

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97116370

※申請日期： 97.5.2

※IPC 分類： B01J 23/89 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒，其製法及用途

A CATALYST, ITS PREPARATION AND USE

37/00, (2006.01)
ce7c 5/333 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE

THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

露斯 瑪莉 卡瓦利斯基

KOWALESKI, RUTH MARY

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月03日；60/915,853

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於觸媒、製備該觸媒之方法及使可脫氫之煙脫氫之方法。

【先前技術】

脫氫觸媒及該等觸媒之製法已為吾人所習知。以氧化鐵為主之觸媒常用於可脫氫之煙之脫氫以產生(除其他化合物外)對應之經脫氫的煙。在該可脫氫之煙催化脫氫為經脫氫的煙領域中，吾人一直致力於研發展示改良性能之脫氫觸媒。

歐洲專利第1027928號揭示以氧化鐵為主之脫氫觸媒，其藉由噴霧焙燒鐵鹽溶液並添加選自由下列組成之群之其他觸媒組份製得：Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Mo、W、Mn、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Na、Cs、La、Li、Ge、Sn、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu。該等觸媒通常具有一或多種鉀化合物。

【發明內容】

本發明提供包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之脫氫觸媒。

在較佳實施例中，本發明提供包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之脫氫觸媒，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少約0.01毫莫耳銀的

量存在。

在另一較佳實施例中，本發明提供包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、銀及亞鐵酸銀之脫氫觸媒。

在另一較佳實施例中，本發明提供包含氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀之脫氫觸媒。

本發明進一步提供製備脫氫觸媒之方法，其包含製備包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之混合物並煅燒該混合物，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少約0.01毫莫耳銀的量存在。

本發明提供製備脫氫觸媒之方法，其包含製備氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀之混合物並煅燒該混合物。

本發明亦提供使可脫氫之烴脫氫之方法，其包含使包含可脫氫之烴之進料與包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之觸媒接觸，其中該銀係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少約0.01毫莫耳銀的量存在。

本發明進一步提供使可脫氫之烴脫氫之方法，其包含使包含可脫氫之烴之進料與包含氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀之觸媒接觸。

本發明還進一步提供使用經脫氫之烴製造聚合物或共聚物之方法，其包含使該經脫氫之烴聚合以形成包含衍生自該經脫氫之烴之單體單元的聚合物或共聚物，其中該經脫

氫之煙係在如上所述使可脫氫之煙脫氫之方法中製備。

【實施方式】

本發明提供滿足經改良之脫氫觸媒需要之觸媒。該觸媒包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物。包含銀之觸媒較不含有銀之類似觸媒更具活性及/或更具選擇性。另外，在乙基苯脫氫為苯乙烯中使用該觸媒可使得產物流中 α -甲基苯乙烯的量減少。

該脫氫觸媒係以氧化鐵為主之觸媒。此外，鐵可以鉀鐵氧體形式或以與任何其他觸媒組份(包括銀)之複合物形式存在。該觸媒包含10重量%至90重量%之以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵。該觸媒較佳包含40重量%至85重量%之氧化鐵，且更佳包含60重量%至80重量%之氧化鐵。

氧化鐵可藉由彼等熟習此項技術者所習知之任何方法形成或處理。另外，該觸媒可包含一或多種氧化鐵類型。氧化鐵可如美國專利申請公開案第2003/0144566號中所述藉由對鹵化鐵實施熱分解形成氧化鐵來形成，其在下文中稱為回熱爐氧化鐵。可視情況對回熱爐氧化鐵實施處理以將氧化鐵中之殘留鹵化物含量降低至至多2000 ppm或較佳至多1500 ppm。氧化鐵可藉由在第6族金屬或可水解之金屬氯化物存在下噴霧焙燒氯化鐵形成。另一選擇為，氧化鐵可藉由沉澱方法形成。在該氧化鐵用於該觸媒中之前可藉由美國專利第5,668,075號及美國專利第5,962,757號中所述方法藉由在重構劑存在下加熱對其實施重構。如美國專利第5,401,485號中所述，在該氧化鐵用於該觸媒中之前可對

其實施處理、洗滌或熱調節。該氧化鐵可為紅氧化鐵、黃氧化鐵或黑氧化鐵。黃氧化鐵為水合氧化鐵，一般描述為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。當添加黃氧化鐵時，至少5重量%、或較佳至少10重量%之觸媒中之總氧化鐵(以 Fe_2O_3 計算)可為黃氧化鐵，且至多50重量%之總氧化鐵可為黃氧化鐵。紅氧化鐵之實例可藉由煅燒藉由Penniman方法製得之黃氧化鐵製得。可存在於該觸媒中之提供氧化鐵之化合物包括針鐵礦、赤鐵礦、磁鐵礦、磁赤鐵礦及纖鐵礦。

該觸媒亦包含選自由包括鋰、鈉、鉀、銣、鉍及鈔之鹼金屬群之鹼金屬，且較佳係鉀。可使用一或多種該等金屬。鹼金屬可以鹼金屬化合物形式存在於該觸媒中。鹼金屬通常以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少0.2莫耳、較佳至少0.25莫耳、更佳至少0.45莫耳、且最佳至少0.55莫耳的總量存在。鹼金屬通常以每莫耳氧化鐵至多5莫耳、或較佳至多1莫耳的量存在。鹼金屬化合物可包括氫氧化物；碳酸鹽；碳酸氫鹽；羧酸鹽，例如甲酸鹽、乙酸鹽、草酸鹽及檸檬酸鹽；硝酸鹽；及氧化物。較佳之鹼金屬化合物係碳酸鉀。

該觸媒亦包含銀，該銀可以諸如氧化銀及亞鐵酸銀等任何銀化合物形式存在或其可以銀金屬形式存在。銀可以亞鐵酸銀、碳酸銀、硝酸銀、氧化銀、鉻酸銀、草酸銀、銀粉末、銀奈米顆粒、或銀金屬形式添加。此外，銀化合物可在觸媒形成期間轉化成亞鐵酸銀或其他銀化合物。銀通常以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少0.5毫莫耳、較佳至

少1毫莫耳且更佳至少2.5毫莫耳、且最佳至少10毫莫耳的總量存在。銀通常以每莫耳氧化鐵至多1莫耳、且較佳至多0.5莫耳的總量存在。

該觸媒可進一步包含鑰系元素。鑰系元素係選自原子數介於57至66範圍內(包括57及66)之鑰系元素之群。鑰系元素較佳為銻。鑰系元素可以鑰系元素化合物形式存在。鑰系元素通常以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少0.02莫耳、較佳至少0.05莫耳、更佳至少0.06莫耳的總量存在。鑰系元素通常以每莫耳氧化鐵至多0.2莫耳、較佳至多0.15莫耳、更佳至多0.14莫耳的總量存在。鑰系元素化合物可包括氫氧化物；碳酸鹽；碳酸氫鹽；羧酸鹽，例如甲酸鹽、乙酸鹽、草酸鹽及檸檬酸鹽；硝酸鹽；及氧化物。較佳之鑰系元素化合物係碳酸銻。

該觸媒可進一步包含鹼土金屬或其化合物。鹼土金屬可為鈣或鎂，且其較佳為鈣。鹼土金屬化合物通常以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少0.01莫耳、且較佳至少0.02莫耳的量存在。鹼土金屬化合物通常以每莫耳氧化鐵至多1莫耳、且較佳至多0.2莫耳的量存在。

該觸媒可進一步包含第6族金屬或其化合物。第6族金屬可為鉬或鎢，且其較佳為鉬。第6族金屬通常以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少0.01莫耳、較佳至少0.02莫耳的量存在。第6族金屬通常以每莫耳氧化鐵至多0.5莫耳、較佳至多0.1莫耳的量存在。

可與氧化鐵組合之其他觸媒組份包括選自由下列組成之

群之金屬及其化合物：Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se及Te。可藉由彼等熟習此項技術者所習知之任何方法添加該等組份。該等其他觸媒組份可包括氫氧化物；碳酸氫鹽；碳酸鹽；羧酸鹽，例如甲酸鹽、乙酸鹽、草酸鹽及檸檬酸；硝酸鹽；及氧化物。鈮、鉑、鈳、銻、銦、銅、及鉻係較佳之其他觸媒組份。

該觸媒可藉由彼等熟習此項技術者所習知之任何方法製備。例如，可形成包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、銀或其化合物及任何其他觸媒組份之膏糊。可研磨及/或捏製該等觸媒組份之混合物或可使任何該等組份之均質或異質溶液浸漬於氧化鐵上。每一組份之足量可根據擬製備觸媒之組成來計算。適用方法之實例可參見美國專利第5,668,075號；美國專利第5,962,757號；美國專利第5,689,023號；美國專利第5,171,914號；美國專利第5,190,906號、美國專利第6,191,065號、及歐洲專利第1027928號，該等專利皆以引用方式併入本文中。

在觸媒形成中，可使包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、銀或其化合物及任何其他觸媒組份之混合物成形為任何適宜形式之顆粒，例如，錠劑、球狀物、丸劑、鞍狀物、三葉體、扭曲三葉體、四葉體、環狀物、星狀物、空心及實心圓柱體、及如美國專利申請公開案第2005/0232853號中

所述之不對稱葉形顆粒。添加適量水(例如以混合物重量計最多30重量%、一般2至20重量%)可有助於成形為顆粒。若添加水,則在煅燒前其可至少部分地被去除。適宜成形方法係造粒、擠出、及壓製。混合物可經噴霧或噴霧乾燥而非藉由造粒、擠出或壓製來形成觸媒。若需要,噴霧乾燥可擴展至包括造粒及煅燒。

其他化合物可與用於幫助使觸媒成形及/或擠出之製程的混合物組合,例如飽和或不飽和脂肪酸(例如棕櫚酸、硬脂酸、或油酸)或其鹽、多醣衍生酸或其鹽、或石墨、澱粉、或纖維素。可施用脂肪酸或多醣衍生酸之任何鹽,例如銨鹽或本文上述任何金屬之鹽。就其分子結構而言,脂肪酸可包含6個至30個碳原子(包括6個及30個),較佳10個至25個碳原子(包括10個及25個)。當使用脂肪酸或多醣衍生酸時,其可與製備觸媒中所用之金屬鹽組合以形成脂肪酸或多醣衍生酸之鹽。相對於混合物重量,其他化合物之適宜量為(例如)至多1重量%、尤其為0.001-0.5重量%。

在形成後,可對該觸媒混合物實施乾燥及煅燒。乾燥通常包含在約30°C至約500°C、較佳約100°C至約300°C下加熱該觸媒。乾燥時間通常係約2分鐘至5小時,較佳為約5分鐘至約1小時。煅燒通常包含一般在惰性氣氛(例如氮氣或氬氣)或氧化性氣氛(例如含氧氣體、空氣、富氧空氣或氧氣/惰性氣體混合物)中加熱該觸媒。煅燒溫度一般為至少約600°C、或較佳至少約700°C、更佳至少825°C、且最佳至少880°C。煅燒溫度一般為至多約1600°C、或較佳至

多約1300°C。一般而言，煅燒之持續時間係自5分鐘至12小時，更一般而言為自10分鐘至6小時。

根據本發明所形成之觸媒可展示眾多種物理特性。觸媒表面結構(通常關於孔隙體積、中值孔徑及表面積)可在寬範圍內選擇。觸媒表面結構可受選擇之煅燒溫度及時間、及擠出輔助物之應用影響。

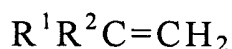
適宜的，觸媒孔隙體積為至少0.01 ml/g，更適宜地至少0.05 ml/g。適宜地，觸媒孔隙體積為至多0.5 ml/g，較佳至多0.4 ml/g，更佳至多0.3 ml/g，且最佳至多0.2 ml/g。適宜地，觸媒中值孔徑為至少500 Å，尤其至少1000 Å。適宜地，觸媒中值孔徑為至多20000 Å，尤其至多15000 Å。在較佳實施例中，中值孔徑介於2000至10000 Å範圍內。本文所用之孔隙體積及中值孔徑係根據ASTM D4282-92使用Micromeretics Autopore 9420模型藉由壓汞法來量測，絕對壓力為6000 psia (4.2×10^7 Pa)；(接觸角為130°，水銀表面張力為0.473 N/m)。本文所用之中值孔徑定義為在達到50%壓汞體積時的孔徑。

觸媒表面積較佳介於0.01-20 m²/g之間，更佳介於0.1-10 m²/g之間。

觸媒之抗壓強度適宜為至少10 N/mm，且其更適宜介於20至100 N/mm之間，例如約55或60 N/mm。

在另一態樣中，本發明提供使可脫氫之煙脫氫之方法，其藉由使可脫氫之煙及蒸汽與根據本發明製得之以氧化鐵為主之觸媒接觸產生對應之經脫氫之煙來實施。

藉由該脫氫方法所形成之經脫氫之烴係具有以下通式之化合物：



其中 R^1 及 R^2 獨立代表烷基、烯基或苯基或氫原子。

該可脫氫之烴係具有以下通式之化合物：



其中 R^1 及 R^2 獨立代表烷基、烯基或苯基或氫原子。

適宜苯基可具有一或多個甲基作為取代基。適宜烷基通常具有2個至20個碳原子/分子，且較佳為3個至8個碳原子，例如正丁烷及2-甲基丁烷之情形。適宜烷基取代基係丙基(-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(-CH₂-CH(-CH₃)₂)、及己基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)，尤其係乙基(-CH₂-CH₃)。適宜烯基通常具有約4個至約20個碳原子/分子，且較佳為4個至8個碳原子/分子。

該可脫氫之烴可為經烷基取代之苯，但亦可應用其他芳香族化合物，例如經烷基取代之萘、蒽、或吡啶。適宜之可脫氫之烴的實例係丁基苯、己基苯、(2-甲基丙基)苯、(1-甲基乙基)苯(即，異丙苯)、1-乙基-2-甲基-苯、1,4-二乙基苯、乙基苯、1-丁烯、2-甲基丁烷及3-甲基-1-丁烯。亦可利用本方法將正丁烷經由1-丁烯轉化成1,3-丁二烯且將2-甲基丁烷經由第三戊烯轉化成異戊二烯。

可藉由該方法產生之經脫氫之烴的實例係丁二烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、異戊二烯及苯乙烯。

該脫氫方法通常為氣相方法；其中使包含反應物之氣體進料與固體觸媒接觸。觸媒可以觸媒粒子流化床形式或以填充床形式存在。該方法可以分批製程或連續製程來實施。氫可為該脫氫方法之另一產物，且所討論之脫氫可為非氧化性脫氫。實施該脫氫方法之適用方法之實例可參見美國專利第5,689,023號；美國專利第5,171,914號；美國專利第5,190,906號；美國專利第6,191,065號，及歐洲專利第1027928號，該等專利皆以引用方式併入本文中。

較佳使用水，水可呈蒸汽形式作為進料之額外組份。水的存在將使脫氫方法期間焦炭沈積於觸媒上之速率減小。一般而言，進料中水與可脫氫之烴之莫耳比介於1至50之間，更一般而言為3至30，例如5至10。

脫氫方法一般在500°C至700°C、更一般在550°C至650°C (例如600°C、或630°C)範圍之溫度下實施。在一個實施例中，該脫氫方法係在等溫下實施。在其他實施例中，該脫氫方法係以絕熱方式實施，在此情形下，所提及溫度為反應器入口溫度，且隨著脫氫進行，通常溫度最多可降低150°C，更通常降低10至120°C。絕對壓力通常在10至300 kPa、更通常在20至200 kPa範圍內，例如50 kPa、或120 kPa。

若需要，可使用一個、兩個、或更多個反應器，例如三個或四個。該等反應器可串聯或平行作業。其可彼此獨立或不彼此獨立地作業，且各反應器可在相同或不同條件下作業。

當使用填充床反應器以氣相方法實施該脫氫方法時，LHSV可較佳地在 $0.01-10 \text{ h}^{-1}$ 範圍內，更佳在 $0.1-2 \text{ h}^{-1}$ 範圍內。本文所用之術語「LHSV」意指液體小時空間流速(Liquid Hourly Space Velocity)，其定義為在正常條件(即， 0°C 與1巴絕對壓力)下量測的煙類進料之液體體積流速除以觸媒床體積，或若有兩個或更多個觸媒床，則除以該等觸媒床之總體積。

該脫氫方法之條件可經選擇以使可脫氫之煙之轉化率在20-100莫耳%、較佳30-80莫耳%、或更佳35-75莫耳%範圍內。

觸媒活性(T70)定義為在給定作業條件下在脫氫方法中可脫氫之煙之轉化率為70莫耳%時的溫度。因此，更具活性之觸媒比較不具活性之觸媒具有較低之T70。對應之選擇性(S70)定義為在轉化率為70莫耳%之溫度下對期望產物之選擇性。

可藉由任何習知手段自脫氫方法之產物回收經脫氫之煙。舉例而言，脫氫方法可包括分餾或反應性蒸餾。若需要，脫氫方法可包括氫化步驟，其中使至少部分產物經受氫化，藉由氫化使至少部分在脫氫期間所形成之任何副產物轉化成經脫氫之煙。經受氫化之該部分產物可為富含副產物之部分產物。該氫化已為業內所習知。舉例而言，自美國專利第5,504,268號；美國專利第5,156,816；及美國專利第4,822,936號所獲知之方法可方便地應用於本發明中，該等專利以引用方式併入本文中。

脫氫方法之一個較佳實施例係使乙基苯非氧化性脫氫形成苯乙烯。該實施例通常包含在約500°C至約700°C之溫度下向含有觸媒之反應區供應包含乙基苯及蒸汽之進料。蒸汽通常以介於約7至約15之間之蒸汽與煙的莫耳比存在於進料中。另一選擇為，該方法可在較低之蒸汽與煙之莫耳比下實施，該莫耳比介於約1至約7之間、較佳介於約2至約6之間。除苯乙烯外，該方法通常會產生少量副產物，例如苯乙炔及 α -甲基苯乙烯。 α -甲基苯乙烯係不期望之副產物，因為當苯乙烯稍後聚合時其會充當鏈終止劑。

脫氫方法之另一較佳實施例係使乙基苯氧化性脫氫形成苯乙烯。該實施例通常包含在約500°C至約800°C之溫度下向含有觸媒之反應區供應乙基苯及諸如氧、碘化物、硫、二氧化硫或二氧化碳等氧化劑。該氧化性脫氫反應係放熱反應，因此該反應可在較低溫度下及/或較低蒸汽與油比率下實施。

脫氫方法之另一較佳實施例係使異戊烯脫氫形成異戊二烯。該實施例通常包含在約525°C至約675°C之溫度下向含有觸媒之反應區供應包含2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、及3-甲基-1-丁烯之混合異戊烯進料。該方法通常在大氣壓力下實施。蒸汽通常以介於約13.5至約31之間之蒸汽與煙之莫耳比添加至進料中。

脫氫方法之另一較佳實施例係使丁烯脫氫形成丁二烯。該實施例通常包含在約500°C至約700°C之溫度下向含有觸媒之反應區供應包含1-丁烯及2-丁烯(順式及/或反式同分

異構體)之混合丁烯進料。

由於大多數該等脫氫方法之吸熱性質，額外之熱輸入通常是需要的，以維持所需要之溫度以維持轉化率及選擇性。熱可在反應區之前、反應區之間(當存在兩個或更多個反應區時)添加或直接添加至反應區中。

適宜加熱方法之較佳實施例係使用習用熱交換器。製程流可在進入第一或任何隨後反應器之前加熱。較佳之熱來源包括蒸汽及其他經加熱之製程流。

適宜加熱方法之另一較佳實施例係使用如美國專利第7,025,940號中所述之無焰分佈式燃燒加熱器系統，該專利以引用方式併入本文中。

適宜加熱方法之另一較佳實施例係催化或非催化氧化性再熱。該類型加熱方法之實施例闡述於美國專利第4,914,249號；美國專利第4,812,597號；及美國專利第4,717,779中；該等專利皆以引用方式併入本文中。

藉由該脫氫方法所產生之經脫氫之烴可在聚合方法及共聚方法中用作單體。舉例而言，所獲得之苯乙烯可用於產生聚苯乙烯及苯乙烯/二烯橡膠。使用較低觸媒成本藉由本發明所達成之經改良觸媒性能可導致用於產生經脫氫之烴之更有吸引力的方法，且因此導致更有吸引力之方法，其包含產生經脫氫之烴及隨後在包含該經脫氫之烴單體單元之聚合物及共聚物之製造中使用該經脫氫之烴。對於適用聚合觸媒、聚合方法、聚合物處理方法及所得聚合物之用途，可參閱H.F. Marks等人(編輯)，「Encyclopedia

of Polymer Science and Engineering」，第2版，紐約，第16卷，第1-246頁及其中所引用之參考文獻。

提供以下實例以闡釋本發明，但不應將其理解為限制本發明之範圍。

實例1(比較)

觸媒係藉由將900 g含有0.08重量%之Cl且具有 $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 表面積之氧化鐵(Fe_2O_3)(藉由熱分解氯化鐵製得)及100 g黃氧化鐵(FeOOH)與足量碳酸鉀、碳酸鈾(呈含有52重量%之Ce之水合 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 形式)、三氧化鉬及碳酸鈣加以組合來製備以得到具有18毫莫耳Mo/莫耳氧化鐵之觸媒，且其他組份如表1所示。添加水(相對於無水混合物之重量約為10重量%)以形成膏糊，並擠出該膏糊以形成直徑3 mm之圓柱體，隨後將其切割成6 mm長度。使顆粒在空氣中於 170°C 下乾燥15分鐘並隨後在空氣中於 888°C 下煅燒1小時。煅燒後觸媒之組成以毫莫耳/莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵顯示於表1中。

使用該觸媒之 100 cm^3 樣品在等溫測試條件下於經設計用於連續作業之反應器中自乙基苯製備苯乙烯。條件如下：絕對壓力為76 kPa，蒸汽與乙基苯之莫耳比為10，且LHSV為 0.65 h^{-1} 。在該測試中，將溫度最初保持在 595°C 達約5-10天時間段。稍後調節該溫度以達到乙基苯之70莫耳%轉化率(T70)。量測在選定溫度下對苯乙烯之選擇性(S70)。

實例2-17

觸媒係根據本發明製備。使用實例1中所述之成份。如藉由表1中之觸媒組成所示，一些實例使用不同量之該等成份。另外，煅燒溫度顯示於表1中，因為一些觸媒在不同溫度下實施煅燒。實例2-17之該等觸媒含有呈氧化銀形式以不同量添加的銀。該等觸媒係在與實例1觸媒相同之條件下測試，且觸媒性能顯示於表1中。

表 1

實例	組成，毫莫耳/莫耳氧化鐵					煅燒溫度 T °C	T70 °C	S70 %
	Ag	Mo	Ce	Ca	K			
1(組合物)	0	18	100	25	623	888	593.5	95.0
2	25.7	18	100	25	623	888	590.1	95.6
3	135	18	100	25	623	888	588.4	95.3
4	244.3	18	100	25	623	888	589.5	95.4
5	70	18	75	25	623	800	586.3	95.0
6	70	18	75	25	623	975	591.8	96.0
7	200	18	75	25	623	800	590.2	94.8
8	200	18	75	25	623	975	596.0	95.6
9	70	18	125	25	623	800	585.8	94.3
10	70	18	125	25	623	975	585.9	95.9
11	200	18	125	25	623	800	585.2	94.6
12	200	18	125	25	623	975	588.2	95.8
13	135	18	142	25	623	740	584.4	93.9
14	135	18	100	25	623	1035	588.5	96.2
15	135	18	100	75	623	888	590.3	95.9
16	135	18	100	25	675	888	586.8	95.5
17	135	18	100	25	575	888	589.5	95.3

自實例1-4可以看出，具有相同成份且在相同溫度下煅燒之觸媒若含有銀則會更具活性且更具選擇性。實例5-12顯示改變銻的量及觸媒之煅燒溫度之影響。實例13及14顯示在不同溫度下煅燒之觸媒，實例13之觸媒係在740°C下煅燒，且實例14之觸媒係在1035°C下煅燒。實例15-17展示改變觸媒中鈣及鉀的量對觸媒性能之影響。

實例18(比較)及19

實例18-19展示當使用與實例1-17中所用氧化鐵不相同之氧化鐵時所觀察到之觸媒性能。在實例18中，觸媒係使用藉由對沉澱之黃氧化鐵實施熱處理而製得之紅氧化鐵來製備。該紅氧化鐵之表面積係5.1 m²/g且該紅氧化鐵含有小於10 ppmw之氯離子。黃氧化鐵係自硫酸鐵氧化製得。將以下成份組合：1000 g上述氧化鐵、足夠碳酸鉀、碳酸銻(呈含有52重量%之Ce之水合Ce₂(CO₃)₃形式)、三氧化鉬、及碳酸鈣以得到表2中所示之組合物。添加水(相對於無水混合物之重量約為10重量%)以形成膏糊，並擠出該膏糊以形成直徑3 mm之圓柱體，隨後將其切割成6 mm長度。使顆粒在空氣中於170°C下乾燥15分鐘且隨後在空氣中於875°C下煅燒1小時。實例19之觸媒係以與實例18之觸媒相同之方式製備，除添加氧化銀以得到表2中所示之組成外。實例18及19之觸媒之觸媒性能係使用與實例1-17相同之方法測試，除溫度最初保持在600°C外。結果顯示於表2中。

實例20(比較)及21

實例 20-21 展示當使用與實例 1-17 一樣之藉由熱分解製得之回熱爐氧化鐵，但如上所述在其用於觸媒中之前對其實施重構時所觀察到之觸媒性能。在實例 20 中，混合物係藉由在 995°C 下煅燒 1000 g 回熱爐氧化鐵與足量三氧化鉬以產生包含每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵 19.5 毫莫耳鉬之經重構之氧化鐵組合物而製備。將該經重構之氧化鐵組合物與足量碳酸鉀、碳酸鈾(呈含有 52 重量%之 Ce 之水合 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 形式)、及碳酸鈣組合以得到表 2 中所示之組合物。添加水(相對於無水混合物之重量約為 5 重量%)以形成膏糊，並擠出該膏糊以形成直徑 3 mm 之圓柱體，隨後將其切割成 6 mm 長度。使顆粒在空氣中於 170°C 下乾燥 15 分鐘且隨後在空氣中於 775°C 下煅燒 1 小時。煅燒後之觸媒組成顯示於表 2 中。實例 21 之觸媒係以與實例 20 之觸媒相同之方式製備，除添加氧化銀與碳酸鉀、碳酸鈾及碳酸鈣以得到表 2 中所示之組合物外。實例 20 及 21 之觸媒係使用與實例 1-17 相同之方法測試，除溫度最初保持在 600°C 外。結果顯示於表 2 中。

表 2

實例	組成，毫莫耳/莫耳氧化鐵					煅燒溫度 T °C	T70 °C	S70 %
	Ag	Mo	Ce	Ca	K			
18(組合物)	0	11	89	67	623	875	588.9	94.6
19	70	11	89	67	623	875	590.5	95.3
20(組合物)	0	19.5	96	25	612	775	594.6	95.3
21	70	19.5	96	25	612	775	587.9	95.6

自實例 18-19 可以看出，含有銀之以非回熱爐氧化鐵為主之觸媒較不含有銀之類似觸媒更具選擇性。自實例 20-21 可以看出，含有銀之以經重構之氧化鐵為主之觸媒較不含有銀之類似觸媒更具活性且更具選擇性。

實例 22(比較)及 23-27

觸媒係按照實例 1-17 之方法製備。成份以不同量使用且煅燒後之觸媒組成顯示於表 3 中。實例 22-27 之觸媒係按照與上述實例相同之方法測試。量測產物中 α -甲基苯乙烯 (AMS) 的量並以相對於來自脫氫反應器之濃縮產物流之重量的 ppmw 顯示於表 3 中。 α -甲基苯乙烯之含量係在 T70 溫度下藉由氣相層析法測試。實例 22 描述具有相同組成之三種觸媒之平均結果。

表 3

實例	組成，毫莫耳/莫耳氧化鐵					煅燒溫度 T °C	T70 °C	S70 %	AMS ppmw
	Ag	Mo	Ce	Ca	K				
22(組合物)	0	18	122	25	623	950	595.9	95.5	260
23	70	18	125	25	623	975	588.1	95.8	226
24	70	18	125	25	623	1035	590.0	96.4	248
25	100	18	150	25	623	1035	592.8	95.8	218
26	150	18	150	25	623	1035	594.9	95.8	235
27	200	18	150	25	623	1035	588.7	96.2	225

自實例 22-27 可以看出，含有銀之以氧化鐵為主之脫氫觸媒可使在乙基苯脫氫方法中產生之 α -甲基苯乙烯雜質的量減少。

熟習此項技術者可改變上文所示的許多變量及其他變量

以獲得對於具體應用最有效之脫氫觸媒。亦可添加其他觸媒組份以改變觸媒之特性及性能。可在諸如乾燥時間及溫度、煅燒時間及溫度、及處理速度等變量方面改變觸媒製造方法以改變觸媒之特性及性能。

五、中文發明摘要：

本發明闡述包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之脫氫觸媒。本發明進一步闡述製備脫氫觸媒之方法，其包含製備氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之混合物並煅燒該混合物。本發明亦闡述使可脫氫之煙脫氫之方法及使該經脫氫之煙聚合之方法。

六、英文發明摘要：

A dehydrogenation catalyst is described comprising an iron oxide, an alkali metal or compound thereof, and silver or a compound thereof. Further a process is described for preparing a dehydrogenation catalyst that comprises preparing a mixture of iron oxide, an alkali metal or compound thereof, and silver or a compound thereof and calcining the mixture. A process for dehydrogenating a dehydrogenatable hydrocarbon and a process for polymerizing the dehydrogenated hydrocarbon are also described.

十、申請專利範圍：

1. 一種脫氫觸媒，其包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少約0.01毫莫耳銀的量存在。
2. 如請求項1之觸媒，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵約0.25至約500毫莫耳銀的量存在。
3. 如請求項1或2之觸媒，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵約1至約300毫莫耳銀的量存在。
4. 如請求項1至3中任一項之觸媒，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵約10至約100毫莫耳銀的量存在。
5. 一種脫氫觸媒，其包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、銀及亞鐵酸銀。
6. 如請求項1至5中任一項之觸媒，其中該鹼金屬或其化合物包含鉀。
7. 如請求項1至6中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步包含鏷系元素或其化合物。
8. 如請求項7之觸媒，其中該鏷系元素或其化合物包含鈾。
9. 如請求項1至8中任一項之觸媒，其進一步包含鹼土金屬或其化合物。
10. 如請求項9之觸媒，其中該鹼土金屬或其化合物包含鈣。
11. 如請求項1至10中任一項之觸媒，其進一步包含第6族金

屬或其化合物。

12. 如請求項 11 之觸媒，其中該第 6 族金屬或其化合物包含鉬。
13. 一種脫氫觸媒，其包含氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀。
14. 如請求項 1 至 13 中任一項之觸媒，其中該觸媒進一步包含選自由鈮、鉑、鈦、鐵、鎳、鋇、鈦及銅組成之群之金屬。
15. 如請求項 1 至 14 中任一項之觸媒，其中該氧化鐵包含藉由熱分解鹵化鐵所形成之回熱爐氧化鐵。
16. 如請求項 1 至 15 中任一項之觸媒，其中該氧化鐵係藉由在重構劑存在下實施熱處理來重構。
17. 一種製備脫氫觸媒之方法，其包含製備氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之混合物並煅燒該混合物，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵至少約 0.01 毫莫耳銀的量存在。
18. 如請求項 17 之方法，其中該銀化合物係選自由氧化銀、鉻酸銀、亞鐵酸銀、硝酸銀、及碳酸銀組成之群。
19. 一種製備脫氫觸媒之方法，其包含製備氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀之混合物並煅燒該混合物。
20. 如請求項 17 或 18 之方法，其進一步包含向該混合物中添加鹼土金屬或其化合物。
21. 如請求項 17 或 18 之方法，其進一步包含向該混合物中添

加第6族金屬或其化合物。

22. 如請求項17至21中任一項之方法，其中該煅燒係在約600°C至約1300°C之溫度下實施。
23. 如請求項17至21中任一項之方法，其中該煅燒係在約750°C至約1200°C之溫度下實施。
24. 如請求項17至21中任一項之方法，其中該煅燒係在高於800°C之溫度下實施。
25. 一種使可脫氫之烴脫氫之方法，其包含使包含可脫氫之烴之進料與包含氧化鐵、鹼金屬或其化合物、及銀或其化合物之觸媒接觸，其中該銀或其化合物係以每莫耳以 Fe_2O_3 計算之氧化鐵中至少約0.01毫莫耳銀的量存在。
26. 如請求項25之方法，其中該觸媒包含銀及亞鐵酸銀。
27. 一種使可脫氫之烴脫氫之方法，其包含使包含可脫氫之烴之進料與包含氧化鐵、鉀或其化合物、銻或其化合物、鈣或其化合物、鉬或其化合物及銀之觸媒接觸。
28. 如請求項25至27中任一項之方法，其中該可脫氫之烴包含乙基苯。
29. 如請求項25至28中任一項之方法，其中該進料進一步包含蒸汽。
30. 如請求項29之方法，其中該蒸汽係以每莫耳可脫氫之烴0.5至12莫耳蒸汽之莫耳比存在於該進料中。
31. 如請求項29之方法，其中該蒸汽係以每莫耳可脫氫之烴1至6莫耳蒸汽之莫耳比存在於該進料中。
32. 一種使用經脫氫之烴來製造聚合物或共聚物之方法，其

包含使該經脫氫之煙聚合以形成包含衍生自該經脫氫之煙之單體單元的聚合物或共聚物，其中該經脫氫之煙係以如請求項25至31中任一項之使可脫氫之煙脫氫之方法來製備。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)