

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

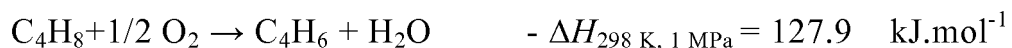
技术领域

5 本发明涉及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，属于催化技术领域。

背景技术

10 橡胶及树脂行业的迅猛发展导致丁二烯市场需求的日益旺盛，而通过石脑油裂解所得到的 1, 3-丁二烯可虽占总丁二烯产量的 90%，但由于国内石脑油量和裂解装置的限制，所需的丁二烯缺口只能通过丁烯氧化脱氢而获得。

15 目前工业规模的丁二烯合成可以通过丁烯脱氢或氧化脱氢生产。而丁烯直接脱氢是强吸热反应，需要高温低压条件，收率较低难以适合于商业化。而丁烯氧化脱氢的产物是丁二烯和水，属于强放热反应，可以适当降低反应温度。



20 工业上丁二烯生产是将混合碳四、水蒸汽、空气在催化剂作用下通过固定床或流化床的形式进行反应，生产丁二烯。由于丁烯氧化脱氢属于强放热反应。而固定床反应器移热比较困难，导致催化剂床层温升过高，不利于温控，传统丁烯氧化脱氢固定床反应器的入口与出口温差有 150~250℃，且需要二个反应器一备一开。

25 在流化床反应器内丁烯氧化脱氢移热容易、可实现等温操作，延长催化剂寿命，并提高催化剂利用率，且反应器结构相对简单，制造加工方便，易于工业放大。但工业固定床丁烯氧化脱氢催化剂由于形状、机械强度及耐磨性等原因并不适合于流化床。如何合成出一种适合于流化床中丁烯氧化脱氢催化剂，并具有抗磨损、高活性及长期运行稳定性等至关重要。

CN 1184705A 及 CN1072110A 公开了一种丁烯氧化脱氢制丁二烯铁系

催化剂,该催化剂用于挡板流化床虽具有一定的活性或(和)选择性,但由于催化剂是不规则形状且粒径较大,导致丁二烯收率偏低及催化剂损耗较严重,该不规则形状的催化剂的扫描电镜照片如图1所示。

5 CN101674883 公布了一种铁酸锌催化剂制备1,3-丁二烯的方法,用了简单的铁酸锌组合,难以达到理想的催化效果,而且该催化剂用于固定床反应器,催化剂床层温升严重,且能耗高,同样并不能解决催化剂在流化床反应器上的磨损问题。

US 8003840B2 公布了一种利用钼酸铋催化剂制备1,3-丁二烯的方法,该系列催化剂是用于固定床反应器,没有解决催化剂的抗磨损及高流动性
10 等问题,且催化活性一般。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提高流化床反应器中催化剂的抗磨损性和高流动性,从而减少催化剂损耗,提高催化剂的活性、转化率和选择性。

15 本发明的一个目的是提供一种用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法。通过本发明提供的方法,采用喷雾干燥造粒制得的催化剂与比传统方法制备的催化剂相比具有更高的抗磨损性能(机械强度)和更高的丁二烯收率,满足现代工业化流化床合成丁二烯催化剂的性能需求,本发明的另一目的是提供一种通过在由本发明的方法制得的催化剂
20 上进行丁烯氧化脱氢反应,从而高产率的制备1,3-丁二烯。

本发明是通过以下技术方案实现的:

本发明提供的方法包括以下步骤:(1)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,将浆料过滤并洗涤;(2)加入适量的粘结剂、去离子水充分搅拌,调节浆料固含量(质量百分含量)为10%~50%;(3)将步骤
25 (2)所得的浆料通过喷雾干燥造粒设备进行喷雾干燥造粒,控制进料口温度200℃~400℃,出料口温度100℃~160℃,得到催化剂微球;(4)将催化剂微球干燥,焙烧,得到催化剂的通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$,其中X为Ni、Co、Zn、Cu、Sn、Mn中的一种或两种以上,Y为Bi、Mo、Cr、V、La、Zr中的一种或两种以上,Z为Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或两种以上,a为0.1~3,

b 为 0~1, c 为 0~1, d 的取值满足其它金属元素化合价的要求。

在一个优选的实施方式中, 金属前躯体和碱性物质的反应在 10~90℃、优选 30~80℃, pH 为 5~11、优选 6~10 的条件下进行。

在另一个优选的实施方式中, 步骤(1)中浆料过滤并洗涤至 pH 为 7~7.5。

5 在另一个优选的实施方式中, 步骤(4)中催化剂微球的干燥条件为干燥温度 80℃~200℃, 优选 80~180℃, 干燥时间 1~24h, 优选 4~16h。

在另一个优选的实施方式中, 步骤(4)中催化剂微球的焙烧条件为焙烧温度 500℃~900℃, 优选 520~820℃, 焙烧时间 4~24h, 优选 4~18h。

优选地, 本发明提供的方法包括以下步骤: (1)将金属前躯体和碱性物质在 10~90℃、PH 为 5~11 下反应得到含不溶性化合物的浆料, 将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5; (2)加入适量的粘结剂、去离子水充分搅拌, 调节浆料固含量(质量百分含量)为 10%~50%, 优选 20%~45%; (3)将步骤(2)所得的浆料通过喷雾干燥造粒设备进行喷雾干燥造粒, 控制进料口温度 200℃~400℃, 优选 220℃~350℃, 出料口温度 100℃~160℃, 优选 110℃~150℃, 得到催化剂微球, 优选其粒径为 20μm~600μm; (4)将催化剂微球在干燥温度 80℃~200℃下干燥 1~24h 后, 在焙烧温度 500℃~900℃下焙烧 4~24h, 得到催化剂的通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$, 其中 X 为 Ni、Co、Zn、Cu、Sn、Mn 中的一种或两种以上, Y 为 Bi、Mo、Cr、V、La、Zr 中的一种或两种以上, Z 为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或两种以上, a 为 0.1~3, b 为 0~1, c 为 0~1, d 的取值满足其它金属元素化合价的要求。

在本发明方法的一个优选的实施方式中, 所述的金属前躯体是硝酸盐、氯化物、硫酸盐、氢氧化物、氧化物、金属酸铵中的一种或两种以上的混合物。

在本发明方法的一个优选的实施方式中, 所述的碱性物质是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、氨水、尿素中的一种或两种以上的混合物。

在本发明方法的一个优选的实施方式中, 所述的金属前躯体和碱性物质的反应是将金属前躯体滴加到碱性物质中、碱性物质滴加到金属前躯体中或金属前躯体和碱性物质一同滴加, 并最终控制 PH 为 6~10。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的金属前躯体和碱性物质在 30~80 °C 反应。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的粘结剂是硅胶、铝胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉中的一种或两种以上的混合物，粘结剂的添加量(质量百分含量)为 1% ~5%。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的浆料固含量(质量百分含量)为 20%~45%。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的喷雾干燥造粒设备为压力式喷雾干燥造粒设备、气流式喷雾干燥造粒设备或离心式喷雾干燥造粒设备。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的进料口温度 220°C~350 °C，出料口温度 110°C~150°C，得到粒径为 20 μ m~600 μ m 的微球。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的干燥温度为 80~180 °C，干燥 4~16h。

在本发明方法的一个优选的实施方式中，所述的焙烧温度为 520~820 °C，焙烧 4~18h。

本发明还提供了采用本发明制备的催化剂用于制备 1,3-丁二烯的方法，该方法包括在温度 300~400 °C，常压和本发明制备的催化剂下，水和丁烯摩尔比 6~16，氧气和丁烯摩尔比为 0.4~1.0，丁烯体积空速为 100~600h⁻¹的条件下进行反应，得到 1,3-丁二烯。

本发明制备的催化剂具有以下有益的效果：(1)在催化剂制备过程中由于选择了合适的原料组成、操作条件使得该催化剂具有很好的催化性能，催化剂的活性、转化率和选择性高；(2)选用喷雾干燥造粒成型方式和合适的操作条件，得到的催化剂与传统方法制备的催化剂相比具有更高的抗磨损性能和高流动性，符合工业上丁烯氧化脱氢制丁二烯流化床反应器的要求；(3)采用该催化剂制备的丁二烯收率高、催化剂运行时间长、磨损小、利用率高。

附图说明

图 1 现有技术不规则形状催化剂的扫描电镜照片。

图 2 本发明方法制备的球状催化剂的扫描电镜照片。

具体实施方式

5 本发明将通过实施例来详细叙述本发明的特点。

实施例 1

配置硝酸铁、硝酸锰、硝酸锌、硝酸钴的混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 离子浓度分别为 1mol/L、1mol/L、1mol/L、1mol/L，配置 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液。通过并流方式同时向反应釜中滴加溶液 A 和碳酸钠溶液并
10 强烈搅拌，其中向反应釜中滴加的溶液 A 为 2000ml，控制反应温度 60℃，PH 为 8~9，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 2%的甲基纤维素、去离子水充分搅拌，调节固含量为 20%。将充分搅拌好的浆料，通过压力式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 280℃，出料口温度 130℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥
15 造粒得到的微球在 120℃干燥 14 h，然后在 700℃焙烧 10 h，得到催化剂成品。

实施例 2

配置氯化铁、氯化铜、硝酸钴、氯化钡的混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、
20 Co^{2+} 、 Ba^{2+} 离子浓度分别为 1mol/L、1mol/L、1mol/L、1mol/L，配置 0.37 mol/L 的氢氧化钾溶液。先向反应釜中加入 2000 ml 的溶液 A，然后向反应釜内滴加氢氧化钾溶液并强烈搅拌，控制反应温度 30℃，PH 为 10~11，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 1.8%的聚乙烯醇(分子量 6000)、去离子水充分搅拌，调节固
25 含量为 35%。将充分搅拌好的浆料，通过气流式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 300℃，出料口温度 140℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 80℃干燥 23h，然后在 800℃焙烧 9h，得到催化剂成品。

实施例 3

560ml 65%的浓硝酸并加蒸馏水至 2000ml，缓慢加入铁屑、镍粉待完全溶解后，加入氧化镁、氢氧化钡、氯化铋充分搅拌得到混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 离子浓度分别为 1 mol/L、1mol/L、0.2 mol/L、0.3mol/L、1mol/L，配置 0.25 mol/L 的碳酸氢钠、0.25 mol/L 氢氧化钠的混合溶液 B。先向反应釜内加入 2000ml 溶液 B，然后向反应釜内滴加溶液 A 并强烈搅拌，控制反应温度 50℃，PH 为 5~6，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 5%的硅胶、去离子水充分搅拌，调节固含量为 50%。将充分搅拌好的浆料，通过气流式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 350℃，出料口温度 120℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 180 °C 干燥 6 h，然后在 520 °C 焙烧 18h，得到催化剂成品。

实施例 4

配置硝酸铁、氯化锰、氯化锡、氯化钙的混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Ca^{2+} 离子浓度分别为 1 mol/L、0.1mol/L、0.4mol/L、0.6mol/L，配置 18%的氨水。通过并流方式同时向反应釜中滴加溶液 A 和氨水溶液并强烈搅拌，其中向反应釜中滴加的溶液 A 为 2000ml，控制反应温度 40℃，PH 为 9~10，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 1%的田菁粉、1%的铝胶、去离子水充分搅拌，调节固含量为 45%。将充分搅拌好的浆料，通过离心式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 220℃，出料口温度 100℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 100 °C 干燥 16 h，然后在 900 °C 焙烧 4 h，得到催化剂成品。

实施例 5

配置氯化铁、硝酸锌、硝酸镧、氯化钡的混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 La^{3+} 、 Ba^{2+} 离子浓度分别为 1 mol/L、0.1mol/L、0.5mol/L、0.3mol/L，配置 0.4 mol/L 的碳酸钾溶液。先向反应釜中加入 2000 ml 溶液 A，然后向反应釜中滴加碳酸钾溶液并强烈搅拌，控制反应温度 90℃，PH 为 8~9，得到含

不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 3%的甲基纤维素、去离子水充分搅拌，调节固含量为 25%。将充分搅拌好的浆料，通过离心式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 400℃，出料口温度 160℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 5 200℃干燥 2 h，然后在 650℃焙烧 15 h，得到催化剂成品。

实施例 6

配置硝酸铁、硝酸镍、氯化锌、氯化锶的混合溶液 A，其中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 离子浓度分别为 1 mol/L、0.8mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L，配置 10 0.45 mol/L 的尿素溶液。先向反应釜中加入 2000 ml 溶液 A，然后向反应釜中滴加尿素溶液并强烈搅拌，控制反应温度为 80℃，PH 为 7~8，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 1%的甲基纤维素、去离子水充分搅拌，调节固含量为 10%。将充分搅拌好的浆料，通过压力式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 200 15℃，出料口温度 150℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 150℃干燥 12 h，然后在 500℃焙烧 23h，得到催化剂成品。

实施例 7

配置氯化铁、硝酸锰、硝酸锆、二钼酸铵的混合溶液 A。其中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Mo^{6+} 、离子浓度分别为 1 mol/L、2.2mol/L、0.5mol/L、0.3mol/L，配置 20 0.6mol/L 的碳酸氢钾溶液。先向反应釜内加入 2000ml 碳酸氢钾溶液，然后向反应釜中滴加溶液 A 并强烈搅拌，控制反应温度为 10℃，PH 为 6~7，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 2%的铝胶、去离子水充分搅拌，调节固含量为 30%。将充分搅拌好的浆料，通过气流式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 230 25℃，出料口温度 110℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 160℃干燥 8h，然后在 600℃焙烧 14 h，得到催化剂成品。

实施例 8

配置氯化铁、硫酸铜、氯化铬的混合溶液 A。其中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 离子浓度分别为 1 mol/L、1.2mol/L、0.6mol/L，配置 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液。先向反应釜内加入 2000ml 氢氧化钠溶液，然后向反应釜中滴加溶液 A 并强烈搅拌，控制反应温度为 50℃，PH 为 7.5~8，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 2% 的铝胶、去离子水充分搅拌，调节固含量为 40%。将充分搅拌好的浆料，通过气流式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 260℃，出料口温度 140℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 130℃ 干燥 10h，然后在 750℃ 焙烧 10h，得到催化剂成品。

10

实施例 9

配置氯化铁、氯化锌、氯化钒的混合溶液 A。其中 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 V^{3+} 离子浓度分别为 1 mol/L、0.9mol/L、0.7mol/L，配置 0.65mol/L 的碳酸氢钾溶液。先向反应釜内加入 2000ml 碳酸氢钾溶液，然后向反应釜中滴加溶液 A 并强烈搅拌，控制反应温度为 65℃，PH 为 8~8.5，得到含不溶性化合物的浆料，然后将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5。将洗涤好的上述浆料添加 2.2% 的田菁粉、去离子水充分搅拌，调节固含量为 36%。将充分搅拌好的浆料，通过离心式喷雾干燥造粒设备，控制进料口温度 320℃，出料口温度 120℃，得到催化剂微球。将喷雾干燥造粒得到的微球在 190℃ 干燥 5h，然后在 820℃ 焙烧 8h，得到催化剂成品。

15

采用本发明的方法制备得到的球状催化剂成品的扫描电镜照片如图 2 所示。由图 1 和图 2 对比可以看出，本发明的方法制备的催化剂呈球状，催化剂流动性好、抗磨损性强，明显区别于现有的不规则形状的催化剂。

25

催化剂评价测试方法

将实施例 1-9 中制备的催化剂进行压片处理并破碎，筛分出 20~40 目的填装于 10 ml 固定床反应器中，丁烯体积空速 400 h^{-1} ，氧气和丁烯摩尔比为 0.67，水和丁烯摩尔比为 12，反应温度 340℃，常压下反应，评价时间为 6h，每隔 2h 取一次样，结果取平均值。气相色谱检测产物。同时选

取市场上通用的用于丁烯氧化脱氢制丁二烯的催化剂 I、催化剂 II 在同样反应条件下进行对比测试，测试结果如下表 1。

表 1 各催化剂测试结果

	丁二烯产率(%)	丁二烯选择性(%)
实施例 1	83.9	94.7
实施例 2	85.2	94.2
实施例 3	83.1	95.2
实施例 4	80.2	96.5
实施例 5	78.4	95.4
实施例 6	84.2	94.5
实施例 7	84.6	95.8
实施例 8	81.9	94.9
实施例 9	82.3	96.7
催化剂 I	75.5	94.4
催化剂 II	76.2	93.8

- 5 由表 1 可知，相较于现有的催化剂，本发明所得催化剂的丁二烯产率和选择性都有一定提高，尤其是丁二烯的产率提高明显。

权利要求书

1. 一种用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：(1)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，将浆料过滤并洗涤；(2)加入适量的粘结剂、去离子水充分
5 搅拌，调节浆料固含量(质量百分含量)为 10%~50%，优选 20%~45%；(3)将步骤(2)所得的浆料通过喷雾干燥造粒设备进行喷雾干燥造粒，控制进料口温度 200℃~400℃，优选 220℃~350℃，出料口温度 100℃~160℃，优选 110℃~150℃，得到催化剂微球，优选微球粒径为 20μm~600μm；(4)将催化剂微球干燥，焙烧，得到催化剂的通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ ，其中 X 为 Ni、Co、
10 Zn、Cu、Sn、Mn 中的一种或两种以上，Y 为 Bi、Mo、Cr、V、La、Zr 中的一种或两种以上，Z 为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或两种以上，a 为 0.1~3，b 为 0~1，c 为 0~1，d 的取值满足其它金属元素化合价的要求。

2. 如权利要求 1 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，其特征在于金属前躯体和碱性物质的反应在 10~90℃、优选
15 30~80℃、pH 为 5~11 下进行。

3. 如权利要求 1 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，其特征在于步骤(1)中浆料过滤并洗涤至 pH 为 7~7.5。

4. 如权利要求 1 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，其特征在于步骤(4)中催化剂微球的干燥条件为干燥温度
20 80℃~200℃，优选 80℃~180℃，干燥时间 1~24h，优选 4~16h。

5. 如权利要求 1 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，其特征在于步骤(4)中催化剂微球的焙烧条件为焙烧温度 500℃~900℃，优选 520℃~820℃，焙烧时间 4~24h，优选 4~18h。

6. 一种用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：(1)将金属前躯体和碱性物质在 10~90℃、优选
25 30~80℃、PH 为 5~11 下反应得到含不溶性化合物的浆料，将浆料过滤并洗涤至 PH 为 7~7.5；(2)加入适量的粘结剂、去离子水充分搅拌，调节浆料固含量(质量百分含量)为 10%~50%，优选 20%~45%；(3)将步骤(2)所得的浆料通过喷雾干燥造粒设备进行喷雾干燥造粒，控制进料口温度 200℃~400

℃, 优选 220℃-350℃, 出料口温度 100℃~160℃, 优选 110℃-150℃, 得到催化剂微球, 优选微球粒径为 20μm-600μm; (4)将催化剂微球在干燥温度 80℃~200℃ 优选 80℃-180℃下、干燥 1~24h 优选 4-16h 后, 在焙烧温度 500℃~900℃、优选 520℃-820℃下焙烧 4~24h、优选 4-18h, 得到催化剂的

5 通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$, 其中 X 为 Ni、Co、Zn、Cu、Sn、Mn 中的一种或两种以上, Y 为 Bi、Mo、Cr、V、La、Zr 中的一种或两种以上, Z 为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或两种以上, a 为 0.1~3, b 为 0~1, c 为 0~1, d 的取值满足其它金属元素化合价的要求。

7. 如权利要求 1 或 6 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于所述的金属前躯体是硝酸盐、氯化物、硫酸盐、氢氧化物、氧化物、金属酸铵中的一种或两种以上的混合物。

10

8. 如权利要求 1 或 6 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于所述的碱性物质是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、氨水、尿素中的一种或两种以上的

15 的混合物。

9. 如权利要求 1 或 6 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于所述的金属前躯体和碱性物质的反应是将金属前躯体滴加到碱性物质中、碱性物质滴加到金属前躯体中或金属前躯体和碱性物质一同滴加, 并最终控制 PH 为 6~10。

10. 如权利要求 1 或 6 所述的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于所述的粘结剂是硅胶、铝胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉中的一种或两种以上的混合物, 粘结剂的添加量(质量百分含量)为 1%~5%。

20

11. 一种采用权利要求 1 或 6 所述的制备方法制得的用于流化床反应器的丁烯氧化脱氢制丁二烯的催化剂, 其特征在于所述的催化剂的通式为 $\text{FeX}_a\text{Y}_b\text{Z}_c\text{O}_d$, 其中 X 为 Ni、Co、Zn、Cu、Sn、Mn 中的一种或两种以上, Y 为 Bi、Mo、Cr、V、La、Zr 中的一种或两种以上, Z 为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或两种以上, a 为 0.1~3, b 为 0~1, c 为 0~1, d 的取值满足其它金属元素化合价的要求。

25

12. 一种采用权利要求 11 所述的催化剂制备 1,3-丁二烯的方法，其特征在于在温度 300~400 °C，常压和权利要求 17 所述的催化剂下，水和丁烯摩尔比 6~16，氧气和丁烯摩尔比为 0.4~1.0，丁烯体积空速为 100~600h⁻¹的条件下进行反应，得到 1,3-丁二烯。