁化合物、至少一种钾化合物、至少一种铈化合物和任选地其它金属化合物，这表示相应的金属可以以任选所示量存在于催化剂中。下文描述的混合相(例如氧化物混合相)和/或金属化合物的分离相可以通常存在于催化剂中。一种或多种下面所述的组分也可以部分或全部地包含在制备催化剂中所用的不同原料中。

[0022] 根据本发明，脱氢催化剂含有至少一种铁化合物，或者在脱氢催化剂的制备中使用至少一种铁化合物。至少一种铁化合物优选选自天然或合成的氧化铁和/或氧化铁氢氧化物。尤其是，至少一种铁化合物是选自 α -Fe₂O₃(赤铁矿)， γ -Fe₂O₃，氧化铁氢氧化物(例如 α -FeOOH，针铁矿)和Fe₃O₄(磁铁矿)。作为合成氧化铁，可以使用例如已经通过铁盐溶液的热分解制备的氧化铁。

[0023] 优选使用氧化铁作为铁化合物，特别是Fe₂O₃，优选 α -Fe₂O₃(赤铁矿)。也优选使用 α -Fe₂O₃(赤铁矿)与针铁矿(FeOOH)和/或磁铁矿(Fe₃O₄)的组合作为铁化合物。针铁矿(FeOOH)和/或磁铁矿(Fe₃O₄)的比例通常是0-30重量%，基于铁化合物的总量计。

[0024] 铁化合物的比表面积(例如通过BET方法检测)通常是1-50m²/g，优选1-20m²/g。

[0025] 至少一种铁化合物在脱氢催化剂中的含量通常是50-90重量%，优选60-80重量%，特别优选65-75重量%，作为Fe₂O₃计算(基于脱氢催化剂的总重量计)。

[0026] 根据本发明，催化剂含有至少一种钾化合物，或者至少一种钾化合物用于脱氢催化剂的制备中。至少一种钾化合物是优选选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾、草酸钾和K/Fe混合氧化物，尤其是选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾和碳酸氢钾。至少一种钾化合物尤其是氧化钾(K₂O)或混合氧化物。也可以使用另一种可热分解的钾化合物。在催化剂中，至少一种钾化合物可以通常作为与在催化剂中存在的金属的氧化物混合相存在。

[0027] 在脱氢催化剂中，至少一种钾化合物的含量通常是1-30重量%，优选5-25重量%，特别是10-15重量%，基于脱氢催化剂的总重量计，并作为K₂O计算。

[0028] 在最终催化剂中，钾是优选以一种或多种下文所述K/Fe混合氧化物相的形式存在，以与其它催化剂组分的混合氧化物的形式存在，特别是与其它助催化剂的混合氧化物的形式存在，例如钼酸钾、钨酸钾、钒酸钾、锰酸钾，和/或以钾相的形式存在，例如氧化钾。

[0029] 根据本发明，至少一种铁化合物和至少一种钾化合物至少部分地以一种或多种具有通式 $K_xFe_yO_z$ 的K/Fe混合氧化物相的形式存在，其中x是1-17，y是1-22，z是2-34。这些K/Fe混合氧化物或K/Fe混合氧化物相通常称为铁酸钾或铁酸钾相，或称为高铁酸钾或高铁酸钾相。

[0030] 为了本发明的目的,K/Fe混合氧化物相是具有式 $K_2O \cdot nFe_2O_3$ 的钾-铁混合氧化物,其中n是0.1-11。钾-铁混合氧化物也可以用式 $K_aFe_bO_c$ 表示,其中a、b和c是自然数,a=1-17,b=1-22和c=2-34。K/Fe混合氧化物相可以特别是至少一种选自以下的化合物:KFeO₂,K₂Fe₂O₄(K₂O • Fe₂O₃)(其中n=1);K₂Fe₈O₁₃(K₂O • 4Fe₂O₃)(其中n=4);K₂Fe₁₀O₁₆(K₂O • 5Fe₂O₃)(其中n=5),K₂Fe₂₂O₃₄(K₂O • 11Fe₂O₃)(其中n=11),K₆Fe₂O₅,K₆Fe₂O₆,K₉(FeO₄)₂(间隔基团C2/c),和K₁₇Fe₅O₁₆(间隔基团Cm)。K/Fe混合氧化物相优选选自以下的至少一种化合物:K₂Fe₂O₄(K₂O • Fe₂O₃)(其中n=1);K₂Fe₈O₁₃(K₂O • 4Fe₂O₃)(其中n=4);K₂Fe₁₀O₁₆(K₂O • 5Fe₂O₃)(其中n=5),和K₂Fe₂₂O₃₄(K₂O • 11Fe₂O₃)(其中n=11)。

[0031] 上述K/Fe混合氧化物和它们的混合物可以由通式 $K_xFe_yO_z$ 表示,其中x是1-17,y是1-22和z是2-34。

[0032] K/Fe混合氧化物相可以通过铁化合物和钾化合物在高温下的反应形成,其中铁化合物是氧化铁、氢氧化铁、氧基氢氧化铁或其它铁盐,钾化合物是例如氧化钾、氢氧化钾或其它钾盐。催化剂的结晶组成可以通过X-射线晶体分析法而定性和定量地测定。

[0033] 根据本发明,脱氢催化剂包含至少20重量%、优选至少30重量%、特别优选至少40重量%、特别是至少60重量%的上述一种或多种K/Fe混合氧化物相,基于催化剂总量计。催化剂优选包含20-98重量%、优选30-90重量%、特别是60-85重量%的一种或多种K/Fe混合氧化物相,基于催化剂总量计。

[0034] 优选脱氢催化剂,其中在制备催化剂中所用的主要部分的铁是以上述通式 $K_xFe_yO_z$ 的一种或多种K/Fe混合氧化物相的形式存在。一部分铁可以以其它氧化铁的形式存在,例如是氧化铁相的形式,例如FeOOH,Fe₂O₃,特别是 α -Fe₂O₃(赤铁矿),和Fe₃O₄(磁铁矿)。一定比例的所用的铁可以优选作为赤铁矿(α -Fe₂O₃)存在于最终脱氢催化剂中。

[0035] 特别是,基于铁的总用量计,作为Fe₂O₃计算,至少50重量%、优选至少60重量%、特别优选至少80重量%的铁是以一种或多种上述通式 $K_xFe_yO_z$ 的K/Fe混合氧化物相的形式存在。特别是,作为Fe₂O₃计算,0-50重量%、优选0-40重量%、特别优选0-20重量%的所用的铁可以以赤铁矿相的形式存在(α (alpha)-Fe₂O₃)。

[0036] 根据本发明,脱氢催化剂含有至少一种铈化合物,或者至少一种铈化合物用于脱氢催化剂的制备中。至少一种铈化合物是优选选自氧化铈,氢氧化铈,碳酸铈,含水的碳酸铈和草酸铈。可以优选使用所述铈化合物的混合物。至少一种铈化合物是优选选自氧化铈(IV)(CeO₂)、氧化铈(III)(Ce₂O₃)、草酸铈(III)和碳酸铈(III),优选选自氧化铈(IV)(CeO₂)和碳酸铈(III)。至少一种铈化合物通常在催化剂的制备中被转化成二氧化铈,特别是结晶二氧化铈。

[0037] 脱氢催化剂优选包含2-25重量%、优选5-20重量%、优选7-20重量%、特别优选10-20重量%的至少一种铈化合物,作为CeO₂计算。

[0038] 根据本发明,催化剂包含结晶二氧化铈,其具有微晶尺寸为10-30nm,优选12-25nm,优选12-22nm,特别优选14-24nm,特别优选14-22nm,非常特别优选16-19nm。

[0039] 特别是,基于铈的总用量计,作为CeO₂计算,至少50重量%、优选至少60重量%、优选至少80重量%、特别优选至少90重量%的铈是以具有上述微晶尺寸的上述结晶二氧化铈的形式存在。

[0040] 为了本发明目的,微晶是在多晶材料、例如催化剂材料中的单个晶体(也称为单晶

晶粒),其中这些单个晶体能包埋在无定形、部分结晶或结晶的基体中,和/或能与不同类型的单个晶体平列存在。特别是,在多晶材料中的微晶是通过它们的晶粒间界彼此分开和/或与基体分开的。微晶可能与周围的基体一起形成多晶材料,其中各种类型的微晶能存在于多晶材料中。

[0041] 为了本发明的目的,微晶尺寸是在作为多晶材料的催化剂中存在的微晶或微晶晶粒的平均尺寸。特别是,术语微晶尺寸表示在催化剂中的微晶的平均尺寸,这可以通过X-射线结构分析(X-射线衍射XRD)检测,并通过舍林(Scherrer)公式评价峰宽度。以此方式检测的微晶尺寸给出关于在催化剂材料中的晶粒尺寸信息,其中没有检测晶粒或微晶的聚集体。

[0042] 钷主要以二氧化铈的形式包含在本发明催化剂中,特别是作为结晶二氧化铈,特别是作为方铈矿形式的结晶二氧化铈。铈也可以任选地至少部分地作为混合化合物存在,特别是作为与其它催化剂组分的混合氧化物一起存在于催化剂中。

[0043] 本发明的催化剂包含二氧化铈微晶,其基本上由结晶二氧化铈组成,优选方铈矿形式的结晶二氧化铈,和作为细分散的微晶晶粒存在,其平均直径为10-30nm,优选12-25nm,优选12-22nm,特别优选14-24nm,特别优选14-22nm,非常特别优选16-19nm。

[0044] 脱氢催化剂优选包含至少一种碱土金属化合物作为其它组分,或至少一种碱土金属组分用于制备脱氢催化剂中。特别是,脱氢催化剂可以含有0.1-20重量%、特别是0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种碱土金属化合物作为其它组分,作为氧化物计算。

[0045] 在一个优选实施方案中,脱氢催化剂包含至少一种镁化合物作为其它组分。脱氢催化剂优选包含0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种镁化合物作为其它组分,作为MgO计算。特别是,至少一种镁化合物是选自氧化镁、碳酸镁和氢氧化镁。至少一种镁化合物优选是氧化镁(MgO)和/或碳酸镁(MgCO₃)。在制备催化剂中,优选使用氧化镁(MgO)和/或碳酸镁(MgCO₃)作为其它组分。

[0046] 在一个优选实施方案中,脱氢催化剂包含至少一种钙化合物作为其它组分。脱氢催化剂优选包含0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种钙化合物作为其它组分,作为CaO计算。特别是,至少一种钙化合物是选自氧化钙、碳酸钙和氢氧化钙。至少一种钙化合物优选是氧化钙(CaO)。在制备催化剂中,优选使用氧化钙(CaO)和/或氢氧化钙(Ca(OH)₂)作为其它组分。

[0047] 在一个优选实施方案中,脱氢催化剂包含至少一种镁化合物和至少一种钙化合物。特别是,脱氢催化剂包含0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种镁化合物,作为MgO计算,以及包含0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种钙化合物,作为CaO计算。

[0048] 本发明的一个优选实施方案提供脱氢催化剂,其含有:

[0049] 50-90重量%、优选60-80重量%的至少一种铁化合物,作为Fe₂O₃计算;

[0050] 1-30重量%、优选5-25重量%的至少一种钾化合物,作为K₂O计算;

[0051] 2-25重量%、优选7-20重量%、优选10-20重量%的至少一种铈化合物,作为CeO₂计算;

[0052] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%的至少一种镁化合物,作为MgO计算;

[0053] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%的至少一种钙化合物,作为CaO计算;和

[0054] 0-30重量%、优选0.0001-10重量%的至少一种其它组分。

[0055] 在一个优选实施方案中,上述组分的总和是100重量%。

[0056] 其它组分的含量(或添加量)可以是0-30重量%,优选0-20重量%,优选0.0001-10重量%,特别是0.001-5重量%,特别是0.5-5重量%。

[0057] 脱氢催化剂可以通常含有一种或多种用于提高活性和/或选择性的常规化合物作为至少一种其它组分,特别是作为助催化剂或掺杂剂。例如可以包含至少一种这样的化合物作为其它组分,所述化合物含有选自Mn、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、Re、Ir、Pt、Au、Pb和Bi的金属,或者至少一种这种化合物用于制备脱氢催化剂中。上述一种或多种组分也可以部分或全部地包含在制备催化剂所用的不同原料中,例如在氧化铁中。所述常规组分、特别是助催化剂或掺杂剂的含量可以通常是0-10重量%,优选0.0001-5重量%,优选0.001-2重量%,在每种情况下以最高氧化态作为氧化物计算,基于催化剂总量计。

[0058] 脱氢催化剂可以优选含有至少一种这样的化合物作为其它组分,其选自包含选自以下的金属的化合物:锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W),优选选自钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W);或者在脱氢催化剂的制备中使用至少一种这种化合物。其它组分可以尤其是选自锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W)的含氧化合物,例如氧化物、氧化物水合物、羧基化合物。尤其是,至少一种含有选自锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W)的金属的化合物是在脱氢催化剂的制备中能热分解的化合物。

[0059] 脱氢催化剂优选含有0.0001-10重量%、优选0.001-5重量%、特别优选0.5-5重量%的至少一种选自锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W)的化合物作为其它组分,优选选自钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W),在每种情况下以最高氧化态作为氧化物计算。

[0060] 脱氢催化剂优选含有0.0001-10重量%、优选0.001-5重量%、特别优选0.5-5重量%的至少一种含有选自锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W)的金属的化合物作为其它组分,优选选自钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W),在每种情况下作为在最高氧化态下的氧化物计算。

[0061] 优选使用至少一种选自氧化钼和钼酸盐(例如钼酸铵、钼酸钾)的钼化合物作为至少一种其它组分。至少一种钼化合物优选是氧化钼。

[0062] 尤其是,脱氢催化剂含有0.1-10重量%、优选0.5-5重量%的至少一种钼化合物作为其它组分,作为Mo₃计算。

[0063] 根据本发明,脱氢催化剂含有至少一种钛化合物作为其它组分,或者至少一种钛化合物可以用于脱氢催化剂的制备中。脱氢催化剂可以含有作为TiO₂计算的0-1000ppm、优选10-500ppm、优选30-500ppm、特别优选50-220ppm的至少一种钛化合物,基于催化剂的总量计。

[0064] 至少一种钛化合物可以尤其选自氧化钛、钛醇盐和羧酸钛。至少一种钛化合物优选是二氧化钛(TiO₂)。至少一种钛化合物在催化剂的制备中优选作为二氧化钛(TiO₂)加入。但是,也可以使用其它钛化合物。此外,至少一种钛化合物也可以部分或完全地包含在制备催化剂中所用的不同原料中,例如在氧化铁中。

[0065] 特别是,脱氢催化剂包含0.1-10重量%、特别优选1-5重量%的至少一种钒化合物作为其它组分,作为V₂O₅计算。

[0066] 在一个优选实施方案中,本发明提供上述的脱氢催化剂,其含有:

- [0067] 50-90重量%、优选60-80重量%的至少一种铁化合物,作为 Fe_2O_3 计算;
- [0068] 1-30重量%、优选5-25重量%、特别是10-20重量%的至少一种钾化合物,作为 K_2O 计算;
- [0069] 2-25重量%、优选5-20重量%、优选7-20重量%、特别是10-20重量%的至少一种铈化合物,作为 CeO_2 计算;
- [0070] 0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种镁化合物,作为 MgO 计算;
- [0071] 0.1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种钙化合物,作为 CaO 计算;和
- [0072] 0.0001-10重量%、优选0.001-5重量%的至少一种化合物,其选自包含选自锰(Mn)、钼(Mo)、钛(Ti)、钒(V)和钨(W)的金属的化合物,在每种情况下以最高氧化态作为氧化物计算。
- [0073] 在一个优选实施方案中,上述组分的总和是100重量%。
- [0074] 在一个优选实施方案中,本发明提供上述的脱氢催化剂,其含有:
- [0075] 50-90重量%、优选60-80重量%的至少一种铁化合物,作为 Fe_2O_3 计算;
- [0076] 1-30重量%、优选5-25重量%、特别是10-20重量%的至少一种钾化合物,作为 K_2O 计算;
- [0077] 2-25重量%、优选5-20重量%、优选7-20重量%、特别是10-20重量%的至少一种铈化合物,作为 CeO_2 计算;
- [0078] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是1-4重量%的至少一种镁化合物,作为 MgO 计算;
- [0079] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是1-4重量%的至少一种钙化合物,作为 CaO 计算;
- [0080] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是0.5-4重量%的至少一种钼化合物,作为 MoO_3 计算;和
- [0081] 1-1000ppm、优选10-500ppm、优选30-500ppm、特别是50-220ppm的至少一种钛化合物,作为 TiO_2 计算。
- [0082] 在一个优选实施方案中,上述组分的总和是100重量%。
- [0083] 在一个优选实施方案中,本发明提供上述的脱氢催化剂,其含有:
- [0084] 50-90重量%、优选60-80重量%的至少一种铁化合物,作为 Fe_2O_3 计算;
- [0085] 1-30重量%、优选5-25重量%、特别是10-20重量%的至少一种钾化合物,作为 K_2O 计算;
- [0086] 2-25重量%、优选5-20重量%、优选7-20重量%、特别是10-20重量%的至少一种铈化合物,作为 CeO_2 计算;
- [0087] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是1-4重量%的至少一种镁化合物,作为 MgO 计算;
- [0088] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是1-4重量%的至少一种钙化合物,作为 CaO 计算;
- [0089] 0.1-10重量%、优选0.1-5重量%、特别是0.5-4重量%的至少一种钼化合物,作为 MoO_3 计算;
- [0090] 0.1-20重量%、优选0.1-10重量%、优选0.2-5重量%、特别是0.7-2重量%的至少

一种锰化合物,作为MnO₂计算;和

[0091] 1-1000ppm、优选10-500ppm、优选30-500ppm、特别是50-220ppm的至少一种钛化合物,作为TiO₂计算。

[0092] 在一个优选实施方案中,上述组分的总和是100重量%。

[0093] 除非另有说明,所有重量%数据是基于脱氢催化剂的总量计。除非另有说明,所有重量%数据在每种情况下是基于最高氧化态的相应金属的氧化物计算的。

[0094] 在一个实施方案中,上述脱氢催化剂含有至少一种除铈之外的其它稀土金属化合物作为其它组分,尤其是选自镧(La)、镨(Pr)和钕(Nd)。脱氢催化剂优选含有1-1000ppm、优选10-500ppm、特别优选20-300ppm的至少一种除铈之外的其它稀土金属化合物,在每种情况下作为在最高氧化态下的氧化物计算。尤其是,催化剂含有1-1000ppm、优选10-500ppm、特别优选20-300ppm的至少一种选自镧、镨和钕的稀土金属化合物。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选3-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种镧化合物作为其它组分,作为La₂O₃计算。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选3-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种镨化合物作为其它组分,作为PrO₂计算。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选3-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种钕化合物作为其它组分,作为Nd₂O₃计算。

[0095] 上述脱氢催化剂可以优选含有至少一种元素周期表过渡族8-12的金属的化合物作为其它组分。上述脱氢催化剂优选含有至少一种选自锰(Mn)、钌(Ru)、锇(Os)、钴(Co)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)和锌(Zn)的金属的化合物作为其它组分;优选选自钴(Co)、锰(Mn)、钯(Pd)、铜(Cu)和锌(Zn);特别优选选自锰(Mn)、铜(Cu)和锌(Zn)。上述脱氢催化剂可以尤其含有1-1000ppm、优选50-500ppm、特别优选50-200ppm的至少一种元素周期表过渡族8-12的金属的化合物作为其它组分,在每种情况下作为最高氧化态的氧化物计算。在一个优选实施方案中,上述脱氢催化剂含有1-1000ppm、优选50-500ppm、特别优选50-200ppm的至少一种选自锰(Mn)、铜(Cu)和锌(Zn)的金属的化合物,在每种情况下作为最高氧化态的氧化物计算。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选30-500ppm、特别优选30-200ppm的至少一种锰化合物作为其它组分,作为MnO₂计算。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选10-200ppm、特别优选30-100ppm的至少一种铜化合物作为其它组分,作为CuO计算。脱氢催化剂可以优选含有1-1000ppm、优选1-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种锌化合物作为其它组分,作为ZnO计算。

[0096] 另外,脱氢催化剂可以含有至少一种元素周期表主族4的元素的化合物作为其它组分。上述脱氢催化剂优选含有至少一种选自硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)和铅(Pb)化合物的化合物作为其它组分,优选至少一种硅化合物。尤其是,脱氢催化剂含有1-1000ppm、优选5-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种选自硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)和铅(Pb)化合物的化合物作为其它组分,在每种情况下作为最高氧化态的氧化物计算。在一个实施方案中,所述脱氢催化剂含有1-1000ppm、优选5-500ppm、特别优选10-100ppm的至少一种硅化合物,作为SiO₂计算。

[0097] 上述脱氢催化剂可以通常含有至少一种选自元素周期表主族5-7的非金属,尤其是选自氮、磷、硫和氯,作为除氧之外的非金属。

[0098] 特别是,本发明的脱氢催化剂可以具有1-3m²/g的比表面积,特别是1.5-2.5m²/g。催化剂的比表面积可以例如通过氮吸附方法检测,例如按照DIN ISO 9277所述检测。

[0099] 特别是,本发明提供上述脱氢催化剂用于烃的催化脱氢反应,其中水蒸气/烃的摩尔比率是在1-20的范围内,优选1-10,特别是1-9,特别优选5-8.5。

[0100] 在另一个方面,本发明提供一种制备上述脱氢催化剂的方法,包括以下步骤:

[0101] i) 通过将至少一种铁化合物、至少一种钾化合物、至少一种铈化合物和任选地其它金属化合物、任选地其它组分和任选地至少一种粘合剂与溶剂混合来制备催化剂预混物;

[0102] ii) 从在步骤i)中获得的催化剂预混物制备催化剂成型体;

[0103] iii) 干燥催化剂成型体并且煅烧催化剂成型体,其中催化剂成型体的煅烧是在600-1000°C、优选700-950°C、优选750-900°C、特别是600-850°C的温度下进行10-300分钟、优选15-240分钟。

[0104] 在制备脱氢催化剂的方法中,优选使用在上文脱氢催化剂中所述的铁化合物、钾化合物、铈化合物和其它组分,尤其是其它金属化合物,优选按照上述量使用。上述组分可以任选地在制备方法中使用;一种或多种组分任选地部分或全部地存在于所用的原料之一中,例如存在于所用的氧化铁和/或碳酸铈中。

[0105] 制备脱氢催化剂的基本工序是本领域技术人员公知的。上述脱氢催化剂的制备可以例如按照US 6,551,958所述进行。

[0106] 催化剂组分(起始材料,原料)的选择和生产条件、特别是煅烧条件的选择可以使得本发明的催化剂具有所述结构特征的组合。具有很少步骤、特别是很少煅烧步骤的制备方法是特别有利的。

[0107] 例如发现,具有上述有利结构特征组合(K/Fe混合氧化物相的比例和CeO₂微晶尺寸)的本发明催化剂可以优选通过设定和控制煅烧的温度以及时间或停留时间而得到。具有通式K_xFe_yO_z的K/Fe混合氧化物相,其中x是1-17,y是1-22和z是2-34,可以例如通过至少一种铁化合物和至少一种钾化合物在催化剂的最后煅烧期间在所有其它催化剂成分的存在下反应形成。

[0108] 尤其发现,高的煅烧温度和长的煅烧时间对于形成K/Fe混合氧化物相而言是必要的,但是另一方面高温度和长煅烧时间导致二氧化铈的微晶尺寸增加,这可以例如归因于二氧化铈微晶烧结和进而尺寸增长。尤其是发现了在步骤iii)中的煅烧温度和时间的优化组合。基本上,本发明的催化剂可以通过使得步骤iii)在所述限度内在较低的煅烧温度下进行较长时间、或者在较高的煅烧温度下进行较短时间而获得。

[0109] 为了制备催化剂预混物,通常将各组分、一般是固体粉末形式的组分混合,然后与溶剂混合,尤其是水,任选地添加粘合剂。混合优选通过充分混合进行,例如通过捏合,在搅拌容器、Mix-Muller、混合器、捏合机或挤出机中进行,优选在Mix-Muller、捏合机或混合器中进行。在这方面,溶剂特别是液体溶剂和/或分散介质,在其中分散固体催化剂组分。

[0110] 作为溶剂,尤其使用水,或者水和极性溶剂例如醇、酯的混合物。作为粘合剂(也称为增塑剂),也可以使用例如藻酸盐、淀粉、羧基甲基纤维素、羟基乙基纤维素和聚乙烯醇。粘合剂通常以在水中的溶液的形式使用。

[0111] 然后通常从所得的催化剂预混物制备催化剂成型体,它们随后进行干燥和煅烧。

[0112] 从催化剂预混物制备催化剂成型体的操作通常通过挤出或压制(压片)进行。催化剂成型体的例子是圆柱体(粒料)、环、星形体和蜂窝体。从在步骤i)中获得的催化剂预混物

制备催化剂成型体的操作优选通过挤出进行。

[0113] 在成型之后,湿成型体通常在50–500°C的温度下干燥,优选80–350°C。干燥可以例如在干燥烘箱中(例如在金属盘上)、在干燥鼓中和/或在带式干燥机上进行。

[0114] 成型体然后通常进行煅烧。煅烧可以在马弗炉、带式煅烧器、旋转管式炉等中进行。催化剂挤出物优选在旋转管式炉中进行煅烧。

[0115] 催化剂成型体优选在步骤iii)中在600–1000°C的温度下煅烧,优选700–950°C,优选750–900°C,特别是600–850°C。煅烧可以例如在旋转管式炉中进行。

[0116] 在一个优选实施方案中,本发明提供一种制备上述脱氢催化剂的方法,其中在步骤iii)中煅烧催化剂成型体的操作如下进行:

[0117] 在600–850°C、优选750–850°C、特别优选775–825°C的温度下进行10–300分钟,优选30–180分钟,特别优选30–90分钟,非常特别优选30–60分钟;

[0118] 或者在800–1000°C、优选850–1000°C、优选850–900°C的温度下进行10–60分钟、优选10–50分钟、优选10–30分钟。

[0119] 在步骤iii)中的煅烧可以优选在700–850°C、优选700–825°C、特别优选750–800°C的温度下进行15–90分钟,优选30–60分钟。此方法可以例如作为静态方法进行,例如在马弗炉中进行。

[0120] 在步骤iii)中的煅烧可以优选在800–950°C、优选850–900°C的温度下进行10–30分钟,优选10–20分钟。此方法可以例如作为连续方法进行,例如在连续旋转管式炉中进行。在连续方法中,停留时间通常对应于上述煅烧时间。

[0121] 作为化合物和其它组分,可以使用它们在最终催化剂中存在形式的化合物,或者使用在制备方法期间被转化成在最终催化剂中存在形式的那些化合物。优选使用与本发明脱氢催化剂相关描述的化合物。

[0122] 特别是,本发明提供一种制备上述脱氢催化剂的方法,其中使用的铁化合物含有基于铁化合物总量计的至少50重量%、优选至少80重量%的氧化铁(III)(Fe₂O₃)。赤铁矿(Fe₂O₃)主要用作铁组分。一部分铁可以作为针铁矿(FeOOH)或磁铁矿(Fe₃O₄)使用,此比例可以是0–30%。特别是,本发明提供一种制备上述脱氢催化剂的方法,其中氧化钾、氢氧化钾、碳酸钾和/或碳酸氢钾用作钾化合物。作为铈化合物,优选使用氧化铈,特别是二氧化铈,碳酸铈,氢氧化铈和/或碳酸氢铈。作为镁化合物,优选使用氧化镁、碳酸镁和/或氢氧化镁。作为钙化合物,优选使用氧化钙、碳酸钙和/或氢氧化钙。作为钛化合物,优选使用氧化钛,特别是TiO₂,钛醇盐和/或羧酸钛。作为钼化合物,优选使用氧化钼,特别是MoO₃。作为钒化合物,优选使用氧化钒。

[0123] 在另一个方面,本发明提供一种将烃催化脱氢的方法,其中使水蒸气和至少一种烃的混合物与上述脱氢催化剂接触。

[0124] 上述与本发明脱氢催化剂及其制备方法相关的优选实施方案也类似地适用于本发明的烃催化脱氢反应。

[0125] 与公知的方法或脱氢催化剂相比,使用本发明脱氢催化剂进行烃的催化脱氢反应的方法获得了改进的产率,例如改进的苯乙烯产率。

[0126] 本发明优选提供一种将烃催化脱氢的方法,其中使用具有水蒸气/烃摩尔比率为1–20的水蒸气和至少一种烃的混合物,优选1–10,特别是1–9,特别优选5–8.5。尤其是,本发

明提供一种将乙基苯催化脱氢成苯的方法，其中使用具有水蒸气/烃重量比率为0.17-3.4、优选0.17-1.7、特别是0.17-1.5、特别优选0.9-1.45的水蒸气和乙基苯的混合物。根据本发明的烃催化脱氢反应可以特别优选使用0.9-1.45 (kg/kg) 的水蒸气/烃平均重量比率进行。

[0127] 在本发明的催化脱氢方法中，基于所用的烃计，通过每次经过反应器通常达到了40-80%、优选50-75%、特别优选60-70%的产率。尤其是，在乙基苯的催化脱氢中，按每次经过反应器计达到了基于所用乙基苯计的40-80%、优选50-75%、特别优选60-70%的苯乙烯产率。产率是用摩尔%表示。

[0128] 烃的催化脱氢方法通常在500-650°C温度和0.2-2巴绝对压力下进行。

[0129] 所述方法可以是烷基芳族烃或脂族烃的脱氢反应；优选是烷基芳族烃的脱氢反应；特别优选乙基苯向苯乙烯的脱氢反应。例如，本发明的烃脱氢方法可以是乙基苯向苯乙烯的脱氢，异丙基苯向α-甲基苯乙烯的脱氢，丁烯向丁二烯的脱氢，或异戊烯向异戊二烯的脱氢。烃优选是乙基苯。

[0130] 此外，本发明提供上述脱氢催化剂用于烃的催化脱氢反应的用途，特别是烷基芳族烃或脂族烃，优选烷基芳族烃，特别优选乙基苯。本发明优选提供上述脱氢催化剂用于烃的催化脱氢反应的用途，其中水蒸气/烃的摩尔比率是1-20，优选是1-10，特别是1-9，特别优选5-8.5。

[0131] 下面解释附图：

[0132] 图1显示按照实施例1(对比例)的催化剂V1的X-射线衍射图案。X-射线衍射图案显示在y轴上的强度I (L_{in}(计数)) 和在x轴上的2θ (2θ) 刻度。

[0133] 图2显示按照实施例5(本发明实施例)的催化剂K5的X-射线衍射图案。X-射线衍射图案显示在y轴上的强度I (L_{in}(计数)) 和在x轴上的2θ (2θ) 刻度。

[0134] 下面通过实施例说明本发明。

实施例

[0135] 实施例1(对比例)：

[0136] 所用的组分是氧化铁 (α-Fe₂O₃, 赤铁矿)、碳酸钾 (K₂CO₃)、碳酸铈 (Ce₂CO₃)、氧化镁 (MgO)、氧化钼 (MoO₃)、氢氧化钙 (Ca(OH)₂)、二氧化锰 (MnO₂) 和二氧化钛 (TiO₂)。

[0137] 先将上述粉状组分干混，然后在添加水和淀粉溶液的情况下进行捏合。将催化剂组合物挤出，得到直径为3mm的粒料。催化剂成型体(粒料)在120°C下干燥1小时，然后在350°C下1小时和在500°C下在马弗炉中在空气中煅烧1小时。

[0138] 得到具有以下公称氧化物组成的催化剂K1：

[0139] 71.1重量%的Fe₂O₃,

[0140] 13.6重量%的K₂O,

[0141] 7.4重量%的CeO₂,

[0142] 2.2重量%的MgO,

[0143] 2.0重量%的CaO,

[0144] 2.1重量%的MoO₃,

[0145] 1.6重量%的MnO₂和

[0146] 70ppm的TiO₂。

- [0147] 实施例2(对比例)
- [0148] 按照实施例1所述制备催化剂,区别仅在于最后的煅烧是在870°C下进行1小时。
- [0149] 得到具有上述公称氧化物组成的催化剂K2。
- [0150] 实施例3(对比例)
- [0151] 按照实施例1所述制备催化剂,区别仅在于最后的煅烧是在1000°C下进行1小时。
- [0152] 得到具有上述公称氧化物组成的催化剂K3。
- [0153] 实施例4至8(本发明实施例)
- [0154] 按照实施例1所述制备催化剂,区别仅在于最后的煅烧是在775–825°C范围内的各种温度下进行在30–60分钟范围内的各种时间。如在对比例1中那样,煅烧以静态方式在马弗炉中在空气中进行。
- [0155] 得到具有上述公称氧化物组成的催化剂K4至K8。
- [0156] 煅烧条件列在下表1中。
- [0157] 实施例9:表征催化剂
- [0158] a) 催化剂K1至K8的比表面积是通过氮吸附方法根据DIN ISO 9277检测的。
- [0159] b) 晶体相组成,例如K/Fe混合氧化物相的含量和二氧化铈微晶尺寸,是使用以下方法通过X-射线衍射法检测的:
- [0160] 在磨机中将催化剂成型体研磨成细粉。然后将样品引入标准样品夹具中(来自Bruker AXS GmbH)和使用玻璃片压匀。这些样品在D8Advance Diffractometer(来自Bruker AXS GmbH)中检测,其中使用可变孔板(V20-辐照样品长度为20mm)和能量分散式点检测器(Sol-X,来自Bruker AXS GmbH),角度范围是10°–55°2θ(2theta),并使用0.02°2θ(2theta)的步宽度。这些数据用软件TOPAS 4.2(来自Bruker AXS GmbH)评价。催化剂的相组合物通常含有可变比例的各种晶体相,例如方铈矿(CeO_2),赤铁矿(Fe_2O_3),磁铁矿(Fe_3O_4), $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$, $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$, $KFe_{11}O_{17}$, $K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_6Fe_2O_5$, $K_6Fe_2O_6$, $K_9(FeO_4)_2$ (间隔基团C2/c)和 $K_{17}Fe_5O_{16}$ (间隔基团Cm), $K_2Fe_2O_4$, $KFeO_2$,和可能的其它氧化物相,这取决于所存在的其它金属化合物。在所有相中,准确检测晶格参数、微晶尺寸和角度,和在 $KFe_{11}O_{17}$ 的情况下另外准确检测晶格应变的高斯组成和在(001)方向上的March–Dollase优先取向。背景是使用三次多项式拟合的,并精确样品高度的误差。考虑到对于Lorentz偏振的强度校准。微晶尺寸是通过TOPAS“Lvol FWHM”软件计算的值。
- [0161] 表1:催化剂K1至K8的煅烧条件和性能

催化 剂	煅烧温度和 时间	比表面 积	平均 CeO ₂ 微晶尺寸	K/Fe 混合 氧化物相	赤铁矿
		m ² /g	nm	重量%	重量%
K1	500°C/60 分钟	1.6	6	16	69
K2	870°C/60 分钟	1.2	38	83	< 1
K3	1000°C/60 分钟	1.2	112	84	< 1
K4	775°C/30 分钟	1.6	14	40	44
K5	775°C/60 分钟	1.8	16	68	17
K6	800°C/30 分钟	2.1	16	61	25
K7	800°C/60 分钟	1.8	19	80	5
K8	825°C/60 分钟	1.6	24	81	4

[0163] 实施例10和11:通过连续煅烧制备催化剂

[0164] 按照对比例1所述制备催化剂,区别在于:最后的煅烧是在不同的温度(870°C和890°C)下在连续操作的旋转管式炉中进行。所用的旋转管式炉具有12cm的内直径和2m的长度,并进行电加热。催化剂挤出物在旋转管式炉中的停留时间是平均15分钟。

[0165] 得到具有实施例1所示公称组成的催化剂K9和K10。按照实施例9所述表征催化剂。所得催化剂的煅烧条件和物理性能列在下表2中。

[0166] 表2:催化剂K9和K10的煅烧条件和性能

催化 剂	煅烧温度和 停留时间	比表面 积	平均 CeO ₂ 微晶尺寸	K/Fe 混合 氧化物相	赤铁矿
		m ² /g	nm	%	%
K9	870°C/15 分钟	2.0	17	60	18
K10	890°C/15 分钟	2.1	19	72	7

[0168] 表1和2的数据表明,不仅温度、而且煅烧时间或停留时间以及煅烧炉的类型也对设定K/Fe混合氧化物相的含量和二氧化铈的平均微晶尺寸起作用。

[0169] 实施例12:按照水蒸气/乙基苯比率为1.25kg/kg进行乙基苯向苯乙烯的脱氢反应

[0170] 来自实施例1-8和10和11的催化剂K1-K10用于在水蒸气的存在下乙基苯向苯乙烯的脱氢反应。所得的催化剂材料进行粉碎和筛分,其中分离出0.5-0.7mm的级分,并用于进一步的实验。

[0171] 对于每个催化剂,两个恒温管式反应器各自用13.3ml的具有0.5-0.7mm粒径级分的催化剂填充。向这些反应器在每种情况下在620°C和1atm初始压力下连续地供应14.6g/h的乙基苯和18.3g/h的去离子(DI)水,这对应于水/乙基苯(S/HC)比率为1.25kg/kg或7.36mol/mol。在稳定之后,例如在40小时之后,从液体冷凝物取出样品并通过气相色谱分析。检测每个反应器的转化率、选择性和苯乙烯产率。对于每个催化剂检测平行操作的两个反应器的平均值。结果列在表3中。

[0172] 表3:催化剂K1至K10在S/HC比率为1.25kg/kg和620°C下将乙基苯转化成苯乙烯中

的催化性能

[0173]

催化剂	乙基苯的转化率 [摩尔%]	苯乙烯的选择性 [摩尔%]	苯 乙 烯 产 率 [摩尔%]
K1(对比例)	70.5	95.6	67.4
K2(对比例)	70.3	95.6	67.2
K3(对比例)	64.1	96.7	62.0
K4	70.8	95.5	67.6
K5	72.8	95.1	69.2
K6	72.2	95.1	68.7
K7	71.4	95.7	68.3
K8	71.3	95.3	68.0
K9	72.7	94.9	69.0
K10	72.4	94.8	68.6

[0174] 乙基苯的转化率、苯乙烯选择性和产率是通过下式确定的：

[0175] 转化率(摩尔%) = $[A \cdot M_f - B \cdot M_p] / (A \cdot M_f) \times 100$

[0176] 选择性(摩尔%) = $[D \cdot M_p - C \cdot M_f] / (A \cdot M_f - B \cdot M_p) \times (M_{EB} / M_{ST}) \times 100$

[0177] 产率(摩尔%) = 转化率 × 选择性 / 100

[0178] 其中：

[0179] A: 在反应器入口的乙基苯浓度(重量%)

[0180] B: 在反应器出口的乙基苯浓度(重量%)

[0181] C: 在反应器入口的苯乙烯浓度(重量%)

[0182] D: 在反应器出口的苯乙烯浓度(重量%)

[0183] M_f : 有机原料的平均摩尔质量

[0184] M_p : 有机产物的平均摩尔质量

[0185] M_{EB} : 乙基苯的摩尔质量

[0186] M_{ST} : 苯乙烯的摩尔质量

[0187] 关于浓度和摩尔质量的上述数据是在每种情况下基于有机相计的(不含水)。

[0188] 表3与表1和2的结果表明,为了获得优化的催化剂性能,至少20重量%、特别是至少40重量%的K/Fe混合氧化物相比例以及在10–30nm、特别是14–24nm范围内的二氧化铈粒子的微晶尺寸都是有利的。

[0189] 例如,催化剂K1(对比例1)具有较小的二氧化铈粒径,但是K/Fe混合氧化物相的含量小于20重量%,所以催化剂K1仅仅得到较低的苯乙烯产率。

[0190] 另一方面,催化剂K2和K3(对比例2和3)具有高比例的K/Fe混合氧化物相,但是催化剂K2和K3的二氧化铈微晶都过大(大于30nm),所以催化剂K2和K3的活性较低。

[0191] 来自实施例9的催化剂K9在与对比例2相同的温度下煅烧,但是在不同的条件下煅烧,即在连续旋转管式炉中煅烧15分钟,代替在静态马弗炉中煅烧1小时。催化剂K9的二氧化铈粒子的平均微晶尺寸是小于催化剂K2,即17nm与38nm对比。根据本发明的催化剂K9具有比催化剂K2更高的活性。

[0192] 与催化剂K6(800℃/30分钟)相比,本发明的催化剂K5(实施例5)(775℃/60分钟)在较低的温度下煅烧较长的时间。这两种催化剂都显示有利的活性。这两种催化剂都具有16nm的氧化铈粒径,但是催化剂K5具有略微较高含量的K/Fe混合氧化物相,所以具有略微较高的活性。

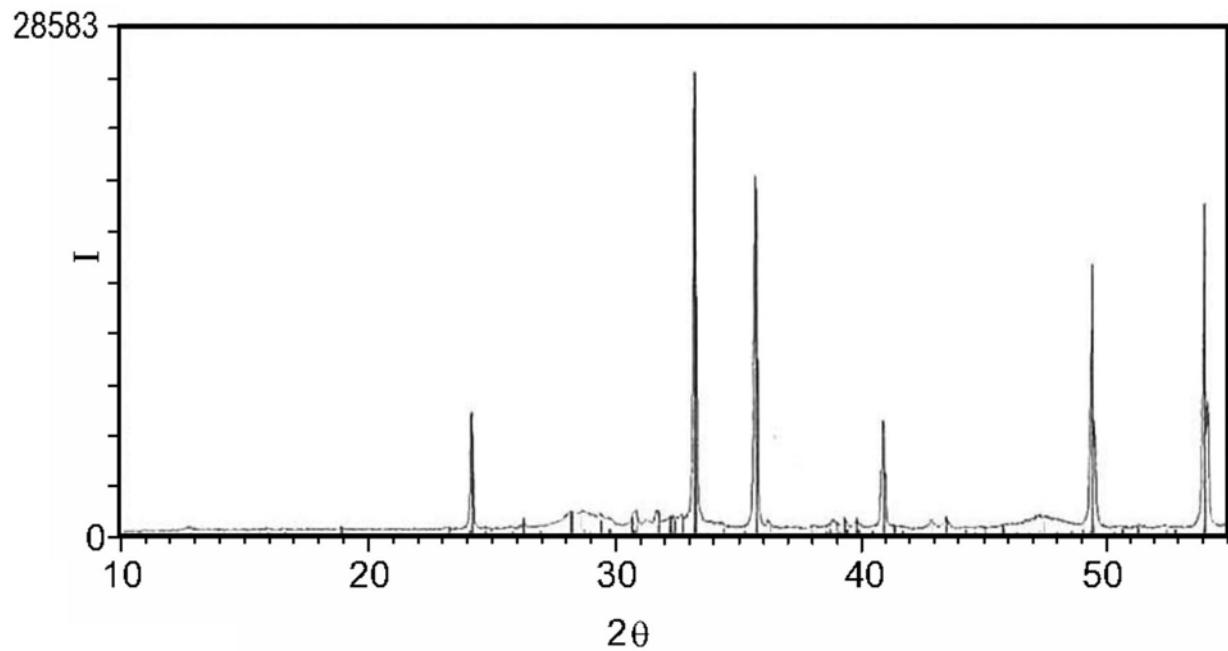


图1

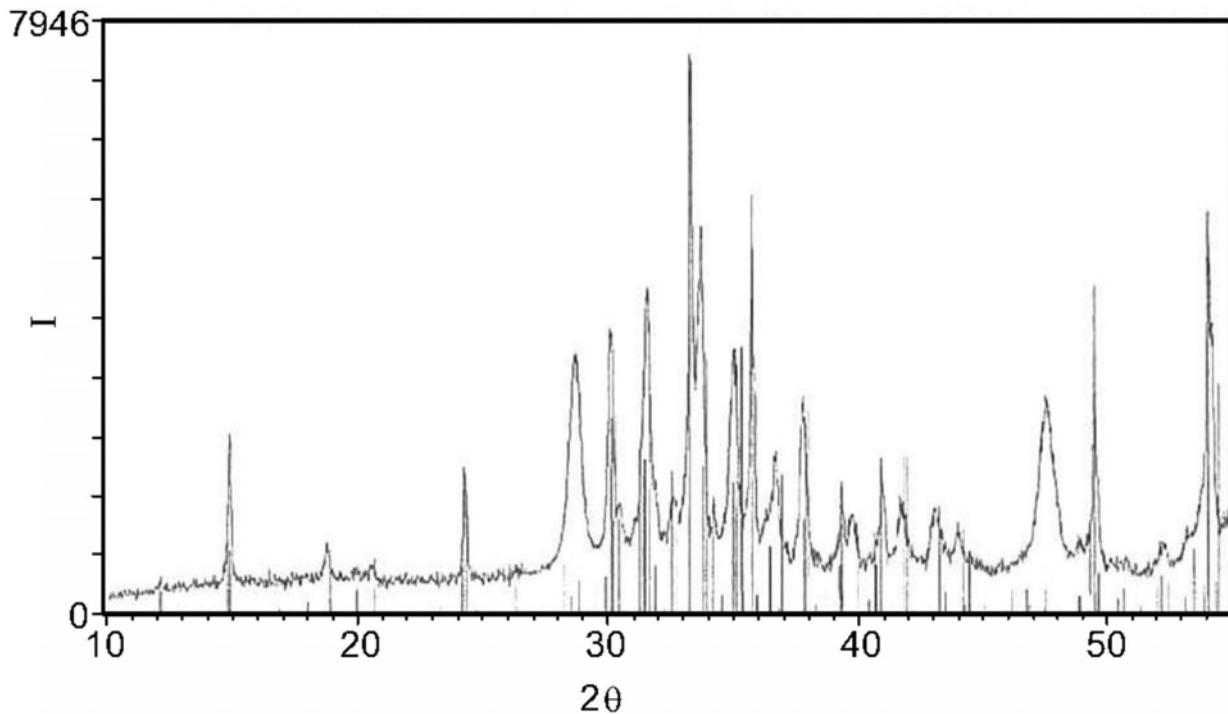


图2