



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111068740 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 201811214080.5

C07C 11/16 (2006.01)

(22) 申请日 2018.10.18

C07C 11/167 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111068740 A

(56) 对比文件

CN 107913718 A, 2018.04.17

CN 102234212 A, 2011.11.09

(43) 申请公布日 2020.04.28

CN 106311317 A, 2017.01.11

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

US 2018194700 A1, 2018.07.12

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

李剑锋等. 负载型铁基催化剂上合成气制低  
碳烯烃.《化学反应工程与工艺》.2010,第26卷  
(第6期),486-493.

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

陈平等.MCM-41介孔分子筛合成与改性的研  
究进展.《硅酸盐通报》.2017,第36卷(第9期),  
3024-3029+3035.

(72) 发明人 李剑锋 陶跃武 宋卫林 庞颖聪

Senzi Li et al..Effects of Zn,Cu,and  
K Promoters on the structure and on the  
reduction,carburization,and catalytic  
behavior of iron-based Fischer-Tropsch  
synthesis catalysts.《Catalysis Letters》  
.2001,第77卷(第4期),197-205.

(51) Int.Cl.

B01J 29/03 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

审查员 刘志芳

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

费托合成生产低碳烯烃的催化剂及其应用

(57) 摘要

本发明涉及费托合成生产低碳烯烃的催化  
剂及其应用,主要解决现有技术中存在的费托合  
成生产低碳烯烃反应中CO转化率低和低碳烯烃  
选择性低的问题。本发明采用费托合成生产低碳  
烯烃的催化剂,以重量份数计包括以下组分:组  
分a) 10~60份;组分b) 1~20份;组分c) 1~20份;  
组分d) 5~30份;组分e) 10~60份;组分a) 选自铁  
系元素或其氧化物;组分b) 包括选自IVA族中的  
至少一种元素或其氧化物;组分c) 包括选自IVB  
族中的至少一种元素或其氧化物;组分d) 选自二  
氧化钛;组分e) 选自MCM-41型分子筛的技术方  
案,较好地解决了该问题,可用于费托合成生产  
低碳烯烃的工业生产。

CN 111068740 B

1. 费托合成生产低碳烯烃的催化剂,以重量份数计包括以下组分:

组分a) 10~60份; 组分b) 1~20份; 组分c) 1~20份; 组分d) 5~30份; 组分e) 10~60份;

组分a) 选自铁系元素或其氧化物; 组分b) 包括选自IVA族中的至少一种元素或其氧化物; 组分c) 包括选自IVB族中的至少一种元素或其氧化物; 组分d) 选自二氧化钛; 组分e) 选自MCM-41型分子筛;

所述的MCM-41型分子筛为改性剂改性MCM-41分子筛,所述改性剂包括VA元素中的至少一种元素或其氧化物。

2. 根据权利要求1所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于所述的铁系元素选自铁、钴和镍中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于组分a) 含量为20~50份。

4. 根据权利要求1所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于组分b) 含量为5~15份。

5. 根据权利要求1所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于组分c) 含量为5~15份。

6. 根据权利要求1所述费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于组分d) 含量为10~25份。

7. 根据权利要求1所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,其特征在于组分e) 含量为15~50份。

8. 权利要求1~7任一项所述的费托合成生产低碳烯烃的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将组分a)、b) 和c) 的对应的氧化物、组分d) 二氧化钛、以及粘结剂混合,得到粉状物料A;

(2) 将水加入物料A中,进行捏合得到物料B;

(3) 将物料B挤条成型干燥后得到物料C;

(4) 将物料C高温烧结后,冷却破碎筛分得到所需的熔融态混合物D;

(5) 将熔融态混合物D和MCM-41型分子筛混合得到所需的催化剂。

9. 权利要求1~7中任一项所述费托合成生产低碳烯烃的催化剂在费托合成生产 $C_2 \sim C_4$ 的烯烃中的应用。

## 费托合成生产低碳烯烃的催化剂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及费托合成生产低碳烯烃的催化剂及其应用。

### 背景技术

[0002] 低碳烯烃是指碳原子数为4以下的烯烃。以乙烯、丙烯为代表的低碳烯烃是非常重要的基本有机化工原料,随着我国经济的快速增长,长期以来,低碳烯烃市场供不应求。目前,低碳烯烃的生产主要采用轻烃(乙烷、石脑油、轻柴油)裂解的石油化工路线,由于全球石油资源的日渐缺乏和原油价格长期高位运行,发展低碳烯烃工业仅仅依靠石油轻烃为原料的管式裂解炉工艺会遇到越来越大的原料难题,低碳烯烃生产工艺和原料必须多元化。合成气一步法直接制取低碳烯烃就是一氧化碳和氢在催化剂作用下,通过费托合成反应直接制得碳原子数小于或等于4的低碳烯烃的过程,该工艺无需像间接法工艺那样从合成气经甲醇或二甲醚,进一步制备烯烃,简化工艺流程,大大减少投资。在国内石油资源短缺,对外依存度越来越高、国际油价不断飙升的当今,选用合成气制取烯烃工艺可拓宽原材料来源,将以原油、天然气、煤炭和可再生材料为原料生产合成气,可以为基于高成本原料如石脑油的蒸汽裂解技术方面提供替代方案。中国丰富的煤炭资源和相对低廉的煤炭价格为发展煤炼油和应用合成气制低碳烯烃工艺提供了良好的市场机遇。而在中国天然气丰富的油气田附近,如果天然气价格低廉,也是应用合成气制低碳烯烃工艺的极好时机。如果能利用我国丰富的煤炭和天然气资源,通过造气制取合成气(一氧化碳和氢气的混合气),发展合成气制低碳烯烃的石油替代能源技术,必将对解决我国能源问题具有重大意义。

[0003] 合成气直接合成低碳烯烃技术起源于传统的费托合成反应,传统的费托合成产物的碳数分布遵从ASF分布,每一烃类都具有最大理论选择性,如 $C_2-C_4$ 馏分的选择性最高为57%,汽油馏份( $C_5-C_{11}$ )的选择性最高为48%。链增长概率 $\alpha$ 值越大,产物重质烃的选择性越大。一旦 $\alpha$ 值确定了,整个合成产物的选择性就确定了,链增长概率 $\alpha$ 值取决于催化剂组成、粒度以及反应条件等。近年来,人们发现由于烯烃在催化剂上的再吸附引起的烯烃二次反应,产物分布背离理想ASF分布。费托合成是一种强放热反应,大量的反应热将促使催化剂积炭反应更容易生成甲烷和低碳烷烃,导致低碳烯烃选择性大幅度下降;其次,复杂的动力学因素也给选择性合成低碳烯烃造成不利;费托合成产物的ASF分布限制了合成低碳烯烃的选择性。费托合成气制低碳烯烃的催化剂主要是铁系列催化剂,为了提高合成气直接制取低碳烯烃的选择性,可以对费托合成催化剂进行物理和化学改性,如利用分子筛适宜的孔道结构,有利于低碳烯烃及时扩散离开金属活性中心,抑制低碳烯烃的二次反应;提高金属离子分散性,也有较好的烯烃选择性;金属与载体相互作用改变也可以提高低碳烯烃选择性;添加适宜的过渡金属,可以增强活性组分与碳的键能,抑制甲烷生成,提高低碳烯烃选择性;添加电子促进助剂,促使CO化学吸附热增加,吸附量也增加,而氢吸附量减小,结果低碳烯烃选择性增加;消除催化剂酸中心,可以抑制低碳烯烃的二次反应,提高其选择性。通过催化剂载体的担体效应和添加某些过渡金属助剂及碱金属助剂,可明显改善催化剂性能,开发出具有产物非ASF分布的新型高活性高选择性制低碳烯烃的费托合成催化剂。

[0004] 费托合成生产低碳烯烃,已成为费托合成催化剂开发的研究热点之一。中科院大连化学物理研究所公开的专利CN1083415A中,用MgO等IIA族碱金属氧化物或高硅沸石分子筛(或磷铝沸石)担载的铁-锰催化剂体系,以强碱K或Cs离子作助剂,在合成气制低碳烯烃反应压力为1.0~5.0MPa,反应温度300~400℃下,可获得较高的活性(CO转化率90%)和选择性(低碳烯烃选择性66%)。但该催化剂制备过程复杂,特别是载体沸石分子筛的制备成型过程成本较高,不利于工业化生产。北京化工大学所申报的专利申请号01144691.9中,采用激光热解法结合固相反应组合技术制备了以Fe<sub>3</sub>C为主的Fe基纳米催化剂应用于合成气制低碳烯烃,并取得了不错的催化效果,由于需要使用激光热解技术,制备工艺比较繁琐,原料采用Fe(CO)<sub>5</sub>,催化剂成本很高,工业化困难。北京化工大学所申报的专利ZL03109585.2中,采用真空浸渍法制备锰、铜、锌硅、钾等为助剂的Fe/活性炭催化剂用于合成气制低碳烯烃反应,在无原料气循环的条件下,CO转化率96%,低碳烯烃在碳氢化合物中的选择性68%。该催化剂制备使用的铁盐和助剂锰盐为较贵且较难溶解的草酸铁和乙酸锰,同时以乙醇作溶剂,就不可避免增加催化剂制备过程的原料成本和操作成本。为进一步降低催化剂的成本,在其专利申请号200710063301.9中,催化剂采用普通的药品和试剂制备,使用的铁盐为硝酸铁,锰盐为硝酸锰,钾盐为碳酸钾,活性炭为椰壳炭,可催化剂须在流动氮气保护下进行高温焙烧和钝化处理,需要特殊设备,制备过程复杂,成本较高。且上述催化剂在合成气制低碳烯烃反应中的CO转化率和低碳烯烃选择性均较低。

## 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中费托合成生产低碳烯烃技术中CO转化率低和产物中低碳烯烃选择性低的问题,提供一种新的费托合成生产低碳烯烃的催化剂,该催化剂具有CO转化率高和低碳烯烃选择性高的优点。

[0006] 本发明要解决的技术问题之二是提供上述技术问题之一的催化剂的制备方法。

[0007] 本发明要解决的技术问题之三是提供采用上述技术问题之一的催化剂的应用。

[0008] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 费托合成生产低碳烯烃的催化剂,以重量份数计包括以下组分:

[0010] 组分a) 10~60份;组分b) 1~20份;组分c) 1~20份;组分d) 5~30份;组分e) 10~60份;

[0011] 组分a) 选自铁系元素或其氧化物;组分b) 包括选自IVA族中的至少一种元素或其氧化物;组分c) 包括选自IVB族中的至少一种元素或其氧化物;组分d) 选自二氧化钛;组分e) 选自MCM-41型分子筛。

[0012] 上述技术方案中,所述的铁系元素选自铁、钴和镍中的至少一种。铁的氧化物优选为三氧化二铁,钴的氧化物优选为四氧化三钴。

[0013] 上述技术方案中,组分a) 含量优选为20~50份。

[0014] 上述技术方案中,组分b) 含量优选为5~15份。

[0015] 上述技术方案中,组分c) 含量优选为5~15份。

[0016] 上述技术方案中,组分d) 含量优选为10~25份。

[0017] 上述技术方案中,组分e) 含量优选为15~50份。

[0018] 上述技术方案中,组份b) 优选还包括IIB族元素或其氧化物。

[0019] 上述技术方案中,IVA族元素优选包括Ge或其氧化物。

[0020] 上述技术方案中,IIB族元素优选包括Zn或其氧化物,此时Ge(或其氧化物)和Zn(或其氧化物)之间在提高CO转化率和产物中低碳烯烃选择性方面具有协同作用。

[0021] Ge(或其氧化物)和Zn的比例没有特别限制,Ge或其氧化物以 $\text{GeO}_2$ 计,和Zn或其氧化物以ZnO计,Ge(或其氧化物),和Zn(或其氧化物)重量比可以是但不限于0.5~3,更具体的非限制性重量比可以是0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、2.0、2.1、2.2、2.5、3.0等等。

[0022] 上述技术方案中,组份c)优选还包括IIA族元素或其氧化物。

[0023] 上述技术方案中,IVB族元素优选包括Zr或其氧化物。

[0024] 上述技术方案中,IIA元素优选包括Sr或其氧化物,此时Zr(或其氧化物)和Sr(或其氧化物)之间在提高CO转化率和产物中低碳烯烃选择性方面具有协同作用。

[0025] Zr(或其氧化物)和Sr的比例没有特别限制,Zr或其氧化物以 $\text{ZrO}_2$ 计,和Sr或其氧化物以SrO计,Zr(或其氧化物),和Sr(或其氧化物)重量比可以是但不限于0.1~5,更具体的非限制性重量比可以是0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.6、1.8、2.0、2.2、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5等等。

[0026] 上述技术方案中,MCM-41型分子筛优选为改性剂改性MCM-41分子筛,所述改性剂包括VA元素中的至少一种元素或其氧化物。

[0027] 上述技术方案中,改性剂还包括IA元素中的至少一种元素或其氧化物。

[0028] 上述技术方案中,所述改性的MCM-41分子筛以重量计,优选含改性剂含量为1~15%,更具体的非限制性的含量值为2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%等等。

[0029] 上述技术方案中,VA族元素优选包括Bi或其氧化物。

[0030] 上述技术方案中,IA元素优选包括Cs或其氧化物,此时Bi(或其氧化物)和Cs(或其氧化物)之间在提高CO转化率和产物中低碳烯烃选择性方面具有协同作用。

[0031] Bi(或其氧化物)和Cs的比例没有特别限制,Bi或其氧化物以 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 计,和Cs或其氧化物以 $\text{Cs}_2\text{O}$ 计,Bi(或其氧化物),和Cs(或其氧化物)重量比可以是但不限于0.1~5,更具体的非限制性重量比可以是0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.6、1.8、2.0、2.2、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0等等。

[0032] 为解决上述技术问题之二,本发明的技术方案如下:上述技术问题之一的技术方案中任一项所述费托合成生产低碳烯烃的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 将组分a)、b)和c)的对应的氧化物、组分d)二氧化钛、以及粘结剂混合,得到粉状物料A;

[0034] (2) 将水加入物料A中,进行捏合得到物料B;

[0035] (3) 将物料B挤条成型干燥后得到物料C;

[0036] (4) 将物料C高温烧结后,冷却破碎筛分得到所需的熔融态混合物D。

[0037] (5) 将熔融态混合物D和MCM-41型分子筛混合得到所需的催化剂。

[0038] 上述技术方案中,步骤(1)中粘结剂以及用量没有特别限制,本领域技术人员可以合理选择。例如但不限于粘结剂可以是羟丙基甲基纤维素粉末、羟乙基甲基纤维素粉末、甲基纤维素粉末、羧甲基纤维素、淀粉、糊精、聚乙二醇、聚乙烯醇等等;粘结剂的用量例如但

不限于组份a)、b)、c)和d)总重量的3~7%。

[0039] 上述技术方案中,步骤(2)中水的用量没有特别限制,以能够达到捏合挤条程度为宜,对此本领域技术人员可以合理选择并且不需要付出创造性劳动,例如但不限于步骤(2)中水用量优选为步骤(1)中所有组份a)、b)、c)和d)总重量的5~15%。

[0040] 上述技术方案中,步骤(3)中干燥的工艺条件没有特别限制,干燥的最终程度也没有特别限制。例如但不限于干燥的温度为100~150℃,干燥的时间为6小时以上(例如8小时、12小时、18小时、24小时等等)。

[0041] 上述技术方案中,步骤(4)中高温烧结温度的优选范围为1200~1700℃。例如但不限于1200℃、1250℃、1300℃、1350℃、1400℃、1450℃、1500℃、1550℃、1600℃、1650℃等等。

[0042] 上述技术方案中,步骤(4)中高温烧结的时间优选4~10小时。例如但不限于5小时、6小时、7小时、8小时、9小时等等。

[0043] 上述技术方案中,步骤(5)的混合方式没有特别要求,均能得到可比的技术效果。但本领域技术人员知道,在球磨机中磨混后,压片成型,进一步破碎筛分效果特别好。

[0044] 上述技术方案中,所述改性MCM-41分子筛采用包括如下步骤的方法制备:

[0045] (i) 将VA和/或IA元素的盐溶于水制成溶液D;

[0046] (ii) 将溶液D与MCM-41分子筛混合得混合物E;

[0047] (iii) 将混合物E,经焙烧,得到所需的改性MCM-41分子筛。

[0048] 上述技术方案中,步骤(iii)中的焙烧温度的优选范围为300~800℃。

[0049] 上述技术方案中,步骤(iii)中的焙烧时间的优选范围为4.0~10.0小时。

[0050] 为解决上述技术问题之三,本发明技术方案如下:

[0051] 上述技术问题之一的技术方案中任一项所述费托合成生产低碳烯烃的催化剂在费托合成生产C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的烯烃中的应用。

[0052] 本发明的技术关键是催化剂的选择,具体应用的工艺条件本领域技术人员可以合理选择并不用付出创造性劳动。例如具体的应用条件可以是:

[0053] 费托合成生产C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的烯烃的方法,包括以合成气为原料,原料与上述技术问题之一的技术方案中任一项所述催化剂接触反应生成含C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的烯烃。

[0054] 上述技术方案中,合成气中H<sub>2</sub>和CO的摩尔比优选为1~3。

[0055] 上述技术方案中,反应温度优选为250~400℃。

[0056] 上述技术方案中,反应压力优选为1.0~3.0MPa。

[0057] 上述技术方案中,原料气体积空速优选为500~8000h<sup>-1</sup>。

[0058] 本领域技术人员知道,本发明的催化剂在用于费托合成生产C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的烯烃反应前,最好先经历在线还原处理步骤,具体的还原条件本领域技术人员可以合理选择并且不需要付出创造性劳动,例如但不限于还原的条件为:

[0059] 还原的温度为400~600℃;

[0060] 还原剂为H<sub>2</sub>和/或CO;

[0061] 还原的压力为常压~2MPa(以表压计);

[0062] 还原剂的体积空速为1500~8000hr<sup>-1</sup>;

[0063] 还原的时间为6~48小时。

- [0064] 为便于同比,本发明实施例中的还原条件均为:
- [0065] 温度 500℃
- [0066] 压力 常压
- [0067] 催化剂装填量 3ml
- [0068] 还原剂的体积空速 6000小时<sup>-1</sup>
- [0069] 还原气 H<sub>2</sub>
- [0070] 还原时间 36小时。
- [0071] 采用本发明催化剂,CO转化率可达99.6%,比现有技术提高3.6%;低碳烯烃在碳氢化合物中的选择性可达78.9%,比现有技术提高10.9%,取得了较好的技术效果。

### 具体实施方式

#### [0072] 【实施例1】

##### [0073] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0074] 称取相当于9克Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

##### [0075] 2、催化剂的制备

[0076] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、10.0重量份氧化锆(GeO<sub>2</sub>)、10.0重量份氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0077] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0078] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,10%GeO<sub>2</sub>,10%ZrO<sub>2</sub>,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9%)。

##### [0079] 3、催化剂评价

[0080] 催化剂的评价条件为:

[0081] 反应条件为:

[0082] φ8毫米固定床反应器

[0083] 反应温度 360℃

[0084] 反应压力 1.5MPa

[0085] 催化剂装填量 3ml

[0086] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0087] 原料配比(摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0088] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

#### [0089] 【实施例2】

[0090] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0091] 称取相当于9克 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0092] 2、催化剂的制备

[0093] 称取30.0重量份三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、10.0重量份氧化锌( $\text{ZnO}$ )、10.0重量份氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、20.0重量份二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0094] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0095] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,10% $\text{ZnO}$ ,10% $\text{ZrO}_2$ ,20% $\text{TiO}_2$ ,30%改性MCM-41(含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  9%)。

[0096] 3、催化剂评价

[0097] 催化剂的评价条件为:

[0098] 反应条件为:

[0099]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0100] 反应温度 360℃

[0101] 反应压力 1.5MPa

[0102] 催化剂装填量 3ml

[0103] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0104] 原料配比(摩尔)  $\text{H}_2/\text{CO}=2.0/1$ 。

[0105] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0106] 【实施例3】

[0107] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0108] 称取相当于9克 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0109] 2、催化剂的制备

[0110] 称取30.0重量份三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、10.0重量份氧化锆( $\text{GeO}_2$ )、10.0重量份氧化锶( $\text{SrO}$ )、20.0重量份二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0111] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0112] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,10% $\text{GeO}_2$ ,10% $\text{SrO}$ ,20% $\text{TiO}_2$ ,30%改性MCM-41(含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  9%)。

[0113] 3、催化剂评价

[0114] 催化剂的评价条件为:

[0115] 反应条件为:

[0116]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0117] 反应温度 360℃

[0118] 反应压力 1.5MPa

[0119] 催化剂装填量 3ml

[0120] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0121] 原料配比(摩尔)  $\text{H}_2/\text{CO}=2.0/1$ 。

[0122] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0123] **【实施例4】**

[0124] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0125] 称取相当于9克 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0126] 2、催化剂的制备

[0127] 称取30.0重量份三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、10.0重量份氧化锌( $\text{ZnO}$ )、10.0重量份氧化锶( $\text{SrO}$ )、20.0重量份二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0128] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0129] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,10% $\text{ZnO}$ ,10% $\text{SrO}$ ,20% $\text{TiO}_2$ ,30%改性MCM-41(含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  9%)。

[0130] 3、催化剂评价

[0131] 催化剂的评价条件为:

[0132] 反应条件为:

[0133]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0134] 反应温度 360℃

[0135] 反应压力 1.5MPa

[0136] 催化剂装填量 3ml

[0137] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0138] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0139] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0140] **【实施例5】**

[0141] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0142] 称取相当于9克 $Bi_2O_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0143] 2、催化剂的制备

[0144] 称取30.0重量份三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )、5.0重量份氧化锆( $GeO_2$ )、5.0重量份氧化锌( $ZnO$ )、10.0重量份氧化锆( $ZrO_2$ )、20.0重量份二氧化钛( $TiO_2$ )五种原料以及按上述五种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述五种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0145] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0146] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $Fe_2O_3$ ,5% $GeO_2$ ,5% $ZnO$ ,10% $ZrO_2$ ,20% $TiO_2$ ,30%改性MCM-41(含 $Bi_2O_3$  9%)。

[0147] 3、催化剂评价

[0148] 催化剂的评价条件为:

[0149] 反应条件为:

[0150]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0151] 反应温度 360℃

[0152] 反应压力 1.5MPa

[0153] 催化剂装填量 3ml

[0154] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0155] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0156] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0157] **【实施例6】**

[0158] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0159] 称取相当于9克 $Bi_2O_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0160] 2、催化剂的制备

[0161] 称取30.0重量份三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )、5.0重量份氧化锆( $GeO_2$ )、5.0重量份氧化锌( $ZnO$ )、10.0重量份氧化锶( $SrO$ )、20.0重量份二氧化钛( $TiO_2$ )五种原料以及按上述五种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料

A;按上述五种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0162] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0163] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5%GeO<sub>2</sub>,5%ZnO,10%SrO,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9%)。

[0164] 3、催化剂评价

[0165] 催化剂的评价条件为:

[0166] 反应条件为:

[0167] φ 8毫米固定床反应器

[0168] 反应温度 360℃

[0169] 反应压力 1.5MPa

[0170] 催化剂装填量 3ml

[0171] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0172] 原料配比(摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0173] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0174] 从实施例5与实施例6和实施例1~4同比看出,Ge(或其氧化物)和Zn(或其氧化物)之间在提高CO转化率和产物中低碳烯烃选择性方面具有协同作用。

[0175] **【实施例7】**

[0176] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0177] 称取相当于9克Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0178] 2、催化剂的制备

[0179] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、10.0重量份氧化锆(GeO<sub>2</sub>)、6.0重量份氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、4.0重量份氧化锶(SrO)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0180] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0181] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,10%GeO<sub>2</sub>,6%ZrO<sub>2</sub>,4%SrO,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9%)。

[0182] 3、催化剂评价

[0183] 催化剂的评价条件为：

[0184] 反应条件为：

[0185]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0186] 反应温度 360℃

[0187] 反应压力 1.5MPa

[0188] 催化剂装填量 3ml

[0189] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0190] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0191] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0192] **【实施例8】**

[0193] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0194] 称取相当于9克 $Bi_2O_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0195] 2、催化剂的制备

[0196] 称取30.0重量份三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )、10.0重量份氧化锌(ZnO)、6.0重量份氧化锆( $ZrO_2$ )、4.0重量份氧化锶(SrO)、20.0重量份二氧化钛( $TiO_2$ )四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0197] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0198] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $Fe_2O_3$ ,10%ZnO,6% $ZrO_2$ ,4%SrO,20% $TiO_2$ ,30%改性MCM-41(含 $Bi_2O_3$  9%)。

[0199] 3、催化剂评价

[0200] 催化剂的评价条件为：

[0201] 反应条件为：

[0202]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0203] 反应温度 360℃

[0204] 反应压力 1.5MPa

[0205] 催化剂装填量 3ml

[0206] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0207] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0208] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0209] **【实施例9】**

[0210] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0211] 称取相当于9克Cs<sub>2</sub>O的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0212] 2、催化剂的制备

[0213] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、5.0重量份氧化锗(GeO<sub>2</sub>)、5.0重量份氧化锌(ZnO)、10.0重量份氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)五种原料以及按上述五种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述五种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0214] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0215] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5%GeO<sub>2</sub>,5%ZnO,10%ZrO<sub>2</sub>,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Cs<sub>2</sub>O 9%)。

[0216] 3、催化剂评价

[0217] 催化剂的评价条件为:

[0218] 反应条件为:

[0219] φ8毫米固定床反应器

[0220] 反应温度 360℃

[0221] 反应压力 1.5MPa

[0222] 催化剂装填量 3ml

[0223] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0224] 原料配比(摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0225] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0226] 【实施例10】

[0227] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0228] 称取相当于9克Cs<sub>2</sub>O的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0229] 2、催化剂的制备

[0230] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、5.0重量份氧化锗(GeO<sub>2</sub>)、5.0重量份氧化锌(ZnO)、10.0重量份氧化锶(SrO)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)五种原料以及按上述五种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述五种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物

料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0231] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0232] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5%GeO<sub>2</sub>,5%ZnO,10%SrO,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Cs<sub>2</sub>O 9%)。

[0233] 3、催化剂评价

[0234] 催化剂的评价条件为:

[0235] 反应条件为:

[0236] φ8毫米固定床反应器

[0237] 反应温度 360℃

[0238] 反应压力 1.5MPa

[0239] 催化剂装填量 3ml

[0240] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0241] 原料配比(摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0242] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0243] **【实施例11】**

[0244] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0245] 称取相当于9克Cs<sub>2</sub>O的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0246] 2、催化剂的制备

[0247] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、10.0重量份氧化锆(GeO<sub>2</sub>)、6.0重量份氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、4.0重量份氧化锶(SrO)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0248] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0249] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,10%GeO<sub>2</sub>,6%ZrO<sub>2</sub>,4%SrO,20%TiO<sub>2</sub>,30%改性MCM-41(含Cs<sub>2</sub>O 9%)。

[0250] 3、催化剂评价

[0251] 催化剂的评价条件为:

[0252] 反应条件为:

[0253] φ8毫米固定床反应器

[0254] 反应温度 360℃

[0255] 反应压力 1.5MPa

[0256] 催化剂装填量 3ml

[0257] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0258] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0259] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

#### [0260] 【实施例12】

[0261] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0262] 称取相当于9克 $Cs_2O$ 的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0263] 2、催化剂的制备

[0264] 称取30.0重量份三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )、10.0重量份氧化锌( $ZnO$ )、6.0重量份氧化锆( $ZrO_2$ )、4.0重量份氧化锶( $SrO$ )、20.0重量份二氧化钛( $TiO_2$ )四种原料以及按上述四种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述四种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0265] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0266] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $Fe_2O_3$ ,10% $ZnO$ ,6% $ZrO_2$ ,4% $SrO$ ,20% $TiO_2$ ,30%改性MCM-41(含 $Cs_2O$  9%)。

[0267] 3、催化剂评价

[0268] 催化剂的评价条件为:

[0269] 反应条件为:

[0270]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0271] 反应温度 360℃

[0272] 反应压力 1.5MPa

[0273] 催化剂装填量 3ml

[0274] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0275] 原料配比(摩尔)  $H_2/CO=2.0/1$ 。

[0276] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

#### [0277] 【实施例13】

[0278] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0279] 称取相当于9克 $Bi_2O_3$ 的五水合硝酸铋,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0280] 2、催化剂的制备

[0281] 称取30.0重量份三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、5.0重量份氧化锆( $\text{GeO}_2$ )、5.0重量份氧化锌( $\text{ZnO}$ )、6.0重量份氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、4.0重量份氧化锶( $\text{SrO}$ )、20.0重量份二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )六种原料以及按上述六种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述六种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0282] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0283] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,5% $\text{GeO}_2$ ,5% $\text{ZnO}$ ,6% $\text{ZrO}_2$ ,4% $\text{SrO}$ ,20% $\text{TiO}_2$ ,30%改性MCM-41(含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  9%)。

[0284] 3、催化剂评价

[0285] 催化剂的评价条件为:

[0286] 反应条件为:

[0287]  $\phi$  8毫米固定床反应器

[0288] 反应温度 360℃

[0289] 反应压力 1.5MPa

[0290] 催化剂装填量 3ml

[0291] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0292] 原料配比(摩尔)  $\text{H}_2/\text{CO}=2.0/1$ 。

[0293] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0294] **【实施例14】**

[0295] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0296] 称取相当于9克 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0297] 2、催化剂的制备

[0298] 称取30.0重量份三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、5.0重量份氧化锆( $\text{GeO}_2$ )、5.0重量份氧化锌( $\text{ZnO}$ )、6.0重量份氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、4.0重量份氧化锶( $\text{SrO}$ )、20.0重量份二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )六种原料以及按上述六种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述六种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0299] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0300] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,5% $\text{GeO}_2$ ,5% $\text{ZnO}$ ,6%

ZrO<sub>2</sub>, 4% SrO, 20% TiO<sub>2</sub>, 30% 改性MCM-41 (含Cs<sub>2</sub>O 9%)。

[0301] 3、催化剂评价

[0302] 催化剂的评价条件为：

[0303] 反应条件为：

[0304] φ 8毫米固定床反应器

[0305] 反应温度 360℃

[0306] 反应压力 1.5MPa

[0307] 催化剂装填量 3ml

[0308] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0309] 原料配比 (摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0310] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0311] 从实施例13与实施例14和实施例5~12同比看出,Zr (或其氧化物) 和Sr (或其氧化物) 在提高CO转化率和低碳烯烃的选择性方面具有协同作用。

[0312] 【实施例15】

[0313] 1、改性MCM-41分子筛的制备

[0314] 称取相当于6克Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的五水合硝酸铋和3克Cs<sub>2</sub>O的硝酸铯,溶于70克去离子水中制成溶液D;在真空度80kPa的条件下,将上述溶液D浸渍于91克MCM-41分子筛上得混合物E;将混合物E在110℃条件下干燥,然后进行焙烧,焙烧温度550℃,焙烧时间8h,即得到改性MCM-41分子筛。

[0315] 2、催化剂的制备

[0316] 称取30.0重量份三氧化二铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、5.0重量份氧化锆(GeO<sub>2</sub>)、5.0重量份氧化锌(ZnO)、6.0重量份氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、4.0重量份氧化锶(SrO)、20.0重量份二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)六种原料以及按上述六种原料总量计加重量百分比为5%的羟丙基甲基纤维素粉末,在球磨机内磨混4小时,得到物料A;按上述六种原料总量计加重量百分比为8%的去离子水到磨混好的物料A中,进行捏合至柔软状,得到物料B;捏合好的物料B送入挤条机内,制成直径为5mm的长条,并切割成长度为20mm的柱状,自然晾干后,送入干燥设备中,于110℃干燥12小时,得到物料C;将干燥好的物料C,送入高温炉内,于1300℃煅烧8.0小时,冷却后破碎,取通过120目标准筛的颗粒,得到熔融态混合物D。

[0317] 将70克熔融态混合物D和30克改性MCM-41分子筛G混合后,在球磨机中磨混后,压片成型,破碎并筛取40~80目的颗粒,得到本发明催化剂。

[0318] 制得催化剂以重量百分比计,包含以下组分:30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% GeO<sub>2</sub>, 5% ZnO, 6% ZrO<sub>2</sub>, 4% SrO, 20% TiO<sub>2</sub>, 30% 改性MCM-41 (含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6%, Cs<sub>2</sub>O 3%)。

[0319] 3、催化剂评价

[0320] 催化剂的评价条件为：

[0321] 反应条件为：

[0322] φ 8毫米固定床反应器

[0323] 反应温度 360℃

[0324] 反应压力 1.5MPa

[0325] 催化剂装填量 3ml

[0326] 催化剂负荷 5000小时<sup>-1</sup>

[0327] 原料配比(摩尔) H<sub>2</sub>/CO=2.0/1。

[0328] 为便于同比,将本发明催化剂的组成和评价结果列于表1。

[0329] 从实施例15与实施例13和实施例14同比可知,Bi(或其氧化物)与Cs(或其氧化物)在提高CO转化率和低碳烯烃的选择性方面具有协同作用。

[0330] 表1

[0331]

催化剂编号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	GeO <sub>2</sub> 或ZnO含量	ZrO <sub>2</sub> 或SrO含量	TiO <sub>2</sub> 含量	改性MCM-41含量	改性MCM-41含Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 或Cs <sub>2</sub> O,w%	CO转化率%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 选择性wt%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 选择性wt%	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 选择性wt%	C2-C4烯烃选择性wt%
实施例1	30	GeO <sub>2</sub> ,10	ZrO <sub>2</sub> ,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	86.5	17.2	25.0	26.3	68.5
实施例2	30	ZnO,10	ZrO <sub>2</sub> ,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	88.7	16.8	27.7	24.9	69.4
实施例3	30	GeO <sub>2</sub> ,10	SrO,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	81.2	16.6	25.1	26.1	67.8
实施例4	30	ZnO,10	SrO,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	83.4	18.1	24.4	22.8	65.3
实施例5	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	ZrO <sub>2</sub> ,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	91.8	18.8	30.3	23.7	72.8
实施例6	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	SrO,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	92.7	17.8	30.5	23.3	71.6
实施例7	30	GeO <sub>2</sub> ,10	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	90.6	18.3	31.7	23.2	73.2
实施例8	30	ZnO,10	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	94.5	16.0	31.0	23.5	70.5
实施例9	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	ZrO <sub>2</sub> ,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Cs <sub>2</sub> O,9	92.2	17.9	29.3	23.9	71.1
实施例10	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	SrO,10	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Cs <sub>2</sub> O,9	93.6	21.5	27.8	23.6	72.9
实施例11	30	GeO <sub>2</sub> ,10	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Cs <sub>2</sub> O,9	91.9	19.2	28.6	24.3	72.1
实施例12	30	ZnO,10	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Cs <sub>2</sub> O,9	90.4	18.5	30.2	22.2	70.9
实施例13	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,9	95.4	22.2	26.0	27.5	75.7
实施例14	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Cs <sub>2</sub> O,9	96.3	19.4	31.1	23.6	74.1
实施例15	30	GeO <sub>2</sub> ,5-ZnO,5	ZrO <sub>2</sub> ,6-SrO,4	TiO <sub>2</sub> ,20	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,6-Cs <sub>2</sub> O,3	99.6	19.5	32.1	27.3	78.9