

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年4月23日 (23.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/078303 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/78 (2006.01) *C07C 5/333* (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/110935

(22) 国际申请日: 2019年10月14日 (14.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811201536.4 2018年10月16日 (16.10.2018) CN
201811201422.X 2018年10月16日 (16.10.2018) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街22号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 (**SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY SINOPEC**) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。

(72) 发明人: 缪长喜 (**MIAO, Changxi**); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。危春玲 (**WEI, Chunling**); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。

(CN)。宋磊 (**SONG, Lei**); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。陈铜 (**CHEN, Tong**); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。倪军平 (**NI, Junping**); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (**YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 中国北京市西城区宣武门外大街6号庄胜广场第一座西翼713室吴大建/霍玉娟, Beijing 100052 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) **Title:** CATALYST FOR DEHYDROGENATION OF ALKYL AROMATIC HYDROCARBON AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 用于烷基芳烃脱氢的催化剂及其制备方法

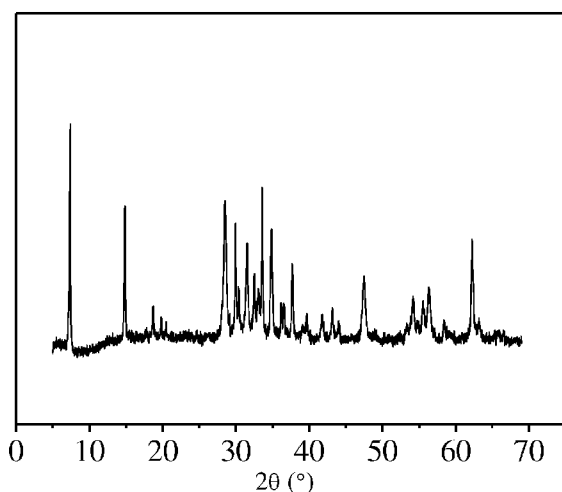


图 1

(57) **Abstract:** A catalyst for dehydrogenation of an alkyl aromatic hydrocarbon, a preparation method therefor, and an application thereof. The catalyst comprises a compound containing iron and potassium. The compound containing iron and potassium consists of a $K_2Fe_{10}O_{16}$ phase and a $K_2Fe_{22}O_{34}$ phase. The iron-containing compound has a special X-ray diffraction pattern (XRD). A first part of a potassium source is dry-mixed with an iron source, a cerium source, a molybdenum source, a calcium source, and a pore-forming agent so as to obtain a catalyst precursor I. A second part of the potassium source is dissolved with water, and the catalyst precursor I is added to obtain a finished catalyst. The catalyst comprises the following components in weight percentage: 65-80% of Fe_2O_3 ; 6-14% of K_2O ; 9-13.5% of CeO_2 ; 0.5-5% of MoO_3 ; and 0.2-5% of CaO . A technical solution of adding potassium in different steps is adopted to better resolve the issue of insufficient catalyst activity in the prior art. The technical solution is applicable to industrial production of alkenyl aromatic hydrocarbons by means of dehydrogenation of alkyl aromatic hydrocarbons.

WO 2020/078303 A1

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂及其制备方法和应用, 催化剂中包括含铁钾的化合物, 含铁钾的化合物由 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相和 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相组成, 含铁化合物具有特殊的X射线衍射图案(XRD)。通过将第一部分钾源和铁源、铈源、钼源、钙源、制孔剂干混, 得催化剂前体I; 将第二部分钾源用水溶解, 加入催化剂前体I得到成品催化剂; 催化剂以重量百分比计包括以下组份: 65~80%的 Fe_2O_3 ; 6~14%的 K_2O ; 9~13.5%的 CeO_2 ; 0.5~5%的 MoO_3 ; 0.2~5%的 CaO ; 钾采用分步加入的技术方案, 较好地解决了以往技术中存在的催化剂活性不够高的问题, 可用于烷基芳烃脱氢制备烷基芳烃的工业生产中。

用于烷基芳烃脱氢的催化剂及其制备方法

本申请要求享有 2018 年 10 月 16 日提交的以下专利申请的优先权：

1、发明名称为“用于烷基芳烃脱氢的催化剂”，申请号为 CN201811201536.4 的中国专利申请；

2、发明名称为“用于生产烷烯基芳烃的催化剂”，申请号为 CN201811201422.X 的中国专利申请；

其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂及其制备方法，尤其涉及包括含铁钾的化合物的催化剂及其制备方法，属于烷基芳烃脱氢领域。

背景技术

烷烯基芳烃的工业生产方法主要通过烷基芳烃脱氢而得，例如苯乙烯的工业生产方法主要是乙苯催化脱氢法，其生产能力约占苯乙烯总生产能力的 85%，该方法的关键之一是乙苯脱氢制苯乙烯催化剂。目前工业上乙苯脱氢制备苯乙烯催化剂的基本组成包括主催化剂、助催化剂、制孔剂和粘结剂等。早期的催化剂为 Fe-K-Cr 体系，如已公开的美国专利 4467046（脱氢催化剂）和欧洲专利 0296285A1（具有改善耐水性能的脱氢催化剂及其制备方法）。虽然该类催化剂的活性和稳定性较好，但由于催化剂含 Cr 的氧化物，对环境造成一定的污染，已被逐渐淘汰。之后演变为 Fe-K-Ce-Mo 系列，用 Ce、Mo 替代了 Cr，可较好地改善催化剂的活性和稳定性，同时又克服了 Cr 毒性大，污染环境的弊端。

烷基芳烃脱氢制备烷烯基芳烃的催化剂中，氧化铁为主催化剂，钾为主要的助催化剂，钾的加入可以使催化剂活性提高一个数量级以上。对于 Fe-K-Ce-Mo 催化剂，经高温焙烧后，催化剂中一般含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和铁钾化合物物相。而大量研究结果表明，铁钾化合物是烷烃脱氢催化剂的主活性相或活性相前身，因此，铁钾化合物的生成及其结构对催化剂的活性有着重要的意义。

如何简便获得所需的催化剂物相及结构，从而进一步提高催化剂的活性，一直是研究人员感兴趣的课题。

发明内容

本发明所要解决的技术问题之一是以以往技术中存在催化剂活性不够高的技术问题，提供一种新的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，催化剂中包括含铁钾的化合物，含铁钾的化合物具有特殊的 X 射线衍射图案（XRD），该催化剂具有活性高的特点。

本发明要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一的催化剂相适应的制备方法。

本发明所要解决的技术问题之三是采用上述技术问题之一的催化剂用于烷基芳烃脱氢的方法。

为解决上述技术问题之一，本发明提供了一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂，所述催化剂包括含铁钾的化合物，所述含铁钾的化合物由 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相和 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相组成。

根据本发明的优选实施方式，所述含铁钾的化合物具有如下表所示的 X 射线衍射图案（XRD），

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
7.355 ± 0.04	12.010 ± 0.07	VS
14.752 ± 0.03	6.000 ± 0.03	S
18.825 ± 0.16	4.710 ± 0.05	W
19.846 ± 0.07	4.470 ± 0.03	W
29.837 ± 0.07	2.992 ± 0.04	S
31.566 ± 0.16	2.832 ± 0.03	M
32.460 ± 0.07	2.756 ± 0.02	W
33.705 ± 0.14	2.657 ± 0.03	S
34.854 ± 0.05	2.572 ± 0.02	M
37.767 ± 0.10	2.380 ± 0.02	M
41.825 ± 0.10	2.158 ± 0.02	W
43.253 ± 0.13	2.090 ± 0.03	M
44.232 ± 0.18	2.046 ± 0.03	W
62.351 ± 0.15	1.488 ± 0.02	M

根据本发明的优选实施方式，所述 X 射线衍射图案还包括如下表所示的 X 射线衍射峰，

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
17.868 ± 0.08	4.960 ± 0.03	W
30.346 ± 0.03	2.943 ± 0.02	M
36.342 ± 0.11	2.470 ± 0.03	W-M
39.929 ± 0.18	2.256 ± 0.03	W
53.921 ± 0.16	1.699 ± 0.03	M
55.549 ± 0.06	1.653 ± 0.02	W

63.154±0.07	1.471±0.02	W
-------------	------------	---

。

根据本发明的优选实施方式，所述含铁钾的化合物中 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相与 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相的质量比为 1.1~3.3，优选为 1.2~2.0。

根据本发明的优选实施方式，所述催化剂中无游离 $\alpha-Fe_2O_3$ 物相。

根据本发明的优选实施方式，以重量百分比计，所述催化剂包括以下组成：(a) 65~80% 的 Fe_2O_3 ；(b) 6~14% 的 K_2O ；(c) 9~13.5% 的 CeO_2 ；(d) 0.5~5% 的 MoO_3 ；(e) 0.2~5% 的 CaO 。

为解决上述技术问题之二，本发明提供了一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，包括以下步骤：

1) 将第一部分钾源和铁源、铈源、钼源、钙源、制孔剂在捏合机中干混，得催化剂前体 I；

2) 将第二部分钾源用水溶解，加入催化剂前体 I 得到成品催化剂；

所述催化剂以重量百分比计包括以下组成：(a) 65~80% 的 Fe_2O_3 ；(b) 6~14% 的 K_2O ；(c) 9~13.5% 的 CeO_2 ；(d) 0.5~5% 的 MoO_3 ；(e) 0.2~5% 的 CaO ；催化剂中无游离 $\alpha-Fe_2O_3$ 物相；

其中，以含 K_2O 的量计，第一部分钾源与第二部分钾源的重量总和为所需量的钾源的总重量，且第一部分钾源的重量为所需量的钾源总重量的 60~90%。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤 1) 中的铁源以氧化铁红、氧化铁黄中的至少一种的形式加入；第一部分钾源以钾盐、氢氧化钾中的至少一种形式加入；铈源以铈盐的形式加入；钼源以钼盐、钼的氧化物中的至少一种形式加入；钙源以钙盐、氧化钙、氢氧化钙中的至少一种形式加入。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤 2) 中的第二部分钾源以氢氧化钾、碳酸钾中的至少一种形式加入。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤 2) 中水的加入量没有特别限制，本领域技术人员为了挤出需要可以合理掌握干湿度，例如但不限于水的加入量占催化剂原料总重量的 18~32%。优选所述水为去离子水。

根据本发明的优选实施方式，所述制孔剂为本领域人员已知的可燃尽材料，例如可选择为羧甲基纤维素钠、聚甲基苯乙烯微球、甲基纤维素、羟乙基纤维素、田菁粉和石墨等，其加入量为催化剂总重量的 2.1~5.8%。

根据本发明的优选实施方式，所述制备方法还包括如下步骤：

3) 对步骤2) 得到的成品催化剂进行湿捏、挤条、成型、干燥和焙烧处理的步骤。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤3) 中的干燥温度为45~130℃，干燥时间为4~24小时。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤3) 中的焙烧为在200~400℃下焙烧5~12小时，然后在750~950℃下焙烧3~8小时。

根据本发明的优选实施方式，所述催化剂包括含铁钾的化合物，所述含铁钾的化合物由 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相和 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相组成。

根据本发明的优选实施方式，所述含铁钾的化合物具有如下表所示的X射线衍射图案(XRD)，

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀ ×100)
7.355±0.04	12.010±0.07	VS
14.752±0.03	6.000±0.03	S
18.825±0.16	4.710±0.05	W
19.846±0.07	4.470±0.03	W
29.837±0.07	2.992±0.04	S
31.566±0.16	2.832±0.03	M
32.460±0.07	2.756±0.02	W
33.705±0.14	2.657±0.03	S
34.854±0.05	2.572±0.02	M
37.767±0.10	2.380±0.02	M
41.825±0.10	2.158±0.02	W
43.253±0.13	2.090±0.03	M
44.232±0.18	2.046±0.03	W
62.351±0.15	1.488±0.02	M

。

根据本发明的优选实施方式，所述X射线衍射图案还包括如下表所示的X射线衍射峰，

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀ ×100)
17.868±0.08	4.960±0.03	W
30.346±0.03	2.943±0.02	M
36.342±0.11	2.470±0.03	W-M
39.929±0.18	2.256±0.03	W
53.921±0.16	1.699±0.03	M
55.549±0.06	1.653±0.02	W
63.154±0.07	1.471±0.02	W

。

根据本发明的优选实施方式，所述含铁钾的化合物中 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相与 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相的

质量比为 1.1~3.3, 优选为 1.2~2.0。

本发明制得的催化剂颗粒可以为实心圆柱形、空心圆柱形、三叶形、菱形、梅花形、蜂窝型等各种形状, 其直径和颗粒长度也没有固定的限制, 推荐催化剂采用直径为 3~3.5 毫米、长 5~10 毫米的实心圆柱形颗粒。

为解决上述技术问题之三, 本发明提供了一种上述催化剂或上述方法制备的催化剂在烷基芳烃脱氢制备烷烯基芳烃中的应用。

本发明还提供了一种烷基芳烃脱氢方法, 包括使含烷基芳烃的原料物流与上述催化剂或上述方法制备的催化剂接触得到含烷烯基芳烃反应物流的步骤。

根据本发明的优选实施方式, 所述应用本领域技术人员可以根据现有技术工艺加以应用, 所述烷基芳烃包括乙苯、甲乙苯、二乙苯或多烷基苯中的至少一种, 优选为二乙苯或乙苯。例如以乙苯为原料, 在催化剂存在下, 原料与催化剂接触, 反应生成苯乙烯。

制得的催化剂在等温式固定床中进行活性评价, 对乙苯脱氢制苯乙烯催化剂活性评价而言, 过程简述如下:

将反应原料分别经计量泵输入预热混合器, 预热混合成气态后进入反应器, 反应器采用电热丝加热, 使之达到预定温度。由反应器流出的反应物经水冷凝后用气相色谱仪分析其组成。

乙苯转化率、苯乙烯选择性按以下公式计算:

$$\text{乙苯转化率}\% = \frac{\text{反应前乙苯浓度}\%(\text{重量}) - \text{反应后乙苯浓度}\%(\text{重量})}{\text{反应前乙苯浓度}\%(\text{重量})}$$

$$\text{苯乙烯选择性}\% = \frac{\text{生成的苯乙烯浓度}\%(\text{重量})}{\text{反应前乙苯浓度}\%(\text{重量}) - \text{反应后乙苯浓度}\%(\text{重量})}$$

本发明中催化剂的 XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压 40kV, 管电流 250mA, Cu 靶, 扫描范围 4~70°, 扫描速度 6 (°)/min, 探测器为固体探测器。在本说明书的上下文中, 催化剂的 XRD 数据中, 其中 I 表示相应衍射峰的峰面积, I₀ 表示最强衍射峰的峰面积, W、M、S、VS 代表衍射峰强度, W 为弱, M 为中等, S 为强, VS 为非常强, 这为本领域技术人员所熟知的。一般而言, W 为小于 20; M 为 20-40; S 为 40-70; VS 为大于 70。

本发明通过在铁-钾-铈-钼-钙体系中, 钾采用分步加入的方式, 制得成品催化剂中铁钾化合物以 K₂Fe₁₀O₁₆ 与 K₂Fe₂₂O₃₄ 物相同时存在的技术方案, 催化剂具有活性高的特点, 使用本发明的催化剂, 在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620°C、水蒸气/乙苯(重量比) 1.2

条件下，用于乙苯脱氢制备苯乙烯的反应，其转化率可达 81.2%、选择性可达 95.1%，取得了较好的技术效果。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的催化剂的 XRD 谱图。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

【实施例 1】

将相当于 59.74 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 8.51 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 3.65 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 350℃ 下焙烧 6 小时，然后在 850℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

图 1 为实施例 1 制备的催化剂的 XRD 谱图，由图 1 可知，在 2θ 为 24.14°、33.15°、40.85°、49.48°、63.99° 处均未出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相的特征衍射峰，说明催化剂中不含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相。图 1 中 2θ 为 28.55°、33.08°、47.48°、56.34° 处出现的衍射峰均为 CeO_2 的特征衍射峰，剩余的衍射峰则归属为 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ 的特征衍射峰，说明催化剂中铁与钾完全生成了含铁钾的化合物，且含铁钾的化合物由 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ 的物相组成。

【实施例 2】

将相当于 59.74 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 7.30 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 1.29

份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 4.86 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 350℃ 下焙烧 6 小时，然后在 850℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 3】

将相当于 59.74 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 9.73 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 2.43 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 350℃ 下焙烧 6 小时，然后在 850℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 4】

将相当于 59.74 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 10.34 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 1.82 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化

剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃烘 4.5 小时，120℃烘 10 小时，然后在 350℃下焙烧 6 小时，然后在 850℃下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°)/min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【比较例 1】

除了将 K 的加入全部采用干混的方式外，催化剂制备方法和催化剂评价条件同实施例 1，具体为：

将相当于 59.74 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 12.16 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，加入占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃烘 4.5 小时，120℃烘 10 小时，然后在 350℃下焙烧 6 小时，然后在 850℃下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°)/min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【比较例 2】

除了将 K 的加入全部采用水溶解的方式外，催化剂制备方法和催化剂评价条件同实施例 1，具体为：

将相当于 59.74 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 10.62 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 12.16 份 K₂O 的碳酸钾用

占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 350℃ 下焙烧 6 小时，然后在 850℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【比较例 3】

除了干混 K 占总 K 的量不同外，催化剂制备方法和催化剂评价条件同实施例 1，具体为：

将相当于 59.74 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 2.43 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 9.73 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 350℃ 下焙烧 6 小时，然后在 850℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【比较例 4】

除了干混 K 占总 K 的量不同外，催化剂制备方法和催化剂评价条件同实施例 1，具体为：

将相当于 59.74 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 11.55 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 0.61 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化

剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃烘 4.5 小时，120℃烘 10 小时，然后在 350℃下焙烧 6 小时，然后在 850℃下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【比较例 5】

除了干混 K 占总 K 的量不同外，催化剂制备方法和催化剂评价条件同实施例 1，具体为：

将相当于 59.74 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.94 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 6.08 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.25 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.29 份 CaO 的碳酸钙和 5.0 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 6.08 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5%的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃烘 4.5 小时，120℃烘 10 小时，然后在 350℃下焙烧 6 小时，然后在 850℃下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 5】

将相当于 57.61 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.40 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 7.67 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 11.34 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.75 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.12 份 CaO 的氢氧化钙和 5.5 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.3 小时，得催化剂前体 I。将相当于 5.11 份 K₂O 的碳酸钾用加入占催化剂原料总重 22.7%的去离子水溶解，然后再加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.8 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，

40℃烘 6 小时，110℃烘 12 小时，然后在 200℃下焙烧 12 小时，然后在 900℃下焙烧 4 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 6】

将相当于 63.96 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 15.99 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 3.91 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 13.01 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 0.51 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 0.52 份 CaO 的氢氧化钙和 5.1 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 2.10 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.8 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，60℃烘 3 小时，120℃烘 10 小时，然后在 380℃下焙烧 6 小时，然后在 870℃下焙烧 4.5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 7】

将相当于 52.01 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 13.00 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 9.79 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 11.04 份 CeO₂ 的碳酸铈、相当于 4.98 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.98 份 CaO 的碳酸钙和相当于 2.0 份 CaO 的氢氧化钙和 5.5 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 2 小时，得催化剂前体 I。将相当于 4.20 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.7 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，75℃烘 2 小时，130℃烘 4 小时，然后在 400℃下焙烧 5 小时，然后在 750℃下焙烧 8 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定, XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压 40kV, 管电流 250mA, Cu 靶, 扫描范围 4~70°, 扫描速度 6 (°) /min, 探测器为固体探测器, 样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器, 在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620°C、水蒸气/乙苯 (重量比) 1.2 条件下, 测试结果列于表 2。

【实施例 8】

将相当于 58.46 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 14.61 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 9.01 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 9.01 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 3.56 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.34 份 CaO 的碳酸钙和 5.4 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.8 小时, 得催化剂前体 I。将相当于 3.01 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解, 然后加入到催化剂前体 I 中, 湿捏 0.9 小时, 取出挤条, 挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒, 放入烘箱, 55°C 烘 4.5 小时, 120°C 烘 8 小时, 然后在 360°C 下焙烧 9 小时, 然后在 830°C 下焙烧 4.5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定, XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压 40kV, 管电流 250mA, Cu 靶, 扫描范围 4~70°, 扫描速度 6 (°) /min, 探测器为固体探测器, 样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器, 在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620°C、水蒸气/乙苯 (重量比) 1.2 条件下, 测试结果列于表 2。

【实施例 9】

将相当于 60.54 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 15.14 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 8.90 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 11.07 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 0.98 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.15 份 CaO 的碳酸钙和 4.9 份田菁粉在捏合机中搅拌 1.1 小时, 得催化剂前体 I。将相当于 2.22 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解, 然后加入到催化剂前体 I 中, 湿捏 0.5 小时, 取出挤条, 挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒, 放入烘箱, 55°C 烘 4.5 小时, 120°C 烘 10 小时, 然后在 360°C 下焙烧 6 小时, 然后在 880°C 下焙烧 4 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定, XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压 40kV, 管电流 250mA, Cu 靶, 扫描范围 4~70°, 扫描速度 6 (°) /min, 探测器

为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 10】

将相当于 53.38 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 13.34 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 11.03 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 12.86 份 CeO₂ 的碳酸铈、相当于 3.28 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 4.11 份 CaO 的碳酸钙、0.05 份 TiO₂、3.1 份羧甲基纤维素钠和 2.2 份田菁粉在捏合机中搅拌 1.2 小时，得催化剂前体 I。将相当于 1.95 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.7 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 360℃ 下焙烧 6 小时，然后在 800℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 11】

将相当于 56.34 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 18.78 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 7.67 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 12.51 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 2.03 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.82 份 CaO 的碳酸钙和 5.8 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.3 小时，得催化剂前体 I。将相当于 0.85 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，55℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 370℃ 下焙烧 6 小时，然后在 860℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0

小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 12】

将相当于 59.24 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 19.75 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 7.71 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 8.05 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.24 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.01 份 CaO 的碳酸钙和 5.6 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.3 小时，得催化剂前体 I。将相当于 3.00 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，55℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 8 小时，然后在 390℃ 下焙烧 5 小时，然后在 810℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 13】

将相当于 54.34 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 18.12 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 7.23 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 13.46 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 2.01 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.56 份 CaO 的碳酸钙和 5.3 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 2.28 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 360℃ 下焙烧 6 小时，然后在 820℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 14】

将相当于 56.49 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 18.83 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 6.91 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.62 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 2.21 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 1.69 份 CaO 的碳酸钙和 5.1 份石墨在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 3.25 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 340℃ 下焙烧 7 小时，然后在 880℃ 下焙烧 4 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 15】

将相当于 55.23 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 18.41 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 8.74 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 12.43 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 1.05 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 0.21 份 CaO 的碳酸钙和 5.4 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 3.93 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 370℃ 下焙烧 6 小时，然后在 825℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 16】

将相当于 54.61 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 18.20 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 9.80 份

K₂O 的碳酸钾、相当于 12.71 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.16 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 1.35 份 CaO 的碳酸钙、0.02 份 TiO₂ 和 5.6 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 2.15 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，55℃ 烘 3.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 370℃ 下焙烧 9 小时，然后在 810℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 17】

将相当于 54.82 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 18.27 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 10.47 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 11.35 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.51 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.02 份 CaO 的碳酸钙和 5.1 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当于 1.56 份 K₂O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 375℃ 下焙烧 6 小时，然后在 820℃ 下焙烧 5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 18】

将相当于 54.71 份 Fe₂O₃ 的氧化铁红、相当于 18.23 份 Fe₂O₃ 的氧化铁黄、相当于 8.38 份 K₂O 的碳酸钾、相当于 11.38 份 CeO₂ 的草酸铈、相当于 1.52 份 MoO₃ 的钼酸铵、相当于 2.83 份 CaO 的碳酸钙和 5.9 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.5 小时，得催化剂前体 I。将相当

于 2.95 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.6 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，50℃ 烘 4.5 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 385℃ 下焙烧 6.5 小时，然后在 815℃ 下焙烧 5.5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 19】

将相当于 59.04 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 19.68 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 3.61 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 8.10 份 CeO_2 的草酸铈、相当于 3.91 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 3.26 份 CaO 的氢氧化钙和 5.2 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 1.6 小时，得催化剂前体 I。将相当于 2.40 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.7 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，60℃ 烘 3 小时，120℃ 烘 10 小时，然后在 380℃ 下焙烧 6 小时，然后在 870℃ 下焙烧 4.5 小时得成品催化剂。催化剂组成列于表 1。

对催化剂进行 XRD 测定，XRD 测试在 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行，管电压 40kV，管电流 250mA，Cu 靶，扫描范围 4~70°，扫描速度 6 (°) /min，探测器为固体探测器，样品中的晶相组成结果列于表 2。

将 100 毫升催化剂装入内径为 1" 的不锈钢管反应器，在反应压力-55kPa、液体空速 1.0 小时⁻¹、620℃、水蒸气/乙苯（重量比）1.2 条件下，测试结果列于表 2。

【实施例 20】

将相当于 50.69 份 Fe_2O_3 的氧化铁红、相当于 16.90 份 Fe_2O_3 的氧化铁黄、相当于 12.59 份 K_2O 的碳酸钾、相当于 10.37 份 CeO_2 的碳酸铈、相当于 3.78 份 MoO_3 的钼酸铵、相当于 4.27 份 CaO 的碳酸钙和 5.5 份羧甲基纤维素钠在捏合机中搅拌 2 小时，得催化剂前体 I。将相当于 1.40 份 K_2O 的碳酸钾用占催化剂原料总重 23.5% 的去离子水溶解，然后加入到催化剂前体 I 中，湿捏 0.7 小时，取出挤条，挤成直径 3 毫米、长 5 毫米的颗粒，放入烘箱，75

°C烘2小时, 130°C烘4小时, 然后在400°C下焙烧5小时, 然后在750°C下焙烧8小时得成品催化剂。催化剂组成列于表1。

对催化剂进行XRD测定, XRD测试在Bruker公司D8 advance型X射线粉末衍射仪上进行, 管电压40kV, 管电流250mA, Cu靶, 扫描范围4~70°, 扫描速度6(°)/min, 探测器为固体探测器, 样品中的晶相组成结果列于表2。

将100毫升催化剂装入内径为1"的不锈钢管反应器, 在反应压力-55kPa、液体空速1.0小时⁻¹、620°C、水蒸气/乙苯(重量比)1.2条件下, 测试结果列于表2。

表1

组成含量(份)	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CeO ₂	MoO ₃	CaO	TiO ₂	第一部分K占总K量(%)
实施例1	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	70
实施例2	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	60
实施例3	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	80
实施例4	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	85
比较例1	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	100
比较例2	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	0
比较例3	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	20
比较例4	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	95
比较例5	74.68	12.16	10.62	1.25	1.29	0	50
实施例5	72.01	12.78	11.34	1.75	2.12	0	60
实施例6	79.95	6.01	13.01	0.51	0.52	0	65
实施例7	65.01	13.99	11.04	4.98	4.98	0	70
实施例8	73.07	12.02	9.01	3.56	2.34	0	75
实施例9	75.68	11.12	11.07	0.98	1.15	0	80
实施例10	66.72	12.98	12.86	3.28	4.11	0.05	85
实施例11	75.12	8.52	12.51	2.03	1.82	0	90
实施例12	78.99	10.71	8.05	1.24	1.01	0	72
实施例13	72.46	9.51	13.46	2.01	2.56	0	76
实施例14	75.32	10.16	10.62	2.21	1.69	0	68
实施例15	73.64	12.67	12.43	1.05	0.21	0	69
实施例16	72.81	11.95	12.71	1.16	1.35	0.02	82
实施例17	73.09	12.03	11.35	1.51	2.02	0	87
实施例18	72.94	11.33	11.38	1.52	2.83	0	74
实施例19	78.72	6.01	8.10	3.91	3.26	0	60
实施例20	67.59	13.99	10.37	3.78	4.27	0	90

表2

催化剂	晶相组成	$K_2Fe_{10}O_{16}/K_2Fe_{22}O_{34}$	转化率 %	选择性 %
实施例 1	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.6	80.4	94.9
实施例 2	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	2.5	79.1	95.1
实施例 3	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.5	80.3	94.8
实施例 4	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.9	80.0	94.8
比较例 1	$\alpha-Fe_2O_3$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	-	76.4	95.1
比较例 2	$\alpha-Fe_2O_3$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	-	75.8	95.4
比较例 3	$\alpha-Fe_2O_3$, $K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	-	77.2	94.4
比较例 4	$\alpha-Fe_2O_3$, $K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	-	77.8	95.3
比较例 5	$K_2Fe_4O_7$, $K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	-	77.5	94.4
实施例 5	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	2.1	80.3	94.8
实施例 6	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	2.9	78.8	94.9
实施例 7	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.1	78.4	95.1
实施例 8	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.8	79.6	95.0
实施例 9	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	2.0	78.7	94.5
实施例 10	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.8	79.3	94.8
实施例 11	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.9	79.0	95.4
实施例 12	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.2	78.6	95.1
实施例 13	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.7	80.4	94.8
实施例 14	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.4	79.8	95.0
实施例 15	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	2.1	79.2	94.5
实施例 16	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.6	81.2	95.1
实施例 17	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.5	80.8	95.1
实施例 18	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	1.3	80.4	94.8
实施例 19	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	4.2	78.2	94.9
实施例 20	$K_2Fe_{10}O_{16}$, $K_2Fe_{22}O_{34}$	0.8	78.0	94.8

实施例 1-4 中各原料的用量相同，只是第一部分钾源的加入量不同；由实施例 1-4 的结果可以看出，第一部分钾源的加入量不同，会改变催化剂中含铁钾的化合物的晶相组成。比较例 1、2 与实施例 1-4 中各原料的用量相同，只是钾源没有分步加入，其制得的催化剂中含有游离的 $\alpha-Fe_2O_3$ 物相，且不含有 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相，催化剂用于烷基芳烃脱氢反应中，反应物的转化率较低。比较例 3-5 与实施例 1-4 中各原料的用量相同，只是第一部分钾源的加入量不在本发明的范围内；其制得的催化剂中除了含有 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 和 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相外，还含有游离的 $\alpha-Fe_2O_3$ 物相或其他含铁钾的化合物的物相，催化剂用于烷基芳烃脱氢反应中，反应物

的转化率较低。由实施例 1-4 和比较例 1-5 的比较可知，采用本发明的制备方法，可以制备得到含有特殊物相的含铁钾的化合物的催化剂，该催化剂用于烷基芳烃脱氢反应中，反应物的转化率较高。

【实施例 21】

按照实施例 1 的方法制备催化剂，催化剂的组成和晶相组成结果与实施例 1 相同。

将所得催化剂进行粉碎并筛分，将粒度为 0.5-0.7mm 的级别分离出来备用。将 13.3 毫升粒度为 0.5-0.7mm 的催化剂装入等温管式反应器中，在反应温度为 620℃ 和 1atm 初始压力下对反应器连续供应 14.6g/h 乙苯和 18.3g/h 去离子水，对应于水蒸气/乙苯比例为 1.25kg/kg 或 7.36mol/mol 条件下进行催化剂的性能测定，测得的乙苯转化率为 75.1%，苯乙烯选择性为 95.2%。

乙苯转化率和苯乙烯选择性借助下列公式确定：

$$\text{乙苯转化率 (mol\%)} = [(A \times M_f - B \times M_p) / (A \times M_f)] \times 100$$

$$\text{苯乙烯选择性 (mol\%)} = [(D \times M_p - C \times M_f) / (A \times M_f - B \times M_p)] \times (M_{EB} / M_{ST}) \times 100$$

其中：

A：反应器入口处乙苯浓度（重量%）； B：反应器出口处乙苯浓度（重量%）

C：反应器入口处苯乙烯浓度（重量%）； D：反应器出口处苯乙烯浓度（重量%）

M_f：原料的平均摩尔质量； M_p：产物的平均摩尔质量

M_{EB}：乙苯的摩尔质量； M_{ST}：苯乙烯的摩尔质量

权利要求书

1、一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂，所述催化剂包括含铁钾的化合物，所述含铁钾的化合物由 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相和 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相组成。

2、根据权利要求 1 所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，其特征在于，所述含铁钾的化合物具有如下表所示的 X 射线衍射图案（XRD），

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
7.355 ± 0.04	12.010 ± 0.07	VS
14.752 ± 0.03	6.000 ± 0.03	S
18.825 ± 0.16	4.710 ± 0.05	W
19.846 ± 0.07	4.470 ± 0.03	W
29.837 ± 0.07	2.992 ± 0.04	S
31.566 ± 0.16	2.832 ± 0.03	M
32.460 ± 0.07	2.756 ± 0.02	W
33.705 ± 0.14	2.657 ± 0.03	S
34.854 ± 0.05	2.572 ± 0.02	M
37.767 ± 0.10	2.380 ± 0.02	M
41.825 ± 0.10	2.158 ± 0.02	W
43.253 ± 0.13	2.090 ± 0.03	M
44.232 ± 0.18	2.046 ± 0.03	W
62.351 ± 0.15	1.488 ± 0.02	M

3、根据权利要求 2 所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，其特征在于，所述 X 射线衍射图案还包括如下表所示的 X 射线衍射峰，

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
17.868 ± 0.08	4.960 ± 0.03	W
30.346 ± 0.03	2.943 ± 0.02	M
36.342 ± 0.11	2.470 ± 0.03	W-M
39.929 ± 0.18	2.256 ± 0.03	W
53.921 ± 0.16	1.699 ± 0.03	M
55.549 ± 0.06	1.653 ± 0.02	W
63.154 ± 0.07	1.471 ± 0.02	W

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，其特征在于，所述含铁钾的化合物中 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相与 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相的质量比为 1.1~3.3，优选为 1.2~2.0。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，其特征在于，所述催化剂中无游离 $\alpha-Fe_2O_3$ 物相。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂，其特征在于，以重量百分比计，所述催化剂包括以下组成：（a）65~80%的 Fe_2O_3 ；（b）6~14%的 K_2O ；（c）9~13.5%的 CeO_2 ；（d）0.5~5%的 MoO_3 ；（e）0.2~5%的 CaO 。

7、一种用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 将第一部分钾源和铁源、铈源、钼源、钙源、制孔剂干混，得催化剂前体 I；
- 2) 将第二部分钾源用水溶解，加入催化剂前体 I 得到成品催化剂；

所述催化剂以重量百分比计包括以下组成：（a）65~80%的 Fe_2O_3 ；（b）6~14%的 K_2O ；（c）9~13.5%的 CeO_2 ；（d）0.5~5%的 MoO_3 ；（e）0.2~5%的 CaO ；催化剂中无游离 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相；

其中，以含 K_2O 的量计，第一部分钾源与第二部分钾源的重量总和为所需量的钾源的总重量，且第一部分钾源的重量为所需量的钾源总重量的 60~90%。

8、根据权利要求 7 所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 1) 中的铁源以氧化铁红、氧化铁黄中的至少一种的形式加入；第一部分钾源以钾盐、氢氧化钾中的至少一种形式加入；铈源以铈盐的形式加入；钼源以钼盐、钼的氧化物中的至少一种形式加入；钙源以钙盐、氧化钙、氢氧化钙中的至少一种形式加入。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 2) 中的第二部分钾源以氢氧化钾、碳酸钾中的至少一种形式加入。

10、根据权利要求 7-9 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括如下步骤：

- 3) 对步骤 2) 得到的成品催化剂进行湿捏、挤条、成型、干燥和焙烧处理的步骤。

11、根据权利要求 7-10 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 3) 中的干燥温度为 45~130℃，干燥时间为 4~24 小时。

12、根据权利要求 7-11 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 3) 中的焙烧为在 200~400℃下焙烧 5~12 小时，然后在 750~950℃下焙烧 3~8 小时。

13、根据权利要求 7-12 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述催化剂包括含铁钾的化合物，所述含铁钾的化合物由 $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ 物相和 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 物相组成。

14、根据权利要求 7-13 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述含铁钾的化合物具有如下表所示的 X 射线衍射图案（XRD），

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
7.355 ± 0.04	12.010 ± 0.07	vs
14.752 ± 0.03	6.000 ± 0.03	S
18.825 ± 0.16	4.710 ± 0.05	W
19.846 ± 0.07	4.470 ± 0.03	W
29.837 ± 0.07	2.992 ± 0.04	S
31.566 ± 0.16	2.832 ± 0.03	M
32.460 ± 0.07	2.756 ± 0.02	W
33.705 ± 0.14	2.657 ± 0.03	S
34.854 ± 0.05	2.572 ± 0.02	M
37.767 ± 0.10	2.380 ± 0.02	M
41.825 ± 0.10	2.158 ± 0.02	W
43.253 ± 0.13	2.090 ± 0.03	M
44.232 ± 0.18	2.046 ± 0.03	W
62.351 ± 0.15	1.488 ± 0.02	M

15、根据权利要求 14 所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述 X 射线衍射图案还包括如下表所示的 X 射线衍射峰，

2θ (°)	d-间距 (Å)	相对强度 ($I/I_0 \times 100$)
17.868 ± 0.08	4.960 ± 0.03	W
30.346 ± 0.03	2.943 ± 0.02	M
36.342 ± 0.11	2.470 ± 0.03	W-M
39.929 ± 0.18	2.256 ± 0.03	W
53.921 ± 0.16	1.699 ± 0.03	M
55.549 ± 0.06	1.653 ± 0.02	W
63.154 ± 0.07	1.471 ± 0.02	W

16、根据权利要求 13-15 中任意一项所述的用于烷基芳烃脱氢的催化剂的制备方法，其特征在于，所述含铁钾的化合物中 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 物相与 $K_2Fe_{22}O_{34}$ 物相的质量比为 1.1~3.3，优选为 1.2~2.0。

17、权利要求 1~6 中任意一项所述的催化剂或者按照权利要求 7~16 中任意一项所述的制备方法制备的催化剂在烷基芳烃脱氢制备烷烯基芳烃中的应用。

18、一种烷基芳烃脱氢方法，包括使含烷基芳烃的原料物流与权利要求 1~6 中任意一项所述的催化剂或者按照权利要求 7~16 中任意一所述的制备方法制备的催化剂接触得到含烷烯基芳烃反应物流的步骤。

19、根据权利要求 18 所述的烷基芳烃脱氢方法，其特征在于，所述烷基芳烃包括乙苯、甲乙苯、二乙苯或多烷基苯中的至少一种。

20、根据权利要求 18 或 19 所述的烷基芳烃脱氢方法，其特征在于，所述烷基芳烃为二乙苯或乙苯。

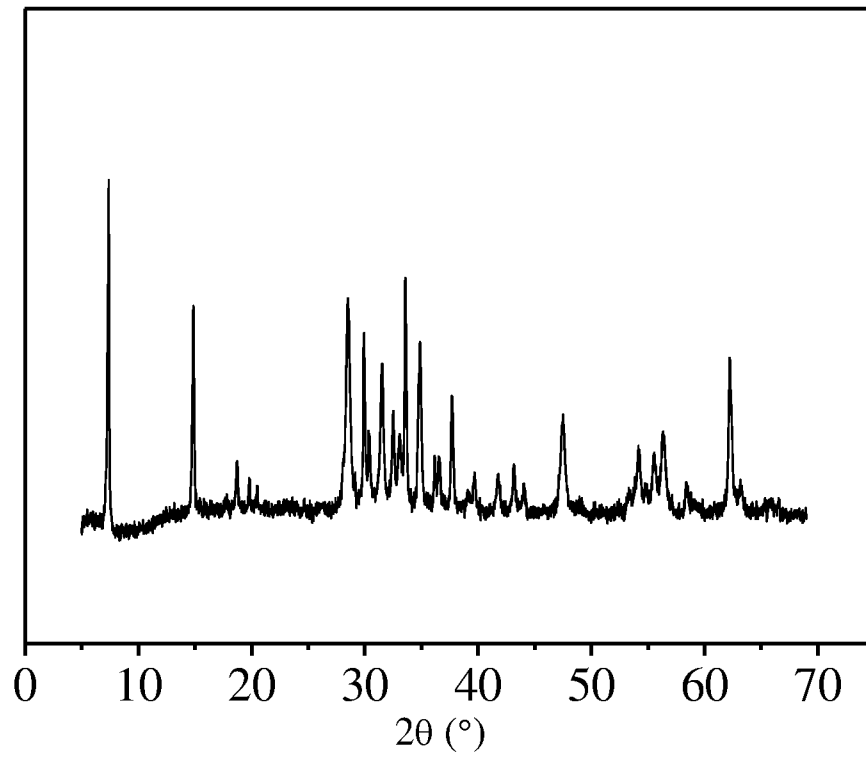


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/110935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J 23/78(2006.01)i; B01J 23/88(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J.; C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) VEN; CNABS, CNKI, 超星, CHAOXING:芳烃, 脱氢, 催化剂, K2Fe22O34, K2Fe10O16, aromatic, dehydrogenat+, catalyst.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103372452 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 30 October 2013 (2013-10-30) claims 1 and 2, and embodiment 1	1-20
A	CN 108203365 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 26 June 2018 (2018-06-26) entire document	1-20
A	CN 105080559 A (YINGKOU FENGGUANG CHEMICAL CO., LTD. et al.) 25 November 2015 (2015-11-25) entire document	1-20
A	CN 1490084 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 21 April 2004 (2004-04-21) entire document	1-20
A	CN 1810370 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 02 August 2006 (2006-08-02) entire document	1-20
A	DE 4025930 A1 (BASF AG) 21 February 1991 (1991-02-21) entire document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 January 2020		Date of mailing of the international search report 14 January 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/110935

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103372452	A	30 October 2013	WO	2013159251	A1	31 October 2013
				CN	103372452	B	19 August 2015
CN	108203365	A	26 June 2018	None			
CN	105080559	A	25 November 2015	CN	105080559	B	03 October 2017
CN	1490084	A	21 April 2004	CN	1181918	C	29 December 2004
CN	1810370	A	02 August 2006	CN	100384532	C	30 April 2008
DE	4025930	A1	21 February 1991	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/110935

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 23/78(2006.01)i; B01J 23/88(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																																			
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J, ; C07C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>VEN;CNABS,CNKI,超星:芳烃,脱氢,催化剂,K2Fe22034,K2Fe10016,aromatic,dehydrogenat+,catalyst.</p>																																			
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 103372452 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 权利要求1, 2, 实施例1</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108203365 A (中国石油天然气股份有限公司) 2018年 6月 26日 (2018 - 06 - 26) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105080559 A (营口市风光化工有限公司等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1490084 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 4月 21日 (2004 - 04 - 21) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1810370 A (中国石油化工股份有限公司等) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 4025930 A1 (BASF AG) 1991年 2月 21日 (1991 - 02 - 21) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 103372452 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 权利要求1, 2, 实施例1	1-20	A	CN 108203365 A (中国石油天然气股份有限公司) 2018年 6月 26日 (2018 - 06 - 26) 全文	1-20	A	CN 105080559 A (营口市风光化工有限公司等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-20	A	CN 1490084 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 4月 21日 (2004 - 04 - 21) 全文	1-20	A	CN 1810370 A (中国石油化工股份有限公司等) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 全文	1-20	A	DE 4025930 A1 (BASF AG) 1991年 2月 21日 (1991 - 02 - 21) 全文	1-20	* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“&” 同族专利的文件	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																																	
X	CN 103372452 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 权利要求1, 2, 实施例1	1-20																																	
A	CN 108203365 A (中国石油天然气股份有限公司) 2018年 6月 26日 (2018 - 06 - 26) 全文	1-20																																	
A	CN 105080559 A (营口市风光化工有限公司等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-20																																	
A	CN 1490084 A (中国石油化工股份有限公司等) 2004年 4月 21日 (2004 - 04 - 21) 全文	1-20																																	
A	CN 1810370 A (中国石油化工股份有限公司等) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 全文	1-20																																	
A	DE 4025930 A1 (BASF AG) 1991年 2月 21日 (1991 - 02 - 21) 全文	1-20																																	
* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																																		
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																																		
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																																		
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“&” 同族专利的文件																																		
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件																																			
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																																			
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																		
2020年 1月 6日	2020年 1月 14日																																		
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																																		
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	扈智静																																		
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-010)62084762																																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/110935

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103372452	A	2013年 10月 30日	WO	2013159251	A1	2013年 10月 31日
				CN	103372452	B	2015年 8月 19日
CN	108203365	A	2018年 6月 26日	无			
CN	105080559	A	2015年 11月 25日	CN	105080559	B	2017年 10月 3日
CN	1490084	A	2004年 4月 21日	CN	1181918	C	2004年 12月 29日
CN	1810370	A	2006年 8月 2日	CN	100384532	C	2008年 4月 30日
DE	4025930	A1	1991年 2月 21日	无			