



發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)。

※申請案號：92101474 ※IPC分類：B01J²³/83, C07C⁵/323, 16/067

※申請日期：92.1.23

壹、發明名稱

(中文) 觸媒，其製法及其於脫氫化方法中之用途

(英文) A CATALYST, ITS PREPARATION AND ITS USE IN A
DEHYDROGENATION PROCESS

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**)

姓名：(中文) 羅伯 戴曼 庫普

(英文) ROBERT DIELMAN CULP

住居所地址：(中文) 美國德州卡提市坎提尼道 1715 號

(英文) 1715 CANTIGNY LANE, KATY, TEXAS 77450, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

參、申請人 (共 3 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**)

姓名或名稱：(中文) 荷蘭商蜆殼國際研究所

(英文) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.

住居所或營業所地址：(中文) 荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫 30 號

(英文) CAREL VAN BYLANDTLAAN 30, 2596 HR THE
HAGUE, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭

(英文) THE NETHERLANDS

代表人：(中文) 亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

(英文) ALBERTUS WILHELMUS JOANNES ZEESTRATEN

發明人 2

姓名：(中文) 尤金 哈利 提歐巴德

(英文) EUGENE HARRY THEOBALD

住居所地址：(中文) 美國德州里齊蒙市皮拉姆裘尼道 1822 號

(英文) 1822 PILGRAM JOURNEY DRIVE, RICHMOND, TEXAS
77469, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 莎拉 露易絲 威佛

(英文) SARAH LOUISE WEAVER

住居所地址：(中文) 美國路易斯安那州科芬頓市西第 25 道 1107 號

(英文) 1107 WEST 25TH AVENUE, COVINGTON, LOUISIANA
70433, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 01 月 30 日；60/353,586

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 01 月 30 日；60/353,586

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係關於氧化鐵基底觸媒及該觸媒之製造方法。本發明亦關於一種烷基芳香化合物之脫氫化方法，該方法包括使一含有烷基芳香化合物的進料與本發明之觸媒接觸。

先前技術

氧化鐵基觸媒係用於烷基芳香化合物的脫氫化中，以產生所需要的主要產品，即相應的烯烴芳香化合物。

然而，在烷基芳香化合物的脫氫化中使用氧化鐵基觸媒時，會發生幾種副反應，這些副反應降低了烯烴芳香氧化物的產量，因而對方法的經濟性帶來負面影響。這類副反應之一便是在觸媒上生成焦炭，該焦炭會縮短觸媒的使用壽命。其他副反應包括生成炔基芳香化合物、甲基芳香化合物及脫烷化芳香化合物。例如，在乙苯的脫氫化當中，所需要的主要產品為苯乙烯；而不需要的副產品為焦炭、苯乙醯、甲苯及苯。

從烯烴芳香化合物的應用性和使用來看，炔基芳香化合物通常至少有部分從脫氫化產品中移除。此移除一般需要單獨的方法步驟，通常涉及使用一選擇性氫化觸媒對烯烴芳香化合物進行氫化。

US-A-5190906及EP-A-1027928揭示用於氧化鐵觸媒的氧化鐵來源可為一化學方法，該方法包含鹵化鐵的熱分解。由鹵化鐵熱分解所產生的氧化鐵觸媒天生包含殘餘鹵

化鐵。

例如，脫氫化觸媒在工業上係用於烷基芳香化合物的脫氫化。該觸媒係以由鹵化鐵的熱分解所產生的氧化鐵為基底，而且還包括少量的鏷族元素如 0.066 莫耳/莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 。

當這種工業觸媒用於烷基芳香化合物的脫氫化時，炔基芳香化合物就會隨之而產生。

極需要降低這種伴生炔基芳香化合物的選擇性。於本文中，一特定化合物的選擇性意指產生該特定化合物的經轉化的烷基芳香化合物之餾份。

發明內容

當使用以從鹵化鐵熱分解獲得的氧化鐵為基底、且包含天生的鹵化物之觸媒時，若觸媒包括如本文中所述之定量鏷族元素，則炔基芳香化合物的選擇性就會減小。

此一結果並非顯而易知，因為在以另一種氧化鐵為基底的觸媒中出現類似少量的鏷族元素並不會明顯減低炔基芳香化合物的選擇性。此之前獲得的先前技術文件並未提及鏷族元素對於炔基芳香化合物選擇性的特定影響，該選擇性明顯取決於氧化鐵的來源及/或鹵化物的出現。

因此，本發明提供一種以氧化鐵及鏷族元素為基底的觸媒，其中至少有部分氧化鐵係由包含鹵化鐵熱分解的方法製成，其中觸媒所含鏷族元素的數量範圍係自 0.07 至 0.15 莫耳/莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 。

本發明進一步提供一種觸媒，其係以氧化鐵及鏷族化合

物為基底，其中至少有部分氧化鐵含有殘餘鹵化物成份，尤其，該鹵化物範圍係自10至3000 ppmw，更具體來講，該範圍係自50至2000 ppmw，計算為對應於該部分氧化鐵重量的鹵素重量，以及該觸媒內含鏷族元素的數量範圍係自0.07至0.15 莫耳/莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 。

本發明進一步提供包含氧化鐵及鏷族元素的觸媒之製造方法，該觸媒中鏷族元素的數量為0.07至0.15莫耳/莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 。該方法包括製造一種含氧化鐵和鏷族化合物的混合物並煅燒該混合物，其中至少有部分氧化鐵係由含鹵化鐵熱分解的方法製成。

本發明進一步提供包含氧化鐵及鏷族元素的觸媒之方法，該觸媒中鏷族元素的含量係自0.07至0.15莫耳/莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 。該方法包括製造一種含氧化鐵和鏷族化合物的混合物並煅燒該混合物，其中至少有部分氧化鐵含有殘餘鹵化物成份，尤其，鹵化物範圍係自10至3000 ppmw，特別地，該範圍係自50至2000 ppmw，計算為對應於該部分氧化鐵重量的鹵素重量。

本發明進一步提供烷基芳香化合物的脫氫化方法，該方法包括依照本發明將含有烷基芳香化合物的進料與觸媒接觸。

本發明進一步提供一種方法將烯烴芳香化合物用於製造聚合物和共聚物，包括聚合烯烴芳香化合物以形成包含得自於烯烴芳香化合物的單體之聚合物和共聚物，其中烯烴芳香化合物根據本發明已採用烷基芳香化合物之脫氫

化方法而製造。

實施方式

因此，除非另有說明，觸媒及原始混合物中的所有金屬成份，除了鐵成份以外，表示為對應於觸媒中氧化鐵莫耳(mole)總數的金屬莫爾數，計算為 Fe_2O_3 。

本發明中的觸媒係以得自於鹵化鐵熱分解的氧化鐵為基底，視需要地採用氧化環境，其中二價鐵(II)氧化成三價鐵(III)。鹵化物可包含氯化物及/或溴化物。一般來講，鹵化鐵包含二氯化鐵，尤其係三氯化鐵。熱分解可包含噴燒，其中鹵化鐵溶液從噴嘴噴入一直接加熱的反應室中，如 US-A-5911967所述，此處作為參考。選擇性熱分解方法將鹵化鐵用作氣體或固體。一般來講，鹵化鐵溶液即所謂的酸洗廢液。得自於鹵化鐵熱分解的氧化鐵用於本發明之前可以或可以不進一步處理以降低鹵化鐵含量。適用處理方法包含在 US-A-5401485及 US-A-5597547之中，此處作為參考。

得自於鹵化鐵熱分解的在本發明中所採用的氧化鐵一般都含有殘餘鹵化物成份，其含量少於3000 ppmw，更通常係少於2000 ppmw，尤其係少於1500 ppmw，計算為對應於氧化鐵重量的鹵素重量。一般來講，低殘餘鹵化物含量較佳。另一方面，當實施本發明時，殘餘鹵化物通常可超過10 ppmw，更通常係超過50 ppmw，計算為對應於氧化鐵重量的鹵素重量。

較佳觸媒可得自於黃氧化鐵結合由鹵化鐵熱分解所得

的氧化鐵，這種改良係以進一步減小炔基芳香化合物的選擇性。熟諳此技術者知道黃氧化鐵為一種含水氧化鐵，常表示為 α -FeOOH 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。黃氧化鐵用量可達 50%w，將對應於氧化鐵總重量的 Fe_2O_3 重量計算為觸媒中所含 Fe_2O_3 。黃氧化鐵較佳用量至少為 1%w，在相同條件下一般為 5 至 30%w，如 8.8%w、10%w、15%w、17%w 或 20%w。

少量其他氧化鐵或含氧化鐵的化合物可結合得自於鹵化鐵熱分解的氧化鐵，但一般並不那麼做。其他這類氧化鐵為黑氧化鐵或紅氧化鐵。例如有一種紅氧化鐵稱為所謂的潘尼曼 (Penniman) 紅氧化鐵，即由潘尼曼方法製成的氧化鐵，如 US-A-1368748 所述。含氧化鐵的化合物包括針鐵礦、赤鐵礦、磁鐵礦、磁赤鐵礦、纖鐵礦及其混合物。

一般來講，得自於鹵化鐵熱分解的氧化鐵數量較佳係至少 50%w，尤其係至少 70%w，最高達 100%w，將對應於氧化鐵總重量的 Fe_2O_3 重量計算為觸媒中所含 Fe_2O_3 。

鑰族元素的原子數量一般為 57 至 66 (包含在內)。鑰族元素較佳為鑰，或者，尤佳係銻。鑰族元素一般用量至少為 0.08 莫耳/莫耳氧化鐵，尤其係至少為 0.1 莫耳/莫耳氧化鐵。鑰族元素一般用量最多為 0.15 莫耳/莫耳氧化鐵，更通常係 0.14 莫耳/莫耳氧化鐵，因為這樣做能傾向於提高所需烯烴芳香化合物的整體選擇性。例如，鑰族元素用量可為 0.09、或 0.113、或 0.116、或 0.12、或 0.122、或 0.123、或 0.126 或 0.15 莫耳/莫耳氧化鐵。

一般來講，觸媒中會出現一種或多種鉬、鎢、釩、銅和

/或鉻化合物作為附加成份。這些金屬化合物傾向於提高觸媒的脫氫化反應性。尤其，採用鎢較佳，採用鉬尤佳。一種或多種鉬、鎢、鈳、銅及鉻化合物用量一般至少為0.001莫耳/莫耳氧化鐵，更多情況下至少為0.005莫耳/莫耳氧化鐵。一般情況下，總量最多為0.1莫耳/莫耳氧化鐵，更多情況下最多為0.05莫耳/莫耳氧化鐵，具體來講最多為0.02莫耳/莫耳氧化鐵。

例如，鎢的用量可以為0.0075、或0.0135、或0.0275莫耳/莫耳氧化鐵；鉬的用量可以為0.011、或0.018、或0.019莫耳/莫耳氧化鐵；鉻的用量可以為0.0085或0.035莫耳/莫耳氧化鐵；鈳的用量可以為0.01、或0.043、或0.045、或0.046、或0.047莫耳/莫耳氧化鐵；銅的用量可以為0.006、或0.081莫耳/莫耳氧化鐵。

一般來講，觸媒中會含有一種或多種鹼金屬化合物作為附加成份。這些金屬化合物在脫氫化期間傾向於減少觸媒上的焦炭沈澱，因而傾向於延長觸媒的使用壽命。它們還傾向於提高所需烯烴芳香化合物的選擇性。尤其，鉀或鈷為較佳鹼性金屬，鉀則尤佳。鹼性金屬一般總用量係至少0.2莫耳/莫耳氧化鐵，更典型地係至少0.25莫耳/莫耳氧化鐵，尤其係至少為0.3莫耳/莫耳氧化鐵，更特別係至少0.45莫耳/莫耳氧化鐵，至少0.55莫耳/莫耳氧化鐵；及一般用量係最多5莫耳/莫耳氧化鐵，更典型係最多1莫耳/莫耳氧化鐵。例如，鹼金屬總用量可為0.525、或0.534、或0.575、或0.615、或0.623、或0.629、或0.643、或0.85莫耳/莫耳

氧化鐵。

一般來講，觸媒中會含有一種或多種鹼土金屬化合物作為附加成份。這些金屬化合物傾向於提高所需烯烴芳香化合物的選擇性並降低觸媒反應性的衰退率。具體來講，鎂為較佳鹼土金屬，鈣則尤佳。

鹼土金屬一般總用量至少為0.01莫耳/莫耳氧化鐵，多數情況下至少為0.02莫耳/莫耳氧化鐵，具體來講至少為0.03莫耳/莫耳氧化鐵，以及一般總用量係最多1莫耳/莫耳氧化鐵，更典型地係最多0.2莫耳/莫耳氧化鐵，尤其係最多0.13莫耳/莫耳氧化鐵，更特別係最多0.1莫耳/莫耳氧化鐵。例如，鹼土金屬總用量可為0.025、或0.026、或0.075、或0.076、或0.078、或0.079、或0.138、或0.14莫耳/莫耳氧化鐵。

採用哪種鑼族元素，如鉬、鎢、鉻、銅、釩、鹼金屬或鹼土金屬化合物，對於本發明而言並不重要。這些金屬化合物適合單獨從氮氧化物、重碳酸鹽、碳酸鹽、羧酸鹽中選擇，例如甲酸鹽、醋酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、硝酸鹽、氧化物、鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉻酸鹽及釩酸鹽。氧化物如鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉻酸鹽及釩酸鹽可用作酸，或用作適用鹽如鉀、鈣、鎂或銨鹽。羧酸鹽一般得自於羧酸，它包含10個碳原子；更典型地係包含1至6個碳原子。更為普遍的情況是，煅燒後這些金屬化合物一般象對應的金屬氧化物一樣出現在觸媒中，所以採用的金屬化合物較好為適用性原始金屬氧化物。

製造該等觸媒的方法對於本發明而言並不重要。一般來講，該觸媒的製造方法為採用足夠的用量來製造一種混合物並對該混合物進行煅燒，這種混合物由氧化鐵及任何其他如上所述的金屬氧化物組成。足夠用量可通過觸媒的製造成份來計算。適用方法之實例可從以下尋找：US-A-5689023、US-A-5171914、US-A-5190906、US-B1-6191065及EP-A-1027928，此處作為參考。

煅燒前，該混合物可製成各種適當形狀，如壓片狀、球狀、丸狀、鞍狀、三葉狀、四葉狀、環狀、星狀、空心及實心柱狀。加入適量的水，如至30%w，一般為2%w至20%w，具體根據混合物的重量而計算，這樣便於成形。若加水，則在煅燒前它至少可部分消除。適用成形方法為造粒、模壓、擠壓、噴射及吹幹。若需要，則可將吹幹引伸為包括煅燒。

可採用成形或模壓助劑，例如飽和或非飽脂肪酸(如棕櫚酸、硬脂酸、油酸)或鹽、得自於上述酸或鹽的聚糖、石墨、澱粉或纖維素。可採用脂肪酸或聚糖酸之任何一種鹽，例如銨鹽或上述任何一種金屬鹽。脂肪酸可包含6至30個碳原子，包含10至25個碳原子較佳。

當採用脂肪酸或聚糖酸時，可結合製造觸媒中使用的金屬鹽從而形成脂肪酸或聚糖酸鹽。適量成形或模壓助劑為，例如至1%w，一般為0.001%w至0.5%w，具體根據需成形混合物之重量而定。

煅燒包括對混合物進行加熱，一般在惰性氣體或氧化環

境如氮氣，氮氣或含氧氣體中，這些含氧氣體包括富氧氣體或氧氣/惰性氣體及其混合氣體。煅燒溫度一般至少為 600°C ，至少 700°C 較佳。已發現在較高溫度下進行煅燒時，觸媒表現出有利於提高烯烴芳香化合物形成的選擇性。實施本發明時，合適煅燒溫度最高為 1200°C ，最高為 1100°C 則更合適。

例如，煅燒溫度可為 725°C 、或 767°C 、或 845°C 、或 860°C 、或 921°C 、或 925°C 、或 950°C 。煅燒時間一般係自5分鐘至12小時，更多通常係自10分鐘至6小時，如15分鐘、或1.5小時、或3小時、或5小時。

觸媒的表面結構一般根據孔量、中孔徑及表面積進行選擇，可選範圍較大。熟諳此技術者知道可通過選擇煅燒溫度和時間以及採用模壓助劑來影響表面結構。

適用孔量至少為 0.01 ml/g ， 0.05 ml/g 則更為適用。適用孔量最多為 0.5 ml/g ，少於 0.2 ml/g 較佳；具體來講最多為 0.18 ml/g ，更具體來講最多為 0.16 ml/g 。

例如，孔量可為 0.118 ml/g 、 0.122 ml/g 或 0.143 ml/g 。適用中孔徑至少為 $500\text{ \AA}$ ，具體來講至少為 $1000\text{ \AA}$ 。適用中孔徑最大為 $5000\text{ \AA}$ ，具體來講小於 $3000\text{ \AA}$ 。中孔徑較佳範圍具體來講為 $1200\text{ \AA}$ 至 $2800\text{ \AA}$ ，例如中孔徑可為 $1360\text{ \AA}$ 、 $2080\text{ \AA}$ 或 $2670\text{ \AA}$ 。

於此，孔量及中孔徑通過依照ASTM D4282-92注入水銀來測量，絕對壓力為 6000 psia ($4.2\times 10^7\text{ Pa}$)，採用9420型微晶Autopore設備(130° 的接觸角，水銀表面張力為 0.473

N/mm)。於此，中孔徑確定為孔徑，此處水銀注入量達到50%。

觸媒表面積的合適範圍是0.01至20 m²/g，更為合適的範圍是0.1至10 m²/g，例如2.6 m²/g、或3.4 m²/g、或4.9 m²/g或5 m²/g。於此，表面積可理解為採用美國化工協會雜誌 60 (1938) 309至316頁所述BET (Brunauer Emmett and Teller)方法所確定的表面積。

觸媒的適用抗壓強度至少為10 N/mm，更為適用的抗壓強度為20至100 N/mm，例如約為55至60 N/mm。

這種製造烯烴芳香化合物的方法(此後稱「脫氫化方法」)包括含有烷基芳香化合物的進料與本發明之觸媒接觸。脫氫化方法通常為一種氣相法，其中含有反應劑的氣體進料與固態觸媒接觸。觸媒出現的合適形式為觸媒顆粒的流動層，或更為合適的形式為填充層。可採用批量處理方法。但是，更為合適的脫氫化方法為連續法。熟諳此技術者會認識到氫為脫氫化方法的再造產品，而且懷疑這種脫氫化方法為非氧化脫氫化。脫氫方法之實例可從以下尋找：US-A-5689023、US-A-5171914、US-A-5190906、US-B1-6191065及EP-A-1027928，此處作為參考。

烷基芳香化合物一般為烷基代苯，儘管也可採用其他芳香化合物如烷基代萘、蔥或嘧啶。烷基替代物可能含有二個或二個以上的碳原子，如6個碳原子。合適的烷基替代物為丙基(-CH₂-CH₂-CH₃)、2-丙基(即1-甲基乙基，-CH(-CH₃)₂)、丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、2-甲基丙基

($-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_3)_2$)及己基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)，具體來講為乙基($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。適用烷基芳香化合物為丁苯、己苯、(2-甲基丙基)苯、(1-甲基乙基)苯(即異丙基苯)、1-乙基-2-甲基-苯、1,4-二乙基-苯，具體來講為乙苯。

較有利地係使用水，採用蒸汽作為進料的附加成份較佳。水的出現會降低脫氫化時觸媒上焦炭的沈澱率。一般情況下，進料中水與烷基芳香化合物的莫耳比率係自1至50，更特別係自3至30，如自5或10。

脫氫化實施過程中的溫度範圍一般係自 500°C 至 700°C ，更典型係自 550°C 至 650°C ，如 600°C 或 630°C 。具體來講，脫氫化方法在等溫下進行。另一方面，脫氫化以一種絕熱方式進行，其中，上述溫度為反應器的入口溫度；隨著脫氫化的深入進行，溫度一般會降低 150°C ，更典型係會降低 10°C 至 120°C 。

絕對壓力一般為10至300 kPa，更多情況下為20至200 kPa，如50 kPa或120 kPa。

若需要，則可採用二或多個(如三個或四個)反應器。反應器可串聯或並聯起來操作。不要對它們進行獨立操作，而且每個反應器可在相同或不同條件下操作。

當脫氫化方法作為氣相法在填充層反應器中操作時，LHSV範圍較佳為0.01至10 $1/(1.h)$ ，更佳為0.1至2 $1/(1.h)$ 。於此，「LHSV」一詞表示液時空速，它指正常條件下(即 0°C 及1 bar絕對壓力)測得的碳氫化合物進料的液體流量除以觸媒層的容積，或若有二層或多層觸媒則除以觸

媒層的總容積。

具體來講，這樣選擇脫氫化條件的目的是使烷基芳香化合物的轉化率較佳達到30至80莫耳%，更佳達到35至75莫耳%，如40莫耳%或67莫耳%。

烯烴芳香化合物可通過已知方法從脫氫化產品中回收。例如，脫氫化可包括分餾或反應蒸餾。若需要，則脫氫化可包括氫化方法，其中至少有部分產品易受氫化的影響。通過氫化，若出現炔基芳香化合物，則至少有部分會轉化為烯烴芳香化合物。易受氫化影響的這部分產品可能為炔基芳香化合物中所富含產品的一部分。這種氫化已為業界所熟知。例如，US-A-5504268、US-A-5156816及US-A-4822936(此處作為參照)所述方法已應用於本發明。

本發明一個意外收穫是：出現在脫氫化產品中的炔基芳香化合物含量(若有)低於未實施本發明時的含量，因此採用氫化方法的需求降低，或氫化可根據進料情況在較少觸媒條件下或在較寬的工作條件下進行。本發明的另一意外收穫是：脫氫中獲得了給定選擇性的更佳反應性或給定反應性的更大選擇性，具體來講是當鹼金屬用量較大時，如至少0.45莫耳/莫耳氧化鐵，尤其係至少0.55莫耳/莫耳氧化鐵，與大量鏷族元素結合使用較佳，如鏷族元素至少為0.07莫耳/莫耳氧化鐵，具體來講至少為0.1莫耳/莫耳氧化鐵。當在以下脫氫化中操作時，此類觸媒還傾向於提供一種更佳的穩定性：水與烷基芳香化合物的莫耳比率較低，例如低於10，尤其係最高7。

本發明脫氫化方法所產生的烯烴芳香化合物可在聚合及共聚製程中用作單體，例如，所獲得的苯乙烯可用於生產聚苯乙烯、苯乙烯/二烯橡膠及其它同類產品。本發明所達到的改良觸媒性能導致一種更具吸引力的方法用於生產烯烴芳香化合物；同時也導致了另一種更具吸引力的方法，其包括生產烯烴芳香化合物及隨後將所獲得的烯烴芳香化合物用於生產包含烯烴芳香化合物單體的聚合物及共聚物。關於適用性聚合觸媒、聚合製程、聚合物方法及產生的聚合物之使用，H F Marks等人可提供參考。(Ed.)，「聚合物科技與工程百科全書」，第二版，紐約，第16卷，1至246頁，及其中所述參照，在此作為參考。

本發明將通過以下非限制性實例進行說明。

實例 1

藉由混合以下成份製造漿料。藉由以下物質的熱分解生成氧化鐵：鹵化鐵(Hoogovens再生氧化鐵型RIO-250)、黃氧化鐵(拜耳型920Z)、碳酸銻、碳酸鉀、三氧化鉬、碳酸鈣及水(約10%w，根據幹混合物的重量而定)。漿料模壓成直徑為3 mm的柱狀物並切成長度為6 mm的單個體。顆粒在170°C的溫度下乾燥15小時，然後在825°C的熱氣中煅燒1小時。煅燒後，每莫耳氧化鐵中觸媒的組份為：0.615莫耳鉀、0.12莫耳銻、0.0175莫耳鉬、0.025莫耳鈣，氧化鐵為 Fe_2O_3 。黃氧化鐵的含量為8.8% Fe_2O_3 ，對應於觸媒中所含氧化鐵即 Fe_2O_3 的總量(莫耳數)。

有三個觸媒樣品用於在等溫測試條件下在設計用於連

續操作的反應器內採用乙苯製造苯乙烯。該等樣品用於三個單獨的測試。在每個測試中，其測試條件如下：絕對壓力為 76 kPa，蒸汽與乙苯的莫耳比率為 10，LHSV 為 0.65 l/l.h。在每一測試中，400 小時後達到穩定條件；選擇溫度時要使乙苯的莫耳轉化達率到 70%。

在三個測試中，溫度分別為 584.4°C、582.6°C 及 584.6°C，即平均為 583.9°C。苯乙烯的選擇性平均為 94.4% 莫耳。

如上所述，有三個樣品用於在三個單獨的測試中採用乙苯製造苯乙烯，所不同的是蒸汽與乙苯的莫耳比率為 5 而不是 10，並且絕對壓力從 76 kPa 降至 40 kPa。在三個測試中，溫度分別為 596.8°C、597.4°C 及 596.8°C，即平均為 597.0°C。苯乙烯的選擇性平均為 96.2% 莫耳。

實例 2

第一實驗設計為按實例 1 所述的實驗步驟設定並執行。實驗設計包括以下多方面。

- 鉀：0.515、0.565 及 0.615 莫耳 / 莫耳氧化鐵，
 - 鈣：0.025、0.050 及 0.075 莫耳 / 莫耳氧化鐵，
 - 銻：0.050、0.085 及 0.120 莫耳 / 莫耳氧化鐵，
 - 鉬：0.005、0.0175 及 0.030 莫耳 / 莫耳氧化鐵，
 - 銅：0、0.050 及 0.100 莫耳 / 莫耳氧化鐵，
 - 鉻：0、0.050 及 0.100 莫耳 / 莫耳氧化鐵，以及
 - 黃氧化鐵：0、10 及 20%w，根據氧化鐵的總量而定；
- 其中，
- 煅燒溫度：725、825 及 925°C。

檢查對採用乙苯製造苯乙烯造成的影響。

發現銻數量的提高會大大降低苯基乙炔的選擇性。

該結果的確認通過設定並執行第二實驗設計而發現，第二設計與第一設計的區別在於其所含鉬的定量為0.0175莫耳/莫耳氧化鐵，而且不含銅及鉻。

為了便於比較，還設定並執行了類似的實驗設計，其中採用Penniman紅氧化鐵取代由鹵化鐵熱分解所製成的氧化鐵。該實驗設計包括以下多方面。

- 鈣：0.025、0.075及0.125莫耳/莫耳氧化鐵，
- 銻：0.050、0.075及0.100莫耳/莫耳氧化鐵，以及
- 鉬：0.010、0.030及0.050莫耳/莫耳氧化鐵，

鉀的含量為0.550莫耳/莫耳氧化鐵，不含銅及鉻而且煅燒溫度為825°C。發現銻數量的提高並不會大大降低苯基乙炔的選擇性。

肆、中文發明摘要

本發明揭示一種觸媒，其係以一氧化鐵及一鏷族元素化合物為基底，其中該氧化鐵至少有部分係藉由一種涉及鹵化鐵之熱分解的方法所製成，該鏷族元素化合物在該觸媒中的數量範圍係自 0.07 至 0.15 莫耳 / 莫耳氧化鐵，計算為 Fe_2O_3 ；該觸媒之製備方法；一種烷基芳香化合物的脫氫化方法，該方法涉及使含該烷基芳香化合物的進料與該觸媒接觸；以及一種使用一烯烴芳香化合物製造聚合物或共聚物的方法，其中，該烯烴芳香化合物係經由該脫氫化方法製造。

伍、英文發明摘要

A catalyst which is based upon an iron oxide and a compound of a lanthanide, of which iron oxide at least a portion is made by a process which involves heat decomposition of an iron halide, the lanthanide being in a quantity in the range of from 0.07 to 0.15 mole per mole iron oxide present in the catalyst, calculated as Fe_2O_3 ; a process for the preparation of the catalyst; a process for the dehydrogenation of an alkylaromatic compound which process involves contacting a feed containing the alkylaromatic compound with the catalyst; and a method of using an alkenylaromatic compound for making polymers or copolymers, in which method the alkenylaromatic compound has been prepared by the dehydrogenation process.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍

1. 一種以氧化鐵及鏷族元素化合物為基底之觸媒，其中該氧化鐵係至少一部分由包含鹵化鐵熱分解的方法所製成，其中該觸媒係包含數量範圍自 0.07 至 0.15 莫耳之鏷族元素 / 存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該由包含鹵化鐵熱分解方法所製成的氧化鐵所具有之鹵化物含量係自 10 至 3000 ppmw。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中該由包含鹵化鐵熱分解方法所製成的氧化鐵所具有之鹵化物含量係自 50 至 2000 ppmw。
4. 一種以氧化鐵及鏷族元素化合物為基底之觸媒，其中該氧化鐵係至少一部分含有殘餘鹵化物成份，及該觸媒係含數量範圍自 0.07 至 0.15 莫耳之鏷族元素 / 存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中該殘餘鹵化物成份範圍係自 10 至 3000 ppmw，以鹵素重量相對於該部分氧化鐵重量計。
6. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒，其中該殘餘鹵化物成份範圍係自 50 至 2000 ppmw，以鹵素重量相對於該部分氧化鐵重量計。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之觸媒，其中該觸媒之中孔徑係最大為 5000 Å。
8. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之觸媒，其中該鏷

族元素包含銻。

9. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步係以一種鹼金屬化合物為基底，該觸媒包含總量為至少0.45莫耳之鹼金屬/存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
10. 如申請專利範圍第9項之觸媒，其中該觸媒係含有含量範圍自0.55至5莫耳之鹼金屬/存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
11. 如申請專利範圍第9項之觸媒，其中該鹼金屬係鉀。
12. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步係以一種鹼土金屬化合物為基底，該觸媒包含總量範圍自0.01至0.2莫耳之鹼土金屬/存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
13. 如申請專利範圍第12項之觸媒，其中該鹼土金屬係鈣及/或鎂。
14. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該鹼土金屬係鈣。
15. 如申請專利範圍第12項之觸媒，其中該觸媒係包含含量範圍自0.02至0.13莫耳之鹼土金屬/存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
16. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步以鉬、鎢、釩、銅及/或鉻化合物為基底，該觸媒係含總量範圍自0.001至0.1莫耳之鉬、鎢、釩、銅及/或鉻/存在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。
17. 如申請專利範圍第16項之觸媒，其中該觸媒係含總量範圍自0.005至0.05莫耳之鉬、鎢、釩、銅及/或鉻/存

在於觸媒中氧化鐵之莫耳，以 Fe_2O_3 計。

18. 如申請專利範圍第16項之觸媒，其中該觸媒進一步係以鉬及/或鎢化合物為基底。
19. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒，其中該觸媒之中孔徑係小於 $3000\text{\AA}$ 。
20. 如申請專利範圍第19項之觸媒，其中該觸媒之中孔徑係自 1200 至 $2800\text{\AA}$ 之範圍。
21. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步係以黃氧化鐵為基底。
22. 如申請專利範圍第21項之觸媒，其中該黃氧化鐵用量可達 $50\% \text{ w}$ ，以 Fe_2O_3 重量相對於該觸媒中存在之氧化鐵總重量(以 Fe_2O_3 計)。
23. 如申請專利範圍第22項之觸媒，其中該黃氧化鐵用量係自 1 至 $30\% \text{ w}$ 之範圍內，以 Fe_2O_3 重量相對於該觸媒中存在之氧化鐵總重量(以 Fe_2O_3 計)。
24. 一種製造如申請專利範圍第1至6項中任一項之觸媒之方法，其包括製造一種混合物並煅燒該混合物，該混合物包含足量的至少一種氧化鐵及一種釧族元素化合物。
25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中煅燒溫度範圍係自 600 至 1200°C 。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中煅燒溫度範圍係自 700 至 1100°C 。
27. 一種烷基芳香化合物的脫氫方法，其包括將含有該烷基芳香化合物的進料與根據申請專利範圍第1至23項

中任一項之觸媒接觸。

28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中該方法係在水存在下，在水與該烷基芳香化合物的莫耳比率低於10時操作。
29. 如申請專利範圍第27或28項之方法，其中該烷基芳香化合物包含乙苯。
30. 一種將烯烴芳香化合物用於製作聚合物或共聚物的方法，其包含以下步驟：
 - 使用根據申請專利範圍第27至29項中任一項之方法以製造烯烴芳香化合物。
 - 聚合該烯烴芳香化合物以形成聚合物或共聚物。