



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101626834 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200880005306. 9

*C07C 5/333* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 16

*B01J 27/132* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B01J 35/10* (2006. 01)

60/885, 506 2007. 01. 18 US

*B01J 37/00* (2006. 01)

*C01B 13/34* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 08. 17

CN 1697691 A, 2005. 11. 16, 说明书第 3 页第 16-20 行, 第 4 页第 29 行 - 第 5 页第 3 行, 第 5 页第 27 行 - 第 6 页第 1 行, 第 10-11 页实施例 1.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/051148 2008. 01. 16

CN 1270851 A, 2000. 10. 25, 说明书第 1-3 页.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/089223 EN 2008. 07. 24

US 2006106267 A1, 2006. 05. 18, 说明书第 6 页实施例 1, 第 4 页第 0036 段.

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

EP 0502510 B1, 1995. 12. 20, 说明书实施例第 9-12.

(72) 发明人 RM·科瓦斯基 DM·哈米尔顿

审查员 马博静

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

*B01J 23/85* (2006. 01)

*B01J 23/887* (2006. 01)

*B01J 35/02* (2006. 01)

*B01J 37/08* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

催化剂及其制备和用途

(57) 摘要

一种制备催化剂的方法, 其中所述方法包括制备包含氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的混合物, 其中所述氧化铁通过加热包含氧化铁和每摩尔铁至少 0.05 毫摩尔金属卤化物的混合物而获得, 其中所述金属卤化物在加热条件下转化为金属氧化物; 通过上述方法制备的催化剂; 烷基芳族化合物脱氢方法, 其中所述方法包括使烷基芳族化合物与上述催化剂接触; 和应用烯基芳族化合物制备聚合物或共聚物的方法, 其中所述烯基芳族化合物通过上述脱氢方法制得。

1. 一种制备催化剂的方法,其中所述方法包括制备包含掺杂的再生氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的混合物,其中所述掺杂的再生氧化铁通过喷雾焙烧卤化铁和一种或多种金属氯化物的混合物以制备氧化铁 / 金属氧化物混合物而形成,其中所述卤化铁为氯化铁,和所述金属氯化物的金属选自铈和铜。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述卤化铁和一种或多种金属氯化物的混合物包含每摩尔铁 0.5 至 100 毫摩尔的金属氯化物。
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述金属氯化物为氯化铜。
4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述金属氯化物为氯化铈。
5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述第 1 族金属为钾。
6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法还包括向氧化铁和第 1 族金属的混合物中加入第 2 族金属或其化合物。
7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法还包括向氧化铁和第 1 族金属的混合物中加入黄色氧化铁。
8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中喷雾焙烧的温度为 300℃ 至 1000℃。
9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法还包括向氧化铁和第 1 族金属的混合物中加入选自如下的附加催化剂组分:铈、钼、钨、镁、钙、铜、铬和它们的化合物。
10. 权利要求 1 或 2 的方法,还包括在 600℃ 至 1200℃ 的温度下煅烧所述混合物。
11. 通过权利要求 1-10 任一项的方法制备的催化剂。
12. 一种烷基芳族化合物脱氢方法,所述方法包括使包含烷基芳族化合物的原料和蒸汽与权利要求 11 的催化剂接触。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述烷基芳族化合物包括乙基苯。
14. 权利要求 12-13 任一项的方法,其中所述方法的蒸汽 / 油摩尔比小于 9 : 1。

## 催化剂及其制备和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂、制备催化剂的方法、烷基芳族化合物脱氢方法以及应用烯基芳族化合物制备聚合物或共聚物的方法。

### 背景技术

[0002] 氧化铁基催化剂和这些催化剂的制备在本领域中是已知的。氧化铁基催化剂通常用于烷基芳族化合物脱氢,从而产生相应的烯基芳族化合物和其它一些化合物。烷基芳族化合物的脱氢通常通过使烷基芳烃原料和蒸汽在高温下流过含脱氢催化剂的反应区而在工业规模上实施。在将蒸汽引入且与反应区的脱氢催化剂接触之前,通常使蒸汽与烷基芳烃原料混合。蒸汽可同时用作稀释剂和热源。作为热源,蒸汽将烷基芳烃原料的温度升至脱氢温度,并且其提供所造成的脱氢反应需要吸收的热能。作为稀释剂,在脱氢反应过程中在反应区中存在蒸汽可以抑制在脱氢催化剂上形成和沉积碳质残渣。通常,在应用较高的蒸汽/油比时,脱氢催化剂的稳定性和由此的有用寿命得到提高,其中所述蒸汽/油比定义为进料至反应的蒸汽的摩尔数与烃如乙基苯的摩尔数的比。

[0003] 在这种烷基芳族化合物催化脱氢为烯基芳族化合物的领域中,正努力开发可以以较低的成本制备的改进催化剂。一种降低氧化铁基脱氢催化剂成本的方法是应用较低成本的原料。在催化剂制备过程中,向氧化铁中加入附加催化剂组分,并且有利的是应用低成本原料作为附加催化剂组分。附加催化剂组分通常为提供多种功能如作为促进剂和稳定剂的金属氧化物。金属氯化物通常比相应的金属氧化物更便宜一些,因此有利的是应用金属氯化物作为原料。应用金属氯化物的一个缺点是在催化剂中残余的氯化物含量对催化剂性能有负面影响。例如,残余的氯化物含量可能会造成较慢的启动和较差的初始催化剂活性。

[0004] 另外,从能量节约角度来看,理想的是能够在尽可能低的蒸汽/油比下操作脱氢过程。但是,正如上文所建议,在降低的蒸汽/油比下操作脱氢过程趋向于造成脱氢催化剂在不可接受的速度下失活,从而使得在这种低蒸汽/油比下的操作工业上不能实行。然而,正在努力改进脱氢过程的操作和能量效率。

[0005] EP 1027928-B1 公开了含通过喷雾焙烧铁盐溶液而制备的氧化铁的催化剂。通过喷雾焙烧方法制备的氧化铁含有 800-1500ppm 氯化物的残余氯化物含量。通常使氧化铁与至少一种钾化合物和一种或多种催化剂促进剂组合而制备催化剂。所述专利公开了可以将一部分钾化合物和/或一部分促进剂例如加入到用于喷雾焙烧的铁盐溶液中。该专利没有公开对残余氯化物含量问题或这种残余氯化物含量可能对脱氢催化剂性能产生负面影响的解决方案。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种制备催化剂的方法,其中所述方法包括制备包含氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的混合物,其中所述氧化铁通过加热包含卤化铁和每摩尔铁至少 0.07 毫摩尔非铁金属氯化物的混合物而获得,其中所述非铁金属氯化物在加热条件下转化

为金属氧化物。本发明也提供通过上述方法制备的催化剂。

[0007] 本发明还提供烷基芳族化合物脱氢方法,所述方法包括使包含烷基芳族化合物的原料与包含氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的催化剂接触,其中所述氧化铁通过加热包含卤化铁和每摩尔铁至少 0.07 毫摩尔非铁金属氯化物的混合物而获得,其中所述非铁金属氯化物在加热条件下转化为金属氧化物。

[0008] 本发明还提供应用烯基芳族化合物制备聚合物或共聚物的方法,所述方法包括聚合烯基芳族化合物,以形成包含由烯基芳族化合物衍生的单体单元的聚合物或共聚物,其中所述烯基芳族化合物在应用催化剂的烷基芳族化合物的脱氢过程中制备,所述催化剂包含氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物,其中所述氧化铁通过加热包含卤化铁和每摩尔铁至少 0.07 毫摩尔非铁金属氯化物的混合物而获得,其中所述非铁金属氯化物在加热条件下转化为金属氧化物。

[0009] 在一个优选的实施方案中,本发明提供一种制备催化剂的方法,所述方法包括制备包含掺杂的再生氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的混合物,其中所述掺杂的再生氧化铁通过向氯化铁混合物中加入铜或其化合物并加热所述混合物而获得。

[0010] 在另一个实施方案中,本发明提供一种制备催化剂的方法,所述方法包括制备包含掺杂的再生氧化铁和至少一种第 1 族金属或其化合物的混合物,其中所述掺杂的再生氧化铁通过向氯化铁混合物中加入铈或其化合物并加热所述混合物而获得。

## 具体实施方式

[0011] 本发明提供一种满足较低成本氧化铁基催化剂需求的催化剂。本发明还提供一种满足在低蒸汽 / 油条件下有效操作的氧化铁基脱氢催化剂需求的催化剂。在加热之前与卤化铁一起加入附加催化剂组分消除了氧化铁形成之后再加入那些组分的需要。另外,一些附加催化剂组分可以作为氯化物加入而不明显地增加氧化铁中的残余氯化物浓度。在氧化铁形成之前加入某些催化剂组分也有可能提高催化剂性能,特别是在低蒸汽 / 油条件下。

[0012] 本发明的氧化铁基脱氢催化剂通过将氧化铁基催化剂前体(下文称为掺杂的再生氧化铁)与附加催化剂组分混合并煅烧所述混合物而形成。所述的掺杂的再生氧化铁通过加热包含卤化铁和金属氯化物的混合物以形成相应的铁和金属的氧化物而形成。正如本文所应用,金属氯化物指非铁金属氯化物。在一个优选的实施方案中,掺杂的再生氧化铁通过喷雾焙烧卤化铁和一种或多种金属氯化物的混合物以制备氧化铁 / 金属氧化物混合物而形成。

[0013] 卤化铁 / 金属氯化物混合物中的卤化铁组分优选为通过钢酸洗过程产生的酸洗废液。酸洗废液是含有氯化铁的酸性溶液,通常包括盐酸。替代地,卤化铁可以以干态或粉末态或者以水溶液或酸性溶液的形式存在。卤化铁优选为氯化物,但是也可以为溴化物。铁可以至少部分以阳离子形式存在。铁可以以一种或多种形态存在,包括二价或三价。包含氯化物的卤化铁可以至少部分以铁(II)氯化物( $\text{FeCl}_2$ )和 / 或铁(III)氯化物( $\text{FeCl}_3$ )形式存在。

[0014] 卤化铁 / 金属氯化物混合物中的金属氯化物组分为在使至少部分卤化铁 / 金属氯化物混合物转化为相应的氧化物所需的加热条件下转化为金属氧化物的任意非铁金属氯

化物。合适的金属氯化物通常经历水解反应和氧化反应,以形成相应的金属氧化物。合适的金属氯化物可以通过实验方法识别或者它们可以基于金属氯化物与水 and 氧形成金属氧化物的反应的 Gibbs 反应能的变化值 ( $\Delta G_{\text{rxn}}$ ) 来识别。 $\Delta G_{\text{rxn}}$  越低,金属氯化物向金属氧化物的转化越有可能发生。

[0015] 例如,在用于将含氯化铁的酸洗废液转化为氧化铁的加热条件下, $\Delta G_{\text{rxn}}$  值比将  $\text{FeCl}_2$  和 / 或  $\text{FeCl}_3$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\Delta G_{\text{rxn}}$  值更低或类似的那些金属氯化物是特别合适的。如果金属氯化物的  $\Delta G_{\text{rxn}}$  显著高于将  $\text{FeCl}_2$  和 / 或  $\text{FeCl}_3$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\Delta G_{\text{rxn}}$ , 则金属氯化物将不太可能转化为相应的金属氧化物。这将会造成在氧化铁中更高的残余氯化物含量,其会导致更慢的催化剂启动和更差的初始催化剂活性。金属氯化物向金属氧化物的转化允许以氯化物形式加入附加催化剂组分,而不会导致再生氧化铁的残余氯化物含量明显增加。

[0016] 合适的金属氯化物的例子包括钛、铜、铈、锰和锌。金属氯化物可以至少部分以干态或粉末态存在或者可以至少部分存在于溶液中。另外,金属氯化物可以至少部分存在于浓缩溶液中。

[0017] 也可以向卤化铁 / 金属氯化物混合物中加入附加催化剂组分以在氧化铁 / 金属氧化物混合物中更好地结合这些组分,并且在后续的催化剂制备过程中,它可以降低与掺杂的再生氧化铁和附加催化剂组分的混合及研磨有关的复杂性和成本。在这一阶段,可以加入不削弱氯化物转化为氧化物或者对卤化铁 / 金属氯化物混合物的加热没有负面影响的任何附加催化剂组分。例如,可以向卤化铁 / 金属氯化物混合物中加入镧系元素原子数通常为 57-66 (包括端值) 的镧系元素。镧系元素优选为铈。作为附加的实例,可以向卤化铁 / 金属氯化物混合物中加入第 6 族金属或其化合物或钛或其化合物。附加催化剂组分可以以当加热时将转化为相应的氧化物的形式加入到卤化铁 / 金属氯化物混合物中。

[0018] 卤化铁 / 金属氯化物混合物的制备可以通过本领域熟练技术人员已知的任何方法来实施。可以在加热混合物前将卤化铁与金属氯化物混合或接触。在另一个实施方案中,可以在加热的过程中使卤化铁与金属氯化物混合。

[0019] 卤化铁 / 金属氯化物混合物包含每摩尔铁至少 0.05 毫摩尔的金属氯化物,优选为每摩尔铁至少 0.07 毫摩尔、更优选为至少 0.1 毫摩尔、最优选为至少 5 毫摩尔的金属氯化物。混合物可以包含每摩尔铁至多 200 毫摩尔的金属氯化物,优选为每摩尔铁至多 100 毫摩尔、更优选为至多 50 毫摩尔和最优选为至多 30 毫摩尔。

[0020] 在其中混合物包含钛的实施方案中,混合物可以包含每摩尔铁约 0.07 毫摩尔至约 50 毫摩尔的钛。混合物优选包含每摩尔铁约 3 至约 30 毫摩尔的钛,和更优选包含每摩尔铁 15 至约 20 毫摩尔的钛。

[0021] 一旦已经制备了卤化铁 / 金属氯化物混合物,则将混合物加热至足够使至少部分卤化铁转化为氧化铁的温度。卤化铁 / 金属氯化物混合物可以以气体、液体或固体形式存在。温度可以足够使得存在的任意水和 / 或其它液体的至少一部分蒸发。温度可以为至少约 300°C 或优选为至少约 400°C。温度可以为约 300°C 至约 1000°C 或优选为约 400°C 至约 750°C,但是它也可以比约 1000°C 高。可以在氧化气氛如空气、氧气或富氧空气中实施加热。

[0022] 混合物可以按美国专利 US 5,911,967 中所述进行喷雾焙烧,所述专利经此引用并入本文。喷雾焙烧包括将组合物通过喷嘴喷射入直接加热室中。室中的温度可以超过 1000°C,特别是在接近在直接加热室中存在的燃烧器的位置。

[0023] 上述用于将金属氯化物转化为金属氧化物的加热条件可能会导致一部分金属氯化物变成挥发性的。这部分挥发性的金属氯化物有可能未被转化为金属氧化物。可以调节所述条件以减少金属氯化物的挥发。

[0024] 通过上述加热形成的掺杂的再生氧化铁可以主要以赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 形态存在。掺杂的再生氧化铁可以包含任意形态的氧化铁,包括二价或三价形态。

[0025] 相对于按  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计算的氧化铁的重量,在掺杂的再生氧化铁中按卤素的重量计算的残余卤化物含量通常为至多 3000ppmw 或至多 2000ppmw 或至多 1500ppmw 或至多 1250ppmw 或优选为至多 1000ppmw。卤化物含量可以为至少 1ppbw、至少 500ppbw 或至少 1ppmw。卤化物优选为氯化物。

[0026] 掺杂的再生氧化铁具有提供催化剂组分的有效掺入的表面积。掺杂的再生氧化铁的表面积通常为至少  $1\text{m}^2/\text{g}$ , 优选为至少  $2.5\text{m}^2/\text{g}$ , 更优选为至少  $3\text{m}^2/\text{g}$ , 和最优选为至少  $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 。正如本文所应用, 表面积理解为是指由 Journal of the American Chemical Society 60(1938) 第 309-316 页中描述的 BET(Brunauer、Emmett 和 Teller) 方法确定的表面积。

[0027] 本发明的催化剂通常可以通过本领域熟练技术人员已知的任何方法来制备。通常, 通过制备包含足够量的如下物质的混合物而制备催化剂: 掺杂的再生氧化铁、任意的其它氧化铁、至少一种第 1 族金属或其化合物和任意附加催化剂组分如下文所涉及的任意化合物。另外, 可以煅烧所述混合物。可以由待制备的所需催化剂的组成计算出催化剂组分的足够量。可应用方法的实例可以在 US 5, 668, 075、US5, 962, 757、US 5, 689, 023、US 5, 171, 914、US 5, 190, 906、US 6, 191, 065 和 EP 1027928 中找到, 所述文献经此引用并入本文。

[0028] 氧化铁或提供氧化铁的化合物可以与掺杂的再生氧化铁组合以制备催化剂。其它氧化铁的例子包括黄色、红色和黑色的氧化铁。黄色氧化铁是水合的氧化铁, 经常描述为  $\alpha\text{-FeOOH}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。按  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计算的总氧化铁的至少 5wt% 或优选至少 10wt% 可以为黄色氧化铁。总氧化铁的至多 50wt% 可以是黄色氧化铁。另外, 可以向掺杂的再生氧化铁中加入黑色或红色氧化铁。红色氧化铁的一个例子可以通过煅烧由 Penniman 方法(例如在 US 1, 368, 748 中公开的) 制备的黄色氧化铁而制备。提供氧化铁的化合物的例子包括针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、磁赤铁矿、纤铁矿 (lepidocrocite) 和它们的混合物。另外, 可以使未按本发明制备的再生氧化铁与掺杂的再生氧化铁组合。

[0029] 相对于在催化剂存在的按  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计算的氧化铁的总重量, 催化剂中掺杂的再生氧化铁的量可以为至少 50wt% 或优选为至少 70wt% 至至多 100wt%。

[0030] 加入到催化剂混合物中的第 1 族金属或其化合物包括元素周期表的第 1 族中的金属, 包括锂、钠、钾、铷、铯和钫。可以应用一种或多种这些金属。第 1 族金属优选为钾。第 1 族金属通常以每摩尔氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 至少 0.2 摩尔、优选至少 0.25 摩尔、更优选至少 0.45 摩尔和最优选至少 0.55 摩尔的总量应用, 和通常的量为每摩尔氧化铁至多 5 摩尔或优选为至多 1 摩尔。第 1 族金属化合物可以包括氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、羧酸盐(例如甲酸盐、乙酸盐、草酸盐和柠檬酸盐)、硝酸盐和氧化物。

[0031] 可以加入到掺杂的再生氧化铁中的附加催化剂组分包括第 2 族金属的一种或多种化合物。这些金属的化合物趋向于增加至所需的烯基芳族化合物的选择性, 和降低催化

剂活性下降的速率。在优选的实施方案中,第 2 族金属可以包括镁或钙。第 2 族金属可以以每摩尔按  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计算的氧化铁至少 0.01 摩尔、优选至少 0.02 摩尔和更优选至少 0.03 摩尔的量应用,和通常的量为每摩尔氧化铁至多 1 摩尔、和优选至多 0.2 摩尔。

[0032] 可以与掺杂的再生氧化铁组合的其它催化剂组分包括选自第 3 族、第 4 族、第 5 族、第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族和第 10 族的金属和它们的化合物。这些组分可以以本领域熟练技术人员已知的任何方法加入,和可以包括氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、羧酸盐(例如甲酸盐、乙酸盐、草酸盐和柠檬酸盐)、硝酸盐和氧化物。催化剂组分可以为在催化剂制备过程中将转化为相应的金属氧化物的合适的金属氧化物前体。

[0033] 将掺杂的再生氧化铁和其它催化剂组分混合的方法可以为本领域的熟练技术人员已知的任何方法。可以形成包含掺杂的再生氧化铁、至少一种第 1 族金属或其化合物和任意附加催化剂组分的糊剂。可以研磨和 / 或捏合混合物或可以在掺杂的再生氧化铁上浸渍第 1 族金属或其化合物的均匀或不均匀的溶液。

[0034] 可以将包含掺杂的再生氧化铁、至少一种第 1 族金属或其化合物和任意附加催化剂组分的混合物成型为任何合适形状的粒料,例如片状、球状、丸状、鞍状、三叶状、扭曲的三叶状、四叶状、环状、星状以及中空和实心圆柱体。以混合物的重量计算,加入合适量(例如至多 30wt%,通常为 2 至 20wt%)的水,可能促进成型为粒料。如果加水,则在煅烧前可以至少部分脱除水。合适的成型方法为制粒、挤出和压制。取代制粒、挤出或压制,可以将混合物喷雾或喷雾-干燥以形成催化剂。如果希望,喷雾干燥可以延伸至包括煅烧。

[0035] 可以使附加化合物与混合物组合,其用作催化剂成型和 / 或挤出方法的助剂,例如饱和的或不饱和的脂肪酸(如棕榈酸、硬脂酸或油酸)或其盐、多糖衍生酸或其盐、或石墨、淀粉或纤维素。可以应用脂肪酸或多糖衍生酸的任何盐,例如铵盐或上面提到的任何金属的盐。脂肪酸可以在其分子结构中包含 6-30 个碳原子(包括端值),优选为 10-25 个碳原子(包括端值)。当应用脂肪酸或多糖衍生酸时,其可以与在制备催化剂中应用的金属盐组合,从而形成脂肪酸或多糖衍生酸的盐。相对于混合物的重量,附加化合物的适当量为例如至多 1wt%,特别地为 0.001-0.5wt%。

[0036] 在一个实施方案中,将催化剂形成为扭曲的三叶状。扭曲的三叶状催化剂为具有三叶形状的催化剂,其被扭曲从而当装载于催化剂床层中时,催化剂片不会“锁”在一起。这种形状提供了降低的穿过床层的压降。无论用再生氧化铁、掺杂的再生氧化铁、其它形式的氧化铁或它们的混合物形成,扭曲的三叶状催化剂在脱氢反应中均是有效的。可以将混合物形成导致穿过催化剂床层的压降降低的形状。扭曲的三叶状催化剂在美国专利 US 4,673,664 中进行了描述,所述文献经此引用并入本文。

[0037] 优选煅烧催化剂混合物。煅烧可以包括通常在惰性(如氮气或氦气)或氧化气氛(如含氧气体、空气、富氧空气)或氧气 / 惰性气体混合物中加热包含掺杂的再生氧化铁的混合物。煅烧温度通常为至少约 600°C 或优选为至少约 700°C。煅烧温度通常为至多约 1200°C 或优选为至多约 1100°C。通常,煅烧的持续时间为 5 分钟至 12 小时,更通常为 10 分钟至 6 小时。

[0038] 按照本发明所形成的催化剂可以表现出宽范围的物理特性。可以在宽范围内选择催化剂的表面结构,通常从孔体积、中值孔径和表面积角度进行选择。可以通过选择煅烧温度和时间并通过应用挤出助剂,影响催化剂的表面结构。

[0039] 催化剂的孔体积适当地为至少 0.01ml/g,更适当地为至少 0.05ml/g。催化剂的孔体积适当地为至多 0.5,优选为至多 0.2ml/g。催化剂的中值孔径适当地为至少 500 Å,特别是至少 1000 Å。催化剂的中值孔径适当地为至多 10000 Å,特别是至多 7000 Å。在优选的实施方案中,中值孔径的范围为 2000-6000 Å。正如本文所应用,孔体积和中值孔径通过根据 ASTM D4282-92 应用 Micromeritics Autopore9420 型压汞至 6000psia( $4.2 \times 10^7$ Pa) 的绝压而测量(130° 的接触角,汞的表面张力为 0.473N/m)。正如本文所应用,中值孔径被定义为当达到 50% 的压汞体积时的孔径。

[0040] 催化剂的表面积合适地为 0.01-20m<sup>2</sup>/g,更合适地为 0.1-10m<sup>2</sup>/g。

[0041] 催化剂的抗压强度合适地为至少 10N/mm,和更合适地为 20-100N/mm,例如约 55 或 60N/mm。

[0042] 在另一个方面,本发明提供一种使烷基芳族化合物脱氢的方法,其通过使烷基芳族化合物和蒸汽与按本发明制备的掺杂的再生氧化铁基催化剂接触以生产相应的烯基芳族化合物。脱氢方法通常为气相过程,其中使包含反应物的气体原料与固体催化剂接触。催化剂可以以催化剂颗粒的流化床形式或以填充床的形式存在。可以按间歇方法或连续方法实施所述方法。氢可以为脱氢方法的另外产物,且所讨论的脱氢可以为非氧化脱氢。实施脱氢过程的可应用方法的实例可以在 US5,689,023、US 5,171,914、US 5,190,906、US 6,191,065 和 EP 1027928 中找到,所述文献经此引用并入本文。

[0043] 烷基芳族化合物通常为烷基取代的苯,虽然也可以应用其它的芳族化合物,例如烷基取代的萘、蒽或吡啶。烷基取代基可以具有两个和更多个的任意碳数,例如至多 6(包括 6)。合适的烷基取代基为丙基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、2-丙基(即 1-甲基乙基,-CH(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、丁基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)、2-甲基-丙基(-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和己基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),特别地为乙基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。合适的烷基芳族化合物的例子为丁基苯、己基苯、(2-甲基丙基)苯、(1-甲基乙基)苯(即枯烯)、1-乙基-2-甲基-苯、1,4-二乙基苯,特别地为乙基苯。

[0044] 脱氢过程通常在温度范围为 500-700°C、更优选为 550-650°C(例如 600°C 或 630°C)下实施。在一个实施方案中,等温实施脱氢过程。在其它实施方案中,以绝热方式实施脱氢过程,在这种情况下,所提到的温度为反应器的入口温度,并且随着脱氢过程进行,温度通常可以降低至多 150°C,更通常降低 10 至 120°C。绝对压力通常为 10 至 300kPa,更通常为 20 至 200kPa,例如 50kPa 或 120kPa。

[0045] 如果需要,可以应用一个、两个或更多个反应器,例如三个或四个。反应器可以串联或并联操作。它们相互之间可以是或可以不是独立操作,和每一个反应器可以在相同条件下操作或者在不同条件下操作。

[0046] 当应用填充床反应器作为气相过程操作脱氢过程时,LHSV 可以优选地为 0.01-10h<sup>-1</sup>,更优选为 0.1-2h<sup>-1</sup>。正如本文所应用,术语“LHSV”指液时空速,其定义为在标准条件(即 0°C 和 1bar 绝压)下测量的烃原料的液体体积流量除以催化剂床层的体积或如果存在两个或更多个催化剂床层则除以催化剂床层的总体积。

[0047] 可以选择脱氢过程的条件,以使烷基芳族化合物的转化率为 20-100mol%、30-80mol% 或 35-75mol%,例如 40mol% 或 67mol%。

[0048] 可以通过任何已知的方法从脱氢过程的产物中回收烯基芳族化合物。例如,脱氢过程可以包括分馏或反应蒸馏。如果需要,脱氢过程可以包括加氢步骤,其中使至少部分产

物经受加氢,由此将脱氢过程中形成的任何炔基芳族化合物至少部分转化为烯基芳族化合物。经受加氢的部分产物可以为富含炔基芳族化合物的一部分产物。这种加氢在本领域中是已知的。例如,由 US 5,504,268、US 5,156,816 和 US4,822,936 已知的方法很容易用于本发明,这些专利经此引用并入本文。

[0049] 应用按上述方法制备的催化剂可以降低脱氢反应对炔基芳族化合物的选择性。因此,有可能减少经历加氢的产物部分。在有些情况下,对炔基芳族化合物的选择性可以降低至一定程度,使得可以消除加氢步骤。

[0050] 由于多种原因,在低蒸汽/油的过程条件下操作催化脱氢过程可能是理想的。但是,蒸汽/油比可降低的程度通常受脱氢过程中所应用的脱氢催化剂的某些性质限制。概括而言,根据目前的经济考虑和市售的脱氢催化剂,脱氢过程的典型操作应用超过 9 : 1 的蒸汽/油比,和在大多数情况下,所应用的蒸汽/油比超过 10 : 1。许多类型的市售脱氢催化剂甚至需要应用超过 12 : 1 至至多 20 : 1 的范围内的蒸汽/油比。

[0051] 正如本文所应用,通过用进料至脱氢反应器的蒸汽的摩尔数除以烃的摩尔数来确定蒸汽/油比。蒸汽和烃可以分开加入到反应器中或者可以首先混合在一起。低蒸汽/油比定义为蒸汽/油比小于 9 : 1,优选为小于 8 : 1,更优选为小于 6 : 1 和最优选为小于 5 : 1。

[0052] 在一个方面,本发明包括制备烯基芳烃(如苯乙烯)的改进方法,其通过烷基芳烃(如乙基苯)的脱氢进行,包括在比通常低的蒸汽/油处理比下操作脱氢过程。应用按照本发明所形成的掺杂的再生氧化铁基脱氢催化剂允许稳定地操作在低蒸汽/油过程条件下操作的脱氢过程。同样,当在低蒸汽/油过程条件下应用时,这种脱氢催化剂可以提供更高的活性。

[0053] 在操作改进的脱氢方法中,对于可以将蒸汽/油比降低至如何低可能存在有实际的限制,这是因为脱氢反应的许多吸热能量由蒸汽来提供。通常,下限为不低于 0.1 : 1 或 0.5 : 1 或甚至是 1 : 1。因此,例如,改进的脱氢方法可以在蒸汽/油比为 0.1 : 1 至 9 : 1 下操作,优选为 0.5 : 1 至 8 : 1,和最优选为 1 : 1 至 6 : 1 或甚至为 1 : 1 至 5 : 1。

[0054] 可以将通过脱氢过程制备的烯基芳族化合物在聚合过程和共聚过程中用作单体。例如,所获得的苯乙烯可以用于生产聚苯乙烯和苯乙烯/二烯橡胶。通过本发明利用更低成本催化剂获得的改进催化剂性能导致制备烯基芳族化合物的更吸引人的方法,和因此导致更为吸引人的方法,所述方法包括制备烯基芳族化合物和随后应用所述烯基芳族化合物制备包含所述烯基芳族化合物的单体单元的聚合物和共聚物。对于可应用的聚合催化剂、聚合方法、聚合物处理方法以及所得聚合物的用途,参考 H. F. Marks 等人编辑的“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”第二版,纽约,第 16 卷,第 1-246 页,以及其中引用的参考文献。

[0055] 提供如下实施例来说明本发明的实施方案,但是它们不应该解释为限定本发明的范围。

#### [0056] 实施例 1

[0057] 将通过向每升含约 3.7 摩尔铁的酸洗废液溶液中加入每升含约 2 摩尔  $\text{CuCl}_2$  的含水溶液而制备的铜-掺杂的再生氧化铁(掺杂的)样品与不加  $\text{CuCl}_2$  而制备的参比再生氧化铁(参比)样品进行比较。大部分铁以  $\text{FeCl}_2$  形式存在,且酸洗废液溶液含有约 150g/L

的盐酸。加入到喷雾焙烧器的酸洗废液流量为约  $7.5\text{m}^3/\text{h}$ ，和调节氯化铜溶液的加入流量，以在掺杂的再生氧化铁中达到所需的铜浓度。由于氯化铜的挥发性，在氧化铁中只保留一部分的铜。喷雾焙烧器在本领域熟练技术人员已知的典型喷雾焙烧条件下操作。铜和氯化物的各自含量如下表 1 所示。

[0058] 实施例 2

[0059] 将通过向每升含约 3.7 摩尔铁的酸洗废液溶液中加入每升含约 2 摩尔  $\text{CeCl}_3$  的含水溶液而制备的铈 - 掺杂的再生氧化铁（掺杂的）样品与不加  $\text{CeCl}_3$  而制备的参比再生氧化铁（参比）样品进行比较。如实施例 1 中所述向喷雾焙烧器中加入酸洗废液溶液，和调节氯化铈溶液的加入流量，以在掺杂的再生氧化铁中达到所需的铈浓度。铈和氯化物的各自含量如下表 1 所示。

[0060] 实施例 3

[0061] 将通过向每升含约 3.7 摩尔铁的酸洗废液溶液中加入每升含约 3 摩尔  $\text{CaCl}_2$  的含水溶液而制备的钙 - 掺杂的再生氧化铁（掺杂的）样品与不加  $\text{CaCl}_2$  而制备的参比再生氧化铁（参比）样品进行比较。如实施例 1 中所述向喷雾焙烧器中加入酸洗废液溶液，和调节氯化钙溶液的加入流量，以在掺杂的再生氧化铁中达到所需的钙浓度。钙和氯化物的各自含量如下表 1 所示。

[0062] 实施例 4

[0063] 将通过向每升含约 3.7 摩尔铁的酸洗废液溶液中加入每升含约 0.6 摩尔  $\text{KCl}$  的含水溶液而制备的钾 - 掺杂的再生氧化铁（掺杂的）样品与不加  $\text{KCl}$  而制备的参比再生氧化铁（参比）样品进行比较。如实施例 1 中所述向喷雾焙烧器中加入酸洗废液溶液，和调节氯化钾溶液的加入流量，以在掺杂的再生氧化铁中达到所需的钾浓度。钾和氯化物的各自含量如下表 1 所示。

[0064] 表 1

[0065]

实施例	参比氧化铁 氯化物 (wt%)	掺杂氧化铁 氯化物 (wt%)	金属	参比氧化铁 金属 (wt%)	掺杂氧化铁 金属 (wt%)
1	0.057	0.095	Cu	0.006	0.160
2	0.093	0.117	Ce	0.005	1.270
3	0.121	1.252	Ca	0.004	0.814
4	0.088	0.326	K	0.002	0.260

[0066] 表 1 中的数据表明用很容易转化为氧化物的金属氯化物（如  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CeCl}_3$ ）掺杂，在氧化铁中将不会留下明显量的氯化物。另一方面，使用不容易转化为氧化物的掺杂剂如  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{KCl}$ ，导致在氧化铁中保留高含量的残余氯化物。

[0067] 实施例 5

[0068] 应用实施例 1 的再生氧化铁制备催化剂。应用如下组分制备催化剂 A :900g 实施例 1 中的参比再生氧化铁和 100g 黄色氧化铁与足量的碳酸钾、碳酸铈、三氧化钼和碳酸钙，

从而得到含 0.516 摩尔 K/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.022 摩尔 Mo/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.027 摩尔 Ca/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 0.066 摩尔 Ce/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化剂。加入水（为干混合物的重量的约 10wt%）以形成糊剂，并将糊剂挤出以形成 3mm 直径的圆柱体，将其切分为 6mm 长度。在 170°C 下在空气中干燥粒料 15 分钟，且随后在 825°C 下在空气中煅烧 1 小时。以与催化剂 A 相同的方式制备催化剂 B，只是使用实施例 1 中的铜 - 掺杂氧化铁替代参比再生氧化铁，和最终的催化剂含有 0.004 摩尔的 Cu/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。应用实施例 1 的参比再生氧化铁以与催化剂 A 相同的方式制备催化剂 C，只是与其它催化剂组分一起加入氯化铜 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，以得到含 0.004 摩尔 Cu/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化剂。

[0069] 在设计用于连续操作的反应器中，在等温测试条件下应用每种催化剂的  $100\text{cm}^3$  样品由乙基苯制备苯乙烯。条件如下：绝压 76kPa，蒸汽与油（乙基苯）的摩尔比为 10，和 LHSV 为  $0.65\text{h}^{-1}$ 。在该测试中，初始温度保持在 600°C 下。之后调节温度使得达到 70mol% 的乙基苯转化率 (T70)。测量在选定的温度下对苯乙烯的选择性和转化率。数据在下表 2 中给出。

[0070] 表 2

[0071]

天	催化剂 A			催化剂 B			催化剂 C		
	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%
3	600	95.9	66.6	600	96.3	65.3	601	97.2	55.7
8	600	95.0	71.0	599	94.5	73.6	601	96.6	57.0
13	597	95.2	70.8	591	95.1	70.1	596	95.0	66.4
22							595	95.3	70.2

[0072] 表 2 的数据表明：与其中在催化剂制备过程中与其它催化剂组分一起加入了氯化铜的利用参比再生氧化铁制备的催化剂 C 相比，用铜 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 B 启动更快且导致更好的活性。

[0073] 催化剂 A、B 和 C 也在第二组条件下进行测试：蒸汽与油（乙基苯）的摩尔比为 5，绝压为 40kPa 和 LHSV 为  $0.65\text{h}^{-1}$ 。经过 10 天的操作后，催化剂的结果示于表 3 中。该数据表明：与其中在催化剂制备过程中与其它催化剂组分一起加入了氯化铜的利用参比再生氧化铁制备的催化剂 C 以及未加铜的催化剂 A 相比，用铜 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 B 导致改进的活性。

[0074] 表 3

[0075]	催化剂 A		催化剂 B		催化剂 C	
	T 70°C	S70%	T 70°C	S70%	T 70°C	S70%
	608.9	96.6	597.6	96.7	611.5	96.3

[0076] 实施例 6

[0077] 使用与实施例 5 中所述相同的程序和组分应用实施例 2 的参比氧化铁制备催化剂

D。按照相同的催化剂制备程序应用实施例 2 的铈 - 掺杂氧化铁制备催化剂 E,但是在催化剂制备过程中加入较少的  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ,以补偿在铈 - 掺杂氧化铁中已经存在的 0.013 摩尔 Ce/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。应用参比氧化铁和与催化剂 D 相同的配方制备催化剂 F,只是部分铈 (0.014 摩尔 / 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 以  $\text{CeCl}_3$  加入和剩余部分 (0.052 摩尔 / 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 以  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  加入。三种催化剂均含有 0.066 摩尔 Ce/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的总铈含量。

[0078] 按实施例 5 所述,在蒸汽与油 (乙基苯) 的摩尔比为 10 下测试催化剂,和结果示于表 4 中。结果表明:与其中铈以氯化铈和碳酸铈形式加入的利用参比氧化铁制备的催化剂 F 相比,用铈 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 E 启动更快和导致更好的选择性和活性。另外,与其中铈单独以碳酸铈形式加入的利用参比氧化铁制备的催化剂 D 相比,催化剂 E 表现出在 70% 转化率下改进的选择性。

[0079] 表 4

[0080]

天	催化剂 D			催化剂 E			催化剂 F		
	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%
3	600	96.1	67.6	600	96.8	63.8	604	96.1	16.2
8	599	95.1	72.0	600	95.2	71.8	602	97.2	37.3
13	596	95.0	70.5	596	95.6	70.1	602	97.1	41.4
43							606	95.2	70.3

[0081] 催化剂 D 和 E 也在第二组条件下进行测试:蒸汽与油 (乙基苯) 的摩尔比为 5,绝压为 40kPa 和 LHSV 为  $0.65\text{h}^{-1}$ 。经过 10 天操作后催化剂的结果示于表 5 中。该数据表明与催化剂 D 相比,用铈 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 E 导致改进的活性和选择性。

[0082] 表 5

催化剂 D		催化剂 E	
T 70°C	S70%	T 70°C	S70%
611.5	96.1	605.4	96.7

[0083]

[0084] 实施例 7

[0085] 按照实施例 5 中为参比氧化铁给出的相同程序,应用实施例 3 的参比氧化铁制备催化剂 G。应用相同程序应用钙 - 掺杂氧化铁制备催化剂 H,只是在催化剂制备过程中不加入  $\text{CaCO}_3$ ,从而使催化剂中最终的 Ca 含量为 0.029 摩尔 / 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。如催化 G 一样制备催化剂 I,只是在催化剂制备过程中替代  $\text{CaCO}_3$  加入  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,从而在催化剂中提供 0.033 摩尔 Ca/ 摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0086] 按实施例 5 所述,在蒸汽与油 (乙基苯) 的摩尔比为 10 下测试催化剂,和结果示于表 6 中。结果表明用钙 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 H 启动缓慢,和在 24 天操作后仅达到 37.5% 的转化率。而其中在制备氧化铁后已经与其它催化剂组分一起加入氯化钙的催化剂 I 表现出相似的慢启动行为和低转化率。而其中与其它组分一起以碳酸钙形式向参比氧化

铁中加入钙的催化剂 G 表现出正常的启动行为,和在 8 天内达到 70% 的转化率。结果表明用于制备催化剂 H 的钙 - 掺杂氧化铁中保留的高浓度氯化物导致慢启动性能。

[0087] 表 6

[0088]

天	催化剂 G			催化剂 H			催化剂 I		
	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%
3	602	96.4	62.2	604	96.8	15.8	604	96.9	18.4
8	601	94.9	71.6	603	97.4	25.9	600	97.3	26.0
13	595	94.9	70.2	602	97.5	28.5	599	97.3	32.0
24				602	96.7	37.5			

[0089] 实施例 8

[0090] 按照实施例 5 中给出的相同程序,应用实施例 4 的参比氧化铁制备催化剂 J。应用相同程序应用实施例 4 中的钾 - 掺杂氧化铁制备催化剂 K,只是在催化剂制备过程中减少加入的碳酸钾(以在催化剂中提供 0.505 摩尔 K/ 摩尔  $Fe_2O_3$ ),以补充掺杂氧化铁中以氯化钾加入的钾。应用催化剂 J 的程序,应用实施例 4 中的参比氧化铁制备催化剂 L,只是在催化剂的制备过程中减少加入的碳酸钾(以在催化剂中得到 0.505 摩尔 K/ 摩尔  $Fe_2O_3$ ),和以在掺杂氧化铁中发现的相同浓度(0.011 摩尔 K/ 摩尔  $Fe_2O_3$ )下加入氯化钾。三种催化剂 J、K 和 L 均含有相同浓度的总钾(0.516 摩尔 / 摩尔  $Fe_2O_3$ )。

[0091] 按实施例 5 所述,在蒸汽与油(乙基苯)的摩尔比为 10 下测试催化剂,和结果示于表 7 中。结果表明用钾 - 掺杂氧化铁制备的催化剂 K 启动缓慢,在约 600°C 下 8 天操作后仅达到 54.2% 的转化率。而其中在制备氧化铁后已经与其它催化剂组分一起加入氯化钾的催化剂 L 表现出相似的慢启动行为和低转化率。其中与其它组分一起以碳酸钾形式向参比氧化铁中加入钾的催化剂 J 表现出正常的启动行为,和在 8 天内达到 70% 的转化率。结果表明用于制备催化剂 K 的钾 - 掺杂氧化铁中保留的高浓度氯化物导致慢启动性能和比催化剂 J 更差的活性。

[0092] 表 7

[0093]

天	催化剂 J			催化剂 K			催化剂 L		
	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%	T °C	S %	转化率%
3	598	95.7	66.2	602	97.5	52.5	600	97.2	54.7
8	597	94.7	71.8	602	97.2	54.2	600	96.8	56.4
13	593	94.9	70.2	630	94.1	76.9	600	96.0	61.6
24				603	95.7	70.3			