

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19220051301775

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**CeO<sub>2</sub> 基乙苯催化脱氢制  
苯乙烯催化剂的研究**

**Study on Ceria-based Catalyst for Dehydrogenation  
of Ethylbenzene to Styrene**

韩 伟

指导教师姓名: 林仁存 副教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

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

# **Study on Ceria-based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene**



**A Thesis**

**Submitted to the Graduate School of Xiamen University**

**for the Degree of**

**Master of Engineering**

**By**

**Han Wei**

**Directed by Associate Professor: Lin Ren-cun**

**Department of Chemical and Biochemical Engineering,**

**Xiamen University Xiamen, Fujian, P.R.China**

**July 2008**

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要 .....	I
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 乙苯脱氢制苯乙烯研究现状及其特点 .....	1
1.2.1 乙苯催化脱氢反应器及工艺 .....	2
1.2.2 乙苯脱氢催化剂的发展趋势 .....	3
1.2.3 乙苯脱氢铁系催化剂的活性相观点 .....	4
1.3 稀土元素 Ce 的结构及其催化作用 .....	5
1.3.1 Ce 的化合物及其结构特点 .....	5
1.3.2 Ce 的催化作用 .....	6
1.4 研究目的 .....	8
参考文献 .....	9
<b>第二章 实验部分 .....</b>	<b>13</b>
2.1 实验试剂及来源 .....	13
2.2 实验仪器 .....	13
2.3 催化剂制备 .....	14
2.4 催化剂的活性评价装置 .....	14
2.5 催化剂谱学表征 .....	16
2.5.1 XRD 测试 .....	16
2.5.2 XPS 测试 .....	16
<b>第三章 CeO<sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性及其谱学表征 .....</b>	<b>17</b>
3.1 CeO <sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性 .....	17
3.1.1 反应时间对 CeO <sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性的影响 .....	17
3.1.2 反应时间对 CeO <sub>2</sub> 催化剂副产物的影响 .....	18
3.2 CeO <sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图 .....	19
3.3 CeO <sub>2</sub> 催化剂的 XPS Ce 3d 谱图及其拟合谱峰 .....	20
3.4 小结 .....	24

参考文献 .....	25
<b>第四章 CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂乙苯脱氢活性和谱学表征 .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂的乙苯脱氢活性 .....</b>	<b>26</b>
4.1.1 反应时间对 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂的活性影响 .....	26
4.1.2 反应时间对 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂苯乙烯收率的影响 .....	27
4.1.3 反应时间 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂的副产物的影响 .....	29
<b>4.2 CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂的 XRD 表征 .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3 CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂的 XPS 分析 .....</b>	<b>31</b>
<b>4.4 CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂活性相的探讨 .....</b>	<b>34</b>
4.4.1 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂 XPS O 1s 谱图分析 .....	34
4.4.2 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂表面物相结构的探讨 .....	35
4.4.3 CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O 催化剂表面 Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> 比值对催化活性的影响 .....	36
<b>4.5 小结 .....</b>	<b>38</b>
参考文献 .....	39
<b>第五章 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性和谱学表征 .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性 .....</b>	<b>40</b>
<b>5.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 表征 .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 分析 .....</b>	<b>44</b>
5.3.1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> 催化剂的 XPS Ce 3d 谱图 .....	44
5.3.2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> 催化剂的 XPS O 1s 谱图 .....	48
5.3.3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> 催化剂的 XPS Fe 2p 谱图 .....	51
<b>5.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 表面物相和价态变化与乙苯转化率的关系 .....</b>	<b>55</b>
5.4.1 CeO <sub>2</sub> 对 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> 催化剂物相和转化率的影响 .....	55
5.4.2 催化剂表面 Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 、Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> 比值与转化率的关联 .....	56
<b>5.5 小结 .....</b>	<b>57</b>
参考文献 .....	58
<b>硕士期间发表论文 .....</b>	<b>59</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>60</b>



**Content**

<b>Abstract</b> .....	I
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Foreword</b> .....	1
<b>1.2 Research background at present and catalyst characteristics of ethylbenzene dehydrogenation to styrene</b> .....	1
1.2.1 Reaction equipment and technology of ethylbenzene dehydrogenation.....	2
1.2.2 The development of ethylbenzene dehydrogenation catalyst.....	3
1.2.3 The view on active phase of iron-based catalyst.....	4
<b>1.3 The structural and catalytic role of cerium additive</b> .....	5
1.3.1 Cerium compounds and its structural features.....	5
1.3.2 The catalysis of cerium compounds.....	6
<b>1.4 Research purpose</b> .....	8
<b>Reference</b> .....	9
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	13
<b>2.1 Reagents and gas source</b> .....	13
<b>2.2 Experimental equipment</b> .....	13
<b>2.3 Preparation of catalyst</b> .....	14
<b>2.4 Evaluation of devices</b> .....	14
<b>2.5 Spectroscopic Characterization of catalyst</b> .....	16
2.5.1 XRD measurement.....	16
2.5.2 XPS measurement.....	16
<b>Chapter 3 The activity of CeO<sub>2</sub> catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene and spectroscopic characterization</b> .....	17
<b>3.1 The activity of CeO<sub>2</sub> catalyst</b> .....	17
3.1.1 The effect of reaction time on activity of CeO <sub>2</sub> catalyst.....	17
3.1.2 The effect of reaction time on the formation of by-products by CeO <sub>2</sub> catalyst.....	18
<b>3.2 XRD characterization of CeO<sub>2</sub> catalyst</b> .....	19
<b>3.3 XPS Ce3d fitting spectra of CeO<sub>2</sub> catalyst and its fitting results</b> .....	20
<b>3.4 Conclusion</b> .....	24

Reference .....	25
<b>Chapter 4 Activity of CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene and spectroscopic characterization .....</b>	<b>26</b>
4.1 The activity of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	26
4.1.1 Effect of reaction time on activity of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	26
4.1.2 Effect of reaction time on styrene yield by CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	27
4.1.3 Effect of reaction time on by-products by CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	29
4.2 XRD characterizatioan of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst .....	30
4.3 XPS analysis of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	31
4.4 The acive phase of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	34
4.4.1 The XPS O 1s spectra of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	34
4.4.2 The surface structure study of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst .....	35
4.4.3 Effect of Ce <sup>3+</sup> / Ce <sup>4+</sup> ratio on activity of CeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O catalyst.....	36
4.5 Conclusion .....	38
Reference.....	39
<b>Chapter 5 The activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene and spectroscopic characterization .....</b>	<b>40</b>
5.1 The activity of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst .....	40
5.2 XRD characterization of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst .....	42
5.3 XPS analysis of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst .....	44
5.3.1 XPS Ce 3d spectra of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst .....	44
5.3.2 XPS O 1s spectra of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst .....	48
5.3.3 XPS Fe 2p spectra of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst.....	51
5.4 Effect of surface phase and valence on conversion of ethylbenzene .....	55
5.4.1 Effect of CeO <sub>2</sub> content on catalyst phase and conversion .....	55
5.4.2 Effect of Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> and Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> ratio on conversion .....	56
5.5 Conclusion .....	58
Reference .....	58
<b>Publications.....</b>	<b>59</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>60</b>

## 摘要

在常压、反应温度 620 °C、液态空速 1.0 h<sup>-1</sup>、乙苯与水的体积比 1:2 的反应条件下, 考察了 CeO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 以及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的乙苯脱氢活性, 利用 XRD、XPS 以及 Ar<sup>+</sup>溅射技术对催化剂物相和表面价态进行分析, 其结果与催化活性关联, 研究结果如下:

1: CeO<sub>2</sub> 本身具有优良的乙苯脱氢活性, 其苯乙烯收率稳定在 38.5% 左右。添加钾助剂后, 脱氢反应进行 10h, CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂的苯乙烯收率从 39.4% 升高至 51.0%, 随后催化活性逐渐下降, 脱氢反应 50h, 苯乙烯收率是 42.3%。钾助剂含量的增加对苯乙烯收率影响甚小。

在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂组分中, CeO<sub>2</sub> 含量从 0% 增加到 8%, 乙苯转化率随之逐渐增加; 当 CeO<sub>2</sub> 含量在 8% 时, 乙苯转化率达到最大值 20.4%; 当 CeO<sub>2</sub> 含量大于 8% 时, 乙苯转化率逐渐下降。

2: 研究表明, CeO<sub>2</sub> 是一种 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 共存的混合价态氧化物。在乙苯脱氢条件下, CeO<sub>2</sub> 催化剂表面存在如下动态平衡:  $CeO_2 \xrightleftharpoons[H_2O]{H_2, CO} CeO_{2-x} (0 < x < 0.3)$ , CeO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2-x</sub> 存在于同一晶体中, CaF<sub>2</sub> 型晶体结构并没有发生改变。实验表明, 苯乙烯稳定收率与表面 CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>2-x</sub> 物相稳定密切相关, 乙苯催化脱氢的活性相可能是 CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>2-x</sub>。CeO<sub>2</sub> 催化剂表面 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 比值下降, 其副产物 (苯和甲苯) 含量随之减少, 乙苯脱氢选择性随之提高。

3: 在高温作用下, CeO<sub>2</sub> 和 KOH 相互作用形成 Ce-O-K 键。CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂表面 Ce<sup>3+</sup> 相对含量减少, 乙苯脱氢副产物 (苯+甲苯) 含量随之减少, 苯乙烯选择性相应提高, Ce<sup>3+</sup> 是乙苯脱氢副产物 (苯和甲苯) 的活性中心。乙苯脱氢反应条件下, CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 催化剂表面物相拟似如下动态平衡:

$Ce-O-K \xrightleftharpoons[KOH]{H_2O} CeO_{2-x} \xrightleftharpoons[H_2, CO]{H_2O} CeO_2 (0 < x < 0.3)$ 。表面 Ce-O-K 键的水解, 促进催化活性的上升; 当 Ce-O-K 键趋向完全水解, 催化活性随之逐渐下降。催化活性稳定时, 催化剂表面物相趋向如下平衡  $CeO_2 \xrightleftharpoons[H_2O]{H_2, CO} CeO_{2-x} (0 < x < 0.3)$ 。

4: 在乙苯脱氢反应过程中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的物相变化过程如下:  $Fe_2O_3 \xrightleftharpoons[CeO_2]{H_2, CO} Fe_3O_4 \xrightleftharpoons[CeO_2]{H_2, CO} FeO$ 。催化剂表面 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被还原到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 甚至 FeO, 催化活性随之衰退; 由于 CeO<sub>2</sub> 是强氧化剂, 抑制 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的深度还原; 随着 CeO<sub>2</sub>

含量的增加，催化剂表面  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值随之减少，乙苯脱氢活性衰退时间也随之延缓。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值从 0.60 减少到 0.54、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  从 0.155 减少到 0.140，乙苯转化率随之上升； $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  比值分别为 0.54 和 0.140 时，乙苯转化率达到最佳值； $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值从 0.54 减少到 0.49、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  从 0.140 减少到 0.120，乙苯转化率随之下降。

**关键词：**  $\text{CeO}_2$ ， 催化剂， XPS， XRD

## Abstract

In this paper, the activities of CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for ethylbenzene dehydrogenation were measured under the reaction conditions of 620°C, atmospheric pressure, the space velocity of 0.6 h<sup>-1</sup> and the Steam/EB ratio (in volume) of 0.5. The crystal structure and surface state of the active components of the catalysts were investigated by using X-ray diffraction, XPS methods and Ar<sup>+</sup> sputtering technology, and then related to the catalyst activity. The results are shown as follows:

1: CeO<sub>2</sub> exhibits good activity for the dehydrogenation of ethylbenzene, the yield of styrene was measured to be about 38.5%. For CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O catalyst with potassium additive, after 10h reaction, the styrene yield increased from 39.4% to 51.0%, then decreased with increasing the reaction time further, finally decreased to 42.0% after 50h reaction. The effect of the content of potassium in the catalyst on the styrene yield was found to be very small.

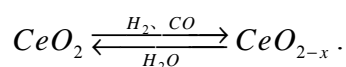
With the CeO<sub>2</sub> content in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst increased from 0% to 8%, the ethylbenzene conversion increased; when the CeO<sub>2</sub> content was 8%, the conversion of ethylbenzene reached the maximum 20.4%; when CeO<sub>2</sub> content was more than 8%, the conversion decreased gradually.

2: It was found that the Cerium species in the CeO<sub>2</sub> catalyst exists in mixed valence states, which contained Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup>. Under the conditions of ethylbenzene dehydrogenation, the dynamic equilibrium  $CeO_2 \xrightleftharpoons[H_2O]{H_2, CO} CeO_{2-x} (0 < x < 0.3)$  existed on the surface of the CeO<sub>2</sub> catalyst. CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2-x</sub> coexisted in the same crystallite and both took the same CaF<sub>2</sub>-type crystal structure. The experiment indicated that the stable yield of styrene was closely related to the stable composition of CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>2-x</sub> on the catalyst surface, and therefore the active phase can be presumed to be CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>2-x</sub> for catalytic dehydrogenation of ethylbenzene. Furthermore, it was found that the byproducts (B and T) decreased and the selectivity to ST increased with the decrease of the Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio on CeO<sub>2</sub> catalyst surface.

3: Under the condition of high temperature, CeO<sub>2</sub> and KOH interacted with each other to form Ce-O-K species. With the decrease of Ce<sup>3+</sup> content on the surface of

CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O catalyst, by-products (benzene+toluene) reduced, styrene selectivity increased accordingly. Ce<sup>3+</sup> may be the active center for the reaction which led to the production of by-products (benzene+toluene). Under the conditions of ethylbenzene dehydrogenation, the dynamic equilibrium  $Ce-O-K \xrightleftharpoons[H_2,CO]{H_2O} CeO_{2-x} \xrightleftharpoons[H_2,CO]{H_2O} CeO_2$  (0<x<0.3)

could occur on the surface of CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O catalyst. The hydrolysis of surface Ce-O-K species make the catalyst activity increase; after the Ce-O-K species trends to complete hydrolysis, the catalyst activity decreased; when the catalyst activity was stable, the surface of the catalyst mainly occur following dynamic equilibrium:



4: During the process of ethylbenzene dehydrogenation, the phase transition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst are shown as followings:  $Fe_2O_3 \xrightleftharpoons[H_2,CO]{H_2O} Fe_3O_4 \xrightleftharpoons[H_2,CO]{H_2O} FeO$ . Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> even FeO, then the catalyst activity decreased. Because CeO<sub>2</sub> is a strong oxidant, it inhibits the deep reduction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. With the increase of CeO<sub>2</sub> content, the surface Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> mole ratio decreased, the reaction time, for which the catalyst activity reached stable, also delayed. During the surface Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio decreased from 0.60 to 0.54 and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio decreased from 0.140 to 0.54, respectively, the conversion of ethylbenzene increased; when the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio was 0.54 and 0.140, respectively, the conversion of ethylbenzene was found to be optimum; during Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio decreased from 0.54 to 0.49 and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio decreased from 0.140 to 0.120, respectively, the conversion of ethylbenzene decreased gradually.

**Key Word:** Ceria, Catalyst, XPS, XRD

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

苯乙烯是一种无色、透明、易燃、略带毒性和有芳香味的有机液体，它不溶于水，易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。苯乙烯分子上的乙烯基化学性质活泼，容易发生加成和聚合反应，是一种重要的基本有机化工原料。随着世界各国化学工业的发展，苯乙烯的消费量将不断增加。预计到 2010 年，世界苯乙烯的消费量将以年均约 4.2% 的速度增长，届时总消费量将达到 3003.0 万吨<sup>[1]</sup>。苯乙烯主要通过乙苯催化脱氢制备，生产苯乙烯的关键技术是催化剂。由于全球范围内的生产资料价格不断上涨，为了满足日益增长的苯乙烯市场，在扩大产能的同时，需要寻求高转化率和高选择性的乙苯脱氢制苯乙烯催化剂。

### 1.2 乙苯脱氢制苯乙烯研究现状及其特点

1937 年美国 Dow 化学公司和德国 BASF 同时实现了乙苯脱氢制取苯乙烯的工业化生产<sup>[2]</sup>。经过近 70 年的发展，目前，世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯脱氢法、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<sup>[3]</sup>。其中乙苯催化脱氢法是目前国内外生产苯乙烯的主要方法，其生产能力约占世界苯乙烯总生产能力的 90%<sup>[4]</sup>。乙苯催化脱氢体系中涉及的反应如图 1 所示<sup>[3,5]</sup>。

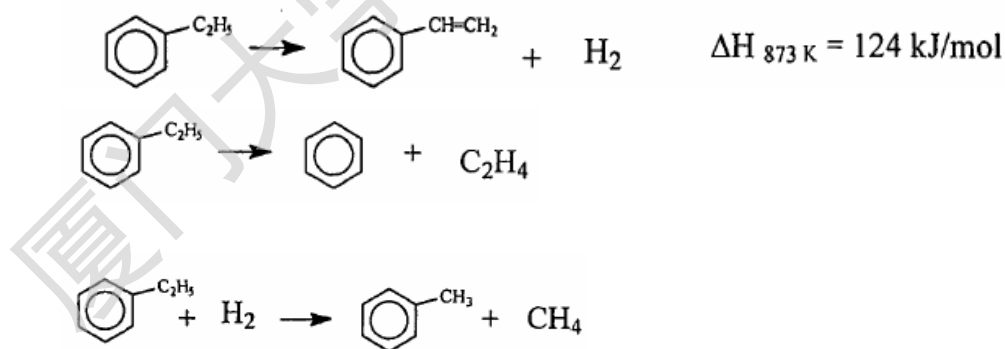


图 1 乙苯催化脱氢主要反应式

其中主产物为苯乙烯，主要副产物是苯和甲苯。除此之外，乙苯催化脱氢过程中发生的化学过程还有：苯乙烯深度裂解，水蒸气清除积碳以及乙苯水蒸气重整等。

### 1.2.1 乙苯催化脱氢反应器及工艺

乙苯催化脱氢最早由美国 DOW 公司和德国 BASF 公司开发。相应地，两种不同的乙苯脱氢反应器一直同时发展，即美国 DOW 化学公司开发的单、多段及径向绝热反应器和德国 B A S F 公司开发的等温管式反应器<sup>[6]</sup>。近几年来还出现了处于研究阶段的膜反应器。由于等温反应器结构复杂，制造费用高，故大规模的生产装置都采用绝热型反应器。

乙苯脱氢传统工艺有 Monsanto、Lummus/UOP 和 Fina/Badger 法<sup>[7,8]</sup>，这些工艺方法的主要差异存是反应器类型及其相关的热回收方式。目前，80% 苯乙烯生产工艺是采用 Fina/Badge 和 Lummus/UOP 绝热负压脱氢工艺。随着乙苯脱氢工艺的发展，由 Lummus, Monsanto 和 UOP 三家公司合作将其乙苯催化技术集成一体<sup>[9,10]</sup>，称之为 Smart 工艺，这是一项新型先进的苯乙烯生产工艺。中国石化燕山石化公司和中国石油大庆石化总厂的苯乙烯装置都采用 Smart 工艺进行扩能改造并取得成功<sup>[11]</sup>。Smart 新工艺的产物与原工艺相同，其差别在于脱氢反应器，反应器结构如图 2 所示<sup>[9]</sup>。

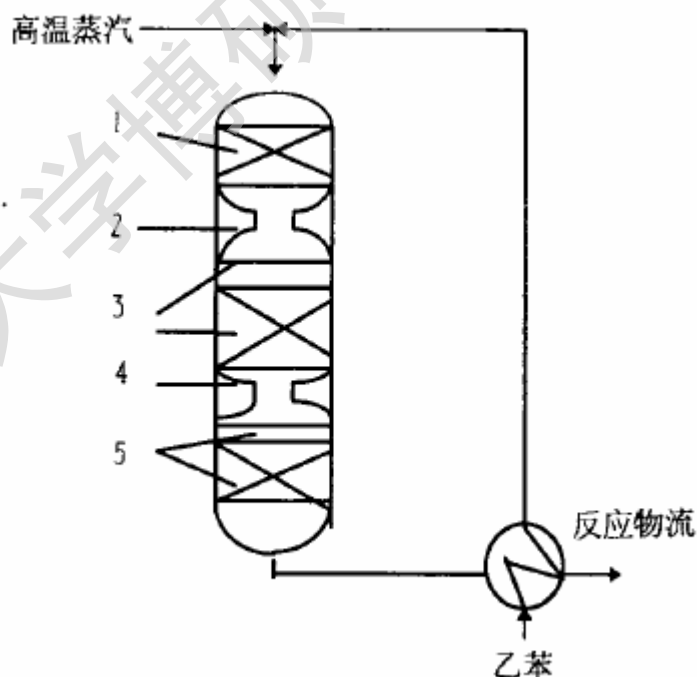


图 2 Smart 工艺反应器

- 1.第一脱氢反应层； 2. 空气+蒸汽； 3.第一氧化催化剂层和第二脱氢催化剂层；  
4.空气+蒸汽； 5.第二氧化催化剂层和第三脱氢催化剂层



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库