



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01806601.1

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183068C

[22] 申请日 2001.2.22 [21] 申请号 01806601.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 16 [33] GB [31] 0006384.2

[32] 2000. 11. 18 [33] GB [31] 0028231.9

[86] 国际申请 PCT/GB2001/000759 2001.2.22

[87] 国际公布 WO2001/068571 英 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.16

[71] 专利权人 英国石油化学有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 G·T·宾莫雷 D·C·格里菲斯

B·E·梅森格尔

I·A·B·雷德

审查员 周 元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烯烃的生产方法

[57] 摘要

一种由烃生产烯烃的方法, 该方法包括: 在足以生产烯烃的自热条件下使烃和含分子氧的气体与催化剂接触, 其中催化剂包括组分(a)和组分(b), 其中组分(a)是至少一种选自族 IIIA、族 IVA、族 VA 和过渡金属的金属和组分(b)是至少一种过渡金属。其中所述催化剂(i)包含钨和/或铂的总浓度为 0-1 重量%或(ii)基本上不含独立于其它金属组分加入的钨和/或铂。优选的催化剂包括铈/锡、铈/铜和铈/锡。

1. 一种由烃生产烯烃的方法，该方法包括：

在足以生产烯烃的自热条件下使烃和含分子氧的气体与催化剂接触，其中催化剂包括组分(a)和组分(b)，其中组分(a)是至少一种
5 选自族 IIIA、族 IVA、族 VA 和过渡金属的金属和组分(b)是至少一种过渡金属，其中，所述催化剂不包括钨或铂。

2. 根据权利要求1的方法，其中族 IIIA 金属选自铝、镓、铟和铊，和/或族 IVA 金属选自锗、锡和铅，和/或族 VA 金属选自铋和锑。

3. 根据上述权利要求中任意一项所述的方法，其中组分(b)选自
10 铁、钕、钡、钴、铈、铕和镍。

4. 根据权利要求3的方法，其中组分(b)选自铈和钴。

5. 根据权利要求1的方法，其中组分(a)是锡，和组分(b)选自铈和钴。

6. 根据权利要求1的方法，其中催化剂中组分(b)的标称负载量为干催化剂总重量的 0.01 重量%-5.0 重量%。
15

7. 根据权利要求1的方法，其中组分(b)与组分(a)的原子比为 1:0.1-50.0。

8. 根据权利要求1的方法，其中催化剂包括作为组分(a)的至少一种选自铜、银和金的过渡金属和作为组分(b)的至少一种选自铁、钕、
20 钡、钴、铈、铕、铈和镍的过渡金属。

9. 根据权利要求8的方法，其中组分(b)是铈。

10. 根据权利要求8的方法，其中组分(a)是铜和组分(b)是铈。

11. 根据权利要求8-10中的任意一项所述的方法，其中催化剂中组分(b)的标称负载量为催化剂总重量的 0.01 重量%-5 重量%。

12. 根据权利要求8-10中的任意一项所述的方法，其中组分(b)与组分(a)的原子比为 1:0.1-50.0。
25

13. 一种由烃生产烯烃的方法，该方法包括：

在足以生产烯烃的自热条件下使烃和含分子氧的气体与催化剂接触，其特征在于催化剂包括组分(a)和组分(b)，其中组分(a)是至少一种选自族 IIIA、族 IVA、族 VA 和过渡金属的金属和组分(b)是铈，
30 和其中组分(a)包括铂，铂的浓度小于1重量%。

14. 根据权利要求13的方法，其中组分(a)选自锡和铜。

-
15. 根据权利要求14的方法, 其中组分(a)是铜。
16. 根据权利要求13的方法, 其中烃和氧气的化学计量比为烃完全燃烧生成二氧化碳和水所需的烃和氧气的化学计量比的5-16倍。
17. 根据权利要求13的方法, 其中该方法在一起加入的氢气的存在
5 下进行。
18. 根据权利要求1的方法, 其中烃和氧气的化学计量比为烃完全燃烧生成二氧化碳和水所需的烃和氧气的化学计量比的5-16倍。
19. 根据权利要求1的方法, 其中该方法在一起加入的氢气的存在
下进行。

烯烃的生产方法

本发明涉及烯烃的生产方法。

5 烯烃如乙烯和丙烯可以通过各种方法生产，包括烃的蒸汽裂化或链烷烃原料的脱氢。最近，已用被称为自热裂化的方法生产烯烃。在此方法中，原料烃与含氧气体混合并与在正常的富油燃烧极限之上能支持燃烧的催化剂接触。原料烃被部分燃烧，产生的热用于驱动脱氢反应。

10 自热裂化方法的实例在 EP-A-0332 289 中有描述。EP-A-0332 289 描述了在富油燃烧极限之上能支持燃烧的铂族金属如载体铂催化剂，例如铂/ γ -氧化铝球体，和铂/单石 (monolith)，例如铂/堇青石或高铝红柱石单石。W097/26987 描述了以锡或铜改进的这种铂催化剂。

新近，包含铂和族 IIIA, IVA 和/或过渡金属的自热裂化催化剂已
15 得到了发展。我们的共同未决申请 GB 9930597.1 描述了这些催化剂。

已经对其它过渡金属如铑的催化自热裂化反应的能力进行了测试。然而，如 The Journal of Physical Chemistry (Vol 97, No 45, 1993, 第 11817 页) 描述，铑倾向于将原料烃转化为合成气，而不是烯烃 (参见第 318 页, Natural Gas Conversion II, ©1994 Elsevier Science
20 BV)。

因此，对于烯烃生产方法仍然需要可供选择的方法和/或改进的方法。

我们现已发现通过自热裂化方法生产烯烃可由如下的催化剂催化，所述催化剂基于 (a) 至少一种选自族 IIIA, IVA, VA 和过渡金属
25 的金属和 (b) 至少一种过渡金属及其中催化剂不包含大量的铂和/或钯。

有利地，本发明方法比现有自热裂化方法技术达到更高的烯烃选择性和/或更高的烃转化率。

因此，相应地，在本发明的第一方面提供了由烃生产烯烃的方法，
30 该方法包括：

在足以生产烯烃的自热条件下使烃和含分子氧的气体与催化剂接触，其中催化剂包括组分 (a) 和组分 (b)，其中组分 (a) 是至少一

种选自族 IIIA, 族 IVA, 族 VA 和过渡金属的金属和组分 (b) 是至少一种过渡金属。

其中所述催化剂 (i) 包含钨和/或铂的总浓度为 0-1 (包括端值) 重量%或 (ii) 基本上不含独立于所述其它金属组份加入的钨和/或铂。

5 应该理解, 除非另有指明, 术语“金属”包括周期表的 IIIA, IVA, VA 族和过渡金属系的所有元素。

为避免疑问, 周期表的族 IIIA, IVA, VA 和过渡金属系的元素如 Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 第三版, James E Huheey 著, Harper International SI edition,
10 1983 所定义。

为避免疑问, 催化剂中选自族 IIIA, 族 IVA, 族 VA 和过渡金属的金属可以以任何形式存在, 如作为金属, 或作为金属化合物 (例如金属氧化物)。

优选地, 本发明第一方面使用的催化剂不包含铂或钨。

15 存在铂和/或钨时, 铂和/或钨的浓度低于 1 重量%, 优选低于 0.8 重量%, 更优选低于 0.5 重量%, 甚至更优选低于 0.2 重量%, 甚至还更优选低于 0.1 重量%, 最优选低于 0.08 重量%。在一个实施方案中, 铂和/或钨的浓度低于 0.05 重量%, 例如, 低于 0.01 重量%或甚至低于 0.001 重量%。

20 在本发明的第一个实施方案中, 催化剂包括组分 (a) 至少一种选自族 IIIA, 族 IVA, 族 VA 的金属和组分 (b) 至少一种过渡金属。

合适地, 族 IIIA 金属可以选自铝, 镓, 铟和铊, 优选镓和铟。

合适地, 族 IVA 金属可以选自锗, 锡或铅, 优选锗和锡。

合适地, 族 VA 金属可以选自铋和铊。

25 优选地, 组分 (b) 的过渡金属可以选自铁, 钒, 钼, 钴, 铈, 镧, 铪和镍。最优选地, 组分 (b) 的过渡金属是铈或钴, 特别是铈。

优选地, 组分 (a) 是锡和组分 (b) 是铈或钴, 特别是铈。

名义上, 组分 (b) 过渡金属占催化剂总重量的 0.01-5.0 重量%, 优选为 0.01-2.0 重量%, 更优选为 0.05-1.0 重量%。因为在催化剂制备过程中, 并不是所有使用的金属都引入到催化剂组合物中, 所以实际负载的组分 (b) 会少于此标称值。因此, 实际负载为标称负载的 10%
30 至最高为 100%。为保证获得所需的实际负载, 标称金属浓度必须相应

改变。优选地，实际负载量为标称值的大于 40%，更优选大于 70%（例如 90-99%）。最优选地，组分（b）的实际负载量为干催化剂总重的 0.01-5.0 重量%，更加优选为 0.01-2.0 重量%，和特别地，为 0.05-1.0 重量%。

- 5 合适地，组分（b）是铈及组分（a）是锡时，铈的标称负载量为干催化剂总重的 0.1-1.0 重量%。

合适地，组分（b）是钴及组分（a）是锡时，钴的标称负载量为干催化剂总重的 0.01-5 重量%。

- 10 组分（b）的过渡金属与族 IIIA，IVA 或 VA 金属的原子比可为 1:0.1-50.0，优选地为 1:0.1-20，更优选地为 1:0.1-12.0，还要更优选地为 1:0.2-3.0，及进一步更优选地为 1:0.5-1.5。

合适地，当组分（b）是铈及组分（a）是锡时，铈:锡原子比为 1:0.1-20。

- 15 合适地，当组分（b）是钴及组分（a）是锡时，钴:锡原子比为 1:0.2-3.0。

在本发明的进一步的实施方案中，催化剂包括作为组分（a）的至少一种过渡金属和作为组分（b）的至少一种过渡金属。

- 20 优选地，当催化剂包括组分（a）至少一种过渡金属和组分（b）至少一种过渡金属时，催化剂基本上不含独立于所述过渡金属加入的铂和/或钯。

优选地，组分（a）是至少一种选自铜、银和金的过渡金属，最优选为铜。

优选地，组分（b）是至少一种选自铁，钨，钼，钴，铈，铌，铍和镍的过渡金属，最优选为铈。

- 25 更优选地，组分（a）是选自铜，银和金中的至少一种，及组分（b）为铈。

最优选地，组分（a）为铜，及组分（b）为铈。

- 30 催化剂包括作为组分（b）的至少一种选自铁，钨，钼，钴，铈，铌，铍和镍的过渡金属时，名义上存在的组分（b）的量占催化剂总重的 0.01-5.0 重量%，优选为 0.01-2.0 重量%，更优选为 0.05-1.0 重量%。因为在催化剂制备过程中，并不是所有使用的金属实际结合到催化剂组合物中，所以实际负载的组分（b）会少于此标称值。因此，实

际负载为标称负载的 10%至最高达 100%。为保证获得所需的实际负载量，标称金属浓度必须相应改变。优选地，实际负载量为标称值的大于 40%，更优选大于 70%（例如 90-99%）。最优选地，组分（b）的实际负载为干催化剂总重的 0.01-5.0 重量%，优选为 0.01-2.0 重量%，
5 和更优选为 0.05-1.0 重量%。

合适地，当组分（b）是铈及组分（a）是铜时，铈的标称负载为干催化剂总重的 0.1-1.0 重量%。

组分（b）为至少一种选自铁，钕，铈，钴，铈，铈，铈和镍的过渡金属，及组分（a）为至少一种选自铜，银和金的过渡金属时，所述
10 组分（b）与组分（a）的原子比可为 1:0.1-50.0，优选地为 1:0.1-12.0，更优选地为 1:0.2-3.0，及还要更优选地为 1:0.5-1.5。

优选地，铈:铜的原子比为 1:0.1-15，更优选为 1:0.1-13。

本发明的第二方面提供了一种从烃生产烯烃的方法，该方法包括：
15

在足以生产烯烃的自热条件下使烃和含分子氧的气体与催化剂接触，其中催化剂包括组分（a）和组分（b），其中组分（a）是至少一种选自族 IIIA，族 IVA，族 VA 和过渡金属的金属和组分（b）是铈。

优选地，本发明第二方面使用的催化剂基本上不含独立于其它金属组分加入的钨和/或铂。

20 本发明第二方面的催化剂包括钨和/或铂时，钨和/或铂的浓度优选低于 1 重量%，更优选低于 0.8 重量%，还要更优选低于 0.5 重量%，甚至更优选低于 0.2 重量%，甚至仍更优选低于 0.1 重量%，最优选低于 0.08 重量%。在一个实施方案中，铂和/或钨浓度低于 0.05 重量%，例如低于 0.01 重量%或甚至低于 0.001 重量%。

25 在本发明第二方面中，组分（a）优选为过渡金属或族 IVA 金属。合适的过渡金属包括铜，银和金，优选为铜。合适的族 IVA 金属包括锗，锡和铅，优选为锡。

在本发明所有方面使用的催化剂可以是载体催化剂或无载体催化剂。催化剂是无载体时，催化剂可以是，例如，金属纱网（gauze）的
30 形式。

优选地，催化剂为载体催化剂。催化剂可以负载在任何合适的载体上。虽然金属载体也可以使用，但通常优选陶瓷载体。

使用陶瓷载体时，陶瓷载体的组成可以是在高温如 600℃-1200℃ 下稳定的任何氧化物或氧化物的组合物。优选地，载体物质具有低的热膨胀系数，及在高温下是抗相分离的。

合适的陶瓷载体包括堇青石，硅酸铝锂 (LAS)，氧化铝，氧化钇稳定的氧化锆，钛酸铝，niascon，和磷酸氧锆钙 (calcium zirconyl phosphate)。催化剂可以是例如用 γ -Al₂O₃ 封闭底漆涂敷 (wash-coated) 的。

载体材料的结构很重要，因为它影响通过催化剂的流动方式。该流动方式可影响到达和离开催化剂表面的反应物和产物的迁移，因此影响催化剂的活性。

优选地，载体基质 (substrate) 具有连续的多道陶瓷结构，如泡沫状，规则沟槽道状单石或纤维状衬垫。泡沫单石整体结构的孔能为反应物和产物提供曲折的通道。该载体可具有 20-80，优选 30-50 孔每英寸。沟槽状单石通常具有更直的，像沟槽的孔。这些孔通常更小，每线性英寸催化剂上可有 80 或更多的孔。

载体可以是球状，丸状，环状或其它颗粒状，或者可以是在另一基体如金属网纱或纤维垫上的薄层或封闭底漆。

本发明方法中使用的催化剂可以通过任何本领域中已知的适宜方法制备。例如，可以使用凝胶方法和湿法浸渍技术。典型地，可用于本发明方法中的催化剂可通过以下方法制备，该方法包括如下步骤：

(a) 用至少一种溶解在合适溶剂中的至少一种金属化合物、配合物或其盐的溶液浸渍载体；

(b) 干燥步骤 (a) 得到的经浸渍的载体；和

(c) 煅烧从步骤 (b) 得到的载体

在步骤 (a) 中，可进行单次浸渍或，优选地，多次浸渍。

使用至少两种金属溶液时，它们可以同时 (共浸渍) 或按顺序浸渍到载体上。

可以使用多次共浸渍或多次按顺序浸渍。

优选地，使用多次浸渍时，在每次浸渍之间干燥载体且然后煅烧。

优选地，载体在空气中干燥和煅烧。

在步骤 (b) 中干燥经浸渍的载体，优选在空气中进行。

在步骤 (c) 中，从步骤 (b) 得到的载体可在任何合适的介质中

煅烧,但是优选在空气中煅烧。煅烧在温度 150-1500℃ 下进行,优选为 300-1200℃。

从步骤 (c) 得到的煅烧后的载体可以被还原,例如,在氢气气氛中进行热处理。

- 5 催化剂可以以流化床或固定床的形式使用。优选地,使用固定床催化剂。

本发明的方法是烃或烃的混合物部分燃烧生成烯烃的方法。该方法包括在足以生产烯烃的自热条件下使烃或烃的混合物和含分子氧的气体与催化剂接触。

- 10 可以使用任何合适的含分子氧的气体,例如分子氧,空气或被非反应性气体如氮气、氢气、二氧化碳或氮气稀释的分子氧。

假如以本发明的方法生产所需的烯烃,任何摩尔比的烃和氧气都是合适的。优选的烃和氧气的化学计量比为烃完全燃烧生成二氧化碳和水所需的烃和氧气的化学计量比的 5-16 倍,优选为 5-13.5 倍,更

15 优选为 6-10 倍。

烃可以是任何在使用的自热反应条件下能被转化为烯烃、优选单烯烃的烃。合适地,烃可以是链烷烃。

优选地,烃为气态烃。合适的气态烃可以是乙烷,丙烷,丁烷类或其混合物。

- 20 烃以大于 $10,000\text{h}^{-1}$,优选大于 $20,000\text{h}^{-1}$ 及最优选大于 $100,000\text{h}^{-1}$ 的气体时空速率通过催化剂。然而可以理解,最适宜的气体时空速率将取决于原料组成的特性和压力。

有利地,烃可以进行预热。然而,烃,含氧气体和(任选地)氢混合物可预热达到的温度受原料自燃温度的限制。

- 25 优选地,氢气与烃和含分子氧的气体一起进料到反应区域。假如生产所需的烯烃产物,氢气和氧气的摩尔比可以在可操作的范围内变化。合适地,氢气与氧气的摩尔比为 0.2-4,优选为 0.5-3。

在催化剂存在下,相对于烃,氢气优先燃烧,因此提高了整个方法中的烯烃选择性。

- 30 另外,原料可以包括稀释剂如氮气,一氧化碳和蒸汽。

部分燃烧反应可以在催化剂出口温度 600℃-1200℃ 下适当地进行,优选为 850℃-1050℃ 及最优选为 900℃-1000℃。

本发明方法可以在大气压或超大气压下进行。合适地，压力可以为 0-2 巴，优选为 1.5-2 巴，例如 1.8 巴。如 2-50 巴的压力也是合适的。

裂化反应在超大气压进行时，当反应产物从反应室出来时，可以用水终止以避免进一步的反应发生。

本发明方法中产生的任何焦炭可以通过机械方法或通过除焦消除。合适的除焦方法在 EP0709446 有描述。

下面将参考图 1 和实施例举例说明本发明。

图 1 为适于进行本发明方法和特别是乙烷脱氢生成乙烯的装置示意图。

装置包括由加热炉 (14) 围绕的反应器 (12)。反应器 (12) 由金属制成，并用石英 (15) 衬里。

反应器 (12) 与氧气供应装置 (16) 和烃原料供应装置 (18) 连接。烃原料包括乙烷，和少量的氢气和氮气。催化剂 (20) 位于在反应器 (12) 中。催化剂 (20) 放置在一对 LAS 隔热层 (未表示出) 之间。

调整加热炉 (14) 使热损失最小，反应物通过管线 (26) 引入反应器 (12)。当反应物接触催化剂 (20) 时，烃原料中的一部分乙烷燃烧产生水和氧化碳。一起加入的氢气也燃烧产生水。这些燃烧反应都是放热的，产生的热用于推动乙烷脱氢生成乙烯。

实施例

所有下面实施例和实验中使用的陶瓷泡沫载体由 Vesuvius Hi-Tech Ceramics 提供。

实施例 1—Rh/Sn 催化剂 (372-D) 的制备

催化剂通过多次浸渍具有高纯度氧化铝 (HPA) 封闭底漆的 30ppi 硅酸铝锂载体制备。载体是直径 15mm、长 30mm 的圆柱体，通过在空气中煅烧至 1200℃ 进行预处理 6 小时。冷却后，载体用 (a) 铈溶液 (4.85mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍，并然后 (b) 用锡溶液 (64mg 氯化锡 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外，再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间，浸渍过的载体在空气中 120℃ 下干燥，然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后，得到的载体催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时，然

后在氢气 (1.0nl/min) 和氮气 (1.5nl/min) 气氛下还原 1 小时 (750℃)。

催化剂的 (标称) 负载为 0.2 重量%铈和 4.0 重量%锡。

实验 A—1 重量%Pt (337)

- 5 具有标称负载量为 1 重量%铂的催化剂通过在二氯化四氨合铂一水化物溶液 (18 mg 二氯化四氨合铂一水化物/g 载体于 2ml 水/g 载体中) 中浸渍具有 HPA 封闭底漆的 30ppi 硅酸铝锂载体制备。进行六次单独的载体浸渍。在每次浸渍间, 浸渍过的载体在空气中 120℃ 下干燥, 然后在空气中 400℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 得到的载体催
- 10 化剂在空气中 1200℃ 下煅烧 6 小时。

实验 B—1 重量%Rh (378B)

- 具有标称负载量为 1 重量%铈的催化剂通过在铈溶液 (24.3mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 中浸渍硅酸铝锂载体制备。进行三次单独的浸渍。在每次浸渍间, 载体在空气中 120℃ 下
- 15 干燥, 然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 得到的载体催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时。

实施例 2

- 用实施例 1、实验 A 和实验 B 得到的催化剂进行乙烷氧化脱氢。在大气压下用图 1 所示的装置进行反应。原料预热到 200℃。使用的反应
- 20 条件由表 1 给出。表 1 还显示了催化剂的活性和对乙烯的选择性。

表 1

	实施例1 (铈/锡)	实验A (仅铂)	实验B (仅铈)
GHSV @ stp/h	194384	199870	194611
乙烷流速 (g/min)	9.33	9.56	8.89
氢气流速 (g/min)	0.51	0.53	0.53
氧气流速 (g/min)	4.10	4.21	4.27
氮气流速 (g/min)	2.01	2.10	1.59
乙烷转化率 (%)	73.68	74.91	72.75
选择性 (g 乙烯/100g 转化的乙烷)	71.22	69.61	65.28

从表 1 可以看出实施例 1 的催化剂比实验 A 和 B 的催化剂具有更高的活性和/或对乙烯的选择性。

实施例 3—负载在 99.5%氧化铝上的铈 (0.2 重量%) / 铜 (1.5 重量%) 的制备 (396D)

- 5 三个圆柱形的氧化铝 (99%) 泡沫块 (30ppi, 直径 28mm, 深 30mm) 用 (a) 氯化铈 (III) 水溶液 (5.6mg 氯化铈 (III) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍, 然后用 (b) 硝酸铜 (II) 水溶液 (5.8mg 硝酸铜 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外, 再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间, 浸渍过的泡沫块在空气中 120℃ 下干燥, 10 然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 泡沫块在空气中 600℃ 下煅烧 1 小时。浸渍过的泡沫块 (标称) 负载量为 0.2 重量%铈和 1.5 重量%铜。

实施例 4

- 15 实施例 3 的催化剂装载到图 1 反应器中, 并在 750℃ 用氢气热处理 1 小时。然后, 热处理过的催化剂在表 2 给出的不同反应条件 (I) 和 (II) 下用于乙烷的氧化脱氢。反应器在大气压力下操作并且原料预热到 200℃。结果在表 3 中给出。

表 2

	反应条件 (I)	反应条件 (II)
GHSV @ stp/h	119969	119946
乙烷流速 (g/min)	18.94	14.05
氢气流速 (g/min)	1.14	0.91
氧气流速 (g/min)	9.09	7.31
氮气流速 (g/min)	4.60	13.83

20

表 3

	反应条件 (I) 下 实施例 3 的催化剂	反应条件 (II) 下 实施例 3 的催化剂
乙烷转化率 (%)	76.23	76.85
选择性 (g 乙烯/100g 转化的乙烷)	72.91	72.17

实施例 5—Rh/Sn 催化剂 (377-A) 的制备

催化剂通过多次浸渍具有高纯度氧化铝 (HPA) 封闭底漆的 30ppi 的氧化铝 (99%) 载体制备。载体是直径 15mm、长 30mm 的圆柱体, 通过在空气中煅烧至 1200℃ 进行预处理 6 小时。冷却后, 载体用 (a) 铈溶液 (23.5mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍, 并然后 (b) 用锡溶液 (67.6mg 氯化锡 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外, 再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间, 浸渍过的载体在空气中 120℃ 下干燥, 然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 得到的载体催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时, 催化剂的 (标称) 负载量为 1 重量% 铈和 4.0 重量% 锡。

实施例 6—Rh/Sn 催化剂 (378-C) 的制备

催化剂通过多次浸渍 30ppi 硅酸铝锂泡沫载体制备。载体是直径 15mm、长 30mm 的圆柱体, 用 (a) 铈溶液 (4.73mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍, 并然后 (b) 用锡溶液 (3.84mg 氯化锡 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外, 再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间, 浸渍过的载体在空气中 120℃ 下干燥, 然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 得到的载体催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时, 催化剂的 (标称) 负载量为 0.2 重量% 铈和 0.2 重量% 锡。

实施例 7—Rh/Sn 催化剂 (378-D) 的制备

催化剂通过多次浸渍 30ppi 硅酸铝锂泡沫载体制备。载体是直径 15mm、长 30mm 的圆柱体, 用 (a) 铈溶液 (23.6mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍, 并然后 (b) 用锡溶液 (17.5mg 氯化锡 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外, 再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间, 浸渍过的载体在空气中 120℃ 下干燥, 然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 得到的载体催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时, 催化剂的 (标称) 负载量为 1 重量% 铈和 1.2 重量% 锡。

实验 C—Rh 催化剂 (378-A) 的制备

催化剂通过多次浸渍 30ppi 硅酸铝锂泡沫载体制备。载体是直径 15mm、长 30mm 的圆柱体, 用 (a) 铈溶液 (4.68mg 氯化铈 (III) 二水化物/g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。进行三次单独的浸渍。在每

次浸渍间，载体在空气中 120℃ 下干燥，然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后，得到的催化剂在空气中 600℃ 下煅烧 6 小时，催化剂的（标称）负载量为 0.2 重量%铑。

实施例 8

- 5 实施例 5-7 及实验 C 的催化剂装载到图 1 所示的反应器中，并在 750℃ 用氢气热处理 1 小时。然后，热处理过的催化剂用于乙烷的氧化脱氢。结果在表 4 中给出。

表 4

	实施例5的 催化剂 Rh/Sn ATC-1 223	实施例6的 催化剂 Rh/Sn ATC-1 225	实施例7的 催化剂 Rh/Sn ATC-1 227	实验C的 催化剂 仅有Rh ATC-1 226
GHSV @ stp/h	194170	194544	194279	194519
乙烷流速 (g/min)	9.33	9.33	9.33	9.33
氢气流速 (g/min)	0.51	0.51	0.51	0.51
氧气流速 (g/min)	4.10	4.10	4.10	4.10
氮气流速 (g/min)	1.98	2.02	1.99	2.02
乙烷转化率 (%)	67.24	73.44	72.74	71.70
选择性 (g 乙烯/100g 转化的乙烷)	68.08	69.99	70.18	67.69

10

如表 4 清楚地说明，实施例 5-7 的催化剂比实验 C 的催化剂具有更高的选择性和/或活性。

实施例 9—Rh/Cu 催化剂的制备—390B

- 三个圆柱形的氧化铝 (99%) 泡沫块 (30ppi, 直径 28mm*深 30mm)
- 15 用 (a) 氯化铑 (III) 水溶液 (5.05mg 氯化铑 (III) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍，然后用 (b) 硝酸铜 (II) 水溶液 (2mg 硝酸铜 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外，再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间，泡沫块在空气中 120℃ 下干燥，然后在空气中 450℃ 下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后，泡沫块在空气中 600℃ 下煅烧
- 20 6 小时。催化剂的最终标称负载量为 0.2 重量%铑和 0.5 重量%铜。

实施例 10

实施例 9 的催化剂装载到图 1 所示的反应器中,并在 750℃用氢气热处理 1 小时。然后,热处理过的催化剂用于乙烷的氧化脱氢。结果在表 5 中给出。

5

表 5

	实施例9的催化剂 Rh/Cu ATC-2 472
GHSV @ stp/h	119697
乙烷流速 (g/min)	19.89
氢气流速 (g/min)	1.09
氧气流速 (g/min)	8.75
氮气流速 (g/min)	4.5
乙烷转化率 (%)	62.68
选择性 (g 乙烯/100g 转化的乙烷)	75.48

实施例 11—Co/Sn 催化剂的制备—(384A)

三个圆柱形的氧化铝 (99%) 泡沫块 (30ppi, 直径 15mm*深 30mm) 用 (a) 硝酸钴 (II) 六水化物水溶液 (248mg 硝酸钴 (II) 六水化物 /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍, 然后用 (b) 氯化锡 (II) 水溶液 (75.8mg 氯化锡 (II) /g 载体于 1ml 水/g 载体中) 浸渍。此外, 再重复浸渍 (a) 和 (b) 两次。在每次浸渍间, 泡沫块在空气中 120℃下干燥, 然后在空气中 450℃下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 泡沫块在空气中 600℃下煅烧 6 小时。催化剂的最终标称负载量为 5 重量% 钴和 5 重量% 锡。

15

实验 D—Co 催化剂的制备—(326)

五个圆柱形的具有 HPA 封闭底漆的 30ppi 硅酸铝锂泡沫块 (直径 15mm*深 30mm) 用 (a) 硝酸钴 (II) 六水化物水溶液 (259mg 硝酸钴 (II) 六水化物/g 载体于 2ml 水/g 载体中) 浸渍。进行六次单独的浸渍。在每次浸渍间, 泡沫块在空气中 120℃下干燥, 然后在空气中 450℃下煅烧约 30 分钟。最后一次浸渍后, 泡沫块在空气中 1200℃下煅烧

20

6 小时。催化剂的最终标称负载为 5 重量%钴。

实施例 12

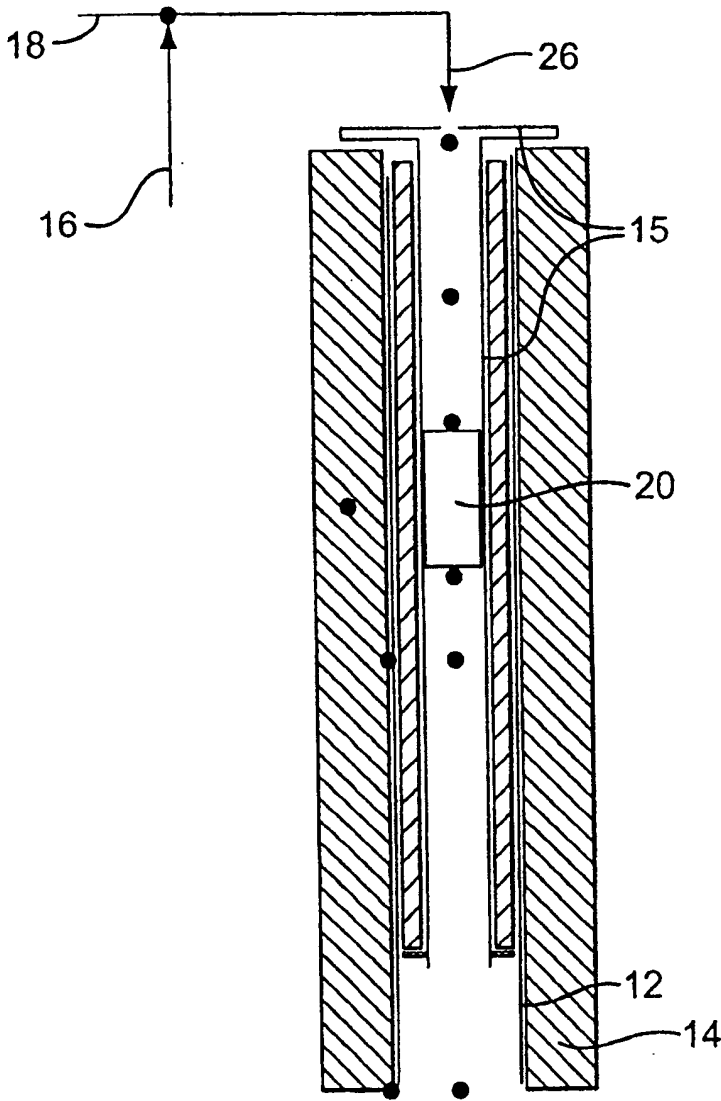
实施例 11 和实验 D 的催化剂装载到图 1 反应器中，并在 750℃用氢气热处理 1 小时。然后，热处理过的催化剂用于乙烷的氧化脱氢。

5 结果在表 6 中给出。

表 6

	实验D的催化剂	实施例11的催化剂
	Co ATC-1 234	Co/Sn ATC-1 251
GHSV @ stp/h	194201	193363
乙烷流速 (g/min)	9.33	9.26
氢气流速 (g/min)	0.51	0.51
氧气流速 (g/min)	4.1	4.08
氮气流速 (g/min)	1.99	1.98
乙烷转化率 (%)	72.23	70.02
选择性 (g 乙烯/100g 转化的乙烷)	62.12	70.91

从表 6 可以看出，实施例 11 的催化剂比实验 D 的催化剂具有更高的生成乙烯选择性。



图例：● 热电偶

图 1