

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 1 月 16 日 (16.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/008865 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/889 (2006.01) *B01J 23/86* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) *B01J 23/847* (2006.01)
B01J 23/843 (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) *C07C 11/16* (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/079212

(22) 国际申请日: 2013 年 7 月 11 日 (11.07.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201210241468.0 2012 年 7 月 12 日 (12.07.2012) CN

(71) 申请人: 上海碧科清洁能源技术有限公司
(SHANGHAI BI KE CLEAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦建路 76 号由由国际广场 23 楼 2301-2303 室, Shanghai 200127 (CN)。

(72) 发明人: 芮果 (RUI, Guo); 中国上海市浦东新区浦建路 76 号由由国际广场 23 楼 2301-2303 室, Shanghai 200127 (CN)。甘永胜 (GAN, Yongsheng); 中国上海市浦东新区浦建路 76 号由由国际广场 23 楼

2301-2303 室, Shanghai 200127 (CN)。张小莽 (ZHANG, Simon); 中国上海市浦东新区浦建路 76 号由由国际广场 23 楼 2301-2303 室, Shanghai 200127 (CN)。罗艳宁 (LUO, Yanning); 中国上海市浦东新区浦建路 76 号由由国际广场 23 楼 2301-2303 室, Shanghai 200127 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: BUTADIENE CATALYST FOR FLUIDIZED BED REACTOR PREPARED BY OXIDIZING AND DEHYDROGENATING BUTYLENE, AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂及其制备方法和用途



图 2 / FIG. 2

(57) Abstract: A butadiene catalyst for a fluidized bed reactor prepared by oxidizing and dehydrogenating butylene, and preparation method and use thereof, the method comprising: reacting a metal precursor with an alkaline substance to obtain a pulp containing an insoluble compound, filtering and washing; adding a bonding agent and deionized water, stirring, and adjusting the solid content in the pulp to be 10%-50%; and then spray-drying for granulation, controlling the temperature at the feed port to be 200-400 °C and the temperature at the discharge port to be 100-160 °C to obtain catalyst microspheres, then drying for 1-24 h at 80-200 °C, and baking for 4-24 h at 500-900 °C to obtain the catalyst as represented by general formula FeXaYbZcOd containing Fe, Mg, Zn, Bi, Mo, Mn, Ni, Co, Ba, Ca and other metals. The prepared catalyst has high particle liquidity, appropriate particle diameter distribution and very high mechanical strength and catalytic activity, and is suitable for industrialized preparation of butadiene by oxidizing and dehydrogenating butylene on a fluidized bed. The catalyst is used to prepare the butadiene by oxidizing and dehydrogenating butylenes, with 76%-86% butadiene yield and 94%-97% butadiene selectivity.

[见续页]

(57) 摘要:



RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂及其制备方法和用途，该方法包括：将金属前躯体和碱性物质反应得到含不溶性化合物的浆料，过滤并洗涤；加入粘结剂、去离子水搅拌，调节浆料固含量为 10%~50%；然后进行喷雾干燥造粒，控制进料口温度 200°C~400°C，出料口温度 100°C~160°C，得到催化剂微球，然后在 80°C~200°C 干燥 1~24h 后，在 500°C~900°C 焙烧 4~24h，得到催化剂的通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ ，含 Fe、Mg、Zn、Bi、Mo、Mn、Ni、Co、Ba、Ca 等金属。所制得的催化剂颗粒流动性强、粒径分布合适，具有很高机械强度和催化活性，适合于工业化的流化床丁烯氧化脱氢制丁二烯反应。该催化剂用于丁烯氧化脱氢制丁二烯，丁二烯产率为 76%~86%，丁二烯选择性 94%~97%。