



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104549232 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201310512685.3

C07C 11/08(2006.01)

(22)申请日 2013.10.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104549232 A

JP 2005-152888 A,2005.06.16,
CN 101304963 A,2008.11.12,
Subha Kumaraswamy Pillai,et

(43)申请公布日 2015.04.29

al.Metathesis of methyloleate over
methyltrioxorhenium supported on ZnCl₂-
promoted mesoporous alumina.《Applied
Catalysis A: General》.2013,第455卷

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

审查员 孙迪波

(72)发明人 林秀英 王仰东 刘苏

(51)Int.Cl.

B01J 23/36(2006.01)
C07C 6/04(2006.01)
C07C 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

镧基歧化催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种镧基歧化催化剂,主要解决现有技术中存在的催化剂歧化活性低的问题。本发明通过采用一种镧基歧化催化剂,以重量份数计,包括以下组分:a)1~30份镧元素或其氧化物;b)0.01~5份锌元素或其氧化物;c)65~99份氧化铝的技术方案,较好地解决了该问题,可用于烯烃歧化反应的工业生产中。

1. 一种铈基歧化催化剂,以重量份数计,包括以下组分:

- a) 1~30份铈元素或其氧化物;
- b) 0.1~0.25份锌元素或其氧化物;
- c) 65~99份氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的铈基歧化催化剂,其特征在于以重量份数计铈元素或其氧化物的含量为4~20份。

3. 根据权利要求1所述的铈基歧化催化剂,其特征在于以重量份数计氧化铝的含量为70~85份。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的铈基歧化催化剂,其特征在于以重量份数计还包括0.01~1份的钙元素或其氧化物。

5. 根据权利要求4所述的铈基歧化催化剂,其特征在于以重量份数计钙元素或其氧化物的含量为0.05~0.1份。

6. 权利要求1~5任一项所述的铈基歧化催化剂在戊烯和乙烯歧化制丙烯反应中的用途,其特征在于,以戊烯和乙烯为原料,在反应温度20~100℃、反应压力0.1~0.9MPa、戊烯重量空速0.5~6小时⁻¹、乙烯和戊烯的摩尔比(1~6):1条件下反应生成丙烯。

7. 根据权利要求6所述的铈基歧化催化剂的用途,其特征在于,戊烯和乙烯歧化制丙烯反应的反应温度35~70℃、反应压力0.3~0.6MPa、戊烯重量空速1~3小时⁻¹、乙烯和戊烯的摩尔比为(2~4):1。

8. 权利要求1所述的铈基歧化催化剂的制备方法,依次包括以下步骤:

(1) 向Al₂O₃中加入田菁粉和硝酸水溶液,经混捏、成型、干燥、500~700℃焙烧2~8小时后,制成催化剂载体;

(2) 将所述催化剂载体负载高铈酸铵或高铈酸,经干燥和500~600℃焙烧2~6小时,制成催化剂中间体;

(3) 将所述催化剂中间体负载含锌的可溶性盐,经干燥和500~600℃焙烧2~6小时,制成所述铈基歧化催化剂。

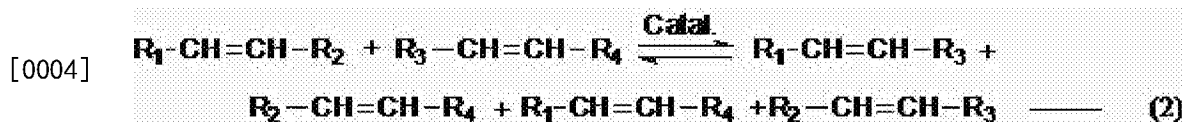
镍基歧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镍基歧化催化剂。

背景技术

[0002] 烯烃歧化反应又称复分解反应或易位反应,是两个反应烯烃分子间原有C=C键断裂、重组生成具有新的C=C双键烯烃分子的过程,利用烯烃歧化反应可以将一些较为廉价、丰富的烯烃原料转化为多种附加值较高的烯烃产品。可以用下列反应式来表示烯烃歧化反应过程:



[0005] 在反应式中的 R_1, R_2, R_3, R_4 分别代表不同的烷基或氢原子。其中若为同一种烯烃的歧化反应(如式1)称为自身歧化(self-metathesis);而不同的烯烃之间的歧化反应(式2)则称为交叉歧化(cross-metathesis)。

[0006] 利用戊烯与乙烯的交叉歧化作用,可通过加入适量乙烯,将相对过剩的、附加值较低的 C_5 烯烃原料转化为高附加值丙烯产品。

[0007] 烯烃歧化反应是在 $VI_B, VII_B, VIII$ 中的金属化合物催化作用下进行的,烯烃歧化催化剂可为均相催化剂和多相催化剂,其中多相催化剂通常是指以 Re, Mo 或 W 的氧化物或金属有机配合物的形式负载于 $SiO_2, Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2$ 等高比表面载体上的催化剂。由于活性金属、载体性质、负载金属物种与载体作用等因素的不同,使得催化剂在歧化反应中表现出较大的性能差异。

[0008] US6271430公开了一种通过1-丁烯和2-丁烯的歧化作用得到丙烯和戊烯的工艺。该工艺采用的催化剂为 Re_2O_7/Al_2O_3 。采用液固相反应,反应随着时间增加,转化率和选择性都下降。US6166279采用相同的 Re_2O_7/Al_2O_3 催化剂,反应器为移动床,同时采用乙烯与戊烯反应两个反应器,该催化剂再生存在一定困难。

[0009] US3767565公开了一种提高燃料辛烷值的方法,其中在包括 WO_3/SiO_2 和 MgO 的催化剂上将烯烃燃料的 C_5 馏份与乙烯进行反应,形成乙烯、丙烯、n-丁烯和异丁烯,将所得丙烯加以歧化,再将所得n-丁烯与异丁烷进行烷基化。

[0010] CN1490289A公开了一种丁烯歧化制丙烯的方法,采用以 SiO_2 为载体,负载 WO_3 的固定床催化剂,且催化剂比表面积为 $270 \sim 550 \text{米}^2/\text{克}$,在反应温度 $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应压力 $0 \sim 10 \text{ MPa}$ 、液相空速 $0.1 \sim 1.0 \text{小时}^{-1}$ 条件下发生歧化反应生成丙烯。

[0011] CN1228404A公开了丙烯及如果需要的1-丁烯的制备,包括:a)在第 VI_b, VII_b 、或 $VIII$ 族过渡金属的至少一种置换催化剂存在下,使1-丁烯和2-丁烯反应,生成丙烯和2-戊烯;b)接着分离产物;c)再与步骤a)相同的催化剂存在下,使该2-戊烯与乙烯反应,生成丙烯和1-丁烯;d)然后分离产物;e)放出至少部分所形成的1-丁烯,及/或在异构化催化剂存

在下使所形成的1-丁烯至少部分异构化,得到2-丁烯,接着将未放出的1-丁烯和所形成的2-丁烯与a)步骤中部分未反应的C₄馏份一起返回步骤a)。

[0012] CN102614867A公开了一种同时具有介孔和大孔复合孔结构的烯烃歧化用催化剂,包括选自铈、钼、钨的氧化物中至少一种的催化活性金属和催化剂载体,所述催化剂载体为具有介孔/大孔复合孔道结构的氧化铝,所述介孔的孔径为2~25 nm,所述大孔的孔径为50~5000 nm;比表面积大于200 m²/g,孔容为0.6~1.8 cm³/g,其中介孔占总孔容的40%~90%,大孔占总孔容的10%~60%,大孔通过孔窗或介孔相连通。所述催化剂载体通过含铝化合物和介孔模板剂以及大孔颗粒模板剂混合、焙烧而制备得到。上述催化剂解决了以往技术中低碳烯烃歧化中存在催化剂活性低、失活较快的问题。还公开了所述烯烃歧化用催化剂的制备方法。

[0013] CN101172925A公开了一种乙烯与丁烯歧化生产丙烯的方法。以乙烯、丁烯为原料,乙烯与丁烯的重量比为0.1~3:1,乙烯与第一股丁烯首先与催化剂1接触,生成第一股反应流出物;第一股反应流出物与第二股丁烯混合后,与催化剂2接触生成含有丙烯的第二股反应流出物;其中催化剂1或催化剂2均包括SiO₂载体和载于其上的以载体重量计为0.1~30%的氧化钨。

[0014] CN1611297A公开了一种用于丁烯歧化制丙烯的催化剂,丁烯原料可为1-丁烯、2-丁烯及其混合物或来自蒸汽裂解装置的碳四馏份,在氧化钨/二氧化硅催化体系中添加铜或其氧化物组份,取得了较好的技术效果,可用于丁烯歧化制丙烯的工业生产中。

[0015] 上述文献主要应用于丁烯与乙烯的歧化反应,均存在催化剂活性和丙烯选择性低的问题。

发明内容

[0016] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的催化剂歧化活性低的问题,提供一种新的铈基歧化催化剂。该催化剂用于戊烯与乙烯歧化制丙烯反应时,具有催化剂歧化活性高的优点。

[0017] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种铈基歧化催化剂,以重量份数计,包括以下组分:a) 1~30份铈元素或其氧化物;b) 0.01~5份锌元素或其氧化物;c) 65~99份氧化铝。

[0018] 上述技术方案中,以重量份数计,铈元素或其氧化物的优选范围为4~20份;锌元素或其氧化物的优选范围为0.05~3份,锌元素或其氧化物的最优选范围为0.1~0.25份;氧化铝的优选范围为70~85份;上述铈基歧化催化剂,以重量份数计,还包括0.01~1份的钙元素或其氧化物,其优选范围为0.05~0.1份;将所述的铈基歧化催化剂用于戊烯和乙烯歧化制丙烯反应,以戊烯和乙烯为原料,在反应温度20~100 °C、反应压力0.1~0.9 MPa、戊烯重量空速0.5~6小时⁻¹、乙烯和戊烯的摩尔比(1~6):1条件下反应生成丙烯;其中,反应温度优选范围为35~70 °C,反应压力优选范围为0.3~0.6 MPa,戊烯重量空速优选范围为1~3小时⁻¹,乙烯和戊烯的摩尔比优选范围为(2~4):1。

[0019] 本发明中铈基歧化催化剂的制备方法,依次包括以下步骤:

[0020] (1) 向Al₂O₃中加入田菁粉和硝酸水溶液,经混捏、成型、干燥、500~700 °C焙烧2~8小时后,制成催化剂载体;(2) 将所述催化剂载体负载高铈酸铵或高铈酸,经干燥和500

~600 °C焙烧2~6小时,制成催化剂中间体;(3) 将所述催化剂中间体负载含锌的可溶性盐,经干燥和500~600 °C焙烧2~6小时,制成所述铈基歧化催化剂。

[0021] 上述铈基歧化催化剂中氧化物种的含量由X 射线荧光光谱仪(XRF)测定。将样品压片成型后,在ZSX-100e 4580 型XRF(日本理学)上测定原子的特征谱线强度,从而求出样品中氧化物种的含量。

[0022] 本发明通过将锌作为铈基歧化催化剂的助剂,通过与主活性组分铈之间的相互作用,能有效提高铈基歧化催化剂的反应活性。将本发明所述的催化剂用于戊烯和乙烯制丙烯反应,在反应温度20~100 °C、反应压力0.1~0.9 MPa、重量空速0.5~6小时⁻¹、乙烯和戊烯的摩尔比(1~6):1条件下,戊烯转化率达99.5%,丙烯和1-丁烯的摩尔选择性分别为50.7%和49.1%,取得了较好的技术效果。

[0023] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0024] 【实施例1】

[0025] 将20克Al₂O₃和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0026] 将9.199克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0027] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.0023克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-1。

[0028] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0029] 以戊烯和乙烯为原料,在反应温度60 °C、反应压力0.6 MPa、戊烯重量空速2小时⁻¹、乙烯和戊烯的摩尔比为2:1条件下进行催化剂评价,反应结果列于表1。

[0030] 【实施例2】

[0031] 将20克Al₂O₃和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0032] 将8.7克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0033] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含1.1635克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-2。

[0034] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0035] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0036] 【实施例3】

[0037] 将20克Al₂O₃和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0038] 将9.195克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温

下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0039] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.0116克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-3。

[0040] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0041] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0042] **【实施例4】**

[0043] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0044] 将8.9克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0045] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.6981克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-4。

[0046] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0047] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0048] **【实施例5】**

[0049] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0050] 将9.19克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0051] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.0233克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-5。

[0052] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0053] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0054] **【实施例6】**

[0055] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0056] 将9.175克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0057] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.0582克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-6。

[0058] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0059] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0060] **【实施例7】**

[0061] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0062] 将9.174克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-1。

[0063] 将上述催化剂中间体-1浸渍于7.5毫升含0.0582克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-2。

[0064] 将上述催化剂中间体-2浸渍于7.5毫升含0.0293克硝酸钙的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-7。

[0065] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0066] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0067] **【实施例8】**

[0068] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0069] 将9.075克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-1。

[0070] 将上述催化剂中间体-1浸渍于7.5毫升含0.0582克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-2。

[0071] 将上述催化剂中间体-2浸渍于7.5毫升含2.9261克硝酸钙的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-8。

[0072] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0073] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0074] **【实施例9】**

[0075] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0076] 将9.17克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-1。

[0077] 将上述催化剂中间体-1浸渍于7.5毫升含0.0582克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-2。

[0078] 将上述催化剂中间体-2浸渍于7.5毫升含0.1463克硝酸钙的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-9。

[0079] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0080] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0081] **【实施例10】**

[0082] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0083] 将9.165克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-1。

[0084] 将上述催化剂中间体-1浸渍于7.5毫升含0.0582克硝酸锌的水溶液中,于室温下

静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-2。

[0085] 将上述催化剂中间体-2浸渍于7.5毫升含0.2926克硝酸钙的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-10。

[0086] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0087] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0088] **【实施例11】**

[0089] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0090] 将9.499克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.1037克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-1。

[0091] 将上述催化剂中间体-1浸渍于7.5毫升含0.9308克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体-2。

[0092] 将上述催化剂中间体-2浸渍于7.5毫升含0.0024克硝酸铜的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-11。

[0093] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0094] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0095] **【实施例12】**

[0096] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0097] 将6.7克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含3.1116克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0098] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.6981克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-12。

[0099] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0100] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0101] **【实施例13】**

[0102] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0103] 将9.4克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.4149克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0104] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.4654克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-13。

[0105] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0106] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0107] **【实施例14】**

[0108] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分

混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0109] 将7.9克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含2.0744克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0110] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.2327克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂SSL-14。

[0111] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0112] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0113] **【比较例1】**

[0114] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0115] 将9.2克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂BJL-1。

[0116] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0117] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0118] **【比较例2】**

[0119] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0120] 将8.4克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0121] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含1.3962克硝酸锌的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制得催化剂BJL-2。

[0122] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0123] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0124] **【比较例3】**

[0125] 将20克 Al_2O_3 和0.5克田菁粉混合均匀,加入15克质量浓度为2%的硝酸水溶液,充分混捏后挤成直径1毫米的圆柱形,经干燥、600 °C焙烧5小时后,制成2~3毫米长的催化剂载体。

[0126] 将9.1克上述催化剂载体浸渍于7.5毫升含0.8298克高铈酸的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂中间体。

[0127] 将上述催化剂中间体浸渍于7.5毫升含0.3680克硝酸镁的水溶液中,于室温下静置24小时,干燥、520 °C焙烧4小时后,制成催化剂BJL-3。

[0128] 催化剂中氧化物种的含量由XRF测定得到,见表1。

[0129] 催化剂评价条件与实施例1相同,反应结果列于表1。

[0130] 表1

[0131]

实例	催化剂组分 (重量%)					戊烯转化率 (%)	丙烯选择性 (mol%)	1-丁烯选择性 (mol%)
	Re ₂ O ₇	ZnO	CaO	其他组分	Al ₂ O ₃			
SSL-1	8	0.01	-	-	91.99	95.6	47.0	45.8
SSL-2	8	5	-	-	87	95.8	46.4	46.1
SSL-3	8	0.05	-	-	91.95	97.0	48.4	48.2
SSL-4	8	3	-	-	89	96.7	47.8	46.9
SSL-5	8	0.1	-	-	91.9	97.5	48.6	48.3
SSL-6	8	0.25	-	-	91.75	97.8	48.7	48.8
SSL-7	8	0.25	0.01	-	91.74	98.6	49.4	48.3
SSL-8	8	0.25	1	-	90.75	98.2	49.1	47.7
SSL-9	8	0.25	0.05	-	91.7	99.2	49.7	48.2
SSL-10	8	0.25	0.1	-	91.65	99.5	50.7	49.1
SSL-11	1	4	-	CuO,0.01	94.99	94.2	47.1	44.8
SSL-12	30	3	-	-	67	94.3	46.2	45.3
SSL-13	4	2	-	-	94	95.2	47.8	45.7
SSL-14	20	1	-	-	79	94.9	48.4	45.8
BIL-1	8	-	-	-	92	93.5	46.1	44.5
BIL-2	8	8	-	-	84	92.6	46.7	44.6
BIL-3	8	-	-	MgO,1	91	94.2	46.9	44.9

[0132] 【实施例15-18】

[0133] 以实施例10的催化剂,改变评价条件,反应结果列于表2。

[0134] 表2

[0135]

实例	评价条件				戊烯转化率 (%)	丙烯选择性 (mol%)	1-丁烯选择性 (mol%)
	温度 (°C)	压力 (MPa)	空速 (h ⁻¹)	乙烯: 戊烯 (mol: mol)			
SSL-15	20	0.1	0.5	1	97.0	47.6	47.9
SSL-16	100	0.9	6	6	96.7	47.0	46.3
SSL-17	35	0.3	1	2	98.7	49.4	48.1
SSL-18	70	0.6	3	4	97.9	48.8	48.7