[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 11/02
C07C 11/04
C07C 5/48

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510068689.2

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1690029A

[22] 申请日 2001.6.26
[21] 申请号 200510068689.2
分案原申请号 01812577.8
[30] 优先权
[32] 2000. 7.12 [33] GB [31] 0017173.6
[71] 申请人 英国石油化学品有限公司
地址 英国英格兰伦敦
[72] 发明人 B·E·梅森格尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 7 页

[54] 发明名称 烯烃生产方法

[57] 摘要

一种由烃类如乙烷生产烯烃如乙烯的方法。该方法包括使烃类和含氧气体的混合物通过能够支持超过富燃料的可燃性极限燃烧的催化剂区域从而产生烯烃。该催化剂区域包含至少一个第一催化剂床和一个第二催化剂床。第二催化剂床置于第一催化剂床的下游，为与第一催化剂床不同的组成，包含至少一种选自 Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB，VIIB 和 VIII 族的金属。适当地，第一催化剂床包含铂而第二催化剂床包含锡或铜促进的镍、钴或铱催化剂或单独的铜催化剂。

ISSN1008-4274

1. 一种生产烯烃的方法，该方法包括使烃和含氧气体的混合物通过一个催化剂区域，该区域能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧，以产生所述烯烃，所述的催化剂区域至少包括第一催化剂床和第二催化剂床，其中第一催化剂床包含 VIII 族金属催化剂，该催化剂为铑、铂和钯中至少两种的混合物和/或促进的 VIII 族金属催化剂，并且其中第二催化剂床位于第一催化剂床的下游，具有与第一催化剂床不同的组成并且包含 VIII 族金属。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中第一催化剂床包含铂。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中第一催化剂床包含铂和铑。

4. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中第二催化剂床的 VIII 族金属选自铑、铂、钯或其混合物。

5. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中第一催化剂床和/或第二催化剂床在载体上。

6. 按照权利要求 5 的方法，其中所述载体为陶瓷载体。

7. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中催化剂区域还包括另外的催化剂床。

8. 按照权利要求 7 的方法，其中催化剂区域包括 3－10 个床。

9. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中第一催化剂床和第二催化剂床直接相互邻接。

10. 按照权利要求 1－8 中任意一项的方法，其中在第一催化剂床和第二催化剂床之间具有空间。

11. 按照前面任意一条权利要求的方法，其中烃为含石蜡的烃进料，至少含有两个碳原子。

12. 按照权利要求 11 的方法，其中烃选自乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、瓦斯油、真空瓦斯油及其混合物。

13. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中烃和含氧气体的摩尔比为烃和完全燃烧形成二氧化碳和水所需的含氧气体的化学计量比的 5－16 倍.

14. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中所述的氢是共同进料。

15. 按照权利要求 14 的方法，其中氢与含氧气体的摩尔比的范

围为 0.2 到 4。

16. 按照前面任意一项权利要求的方法，其中该方法的气体小时空速大于 10000/h。

烯烃生产方法

本申请是申请号为 01812577.8(PCT/GB01/02822)、申请日为 2001 年 6 月 26 日的发明专利申请的分案申请。

本发明涉及一种生产烯烃的方法。

烯烃如乙烯和丙烯可以通过烃类原料催化脱氢或裂解制备。本说明书中的术语“裂解”用于表示这两个化学反应。

烃类裂解为吸热过程。因此，反应发生过程中必然耗费热量。在被称为自发热裂解的方法中，通过燃烧一部分原料产生裂解所需的热量。这可以在催化剂能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧的情况下，向催化剂上通入烃类原料和含氧气体的混和物而实现。该烃类原料部分燃烧，燃烧反应产生的热用来推动其余原料的裂解。自发热裂法的例子公开于 EP-A-0332289。

在已知的自发热裂法中，烃类和含氧气体的反应剂流通常通过单催化剂床产生烯烃产品。典型地，该催化剂床包括至少一种催化剂载体上的铂族金属，例如，铂。最近的研究已经在探索如何改进这些催化剂对烯烃产品的选择性。一种方法是用周期表 IIIA，IVA，VA 族金属和/或过渡金属的金属助催化剂对催化剂进行改性。例如，WO 97/26987 公开通过在铂催化剂上混合锡或铜可以增强铂催化剂的选择性。

在 WO 97/26987 中，通过将催化剂载体浸渍在含铂溶液中，然后浸渍在含锡或铜助催化剂的溶液中来制备促进的铂催化剂。因此，铂和铜或锡助催化剂均匀地分布于所有载体。然而，长期使用后，载体上助催化剂的浓度通过蒸发降低，导致活性的损失。

Journal of Catalysis 191，62-74(2000)报道，可以通过在线添加法在催化剂中加入锡解决助催化剂损失问题。更具体地说，$SnCl_2$ 的水溶液可以被加到热运行催化剂载体以便在该载体前表面沉积金属薄镀层。这补偿了锡蒸发的损失，还原了催化剂的初始性能。该器内再生技术也公开于 Catalysis Letters 63 (1999)，113-120。

载体上的 Cr_2O_3 催化剂的催化特性详细地公开于 Applied Catalysis A (1999)，187 (1)，13-24。该参考文献提出的理论为 Cr_2O_3

催化剂在催化剂前面的氧化环境和催化剂后面的还原环境之间具有一条独特的界面。在接近催化剂正面的氧化环境中，催化剂的作用为氧化脱氢催化剂。然而，当在催化剂的前端大多数的氧已经消耗完毕时，Cr_2O_3 可以用作脱氢催化剂，使用催化剂前面的氧化反应产生的热来裂解烃类原料。为了支持该假定，Pt 涂敷的整体材料处于 Cr_2O_3 整体材料系列的前部。在高 C_2H_6/O_2 比率时，该排列比单独的 Pt 整体材料显示更高的 C_2H_4 选择性，这证实 Cr_2O_3 可以利用发生在 Pt 整体材料上的放热氧化反应产生的热来裂解原料中的任何未反应的烃类。

然而，Applied Catalysis A (1999)，187 (1)，13-24 公开的为很具体的 Cr_2O_3。该参考文献并没有建议其他催化剂床可以相应的方式增加烯烃的选择性。

我们现在已经发现包括催化剂床（第一催化剂床）的催化剂区域的选择性可以通过在第一催化剂床的下游配置包括至少一种选自 Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB，VIIB 和 VIII 族金属的第二催化剂床增强。

特别是，现在已经意外地发现，使用的催化剂区域包括作为第二催化剂床的一种基本上不能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧的催化剂（即，在自发热力过程条件下基本上惰性的催化剂），以及作为第一催化剂床的一种基本上能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧的催化剂，通常能够比单独使用第一催化剂床实现更大的烯烃选择性。

因此，本发明提供一种生产烯烃的方法，该方法包括将烃类和含氧气体的混合物通过一个催化剂区域，该区域能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧产生烯烃，所述的催化剂区域包括至少一个第一催化剂床和一个第二催化剂床，并且其中第二催化剂床位于第一催化剂床的下游，为与第一催化剂床不同的组成并且包括至少一种选自 Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB，VIIB 和 VIII 族的金属。

优选地，第一催化剂床包括一种能够支持超过富燃料可燃性极限燃烧的催化剂。适当地，第一催化剂床可以包含 VIII 族金属。适当的 VIII 族金属包括铂，钯，钌，铑，锇和铱。优选地，VIII 族金属选自铑，铂，钯或其混合物。特别优选铂，钯或其混合物。典型的 VIII 族金属载荷范围为 0.01 至 100 wt %，优选 0.01 至 20 wt %，更优选 0.01 至 10 wt %，例如 1-5 wt%，如 3-5 wt%。适当地，第一催化剂

床为铂或钯，特别是铂。

或者，第一催化剂床可以包含促进催化剂如促进的 VIII 族金属催化剂。该助催化剂可以选自周期表 IIIA、IVA 和 VA 族元素及其混合物。或者，该助催化剂可以是过渡金属；该过渡金属为与作为催化组分使用的金属如 VIII 族金属不同的金属。

优选的 IIIA 族金属包括 Al，Ga，In 和 Tl。其中优选 Ga 和 In。优选的 IVA 族金属包括 Ge，Sn 和 Pb。其中优选 Ge 和 Sn，特别是 Sn。优选的 VA 族金属为 Sb。VIII 族金属与 IIIA，IVA 或 VA 族金属的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0，如 1:0.3-5。

适当的过渡金属助催化剂可以选自周期表 IB 到 VIII 族的任何一种或多种元素。特别地，优选的过渡金属选自周期表 IB，IIB，VIB，VIIB 和 VIII 族。上述过渡金属助催化剂的例子包括 Cr，Mo，W，Fe，Ru，Os，Co，Rh，Ir，Ni，Pt，Cu，Ag，Au，Zn，Cd 和 Hg。优选的过渡金属助催化剂为 Mo，Rh，Ru，Ir，Pt，Cu 和 Zn，特别是铜。VIII 族金属与过渡金属助催化剂的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0。

用作第一催化剂床的促进的 VIII 族催化剂的具体的例子包括 Pt / Ga，Pt / In，Pt / Sn，Pt / Ge，Pt / Cu，Pd / Sn，Pd / Ge，Pd / Cu 和 Rh / Sn。当 VIII 族金属为 Rh、Pt 或 Pd 时，包含的 Rh、Pt 或 Pd 可为该催化剂总重量的 0.01 到 5.0 wt %，优选 0.01 到 2.0 wt %，更优选 0.05 到 1.0 wt %。Rh、Pt 或 Pd 与 IIIA、IVA、VA 族或过渡金属助催化剂的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0。例如，Rh、Pt 或 Pd 与 Sn 的原子比可以是 1:0.1 到 50，优选 1:0.1-12.0，更优选 1:0.2-3.0，以及最优选 1:0.5-1.5。Pt 或 Pd 与 Ge 的原子比可以是 1:0.1 到 50，优选 1:0.1-12.0，更优选 1:0.5-8.0。Pt 或 Pd 与 Cu 的原子比可以是 1:0.1-3.0，优选 1:0.2-2.0，更优选 1:0.5-1.5。

第二催化剂床包括至少一种选自 Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB，VIIB 和 VIII 族的金属。特别地，第二催化剂床可以包含作为催化剂的 VIII 族金属。适当的 VIII 族金属包括铂，钯，钌，铑，锇，铱，钴和镍。优选地，VIII 族金属选自铑，铂，钯或其混合物。特别优选铂，钯或其混合物，特别是铂。典型的 VIII 族金属载荷范围为 0.01 至 100 wt %，优选 0.01 至 20 wt %，更优选 0.01 至 10 wt %，

例如 1-5 wt%，如 3-5 wt%。

优选地，第二催化剂床包括促进催化剂如促进的 VIII 族金属催化剂。该助催化剂可以选自周期表 IIIA，IVA 和 VA 族元素及其混合物。或者，该助催化剂可以是过渡金属；该过渡金属为与作为催化组分使用的 VIII 族金属不同的金属。

优选的 IIIA 族金属包括 Al，Ga，In 和 Tl。其中，优选 Ga 和 In。优选的 IVA 族金属包括 Ge，Sn 和 Pb。其中，优选 Ge 和 Sn，特别是 Sn。优选的 VA 族金属为 Sb。VIII 族金属与 IIIA，IVA 或 VA 族金属的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0，如 1:0.3-5。

适当的过渡金属助催化剂可以选自周期表 IB 到 VIII 族的任何一种或多种元素。特别地，优选的过渡金属选自周期表 IB，IIB，VIB，VIIB 和 VIII 族。上述过渡金属助催化剂的例子包括 Cr，Mo，W，Fe，Ru，Os，Co，Rh，Ir，Ni，Pt，Cu，Ag，Au，Zn，Cd 和 Hg。优选的过渡金属助催化剂为 Mo，Rh，Ru，Ir，Pt，Cu 和 Zn，特别是铜。VIII 族金属与过渡金属助催化剂的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0。

用作第二催化剂床的促进的 VIII 族催化剂的具体的例子包括 Pt / Ga，Pt / In，Pt / Sn，Pt / Ge，Pt / Cu，Pd / Sn，Pd / Ge，Pd / Cu 和 Rh / Sn。当 VIII 族金属为 Rh、Pt 或 Pd 时，包含的 Rh、Pt 或 Pd 可为该催化剂总重量的 0.01 到 5.0 wt %，优选 0.01 到 2.0 wt %，更优选 0.05 到 1.0 wt %。Rh、Pt 或 Pd 与 IIIA、IVA、VA 族或过渡金属助催化剂的原子比可以是 1:0.1-50.0，优选 1:0.1-12.0。例如，Rh、Pt 或 Pd 与 Sn 的原子比可以是 1:0.1 到 50，优选 1:0.1-12.0，更优选 1:0.2-3.0，以及最优选 1:0.5-1.5。Pt 或 Pd 与 Ge 的原子比可以是 1:0.1 到 50，优选 1:0.1-12.0，更优选 1:0.5-8.0。Pt 或 Pd 与 Cu 的原子比可以是 1:0.1-3.0，优选 1:0.2-2.0，更优选 1:0.5-1.5。

为了避免引起怀疑，催化剂床中的 VIII 族金属和助催化剂可以是以任何形式存在，例如，作为金属，或以金属化合物形式，如氧化物。

第二催化剂床可以包含能够支持超过富燃料可燃性极限燃烧的催化剂，如 VIII 族金属催化剂。然而，虽然上述的催化剂用于某些用途，但它也许特别有利于用作第二催化剂床，即一种基本上不能支持

超过富燃料可燃性极限燃烧的催化剂。基本上不能支持超过富燃料可燃性极限燃烧的催化剂可以选自各种各样已知的物质，包括常规的脱氢催化剂。脱氢催化剂为能够将饱和烃类转变为烯烃，但基本上不能在自发热状态下导致烃类原料部分燃烧成烯烃的那些催化剂。因此，适当的是，第二催化剂床可以包含至少一种选自 Fe，Ru，Os，Co，Ir，Ni，Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB 和 VIIB 族的金属。上述金属的具体例子包括 Cu，Ag，Au，Zn，Cd，Hg，Sc，Y La，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Ni，Co，Ir 及其混合物，特别是 Cu，Co，Ni，Ir 及其混合物。

优选地，包括至少一种选自 Fe，Ru，Os，Co，Ir，Ni，Mo，W，以及周期表 IB，IIB，IIIB，IVB，VB 和 VIIB 族的金属的催化剂被至少一种选自 IVA 族和过渡金属的助催化剂促进。适当的 IVA 族助催化剂包括 Ge、Sn 和 Pb，优选 Sn。适当的过渡金属助催化剂包括 Cr 和 Cu。用作第二催化剂床的适当的催化剂（在自发热状态下基本上不能够导致烃类原料部分燃烧成烯烃）的具体的例子包括 Ni / Sn，Co / Sn，Co / Cu，Cu / Cr，Ir / Sn，Fe / Sn，Ru / Sn，Ni / Cu，Cr / Cu，Ir / Cu，Fe / Cu 和 Ru / Cu。

适当地，催化剂区域包括能够支持超过富燃料可燃性极限燃烧的第一催化剂床和基本上不能支持超过富燃料可燃性极限燃烧的第二催化剂床。

特别有利的催化剂区域包括一个选自 Ni / Sn，Co / Sn，Co / Cu，Cu / Cr，Ir / Sn 和 Cu 的第二催化剂床以及作为只有铂的载体上的催化剂的第一催化剂床。

或者，该催化剂区域可以包含第一和第二催化剂床，其中两者都能够支持超过富燃料可燃性极限的燃烧。适当地，第一和第二催化剂床可以包含 VIII 族金属如 Rh、Pt 或 Pd，条件是第二催化剂床为不同于第一催化剂床的组合物。适当地，第一催化剂可以是 Rh、Pd 或 Pt，而第二催化剂床可以是，例如，促进的 VIII 族金属，例如用铜或锡促进的 VIII 族金属，如 Pt / Sn。上述催化剂区域的具体的例子包括那些只有 Pt 的催化剂（作为第一催化剂床）和 Pt / Sn 催化剂（第二催化剂床）。

催化剂区域也可能包含基本上不能支持超过富燃料可燃性极限燃

烧的第一催化剂床和基本上能够支持超过富燃料可燃性极限燃烧的第二催化剂床。上述催化剂区域的具体的例子包括选自 Ni / Sn，Co / Sn，Co / Cu，Cu / Cr，Ir / Sn 和 Cu 的第一催化剂床和选自 Pt 或 Pd 或促进的 Pt 或 Pd 如用铜或锡促进的 Pt 或 Pd 的第二催化剂床。

除第一和第二催化剂床之外，该催化剂区域可以包含另外的催化剂床。例如，催化剂区域可以包含 3 到 10、优选 3 到 5 个催化剂床。

当催化剂区域包括超过两个的催化剂床时，另外的床中的催化剂可以与用于第一和第二催化剂床的催化剂相同或不同。适当地，用于另外的床的催化剂与第二催化剂床中的相同。例如，催化剂区域可以包含 3 个催化剂床，其中第一个床为铂，第二个和第三个床都包含锡促进的镍。

应理解的是，催化剂中的金属实际浓度不趋向与催化剂制备中的标称浓度吻合，这是因为催化剂制备期间事实上并非所有的金属均并入催化剂组合物。因此，金属标称浓度可能必须变化以保证获得所需的实际金属浓度。然而，通常制备催化剂床，以使特定金属的实际浓度为标称值的 80 到 99%、优选 90 到 99%。

用于催化剂区域的各催化剂可以是无载体的或有载体的。适当地，无载体催化剂可以是金属网的形式。优选地，催化剂区域中的至少一种催化剂为载体催化剂。适当地，催化剂区域中的各催化剂为载体催化剂。用于各催化剂的载体可以是相同的或不同的。尽管可以使用一定范围的载体物质，通常陶瓷为优选的载体。然而，也可使用金属载体。

适当地，陶瓷载体可以为高温下，例如，600℃到 1200℃之间稳定的任何氧化物或氧化物混合物。陶瓷载体材料优选地具有低热膨胀系数，并且在高温下抗相分离。

适当的陶瓷载体包括堇青石，硅酸铝锂(LAS)，氧化铝($\alpha-Al_2O_3$)，氧化钇稳定的氧化锆，钛酸铝，niascon，和氧锆基磷酸钙，并且，特别是氧化铝。

陶瓷载体可以被修补基面涂层，例如，用 $\gamma-Al_2O_3$。

载体材料的结构很重要，因为该结构可以影响通过催化剂的流动模式。流动模式可以影响往返于催化剂表面的反应剂和产物的转运，从而影响催化剂的活性。典型地，载体材料的形式可以是颗粒，如球

体或其他颗粒形状，也可以是泡沫或纤维形式如纤维状垫(pad 或 mat)。适当地，颗粒载体材料可以是氧化铝球体。优选地，载体形式为连续的多通道陶瓷结构的整体材料。此类整体材料包括蜂窝状结构、泡沫或纤维状垫。泡沫整体材料结构的孔隙有助于为反应剂和产物提供弯曲路径。此类泡沫整体材料载体可具有每英寸 20 到 80、优选 30 到 50 的孔隙。通道整体材料通常具有较直的、通道状孔隙。这些孔隙通常较小，每线性英寸催化剂可能有 80 或更多孔隙。

优选的陶瓷泡沫包括氧化铝泡沫。

或者，载体可以作为另一基质上的薄层或修补基面涂层存在。

使用载体催化剂时，催化剂的金属组分优选基本上均匀地分布于全部载体。

用于本发明的催化剂可以通过任何本领域已知的任何方法制备。例如，可以使用凝胶法和湿-浸渍技术。典型地，该载体浸在一种或多种包含金属的溶液中，干燥然后在空气中锻烧。该载体可被浸渍一步或多步。优选地，使用多浸渍步骤。该载体优选地在各浸渍之间干燥和锻烧，然后优选地在空气中进行最终煅烧。锻烧的载体例如通过在氢气中热处理而被还原。

催化剂区域可以任何适当的方式获得，条件是反应剂流（烃类和含氧气体）接触第一催化剂床从而由此产生流出流（包含反应产物和未反应的原料），该流出流从第一催化剂床流到第二催化剂床。得到催化剂区域的一种便利方法是使用具有为床之间提供间隔的单反应器。该间隔可以通过在催化剂床之间放置基本上惰性的材料如氧化铝，硅石，或其他耐火物质提供。

或者，催化剂床间距为实质性的空隙。

催化剂床间距不是该床的关键。然而，优选地，该间隔要尽可能小。最优选的是，催化剂床之间没有实际的间距，即，床直接相互邻近。当催化剂区域包含超过两个床时，床间距的大小可以变化。

催化剂床的大小可以相互变化。

催化剂床既可以垂直地也可以水平地排列。

烃类可以是在使用的部分燃烧条件下可以转化为烯烃、优选单烯烃的任何烃类。

本发明方法可用来使液体和气态烃类转变成为烯烃。适当的液烃

包括石脑油，气体油类，真空气体油类及其混合物。然而，优选地使用气态烃类如乙烷，丙烷，丁烷及其混合物。适当地，烃类为含有至少具有两个碳原子的烃类的含石蜡原料。

烃类原料与任何适当的含氧气体混合。适当地，含氧气体为分子氧，空气，和/或其混合物。含氧气体可以与惰性气体如氮或氦混合。

如果需要，可以包括另外的原料组分。适当地，甲烷，氢，一氧化碳，二氧化碳或蒸汽可以共同注入反应剂流。

在本发明方法中，烃类和含氧气体的任何摩尔比均为适当的，条件是产生了所需的烯烃。优选的烃类与含氧气体的化学计量比为该烃类完全燃烧为二氧化碳和水需要的烃类与含氧气体的化学计量比的 5 到 16 倍，优选 5 到 13.5 倍，更优选 6 到 10 倍。

烃类通过催化剂时的气体小时空速大于 10，000 h^{-1}，优选高于 20，000 h^{-1}，最优选大于 100，000 h^{-1}。然而，应理解的是，最佳的气体小时空速将取决于原料组合物的压力和性质。

优选地，氢与烃类和含氧气体共同注入反应区。氢与含氧气体的摩尔比可以在任何可操作的范围内变化，条件是产生了需要的烯烃产品。适当地，氢与含氧气体的摩尔比的范围为 0.2 到 4，优选 1 到 3。

氢共同进料是有利的，因为在催化剂的存在下氢相对于烃类优先地燃烧，从而提高了全过程的烯烃选择性。

优选地，烃类和含氧气体的反应混合物（以及任选地氢共同进料）在接触催化剂之前预热。通常，反应混合物预热的温度低于该反应混合物的自燃温度。

有利地，热交换器可以用于反应混合物与催化剂接触之前的预热。使用热交换器可以将反应混合物加热到高的预热温度，如反应混合物的自燃温度或其上的温度。使用高预热温度是有利的，这使得氧反应剂需要量更低，从而更经济。另外，使用高预热温度可提高烯烃产品的选择性。还已发现利用高预热温度增强催化剂内的反应稳定性，从而导致更高的可维持的表面进料速度。

应理解的是，反应混合物的自燃温度取决于压力以及原料组成：它不是一个绝对值。典型地，在自发热裂法中，当烃类是乙烷时，在 2 大气压下，可以使用最高 450℃的预热温度。

本发明方法可以适当地在 600℃到 1200℃，优选 850℃到 1050℃，

最优选 900℃到 1000℃的催化剂出口温度下进行。

本发明方法可以在大气压或高压下进行。适当地，压力可以为 0 到 2 bara，优选 1.5 到 2 bara，例如 1.8 bara。高压，例如，2 到 50 bara，也可能是合适的。

当本发明方法在高压下进行时，反应产物可以在自反应室出现时被骤冷，以避免进一步发生反应。

本发明方法产生的任何焦炭可以通过机械方式除去，或通过使用如 EP-A-0 709 446 公开的除焦方法除去，该文献的内容特此作为参考收编。

现在将以实施例的方式说明本发明，并且参照图 1 以及下列例子。

图 1 以简图形式表示适用于本发明方法的设备。

图 2 的图表表示使用锡促进的 Pt 催化剂多床相对于单独的 Pt 催化剂单一床对乙烯选择性的影响。

图 3 的图表表示使用 Pt 和 Ni-Sn 催化剂三重床相对于单独的 Pt 催化剂三重床对乙烯选择性的影响。

图 4 的图表表示使用 Pt 和 Sn 促进的 Co 催化剂的双重床相对于单独的 Pt 催化剂双重床对乙烯选择性的影响。

图 5 的图表表示使用 Pt 和 Cu 促进的 Co 催化剂的双重床相对于单独的 Pt 催化剂双重床和铜促进的 Co 催化剂的单重床对乙烯选择性的影响。

图 6 的图表表示使用 Pt 以及 Sn 促进的 Pt 催化剂的双重床相对于单独的 Pt 和 Sn 促进的 Pt 催化剂单床对乙烯选择性的影响。

图 7 的图表表示使用 Pt 和 Sn 促进的 Ir 催化剂的双重床相对于单独的 Pt 催化剂双重床对乙烯选择性的影响。

图 1 描绘包含由电加热炉 14 围绕的石英反应器 12 的设备 10。反应器 12 与含氧气体源 16 和烃类原料源 18 连在一起。任选地，烃类原料可以包含共同原料如氢和稀释剂如氮。使用中，反应器 12 装有能够支持超过富燃料可燃性极限燃烧的催化剂区域 20，并包含一到三个催化剂床，22、24 和 26。催化剂床 22、24 和 26 位置在 LAS 热屏蔽 28 和 30 之间。

使用中，反应炉 14 被建立以便使热耗最小，反应剂经线路 32 被引入反应器。因为反应剂接触催化剂床 22、24、26，一些烃类原料燃

烧产生水和氧化碳。任选的氢共同原料也燃烧产生水。这两个燃烧反应均为放热反应，从其中产生的热用来推进烃类裂解产生烯烃。

催化剂制备

催化剂 A（氧化铝上的 1 wt% Pt)

将氧化铝泡沫块（28mm 直径乘 30mm 深度，每英寸 30 孔）重复地浸入氯化四氨铂(II)水溶液。如果盐中所有的金属结合进入最终的催化剂剂型，用足够的盐制备氯化四氨铂（II）达到标称的 1 wt%的 Pt 载荷。用于四氨铂溶液的去离子水的体积相当于氧化铝泡沫块的三倍。浸渍之间除掉泡沫块料中的过量溶液。然后将泡沫块料在 120-140℃的空气中干燥大约 30 分钟，随后在 450℃的空气中锻烧大约 30 分钟（以便在泡沫表面使 Pt 盐分解为 Pt 金属）。所有的溶液已经被吸收在泡沫上后（典型地需要三次浸渍），将该块干燥并且在 1200℃进行 6 小时的最终的空气煅烧。

催化剂 B（氧化铝上的 1 wt% Pt，4 wt% Sn）

将氧化铝泡沫块（99.5%氧化铝；28mm 直径乘 30mm 深度，每英寸 30 孔）交替地浸以氯化四氨铂(II)水溶液和氯化锡(II)/HC1 水溶液。用足够的盐，假定 100%吸附，用相当于被浸渍载体物质三倍体积的去离子水制备所述水溶液，以便得到最后的 1wt%铂和 4wt%锡的负荷。浸渍之间从泡沫块料除去过量溶液，块料在 120-140℃的空气中干燥，然后在 450℃的空气中锻烧大约 30 分钟。所有的溶液已经吸收在泡沫块料上后，将该块料干燥并且在 600℃的空气中锻烧 6 小时。

催化剂 C（氧化铝上的 3 wt% Pt)

除使用足够浓度氯化四氨铂（II)溶液以便产生具有标称的3 wt % Pt载荷的催化剂外，重复催化剂A的制备。

催化剂 D（氧化铝上的 0.2 wt% Ni，4 wt% Sn）

除用足够浓度的硝酸镍（II）和氯化锡（II）/稀 HC1 水溶液交替地浸渍氧化铝泡沫块以便产生具有 0.2wt% Ni 和 4wt%锡的标称负载的催化剂外，重复催化剂 B 的制备。

催化剂 E（氧化铝上的 1 wt% Ni，4 wt% Sn）

除使用可产生具有标称的 1 wt%镍载荷的催化剂的硝酸镍(II)溶液浓度外，重复催化剂 D 的制备。

催化剂 F（氧化铝上的 1 wt% Co，4 wt% Sn）

除用足够浓度的硝酸钴（II）和氯化锡（II）/稀 HCl 水溶液交替地浸渍氧化铝泡沫块以便产生具有 0.1 wt% Co 和 4 wt%锡的额定负载的催化剂外，重复催化剂 B 的制备。

催化剂 G（氧化铝上的 1 wt% Co，0.3 wt% Cu）

除用足够浓度的硝酸钴（II）和氯化铜（II）水溶液交替地浸渍氧化铝泡沫块以便产生具有 0.1 wt% Co 和 0.3 wt% Cu 的额定负载的催化剂外，重复催化剂 B 的制备。

催化剂 H（氧化铝上的 1 wt% Pt，4 wt% Sn）

制备包含六氯铂酸 H_2PtCl_6、氯化锡(II) $SnCl_2$ 和少量盐酸的乙醇溶液。该溶液含足够的铂和锡盐，如果在浸渍期间所有的盐吸收在载体材料上，可以达到 1 wt%铂和 4 wt%锡的最后负荷。使用的乙醇的体积相当于用作载体材料的氧化铝泡沫块体积的三倍。氧化铝泡沫块（每英寸 30 孔隙，直径 28mm，深 30mm）重复用该乙醇溶液浸渍直到所有溶液吸收在所述块上（需要四次浸渍）。浸渍之间从泡沫块料除去过量溶液，块料在 120-140℃的空气中干燥，然后在 450℃的空气中锻烧大约 30 分钟。所有的溶液已经吸收在泡沫块料上后，将该块料干燥并且在 600℃的空气中锻烧 6 小时。

催化剂 I（氧化铝上的 1 wt% Ir，0.3 wt% Sn）

除用足够浓度的氯化铱（III）和氯化锡（II）/稀 HCl 水溶液交替地浸渍氧化铝泡沫块以便产生具有 1 wt% Ir 和 0.3 wt % Sn 的标称负载的催化剂外，重复催化剂 B 的制备。

催化剂 J（氧化铝上的 3 wt% Pt)

除使用 15 mm 直径乘 30 毫米深尺寸且每英寸具有 30 孔隙的氧化铝泡沫块并将其用足够的浓度的氯化四氨铂(II)溶液浸渍以达到 3 wt%的标称 Pt 载荷外，重复催化剂 A 的制备。

催化剂 K（氧化铝上的 1 wt% Cu)

除使用 15 mm 直径乘 30 毫米深的尺寸且每英寸具有 30 孔隙的氧化铝泡沫块并将其用足够的浓度的硝酸铜(II)溶液浸渍以达到 1 wt%的标称 Cu 载荷外，重复催化剂 A 的制备。

催化剂 L（氧化铝球体上的 3 wt% Pt)

将氧化铝球体（1.8 mm 直径，表面积大约 210 m^2 /g，由 Condea 提供）在空气中预锻烧至 1200℃煅烧 6 小时，以便除去任何与球体有

关的残余孔隙。

测量用于制备的球体的重量，并使用下列的公式计算得到 3 wt% 最终的‘靶’铂载荷要求的铂金属的重量:

需要的元素铂(g) = 3/100 X 氧化铝球体重量(g)。

将与铂金属计算质量相当的量的氯化四氨铂(II)溶于与氧化铝球体床体积相当体积的去离子水中。

将该球体置于铂溶液中大约 20 分钟。除去过量铂溶液，将该球体转入硅石干燥盘，并在 120℃干燥箱除去水分并且保持于该温度 30 分钟。然后将该球体转入 450℃煅烧烘箱，并且在 450℃保持 30 分钟，转入干燥箱冷却到 120℃，然后冷却回室温。然后剩余铂溶液吸收在该球体上，并且重复干燥和煅烧程序直到所有的铂溶液都吸收在球体上。最终在 450℃煅烧后，将该球体另外在 1200℃高温煅烧 6 小时(从 450℃到 1200℃以 5℃/分钟渐变)，然后冷却到室温。

催化剂 M(氧化铝球体上的 1 wt% Cu)

除用足量的硝酸铜(II)溶液替代 Pt 溶液以得到最终的 1 wt%的靶铜载荷外，重复催化剂 L 的制备。

实验 1(双重床—氧化铝上的 1 wt% Pt; 氧化铝上的 1 wt% Pt)

将图 1 反应器中，催化剂 A 的两个催化剂床以催化剂床 22 和 24(催化剂床 22 为第一催化剂床)彼此顺序放置。催化剂床大小为 15 mm 直径，30 mm 厚度以及每英寸 30 孔隙的孔率。反应器的内径为 28 mm。

反应器炉温为 750℃。

然后使氧、乙烷、氢和氮以 36.9 nl/min 的固定总气体流速通过催化剂床。使用由 Bronkhorst HiTech BV 提供的热质量流量控制器控制气体流速。H_2:O_2 原料体积比维持在大约 2:1 的比率，同时原料中的氮浓度维持在 10%以便质量平衡。在反应期间，调整氧:乙烷进料比，以便使乙烷转化率由大约 40 变为 90%。测量乙烯选择性的相应变化，结果示于下面的图 2 中。

通过配有热导率和火焰电离检测器的气相色谱分析产物组合物。

实施例 1(双重床-氧化铝上的 1 wt% Pt; 氧化铝上的 4 wt% Sn)

除催化剂 A 用作催化剂床 22，催化剂 B 用作催化剂床 24 外重复实验 1，在反应前，在 750℃下，使大约 1.0 nl / min 的氢和 1.5 nl / min 的氮通过催化剂床 1 小时而使催化剂床 22 和 24 原位还原。

得到的乙烯选择性示于图 2。

可见包含位于铂催化剂床下游的锡促进的铂催化剂床的催化剂区域的乙烯选择性比实验 1 得到的更高，实验 1 催化剂区域包含 2 个单独的铂催化剂床。

实施例 2(三重床-氧化铝上的 1 wt% Pt; 氧化铝; 氧化铝上的 1 wt% Pt，4 wt% Sn)

除铝块置于催化剂床 22 和 24 之间外，重复实施例 1。得到的乙烯选择性示于图 2。参见图 2，使用包含铂、氧化铝和锡促进的铂的连续床的催化剂区域得到的乙烯选择性比使用包含铂单床的催化剂区域更高，但是比使用包含位于铂单独的催化剂床下游具有锡促进的铂催化剂的催化剂区域更低。

实验 2 (三重床- 3 wt% Pt; 3 wt% Pt; 3 wt% Pt)

催化剂 C 的三重床顺序载荷成为图 1 反应器，作为催化剂床 22、24 和 26。然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将该 3 重催化剂床原位还原。

然后使氧，乙烷，氢和氮通过催化剂床，如实验 1 所述。测量乙烯选择性的相应变化，结果示于图 3。

实施例 3 (三重床-氧化铝上的 3 wt % Pt; 氧化铝上的 0.2 wt% Ni，4 wt% Sn; 氧化铝上的 0.2 wt% Ni，4 wt% Sn)

除催化剂 C 用作催化剂床 22，催化剂 D 用作催化剂床 24 和 26 外，重复实验 2，然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将该 3 重床原位还原。

实施例 3 得到的乙烯选择性示于图 3。结果显示使用包含位于单独的铂催化剂床下游的锡促进的镍催化剂双床的催化剂区域的乙烯选择性比包含单有 Pt 的 3 重床的实验 2 催化剂区域更高。

实施例 4 (三重床-氧化铝上的 3 wt % Pt; 氧化铝上的 1 wt% Ni，4 wt% Sn; 氧化铝上的 1 wt% Ni，4 wt% Sn)

除催化剂 E 用作催化剂床 24 和 26 外，重复实施例 3。

实施例 3 得到的乙烯选择性示于图 3。结果显示使用包含位于单独的铂催化剂床下游的两个 1 wt% Ni、4 wt% Sn 床的催化剂区域的乙烯选择性比的单有 Pt 的 3 重床的实验 2 催化剂区域更高。然而，从实施例 3 得到的选择性比较能够看出，在更高的镍载荷时，在高乙

烷转化率时选择性最大程度地下降。

实验 3（双重床--氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 3 wt% Pt）

催化剂 C 的两重床顺序载荷成为图 1 反应器，作为催化剂床 22 和 24。

然后使氧，乙烷，氢和氮如实验 1 所述通过催化剂床。测量乙烯选择性的相应变化，结果显示于图 4。

实施例 5（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 1 wt% Co，4 wt% Sn）

除催化剂 F 用作催化剂床 24 外，重复实验 3，然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将催化剂床 22 和 24 原位还原。

实施例 5 得到的乙烯选择性示于图 4。结果显示使用包含位于单独的铂催化剂床下游的锡促进的钴催化剂床的催化剂区域的乙烯选择性比使用单有 Pt 的 2 重床的实验 3 催化剂区域更高。

实验 4（氧化铝上的 1 wt% Co，0.3 wt% Cu 单床）

将催化剂 G 作为唯一的催化剂床(22)载入图 1 反应器。然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将该床原位还原。

然后使氧，乙烷，氢和氮如实验 1 所述通过催化剂。测量乙烯选择性的相应变化，结果显示于图 5。

实验 4A（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 3 wt% Pt）

除使用催化剂 C 的 2 重床（22，24）外，重复实验 4。

实施例 6（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 1 wt% Co，0.3 wt% Cu）

除催化剂 C 用作催化剂床 22，催化剂 G 用作催化剂床 24 外，重复实验 4。

实施例 6 得到的乙烯选择性示于图 5。参见图 5 可以看出，使用包含铂催化剂床和铜促进的钴催化剂床的催化剂区域的乙烯选择性比包含铜促进的钴催化剂的单床的催化剂区域更高。

实验 4A 得到的乙烯选择性也示于图 5。参见图 5 可以看出，包含铂催化剂床和铜促进的钴催化剂床的催化剂区域的乙烯选择性也优于包含单独的铂的催化剂 2 重床的催化剂区域。

实验 5（氧化铝上的 1 wt% Pt，4 wt% Sn 单床）

将催化剂 H 作为唯一的催化剂床(22)载入图 1 反应器。然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将该床原位还原。

然后使氧，乙烷，氢和氮如实验 1 所述通过催化剂床。测量乙烯选择性的相应变化，结果显示于图 6。可见，使用催化剂 H 的乙醇制备方法制备的催化剂床得到的烯烃选择性比较差。

实施例 7（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 1 wt% Pt，4 wt% Sn）

除使用两个催化剂床(22，25）外，重复实验 5。催化剂 C 用作催化剂床 22，催化剂 H 用作催化剂床 24。

实施例 7 得到的乙烯选择性显示于图 6。从图 6 可见，使用包含置于单独的铂催化剂床下游的锡促进的铂催化剂的催化剂区域的烯烃选择性比包含锡促进的铂催化剂单床的催化剂区域更好。

图 6 也示出了使用包含两个 3 wt % Pt 催化剂床（催化剂 C）的催化剂区域得到的乙烯选择性。参见图 6 可以看出，使用包含置于单独的铂的催化剂床下游的锡促进的铂催化剂床的催化剂区域的烯烃选择性优于包含两个单独的铂的催化剂的床的催化剂区域。

实施例 8（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 1 wt% Ir，4 wt% Sn）

催化剂 C 和催化剂 I 顺序载荷成为图 1 反应器，分别作为催化剂床 22 和 24。然后在 750℃在该床通过 1 小时大约 1.0 nl/min 的氢和 1.5 nl/min 的氮将该床原位还原。

然后使氧，乙烷，氢和氮如实验 1 所述通过催化剂。测量乙烯选择性的相应变化，结果显示于图 7。图 7 也示出了使用包含两个 3 wt % Pt 催化剂床(催化剂 C）的催化剂区域得到的乙烯选择性。可见，使用包含置于单独的铂的催化剂床下游的锡促进的铱催化剂床的催化剂区域的烯烃选择性优于包含两个单独的铂的催化剂的床的催化剂区域。

实施例 9（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt；氧化铝上的 1 wt% Ir，4 wt% Sn）

在相同的操作条件下重复实施例 8。从图 7 可见，得到的乙烯选

择性与由实施例 8 获得的基本相同。

实验 6（单床-氧化铝上的 3 wt% Pt）

将尺寸为 15mm 直径，60mm 深，体积而 10.60 cm^3 的催化剂 J 床装入图 1 反应器。

在氮气氛下，在反应压力下，将催化剂床加热到大约 200℃。将氧，乙烷，氢和氮原料混合并且预热到大约 175℃，然后在下列表 1 显示的条件下与催化剂接触。反应压力为 1 bara。

分析原料、产物流速和组分，使用下列公式计算乙烷转化率和乙烯选择性:

乙烷转化率（%）= 100 *[原料中的乙烷(g/min)-产物中的乙烷(g/min)] / 原料中的乙烷(g/min)

乙烯选择性(每100g乙烷转变的g数)=100*产物中的乙烯(g/min) / [原料中的乙烷(g/min)-产物中的乙烷(g/min)]

结果显示于表 1。

实施例 10（双重床-氧化铝上的 3 wt% Pt; 氧化铝上的 1 wt% Cu）

除反应器装着直接位于催化剂 J 下游以便没有床间间隙的催化剂 K 床外，重复实验 6。催化剂 K 床直径 15mm，深度 60mm。

实施例 10 得到的乙烯选择性显示于表 1。

表 1

催化剂区域	预热温度 (°C)	催化剂表面温度 (°C)	催化剂出口温度 (°C)	C_2H_6 nl/min	H_2 nl/min	O_2 nl/min	原料 N_2 nl/min	进入反应器的总量	O_2/C_2H_6 进料比 (wt/wt)	乙烷转化率 (%)	每100g乙烷 C_2H_4 转化选择性
实验 6	180	491	912	6.46	6.30	3.15	1.77	17.68	0.65	63.30	71.66
实验 6	180	500	924	6.18	6.49	3.24	1.78	17.69	0.70	69.98	69.83
实验 6	178	507	933	5.92	6.66	3.33	1.76	17.67	0.75	76.30	67.92
实验 6	176	514	945	5.68	6.82	3.41	1.74	17.65	0.80	81.77	65.35
实施例10	182	621	911	7.48	5.61	2.81	1.56	17.46	0.50	47.43	79.07
实施例10	181	635	919	7.11	5.86	2.93	1.55	17.45	0.55	53.46	78.18
实施例10	181	652	928	6.77	6.06	3.05	1.53	17.41	0.60	60.67	76.35
实施例10	175	662	933	6.46	6.30	3.15	1.54	17.45	0.65	67.04	74.79
实施例10	178	680	941	6.18	6.49	3.24	1.52	17.43	0.70	73.25	72.60
实施例10	179	694	950	5.92	6.66	3.33	1.52	17.43	0.75	78.50	70.70
实施例10	177	717	968	5.68	6.82	3.41	1.54	17.45	0.80	85.03	67.05

参见表 1 可以看出，使用包含置于单独的铂的催化剂床下游的单独的铜催化剂床的催化剂区域的烯烃选择性优于包含单独的铂催化剂单床的催化剂区域。

实验 7（单床-氧化铝球体上的 3 wt% Pt）

催化剂 L 作为承载在氧化铝泡沫块上的球体填充床进行试验，该氧化铝泡沫块直径大小为 15 mm，深度为 10 mm，孔率为每英寸 30 孔。催化剂床直径大小为 15 mm，深度为 60 mm，体积为 10.60 cm^3。催化剂床装入具有石英衬里并且装有压力护套的金属反应器（内径为 15mm）之中。该压力护套不被外加热。

在氮气氛下将该催化剂床在 1.8 bara 下吹洗并且使用电热器将入口气温度升到大约 200℃。

将乙烷，氢，氧和氮气流混合，然后通过具有如表 2 所示的组分的催化剂床。

通过装有的热导率和火焰电离检测器的气相色谱分析产品组合物。通过热质量流量控制器(来自 Bronkhorst HiTec BV)控制气流速。

通过原料、产物流速率和组分分析，使用上面实验 6 所给的公式计算乙烷转化率和乙烯选择性，结果显示于表 2。

实施例 11（双重床-氧化铝球体上的 3 wt% Pt；氧化铝球体上的 1 wt% Cu）

除使用双重的催化剂床外，重复实验 7 的程序。将催化剂 M 床(15

mm 直径；30 mm 深度）直接置于催化剂 L 床(15 mm 直径；30 mm 深度）的下游，以使两个床之间没有间隙。催化剂 M 床承载于 15 mm 直径、10 mm 深以及孔率为每英寸 30 孔隙的氧化铝泡沫块上。

所达到的乙烯选择性列于表 2。

表 2

催化剂	进料温度 (°C)	催化剂表面温度 (°C)	催化剂出口温度 (°C)	C_2H_6 nl/min	H2 nl/min	O_2 nl/min	N_2 nl/min	进入反应器的总量 nl/min	O_2/C_2H_6 进料比 (wt/wt)	C_2H_6 转化率 (%)	每100g乙烷转化的 C_2H_4
L	247	744	816	41.64	31.04	15.61	3.10	91.39	0.50	37.11	68.80
L	249	754	836	39.45	32.61	16.29	3.08	91.44	0.55	44.67	67.16
L	246	764	852	37.56	33.85	16.93	0.00	88.33	0.60	50.11	68.07
L	246	775	865	35.89	34.85	17.48	3.04	91.26	0.65	55.56	66.23
L	245	774	875	34.30	35.97	18.01	3.06	91.34	0.70	62.74	66.12
L	245	778	885	32.89	36.87	18.49	3.12	91.37	0.75	68.41	63.28
L	244	781	895	31.57	37.88	18.96	3.08	91.50	0.80	73.80	63.09
L	244	779	907	30.31	38.66	19.33	3.08	91.39	0.85	78.89	60.95
L 和 M	240	950	920	41.62	31.16	15.61	4.42	92.80	0.50	56.66	76.68
L 和 M	241	905	931	39.47	32.61	16.31	4.32	92.72	0.55	63.45	75.55
L 和 M	241	861	941	37.60	33.85	16.94	4.15	92.53	0.60	70.20	72.17
L 和 M	241	848	951	35.90	34.97	17.47	4.07	92.40	0.65	74.95	71.84
L 和 M	242	851	963	34.32	35.97	18.01	3.99	92.29	0.70	80.62	67.67
L 和 M	242	860	975	32.90	36.98	18.51	3.92	92.31	0.75	84.74	66.23
L 和 M	242	873	989	31.57	37.88	18.95	3.86	92.26	0.80	88.58	63.00
L 和 M	242	887	1006	30.32	38.66	19.33	3.80	92.11	0.85	91.82	59.19

催化剂 L = 氧化铝上的 3 wt% Pt

催化剂 M = 氧化铝上的 1 wt% Cu

表 2 清楚地证明，包含置于单独的铂催化剂下游的铜催化剂床的催化剂区域产生的烯烃选择性比包含铂催化剂单床的区域更高。

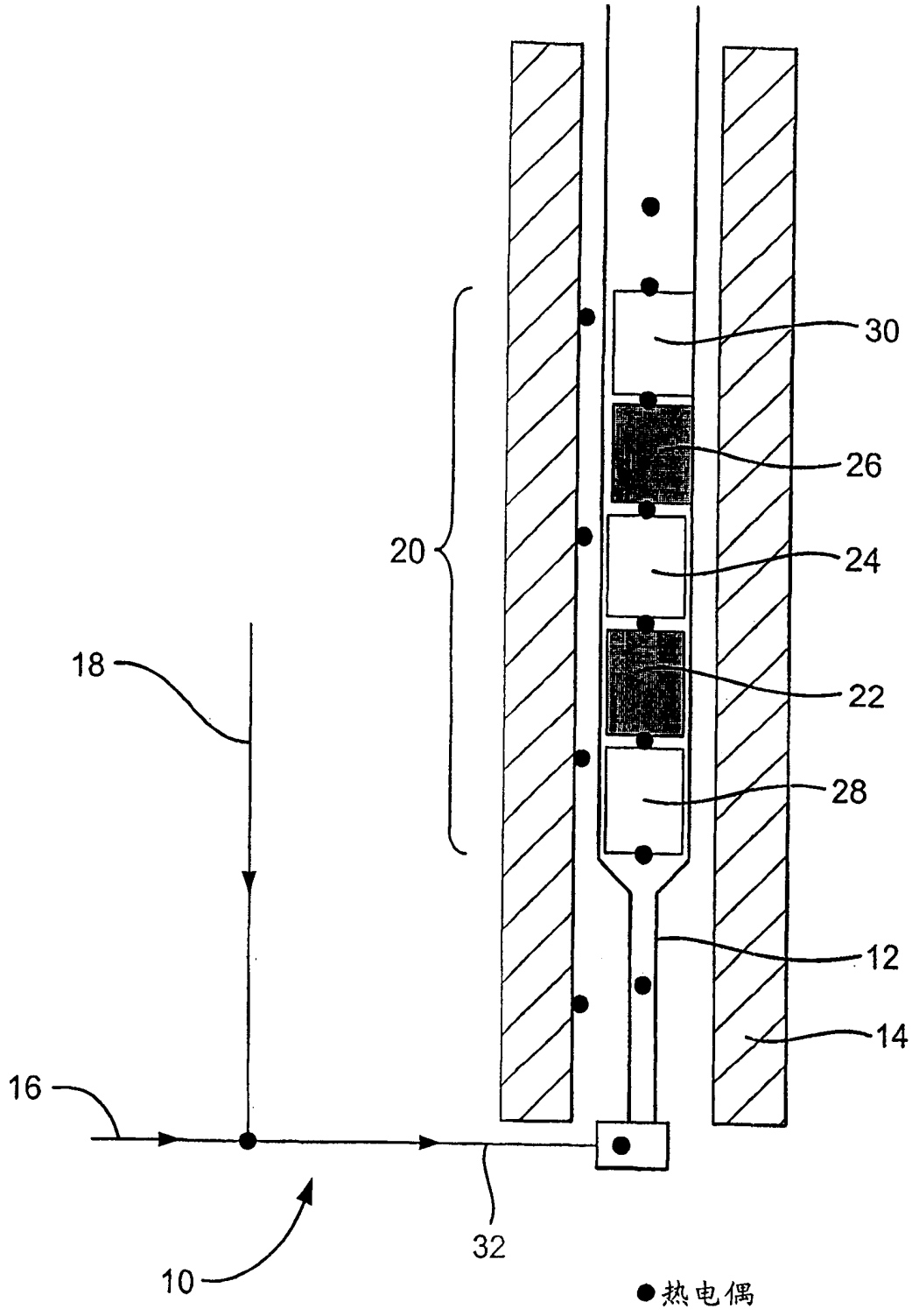


图 1

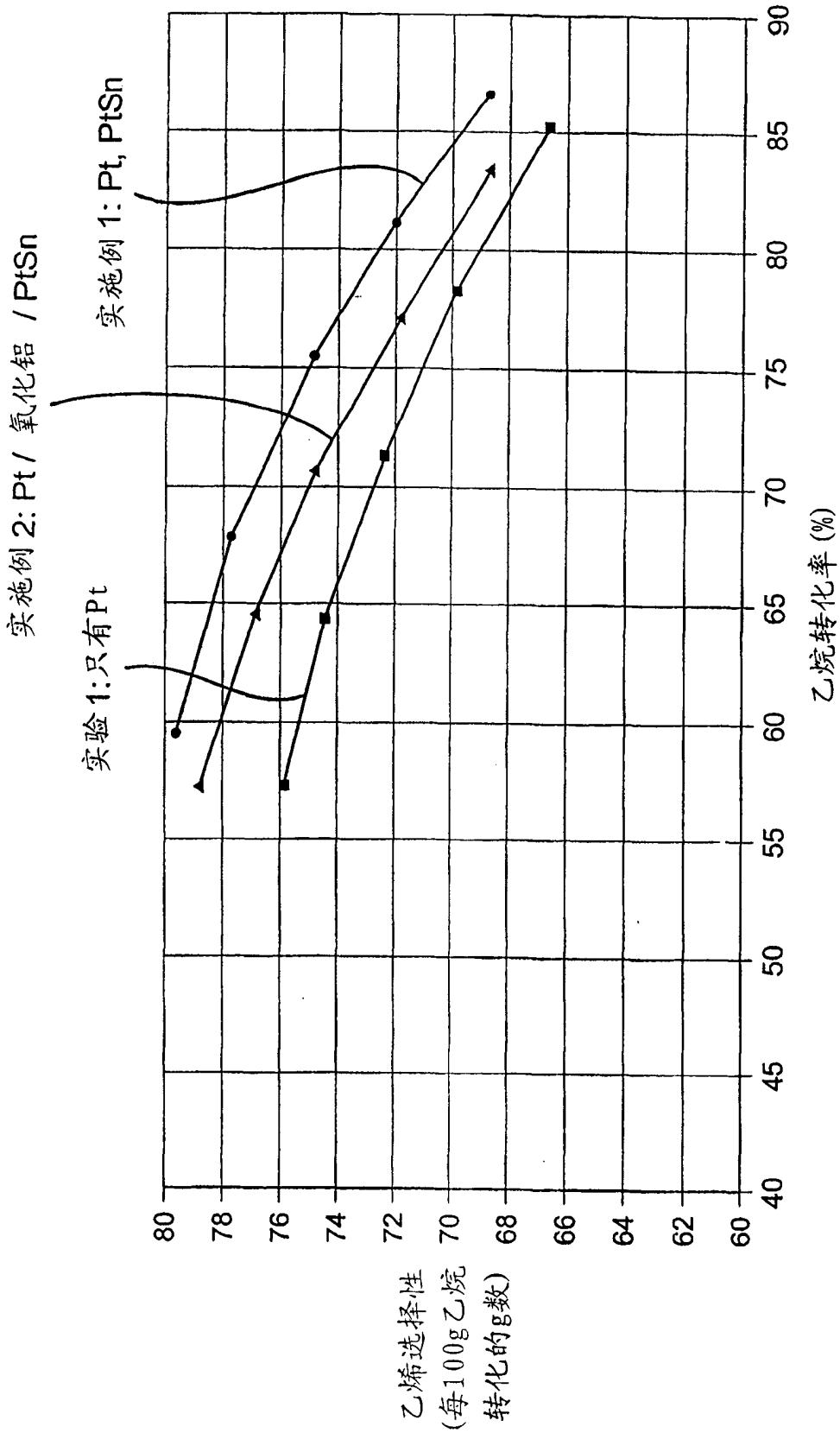

实施例 2: Pt / 氧化铝 / PtSn
实施例 1: Pt, PtSn
实验 1:只有Pt
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90

图 2

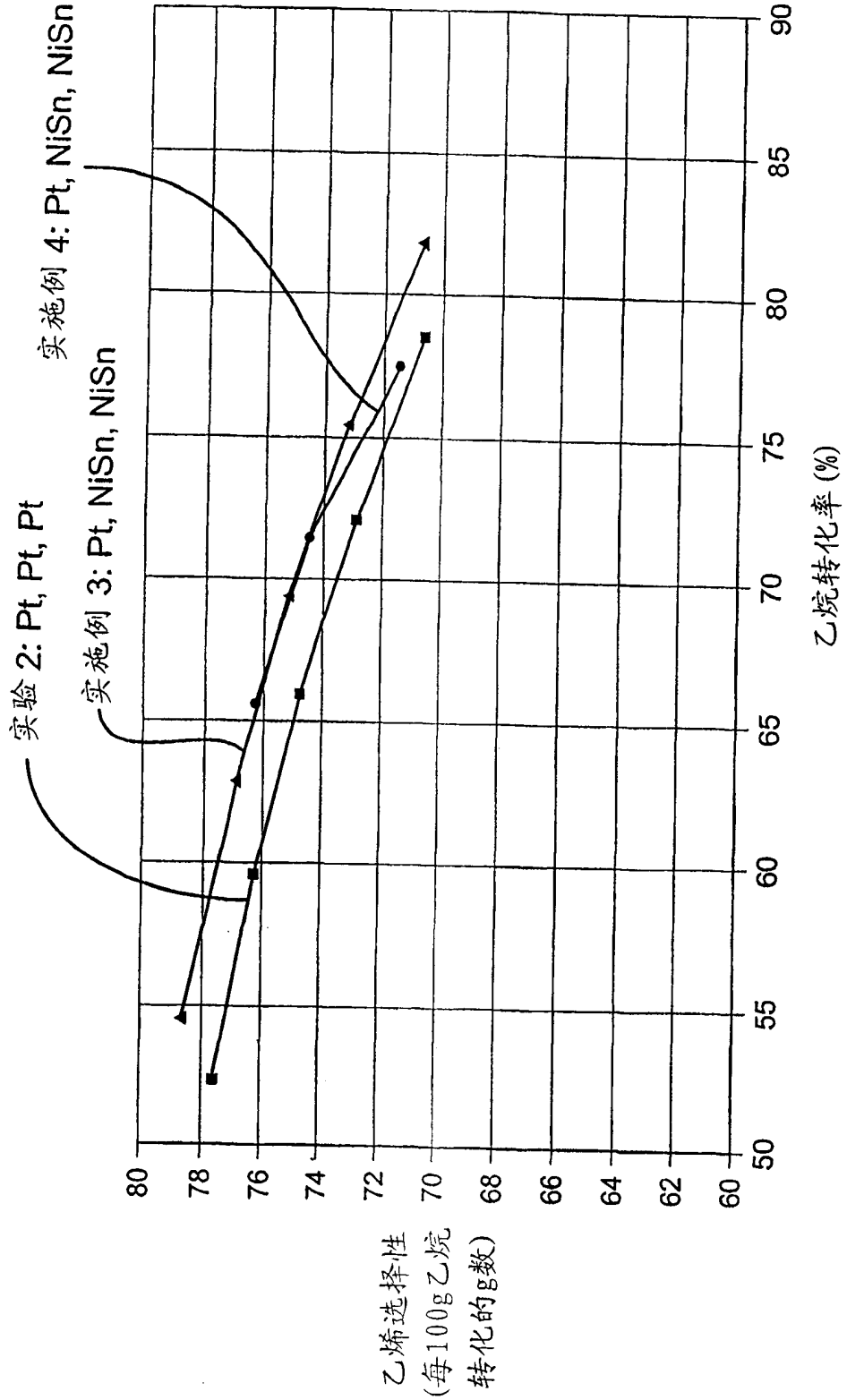

实验 2: Pt, Pt, Pt
实施例 3: Pt, NiSn, NiSn
实施例 4: Pt, NiSn, NiSn
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
50
55
60
65
70
75
80
85
90

图 3

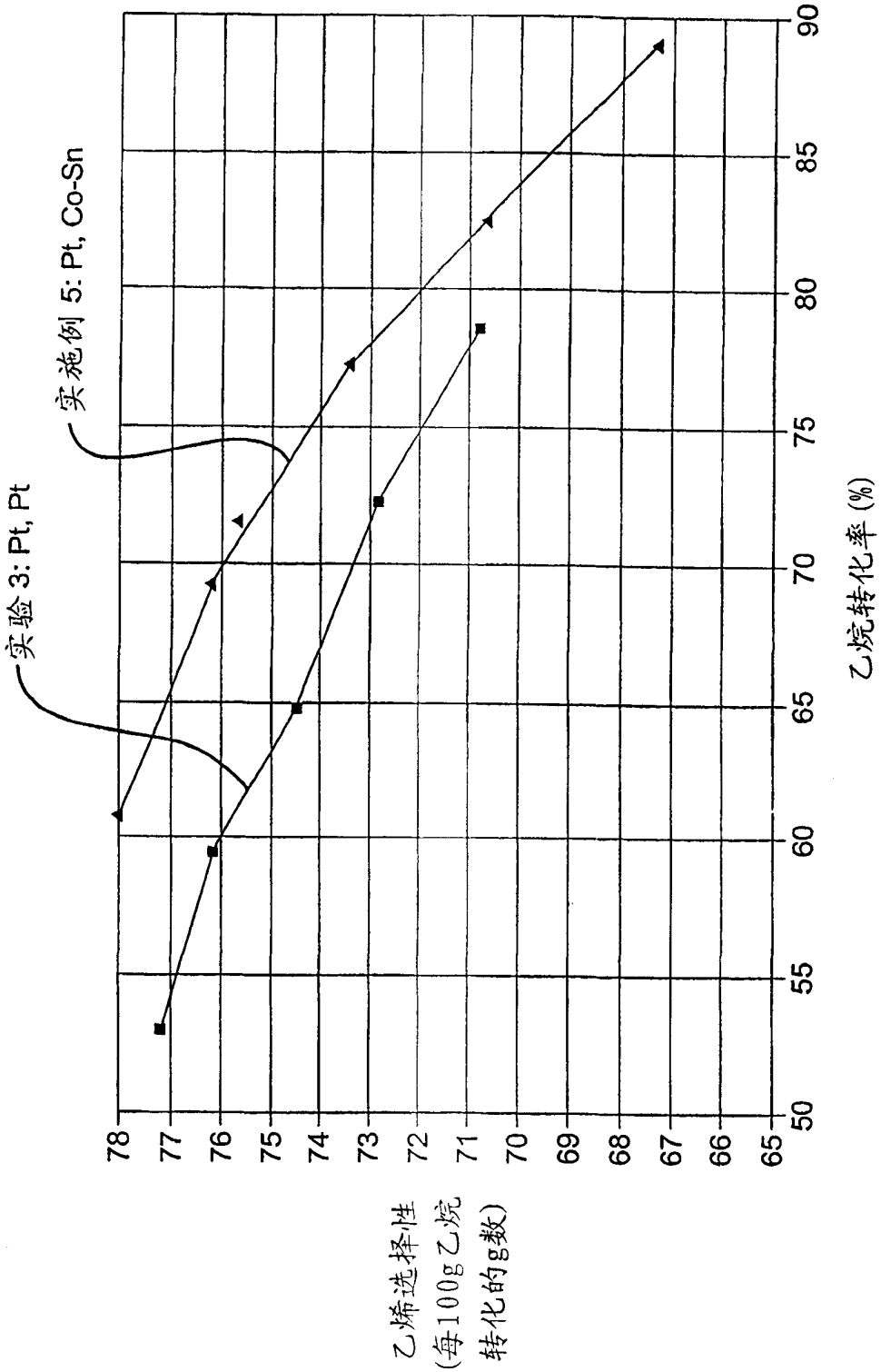

实验 3: Pt, Pt
实施例 5: Pt, Co-Sn
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
78
77
76
75
74
73
72
71
70
69
68
67
66
65
50
55
60
65
70
75
80
85
90

图 4

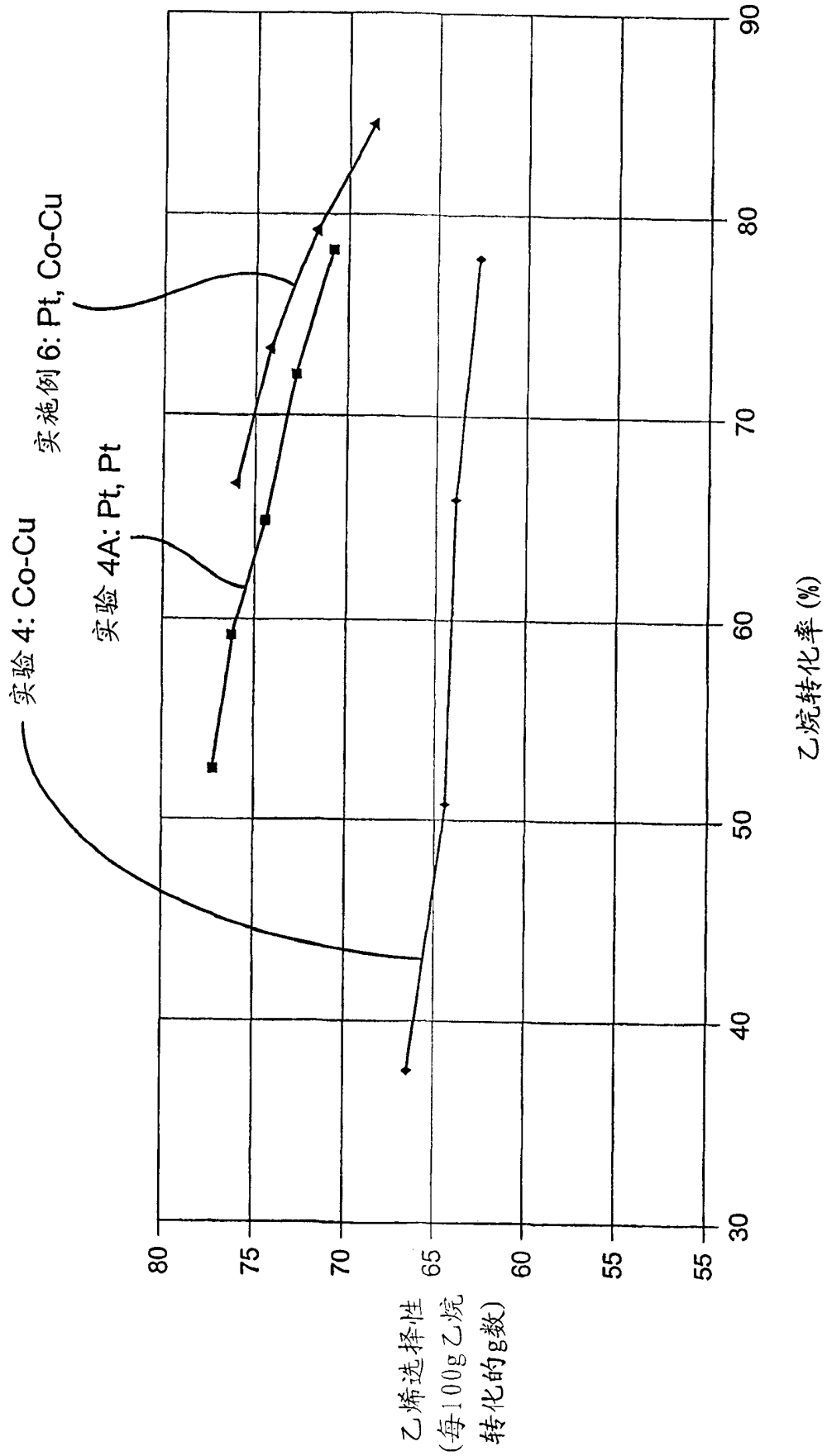

实验 4: Co-Cu
实施例 6: Pt, Co-Cu
实验 4A: Pt, Pt
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
80
75
70
65
60
55
55
40
50
60
70
80
90

图 5

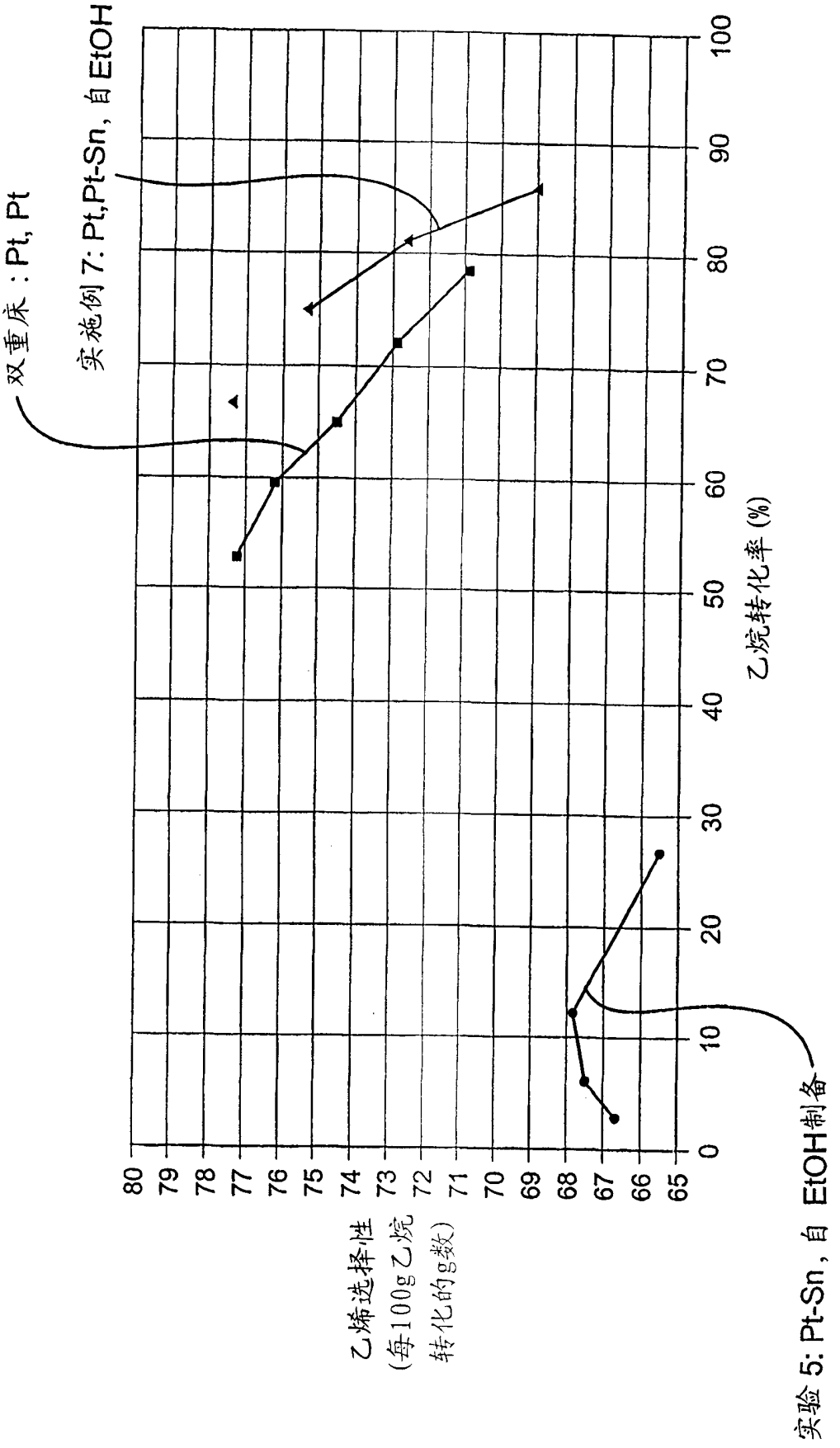

双重床：Pt, Pt
实施例 7: Pt,Pt-Sn, 自EtOH
实验 5: Pt-Sn，自 EtOH制备
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
80
79
78
77
76
75
74
73
72
71
70
69
68
67
66
65
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图 6

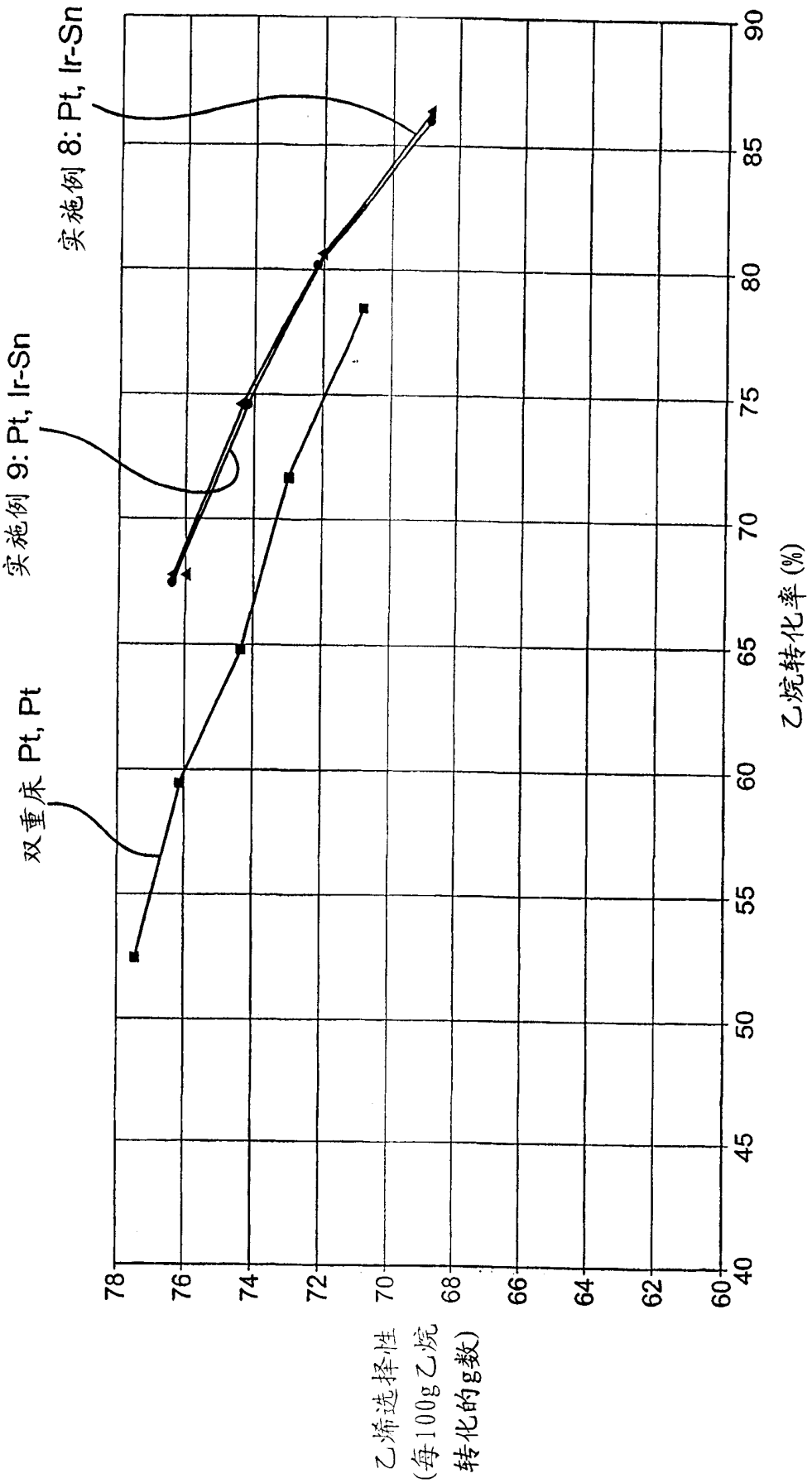

实施例 8: Pt, Ir-Sn
实施例 9: Pt, Ir-Sn
双重床 Pt, Pt
乙烯选择性
(每100g乙烷
转化的g数)
乙烷转化率 (%)
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90

图 7