



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105859503 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610182440.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2010.03.04

C07C 5/333(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 15/44(2006.01)

61/161,501 2009.03.19 US

C07C 15/46(2006.01)

(62)分案原申请数据

C07C 11/04(2006.01)

201080012534.6 2010.03.04

C07C 11/06(2006.01)

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

C07C 11/08(2006.01)

地址 美国密歇根

B01J 35/10(2006.01)

B01J 23/62(2006.01)

(72)发明人 骆林 苏珊·多姆克

霍华德·克拉克 理查德·皮尔斯

迈克尔·奥尔肯

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 牛海军

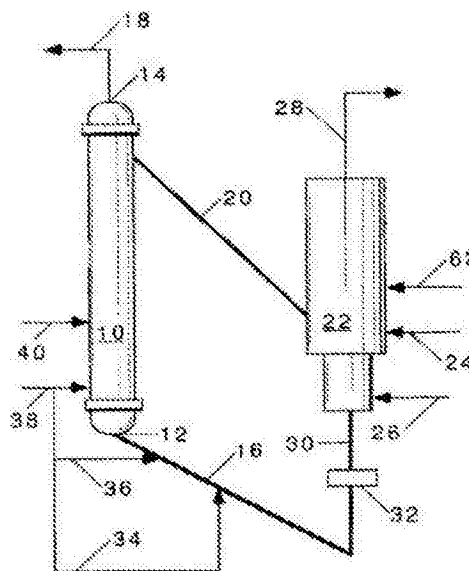
权利要求书1页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

脱氢方法和催化剂

(57)摘要

本发明涉及脱氢方法和催化剂。具体地,本发明公开了用于将烃脱氢的负载型催化剂和方法,所述催化剂包含选自自由锡、锆、铅、铟、镓、铊和它们的化合物组成的组中的第一组分;选自自由元素周期表第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,和包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。所述催化剂当在烃和催化剂之间具有0.5至10秒的平均接触时间的脱氢反应器的并流中使用是特别活性的和有效的。



1. 一种用于将烃脱氢的方法,所述方法包括下列步骤:

(i)使包含至少一种可脱氢的烃的气体流在脱氢提升管反应器中与负载型脱氢催化剂接触,所述可脱氢的烃选自具有2至20个碳的链烷烃、具有8至20个碳的烷基芳香烃和它们的混合物,所述负载型脱氢催化剂包含:选自铟、镓和它们的化合物的第一组分;选自由元素周期表的第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分;0.0至2.0重量百分比的碱金属或碱土金属或其化合物;和包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体,所述载体具有140至250m<sup>2</sup>/g的表面积,并且其中所述催化剂在所述脱氢提升管反应器内具有0.5至40秒的平均停留时间,以及5至100的基于重量比重量的催化剂与烃的比率;

(ii)将所述烃和催化剂从所述脱氢反应器输送到分离装置;和

(iii)将所述催化剂从所述分离装置输送到再生器,在所述再生器中,所述催化剂与含氧气体和补充燃料接触。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述催化剂包含:

i)0.25至5.0重量百分比的镓或其化合物;

ii)0.0005至0.05重量百分比的铂或其化合物;

iii)0.0至2.0重量百分比的钾或其化合物。

3. 根据权利要求2的方法,其中在所述催化剂中镓对铂的原子比是0.1至1000。

4. 权利要求1的方法,其中所述催化剂仅由下列各项组成:

i)选自铟、镓和它们的化合物的第一组分;

ii)选自由元素周期表的第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,

iii)0.0至2重量百分比的碱金属或碱土金属或其化合物,和

iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

5. 权利要求1的方法,其中所述催化剂仅由下列各项组成:

i)0.25至5.0重量百分比的镓或其化合物;

ii)0.0005至0.05重量百分比的铂或其化合物;

iii)0.0至2.0重量百分比的钾或其化合物;和

iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

6. 权利要求1的方法,其中所述脱氢反应器内的温度是500至800摄氏度并且压力是3.7至64.7psia(0.26至4.55kg/cm<sup>2</sup>)。

7. 权利要求1的方法,其中所述链烷烃选自乙烷、丙烷、异丙烷和丁烷;并且所述烷基芳香烃选自乙苯、丙苯和甲基·乙基苯。

8. 一种用于制造苯乙烯的集成方法,所述集成方法包括:将乙烷和乙苯的混合物用负载型脱氢催化剂在反应温度并且以并流通过脱氢提升管反应器的方式脱氢,其中所述脱氢提升管反应器内的平均催化剂停留时间是0.5至40秒;所述脱氢提升管反应器中的温度是500至800摄氏度,并且所述脱氢提升管反应器中的压力是5.0至50psia(0.35至3.5kg/cm<sup>2</sup>),其特征在于,所述负载型脱氢催化剂仅由下列各项组成:

i)0.25至5.0重量百分比的镓或其化合物;

ii)0.0005至0.05重量百分比的铂或其化合物;

iii)0.0至2.0重量百分比的钾或其化合物;和

iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体,所述载体具有140至250m<sup>2</sup>/g的表面积。

## 脱氢方法和催化剂

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2010年3月4日, PCT国际申请号为PCT/US2010/026188、中国国家申请号为201080012534.6的发明名称为《脱氢方法和催化剂》的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明一般涉及脱氢方法和催化剂。

### 背景技术

[0003] 本发明一般涉及某些新的负载型催化剂, 所述负载型催化剂用于将链烷烃催化脱氢成烯烃, 和/或将低级烷基芳香烃脱氢成乙烯基芳香烃。在数个优选实施方案中, 本发明分别地涉及将低级烷烃例如乙烷、异丙烷、丙烷和丁烷脱氢成它们相应的烯烃, 例如乙烯、丙烯和丁烯; 和/或涉及将低级烷基芳香烃化合物例如乙苯、丙苯和甲基·乙基苯脱氢成它们相应的乙烯基芳香(即“链烯基-芳香”)烃化合物, 例如苯乙烯、枯烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。本发明还包括用于制造烯烃和乙烯基芳香烃的集成方法, 所述集成方法包括烷基化和脱氢步骤。

[0004] 相关技术描述

[0005] 在W02005/077867(US-A-2008/0194891)中, 公开了利用“提升管”反应器用于烃的脱氢的方法。这种反应器是从烃精炼工业修改的并且在催化剂和原料之间提供非常短的接触时间。所述方法适合用于将单一的脂肪族烃或烷基芳香烃脱氢, 特别是将乙苯脱氢, 以制备相应的不饱和衍生物, 特别是苯乙烯, 或用于一种方法以从烃的混合物制备多种产物, 诸如从乙烷和乙苯的混合物同时制备乙烯和苯乙烯的方法。所述方法还可以通过如下作用于生产苯乙烯的集成方法的一部分: 将苯和再循环的乙烯进料到烷基化反应器产生乙苯、将烷基化流出物与乙烷混合并将混合物进料到容纳有能够同时将乙烷和乙苯脱氢的催化剂的脱氢反应器, 并且然后分离得到的产物以产生苯乙烯和乙烯的流, 其中将乙烯再循环到烷基化反应器。

[0006] 有利地, 上述方法使其中反应物和催化剂在处于反应温度时相互接触的时期最小化, 从而对于所需产物产生非常高的选择性。尽管由上述方法带来进展, 在保持上述方法的高选择性的同时提高产品转化率还是长期期望的而直到现在也使未达到的目标。

[0007] 用于上述方法中的适合的催化剂包括W0 2002/096844(US 6,031,143、EP 0 905 112)中公开的那些, 其基于负载在氧化铝上的镓和铂, 所述氧化铝处于 $\delta$ 或 $\theta$ 相, 或处于 $\delta$ 加 $\theta$ 相、或 $\theta$ 加 $\alpha$ 相、或 $\delta$ 加 $\theta$ 加 $\alpha$ 相的混合物形式, 用二氧化硅改性, 并且具有优选小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 表面积。更具体而言, 上述催化剂包含:

[0008] i) 0.1至34重量百分比, 优选0.2至3.8重量百分比的氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ );

[0009] ii) 按重量计百万分之1至200份(ppm), 优选100至150ppm的铂;

[0010] iii) 0.05至5重量百分比, 优选0.1至1重量百分比的碱金属和/或碱土金属诸如钾;

[0011] iv) 0.08至3重量百分比的二氧化硅;

[0012] v)余量是处于上述 $\delta$ 或 $\theta$ 相和任选 $\alpha$ 相的氧化铝。类似的镓和铂基的催化剂描述在WO 2003/053567中,其还包括锰;US 2004/02242945中,其还包括锌,和EP-B1-0,637,578中。WO 93/12879公开了用于将轻质烷属烃脱氢的负载型催化剂,其包含结合到具有式 $Mg_xAl_{2-x}O_{3-x}$ 的铝酸镁尖晶石中的Ga和Pt,其中x是约0.1至1.1的数。这种铝酸盐尖晶石优先由氧化铝制备,所述氧化铝通过煅烧形成 $\gamma$ 氧化铝。其它基于金属铝酸盐尖晶石的脱氢催化剂公开在美国专利4,902,849、4,152,365和3,692,701中。

[0013] 除上述WO 2005/077867之外,在脱氢反应中利用提升管反应器的方法还包括WO 02/096844,其使用以并流或“均流(equicurrent)”方式运转的分流式“提升管型”脱氢反应器,其中由气相反应物将催化剂气动地向上携带通过脱氢反应器。这样一种反应器的空速(GHSV)大于 $500h^{-1}$ 。用烷烃诸如乙烷将催化剂引入到反应器中,而在大量烷烃已经脱氢并且催化剂温度已经降低以后,将烷基芳香化合物例如乙苯在沿着提升管的适合高度引入。

[0014] 采用常规反应器从试剂的混合物生产不饱和烃的集成方法还公开在WO 2003/053567、WO 02/096844、和EP 1 255 719(US 2003/0028059),以及其它参考文献中。

## 发明内容

[0015] 根据本发明,目前提供一种新的用于烃脱氢的负载型催化剂,所述负载型催化剂包含:

[0016] i)选自由锡、锆、铅、铟、镓、铊和它们的化合物组成的组中的第一组分;

[0017] ii)选自由元素周期表的第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,

[0018] iii)0.0至2百分比的碱金属或碱土金属或其化合物,和

[0019] iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

[0020] 在一个优选实施方案中,上述催化剂包括

[0021] i)0.25至5.0百分比,优选0.3至3.0百分比的第一组分,优选镓,或它的化合物;

[0022] ii)0.0005至0.05百分比,优选0.0007至0.04百分比的第二组分,优选铂,或它的化合物;

[0023] iii)0.0至2.0百分比,优选0.1至1.0百分比的碱金属或碱土金属;和

[0024] iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

[0025] 本领域技术人员应当理解,在上述实施方案中,多种组分的总量构成100百分比。在一个优选实施方案中,本发明催化剂中的氧化铝载体具有大于 $90m^2/g$ ,更优选大于 $100m^2/g$ 的表面积,并且最优选地,所述载体的表面积是115至 $250m^2/g$ 。

[0026] 适合本文中使用的 $\gamma$ 氧化铝载体的制备可以通过任何已知技术实现。一种优选技术涉及:将铝氢氧化物或铝氢氧化物和氧化物的混合物特别是假水铝矿(pseudo-bohemite)或微晶水铝矿加热到约300至800摄氏度的温度历时足以导致晶体结构完全转变成无序尖晶石 $\gamma$ 氧化铝相的时间。高度期望地是,水铝矿是通过喷雾干燥氢氧化铝溶胶制备的小粒度的微球状形态,并且在空气存在下进行加热到500至750摄氏度的温度。该 $\gamma$ 氧化铝相产品的特征在于相对高的表面积,适合用作本文中的载体。

[0027] 另外,本发明提供用于将烃脱氢的改进方法,所述方法包括:使包含至少一种可脱氢的烃的气体流与负载型脱氢催化剂在升高的反应温度接触,所述负载型脱氢催化剂包含:选自由锡、锆、铅、铟、镓、铊和它们的化合物组成的组中的第一组分;和包含元素周期表

第8族金属或其化合物的第二组分,其中所述烃和催化剂并流流过脱氢反应器,在脱氢反应器内烃和催化剂之间的平均接触时间为0.5至10秒,所述方法进一步的特征在于,催化剂载体包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝。上述方法期望采用提升管型反应器以实现方法所需要的非常短的接触时间。优选的催化剂载体包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝,其具有大于 $90\text{m}^2/\text{g}$ ,优选大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,并且更优选 $115$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。高度期望地,上述方法中使用的催化剂是在前公开的负载型脱氢催化剂。

[0028] 本发明的发明人已经发现,根据上述条件和/或采用上述催化剂的脱氢方法的操作有利地容许获得提高的烃试剂转化率,而同时对所需的烯属不饱和反应产物实现相对高的选择性。当采用反应器诸如上述提升管型,包括分流式进料提升管反应器时,可容易地并且经济地获得高度合意的转化产物。另外,与含有其它晶形具体地是 $\delta$ 、 $\theta$ 或 $\alpha$ 相的氧化铝载体的催化剂相比,制造本发明催化剂的成本显著降低,因为在本发明催化剂的制造过程中不采用在大于 $800$ 摄氏度的温度的煅烧。

[0029] 通常,本发明包括:使烃的气体流与在前公开的脱氢催化剂在反应温度接触相对短的“接触时间”。在一个优选实施方案中,将低级烷烃例如乙烷、丙烷和丁烷分别脱氢成它们相应的烯烃,例如乙烯、丙烯和丁烯;和/或将低级烷基芳香烃化合物例如乙苯、丙苯和甲基·乙基苯分别脱氢成它们相应的乙烯基芳香烃化合物,例如苯乙烯、枯烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0030] 在另一个实施方案中,将上述脱氢方法与烷基化步骤结合,作为集成方法的一部分。也描述了许多另外的实施方案。

## 附图说明

[0031] 图1显示本发明一个实施方案的示意性方块流程图,其中在单一烃进料位置采用提升管反应器,其可以用于:1)仅链烷烃(例如乙烷)进料,2)仅烷基芳香烃(例如乙苯)进料,或3)混合进料(例如乙烷和乙苯),包括催化剂再生。

[0032] 图2显示本发明另一个实施方案的示意性方块流程图,其中采用具有多个进料位置构造的提升管反应器,所述多个进料位置构造即分流式乙苯和乙烷进料构造,包括催化剂再生。

[0033] 图3显示本发明另一个实施方案的示意性方块流程图,其包括串联构造的具有催化剂再生的多个提升管反应器。

[0034] 图4显示本发明另一个实施方案的示意性方块流程图,其包括并联构造的具有催化剂再生的多个提升管反应器。

[0035] 图5显示类似于图4的本发明另一个实施方案的示意性方块流程图,但是另外包括催化剂再循环构造。

## 具体实施方式

[0036] 如本文中使用的术语“脂肪族化合物”指的是烃化合物,所述烃化合物的一部分能够脱氢以产生脂肪族不饱和化合物。术语“取代的脂肪族化合物”指的是含有一个或多个非脂肪族烃取代基和/或一个或多个非烃取代基的脂肪族烃化合物,条件是所述一个或多个取代基不阻止化合物的一些残留脂肪族部分的脱氢。本文中对于元素周期表的全部援引应

当指的是元素周期表,由CRC出版公司出版并拥有版权,2007年。同样,对于一个或多个族的任何援引应当是利用为族编号的IUPAC体系在该元素周期表中反映的一个或多个族。为了美国专利实践的目的,由此将本文中援引的任何专利、专利申请或出版物的内容通过援引将其内容全部加入本文,特别是对于它的方法、合成技术和本领域常识的公开。

[0037] 如果在本文中出现的术语“包括”和它的派生词不意欲排除任何另外组分、步骤或程序的存在,不论其是否公开在本文中。为了避免任何疑问,本文中通过使用术语“包括”所要求的全部组成可以包括任何另外的添加剂、助剂或化合物,除非相反说明。相反,术语“基本由.....组成”,如果出现在本文中,则除了对于可操作性不是必要的那些以外,从任何随后列举的范围排除任何其它组分、步骤或程序。如果使用,术语“由.....组成”,则排除未具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。术语“或”,除非另外说明,指的是单独地以及以任何组合所列出的成员。本文中的份,包括百万分之份(ppm),和百分比是基于重量的。本文中的表面积是由本领域技术人员已知的BET法确定的。

[0038] 本发明涉及下列至少一项并且优选两项的脱氢:1)将一种或多种链烷烃化合物,优选具有2至6个碳原子但是更优选小于5个碳原子的低级链烷如乙烷、丙烷、异丙烷和丁烷分别脱氢成相应的烯烃,即,乙烯、丙烯和丁烯,和2)将烷基芳香烃化合物,优选低级烷基芳香烃化合物,诸如例如乙苯、丙苯、异丙苯或甲基·乙基苯脱氢成相应的乙烯基芳香烃化合物(即“烯基芳香族化合物”),即,苯乙烯、枯烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯。描述了本发明的数个实施方案,包括:低级烷和烷基芳香族化合物的同时的和单独的脱氢两者。本发明可用于分别从乙苯和乙烷制备苯乙烯和乙烯。同样地,可以分别从丙苯和丙烷制备枯烯和丙烯。

[0039] 在本发明中使用的优选催化剂是非常活性的并且能够在理想的反应温度下在小于数秒内将链烷烃和烷基芳香烃脱氢。高度期望地,第一组分(锡、锆、铅、铟、镓、铈或它们的化合物)对于第8族金属(Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd或Pt)的原子比处于0.1至1000,优选1至500,并且最优选1至200的范围内。碱金属或碱土金属化合物在得到的催化剂中以提供0.0至2.0百分比,优选0.1至1.0百分比的量的金属,优选碱金属,最优选K存在。本领域技术人员应当理解,除上述第一和第二组分、碱金属或碱土金属和载体以外,其它组分基本上或完全不存在。在一个优选实施方案中,没有可检测出量的任何非叙述组分,特别是锰或锌。

[0040] 所述催化剂可以原样使用或用惰性材料稀释,所述惰性材料例如高耐熔点氧化物和其它陶瓷,诸如金属或准金属碳化物、氧化物或氮化物。实例包括具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下的表面积 of 碳化硅和氧化铝。惰性添加剂可以以总催化剂的0和50百分比之间,优选5至25百分比的惰性产物浓度使用。

[0041] 适合本文使用的催化剂制备细节类似于在W02005/077867(US-A-2008/0194891)、W0 2002/096844、(US 6,031,143,EP 0 905 112)、美国专利号6,031,143和EP-B1-0,637,578中使用的那些。典型地,制备上述脱氢催化剂的方法包括:将催化金属的前体例如催化金属的可溶性盐溶液分散到预成形的载体上。适合的可溶性盐具体包括第一组分的硝酸盐,特别是硝酸镓,和第8族金属的络合物,诸如四胺铂。更具体而言,上述分散方法可以包括:用含有第一和第二组分特别是镓和铂的前体以及任何其它组分的一种或多种溶液浸渍所述载体,接着干燥和煅烧。一种备选方法包括:离子吸附,接着是吸附溶液的液体部分的分离,干燥,和活化所得到的固体。作为另一个备选方案,可以用所需金属的挥发性物种处理所述载体。在添加的碱金属或碱土金属的情况下,可以将这些化合物或它们的前体添加

到所述载体,之后分散最初的催化金属或化合物,任选地,接着煅烧所得到的固体。技术人员应当理解,上述指定组分的每一种的实际物种,在它们用作催化剂的条件下,可以以化合物诸如氧化物的形式存在,并且金属或其它组分可以处于不同于本文中最初采用或指定的氧化态中。在它的最终活性形态中,据认为,优选的第一组分,镓,处于氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )的形式。碱金属或碱土金属,如果存在,同样被认为处于氧化物的形式。

[0042] 通过在前公开的技术制备载体,诸如用铝氧化物和任选的硅酸盐将可溶性铝盐特别是铝氢氧化物或其混合物脱水,接着在空气存在下加热到300至800摄氏度的温度高达24小时的时期。另外的化合物可以任选存在于制剂中,以便改善载体的一种或多种物理性质诸如增加耐磨性或降低表面酸度。为此目的的一种优选添加剂是二氧化硅。当在载体中采用二氧化硅时,优选通过与在前制备的氧化铝物理配合而将它结合到成品载体中。二氧化硅结合的优选水平是0.0至5.0百分比,更优选0.0至2.0百分比。在一个高度优选的实施方案中,通过将水合氧化铝溶胶喷雾干燥以形成适合地具有5至500微米平均粒度的粒子而制备微球状假水铝矿。然后将该产物加热到高达800摄氏度的温度高达约8小时的时间。所述干燥可以在多种温度在多个步骤中实现以防止表面积损失。例如,可以将所述粒子在350摄氏度空气干燥2小时,接着在500至800摄氏度,优选550至700摄氏度的温度加热高达4小时。如本领域中熟知,将假水铝矿加热到小于或等于800度导致 $\gamma$ 氧化铝的形成,基本上不形成低表面积的 $\delta$ 、 $\theta$ 或 $\alpha$ 结晶相,参见,George J. Antos等编辑的,《催化石脑油重整科学和技术 (Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology)》,Marcel Dekker公司,第82页,和M. Hill等,《材料化学 (Chemistry of Materials)》(2007),19(11)2877-2883。高度优选地,本发明中使用的载体中的氧化铝主要包括 $\gamma$ 晶形,更优选它仍然基本上由 $\gamma$ 氧化铝组成,并且高度期望地是,它由 $\gamma$ 氧化铝组成或基本上完全由 $\gamma$ 氧化铝组成。

[0043] 如所提到的,供本发明使用的催化剂是非常活性的并且能够在相对短的反应时间例如在大约数秒内完成脱氢反应。本发明的催化剂和工艺条件的使用可以导致以大于99.0百分比,优选大于99.5百分比的选择性和至少60百分比,优选至少65百分比,并且高达70百分比以上的转化率产生脱氢产物。相对短的催化剂接触时间的使用也减少方法所需的催化剂量,与现有技术方法相比,导致更低的催化剂存量和操作成本。最终,因为催化剂载体包括具有高表面积的 $\gamma$ 氧化铝,避免了在高温(大于800摄氏度)下煅烧氧化铝以改变晶体结构的方法,因此进一步简化催化剂制备并且降低催化剂制备的成本。

[0044] 在相对短的接触时间下进行本发明中的脱氢反应以便防止不合需要的副反应和产物降解。如本文所用的术语“平均接触时间”或“接触时间”旨在指的是其中摩尔平均的气体烃分子在处于反应温度时与催化剂接触的时间,无论反应物是否转变为所需产物。术语“反应温度”旨在指的是发生显著量的化学反应的温度,无论这种反应是否是反应物成它们相应的烯烃和乙烯基芳族产物的所需脱氢。以另一种方式描述,反应温度是烃不再是稳定的温度。术语“显著量”旨在指的是对于所述方法具有经济影响的可检测出的量。在本发明的大多数实施方案中,反应温度大于500摄氏度并且优选大于550摄氏度。平均接触时间需要充分地长,以将可接受量的烃反应物脱氢,但是不要过长以不产生不可接受量的副产物。虽然所需的接触时间涉及具体的反应物、催化剂和反应温度,但是在本发明的优选实施方案中,脱氢反应器内的接触时间小于60秒,优选0.5至10秒,更优选1至8秒,并且还更优选1至4秒。

[0045] 由于本催化剂的活性属性,催化剂在脱氢反应器内的平均停留时间优选小于60秒,更优选0.5至40秒,更优选1.0至20.0秒,并且还更优选5.0至15.0秒。

[0046] 在脱氢反应器中以这些短的催化剂停留时间和平均接触时间,可以通过热的新鲜或再生的催化剂以主要部分供给的反应混合物的温度优选是500至800摄氏度。关于低级烷烃,反应混合物优选是600至750摄氏度,并且关于烷基芳香族化合物,反应混合物是550至700摄氏度,但是更优选570至660摄氏度。通常,反应器中的最高温度将在其开始处(下端)发现,并且随着反应进行以及催化剂和反应混合物在反应器中上升或提升,温度向在反应器上端的出口处将降低。

[0047] 脱氢反应器的可适用操作压力相当宽,即3.7至64.7psia(0.3-4.5Kg/cm<sup>2</sup>)。在一些应用中,反应进行时的压力升高高于大气压,典型地为14.7至64.7psia(1.0-4.5Kg/cm<sup>2</sup>),并且优选14.7至44.7psia(1.0-3.1Kg/cm<sup>2</sup>)。然而,在本发明的数个优选实施方案中,脱氢反应器的操作压力可以低于大气压,即3.7至14.7psia(0.3-1.0Kg/cm<sup>2</sup>),更优选6.0至14.7psia(0.4-1.0Kg/cm<sup>2</sup>)。

[0048] 已经发现本发明方法的气时空速(GHSV)是1,000至150,000标准立方米/小时的烃进料/立方米在堆密度的催化剂的范围内。表观气速为5.0至80.0ft/sec(1.5-24.4m/sec),优选15.0至70.0ft/sec(4.6-21.3m/sec)。催化剂通量优选是10.0至1201bs/ft<sup>2</sup>-sec(48.8-586Kg/m<sup>2</sup>-sec),其中基于重量比重量的催化剂对进料之比为5至100。优选通过载液将催化剂气动地移动通过反应体系,所述载液优选是惰性稀释剂流体或是处于气体形态的反应物之一。备选地,可以没有稀释剂的情况下将催化剂在亚大气压下输送通过反应器。惰性稀释剂载气的实例是氮气、挥发性烃例如甲烷、和其它不干扰反应的载体、水蒸汽、二氧化碳、氩气等。可用作本发明方法中反应物的链烷烃化合物也是优选的载液并且,最优选地是乙烷、丙烷和丁烷。优选地,在本发明中不使用水蒸汽。需要的载气量仅是将催化剂粒子保持在流化态并且将催化剂从再生器输送到反应器所必需的量。优选地,采用的载气量可以在0至0.2kg气体/kg催化剂的范围内。可以在沿着连接再生器与提升管反应器下端的新鲜或再生的催化剂输送管线的多个位置制成载气特别是反应物进料物料载气的注入位置。载气将随着产物气体或通过再生器的排放流离开反应器。在载气也是反应物的情况下,相当大部分的载气可以反应并且随着产物气流从反应器离开。

[0049] 本发明所需要的短接触时间可以经由许多已知反应器设计实现,所述已知反应器设计包括快速流化、提升管和下降管反应器。适合的提升管反应器公开在W02005/077867(US-A-2008/0194891中。在流化床催化裂化(FCC)方法中将某些石油级分转化成汽油中普遍采用另外的提升管反应器设计。参见,例如美国专利号3,888,762,其描述了为10秒接触时间设计的短时稀相提升管反应器,并且其还包括催化剂再生和循环。还参见:美国专利公布号2004/0082824;W0 2001/85872和W0 2004/029178。用于本文中使用的优选反应器是提升管反应器(riser reactors)或分流式提升管反应器(split riser reactors)。

[0050] 在本发明的一个优选实施方案中,将烷基芳香烃化合物和/或链烷烃化合物引入到反应器下端,并且与由载气气动移动的热的的新鲜或再生的催化剂接触。当一种或多种烃化合物与催化剂一起在圆柱状反应器中提升时,脱氢反应发生并且在提升管的顶部或上端,将乙烷基芳香烃化合物和/或低级烯烃与催化剂分开。考虑到采用的温度、压力和流量,提升管反应器可以由FCC或石油化学品加工中使用的常规材料构成并且方便是足以容纳所



述反应的烃物料的使用合金的钢容器,并且可以是耐火材料衬里的。提升管反应器的尺寸取决于加工设备的工艺设计,包括计划的容量或通过量、气时空速(GHSV)、温度、压力、催化剂效率和以所需选择性转化成产物的进料的单位比例(unit ratio)。

[0051] 借助于离心撞击式气液分离器诸如旋风分离器便利地实现气体烃和催化剂的分离,但是所述分离可以通过用于固体-气体分离的任何常规手段进行,包括过滤和液体悬浮。重要的是,一旦催化剂和烃离开脱氢反应器,就使催化剂和烃之间的平均接触时间最小化。这优选通过两种手段的至少一种实现;催化剂与烃的物理分离,和将催化剂和/或烃冷却到低于存在的烃的反应温度的温度。在分离装置中催化剂和烃在反应温度的平均接触时间典型地小于60秒,优选小于10秒,并且更优选小于5秒,并且还更优选小于3秒。分离装置可以是常规固体-气体撞击式分离器,诸如FCC应用中通常使用的旋风分离器。优选的旋风分离器包括两阶段的或“连接的”设计,其包括正压力和负压力设计两者。另外的实例提供在美国专利号4,502,947;4,985,136和5,248,411中。一旦分离,就将催化剂或者再循环到脱氢反应器或者输送到再生器。

[0052] 除分离催化剂和烃以外,分离装置还可以包括热交换器和/或淬灭设备,用于输送流体以将催化剂和/或烃冷却到低于反应温度的温度。可以经由常规淬灭设计输送这种流体,所述常规淬灭设计包括用于输送淬灭流体例如液体苯乙烯、水等的加压喷嘴。这种淬灭技术可以从斯通-韦伯斯特公司(Stone & Webster)和英国石油阿莫科公司(BP Amoco)获得。

[0053] 通过整个脱氢反应器和分离装置催化剂和烃之间在处于反应温度时的平均接触时间优选小于60秒,更优选小于20秒,并且还更优选小于10秒,并且甚至更优选小于7秒。

[0054] 一旦分离,将气体烃进一步分离,即芳香族化合物和非芳香族化合物,这可以是集成方法的一部分,如美国专利号6,031,143;WO 02/096844;和US 2003/0028059中所描述的。然后,任选将用过的催化剂送到汽提塔,并且然后或者送到再生器或再循环回路,其后将催化剂返回到脱氢反应器。在再生期间,使催化剂与再生流体接触,所述再生流体通常是含氧气体并且任选是燃料源诸如甲烷或天然气,其中将残留的烃、焦炭、重残渣和焦油从催化剂中除去,并将得到的再生催化剂循环回到脱氢反应器。可以将一部分用过的催化剂循环回到脱氢反应器而不经再循环回路再生。再循环的用过的催化剂可以与再生催化剂结合,作为控制脱氢反应器内的温度和催化剂活性的手段。可以基于来自脱氢反应器的输出的反馈,优化再循环的和再生的催化剂的组合。用于控制该组合的手段实例描述在WO 03/083014中。在美国专利号3,888,762和US-A-2003/0196933中提供了再生和再循环构造两者的实例。

[0055] 在附图中图解了本发明的数个优选实施方案。转到图1,将具有下端12和上端14的管形圆柱状提升管反应器10在它的下端12连接到新鲜或再生的催化剂输送管线16并且在它的上端14连接到产物气体出口管线18。在上端14由分离装置(未显示)将用过的或去活化的催化剂从产物气体移走,所述分离装置可以是常规的固体-气体撞击式分离器,诸如如上所述的旋风分离器,并且经由用过的催化剂输送管线20将催化剂送到再生器22,所述再生器22是其中借助于空气管线24将燃烧空气吹送到再生器22中的反应容器。可以经由燃料管线62添加补充燃料以提供反应热和必要的显热,包括提升管反应器10中液体进料情况下的汽化热。借助于排放气体管线28从再生器22移走来自烃在催化剂上的氧化的燃烧产物。在

送到用于处置或另外的热回收之前,可以将排放气体用没有显示的常规设备过滤以移走催化剂细粉和粉尘。作为燃烧和烃移走的结果,将催化剂再生并加热到足以将烃进料物料脱氢的温度并且借助于再生催化剂出口管线30从再生器22移走。借助于氮气注入管线26和32和载气注入管线34、36和38,通过注入稀释剂或载气例如氮气保持流态化,以便将催化剂引入到提升管反应器10的下端12,在此它接触经由烃进料管线40引入的乙烷。

[0056] 虽然已经对于乙烷脱氢描述了图1,但是应当理解,本发明连同图1的实施方案一起也可应用于其它烃的脱氢,包括低级烷烃诸如丙烷和丁烷,和低级烷基芳香族化合物,诸如乙苯、丙苯和甲基·乙基苯。

[0057] 在操作中,图1中显示的实施方案通过将来自再生器22的在600至800摄氏度的温度的再生的催化剂通过再生催化剂出口管线30进料到新鲜或再生的催化剂输送管线16中而进行,其中借助于将通过氮气注入管线26和32进料的惰性气体诸如氮气,和经由载气注入管线34、36和38的可以是惰性的载气(再次,诸如氮气)或反应物气体诸如链烷烃,诸如例如低级烷烃,优选乙烷、丙烷或丁烷流化,将所述催化剂保持在Geldart A固体微粒物料的流体状态。将该催化剂和载气混合物引入到提升管反应器10的下端12并且接触通过烃进料管线40引入的液体或气体形式的烃进料,所述烃进料优选为气体形式。催化剂和烃进料,例如低级烷烃,诸如乙烷、丙烷或丁烷,或烷基芳香烃化合物,或低级烷烃和烷基芳香烃化合物两者的混合物,接触催化剂并且在提升管反应器10中随着催化剂、进料(其此时已经转化成气体)和载气提升。当催化剂-进料-载气混合物在反应器中提升时,脱氢反应发生并且将进料转化成低级烯烃和/或乙烷基芳香化合物,这取决于进料物料。当含有气体和催化剂的反应混合物到达提升管反应器10的上端14时,将催化剂和气体反应混合物由固体-气体分离装置分离,诸如可以优选是旋风气体-固体分离器的撞击式分离装置,这是常规的并且未显示,但是这对于FCC工业领域内技术人员是众所周知的。将分离的产物气体送到回收和纯化,并且通过用过的或去活化的催化剂输送管线20传送催化剂用于再生和再加热。当将用过的或去活化的催化剂引入到再生器22中时,它接触通过空气管线24引入的加热的燃烧空气和通过燃料管线62引入的补充燃料,以便将残留在催化剂表面上的烃物料烧去并经由排放气体管线28离开再生器。燃烧过程也用作第二用途而且将加热催化剂以便催化剂可以作为提升管反应器10中的传热剂或介质起作用。当在该实施方案中使用时,烃进料40可以是链烷烃诸如低级烷烃,烷基芳香烃化合物,或两者的混合物。

[0058] 图2图解另一个优选的非限制性实施方案,它是使用类似于关于图1所描述的提升管反应器10构造的对于本发明方法的变体。在该实施方案中,通过乙烷进料管线44将链烷烃(例如乙烷)在或邻近下端12处进料到提升管反应器10并且在提升管反应器10中的更高位置例如在乙苯进料管线42处进料低级烷基芳香烃化合物(例如乙苯)。因而,由图2的方法图解的反应类型是作为集成方法的一部分的“分流式进料”提升管反应器方法,其产生苯乙烯和副产物诸如乙烯,可以将所述副产物诸如乙烯返回到烷基化步骤与另外的苯反应以产生更多乙苯。

[0059] 图3图解本发明的又一个优选的非限制性实施方案。在该实施方案中,图解了“双提升管”反应器构造,其中提升管反应器10和48是串联连接的。如图3中所示,提升管反应器10具有下端12和上端14。连接到下端12的是新鲜或再生的催化剂管线16并且通过经由管线34和36注入载气将催化剂保持在流化态。将烃进料物料诸如乙烷通过烃进料管线40引入到

提升管反应器10的下端12。在方法的这个阶段,构造非常类似于图1的构造;然而,将来自图3中提升管反应器10的产物气体通过产物气体出口管线18进料到分离和回收部分(未显示),副产物(side product)气体管线46从所述产物气体出口管线18通向烷基芳香烃化合物进料管线,诸如乙苯进料管线42。备选地,两种副产物气体管线46,其除副产物和载气外还主要携带提升管反应器10中产生的低级烯烃,可以单独进料到具有下端50和上端52的第二提升管反应器中,诸如在48。同样进入第二提升管反应器48的下端50的是部分去活化催化剂管线54,其从提升管反应器10的上端14通向第二提升管反应器48的下端50。载气管线38可用于将流化的载气在沿着部分去活化催化剂管线54的一个或多个位置引入到部分去活化的催化剂管线54中。当乙烯和乙苯在第二提升管反应器48与催化剂和载气一起提升时,催化剂处于比最初引入到提升管反应器10的下端12时更低的温度。比提升管反应器10中相对更低的温度容许烷基芳香烃化合物的满意的反应速率,并且防止过度反应成不希望的副产物,因而减少脱氢反应的收率、转化率和选择性。将第二提升管反应器48的上端52连接到第二产物气体出口管线56并且可以将乙基芳香烃化合物诸如产物气体中含有的粗苯乙烯单体通到产物气体分离和回收部分中,这是常规的并且在本文中不进一步描述或确认。在从第二提升管反应器48离开之前,反应混合物必须与去活化催化剂分离,并且这是在不显示的固体-气体分离装置诸如旋风分离器中进行的。将分离的和去活化的催化剂通过用过的或去活化的催化剂输送管线20进料回到再生器22,在该实施方案中其从第二提升管反应器48的上端52通向如上描述的再生催化剂的再生器22。在操作中,所述方法非常类似于关于图1和2中图解的方法所描述的,不同之处在于,将来自提升管反应器10的上端14的产物气体分流并将一部分引入到第二提升管反应器48的下端50中。也将乙苯以及部分去活化的催化剂一起经由部分去活化催化剂管线54引入到第二提升管反应器48的下端50中,并且乙苯的脱氢在第二提升管反应器48中在比提升管反应器10中稍微更温和的条件下进行。在第二提升管反应器48的上端52,将产物气体与催化剂在固体气体分离器装置诸如旋风分离器(其是常规的并且未显示)中的分离,并且产物气体经由第二产物气体出口管线56离开,并将催化剂经由用过的或去活化的催化剂输送管线20送回到再生器22用于再生和再加热。

[0060] 在图4中所示的本发明的一个更进一步优选的实施方案中,反应器/再生器构造类似于图3的那些,不同之处在于,第二提升管反应器48具有它自身的催化剂进料和移走输送管线,即第二新鲜或再生的催化剂输送管线58和第二用过的或去活化的催化剂输送管线60,其将活性催化剂进料到第二提升管反应器48并且从它移走催化剂并将去活化的或用过的催化剂送回到再生器22。虽然显示为利用共同再生器22,但是应当理解,每个反应器可以包括单独的再生器。

[0061] 在操作中并且如图4中所示,来自再生器22的催化剂是通过再生催化剂出口管线30分别经由新鲜或再生的催化剂输送管线16或第二新鲜或再生的催化剂输送管线58通向提升管反应器10或第二提升管反应器48的。进料到提升管反应器10的是经由烃进料管线40的乙烷并且进料到第二提升管反应器48的是经由乙苯进料管线42的乙苯。通过与提升管反应器中的催化剂接触,乙烷和乙苯分别转化成乙烯和苯乙烯单体,并且将粗气体产物在气体-固体分离器诸如旋风分离器(未显示)中与催化剂分离并送到产物气体分离和回收操作(未显示)以产生用于再循环的乙烯而分别制造另外的乙苯和苯乙烯单体。以类似方式并且

使用丙烷或丁烷代替乙烷进料,本发明的方法将进料分别脱氢成丙烯或丁烯;或使用异丙苯或甲基·乙基苯作为进料物料,本发明的方法将使所述进料分别脱氢成枯烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0062] 图5图解类似于图4中所示的本发明的又一个实施方案,但是外加催化剂再循环回路,其包括催化剂输送管线64、载气注入器管线66和流动阀门68。将用过的催化剂在脱氢反应器48的上端52经由分离装置(未显示)从产物气体移走并且经由催化剂输送管线64再循环回到反应器48的底端50。通过利用模块66中的注入管线而注入载气例如氮气而保持用过的催化剂的流态化。除提供载气以外,还可以引入含氧气体以便将催化剂部分再活化,在该情况下,模块66将包括用于烃残余物的反应和去除的室。催化剂通过再循环回路的流动是通过一个或多个阀门例如68控制的,可以根据预定性能标准远程控制所述阀门,所述预定性能标准包括反应器48温度、催化剂活性或其它参数。再循环的催化剂可以与再生的催化剂合并,之后引入在反应器48底部中,或可以经由单独的入口位置(未显示)引入。

[0063] 本领域技术人员可以预见一个或多个反应器、再生器和再循环回路的另外构造。例如,本领域技术人员将理解,可以安置多个反应器以进料到具有共享的或单独的催化剂再生器和多个再循环回路的共同的分离装置。本发明旨在仅受后附权利要求的法律范围所限制。本发明不优选包括氧化性脱氢,即氧合脱氢(oxodehydrogenation)。事实上,氧合物(oxygenates)可以使催化剂中毒;然而,氧气可以在再生过程期间用于再生或再活化催化剂。而且,本发明优选不使用常规苯乙烯生产方法中通常使用的水蒸汽。

[0064] 本发明的另一个优选实施方案利用在前描述的脱氢方法作为制造烯烃和乙烯基芳香族化合物的集成方法的一部分。更具体而言,在前描述的脱氢(以及再生和/或再循环方法)可用于代替在WO 2005/077867(US-A-2008/0194891)、美国专利号6,031,143;WO 02/096844;或US-A-2003/0028059中描述的脱氢方案。在这样一种集成方法中,链烷烃诸如低级烷烃例如乙烷和苯是主要原料。将乙烯优选“再循环的”乙烯和苯进料到使用常规催化剂诸如氯化铝或沸石的常规烷基化反应器。变化包括稀释的乙烯和催化蒸馏路线的使用,其中液相烷基化和产物分离同时发生。具体实例包括可以从ABB鲁玛斯(ABB Lummus)/UOP获得的“EBOne方法”、可以从埃克森美孚(ExxonMobil)/Badger获得的“EB Max方法”和可以从ABB鲁玛斯全球公司和化学研究和特许公司(Chemical Research and Licensing)之间的合伙企业CDTECH获得的类似烷基化工艺。

[0065] 将烷基化支流回收并任选进行分离,即从非芳香族化合物与芳香族化合物的分离,氢的移除,及其它纯化步骤。使用本方法适合地将烷基芳香族化合物例如乙苯,和链烷烃例如乙烷同时脱氢。将脱氢的气体产物回收并分离,例如将芳香族化合物与非芳香族化合物分离,其中将的乙烯基芳香族化合物例如苯乙烯回收,将烯烃例如乙烯(和可能的链烷烃,例如乙烷)再循环到烷基化反应器,并且将烷基芳香族化合物再循环到脱氢反应器。

[0066] 特此,根据下列优选实施方案更详细地公开本发明。

[0067] 1.一种用于将烃脱氢的方法,所述方法包括:使包含至少一种可脱氢的烃的气体流与负载型脱氢催化剂在升高的反应温度接触,所述脱氢催化剂包含选自由锡、锆、铅、铟、镓、铊和它们的化合物组成的组中的第一组分;和选自由元素周期表的第8族的金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,其中烃和催化剂并流通过脱氢反应器,在脱氢反应器内的烃和催化剂之间具有0.5至10秒的平均接触时间,所述方法进一步的特征在于,催化剂载

体包括呈  $\gamma$  晶形的氧化铝,所述氧化铝优选具有至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选 $115$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0068] 2.实施方案1的方法,其中催化剂在脱氢反应器内具有 $0.5$ 至 $40$ 秒的平均停留时间。

[0069] 3.实施方案2的方法,其中将所述烃和催化剂从所述脱氢反应器输送到分离装置,其中在所述分离装置中所述烃和催化剂之间在处于反应温度时的平均接触时间小于 $10$ 秒。

[0070] 4.实施方案3的方法,其中烃、催化剂和得到的产物之间在处于反应温度时的总平均接触时间小于 $20$ 秒。

[0071] 5.实施方案1的方法,其中所述烃选自:具有 $2$ 至 $20$ 个碳的链烷烃、具有 $8$ 至 $20$ 个碳的烷基芳香烃和它们的混合物。

[0072] 6.实施方案5的方法,其中所述链烷烃选自:乙烷、丙烷、异丙烷和丁烷;并且所述烷基芳香烃选自:乙苯、丙苯和甲基·乙基苯。

[0073] 7.实施方案1的方法,其中脱氢反应器是提升管反应器。

[0074] 8.实施方案1的方法,其中将所述烃在多个入口位置引入到所述脱氢反应器。

[0075] 9.实施方案8的方法,其中将链烷烃和烷基芳香烃都引入到相同的脱氢反应器,其中所述链烷烃是在与烷基芳香烃相比相对较低的入口位置引入的,并且在所述反应器中在高度上高于所述入口位置的位置移走产物。

[0076] 10.实施方案1的方法,其中在所述脱氢反应器内的温度是 $500$ 至 $800$ 摄氏度并且压力是 $3.7$ 至 $64.7\text{psia}$ ( $0.26$ 至 $4.55\text{kg}/\text{cm}^2$ )。

[0077] 11.实施方案10的方法,其中压力是 $5.0$ 至 $14.7\text{psia}$ ( $0.35$ 至 $1.03\text{kg}/\text{cm}^2$ )。

[0078] 12.实施方案10的方法,其中所述温度是 $570$ 至 $750$ 摄氏度。

[0079] 13.实施方案3的方法,其中将来自分离装置的催化剂输送到催化剂再生器,在此将所述催化剂再生并返回到脱氢反应器,或输送到再循环回路,在此在不再生情况下将催化剂从分离装置再循环回到脱氢反应器。

[0080] 14.实施方案13的方法,其中将来自再循环回路和再生器的催化剂合并,并再引入到脱氢反应器。

[0081] 15.实施方案1的方法,其中所述催化剂包含:

[0082] i)选自由锡、锆、铅、铟、镓、铊和它们的化合物组成的组中的第一组分;

[0083] ii)选自由元素周期表的第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,

[0084] iii) $0.0$ 至 $2.0$ 百分比的碱金属或碱土金属或其化合物,和

[0085] iv)包含氧化铝或二氧化硅改性的氧化铝的载体,所述氧化铝处于  $\gamma$  晶形。

[0086] 16.实施方案15的方法,其中所述氧化铝或二氧化硅改性的二氧化硅具有 $115$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0087] 17.实施方案1的方法,其中所述氧化铝基本上由呈  $\gamma$  晶形的氧化铝组成。

[0088] 18.一种用于将选自由链烷烃和烷基芳香烃组成的组中的一种或多种烃脱氢的方法,所述方法包括:使包含至少一种所述烃的气体流与负载型脱氢催化剂在升高的反应温度并且以并流通过脱氢反应器的方式接触,其中脱氢反应器内的平均催化剂停留时间是 $0.5$ 至 $40$ 秒;脱氢反应器中的温度是 $500$ 至 $800$ 摄氏度,并且脱氢反应器中的压力是 $5.0$ 至 $50\text{psia}$ ( $0.35$ 至 $3.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ),其特征在于,负载型脱氢催化剂包含选自由锡、锆、铅、铟、镓、

铈和它们的化合物组成的组中的第一组分;选自由元素周期表的第8族的金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,和载体,所述载体包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝,所述氧化铝优选具有至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选 $115$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0089] 19.一种用于制造乙烯基芳香族化合物的集成方法,所述方法包括:将链烷烃和烷基芳香烃用负载型脱氢催化剂在反应温度并且以并流通过脱氢反应器的方式脱氢,其中脱氢反应器内的平均催化剂停留时间是 $0.5$ 至 $40$ 秒;脱氢反应器中的温度是 $500$ 至 $800$ 摄氏度,并且脱氢反应器中的压力是 $5.0$ 至 $50\text{psia}$ ( $0.35$ 至 $3.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ),其特征在于,负载型脱氢催化剂包含:选自由锡、锆、铅、铟、镓、铈和它们的化合物组成的组中的第一组分;选自由元素周期表的第8族的金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,和载体,所述载体包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝,所述氧化铝优选具有至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选 $115$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0090] 20.根据实施方案21的方法,其中链烷烃和烷基芳香烃的脱氢是在相同脱氢反应器中同时进行的。

[0091] 21.一种在烃的脱氢中使用的负载型催化剂,所述催化剂包含:

[0092] i)选自由锡、锆、铅、铟、镓、铈和它们的化合物组成的组中的第一组分;

[0093] ii)选自由元素周期表的第8族金属和它们的化合物组成的组中的第二组分,

[0094] ii)  $0.0$ 至 $2.0$ 百分比的碱金属或碱土金属或其化合物,和

[0095] iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

[0096] 22.根据实施方案21的催化剂,所述催化剂包含

[0097] i)  $0.25$ 至 $5.0$ 百分比,优选 $0.3$ 至 $3.0$ 百分比的第一组分,优选镓,或它的化合物;

[0098] ii)  $0.0005$ 至 $0.05$ 百分比,优选 $0.0007$ 至 $0.04$ 百分比的第二组分,优选铂,或它的化合物;

[0099] iii)  $0.0$ 至 $2.0$ 百分比,优选 $0.1$ 至 $1.0$ 百分比的碱金属或碱土金属,优选钾;和

[0100] iv)包含呈 $\gamma$ 晶形的氧化铝的载体。

[0101] 23.根据实施方案21的负载型催化剂,其中镓对铂的原子比是 $0.1$ 至 $1000$ 。

[0102] 24.根据实施方案21的负载型催化剂,其中所述载体另外包含二氧化硅。

[0103] 25.根据实施方案21的负载型催化剂,其中所述载体基本上由 $\gamma$ 氧化铝组成。

[0104] 26.根据实施方案24的负载型催化剂,其中所述载体中的氧化铝基本上由 $\gamma$ 氧化铝组成。

#### [0105] 实施例

[0106] 已经描述了本发明,提供下列实施例作为其进一步的说明并且不被解释为限制本发明。

[0107] 使用具有不同表面积的二氧化硅改性的氧化铝样品(含有 $1.5$ 百分比 $\text{SiO}_2$ 的Siralox<sup>TM</sup>氧化铝,可以从SASOL公司获得)制备数个负载型催化剂。载体表面积是使用BET法测量的并且分别具有 $39$ 、 $70$ 、 $94$ 和 $141\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。将载体在 $350$ 摄氏度干燥 $2$ 小时。通过使用载体样品与 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和硝酸四胺铂(II)的水溶液接触直到完全润湿(始润技术),负载钾、镓和铂化合物。然后将样品在 $23$ 摄氏度干燥 $12$ 小时并在 $120$ 摄氏度干燥 $4$ 小时,接着在空气中在 $600$ 摄氏度加热 $4$ 小时。发现最终产物组成是 $1.6$ 百分比的Ga、 $0.25$ 百分比的K和 $200\text{ppm}$ 的Pt。

[0108] 在固定床反应器中进行催化剂评价。将 $0.2\text{g}$ 催化剂和 $0.8\text{g}$ 的SiC的混合物负载到

反应器。使新鲜催化剂经受调节时期,其中顺序进行10个反应/再生循环以建立稳定的催化性能。在所述方法中,将乙烷中15摩尔百分比的乙苯的混合物在585摄氏度脱氢10分钟。乙烷的流量是91sccm并且乙苯的进料量是4.6g/h。在脱氢以后,在氮气下将反应器温度增加至700摄氏度。通过将空气以300cm<sup>3</sup>/分钟的流量引入到反应器中,将催化剂再生在700摄氏度进行15分钟。在催化剂再生以后,在氮气下将反应器冷却至585摄氏度。在10个这样的循环以后,催化剂预备用于测试。

[0109] 在测试期间,将氮气中的乙苯注入到在调节步骤中采用的相同反应器中历时30秒,同时将反应器保持在600摄氏度。进料组合物是氮气中的20摩尔百分比的乙苯,乙苯流量为20.27g/h,从而提供150,000hr<sup>-1</sup>的总气时空速(GHSV)。反应器中的平均催化剂停留时间是12.8秒。在5秒的连续开工期限以后,收集乙苯转化率和选择性数据。然后终止乙苯流并将氮气以300sccm的流量继续15分钟。然后在300sccm的氮气流下将反应器温度升高到700摄氏度历时10分钟。在700摄氏度的温度和300sccm的流量将空气引入到反应器中历时15分钟以后,催化剂再生发生。然后在300sccm的氮气流下将反应器冷却到600摄氏度,之后再引入乙苯。将上述程序重复总共15个脱氢/再生循环。平均转化率和选择性结果包含在表1中。结果表明,根据本发明的催化剂,特别是含有具有大于100m<sup>2</sup>/g并且特别是至少140m<sup>2</sup>/g表面积的载体的催化剂提供最高转化率,高达70百分比,而不损失选择性。

[0110] 表1

[0111]

运转	表面积m <sup>2</sup> /g	转化率百分比	选择性百分比
1	39	30	99.5
2	70	49	99.7
3	94	59	99.3
4	141	70	99.5

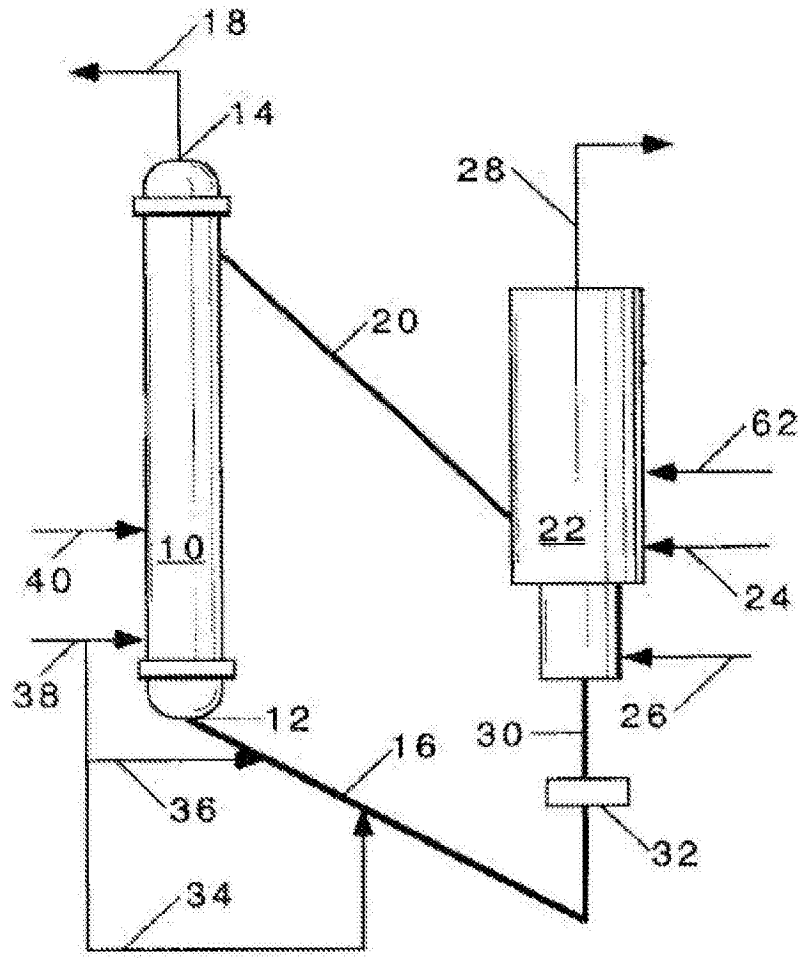


图1



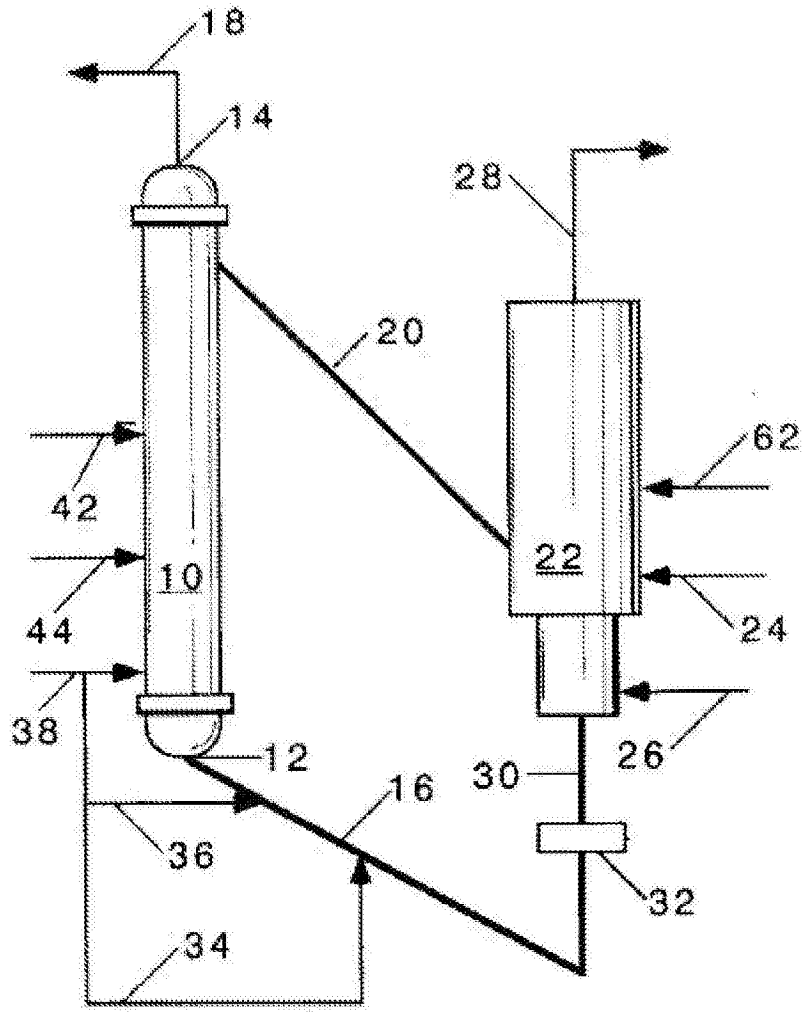


图2

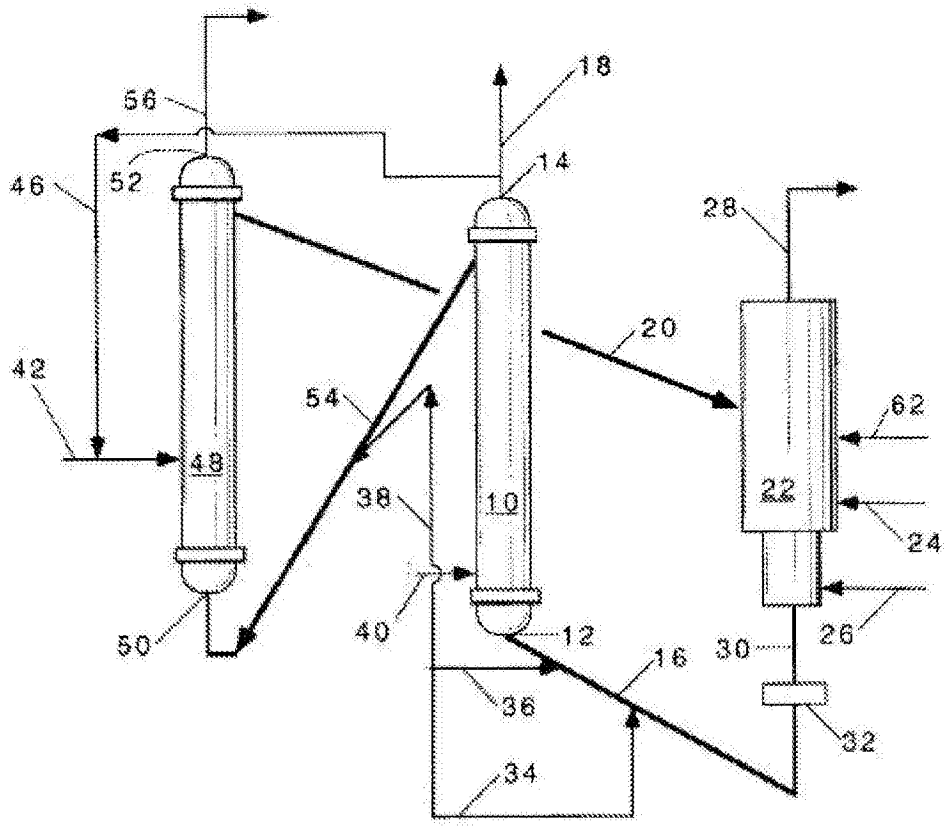


图3

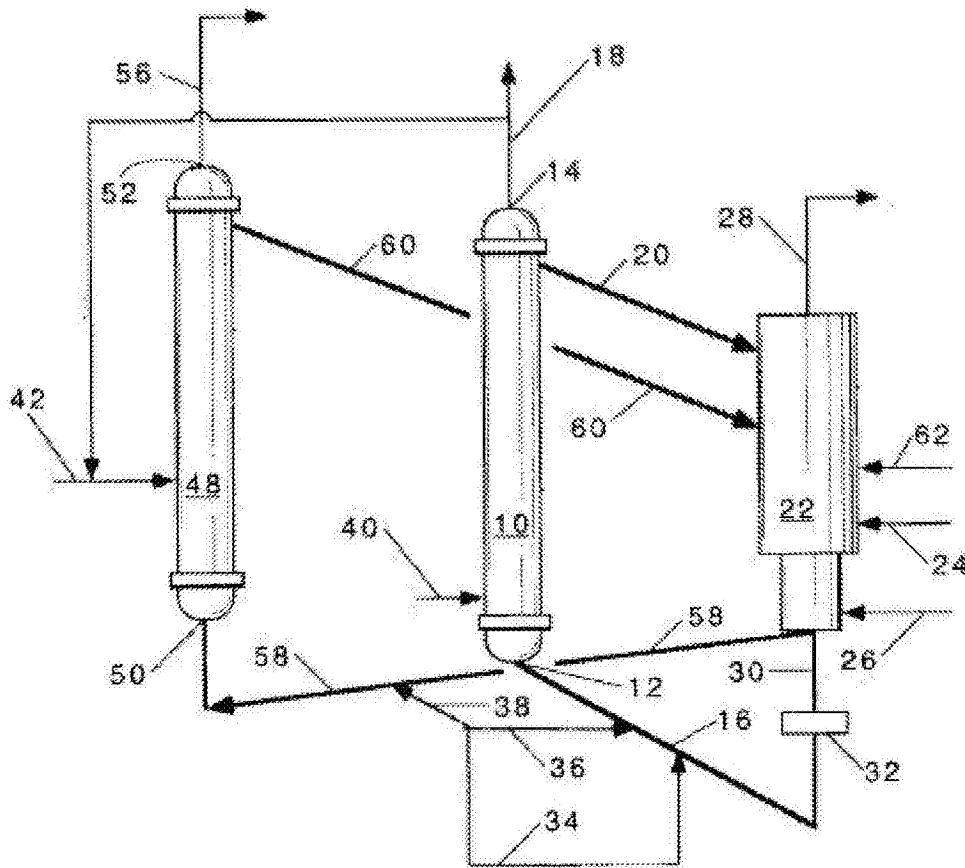


图4

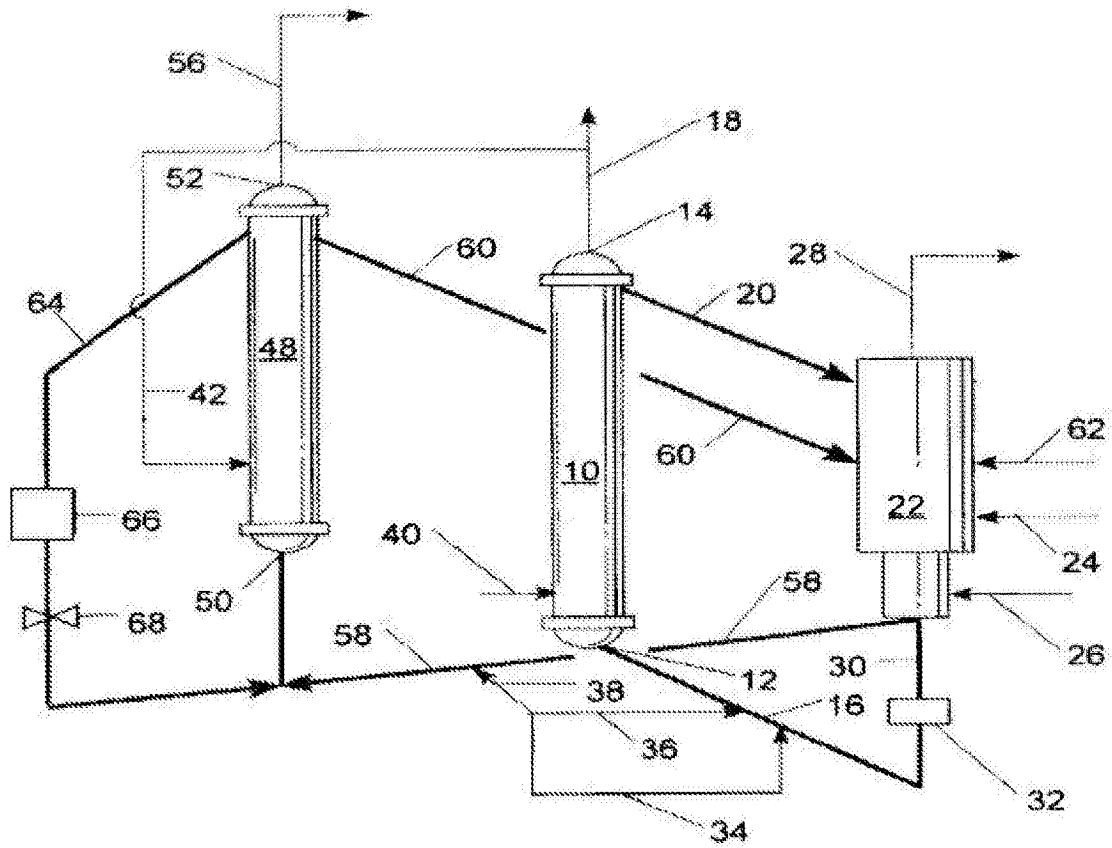


图5