



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108722426 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201710256584.2

(22) 申请日 2017.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108722426 A

(43) 申请公布日 2018.11.02

(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石油
化工科学研究院

(72) 发明人 晋超 吴玉 张荣俊 夏国富
阎振楠 侯朝鹏 孙霞 李明丰

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51) Int.Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103071543 A, 2013.05.01

CN 103071543 A, 2013.05.01

CN 101076402 A, 2007.11.21

CN 101489680 A, 2009.07.22

CN 101663090 A, 2010.03.03

US 2014045955 A1, 2014.02.13

审查员 张景怡

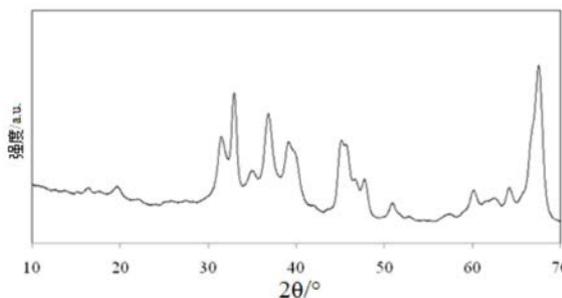
权利要求书6页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

催化剂及制备方法和应用以及催化剂前体
还原活化方法以及低碳烯烃的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化剂及制备方法和应用以及催化剂前体还原活化方法以及低碳烯烃的制备方法。本发明公开了一种催化剂及其制备方法和应用,本发明还公开了采用上述催化剂的制备低碳烯烃的方法,所述催化剂含有载体以及负载在载体上的第VIII族金属元素,所述载体为氧化铝,至少部分第VIII族金属元素的价态为低于该金属元素的最高氧化价态;该催化剂的CO₂-TPD脱附图中,在300-600℃的温度区间内存在CO₂高温脱附峰。根据本发明的催化剂,即便是在高空速的流化床反应器中于温和的反应条件下进行费托合成反应,也能获得较高的CO转化率,而且能明显提高低碳烯烃的选择性,同时还能获得更高的活性稳定性。



1. 一种用于合成气制备低碳烯烃的费托合成反应的催化剂,该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素,所述载体为氧化铝,所述氧化铝含有 θ -氧化铝,以催化剂中氧化铝的总量为基准,所述 θ -氧化铝的含量为50重量%以上,至少部分第VIII族金属元素的价态为低于该金属元素的最高氧化价态,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为3-30重量%,该催化剂还含有负载在所述载体上的第二金属元素和/或第三金属元素,所述第二金属元素为选自碱金属元素、碱土金属元素和第IVB族金属元素中的一种或两种以上,所述第三金属元素为选自稀土金属元素中的一种或两种以上,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为0-15重量%,所述第三金属元素的含量为0-10重量%,所述第二金属元素和第三金属元素的含量不同时为0;

该催化剂的 CO_2 -TPD脱附图中,在369-600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内存在 CO_2 高温脱附峰。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,所述第VIII族金属元素为Fe、Co和Ni中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,所述第VIII族金属元素为Fe,该催化剂的X射线光电子能谱谱图中,存在对应于FeO的谱峰以及对应于 Fe_5C_2 的谱峰。

4. 根据权利要求3所述的催化剂,其中,以元素计,由对应于FeO的谱峰确定的Fe的含量与由对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量的比值为8-25:1。

5. 根据权利要求4所述的催化剂,其中,以元素计,由对应于FeO的谱峰确定的Fe的含量与由对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量的比值为10-12:1。

6. 根据权利要求3-5中任意一项所述的催化剂,其中,以元素计,以由X射线光电子能谱确定的Fe的总量为基准,由对应于FeO的谱峰和对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量为30-99%。

7. 根据权利要求6所述的催化剂,其中,以元素计,以由X射线光电子能谱确定的Fe的总量为基准,由对应于FeO的谱峰和对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量为50-99%。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,其中,以元素计,以由X射线光电子能谱确定的Fe的总量为基准,由对应于FeO的谱峰和对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量为75-99%。

9. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂,其中,以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,以元素计,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的含量为30重量%以上。

10. 根据权利要求9所述的催化剂,其中,以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,以元素计,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的含量为50重量%以上。

11. 根据权利要求10所述的催化剂,其中,以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,以元素计,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的含量为55重量%以上。

12. 根据权利要求11所述的催化剂,其中,以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,以元素计,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的含量为60重量%以上。

13. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂,其中,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为8-20重量%。

14. 根据权利要求13所述的催化剂,其中,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为10-15重量%。

15. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,所述第二金属元素为Li、K、Mg和Zr中的一种或

两种以上,所述第三金属元素为Ce。

16. 根据权利要求1-5和15中任意一项所述的催化剂,其中,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为2-11重量%,所述第三金属元素的含量为0.5-6重量%。

17. 根据权利要求16所述的催化剂,其中,以催化剂的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为5-7重量%,所述第三金属元素的含量为0.8-3重量%。

18. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,该催化剂含有负载在所述载体上的第二金属元素和第三金属元素。

19. 根据权利要求1或18所述的催化剂,其中,所述第二金属元素为Zr、Li、Mg和K中的一种或两种以上,所述第三金属元素为Ce。

20. 根据权利要求1-5、15和18中任意一项所述的催化剂,其中,所述氧化铝为 θ -氧化铝。

21. 根据权利要求1-5、15和18中任意一项所述的催化剂,其中,所述CO₂高温脱附峰位于380-500°C的温度区间内。

22. 根据权利要求21所述的催化剂,其中,所述CO₂高温脱附峰位于385-480°C的温度区间内。

23. 根据权利要求1-5、15和18中任意一项所述的催化剂,其中,该催化剂的CO₂-TPD脱附图中,在100-200°C的温度区间内还存在CO₂低温脱附峰。

24. 根据权利要求23所述的催化剂,其中,该催化剂的CO₂-TPD脱附图中,在150-190°C的温度区间内还存在CO₂低温脱附峰。

25. 根据权利要求1-5、15和18中任意一项所述的催化剂,其中,该催化剂的CO-TPD脱附图中,在300-700°C的温度区间内存在CO高温脱附峰。

26. 根据权利要求25所述的催化剂,其中,该催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在100-200°C的温度区间内还存在CO低温脱附峰。

27. 一种用于合成气制备低碳烯烃的费托合成反应的催化剂前体还原活化方法,该方法包括以下步骤:

(1) 将催化剂前体在第一气体中进行预还原,得到预还原催化剂,所述第一气体为氢气、或者氢气与惰性气体的混合气,所述催化剂前体含有载体以及以氧化物的形式负载在所述载体上的第VIII族金属元素,所述氧化物中的第VIII族金属元素的价态为该金属元素的最高氧化价态,所述载体为氧化铝,所述氧化铝含有 θ -氧化铝,以催化剂中氧化铝的总量为基准,所述 θ -氧化铝的含量为50重量%以上,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为3-30重量%,所述催化剂前体还含有负载在所述载体上的第二金属元素和/或第三金属元素,所述第二金属元素为选自碱金属元素、碱土金属元素和第IVB族金属元素中的一种或两种以上,所述第三金属元素为选自稀土金属元素中的一种或两种以上,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为0-15重量%,所述第三金属元素的含量为0-10重量%,所述第二金属元素的含量和所述第三金属元素的含量不同时为0;

(2) 将所述预还原催化剂在第二气体中进行还原活化,得到还原活化催化剂,所述还原活化催化剂的CO₂-TPD脱附图中,在369-600°C的温度区间内存在CO₂高温脱附峰,所述第二

气体为在还原活化温度下为气态的烃、或者在还原活化温度下为气态的烃与惰性气体的混合气,所述还原活化在150-500℃的温度下进行。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述预还原在200-600℃的温度下进行,所述预还原的持续时间为1-20小时。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中,所述预还原在300-550℃的温度下进行。

30. 根据权利要求27-29中任意一项所述的方法,其中,以表压计,进行预还原的反应器内的压力为0-3MPa。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,以表压计,进行预还原的反应器内的压力为0.1-1MPa。

32. 根据权利要求27-29中任意一项所述的方法,其中,以氢气计,所述第一气体的体积空速为5000-30000小时⁻¹。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中,以氢气计,所述第一气体的体积空速为10000-20000小时⁻¹。

34. 根据权利要求27-29中任意一项所述的方法,其中,所述预还原的持续时间为2-10小时。

35. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述第二气体为在还原活化温度下为气态的烃与惰性气体的混合气。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中,所述惰性气体与在还原活化温度下为气态的烃的摩尔比为1-200:1。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中,所述惰性气体与在还原活化温度下为气态的烃的摩尔比为15-30:1。

38. 根据权利要求27和35-37中任意一项所述的方法,其中,所述在还原活化温度下为气态的烃为选自在还原活化温度下为气态的烷烃、以及在还原活化温度下为气态的烯烃中的一种或两种以上。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中,所述在还原活化温度下为气态的烃为选自C₁-C₄的烷烃和C₂-C₄的烯烃中的一种或两种以上。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中,所述在还原活化温度下为气态的烃为选自甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丙烷、丁烷和丁烯中的一种或两种以上。

41. 根据权利要求27和35-37中任意一项所述的方法,其中,所述还原活化在180-450℃的温度下进行。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中,所述还原活化在200-400℃的温度下进行。

43. 根据权利要求27和35-37中任意一项所述的方法,其中,以表压计,进行还原活化的反应器内的压力为0-2.5MPa。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中,以表压计,进行还原活化的反应器内的压力为0.1-2MPa。

45. 根据权利要求27和35-37中任意一项所述的方法,其中,以在还原活化温度下为气态的烃计,所述第二气体的体积空速为5000-30000小时⁻¹。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中,以在还原活化温度下为气态的烃计,所述第二气体的体积空速为10000-20000小时⁻¹。

47. 根据权利要求27和35-37中任意一项所述的方法,其中,所述还原活化的持续时间为1-20小时。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述还原活化的持续时间为2-15小时。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中,所述还原活化的持续时间为4-12小时。

50. 根据权利要求27-29和35-37中任意一项所述的方法,其中,所述第一气体和所述第二气体中的惰性气体相同或不同,各自为选自氮气和零族元素气体中的一种或两种以上。

51. 根据权利要求50所述的方法,其中,所述第一气体和所述第二气体中的惰性气体各自为氮气和/或氩气。

52. 根据权利要求27-29和35-37中任意一项所述的方法,其中,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为8-20重量%。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为10-15重量%。

54. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述第二金属元素为Li、K、Mg、以及Zr中的一种或两种以上,所述第三金属元素为Ce。

55. 根据权利要求27或54所述的方法,其中,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为2-11重量%,所述第三金属元素的含量为0.5-6重量%。

56. 根据权利要求55所述的方法,其中,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量为5-7重量%,所述第三金属元素的含量为0.8-3重量%。

57. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述催化剂前体含有负载在所述载体上的第二金属元素和第三金属元素。

58. 根据权利要求57所述的方法,其中,所述第二金属元素为Zr、Li、Mg和K中的一种或两种以上,所述第三金属元素为Ce。

59. 根据权利要求27-29、35-37和54中任意一项所述的方法,其中,所述氧化铝为 θ -氧化铝。

60. 一种由权利要求27-59中任意一项所述的方法制备的催化剂。

61. 一种用于合成气制备低碳烯烃的费托合成反应的催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

(1) 将第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前身物负载在载体上,将负载有所述氧化物和/或前身物的载体进行焙烧,得到催化剂前体,所述载体为氧化铝,至少部分载体为含有改性元素的氧化铝,所述改性元素为选自碱金属元素、碱土金属元素和第IVB族金属元素中的一种或两种以上,以所述载体的总量为基准,以元素计,所述改性元素的含量为0.1-15重量%,所述氧化铝含有 θ -氧化铝,以催化剂中氧化铝的总量为基准,所述 θ -氧化铝的含量为50重量%以上,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量为3-30重量%,该方法还包括在载体上负载助剂元素,所述助剂元素为选自碱金属元素和稀土金属元素中的一种或两种以上,所述助剂元素在载体上的负载量使得以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述助剂元素的含量为0.1-10重量%;

(2) 采用权利要求27-51中任意一项所述的方法将所述催化剂前体还原活化,得到的催化剂的CO₂-TPD脱附图中,在369-600°C的温度区间内存在CO₂高温脱附峰。

62. 根据权利要求61所述的方法,其中,所述第VIII族金属元素在载体上的负载量使得

以催化剂前体的总量为基准,以元素计,第VIII族金属元素的含量为8-20重量%。

63. 根据权利要求62所述的方法,其中,所述第VIII族金属元素在载体上的负载量使得以催化剂前体的总量为基准,以元素计,第VIII族金属元素的含量为10-15重量%。

64. 根据权利要求61所述的方法,其中,所述助剂元素为Li、K和Ce中的一种或两种以上。

65. 根据权利要求64所述的方法,其中,所述助剂元素为K和/或Ce。

66. 根据权利要求61-65中任意一项所述的方法,其中,所述助剂元素在载体上的负载量使得以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述助剂元素的含量为2-6重量%。

67. 根据权利要求61-65中任意一项所述的方法,其中,将所述助剂元素与所述第VIII族金属元素同时负载在所述载体上。

68. 根据权利要求61所述的方法,其中,所述焙烧在300-900°C的温度下进行。

69. 根据权利要求68所述的方法,其中,所述焙烧在400-600°C的温度下进行。

70. 根据权利要求61、68和69中任意一项所述的方法,其中,所述焙烧的持续时间为1-10小时。

71. 根据权利要求61-65、68和69中任意一项所述的方法,其中,所述氧化铝为 θ -氧化铝。

72. 根据权利要求61-65、68和69中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括提供氧化铝的步骤,在提供氧化铝的步骤中,将 γ - Al_2O_3 在700-1050°C的温度下,于空气气氛中进行焙烧。

73. 根据权利要求72所述的方法,其中,在提供氧化铝的步骤中,焙烧的持续时间为0.5-5小时。

74. 根据权利要求61-65、68和69中任意一项所述的方法,其中,所述改性元素为K、Mg和Zr中的一种或两种以上。

75. 根据权利要求74所述的方法,其中,所述改性元素为Mg和/或Zr。

76. 根据权利要求61-65、68和69中任意一项所述的方法,其中,以所述载体的总量为基准,以元素计,所述改性元素的含量为1.5-8重量%。

77. 根据权利要求61-65、68和69中任意一项所述的方法,其中,含有改性元素的氧化铝的制备方法包括:用含有含改性元素的化合物的浸渍液浸渍氧化铝,将吸附有浸渍液的氧化铝依次进行干燥和焙烧,得到含有改性元素的载体。

78. 根据权利要求77所述的方法,其中,含有改性元素的氧化铝的制备方法中,干燥在50-300°C的温度下进行,持续时间为1-12小时;焙烧在300-900°C的温度下进行,持续时间为0.5-8小时。

79. 一种由权利要求61-78中任意一项所述的方法制备的催化剂。

80. 权利要求1-26、60和79中任意一项所述的催化剂作为费托合成反应的催化剂的应用。

81. 一种低碳烯烃的制备方法,该方法包括在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触,其特征在于,所述催化剂为权利要求1-26、60和79中任意一项所述的催化剂。

82. 根据权利要求81所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.4-2.5:1。

83. 根据权利要求82所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.6-2.5:1。
84. 根据权利要求83所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.8-2.2:1。
85. 根据权利要求81所述的方法,其中,所述接触在流化床反应器中进行。
86. 根据权利要求85所述的方法,其中,所述接触的温度为320-550℃,以表压计,反应器内的压力为0.5-8MPa,气时体积空速为20000-50000小时⁻¹。
87. 一种低碳烯烃的制备方法,该方法包括:
- (1) 采用权利要求27-59中任意一项所述的方法、或者权利要求61-78中任意一项所述的方法制备催化剂;
- (2) 在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与所述催化剂接触。
88. 根据权利要求87所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.4-2.5:1。
89. 根据权利要求88所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.6-2.5:1。
90. 根据权利要求89所述的方法,其中,氢气与一氧化碳的摩尔比为0.8-2.2:1。
91. 根据权利要求87所述的方法,其中,所述接触在流化床反应器中进行。
92. 根据权利要求91所述的方法,其中,所述接触的温度为320-550℃,以表压计,反应器内的压力为0.5-8MPa,气时体积空速为20000-50000小时⁻¹。

催化剂及制备方法和应用以及催化剂前体还原活化方法以及 低碳烯烃的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及费托合成技术领域,具体地,本发明涉及一种催化剂,本发明还涉及一种催化剂前体还原活化方法和一种催化剂的制备方法、以及由上述方法制备的催化剂,本发明又涉及上述催化剂作为费托合成反应的催化剂的应用,本发明进一步涉及一种低碳烯烃的制备方法。

背景技术

[0002] 烯烃是化学工业生产中的重要基础化工原料,也是衡量一个国家石油化学工业发展水平的标志。1995-2010年世界乙烯需求量以年均4.1%的速度增长;与此同时,世界丙烯的需求也快速增长,从2000年至2010年年均增长率达6.3%。

[0003] 目前,制取低碳烯烃的方法按原料可以划分为3大类:石油路线、天然气路线和煤炭路线。采用轻油裂解的方法,即石油路线来制取低碳烯烃的方法为世界上大多数国家所采用,约占烯烃产量的65%左右。以天然气为原料,通过氧化偶联或本森法制取低碳烯烃,产品主要是以乙烯为主,丙烯的产量较低。以煤基合成气经甲醇制烯烃的研究也取得了迅速发展,已在国内建立了多套工艺装置。

[0004] 近年来三大烯烃需求量不断增加,同时石油价格起伏波动,导致以石油等为原料的烯烃制取工艺成本增加、产品价格上涨、下游产品利润空间缩小。传统的石脑油裂解、烷烃裂解等石油路线面临极大挑战。随着石油资源的短缺加剧、以及可持续发展战略的要求,欧美日等发达国家的大型石油化工公司积极致力于开发非石油路线制取烯烃的工艺技术,其中,以煤、天然气和生物质为原料生产低碳烯烃的工艺技术日益受到关注。

[0005] 我国能源呈富煤、多天然气、缺油的资源分布局面,通过费托合成将煤或天然气间接转化为洁净、高效的液体燃料是合理利用资源的重要方面,也是缓解我国石油供需矛盾的主要技术途径。该工艺首先将煤或天然气转化为合成气,再经过费托合成制成液体燃料或化工产品。合成气直接制低碳烯烃是指合成气(CO 和 H_2)在催化剂作用下,通过费托合成制得碳原子数小于或等于4的烯烃的过程,该过程副产水和 CO_2 。由于费托合成产品分布受Anderson-Schulz-Flory规律(链增长以指数递减的摩尔分布)的限制,且反应为强放热反应,易导致甲烷和低碳烷烃的生成,并促使生成的烯烃发生二次反应,要想高选择性地得到低碳烯烃较为困难,关键在于高性能催化剂的开发。

[0006] 目前,工业上一般用铁基催化剂,以浆态床、固定床或流化床工艺生产烯烃。低温费托合成工艺条件下,产物重质烃含量高,烯烃含量较低,不利于生产低碳烯烃。南非Sasol公司采用高温流化床工艺来生产汽油并副产低碳烯烃。这种工艺虽然可以获得低碳数烯烃,但产率低。

[0007] 常见的铁基费托合成催化剂多为共沉淀法制备:先将活性组分沉淀、过滤洗涤,然后再与载体混合、打浆,最后干燥成型,应用于浆态床反应器、固定床或流化床反应器。沉淀铁费托合成催化剂机械稳定性差、反应过程中易破碎、积炭严重,体相内活性组分难以还

原。由于费托合成是强放热反应，反应时沉淀铁催化剂在反应器内取热困难，易飞温，使催化剂快速失活。因此，负载型铁基催化剂由于具有稳定性好、活性组分分布均匀、活性高、寿命长等优点越来越受到关注。

[0008] CN1083415A公开了一种低碳烯烃催化剂，用MgO等IIA族碱土金属氧化物或高硅沸石分子筛(或磷铝沸石)担载铁-锰活性组分，以强碱K或Cs离子作为助剂。将该催化剂用于固定床反应器时，虽然在合成气制低碳烯烃反应中可获得较高的CO转化率，但低碳烯烃的选择性仍然较低，且反应空速较低，不利于提高生产效率。

[0009] 因此，继续开发新的适用于由合成气制备低碳烯烃的负载型催化剂具有重要的现实的意义。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种适用于费托合成反应的负载型催化剂，将该催化剂用于费托合成反应，不仅能够获得较高的CO转化率，而且显示出更高的低碳烯烃选择性和更高的活性稳定性。

[0011] 根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种催化剂，该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素，所述载体为氧化铝，至少部分第VIII族金属元素的价态为低于该金属元素的最高氧化价态；

[0012] 该催化剂的CO₂-TPD脱附图中，在300-600℃的温度区间内存在CO₂高温脱附峰。

[0013] 根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种催化剂前体还原活化方法，该方法包括以下步骤：

[0014] (1) 将催化剂前体在第一气体中进行预还原，得到预还原催化剂，所述第一气体为氢气、或者氢气与惰性气体的混合气，所述催化剂前体含有载体以及以氧化物的形式负载在所述载体上的第VIII族金属元素，所述氧化物中的第VIII族金属元素的价态为该金属元素的最高氧化价态，所述载体为氧化铝；

[0015] (2) 将所述预还原催化剂在第二气体中进行还原活化，得到还原活化催化剂，所述第二气体为在还原活化温度下为气态的烃、或者在还原活化温度下为气态的烃与惰性气体的混合气，所述还原活化在150-500℃的温度下进行。

[0016] 根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的催化剂。

[0017] 根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

[0018] (1) 将第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前身物负载在载体上，将负载有所述氧化物和/或前身物的载体进行焙烧，得到催化剂前体，所述载体为氧化铝；

[0019] (2) 采用本发明第二个方面所述的方法将所述催化剂前体还原活化。

[0020] 根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种由本发明第四个方面所述的方法制备的催化剂。

[0021] 根据本发明的第六个方面，本发明提供了本发明第一个方面、第三个方面和第五个方面所述的催化剂作为费托合成反应的催化剂的应用。

[0022] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了一种由合成气制备低碳烯烃的方法,该方法包括在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触,其中,所述催化剂为本发明第一个方面、第三个方面和第五个方面所述的催化剂所述的催化剂。

[0023] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种由合成气制备低碳烯烃的方法,该方法包括:

[0024] (1) 采用本发明第二个方面所述的方法、或者本发明第四个方面所述的方法制备催化剂;

[0025] (2) 在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与所述催化剂接触。

[0026] 将根据本发明的催化剂,即便是在高空速的流化床反应器中于温和的反应条件下进行费托合成反应,也能获得较高的CO转化率,而且能明显提高低碳烯烃的选择性,同时还能获得更高的活性稳定性。

附图说明

[0027] 图1是实施例1制备的 θ - Al_2O_3 的X射线衍射谱图。

具体实施方式

[0028] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0029] 本发明中,术语“低碳烯烃”是指碳原子数小于或等于4的烯烃。

[0030] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种催化剂,该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素。

[0031] 所述载体为氧化铝,其具体实例可以包括但不限于: γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 中的一种或两种以上。可以根据氧化铝的具体类型对其比表面积、平均孔径和粒径分布等参数进行优化,以进一步提高催化剂的催化性能。作为一个实例,对于 γ - Al_2O_3 ,孔容可以为0.6-1mL/g,优选为0.65-0.9mL/g,更优选为0.65-0.85mL/g;平均孔径可以为8-35nm,优选为12-30nm,更优选为15-20nm;粒径在70-150 μm 范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为100-300m²/g,优选为120-250m²/g,更优选为150-200m²/g。作为另一个实例,对于 θ - Al_2O_3 ,孔容可以为0.3-0.8mL/g,优选为0.35-0.7mL/g,更优选为0.4-0.6mL/g;平均孔径可以为12-40nm,优选为15-35nm,更优选为18-25nm;粒径在70-150 μm 范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为50-200m²/g,优选为60-150m²/g,更优选为65-100m²/g。本发明中,比表面积、孔容以及平均孔径均按照氮气吸附法进行测定,具体地,采用 N_2 在77K恒温下测定吸附等温线,然后按BET公式计算比表面积和孔容,并按BJH方法计算平均孔径分布;粒径分布采用激光粒度仪测定。

[0032] 在一种优选的实施方式中,所述载体含有 θ - Al_2O_3 。根据该优选的实施方式,通过在载体中引入 θ - Al_2O_3 ,使得该催化剂能获得更高的催化活性和催化稳定性,在作为费托合成反应的催化剂时,显示出更高的CO转化率和低碳烯烃选择性,同时还具有更为优异的活性

稳定性。一般地,以催化剂中氧化铝的总量为基准, θ -氧化铝的含量可以为10重量%以上,优选为20重量%以上,更优选为30重量%以上,进一步优选为40重量%以上,更进一步优选为50重量%以上。在本发明的一种特别优选的实施方式中,所述载体为 θ -氧化铝。根据该特别优选的实施方式,与其它类型的氧化铝(如 γ - Al_2O_3)相比,采用 θ - Al_2O_3 作为载体显示出更高的催化活性和催化稳定性,在作为费托合成反应的催化剂时,能获得进一步提高的CO转化率、低碳烯烃选择性、以及活性稳定性。

[0033] 所述 θ - Al_2O_3 可以商购得到,也可以通过将 γ - Al_2O_3 进行焙烧而获得。具体地,可以将 γ - Al_2O_3 在700-1050°C、优选780-1050°C的温度下进行焙烧。所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,以足以将 γ - Al_2O_3 转化为 θ - Al_2O_3 为准。一般地,所述焙烧的持续时间可以为0.5-5小时,优选为1-4小时。所述焙烧在空气气氛中进行。

[0034] 所述第VIII族金属元素作为催化剂的活性组分,可以为第VIII族贵金属元素,也可以为第VIII族非贵金属元素,还可以为第VIII族贵金属元素和第VIII族非贵金属元素的组合。在一种优选的实施方式中,所述第VIII族金属元素为第VIII族非贵金属元素,其具体实例可以包括但不限于Fe、Co和Ni中的一种或两种以上。根据该优选的实施方式的催化剂特别适于作为费托合成反应的催化剂。更优选地,所述第VIII族金属元素为Fe。

[0035] 根据本发明的催化剂,至少部分第VIII族金属元素的价态为低于该金属元素的最高氧化价态。一般地,以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,以元素计,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的含量可以为30重量%以上,优选为40重量%以上,更优选为45重量%以上,进一步优选为50重量%以上(如55重量%以上),更进一步优选为60重量%以上,特别优选为75重量%以上。以该催化剂中第VIII族金属元素的总量为基准,价态为低于其最高氧化价态的第VIII族金属元素的最高含量可以为100重量%,也可以为低于100重量%,如99重量%、96重量%、93重量%、90重量%、87重量%。根据本发明的催化剂可以直接用于催化反应,而无需进行额外的还原活化,例如可以直接用于费托合成反应,而无需进行还原活化。本发明中,术语“最高氧化价态”是指该金属元素被完全氧化时的化合价,以Fe为例,最高氧化价态是指氧化铁(Fe_2O_3)中铁元素的化合价,为+3价。本发明中,具有不同价态的第VIII族金属元素及其含量采用X射线光电子能谱法测定。

[0036] 根据本发明的催化剂,在一种特别优选的实施方式中,所述第VIII族金属元素为Fe,该催化剂的X射线光电子能谱谱图中,存在对应于FeO的谱峰(通常出现在711.9eV和724.4eV处),存在对应于 Fe_5C_2 的谱峰(通常出现在717.9eV处)。根据该特别优选的实施方式的催化剂特别适于作为费托合成反应的催化剂。

[0037] 在该特别优选的实施方式中,以元素计,由对应于FeO的谱峰确定的Fe的含量与由对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量的比值可以为8-25:1。从进一步提高催化剂的催化活性以及催化稳定性的角度出发,由对应于FeO的谱峰确定的Fe的含量与由对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量的比值优选为9-20:1,更优选为9.5-15:1,进一步优选为10-12:1。

[0038] 根据该特别优选的实施方式的催化剂,从进一步提高催化活性和催化稳定性、特别是在费托合成反应中的催化活性和催化稳定性的角度出发,以元素计,以由X射线光电子能谱确定的Fe的总量为基准,由对应于FeO的谱峰和对应于 Fe_5C_2 的谱峰确定的Fe的含量可以为30%以上(如30-99%),优选为不低于40%(如40-96%),更优选为不低于45%(如45-93%),进一步优选为不低于50%(如55%以上),更进一步优选为不低于60%(如60-90%),

特别优选为不低于75% (如75-87%)。

[0039] 本发明中, X射线光电子能谱在Thermo Scientific公司的配备有Thermo Advantage V5.926软件的ESCALab250型X射线光电子能谱仪上进行测试, 激发源为单色化Al K α X射线, 能量为1486.6eV, 功率为150W, 窄扫描所用通透能为30eV, 分析测试时的基础真空为 6.5×10^{-10} mbar, 电子结合能用单质碳的C1s峰(284.6eV)校正, 在Thermo Advantage软件上进行数据处理, 在分析模块中采用灵敏度因子法进行定量分析。

[0040] 根据该特别优选的实施方式的催化剂, 所述载体优选含有 θ -氧化铝。一般地, 以催化剂中氧化铝的总量为基准, θ -氧化铝的含量可以为10重量%以上, 优选为20重量%以上, 更优选为30重量%以上, 进一步优选为40重量%以上, 更进一步优选为50重量%以上。特别优选地, 所述载体为 θ -氧化铝。

[0041] 根据本发明的催化剂, 所述第VIII族金属元素的含量可以为常规选择。一般地, 以催化剂的总量为基准, 以元素计, 所述第VIII族金属元素的含量可以为3-30重量%, 优选为5-25重量%, 更优选为8-20重量%, 进一步优选为10-15重量%。本发明中, 催化剂以及催化剂前体中各金属元素的含量采用根据RIPP 132-92 (《石油化工分析方法 (RIPP实验方法) 》, 杨翠定等编, 科学出版社, 1990年9月第1版, 第371-379页) 中规定的X射线荧光光谱分析方法测定。

[0042] 根据本发明的催化剂, 在含有载体以及负载所述载体上的第VIII族金属元素的同时, 还可以含有负载在所述载体上的第二金属元素和/或第三金属元素, 优选含有负载在所述载体上的第三金属元素、以及可选的第二金属元素。含有所述第二金属元素和/或第三金属元素的催化剂显示出更为优异的催化活性和催化稳定性, 特别适于作为费托合成反应的催化剂。本发明中, “可选的”表示含或不含。

[0043] 所述第二金属元素为选自碱金属元素、碱土金属元素和第IVB族金属元素中的一种或两种以上。所述第二金属元素的具体实例可以包括但不限于: Li、Na、K、Mg、Ca、Zr和Ti中的一种或两种以上。优选地, 所述第二金属元素为Li、Zr、Mg和K中的一种或两种以上。以催化剂的总量为基准, 以元素计, 所述第二金属元素的含量可以为0.1-15重量%, 优选为1-12重量%, 更优选为2-11重量%, 进一步优选为5-7重量%。

[0044] 从进一步提高催化剂的催化活性和活性稳定性的角度出发, 所述第二金属元素优选含有第IVB族金属元素 (优选为Zr和/或Mg) 和碱金属元素 (优选为K和/或Li), 以催化剂的总量为基准, 以元素计, 第IVB族金属元素 (优选为Zr和/或Mg) 的含量优选为0.5-8重量%, 更优选为1-4重量%, 进一步优选为2-3重量%, 碱金属元素 (优选为K和/或Li) 的含量优选为1-8重量%, 更优选为2-6重量%, 进一步优选为3-4重量%。

[0045] 所述第三金属元素为选自稀土金属元素中的一种或两种以上, 其具体实例可以包括但不限于镧、铈 (Ce)、镨和钕中的一种或两种以上。优选地, 所述第三金属元素为Ce。以催化剂的总量为基准, 以元素计, 所述第三金属元素的含量可以为0.1-10重量%, 优选为0.5-6重量%, 更优选为0.8-3重量%, 进一步优选为1.2-2重量%。

[0046] 从进一步提高催化剂的催化活性和催化稳定性的角度出发, 根据本发明的催化剂优选含有负载在所述载体上的第二金属元素和第三金属元素。在所述催化剂同时含有第二金属元素和第三金属元素时, 所述第二金属元素更优选为Zr、Li、Mg和K中的一种或两种以上, 所述第三金属元素更优选为Ce, 这样能获得更为优异的催化活性和催化稳定性。

[0047] CO_2 -TPD(即,程序升温脱附 CO_2)可以用于表征催化剂对于烃类分子的脱附性能,在 CO_2 -TPD谱图中,出现脱附峰的温度越高,说明催化剂有利于烃类分子的脱附,对于在同一位置出现脱附峰的多个催化剂,峰面积越大的催化剂对烃类分子的脱附能力越强。根据本发明的催化剂显示出独特的 CO_2 -TPD脱附谱图,在300-600℃、优选320-500℃、更优选350-480℃的温度区间内存在脱附峰(本文中,将该脱附峰称为 CO_2 高温脱附峰)。所述 CO_2 高温脱附峰的峰面积一般为0.3-2.5a.u.(任意单位),优选为0.5-2a.u.(任意单位)。根据本发明的催化剂的 CO_2 -TPD脱附谱图中,在100-200℃、优选150-190℃的温度区间内还存在另一脱附峰(本文中,将该脱附峰称为 CO_2 低温脱附峰)。所述 CO_2 低温脱附峰的峰面积一般为0.5-3.5a.u.(任意单位),优选为1-3.2a.u.(任意单位),更优选为2-3a.u.(任意单位)。

[0048] CO-TPD(即,程序升温脱附CO)可以用于表征催化剂对于CO的解离能力,出现CO脱附峰的温度越高,表明催化剂的活性越高。对于在同一位置存在脱附峰的多个催化剂,峰面积越大的催化剂越有利于CO解离。根据本发明的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在300-700℃、优选400-650℃、更优选450-600℃的温度区间内存在脱附峰(本文中,将该脱附峰称为CO高温脱附峰)。所述CO高温脱附峰的峰面积一般为0.5-7a.u.(任意单位),优选为1-6a.u.(任意单位),更优选为2-5.5a.u.(任意单位)。根据本发明的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在100-200℃、优选150-190℃的温度区间内还存在另一脱附峰(本文中,将该脱附峰称为CO低温脱附峰)。所述CO低温脱附峰的峰面积一般为0.5-2a.u.(任意单位),优选为0.8-1.6a.u.(任意单位)。

[0049] 本发明中, CO_2 -TPD和CO-TPD均采用麦克化学吸附仪,以OMistar质谱仪作为检测器在线检测测得,其中, CO_2 -TPD由质谱仪记录核质比为44的信号,CO-TPD由质谱仪记录核质比为28的信号。本发明中,脱附峰的位置是指脱附峰的峰顶所处的位置。

[0050] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种催化剂前体还原活化方法,该方法包括以下步骤:

[0051] (1) 将催化剂前体在第一气体中进行预还原,得到预还原催化剂;

[0052] (2) 将所述预还原催化剂在第二气体中进行还原活化,得到还原活化催化剂。

[0053] 根据本发明的还原活化方法,所述催化剂前体含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素。

[0054] 根据本发明的还原活化方法,所述载体为氧化铝,其具体实例可以包括但不限于: γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 中的一种或两种以上。可以根据氧化铝的具体类型对其比表面积、平均孔径和粒径分布等参数进行优化,以进一步提高催化剂的催化性能。作为一个实例,对于 γ - Al_2O_3 ,孔容可以为0.6-1mL/g,优选为0.65-0.9mL/g,更优选为0.65-0.85mL/g;平均孔径可以为8-35nm,优选为12-30nm,更优选为15-20nm;粒径在70-150 μm 范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为100-300 m^2/g ,优选为120-250 m^2/g ,更优选为150-200 m^2/g 。作为另一个实例,对于 θ - Al_2O_3 ,孔容可以为0.3-0.8mL/g,优选为0.35-0.7mL/g,更优选为0.4-0.6mL/g;平均孔径可以为12-40nm,优选为15-35nm,更优选为18-25nm;粒径在70-150 μm 范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为50-200 m^2/g ,优选为60-150 m^2/g ,更优选为65-100 m^2/g 。

[0055] 在一种优选的实施方式中,所述载体含有 θ - Al_2O_3 。根据该优选的实施方式,通过在

载体中引入 θ - Al_2O_3 ,使得最终得到的还原活化催化剂能获得更高的催化活性和催化稳定性,在作为费托合成反应的催化剂时,显示出更高的CO转化率和低碳烯烃选择性,同时还具有更为优异的活性稳定性。从进一步提高催化剂的催化活性和催化稳定性的角度出发,以催化剂中氧化铝的总量为基准, θ - Al_2O_3 的含量可以为10重量%以上,优选为20重量%以上,更优选为30重量%以上,进一步优选为40重量%以上,更进一步优选为50重量%以上。在本发明的一种特别优选的实施方式中,所述载体为 θ -氧化铝。根据该特别优选的实施方式,与其它类型的氧化铝(如 γ - Al_2O_3)相比,采用 θ - Al_2O_3 作为载体制备的催化剂显示出更高的催化活性和催化稳定性,特别是在作为费托合成反应的催化剂时,能获得进一步提高的CO转化率、低碳烯烃选择性、以及活性稳定性。所述 θ - Al_2O_3 的制备方法在前文已经进行了详细的说明,此处不再赘述。

[0056] 根据本发明的还原活化方法,所述催化剂前体中,所述第VIII族金属元素以氧化物的形式负载在所述载体上,且所述氧化物中的第VIII族金属元素的价态为该金属元素的最高氧化价态(本文中,金属氧化物中的金属元素的价态为最高氧化价态的氧化物也称为完全氧化物)。所述催化剂前体的典型实例是在制备过程中经历干燥和焙烧(即,在氧气气氛中进行热处理)而未进行还原处理的催化剂前体。以完全氧化物的形式存在的第VIII族金属元素需要进行还原活化,才具有满足使用要求的催化性能。

[0057] 所述催化剂前体中,所述第VIII族金属元素可以为第VIII族贵金属元素,也可以为第VIII族非贵金属元素,还可以为第VIII族贵金属元素和第VIII族非贵金属元素的组合。在一种优选的实施方式中,所述第VIII族金属元素为第VIII族非贵金属元素,其具体实例可以包括但不限于Fe、Co和Ni中的一种或两种以上。优选地,所述第VIII族金属元素为Fe。所述催化剂前体中,第VIII族金属元素的含量可以为常规选择。一般地,以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第VIII族金属元素的含量可以为3-30重量%,优选为5-25重量%,更优选为8-20重量%,进一步优选为10-15重量%。

[0058] 根据本发明的还原活化方法,所述催化剂前体还可以含有负载在所述载体上的第二金属元素和/或第三金属元素,优选含有负载在所述载体上的第三金属元素、以及可选的第二金属元素。所述第二金属元素和第三金属元素的种类与前文所述相同,此处不再详述。以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述第二金属元素的含量可以为0.1-15重量%,优选为1-12重量%,更优选为2-11重量%,进一步优选为5-7重量%;所述第三金属元素的含量可以为0.1-10重量%,优选为0.5-6重量%,更优选为0.8-3重量%,进一步优选为1.2-2重量%。

[0059] 从进一步提高催化剂的催化活性和活性稳定性的角度出发,所述第二金属元素优选含有第IVB族金属元素(优选为Zr和/或Mg)和碱金属元素(优选为K和/或Li),以催化剂前体的总量为基准,以元素计,第IVB族金属元素(优选为Zr和/或Mg)的含量优选为0.5-8重量%,更优选为1-4重量%,进一步优选为2-3重量%,碱金属元素(优选为K和/或Li)的含量优选为1-8重量%,更优选为2-6重量%,进一步优选为3-4重量%。

[0060] 从进一步提高催化剂的催化活性和催化稳定性的角度出发,所述催化剂前体优选含有负载在所述载体上的第二金属元素和第三金属元素。在所述催化剂同时含有第二金属元素和第三金属元素时,所述第二金属元素更优选为Zr、Li、Mg和K中的一种或两种以上,所述第三金属元素更优选为Ce,如此制备的催化剂能获得更为优异的催化活性和催化稳定

性。

[0061] 根据本发明的还原活化方法,所述第一气体为氢气、或者为氢气与惰性气体的混合气。所述惰性气体可以为选自氮气和零族元素气体中的一种或两种以上,所述零族元素气体例如可以为氩气。优选地,所述惰性气体为氮气和/或氩气。在所述第一气体为氢气与惰性气体的混合气时,所述惰性气体与所述氢气的摩尔比可以为1-30:1。

[0062] 所述催化剂前体与所述第一气体的接触温度以能使得催化剂前体中处于最高氧化价态的VIII族金属元素被还原(即,价态降低)为准。

[0063] 具体地,所述催化剂前体与所述第一气体可以在200-600°C、优选300-550°C、更优选350-500°C的温度下进行接触。所述第一气体(以氢气计)的体积空速可以为5000-30000小时⁻¹,优选为10000-20000小时⁻¹。以表压计,进行预还原的反应器内的压力可以为0-2.5MPa,优选为0.1-2MPa。所述预还原的持续时间可以根据预还原的温度进行选择。一般地,所述预还原的持续时间可以为1-20小时,优选为2-10小时,更优选为5-8小时。

[0064] 所述第二气体为在还原活化温度下为气态的烃、或者在还原活化温度下为气态的烃与惰性气体的混合气。所述在还原活化温度下为气态的烃可以为选自在还原活化温度下为气态的烷烃、以及在还原活化温度下为气态的烯烃中的一种或两种以上,例如可以为选自C₁-C₄烷烃和C₂-C₄烯烃中的一种或两种以上。所述在还原活化温度下为气态的烃的具体实例可以包括但不限于甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丙烷、丁烷和丁烯中的一种或两种以上。从进一步提高最终制备的还原活化催化剂的催化活性和催化稳定性的角度出发,所述在还原活化温度下为气态的烃优选为选自在还原活化温度下为气态的烷烃中的一种或两种以上,更优选为选自C₁-C₄烷烃中的一种或两种以上,进一步优选为乙烷。所述惰性气体可以为选自氮气和零族元素气体中的一种或两种以上,所述零族元素气体例如可以为氩气。优选地,所述惰性气体为氮气和/或氩气。在所述第二气体为在还原活化温度下为气态的烃与惰性气体的混合气时,惰性气体与在还原活化温度下为气态的烃的摩尔比可以为1-200:1,优选为1-100:1,更优选为10-50:1,进一步优选为15-30:1。

[0065] 根据本发明的还原活化方法,所述还原活化可以在150-500°C、优选180-450°C、更优选200-400°C的温度下进行。所述第二气体(以在还原活化温度下为气态的烃计)的体积空速可以为5000-30000小时⁻¹,优选为10000-20000小时⁻¹。在进行还原活化的过程中,以表压计,进行还原活化的反应器内的压力可以为0-2.5MPa,优选为0.1-2MPa。所述还原活化的持续时间可以根据还原活化的温度以及第二气体的压力进行选择。一般地,所述还原活化的持续时间可以为1-20小时,优选为2-15小时,更优选为4-12小时。

[0066] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的催化剂。该催化剂具有提高的催化活性和活性稳定性,在作为费托合成反应的催化剂时,能获得更高的CO转化率和低碳烯烃选择性,同时还显示出更好的活性稳定性。

[0067] 与将预还原催化剂直接用作反应催化剂,例如费托合成反应的催化剂相比,根据本发明的还原活化方法,在进行费托合成反应之前,将预还原催化剂在第二气体中进一步进行还原活化,能明显改善催化剂(即,还原活化催化剂)的催化活性和活性稳定性。与将预还原催化剂在用作反应的催化剂与反应物进行接触,例如用作费托合成的催化剂与合成气接触反应之前,用CO进行还原相比,采用本发明的方法进行还原活化而得到的催化剂具有显示出明显更高的催化性能。

[0068] 由本发明的还原活化方法得到的催化剂显示出独特的CO₂-TPD谱图。具体地,根据本发明第三个方面的催化剂的CO₂-TPD脱附谱图中,在300-600℃、优选320-500℃、更优选350-480℃的温度区间内存在脱附峰(即CO₂高温脱附峰)。所述CO₂高温脱附峰的峰面积一般为0.3-2.5a.u.(任意单位),优选为0.5-2a.u.(任意单位)。根据本发明第三个方面的催化剂的CO₂-TPD脱附谱图中,在100-200℃、优选150-190℃的温度区间内还存在另一脱附峰(即CO₂低温脱附峰)。所述CO₂低温脱附峰的峰面积一般为0.5-3.5a.u.(任意单位),优选为1-3.2a.u.(任意单位),更优选为2-3a.u.(任意单位)。根据本发明第三个方面的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在300-700℃、优选400-650℃、更优选450-600℃的温度区间内存在脱附峰(即CO高温脱附峰)。所述CO高温脱附峰的峰面积一般为0.5-7a.u.(任意单位),优选为1-6a.u.(任意单位),更优选2-5.5a.u.(任意单位)。根据本发明第三个方面的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在100-200℃、优选为150-190℃的温度区间内还存在另一脱附峰(即CO低温脱附峰)。所述CO低温脱附峰的峰面积一般为0.5-2a.u.(任意单位),优选为0.8-1.6a.u.(任意单位)。

[0069] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0070] (1) 将第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前体物负载在载体上,将负载有所述氧化物和/或所述前体物的载体进行焙烧,得到催化剂前体;

[0071] (2) 采用本发明第二个方面所述的方法将所述催化剂前体还原活化。

[0072] 所述还原活化的方法在前文已经进行了详细的说明,此处不再详述,此处仅对步骤(1)进行详细说明。本发明中,术语“第VIII族金属元素的氧化物的前体物”是指在焙烧条件下能够形成第VIII族金属元素的完全氧化物的物质。

[0073] 根据本发明第四个方面所述的方法,所述载体为氧化铝,其具体实例可以包括但不限于: γ -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃中的一种或两种以上。可以根据氧化铝的具体类型对其比表面积、平均孔径和粒径分布等参数进行优化,以进一步提高催化剂的催化性能。作为一个实例,对于 γ -Al₂O₃,孔容可以为0.6-1mL/g,优选为0.65-0.9mL/g,更优选为0.65-0.85mL/g;平均孔径可以为8-35nm,优选为12-30nm,更优选为15-20nm;粒径在70-150 μ m范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为100-300m²/g,优选为120-250m²/g,更优选为150-200m²/g。作为另一个实例,对于 θ -Al₂O₃,孔容可以为0.3-0.8mL/g,优选为0.35-0.7mL/g,更优选为0.4-0.6mL/g;平均孔径可以为12-40nm,优选为15-35nm,更优选为18-25nm;粒径在70-150 μ m范围内的颗粒的含量可以为80体积%以上,优选为85体积%以上,更优选为90体积%以上;比表面积可以为50-200m²/g,优选为60-150m²/g,更优选为65-100m²/g。

[0074] 在一种优选的实施方式中,所述载体含有 θ -Al₂O₃。根据该优选的实施方式,通过在载体中引入 θ -Al₂O₃,使得最终制备的催化剂能获得更高的催化活性和催化稳定性,特别是在作为费托合成反应的催化剂时,显示出更高的催化活性和催化稳定性。从进一步提高最终制备的催化剂的催化活性和催化稳定性的角度出发,以载体的总量为基准, θ -Al₂O₃的含量可以为10重量%以上,优选为20重量%以上,更优选为30重量%以上,进一步优选为40重量%以上,更进一步优选为50重量%以上。在本发明的一种特别优选的实施方式中,所述载体为 θ -氧化铝。根据该特别优选的实施方式,与其它类型的氧化铝(如 γ -Al₂O₃)相比,采用

θ - Al_2O_3 作为载体显示出更高的催化活性和催化稳定性,特别是在作为费托合成反应的催化剂时,能获得明显提高的CO转化率、低碳烯烃选择性以及活性稳定性。

[0075] 根据该优选实施方式, θ - Al_2O_3 可以商购得到,也可以通过将 γ - Al_2O_3 进行焙烧而获得。优选通过将 γ - Al_2O_3 进行焙烧而获得 θ - Al_2O_3 。

[0076] 根据本发明第四个方面所述的方法,优选还包括提供氧化铝的步骤,在提供氧化铝的步骤中,将 γ - Al_2O_3 进行焙烧。所述焙烧可以在700-1050°C、优选780-1050°C的温度下进行。所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,以足以将 γ - Al_2O_3 转化为 θ - Al_2O_3 为准。一般地,所述焙烧的持续时间可以为0.5-5小时,优选为1-4小时。所述焙烧在空气气氛中进行。

[0077] 根据本发明第四个方面所述的方法,所述氧化铝可以不负载额外的改性元素而直接用作载体(即,将纯粹的氧化铝作为载体),也可以进行改性之后用作载体。

[0078] 在一种优选的实施方式中,至少部分载体为含有改性元素的氧化铝,所述改性元素为选自碱金属元素、碱土金属元素和第IVB族金属元素中的一种或两种以上。所述改性元素的具体实例可以包括但不限于Li、Na、K、Mg、Ca、Zr和Ti中的一种或两种以上。更优选的,所述改性元素为K、Mg和Zr中的一种或两种以上。一般地,以载体的总量为基准,含有改性元素的氧化铝的含量可以为10重量%以上,优选为30重量%以上,更优选为50重量%以上,进一步优选为70重量%以上,更进一步优选为90重量%以上。特别优选地,所述载体为含有改性元素的氧化铝。

[0079] 从进一步提高最终制备的催化剂的催化活性和活性稳定性的角度出发,以载体的总量为基准,以元素计,所述改性元素的含量可以为0.1-15重量%,优选为0.5-12重量%,更优选为1-10重量%,进一步优选为1.5-8重量%。

[0080] 根据该优选的实施方式,可以采用常规方法获得含有改性元素的氧化铝。例如,可以在制备氧化铝的过程中,将改性元素负载在氧化铝上,如通过共沉淀,在制备氧化铝的同时,将改性元素负载在氧化铝上。

[0081] 在一个优选的实例中,将负载有含改性元素的化合物的氧化铝进行焙烧,从而得到含改性元素的氧化铝。所述焙烧可以在常规条件下进行,一般地,所述焙烧可以在300-900°C、优选400-800°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,通常可以为0.5-8小时,优选为1-6小时。所述焙烧在空气气氛中进行。

[0082] 可以通过浸渍的方式将含改性元素的化合物负载在氧化铝上。具体地,可以用含有含改性元素的化合物的浸渍液浸渍氧化铝,将吸附有浸渍液的氧化铝依次进行干燥和焙烧,从而得到含有改性元素的氧化铝。

[0083] 在该实例中,所述含改性元素的化合物可以为含改性元素的水溶性盐和/或水溶性碱,其具体实例可以包括但不限于:硝酸盐、草酸盐、乙酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和磷酸盐中的一种或两种以上。

[0084] 在该实例中,所述浸渍可以采用常规浸渍方法,如饱和浸渍或者过量浸渍。所述浸渍可以在环境温度下进行。

[0085] 在该实例中,可以在足以脱除吸附有浸渍液的氧化铝中的挥发性物质(主要为浸渍液中的溶剂)的条件下,进行干燥。具体地,所述干燥可以在50-300°C、优选80-300°C、更优选120-300°C的温度下进行,所述干燥可以在常压(即,1标准大气压,下同)下进行,也可

以在降低压力的条件下进行。所述干燥的持续时间可以根据干燥的温度和干燥的压力进行选择,一般可以为1-12小时,优选为2-6小时。所述干燥可以在空气气氛中进行。

[0086] 根据本发明第四个方面所述的方法,所述第VIII族金属元素可以为第VIII族贵金属元素,也可以为第VIII族非贵金属元素,还可以为第VIII族贵金属元素和第VIII族非贵金属元素的组合。在一种优选的实施方式中,所述第VIII族金属元素为第VIII族非贵金属元素,其具体实例可以包括但不限于Fe、Co和Ni中的一种或两种以上。更优选地,所述第VIII族金属元素为Fe。

[0087] 所述第VIII族金属元素在载体上的负载量一般使得以催化剂前体的总量为基准,以元素计,第VIII族金属元素的含量可以为3-30重量%,优选为5-25重量%,更优选为8-20重量%,进一步优选为10-15重量%。

[0088] 可以采用常规方法将第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前身物负载在载体上。例如,可以采用共沉淀的方法,在制备氧化铝(或者,含有改性元素的氧化铝)的过程中,将第VIII族金属元素的氧化物负载在载体上。

[0089] 在一种更为优选的实施方式中,用含有第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前身物的浸渍液浸渍载体,并将吸附有所述浸渍液的载体进行干燥,从而得到负载有所述氧化物和/或所述前身物的载体。

[0090] 所述第VIII族金属元素的氧化物的前身物的种类可以根据浸渍液的溶剂进行选择,以使第VIII族金属元素的氧化物的前身物能溶解在所述溶剂中为准,例如可以为选自第VIII族金属元素的草酸盐、第VIII族金属元素的硝酸盐、第VIII族金属元素的硫酸盐、第VIII族金属元素的乙酸盐、第VIII族金属元素的氯化物、第VIII族金属元素的碳酸盐、第VIII族金属元素的碱式碳酸盐、第VIII族金属元素的氢氧化物、第VIII族金属元素的磷酸盐、第VIII族金属元素的钼酸盐、第VIII族金属元素的钨酸盐、以及第VIII族金属元素的水溶性复合物中的一种或两种以上。所述第VIII族金属元素的氧化物的前身物的具体实例可以包括但不限于:硝酸铁、硫酸铁、乙酸铁、硝酸镍、硫酸镍、乙酸镍、碱式碳酸镍、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴、氯化镍和柠檬酸铁铵中的一种或两种以上。

[0091] 可以将吸附有所述浸渍液的氧化铝在常规条件下进行干燥,以脱除浸渍液中的溶剂,从而得到负载有氧化物和/或前身物的载体。一般地,所述干燥可以在50-300℃、优选80-280℃、更优选120-280℃的温度下进行,所述干燥可以在常压下进行,也可以在降低压力的条件下进行。所述干燥的持续时间可以根据干燥的温度和干燥的压力进行选择,一般可以为1-12小时,优选为2-6小时。所述干燥可以在空气气氛中进行。

[0092] 可以将负载有所述氧化物和/或所述前身物的载体在常规条件下进行焙烧,从而得到催化剂前体。所述催化剂前体中,第VIII族金属元素基本处于其最高氧化价态。一般地,所述焙烧可以在300-900℃、优选350-800℃、更优选400-600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,通常可以为1-10小时,优选为2-6小时。所述焙烧在空气气氛中进行。

[0093] 根据本发明第四个方面所述的方法,从进一步提高最终制备的催化剂的催化活性和活性稳定性的角度出发,优选还包括在载体上负载助剂元素,所述助剂元素为选自碱金属元素和稀土金属元素(镧、铈、镨和钕中的一种或两种以上)中的一种或两种以上。所述助剂元素的具体实例可以包括但不限于:Li、Na、K和Ce中的一种或两种以上。优选地,所述助

剂元素为Li、K和Ce中的一种或两种以上。更优选地,所述助剂元素为K和/或Ce。进一步优选地,所述助剂元素为Ce。需要说明的是,尽管助剂元素与用于改性氧化铝的改性元素的种类可能相同,但是在助剂元素和改性元素为相同时,即便载体采用的是含有改性元素的载体,仍然需要在含有改性元素的载体上额外负载助剂元素,反之亦然。

[0094] 所述助剂元素在载体上的负载量使得以催化剂前体的总量为基准,以元素计,所述助剂元素的含量可以为0.1-10重量%,优选为1-8重量%,更优选为2-6重量%。

[0095] 可以采用常规方法将助剂元素负载在载体上,如浸渍法。可以将助剂元素和第VIII族金属元素同时负载在载体上,助剂元素和第VIII族金属元素也可以不是同步被负载在载体上。优选地,将助剂元素和第VIII族金属元素同时负载在载体上,此时,可以采用含有第VIII族金属元素的氧化物和/或第VIII族金属元素的氧化物的前身物、以及含有助剂元素的化合物的浸渍液浸渍载体,并将吸附有浸渍液的载体依次进行干燥和焙烧,从而得到催化剂前体。

[0096] 所述含有助剂元素的化合物可以为常见的能够溶解分散在浸渍液中的物质,例如可以为硝酸盐、氯化物、硫酸盐、乙酸盐、草酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧化物中的一种或两种以上。所述含有助剂元素的化合物的具体实例可以包括但不限于:硝酸钠、氯化钠、硫酸钠、乙酸钠、草酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、硝酸锂、氯化锂、碳酸锂、硝酸钾、氯化钾、硫酸钾、乙酸钾、草酸钾、碳酸钾、碳酸氢钾、硝酸铈、以及氯化铈中的一种或两种以上。

[0097] 在采用浸渍的方式将第VIII族金属元素以及可选的助剂元素负载在载体上时,所述浸渍的次数可以为一次,也可以为两次以上。从进一步提高最终制备的催化剂的催化活性和活性稳定性的角度出发,优选进行两次以上浸渍。在进行两次以上浸渍时,每次浸渍之后,优选将吸附有浸渍液的载体一次进行干燥和焙烧。

[0098] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种由本发明第四个方面所述的方法制备的催化剂。

[0099] 根据本发明第五个方面所述的催化剂显示出独特的CO₂-TPD谱图。具体地,根据本发明第五个方面的催化剂的CO₂-TPD脱附谱图中,在300-600°C、优选320-500°C、更优选350-480°C的温度区间内存在脱附峰(即CO₂高温脱附峰)。所述CO₂高温脱附峰的峰面积一般为0.3-2.5a.u.(任意单位),优选为0.5-2a.u.(任意单位)。根据本发明第五个方面的催化剂的CO₂-TPD脱附谱图中,在100-200°C、优选150-190°C的温度区间内还存在另一脱附峰(即CO₂低温脱附峰)。所述CO₂低温脱附峰的峰面积一般为0.5-3.5a.u.(任意单位),优选为1-3.2a.u.(任意单位),更优选为2-3a.u.(任意单位)。根据本发明第五个方面的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在300-700°C、优选400-650°C、更优选450-600°C的温度区间内存在脱附峰(即CO高温脱附峰)。所述CO高温脱附峰的峰面积一般为0.5-7a.u.(任意单位),优选为1-6a.u.(任意单位),更优选为2-5.5a.u.(任意单位)。根据本发明第五个方面的催化剂的CO-TPD脱附谱图中,在100-200°C、优选150-190°C的温度区间内还存在另一脱附峰(即CO低温脱附峰)。所述CO低温脱附峰的峰面积一般为0.5-2a.u.(任意单位),优选为0.8-1.6a.u.(任意单位)。

[0100] 根据本发明的第六个方面,本发明提供了本发明第一个方面所述的催化剂、第三个方面所述的催化剂、以及第五个方面所述的催化剂作为费托合成反应的催化剂的应用。

[0101] 根据本发明的催化剂在费托合成反应中显示出提高的催化活性和延长的活性稳

定性,特别是能明显提高对于低碳烯烃的选择性。

[0102] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了一种低碳烯烃的制备方法,该方法包括在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触,其中,所述催化剂为本发明第一个方面、第三个方面或者第五个方面所述的催化剂。

[0103] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种低碳烯烃的制备方法,该方法包括:

[0104] (1) 采用本发明第二个方面所述的方法、或者本发明第四个方面所述的方法制备催化剂;

[0105] (2) 在费托合成反应条件下,将氢气和一氧化碳与所述催化剂接触。

[0106] 根据本发明第七个方面和第八个方面所述的方法,各自涉及的催化剂及其制备方法,在前文已经进行了详细的说明,此处不再详述,以下对第七个方面和第八个方面所述方法均涉及的费托合成反应进行详细说明。

[0107] 根据本发明的低碳烯烃的制备方法,氢气和一氧化碳之间的比例可以为生成低碳烯烃的常规比例。具体地,氢气与一氧化碳的摩尔比可以为0.4-2.5:1,优选为0.6-2.5:1,更优选为0.8-2.2:1,进一步优选为1-1.5:1。

[0108] 作为反应原料的氢气和一氧化碳可以通过将纯净的氢气和纯净的一氧化碳各自送入反应器中与催化剂接触,从而进行费托合成反应。优选地,作为反应原料的氢气和一氧化碳来自于合成气,即将合成气送入反应器中与催化剂接触,进行费托合成反应。所述合成气的来源没有特别限定,可以为各种工艺过程产生的以氢气和一氧化碳为主要成分的合成气,例如:由碳质物质转化而得到的合成气,所述碳质物质的具体实例可以包括但不限于:煤、石油、天然气、焦炉气、炼厂气、以及生物质中的一种或两种以上。

[0109] 可以在常规条件下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触,从而进行费托合成反应。一般地,可以在320-550℃、优选330-400℃、更优选340-360℃的温度下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触。进行费托合成反应的反应器内的压力可以为0.5-8MPa,优选为1-5MPa,所述压力以表压计。本发明采用的催化剂具有良好的催化活性,即使在较高的空速下,将氢气和一氧化碳与催化剂接触,也能获得良好的催化反应效果。具体地,气体进料的体积空速可以为20000-50000小时⁻¹,优选为25000-40000小时⁻¹。其中,气体进料是指作为反应原料而被送入反应器的氢气和一氧化碳。

[0110] 根据本发明的低碳烯烃的制备方法,可以将氢气和一氧化碳与催化剂在常规的反应器中进行接触,例如:在固定床反应器中进行接触,也可以在流化床反应器中进行接触,还可以在固定床反应器和流化床反应器的组合中进行接触。优选地,将氢气和一氧化碳与催化剂在流化床反应器中进行接触。

[0111] 根据本发明的低碳烯烃的制备方法,预还原以及还原活化可以在费托合成反应器外进行,也可以在费托合成反应器内进行。优选地,所述预还原以及还原活化在费托合成反应器内进行。

[0112] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0113] 以下实施例和对比例中,比表面积、孔容以及平均孔径均按照氮气吸附法进行测定,具体地,采用N₂在77K恒温下测定吸附等温线,然后按BET公式计算比表面积和孔容,并按BJH方法计算平均孔径分布;粒径分布采用激光粒度仪测定。

[0114] 以下实施例和对比例中,催化剂以及催化剂前体中各金属元素的含量采用根据

RIPP132-92(《石油化工分析方法(RIPP实验方法)》,杨翠定等编,科学出版社,1990年9月第1版,第371-379页)中规定的X射线荧光光谱分析方法测定。在催化剂进行测定时,催化剂样品贮存在氩气气氛中。

[0115] 以下实施例和对比例中,CO₂-TPD和CO-TPD均采用麦克化学吸附仪,以OMistar质谱仪作为检测器在线检测测得,其中,CO₂-TPD由质谱仪记录核质比为44的信号,CO-TPD由质谱仪记录核质比为28的信号。

[0116] 以下实施例和对比例中,X射线光电子能谱分析在Thermo Scientific公司的配备有Thermo Avantage V5.926软件的ESCALab250型X射线光电子能谱仪上进行,激发源为单色化Al K α X射线,能量为1486.6eV,功率为150W,窄扫描所用通透能为30eV,分析测试时的基础真空为 6.5×10^{-10} mbar,电子结合能用单质碳的C1s峰(284.6eV)校正,在Thermo Avantage软件上进行数据处理,分析模块中采用灵敏度因子法进行定量分析。

[0117] 在以下实施例和对比例中,CO转化率(X_{CO})、CH₄选择性(S_{CH_4})、以及C₂-C₄烃类选择性(其中, $S_{C_2-C_4^=}$ 表示C₂-C₄烯烃选择性, $S_{C_2-C_4^o}$ 表示C₂-C₄烷烃选择性)分别通过以下公式计算得到:

$$[0118] \quad X_{CO} = \frac{V_1 \times c_{1,CO} - V_2 \times c_{2,CO}}{V_1 \times c_{1,CO}} \times 100\%$$

$$[0119] \quad S_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{con}} \times 100\%$$

$$[0120] \quad S_{C_2-C_4} = \frac{n_{C_2-C_4}}{n_{con}} \times 100\%$$

[0121] 其中, V_1 、 V_2 分别表示在标准状况下,某时间段内进入反应系统的原料气的体积和流出反应系统的尾气体积;

[0122] $C_{1,CO}$ 、 $C_{2,CO}$ 分别表示进入反应系统的原料气和流出反应系统的尾气中CO的摩尔含量;

[0123] n_{con} 为参与反应的CO的摩尔数;

[0124] n_{CH_4} 为生成的CH₄的摩尔数;

[0125] $n_{C_2-C_4}$ 为生成的C₂-C₄烃类的摩尔数。

[0126] 以下实施例和对比例中,压力均为表压。

[0127] 实施例1-16用于说明本发明。

[0128] 实施例1

[0129] (1)载体的制备

[0130] 取 γ -Al₂O₃(Sasol产品,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示)200g,于980℃空气气氛中焙烧2小时,将焙烧产物进行X射线衍射分析(如图1所示),确定得到的是 θ -Al₂O₃,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示。

[0131] 将五水硝酸铈溶于43g去离子水中制成改性铈溶液,向改性铈溶液加入100.0g制备得到的 θ -Al₂O₃,于25℃饱和浸渍2小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于120℃且常压(1标准大气压,下同)下空气气氛中干燥5小时。将干燥得到的物质在400℃空气气氛

中焙烧3小时,得到载体。将制备的载体进行X射线荧光光谱分析,确定以载体的总量为基准,以元素计,Zr的含量为3重量%。

[0132] (2) 催化剂前体的制备

[0133] 将柠檬酸铁铵、碳酸钾、六水硝酸铈添加到12mL去离子水中,于50℃水浴中加热搅拌混合均匀,得到浸渍液。

[0134] 取50体积%的浸渍液,向浸渍液中添加15g载体,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于120℃且常压下空气气氛中干燥5小时。将干燥得到物质于400℃空气气氛中焙烧3小时,得到一浸后催化剂。

[0135] 将一浸后催化剂添加到剩余的浸渍液中,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于120℃且常压下空气气氛中干燥5小时。将干燥得到物质于400℃空气气氛中焙烧3小时,得到催化剂前体。

[0136] (3) 催化剂前体的还原活化

[0137] 将催化剂前体装入流化床反应器中,向反应器中通入H₂,调整反应器压力为0.1MPa,氢气的体积空速为20000小时⁻¹,将反应器的温度由25℃升高至400℃,并在该温度下恒温8小时。然后,将反应器降温至200℃,将氢气切换为乙烷,且乙烷的体积空速为15000小时⁻¹,维持12小时后,得到根据本发明的催化剂,该催化剂的组成在表2和表4中示出,CO₂-TPD和CO-TPD测试结果在表3中列出。

[0138] (4) 低碳烯烃的制备

[0139] 还原活化结束后,向反应器中通入合成气,并将反应器的温度升温至340℃,进行费托合成反应,其中,合成气的体积空速为30000小时⁻¹,压力为1.5MPa(以表压计),合成气为氢气和一氧化碳的混合气,其组成为H₂:CO=50:50(摩尔比)。反应过程中,利用在线气相色谱仪对反应器输出的反应混合气的组成进行分析,反应50小时和200小时测得的结果分别在表5和表6中列出。

[0140] 实施例2

[0141] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中, γ -Al₂O₃不进行焙烧,而是直接用改性锆溶液浸渍,从而制备载体,其中,以载体的总量为基准,以元素计,Zr的含量为3重量%。

[0142] 实施例3

[0143] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中, θ -Al₂O₃不与改性锆溶液接触,而是直接用于步骤(2)制备催化剂前体。

[0144] 实施例4

[0145] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中,在配制浸渍液时不使用碳酸钾与六水硝酸铈。

[0146] 实施例5

[0147] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中,浸渍为一次浸渍,且浸渍、干燥和焙烧的条件与实施例1相同,即用6mL浸渍液饱和浸渍载体,并将浸渍得到的混合物依次进行干燥和焙烧,从而得到催化剂前体。

[0148] 实施例6

[0149] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,乙

烷用等体积的乙烯代替。

[0150] 实施例7

[0151] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中,与改性锆溶液接触的是将 γ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 按照重量比1:1混合得到的混合物。

[0152] 实施例8

[0153] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中,改变五水硝酸锆的用量,制备的载体中,以载体的总量为基准,以元素计,Zr的含量为1.5重量%。

[0154] 实施例9

[0155] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中,改变五水硝酸锆的用量,制备的载体中,以载体的总量为基准,以元素计,Zr的含量为8重量%。

[0156] 对比例1

[0157] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,通氢气后,不继续通入乙烷,而是直接进行步骤(4),即还原活化仅采用氢气,而不采用乙烷。

[0158] 对比例2

[0159] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,乙烷用等体积的CO代替。

[0160] 对比例3

[0161] 采用与实施例1相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,不进行通氢气的操作,而是直接向反应器中通乙烷,即还原活化仅采用乙烷,而不采用氢气。

[0162] 对比例4

[0163] 采用与实施例2相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,通氢气后,不继续通入乙烷,而是直接进行步骤(4),即还原活化仅采用氢气,而不采用乙烷。

[0164] 对比例5

[0165] 采用与实施例2相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,乙烷用等体积的CO代替。

[0166] 对比例6

[0167] 采用与实施例3相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,通氢气后,不继续通入乙烷,而是直接进行步骤(4),即还原活化仅采用氢气,而不采用乙烷。

[0168] 对比例7

[0169] 采用与实施例3相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,乙烷用等体积的CO代替。

[0170] 实施例10

[0171] (1)载体的制备

[0172] 取 γ - Al_2O_3 (Sasol产品,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示)200g,于1050℃空气气氛中焙烧1小时,将焙烧产物进行X射线衍射分析,确定得到的是 θ - Al_2O_3 ,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示。

[0173] 将硝酸镁溶于41g去离子水中制成改性镁溶液,向改性镁溶液加入100.0g制备得

到的 θ - Al_2O_3 ,于25℃饱和浸渍2小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于200℃且常压下空气气氛中干燥3小时。将干燥得到的物质在800℃空气气氛中焙烧1小时,得到载体。将制备的载体进行X射线荧光光谱分析,确定以载体的总量为基准,以元素计,Mg的含量为6重量%。

[0174] (2) 催化剂前体的制备

[0175] 将硝酸铁、碳酸锂、六水硝酸铈添加到12mL去离子水中,于50℃水浴中加热搅拌混合均匀,得到浸渍液。

[0176] 取50体积%的浸渍液,向浸渍液中添加15g载体,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于200℃且常压下空气气氛中干燥3小时。将干燥得到物质于600℃空气气氛中焙烧2小时,得到一浸后催化剂。

[0177] 将一浸后催化剂添加到剩余的浸渍液中,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于200℃且常压下空气气氛中干燥3小时。将干燥得到物质于600℃空气气氛中焙烧2小时,得到催化剂前体。

[0178] (3) 催化剂前体的还原活化

[0179] 将催化剂前体装入流化床反应器中,向反应器中通入 H_2 和氩气的混合气(其中,氩气于氢气的摩尔比为10:1),调整反应器压力为0.1MPa,氢气的体积空速为15000小时⁻¹,将反应器的温度由25℃升高至350℃,并在该温度下恒温8小时。然后,将反应器降温至250℃,将氢气切换为乙烷,且乙烷的体积空速为10000小时⁻¹,维持4小时后,得到根据本发明的催化剂,该催化剂的组成在表2和表4中示出, CO_2 -TPD和CO-TPD测试结果在表3中列出。

[0180] (4) 低碳烯烃的制备

[0181] 还原活化结束后,向反应器中通入合成气,将反应器的温度升温至340℃,进行费托合成反应,其中,合成气的体积空速为30000小时⁻¹,压力为5MPa(以表压计),合成气为氢气和一氧化碳的混合气,其组成为 H_2 :CO=50:50(摩尔比)。反应过程中,利用在线气相色谱仪对反应器输出的反应混合气的组成进行分析,反应50小时和200小时测得的结果分别在表5和表6中列出。

[0182] 实施例11

[0183] 采用与实施例10相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(1)中, γ - Al_2O_3 不进行焙烧,而是直接用改性镁溶液浸渍,从而制备载体,其中,以载体的总量为基准,以元素计,Mg的含量为6重量%。

[0184] 实施例12

[0185] (1) 载体的制备

[0186] 取 γ - Al_2O_3 (Sasol产品,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示)200g,于780℃空气气氛中焙烧4小时,将焙烧产物进行X射线衍射分析,确定得到的是 θ - Al_2O_3 ,其比表面积、孔容、平均孔径和粒径分布如表1所示。

[0187] 将硝酸钾溶于53g去离子水中制成改性钾溶液,向改性钾溶液加入100.0g制备得到的 θ - Al_2O_3 ,于25℃饱和浸渍2小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于300℃且常压(1标准大气压,下同)下空气气氛中干燥2小时。将干燥得到的物质在500℃空气气氛中焙烧6小时,得到载体。将制备的载体进行X射线荧光光谱分析,确定以载体的总量为基准,以元素计,钾的含量为2.5重量%。

[0188] (2) 催化剂前体的制备

[0189] 将硝酸铁、碳酸钾、六水硝酸铈添加到15mL去离子水中,于50℃水浴中加热搅拌混合均匀,得到浸渍液。

[0190] 取50体积%的浸渍液,向浸渍液中添加15g载体,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于280℃且常压下空气气氛中干燥2小时。将干燥得到物质于500℃空气气氛中焙烧6小时,得到一浸后催化剂。

[0191] 将一浸后催化剂添加到剩余的浸渍液中,于环境温度(为25℃)饱和浸渍1小时。然后,将浸渍得到的混合物置于烘箱中,于280℃且常压下空气气氛中干燥2小时。将干燥得到物质于500℃空气气氛中焙烧6小时,得到催化剂前体。

[0192] (3) 催化剂前体的还原活化

[0193] 将催化剂前体装入流化床反应器中,向反应器中通入 H_2 ,调整反应器压力为0.15MPa,氢气的体积空速为10000小时⁻¹,将反应器的温度由25℃升高至500℃,并在该温度下恒温6小时。然后,将反应器降温至350℃,将氢气切换为乙烷和氩气的混合气(其中,乙烷与氩气的摩尔比为1:20),且乙烷的体积空速为20000小时⁻¹,维持4小时后,得到根据本发明的催化剂,该催化剂的组成在表2和表4中示出, CO_2 -TPD和CO-TPD测试结果在表3中列出。

[0194] (4) 低碳烯烃的制备

[0195] 还原活化结束后,向反应器中通入合成气,并将反应器的温度升温至340℃,进行费托合成反应,其中,合成气的体积空速为30000小时⁻¹,压力为1MPa(以表压计),合成气为氢气和一氧化碳的混合气,其组成为 $H_2:CO=60:40$ (摩尔比)。反应过程中,利用在线气相色谱仪对反应器输出的反应混合气的组成进行分析,反应50小时和200小时测得的结果分别在表5和表6中列出。

[0196] 实施例13

[0197] 采用与实施例12相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中硝酸铁用硝酸钴代替。

[0198] 实施例14

[0199] 采用与实施例12相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中硝酸铁用硝酸镍代替。

[0200] 对比例8

[0201] 采用与实施例12相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(3)中,乙烷用等体积的CO和氩气的混合气(其中,CO与氩气的摩尔比为1:20)代替,即通入氢气的预还原完成后,将反应器降温至200℃,将氢气切换为CO和氩气的混合气,且CO的体积空速为10000小时⁻¹,维持4小时。

[0202] 实施例15

[0203] 采用与实施例12相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中,在配制浸渍液时,不使用碳酸钾,而是相应提高六水硝酸铈的用量。

[0204] 实施例16

[0205] 采用与实施例12相同的方法制备催化剂并制备低碳烯烃,不同的是,步骤(2)中,在配制浸渍液时,不使用六水硝酸铈,而是相应提高碳酸钾的用量。

[0206] 表1

| 编号 | 氧化铝类型 | 比表面积 (m ² /g) | 孔容 (mL/g) | 平均孔径 (nm) | 粒径分布(%) | | |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|---------|----------|--------|
| | | | | | <70μm | 70-150μm | >150μm |
| [0207] 实施例 1 | γ-Al ₂ O ₃ | 172 | 0.75 | 16.8 | 6.6 | 93.4 | 0 |
| | θ-Al ₂ O ₃ | 87 | 0.43 | 19.6 | 0 | 100 | 0 |
| 实施例 10 | γ-Al ₂ O ₃ | 151 | 0.68 | 15.4 | 5.1 | 91.4 | 3.5 |
| | θ-Al ₂ O ₃ | 71 | 0.41 | 21.1 | 2.3 | 96.2 | 1.5 |
| 实施例 12 | γ-Al ₂ O ₃ | 179 | 0.81 | 18.2 | 9.3 | 90.7 | 0 |
| | θ-Al ₂ O ₃ | 65 | 0.53 | 19.3 | 5.3 | 92.2 | 2.5 |

[0208] 表2(以催化剂的总量为基准)

| 编号 | 第 VIII 族金属元素/含量 (wt%) | 改性元素/含量 (wt%) | 助剂元素/含量 (wt%) | 氧化铝 |
|--------------|--------------------------|------------------|------------------|--|
| 实施例 1 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 2 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.8+Ce/1.7 | γ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 3 | Fe/10 | 无 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 4 | Fe/10 | Zr/2.5 | 无 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 5 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.5+Ce/1.5 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 6 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| [0209] 实施例 7 | Fe/10 | Zr/2.6 | K/3.8+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ +γ-Al ₂ O ₃ (重量比 1: 1) |
| 实施例 8 | Fe/10 | Zr/1.3 | K/3.8+Ce/1.7 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 9 | Fe/10 | Zr/6.7 | K/3.6+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 1 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 2 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 3 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 4 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.8+Ce/1.7 | γ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 5 | Fe/10 | Zr/2.5 | K/3.8+Ce/1.7 | γ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 6 | Fe/10 | 无 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 7 | Fe/10 | 无 | K/3.7+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |

| | | | | |
|---------------|-------|--------|---------------|----------------------------------|
| 实施例 10 | Fe/11 | Mg/5.1 | Li/1.2+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 11 | Fe/11 | Mg/5.1 | Li/1.3+Ce/1.5 | γ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 12 | Fe/15 | K/2.0 | K/3.5+Ce/1.5 | θ-Al ₂ O ₃ |
| [0210] 实施例 13 | Co/15 | K/2.1 | K/3.6+Ce/1.5 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 14 | Ni/15 | K/1.9 | K/3.6+Ce/1.6 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 对比例 8 | Fe/15 | K/2.0 | K/3.0+Ce/1.5 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 15 | Fe/15 | K/2.0 | Ce/5.1 | θ-Al ₂ O ₃ |
| 实施例 16 | Fe/15 | K/2.0 | K/5.0 | θ-Al ₂ O ₃ |

[0211] 表3

| 编号 | CO ₂ -TPD | | | | CO-TPD | | | |
|--------|----------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| | 第一脱附峰 | | 第二脱附峰 | | 第一脱附峰 | | 第二脱附峰 | |
| | 峰值温度 (°C) | 峰面积 (a.u.) | 峰值温度 (°C) | 峰面积 (a.u.) | 峰值温度 (°C) | 峰面积 (a.u.) | 峰值温 度 (°C) | 峰面积 (a.u.) |
| 实施例 1 | 177 | 2.8 | 452 | 1.7 | 185 | 1.5 | 575 | 5.1 |
| 实施例 2 | 162 | 1.8 | 367 | 0.8 | 166 | 1.0 | 466 | 3.5 |
| 实施例 3 | 166 | 1.8 | 377 | 0.9 | 170 | 1.2 | 485 | 3.6 |
| 实施例 4 | 169 | 2.1 | 369 | 1.1 | 171 | 1.2 | 461 | 3.9 |
| 实施例 5 | 168 | 1.9 | 355 | 0.9 | 169 | 1.0 | 457 | 2.6 |
| 实施例 6 | 176 | 2.4 | 432 | 1.2 | 181 | 1.2 | 556 | 4.2 |
| 实施例 7 | 174 | 2.0 | 392 | 1.0 | 169 | 1.2 | 511 | 4.1 |
| 实施例 8 | 172 | 2.0 | 385 | 1.1 | 170 | 1.3 | 500 | 3.9 |
| 实施例 9 | 165 | 2.0 | 372 | 1.1 | 164 | 1.1 | 475 | 2.9 |
| 对比例 1 | 170 | 2.1 | 无 | 无 | 184 | 1.0 | 325 | 0.3 |
| 对比例 2 | 172 | 1.9 | 无 | 无 | 180 | 0.8 | 303 | 0.2 |
| 对比例 3 | 145 | 0.6 | 无 | 无 | 154 | 0.3 | 无 | 无 |
| 对比例 4 | 168 | 1.3 | 无 | 无 | 160 | 1.0 | 311 | 0.4 |
| 对比例 5 | 165 | 1.1 | 无 | 无 | 164 | 1.0 | 296 | 0.1 |
| 对比例 6 | 170 | 1.6 | 无 | 无 | 162 | 0.8 | 296 | 0.1 |
| 对比例 7 | 170 | 1.5 | 无 | 无 | 165 | 0.7 | 295 | 0.2 |
| 实施例 10 | 170 | 2.0 | 380 | 1.1 | 175 | 1.2 | 485 | 2.9 |
| 实施例 11 | 165 | 1.8 | 367 | 0.9 | 168 | 1.0 | 461 | 2.6 |
| 实施例 12 | 166 | 1.0 | 337 | 0.5 | 175 | 1.0 | 455 | 2.1 |
| 实施例 13 | 165 | 1.0 | 332 | 0.4 | 168 | 1.2 | 441 | 2.4 |
| 实施例 14 | 165 | 0.8 | 321 | 0.4 | 151 | 0.9 | 431 | 1.9 |
| 对比例 8 | 151 | 0.7 | 无 | 无 | 151 | 0.5 | 307 | 0.2 |
| 实施例 15 | 161 | 0.9 | 331 | 0.4 | 174 | 1.0 | 450 | 1.8 |
| 实施例 16 | 154 | 0.7 | 323 | 0.4 | 164 | 1.1 | 437 | 1.9 |

[0212] 表4

| 编号 | 由对应于 FeO 的谱峰确定的 Fe 与由对应于 Fe ₅ C ₂ 的谱峰确定的 Fe 的比值 | 由对应于 FeO 的谱峰和对应于 Fe ₅ C ₂ 的谱峰确定的 Fe 的含量 (%) |
|-------|---|---|
| 实施例 1 | 10.5 | 85 |
| 实施例 2 | 13.7 | 61 |
| 实施例 3 | 13.2 | 64 |
| 实施例 4 | 15.7 | 71 |
| 实施例 5 | 13.8 | 61 |
| 实施例 6 | 11.5 | 79 |
| 实施例 7 | 12.4 | 72 |

| | | |
|--------|----------------|----|
| 实施例 8 | 12.8 | 75 |
| 实施例 9 | 13.1 | 65 |
| 对比例 1 | - ¹ | 51 |
| 对比例 2 | 19.9 | 55 |
| 对比例 3 | - ² | 0 |
| 对比例 4 | - ¹ | 48 |
| 对比例 5 | 17.9 | 45 |
| 对比例 6 | - ¹ | 48 |
| 对比例 7 | 18.9 | 41 |
| 实施例 10 | 16.8 | 57 |
| 实施例 11 | 19.9 | 53 |
| 实施例 12 | 17.5 | 49 |
| 对比例 8 | 26.7 | 31 |
| 实施例 15 | 20.1 | 41 |
| 实施例 16 | 13.7 | 37 |

[0216] ¹: 未检出 Fe₅C₂ ²: 未检出 FeO 和 Fe₅C₂

[0217] 表5

[0218]

| 编号 | 转化率/% | 气态烃类选择性/% | | | |
|--------|----------|------------|---------------------------------|-------------------------------|------|
| | X_{CO} | S_{CH_4} | $S_{C_2^{\equiv}-C_4^{\equiv}}$ | $S_{C_2^{\circ}-C_4^{\circ}}$ | O/P* |
| 实施例 1 | 69.2 | 8.1 | 80.1 | 6.0 | 13.4 |
| 实施例 2 | 61.8 | 11.4 | 63.6 | 11.2 | 5.6 |
| 实施例 3 | 65.1 | 10.7 | 71.2 | 8.2 | 8.7 |
| 实施例 4 | 64.2 | 9.4 | 70.1 | 8.7 | 8.1 |
| 实施例 5 | 58.2 | 12.1 | 51.9 | 18.4 | 2.8 |
| 实施例 6 | 64.1 | 9.1 | 74.2 | 7.8 | 9.5 |
| 实施例 7 | 65.7 | 10.3 | 68.1 | 10.1 | 6.7 |
| 实施例 8 | 68.5 | 9.9 | 71.8 | 8.8 | 8.2 |
| 实施例 9 | 65.7 | 11.9 | 66.6 | 11.3 | 5.9 |
| 对比例 1 | 60.4 | 12.6 | 65.2 | 12.8 | 5.1 |
| 对比例 2 | 57.2 | 16.8 | 50.2 | 18.8 | 2.6 |
| 对比例 3 | 40.8 | 21.1 | 31.2 | 27.8 | 1.1 |
| 对比例 4 | 50.2 | 20.6 | 30.7 | 29.6 | 1.0 |
| 对比例 5 | 45.8 | 20.1 | 32.2 | 26.8 | 1.2 |
| 对比例 6 | 51.1 | 21.7 | 36.7 | 21.6 | 1.7 |
| 对比例 7 | 40.4 | 21.1 | 33.2 | 27.8 | 1.2 |
| 实施例 10 | 60.2 | 10.5 | 71.1 | 10.4 | 6.8 |
| 实施例 11 | 52.2 | 15.5 | 51.1 | 20.4 | 2.5 |
| 实施例 12 | 52.9 | 12.5 | 64.9 | 14.3 | 4.5 |
| 实施例 13 | 42.2 | 15.5 | 49.1 | 20.4 | 2.4 |
| 实施例 14 | 41.2 | 16.5 | 52.1 | 20.4 | 2.6 |
| 对比例 8 | 51.8 | 15.9 | 37.3 | 23.4 | 1.6 |
| 实施例 15 | 47.8 | 15.8 | 55.7 | 18.1 | 3.0 |

[0219]

| | | | | | |
|--------|------|------|------|------|-----|
| 实施例 16 | 45.9 | 16.7 | 51.8 | 21.4 | 2.4 |
|--------|------|------|------|------|-----|

[0220]

*:O/P为C₂-C₄的烯烃选择性 ($S_{C_2^{\equiv}-C_4^{\equiv}}$) 与C₂-C₄烷烃选择性 ($S_{C_2^{\circ}-C_4^{\circ}}$) 的比值。

[0221]

表6

[0222]

| 编号 | $X_{CO}/\%$ | | | $S_{C_2-C_4}/\%$ | | |
|--------|-------------|--------|-------|------------------|--------|--------|
| | 50 小时 | 200 小时 | 活性损失* | 50 小时 | 200 小时 | 选择性损失* |
| 实施例 1 | 69.2 | 68.5 | 0.7 | 80.1 | 75.0 | 5.1 |
| 实施例 2 | 61.8 | 53.1 | 8.7 | 63.6 | 50.8 | 12.8 |
| 实施例 3 | 65.1 | 63.1 | 2 | 71.2 | 61.7 | 9.5 |
| 实施例 4 | 64.2 | 61.6 | 2.6 | 70.1 | 60.8 | 9.3 |
| 实施例 5 | 58.2 | 47.1 | 11.1 | 51.9 | 34.0 | 17.9 |
| 实施例 6 | 64.1 | 62.7 | 1.7 | 74.2 | 66.7 | 7.5 |
| 实施例 7 | 65.7 | 59.1 | 6.6 | 68.1 | 58.6 | 9.5 |
| 实施例 8 | 68.5 | 60.7 | 7.8 | 71.8 | 64.8 | 10 |
| 实施例 9 | 65.7 | 59.7 | 6.0 | 66.6 | 56.9 | 9.7 |
| 对比例 1 | 60.4 | 59.4 | 1.0 | 65.2 | 58.7 | 6.5 |
| 对比例 2 | 57.2 | 51.1 | 6.1 | 50.2 | 35.1 | 15.1 |
| 对比例 3 | 40.8 | 24.2 | 16.6 | 31.2 | 8.1 | 23.1 |
| 对比例 4 | 50.2 | 34.7 | 15.5 | 30.7 | 7.2 | 23.5 |
| 对比例 5 | 45.8 | 29.7 | 16.1 | 32.2 | 8.1 | 24.1 |
| 对比例 6 | 51.1 | 36.1 | 15 | 36.7 | 18.9 | 17.8 |
| 对比例 7 | 40.4 | 26.2 | 14.2 | 33.2 | 14.7 | 18.5 |
| 实施例 10 | 60.2 | 57.1 | 3.1 | 71.1 | 61.3 | 9.8 |
| 实施例 11 | 52.2 | 41.2 | 11 | 51.1 | 35.7 | 15.4 |
| 实施例 12 | 52.9 | 48.3 | 4.6 | 64.9 | 51.7 | 13.2 |
| 实施例 13 | 42.2 | 34.8 | 7.4 | 49.1 | 33.8 | 15.3 |
| 实施例 14 | 41.2 | 31.9 | 9.3 | 52.1 | 36.3 | 15.8 |
| 对比例 8 | 51.8 | 41.7 | 10.1 | 37.3 | 13.7 | 23.6 |
| 实施例 15 | 47.8 | 40.9 | 6.9 | 55.7 | 40.6 | 15.1 |
| 实施例 16 | 45.9 | 37.7 | 8.2 | 51.8 | 33.2 | 18.6 |

[0223] *:以50小时的相应数据为基准

[0224] 实施例1-16的结果证实,根据本发明的催化剂在用于由合成气制备低碳烯烃的费托合成反应时,即使是在高空速的流化床反应器中进行反应,也能获得较高的一氧化碳转化率,并且能明显提高低碳烯烃选择性以及催化剂的活性稳定。

[0225] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

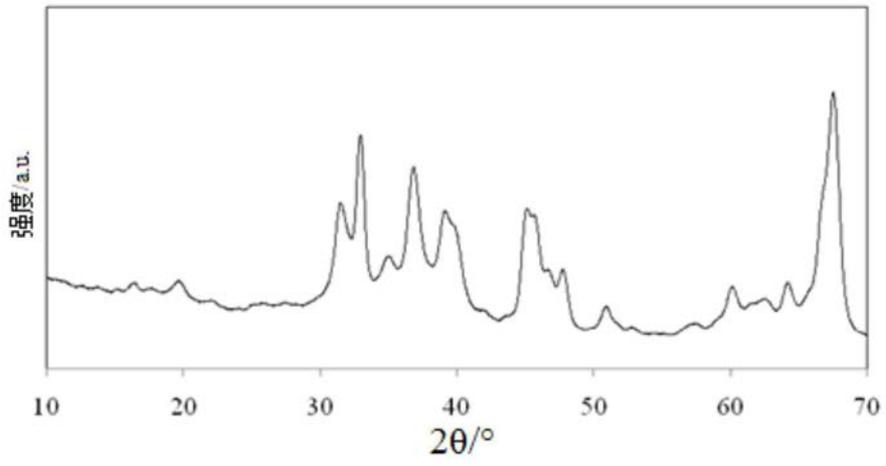


图1