

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200325070

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

**CO₂、CO 对铁系乙苯脱氢制
苯乙烯催化剂活性的影响**

**Effect of CO₂ and CO Treated Iron Based Catalysts on Activity
for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene**

郭海亮

指导教师姓名: 林仁存 副教授

王水菊 教授级高级工程师

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 7 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘 要	I
第一章 绪言	1
1.1 脱氢工艺技术	1
1.1.1 乙苯催化脱氢法	1
1.1.2 乙苯共氧化（哈康）法	2
1.1.3 乙苯氧化脱氢法	2
1.1.4 乙苯催化脱氢-氢选择氧化法	3
1.2 乙苯催化脱氢制苯乙烯催化剂研究进展	3
1.2.1 国外催化剂研究生产概况	3
1.2.2 国内乙苯脱氢催化剂研究进展	5
1.3 苯乙烯生产工艺	5
1.3.1 等温反应器系统	6
1.3.2 绝热反应器系统	6
1.3.3 膜反应器技术	8
1.4 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系催化剂各助剂的作用	9
1.5 乙苯脱氢催化剂中的活性相	10
1.6 研究目的	11
参考文献	13
第二章 实验部分	17
2.1 原料和试剂	17
2.2 仪器设备	17
2.3 催化剂来源	17
2.4 催化剂的活性评价	18
2.4.1 实验装置流程	18
2.4.2 反应条件	19
2.4.3 操作步骤	19
2.4.4 产物组成分析	20

2.5 谱学表征	21
2.5.1 XRD 表征	21
2.5.2 IR 表征	21
2.5.3 XPS 表征	21
第三章 CO₂、CO 对 Cat-A 催化活性的影响	22
3.1 CO₂、CO 对 Cat-A 催化剂活性的影响	22
3.1.1 CO ₂ 、CO 对 Cat-A 前体催化剂活性的影响	22
3.1.2 CO ₂ 、CO 对 Cat-A 工作态催化剂活性的影响	24
3.1.3 CO ₂ 、CO 对 Cat-A 和 Cat-A [#] 催化剂活性的影响	26
3.2 CO、CO₂ 流量对 Cat-A 催化剂活性的影响	28
3.3 结论	30
参考文献	31
第四章 CO₂、CO 对 Cat-A 催化剂活性影响的谱学研究	32
4.1 Cat-A 催化剂的 XRD 研究	32
4.1.1 CO ₂ 、CO 处理 Cat-A 前体催化剂的 XRD 谱图分析	33
4.1.2 CO ₂ 、CO 对工作态 Cat-A 催化剂相变的影响	33
4.1.3 CO ₂ 、CO 流量对催化剂物相的影响	35
4.2 Cat-A 催化剂的 IR 表征	38
4.3 Cat-A 催化剂表面物相的 XPS 表征	39
4.3.1 各种铁化合物的 XPS 结合能标定	39
4.3.2 Cat-A 催化剂和再评价 Cat-A [#] 催化剂的 XPS Fe2p 谱图	41
4.3.3 水蒸气处理工作态 Cat-A 催化剂的 XPS Fe2p 谱图	42
4.3.4 CO ₂ 、CO 处理 Cat-A 工作态催化剂的 XPS Fe 2p 谱图	42
4.4 小结	45
参考文献	46
第五章 Cat-A 和 Cat-B 催化活性差异的探讨	47
5.1 Cat-A 和 Cat-B 乙苯脱氢催化活性对比	47
5.1.1 Cat-A 和 Cat-B 催化活性对比	47

5.1.2	Cat-A [#] 和 Cat-B [#] 催化活性对比	48
5.2	Cat-A 和 Cat-B 催化剂反应前后物相变化	49
5.3	工作态 Cat-A [#] 和 Cat-B [#] 催化剂的 XPS 分析	51
5.3.1	工作态 Cat-A [#] 和 Cat-B [#] 催化剂表面元素的差异	51
5.3.2	Cat-A [#] 和 Cat-B [#] 催化剂表面 XPS 谱图	52
5.4	结论	54
	参考文献	55
	发表论文	56
	致谢	57

厦门大学博硕士论文摘要库

Content

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Technology of dehydrogenation	1
1.1.1 Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene	1
1.1.2 Ethylbenzene oxidation	2
1.1.3 Ethylbenzene oxydehydrogenation	2
1.1.4 Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene-oxidation for selective hydrogenation	3
1.2 Process of catalysts for ethylbenzene dehydrogenation to styrene	3
1.2.1 General production situation of overseas catalyst	3
1.2.2 Study process of national catalysts for ethylbenzene dehydrogenation	5
1.3 Production technology of styrene	5
1.3.1 Reaction system of constant temperature	6
1.3.2 Reaction system of adiabatic temperature	6
1.3.3 Technology of membrane reactor	8
1.4 Promotor function of Fe-K based catalysts	9
1.5 Active phase in ethylbenzene dehydrogenation catalysts	10
1.6 Purpose of the subject	11
References	13
Chapter 2 Experiments	17
2.1 Reagent	17
2.2 Apparatus	17
2.3 Preparation of the catalysts	17
2.4 Activity assay of the catalysts	18
2.4.1 Experiment equipments	18
2.4.2 Reaction conditions	19
2.4.3 Operation steps	19

2.4.4 Composing analysis.....	20
2.5 Characterization of the catalysts	21
2.5.1 XRD characterization	21
2.5.2 IR characterization.....	21
2.5.3 XPS characterization.....	21
Chapter 3 Effect of CO₂ and CO on activity of Cat-A.....	22
3.1 Effect of CO₂、CO on activity of Cat-A	22
3.1.1 Effect of CO ₂ and CO on activity of precursor Cat-A	22
3.1.2 Effect of CO ₂ and CO on activity of functioning Cat-A.....	24
3.1.3 Effect of CO ₂ 、CO on activity of Cat-A and Cat-A [#]	26
3.2 Effect of CO and CO₂ flow rate on activity of Cat-A.....	28
3.3 Conclusion	30
References	31
Chapter 4 Characterization of effect of CO₂ and CO on activity of	
Cat-A.....	32
4.1 XRD characterization of Cat-A.....	32
4.1.1 XRD spectra of fresh Cat-A with CO ₂ and CO treatment .	33
4.1.2 XRD spectra of used Cat-A with CO ₂ and CO treatment ..	33
4.1.3 Effect of CO and CO ₂ flow rate on crystal structure of	
Cat-A	35
4.2 IR characterization of Cat-A	38
4.3 XPS characterization of Cat-A.....	39
4.3.1 XPS Fe 2p spectra of different iron components.....	39
4.3.2 XPS Fe2p spectra of fresh Cat-A and reused Cat-A [#]	41
4.3.3 XPS Fe2p spectra of used Cat-A treated with H ₂ O.....	42
4.3.4 XPS Fe2p spectra of Cat-A treated with CO ₂ and CO	42
4.4 Conclusion	45
References	46

Chapter 5 Study the activity difference Cat-A and Cat-B	47
5.1 The activity comparison of Cat-A and Cat-B	47
5.1.1 The activity comparison of Cat-A and Cat-B ₀	47
5.1.2 The activity comparison of Cat-A [#] and Cat-B [#]	48
5.2 Phrase change of Cat-A and Cat-B before and after reaction	49
5.3 XPS analyse of functioning Cat-A[#]和 Cat-B[#]	51
5.3.1 The element difference between Cat-A [#] and Cat-B [#] surface.....	51
5.3.2 The XPS spectra of Cat-A [#] and Cat-B [#]	52
5.4 Conclusion	54
References	55
Publication	56
Acknowledgement	57

摘要

在常压、反应温度 620°C、液态空速 1.0 h⁻¹、乙苯与水的体积比 1:2 的反应条件下, 考察了脱氢气氛中 CO₂、CO 对乙苯脱氢工业催化剂 Cat-A 和 Cat-B 活性的影响。利用 XRD、IR、XPS 表征手段对催化剂物相和表面价态进行分析, 与催化活性关联, 实验研究结果如下:

1: 反应气氛中 CO₂ 和 CO 能够引起工作态催化剂活性衰退; 随着 CO₂ 和 CO 流量的增加, 乙苯脱氢催化活性逐渐下降, 表明 CO₂、CO 是催化剂的毒性物质。

2: CO₂ 能够破坏工作态催化剂表面上的活性相 KFeO₂ 和活性位 Fe-O-K 键, 随着 CO₂ 含量的增加, 活性相 KFeO₂ 被破坏, 活性位 Fe-O-K 键随之减少, 引起乙苯催化脱氢活性逐渐衰退。CO 能够和催化剂表面物相发生如下反应 $Fe_3O_4(KFeO_2) \xrightarrow{CO} FeO$ 。随着 CO 含量增加, Fe²⁺/Fe³⁺ 比值升高, 其比值升高过程是催化活性衰退过程。CO 比 CO₂ 更具有毒性。

3: Cat-A 催化剂乙苯脱氢催化活性优于 Cat-B 催化剂, 其乙苯转化率和苯乙烯选择性分别高出 Cat-B 约 5 和 2 个百分点。Cat-B 催化剂催化活性达到稳定所需时间比 Cat-A 催化剂约慢 17h, 这是由于两者的主物相不同所致。Cat-B 催化剂的主物相是 MgFe₂O₄, 难以被 H₂ 还原成 Fe₃O₄; 而 Cat-A 主物相为 K₂Fe₂₂O₃₄, 容易被 H₂ 还原成 Fe₃O₄。

4: Cat-B[#] 和 Cat-A[#] 催化活性对比:

在实验室评价装置上, Cat-B[#] 和 Cat-A[#] 催化剂的乙苯转化率分别下降了 25 和 5 个百分点, 这表明, 在苯乙烯装置上一段的 Cat-B 催化剂已无法操作。

Cat-B 催化剂没有添加 Mo 助剂, 而 Cat-A 催化剂有添加 Mo 助剂, 前者钾助剂流失严重。Cat-B[#] 和 Cat-A[#] 表面 Fe²⁺/Fe³⁺ 分别是 0.60 和 0.53, 表明 Cat-B[#] 催化剂表面还原程度大, 催化活性衰退快; 同时 Cat-B 催化剂的 Mg, Ca 元素谱峰强度分别是 Cat-A 催化剂的 1.6 和 3.6 倍, 造成反应物裂解加剧, 脱氢尾气中的 CO₂ 和 CO 含量增加, 导致催化脱氢活性下降。

5: Smart 工艺在两段串联反应器之间添加燃烧室, 清除一段脱氢气中的 H₂ 和 CO, 解决了能耗问题, 但无法清除尾气中的毒质 CO₂, 为避免 CO₂ 中毒二段催化剂, 建议将乙苯脱氢两段反应器串联工艺改为两段反应器并联工艺。

关键词：乙苯脱氢，CO，CO₂，铁系催化剂，XRD、IR、XPS

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Under the reaction conditions: temperature was 620 °C, pressure is atmospheric, space velocity was 0.6 h⁻¹ and Steam/EB ratio (in volume) was 0.5, The effects of both CO and CO₂ in the reaction system on ethylbenzene dehydrogenation activity of Fe-K-based catalysts at 620°C were investigated. The crystal structure and surface state of the catalyst were studied by using X-ray diffraction, IR and XPS methods, and related to the ethylbenzene dehydrogenation activity of the catalysts. The results are shown as follows:

1: The activity of the functioning catalyst decreased after the catalyst was treated by CO₂ and CO. With the increase of the flow rates of both CO₂ and CO, the activities of the catalysts for the ethylbenzene dehydrogenation decreases. This indicated that CO₂ and CO are toxic for catalysts, CO was found to be worse than CO₂ under the same conditions

2: CO₂ destroyed the active phase KFeO₂ and active site of Fe-O-K bond. Along with the flow rate of CO₂ increased, the active phase KFeO₂ was destroyed and the amount of Fe-O-K bond decreased gradually, which resulted in the deactivation of the catalyst. CO could react with surface component: $Fe_3O_4(KFeO_2) \xrightarrow{CO} FeO$. Along with the flow rate of CO increased, the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio increased, leading to the deactivation of the catalyst. CO was found to be more poisonous than CO₂.

3: The Cat-A activity for EB dehydrogenation was measured to be better than Cat-B, the EB conversion and the selectivity to styrene over Cat-A was higher by about 5 and 2 percents than that over Cat-B, respectively. The time required to achieve stable activity for Cat-B needs 17h more than that for Cat-A. This was due to the difference of main phases. The main phase of Cat-B is MgFe₂O₄ that is difficultly reduced to Fe₃O₄ by H₂, while, the main phase of Cat-A is K₂Fe₂₂O₃₄ that is easily reduced to Fe₃O₄ by H₂.

4: Cat-A[#] and Cat-B[#] activity comparison:

The EB conversion for Cat-B[#] and Cat-A[#] decreased 25 and 5 percents in lab installations, which indicated that Cat-B have been unable to operate on in industrial

installations of the first reactor. The loss of potassium for cat-B which contained no Mo additive was found to be more serious than that for cat-A which contained Mo additive. The surface ratios $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ of Cat-B[#] to Cat-A[#] were 0.60 and 0.53, respectively, which showed that the reduction degree of the surface was big for Cat-B[#], suggesting that cat-B deactivated quickly. At the same time, the peak intensities of Mg and Ca element in Cat-B were 1.6 and 3.6 times in comparison with that in Cat-A, implying that the cracking reaction intensified, as a result, the content of CO_2 and CO increased, and the activity decreased finally.

5: In Smart technology, a burning chamber was added between two reactors connected in series. Smart technology can remove H_2 and CO from the reaction atmosphere in the first reactor, at the same time, solves the energy supplement problem, but it can not eliminate the toxic gas CO_2 . In order to avoid CO_2 poisoned the catalyst in second reactor, suggesting that the connection in series of the two reactors was changed to parallel connection of two reactors.

Keywords: Ethylbenzene dehydrogenation, CO, CO_2 , Iron based catalysts, XRD, IR, XPS

第一章 绪论

苯乙烯是重要的基本有机原料，主要用于制造聚苯乙烯树脂（PS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、丁苯橡胶弹性体（SBR）、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚体（SMA）、不饱和聚酯树脂、离子交换树脂、合成树脂涂料以及绝缘体等材料，它们在汽车制造、家用电器、纺织、建材、轻工和玩具等工业部门都有重要的用途。随着合成橡胶、塑料和树脂工业的日益发展，苯乙烯的需求量逐年增加。目前，苯乙烯产量占世界单体产量的第三位^[1]。

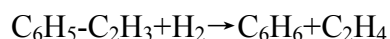
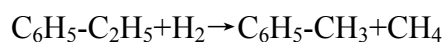
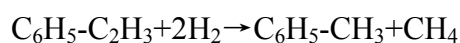
目前，世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯催化脱氢、环氧丙烷苯乙烯联产法、热解汽油抽提蒸馏回收法以及丁二烯合成法等。其中乙苯催化脱氢法是国内外生产苯乙烯的主要方法。目前，世界上 90% 的苯乙烯均采用乙苯脱氢法生产^[2]，其生产工艺主要有乙苯催化脱氢、乙苯共氧化法和乙苯氧化脱氢法。由于后两者工艺复杂，能耗高，一次性投资大，因此现在生产苯乙烯的主导方法是乙苯催化脱氢法。该方法技术关键是寻找高活性和高选择性的优良催化剂，为此人们进行了长达 60 多年的艰苦探索，研制出不同系列的乙苯脱氢催化剂。在开发新催化剂的同时，设计了低阻力降的新型反应器，加强了能量的综合利用，使乙苯催化脱氢制苯乙烯生产的单耗和能耗下降到更低的水平。

近年来，人们对乙苯催化脱氢催化剂的研发从未停断过，铁系催化剂仍然是乙苯催化脱氢制苯乙烯普遍采用的催化剂。

1.1 脱氢工艺技术

1.1.1 乙苯催化脱氢法

乙苯催化脱氢法最早是由 DOW 化学公司和德国 BASF 公司开发，迄今仍是苯乙烯的主要生产方法。

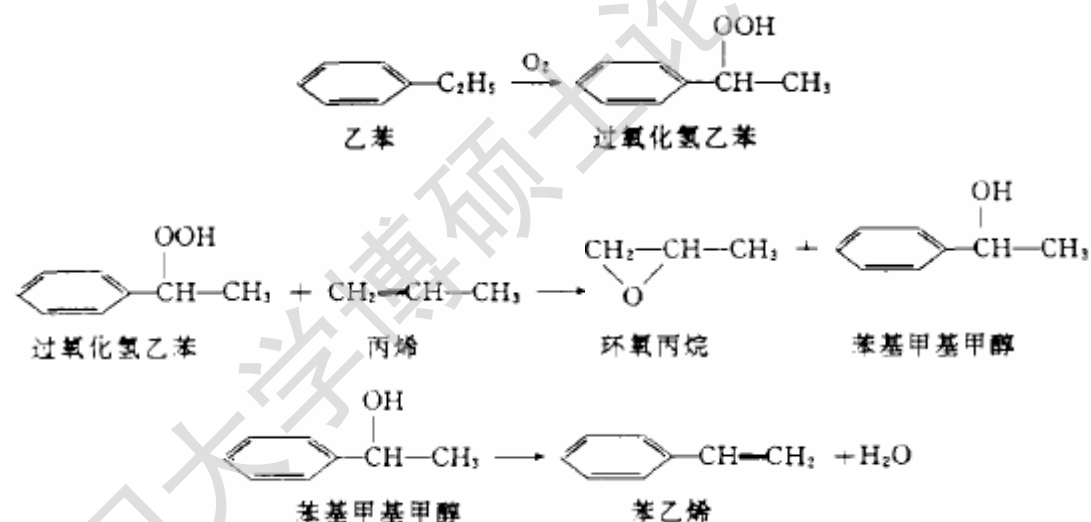


从动力学分析，主反应是分子数增大反应，降低体系压力对平衡有利，因而目前大多数采用负压脱氢装置。从热力学分析，主反应为强吸热反应，提高反应温度对平衡有利，但反应温度过高很容易导致乙苯和苯乙烯裂解而生成苯、甲苯、CO、CO₂ 等副产物，且能耗甚大，经济上不合理。因此，要从动力学和热力学综合考虑，选择合适工艺和催化剂。

关于副产物苯和甲苯的生成众说不一。多数文献^[3-6]表明：苯和甲苯的主要生成途径是不相同的，他们认为甲苯主要由串联反应苯乙烯加氢裂解生成，而苯主要由平行反应产生。

1.1.2 乙苯共氧化（哈康）法^[7]

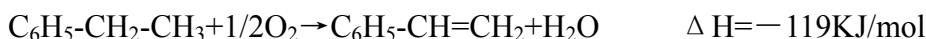
乙苯共氧化法为乙苯与丙烯共氧化，同时得到苯乙烯和环氧丙烷两种产品。该法主要由下列三步反应组成：



共氧化联产法是一种已工业化的苯乙烯生产方法，已在西班牙、日本、美国、荷兰等国建厂。世界上采用该方法生产苯乙烯已超过 100 万吨/年，占世界苯乙烯总产量的 10% 以上。此法同时联产两种有价值的有机产品，能耗低。近年对乙苯共氧化工艺作了不少技术改进，采用此法的工厂有逐年增多的趋势。因此，共氧化联产法是一种可与乙苯催化脱氢法相抗衡的苯乙烯工业生产方法。

1.1.3 乙苯氧化脱氢法

乙苯氧化脱氢的主反应为：



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库