

# (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  
2013年10月31日 (31.10.2013) WIPO | PCT



(10) 国际公布号  
WO 2013/159251 A1

- (51) 国际专利分类号:  
*B01J 23/881* (2006.01) *C07C 5/333* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01) *C07C 15/46* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/000625
- (22) 国际申请日: 2012年5月9日 (09.05.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201210122077.7 2012年4月24日 (24.04.2012) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号金杰, Beijing 100724 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 颜伟 (XIE, Wei) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。姚文君 (YAO, Wenjun) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。印会鸣 (YIN, Huiming) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。王继龙 (WANG, Jilong) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。林宏 (LIN, Hong) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。李晓艳 (LI, Xiaoyan) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。范国宁 (FAN, Guoning) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。柏介军 (BAI, Jiejun) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。王涛 (WANG, Tao) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。常晓昕 (CHANG, Xiaoxin) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。黄德华 (HUANG, Dehua) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。仇国贤 (QIU, Guoxian) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。边虎 (BIAN, Hu) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。胡晓丽 (HU, Xiaoli) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街6号, Beijing 100724 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路112号1号楼108室, Beijing 100120 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, NA, RW, SD, SL, 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, 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))。

(54) Title: CATALYST FOR PREPARING STYRENE BY ETHYLBENZENE DEHYDROGENATION AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 乙苯脱氢制备苯乙烯的催化剂及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for preparing styrene by ethylbenzene dehydrogenation and a preparation method thereof. Treating the mass of the catalyst as 100 parts by mass, the catalyst comprises the following components: a) 45-75 parts of  $K_2Fe_{10}O_{16}$ ; b) 20-50 parts of  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ; c) 1-12 parts of cerium oxide, calculated based on  $Ce_2O_3$ ; d) 1-10 parts of molybdenum oxide and/or tungsten oxide, calculated based on  $MoO_3$  and/or  $WO_3$ ; and e) 1-10 parts of calcium oxide and/or magnesium oxide, calculated based on  $CaO$  and/or  $MgO$ ; the mass ratio of  $K_2Fe_{10}O_{16}$  and  $K_2Fe_{22}O_{34}$  is 1.0-3.5:1. The catalyst has better carbon deposition resistance and reduction resistance, has good activity and stability, and has a long service life.

(57) 摘要: 本发明涉及一种乙苯脱氢制备苯乙烯的催化剂及其制备方法。以催化剂质量为 100 份计, 包括如下组分: a) 45-75 份  $K_2Fe_{10}O_{16}$ ; b) 20-50 份  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ; c) 1-12 份的铈氧化物, 以  $Ce_2O_3$  计; d) 1-10 份的钼和/或钨氧化物, 以  $MoO_3$  和/或  $WO_3$  计; e) 1-10 份的钙和/或镁氧化物, 以  $CaO$  和/或  $MgO$  计; 其中  $K_2Fe_{10}O_{16}$  与  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量比例为 1.0~3.5:1。该催化剂有较好的抗积炭能力和抗还原能力, 具有良好的活性和稳定性, 且使用寿命较长。



WO 2013/159251 A1

## 乙苯脱氢制备苯乙烯的催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种化工催化剂及其制备方法，具体来说本发明涉及一种用于乙苯脱氢制备苯乙烯的氧化物催化剂及其制备方法。

### 背景技术

目前，全球绝大多数的苯乙烯生产装置都采用乙苯催化脱氢技术生产，脱氢催化剂的发展已历经数代，由苯乙烯生产工业化初期使用的锌系、镁系催化剂发展到如今通用的铁系催化剂，其中含铬的铁系催化剂由于铬易造成环境污染而被淘汰，取而代之的是铁-钾-铈-钼系列。该系列催化剂一般采用干混-捏合-挤条-成型-干燥-焙烧的工序制备而成，其中通过高温焙烧的过程主要形成三种物相，即 $\text{CeO}_2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{O}$ 相互作用形成的铁酸钾 $\text{KFeO}_2$ 和/或 $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ 晶相。大量的研究表明，铁酸钾是乙苯脱氢制苯乙烯催化剂中的主活性相和结构稳定剂。催化剂中形成该物相的含量越多，结晶程度越好，催化剂的活性也随之越高，稳定性越好。然而，在乙苯脱氢反应过程中会产生大量 $\text{H}_2$ ，使反应气氛具有很强的还原性，而铁在还原气氛下价态会由最初的三价转变成二价，从而破坏原有催化剂主活性相铁酸钾的结构，减少主活性相数目，最终导致催化剂失活。因此，对催化剂主活性相开展深入研究就成为研究该类催化剂使用性能稳定和延缓催化剂失活的关键之所在。

美国专利 US6551958B1 报导了基本组成为 Fe-K-Ce-Mg 的催化剂体系，

该类催化剂的活性相包含一个或多个 Fe/K 相  $K_2O:Fe_2O_3=1:n$  (其中 n 是从 1 到 11 的自然数), 特别以  $K_2O:Fe_2O_3=1:4$  ( $K_2Fe_8O_{13}$ ),  $K_2O:Fe_2O_3=1:5$  ( $K_2Fe_{10}O_{16}$ ) 和/或  $K_2O:Fe_2O_3=1:11$  ( $K_2Fe_{22}O_{34}$ ) 为主活性相, 催化剂具有高的机械强度、化学稳定性和长的使用寿命, 其活性和选择性也相应有所提高。德国专利 DE3821431 报导了通过 900°C 焙烧得到的以  $K_2Fe_{22}O_{34}$  为主活性相的催化剂, 该催化剂的制备选用了专门的氧化铁和任一种含钾的化合物, 通过混合-焙烧-水洗-过滤将其制备成直径为 0.5-5 $\mu$ m 的薄层状制品。中国专利 CN1323767A 报导了基本组成为 Fe-K-Ce-Mo-Mg 的催化剂体系, 该催化剂以  $KFeO_2$  为主晶相, 使催化剂的活性、再生性能得到提高, 延长了使用寿命。中国专利 CN1207330A 报道了用 KOH 溶液浸渍氧化铁糊进行煅烧, 预先形成  $KFe_{11}O_{17}$  的方法。中国专利 CN1765753A 报道了采用干粉混合法预先形成高铁酸钾  $KFe_{11}O_{17}$  的方法, 同时控制晶粒大小。中国专利 CN1765495A 报道了采用在氧化铈、氧化钼中加入高铁酸钾  $KFe_{11}O_{17}$  和氧化钙或氧化镁组份的技术, 较好地解决了催化剂组成中引入高铁酸钾  $KFe_{11}O_{17}$  后催化剂性能变化的问题。

但上述现有技术所公开的脱氢催化剂, 其活性和稳定性还需要提高, 并需要进一步延长催化剂的使用寿命。

## 发明内容

本发明提供一种高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$  (高杂化度的晶相) 和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  (正六方结构的晶相) 组合为主活性相的用于乙苯脱氢制备苯乙烯的氧化物催化

剂，该催化剂具有较好的活性、稳定性和较长的使用寿命，可适合长周期运行。本发明还公开了该催化剂的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明公开了一种乙苯脱氢制苯乙烯的催化剂，以催化剂质量为 100 份计，包括如下组份：

- a) 45~75 份  $K_2Fe_{10}O_{16}$ ;
- b) 20~50 份  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ;
- c) 1~12 份的铈氧化物，以  $Ce_2O_3$  计；
- d) 1~10 份的钼和/或钨氧化物，以  $MoO_3$  和/或  $WO_3$  计；
- e) 1~10 份的钙和/或镁氧化物，以  $CaO$  和/或  $MgO$  计；

其中  $K_2Fe_{10}O_{16}$  与  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量含量比例为 1.0~3.5:1，优选 2.0~3.0:1。

本发明所述的催化剂，高铁酸钾以  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的形式加入，且  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的粒径为 0.1~10 $\mu$ m，优选 0.5~5 $\mu$ m。

本发明所述的催化剂，铈以氧化物或盐的形式加入， $Ce_2O_3$  的含量 1~12 份，优选 5~12 份；钨和/或钼以氧化物或盐的形式加入， $WO_3$  和/或  $MoO_3$  的含量 1~10 份，优选 1~7 份；钙和/或镁以氧化物或盐的形式加入， $CaO$  和/或  $MgO$  的含量 1~10 份，优选 1~5 份。

本发明所述的催化剂也可以含有助剂  $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Co_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$  中的一种或多种，其加入量为本领域技术人员所公知，在 CN200810226624.X 文献中就介绍了这类助剂的作用和加入量，本发明推荐的加入量为 0.001~0.5 份。另外，催化剂中还可含有其它常用功能助剂，如 1~10

份的增强剂水泥和/或1~10份的致孔剂羧甲基纤维素钠。

本发明所述的催化剂中主活性相高铁酸钾主要以  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  复配的形式加入，其中  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量比例满足 1.0~3.5:1，当  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量比例过低时， $K_2O$  的利用率低，催化剂活性表现不稳定，使用寿命也偏短；若比例过高，催化剂生产加工成本明显加大，但对催化剂性能作用又相对不大。本发明所述的催化剂，在 Ce-Mo（或 W）-Ca（或 Mg）基本组成的基础上，引入高铁酸钾，高铁酸钾以  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  复配的形式加入，使得催化剂 Fe-K 配比合适，防止了脱氢反应过程中催化剂组分  $K_2O$  的迁移和流失，从而使得催化剂表现出良好的活性和选择性，又可大大降低催化剂的失活速率，提高其稳定性和使用寿命。

本发明还公开了催化剂的制备方法：将催化剂各个组份先干法混合 1-5 小时，加入去离子水捏合 1-5 小时，成型后，经干燥、活化、煅烧 10-24 小时即可获得催化剂成品。催化剂的干燥、活化条件采用通用的方法，本发明并不特别限定，例如在 60-150℃干燥，200-1000℃活化；同样本发明也不特别限定催化剂的形状，推荐催化剂最好为挤条切粒成型，如可以是  $\Phi(2.8-3.3)\text{mm}\times(5-7)\text{mm}$  的圆柱状催化剂。

本发明公开的制备方法中，所用高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$  在催化剂制备前预生成，预生成方法如下：将  $Fe_2O_3$  和  $K_2CO_3$  按照  $K_2Fe_{10}O_{16}$  的化学计量比混合均匀后，100℃干燥 2 小时，然后在 900-1200℃下焙烧 2-6 小时，最后通过气流粉碎、球磨等方法即可获得粒径在 10 $\mu\text{m}$  以下的高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$ 。

高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$  亦为人所知,  $K_2Fe_{22}O_{34}$  和  $KFe_{11}O_{17}$  是一种物质, 例如在 CN1765495A 中揭示一种在组成中引入高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的乙苯脱氢制备苯乙烯催化剂, 其中高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$  在催化剂制备前预生成: 将  $Fe_2O_3$  和  $K_2CO_3$  以计算量的比例混合均匀后, 加入脱离子水制备成膏状物,  $120^\circ C$  干燥 4 小时, 然后在  $900^\circ C$  下焙烧 4 小时。在 CN1765753A 也公开了制备高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的方法: 首先将铁的氧化物、氢氧化物或其盐和钾的氧化物、氢氧化物或其盐的粉体均匀混合后, 经挤条、成型、干燥和在温度为  $800-1100^\circ C$  下焙烧而成。

其它的组分可以采用市售的产品。

## 附图说明

图 1 本发明实施例 5 的脱氢催化剂的 XRD 谱图。图中横坐标为衍射角  $2\theta$ , 纵坐标为衍射强度;

图 1 中符号说明:

●  $CeO_2$ -立方晶型-晶胞参数:

a 5.41100-b 5.41100-c 5.41100- $\alpha$   $90.000^\circ$ - $\beta$   $90.000^\circ$ - $\gamma$   $90.000^\circ$ ;

■  $K_2Fe_{10}O_{16}$ -六方晶型-晶胞参数:

a 5.93100-b 5.93100-c 35.94000- $\alpha$   $90.000^\circ$ - $\beta$   $90.000^\circ$ - $\gamma$   $120.000^\circ$ ;

▼  $K_2Fe_{22}O_{34}$ -六方晶型-晶胞参数:

a 5.93000-b 5.93000-c 23.84799- $\alpha$   $90.000^\circ$ - $\beta$   $90.000^\circ$ - $\gamma$   $120.000^\circ$ ;

由图 1 可以看出,  $2\theta$  为  $31.5^\circ$  和  $32.5^\circ$  的衍射峰分别说明有高铁酸钾

$K_2Fe_{22}O_{34}$  和  $K_2Fe_{10}O_{16}$  的存在。

图 2 本发明实施例 5 的脱氢催化剂的 SEM 照片，其中微米级高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的晶粒大小经 XL-20 型扫描电镜测定为 0.5~5.0 微米。

### 具体实施方式

为了说明本发明的效果，通过实施例和对比例对本发明作进一步的阐述，但本发明并不仅限于这些实施例。

### 原料来源

本发明的脱氢催化剂在制备过程中所采用的原料厂家分别为：乙苯，兰州石化公司合成橡胶厂产品；氧化铁，石家庄腾龙氧化铁颜料厂产品；氧化钾，沈阳市金诺化工有限公司产品；氧化铈，威海佰德信新材料有限公司产品；氧化钼，天津市同鑫化工厂产品；氧化钨，昆山兴邦钨钼科技有限公司产品。以上原料均为工业级产品。氧化镁，化学纯，上海敦煌化工厂产品；氧化钙，分析纯，上海市奉贤奉城试剂厂产品。其它原料均为市售品。

### 实施例 1

$K_2Fe_{22}O_{34}$  的制备：将 93.3 克氧化铁红和 7.2 克碳酸钾在捏合机中干混 1 小时，混合均匀后，加入脱离子水，制成膏状物，120℃干燥 4 小时，然后置于马福炉中，在 900℃下焙烧 4 小时，即可获得高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$ 。

$K_2Fe_{10}O_{16}$  的制备：将 302.1 克氧化铁红和 51.2 克碳酸钾在捏合机中干混 1 小时，混合均匀后，100℃干燥 2 小时，然后在 1120℃下焙烧 3 小时，即可获得高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$ 。

将 331.0 克  $K_2Fe_{10}O_{16}$ 、95.4 克  $K_2Fe_{22}O_{34}$ 、20.1 克钨酸铵、16.4 克氧化钙，再加 25.0 克羧甲基纤维素在捏合机中干混 2 小时后，将 105.4 克硝酸铈用去离子水溶解后加入捏合机中，捏合 2 小时，使物料捏合成可挤压的膏状物后取出，经挤条成型、断条工序，制成  $\Phi(2.8\sim 3.3)\text{mm}\times(5\sim 7)\text{mm}$  的圆柱状催化剂，在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时，置于马福炉中分别于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时、 $560^\circ\text{C}$  下煅烧 6 小时、 $780^\circ\text{C}$  下煅烧 4 小时后，自然降温，即制得成品催化剂进行活性评价，其测试结果见表 2。

### 实施例 2

实施例 2 中高铁酸钾和催化剂的制备方法同实施例 1，所不同的是  $K_2Fe_{10}O_{16}$  275.9 克、 $K_2Fe_{22}O_{34}$  136.6 克、钼酸铵 19.6 克、氧化钙 12.5 克、氧化镁 10 克，五氧化二钒 0.1 克，二氧化锆 0.05 克，二氧化铪 0.05 克，硝酸铈 128.7 克(水溶后加入)、硝酸钴 0.1 克(水溶后加入)、硝酸镧 0.05 克(水溶后加入)，在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时，置于马福炉中分别于  $340^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时、 $600^\circ\text{C}$  下煅烧 4 小时、 $850^\circ\text{C}$  下煅烧 2 小时后，自然降温，即制得成品催化剂进行活性评价，其测试结果见表 2。

### 实施例 3

实施例 3 中高铁酸钾和催化剂的制备方法同实施例 1，所不同的是  $K_2Fe_{10}O_{16}$  339.2 克、 $K_2Fe_{22}O_{34}$  112.3 克、钼酸铵 8.8 克、氧化钙 9.5 克，二氧化锰 0.05 克，二氧化锡 0.05 克，二氧化钛 0.1 克，再加羧甲基纤维素 11.0 克、水泥 18.0 克，硝酸铈 83.7 克(水溶后加入)，对所制得的成品催化剂进行

活性评价，其测试结果见表 2。

#### 实施例 4

实施例 4 中高铁酸钾和催化剂的制备方法同实施例 1，所不同的是  $K_2Fe_{10}O_{16}$  232.6 克、 $K_2Fe_{22}O_{34}$  191.3 克、碳酸钙 8.9 克、钼酸铵 25.6 克，在捏合机中干混 3 小时，将 132.9 克硝酸铈用去离子水溶解后加入捏合机，对所制得的成品催化剂进行活性评价，其测试结果见表 2。

#### 实施例 5

将 118.0 克氧化铁红和 9.1 克碳酸钾在捏合机中干混 1 小时，混合均匀后，加入脱离子水，制成膏状物，120℃干燥 4 小时，然后置于马福炉中，在 860℃下焙烧 4 小时，所得焙烧物在室温下通过气流粉碎即可获得 3 微米的高铁酸钾  $K_2Fe_{22}O_{34}$ 。

将 274.3 克氧化铁红和 46.5 克碳酸钾在捏合机中干混 1 小时，混合均匀后，100℃干燥 2 小时，然后在 980℃下焙烧 5 小时，所得焙烧物在室温下通过气流粉碎即可获得 3 微米的高铁酸钾  $K_2Fe_{10}O_{16}$ 。

实施例 5 的催化剂制备方法同实施例 1，所不同的是 3 微米的  $K_2Fe_{10}O_{16}$  300.6 克、3 微米的  $K_2Fe_{22}O_{34}$  121.4 克、钨酸铵 18.1 克、碳酸镁 11.0 克、氧化钙 10.9 克，再加羧甲基纤维素 10.0 克、水泥 10.0 克，硝酸铈 122.6 克(水溶后加入)，对所制得的成品催化剂进行活性评价，其测试结果见表 2。

#### 实施例 6

实施例 6 中高铁酸钾和催化剂的制备方法同实施例 1，所不同的是

$K_2Fe_{10}O_{16}$  315.3 克、 $K_2Fe_{22}O_{34}$  110.6 克、钼酸铵 9.2 克、钨酸铵 8.7 克、氧化钙 7.5 克、氧化镁 5.0 克、硝酸铈 123.1 克(水溶后加入), 物料在捏合机中干混 2.5 小时, 加水溶解后捏合 1.5 小时, 经挤条、断条后的圆柱状催化剂在  $100^{\circ}C$  下干燥 4 小时, 置于马福炉中分别于  $580^{\circ}C$  下煅烧 4 小时、 $820^{\circ}C$  下煅烧 4 小时后, 自然降温, 即制得成品催化剂进行活性评价, 其测试结果见表 2。

表 1 实施例中各组份的百分含量列表

组成, %	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
$K_2Fe_{10}O_{16}$	66.20	55.18	67.84	46.52	60.12	63.06
$K_2Fe_{22}O_{34}$	19.08	27.32	22.46	38.26	24.28	22.12
$Ce_2O_3$	7.97	9.73	6.33	10.05	9.26	9.31
$WO_3$	3.46	-	-	-	3.11	1.50
$MoO_3$	-	3.20	1.43	4.17	-	1.50
$CaO$	3.28	2.50	1.90	1.00	2.18	1.50
$MgO$	-	2.00	-	-	1.05	1.00
$V_2O_5$	-	0.02	-	-	-	-
$MnO_2$	-	-	0.01	-	-	-
$SnO_2$	-	-	0.01	-	-	-
$Co_2O_3$	-	0.02	-	-	-	-
$La_2O_3$	-	0.01	-	-	-	-
$TiO_2$	-	-	0.02	-	-	-
$ZrO_2$	-	0.01	-	-	-	-
$HfO_2$	-	0.01	-	-	-	-

### 比较例 1

按照实施例 3 的方法制备高铁酸钾和催化剂, 所不同的是高铁酸钾仅加

入  $K_2Fe_{22}O_{34}$  451.5 克，评价方式同实施例 3，评价结果见表 2。

## 比较例 2

将 900 克长约 0.4 $\mu$ m，长宽比约 5 的针状  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  边搅拌边加入至悬浮液中，该悬浮液是通过加入 200 克碳酸钾、200 克含水的碳酸铈（分子式以  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$  表示，其中铈含量占总重量的 40%）、40 克的碳酸钙、40 克的氧化钨和 60 克的碱式碳酸镁（分子式以  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  表示，相当于 50g  $MgCO_3$ ）到 2000mL 水中所得。然后对悬浮液进行喷雾干燥，所制得的粉末与 120mL 水混合 30min 后转化成膏状物，经挤条切粒成型为  $\Phi 3mm \times 1cm$  的圆柱状固体，100 $^\circ C$  干燥 3h，并置于马福炉中，300 $^\circ C$  焙烧 2h，再经 760 $^\circ C$  焙烧，即可获得催化剂成品。催化剂的评价方式同实施例 3，评价结果见表 2。

表 2 实施例、比较例催化剂性能对比

例子	乙苯转化率(%)	苯乙烯选择性(%)	苯乙烯收率(%)
实施例 1	79.84	95.53	76.27
实施例 2	80.55	95.16	76.65
实施例 3	80.16	95.51	76.56
实施例 4	79.73	95.45	76.10
实施例 5	80.69	95.17	76.79
实施例 6	80.32	95.49	76.70
比较例 1	79.15	95.82	75.84
比较例 2	77.98	95.01	74.09

评价条件：反应温度为 620 $^\circ C$ ，液体空速为 1.0h $^{-1}$ ，水油重量比为 2.0，催化剂装填量为 100mL，常压等温。

表 3 实施例 5 中催化剂催速老化实验数据

脱氢性能	反应时间(h)			
	200	400	600	800
乙苯转化率(%)	65.51	63.16	61.27	60.08
苯乙烯收率(%)	62.68	60.51	58.56	57.56

评价条件：反应温度为 640℃，液体空速为 6.0h<sup>-1</sup>，水油重量比为 1.5，催化剂装填量为 100mL，常压等温。

### 工业实用性

本发明中的乙苯脱氢制苯乙烯催化剂，可适用于异丙基苯、对甲基异丙基苯脱氢制异丙烯基苯和对甲基异丙烯基苯。

按上述方法制备的催化剂在等温固定床反应器中进行催化剂的活性评价，评价流程简述如下：

按工艺条件的要求，将乙苯和脱离子水分别经计量泵输入预热混合器，混合汽化后进入反应器，反应器由电热丝外供热，使反应器达到预定温度。其中反应管为不锈钢管，可装填催化剂 100mL。脱氢后的产物经急冷器进入冷却器，经气液分离器进行气液分离，液相产物经油水分离器将油和水分离，用气相色谱分析其油相组成。

乙苯转化率和苯乙烯选择性按以下公式计算：

$$\text{乙苯转化率} = \frac{(\text{原料中乙苯量} + \text{原料中苯乙烯量}) - \text{产物中乙苯量}}{\text{原料中乙苯量} + \text{原料中苯乙烯量}} \times 100\%$$

$$\text{苯乙烯选择性} = \frac{\text{产物中苯乙烯量} - \text{原料中苯乙烯量}}{(\text{原料中乙苯量} + \text{原料中苯乙烯量}) - \text{产物中乙苯量}} \times 100\%$$

本发明中催化剂的物相组成由 XRD 测定，测定在德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪上进行，测试条件：管电压 40kV，电流 40 mA，Cu K $\alpha$ 1 波长，扫描范围 4-70°，扫描速度 6°/min，温度 25°C。

微米级高铁酸钾 K<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>16</sub> 和 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 的晶粒大小经 PHILIPS XL-20 型扫描电镜（SEM）测定。

催速老化实验是判断催化剂稳定性能的快捷手段。它是指在极端反应条件下使催化剂在短时间内迅速失活，失活速率越慢，表明催化剂稳定性越好。本发明中催速老化条件为：反应温度 640°C，水比（重量）1.50，液体空速 6.0h<sup>-1</sup>。催化剂催速老化试验数据见表 3。

## 权利要求书

1. 一种乙苯脱氢制备苯乙烯的催化剂，其特征在于：以催化剂质量为 100 份计，包括如下组份：

a) 45~75 份  $K_2Fe_{10}O_{16}$ ；

b) 20~50 份  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ；

c) 1~12 份的铈氧化物，以  $Ce_2O_3$  计；

d) 1~10 份的钼和/或钨氧化物，以  $MoO_3$  和/或  $WO_3$  计；

e) 1~10 份的钙和/或镁氧化物，以  $CaO$  和/或  $MgO$  计；

其中  $K_2Fe_{10}O_{16}$  与  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量比例为 1.0~3.5:1。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于： $K_2Fe_{10}O_{16}$  与  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的质量比例为 2.0~3.0:1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的任一催化剂，其特征在于： $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的粒径为 0.1~10 $\mu m$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂，其特征在于： $K_2Fe_{10}O_{16}$  和  $K_2Fe_{22}O_{34}$  的粒径为 0.5~5 $\mu m$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于： $Ce_2O_3$  5~12 份。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于： $WO_3$  和/或  $MoO_3$  1~7 份。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于： $CaO$  和/或  $MgO$  1~5 份。

8. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于: 催化剂含有助剂 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Co_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 中的一种或多种, 加入量为0.001~0.5份。

9. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于: 催化剂含有1~10份的增强剂和/或1~10份的致孔剂。

10. 根据权利要求9所述的催化剂, 其特征在于: 增强剂为水泥, 致孔剂为羧甲基纤维素钠。

11. 一种权利要求1所述的催化剂的制备方法, 其特征在于: 将催化剂各个组份先干法混合1~5小时, 加入去离子水捏合1~5小时, 成型后, 经干燥、活化、煅烧10~24小时即可获得催化剂成品。

12. 根据权利要求11所述的制备方法, 其特征在于: 催化剂在60-150°C干燥, 200-1000°C活化。

13. 根据权利要求11所述的催化剂, 其特征在于: 铈以氧化物或盐的形式加入; 钨和/或钼以氧化物或盐的形式加入; 钙和/或镁以氧化物或盐的形式加入。

14. 根据权利要求11所述的制备方法, 其特征在于:  $K_2Fe_{10}O_{16}$ 在催化剂制备前预生成, 预生成方法为: 将 $Fe_2O_3$ 和 $K_2CO_3$ 按照 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 的化学计量比混合均匀后, 100°C干燥2小时, 然后在900~1200°C下焙烧2~6小时, 最后通过气流粉碎或球磨可获得粒径在10 $\mu m$ 以下的高铁酸钾 $K_2Fe_{10}O_{16}$ 。

附图

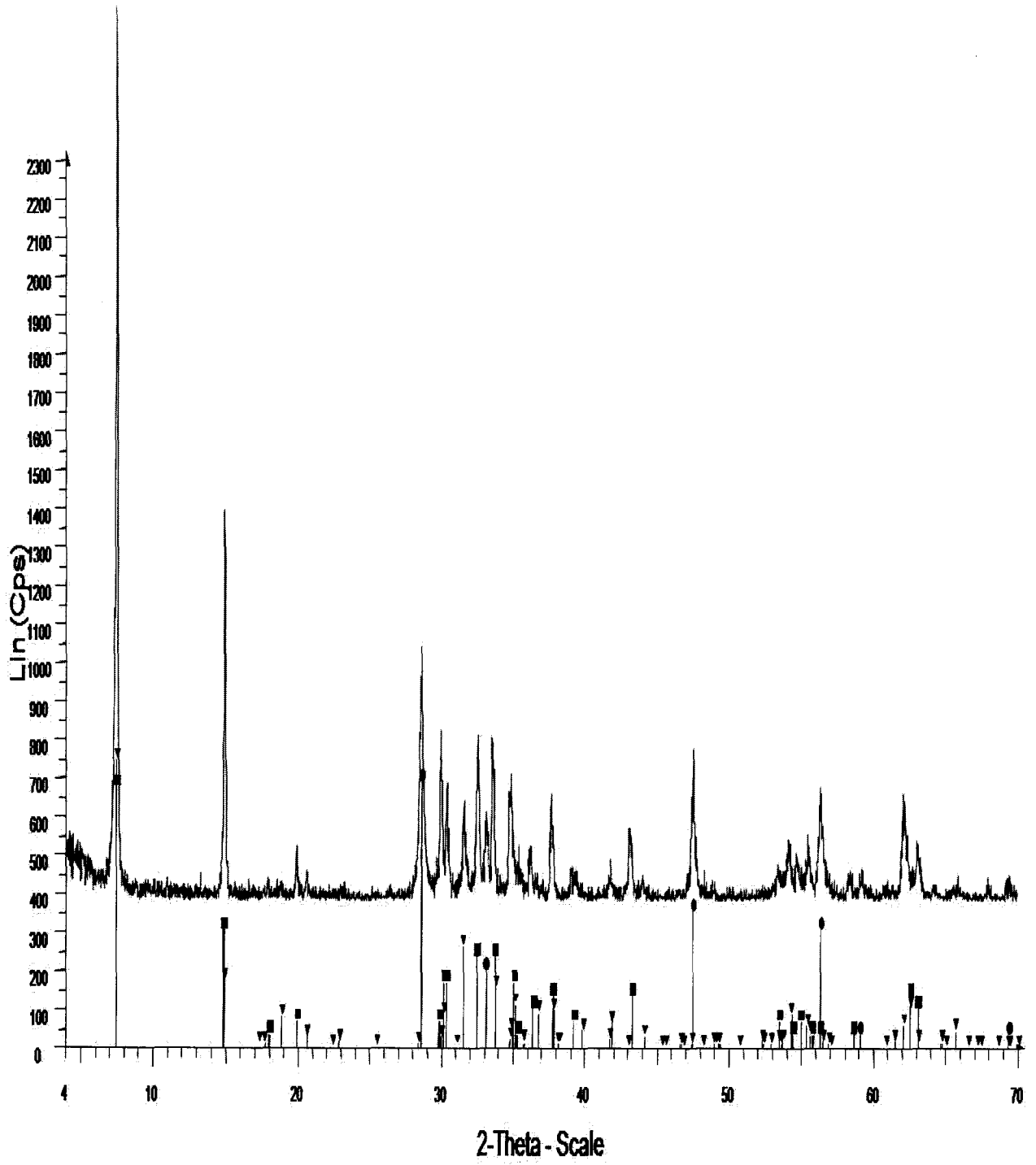


图 1

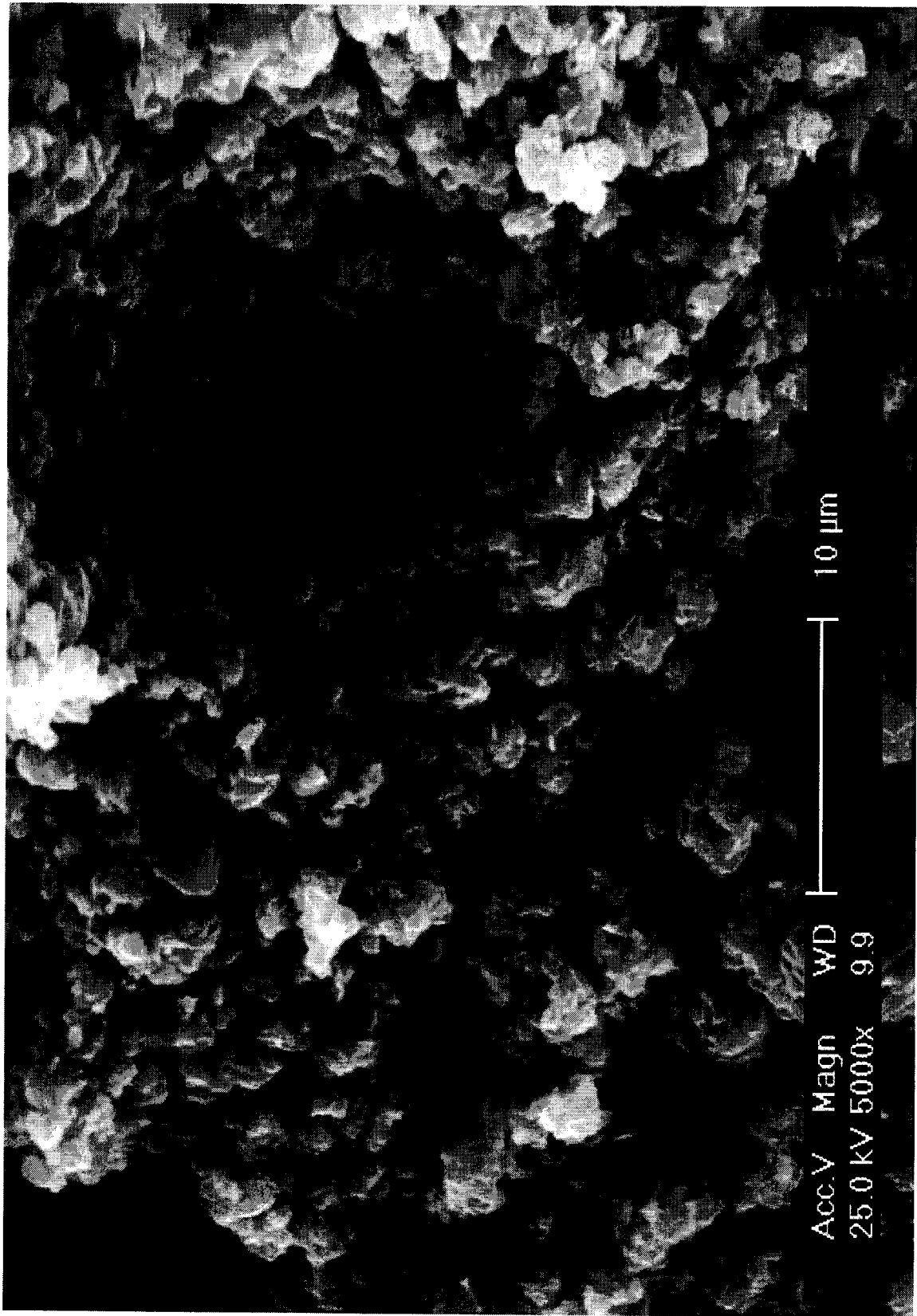


图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2012/000625**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: 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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, TXTGB1, TXTEP1, TXTWO1, TXTUS3, TXTUS2, TXTUS1, TXTUSO, CNTXT, TWTXT, USTXT, WOTXT, EPTXT, CATXT: JIE, Wei; alkyl aromatics, alkylbenzene, ethylbenzene, KFE, K2 FE, POTASSIUM FERRATE, POTASSIUM FERRITE, BENZENE, DEHYDROG+, K2FE10O16, KFE5O8, KFE11O17, K2FE22O34

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6551958 B1 (BAIER, M. et al.), 22 April 2003 (22.04.2003), embodiment 6, tables 1 and 3, and description, column 2, lines 34-35 and 38-55, and column 4, lines 59-62	1-14
A	CN 1207330 A (SUD CHEMIE MT S.R.L.), 10 February 1999 (10.02.1999), the whole document	1-14
A	CN 1298856 A (PETROCHINA LANZHOU PETROCHEMICAL COMPANY et al.), 13 June 2001 (13.06.2001), the whole document	1-14
A	CN 1765495 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.), 03 May 2006 (03.05.2006), the whole document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

**24 December 2012 (24.12.2012)**

Date of mailing of the international search report

**31 January 2013 (31.01.2013)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
 State Intellectual Property Office of the P. R. China  
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
 Haidian District, Beijing 100088, China  
 Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

**XU, Jun**

Telephone No.: (86-10) **62084732**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2012/000625**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date		
US 6551958 B1	22.04.2003	DE 19814080 A1	07.10.1999		
		WO 9949966 A1	07.10.1999		
		AU 3601999 A	18.10.1999		
		EP 1068010 A1	17.01.2001		
		EP 1068010 B1	15.09.2004		
		DE 59910521 G	21.10.2004		
		CN 1207330 A	10.02.1999	EP 0894528 A2	03.02.1999
				C29802377 A3	17.02.1999
				NO 983541 A	02.02.1999
				AU 7859198 A	11.02.1999
SK 102598 A3	13.04.1999				
JP 11104494 A	20.04.1999				
CA 2244188 A	01.02.1999				
HU 9801740 A2	28.05.1999				
BR 9802810 A	21.12.1999				
KR 19990023231 A	25.03.1999				
		MX 9806058 A1	01.10.1999		
		US 6184174 B1	06.02.2001		
		IT 1293531 B	01.03.1999		
		AU 736855 B	02.08.2001		
		EP 0894528 B1	02.04.2003		
		DE 69812789 E	08.05.2003		
		ES 2193445 T3	01.11.2003		
		ID 19866 A	13.08.1998		
		HR 980418 A	30.06.1999		
		PL 327785 A1	15.02.1999		
		DK 894528 T3	28.07.2003		
		PT 894528 T	30.06.2003		
		CN 1298856 A	13.06.2001	CN 1134385 C	14.01.2004
				CN 1765495 A	03.05.2006
				CN 100368083 C	13.02.2008

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2012/000625**

## CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J 23/881 (2006.01) i

B01J 37/04 (2006.01) i

C07C 5/333 (2006.01) i

C07C 15/46 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN2012/000625

<b>A. 主题的分类</b>		
见附加页		
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		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: B01J, C07C		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
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))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, TXTGB1, TXTEP1, TXTWO1, TXTUS3, TXTUS2, TXTUS1, TXTUS0, CNTXT, TWTXT, USTXT, WOTXT, EPTXT, CATXT: 颀伟, 烷基芳烃, 烷基苯, 乙苯, 脱氢, K F E, K 2 F E, 高铁酸钾, 多铁酸钾, POTASSIUM FERRATE, POTASSIUM FERRITE, BENZENE, DEHYDROG+, K2FE10O16, KFE5O8, KFE11O17, K2FE22O34		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US6551958 B1 (BAIER, Michael 等) 22.4 月 2003 (22.04.2003) 实施例 6, 表 1, 表 3, 说明书第 2 栏第 34-35, 38-55 行, 第 4 栏第 59-62 行	1-14
A	CN1207330 A (舒德化学公司) 10.2 月 1999 (10.02.1999) 全文	1-14
A	CN1298856 A (中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司等) 13.6 月 2001 (13.06.2001) 全文	1-14
A	CN1765495 A (中国石油化工股份有限公司等) 03.5 月 2006 (03.05.2006) 全文	1-14
<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。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “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) “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		“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 “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 “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 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 <b>24.12 月 2012(24.12.2012)</b>		国际检索报告邮寄日期 <b>31.1 月 2013 (31.01.2013)</b>
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员  <b>许俊</b>  电话号码: (86-10) <b>62084732</b>

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2012/000625**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期		
US6551958 B1	22.04.2003	DE19814080 A1	07.10.1999		
		WO9949966 A1	07.10.1999		
		AU 3601999 A	18.10.1999		
		EP1068010 A1	17.01.2001		
		EP1068010 B1	15.09.2004		
		DE59910521 G	21.10.2004		
		CN1207330 A	10.02.1999	EP0894528 A2	03.02.1999
				CZ9802377 A3	17.02.1999
				NO983541 A	02.02.1999
				AU7859198 A	11.02.1999
SK102598 A3	13.04.1999				
JP11104494 A	20.04.1999				
CA2244188 A	01.02.1999				
HU9801740 A2	28.05.1999				
BR9802810 A	21.12.1999				
KR19990023231 A	25.03.1999				
CN1298856 A	13.06.2001	MX9806058 A1	01.10.1999		
		US6184174 B1	06.02.2001		
		IT1293531 B	01.03.1999		
		AU736855 B	02.08.2001		
		EP0894528 B1	02.04.2003		
		DE69812789 E	08.05.2003		
		ES2193445 T3	01.11.2003		
		ID19866 A	13.08.1998		
		HR980418 A	30.06.1999		
		PL327785 A1	15.02.1999		
CN1765495 A	03.05.2006	DK894528 T3	28.07.2003		
		PT894528 T	30.06.2003		
		CN1134385 C	14.01.2004		
		CN100368083 C	13.02.2008		

续第 2 页 A.主题的分类:

B01J23/881 (2006.01) i

B01J37/04 (2006.01) i

C07C5/333 (2006.01) i

C07C15/46 (2006.01) i