

用于烯烃歧化反应的催化剂颗粒及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃歧化反应的催化剂颗粒及其制备方法，以及该催化剂颗粒在烯烃歧化领域中的应用。

背景技术

烯烃歧化是通过在过渡金属化合物催化剂的作用下，使烯烃中 C=C 双键断裂并重组，以获得新的烯烃产物的过程。

10 烯烃歧化技术是调节产品结构的有效技术手段之一。利用丁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、附加值较低的丁烯原料转化为高附加值丙烯产品。

丁烯歧化催化剂主要有铈基、钼基和钨基催化剂。US5898091 和 US6166279 公开的 C₄、C₅ 烯烃处理方法，其中烯烃歧化制丙烯过程中，
15 所采用的催化剂为 Re₂O₇/Al₂O₃，反应器为移动床。US6358482 公开了一种用 C₄ 馏分烃生产异丁烯和丙烯的装置。C₄ 馏分烃经过选择加氢和精馏后分离出异丁烯和 1-丁烯以及 2-丁烯，分离出来的 1-丁烯通过双键异构化生成 2-丁烯，富 2-丁烯物料与乙烯歧化反应生成丙烯，所用的歧化反应催化剂为 Re₂O₇/Al₂O₃。US6743958 公开的是 US6358482 的
20 改进工艺，分离出来的异丁烯经过骨架异构化生成正丁烯循环使用。WO00014038 介绍了一种丁烯歧化制丙烯的方法，原料丁烯为 1-丁烯、2-丁烯或其混合物，催化剂为 WO₃/SiO₂ 或 Cs⁺、PO₄³⁻ 等改性的 WO₃/SiO₂。

目前，烯烃歧化制丙烯所用催化剂采用双元催化剂，包括歧化催化剂及异构化催化剂，其中异构化催化剂通常采用碱土金属氧化物，而且单独的异构化催化剂基本没有烯烃歧化作用。当前研究表明，二者通过颗粒混合进行装填的方法，可以有效提高低碳烯烃歧化催化剂的活性和稳定性。

30 发明内容

本发明的发明人经研究发现，歧化反应中中间体烯丙基在两类催化活性相的迁移对反应影响较大，催化剂设计过程中要考虑两类活性相

距离的精确控制。现有技术将歧化催化剂和异构化催化剂颗粒混合后用于丁烯歧化反应，二者无序组合，无法精确控制活性相距离，对中间体的生成和迁移不利，高空速工况下催化剂效率降低。而简单的将两种催化剂粉末混合后成型催化效率也比较低，究其原因，两类活性相距离太近互相覆盖导致性能下降。为此，本发明的发明人经研究和试验，提供一种新型催化剂，改变颗粒混合的固有模式，将歧化催化剂和异构化催化剂整合于一体制成催化剂颗粒。该整合式催化剂精确控制两类活性相的距离，既有利于中间体的迁移，又可以避免两种催化剂距离太近致使活性位互相覆盖而导致活性稳定性降低，可以改善高空速工况下催化剂的活性、稳定性。同时，保证所用异构化催化剂为多晶六边形片状氧化镁，该形貌结构可以使得异构化催化剂的活性位点充分暴露，提高其利用率，有利于延长催化剂的稳定性。

针对现有技术中存在的烯烃歧化催化剂和异构化催化剂机械混合用于低碳烯烃歧化反应时，催化剂活性和稳定性差的问题，本发明提供一种新的用于烯烃歧化反应的催化剂颗粒及其制备方法和应用。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本发明所属领域内一般技术人员常理解的相同意思。在有冲突的情况下，包括定义在内，以本说明书为准。

此外，本说明书提到的各种范围均包括它们的端点在内，除非另有明确说明。此外，当对量、浓度或其它值或参数给出范围、一个或多个优选范围或很多优选上限值与优选下限值时，应把它理解为具体公开了由任意对任意范围上限值或优选值与任意范围下限值或优选值所形成的所有范围，不论是否一一公开了这些数值对。

在本发明中，当技术方案以“包含”、“包括”所列举的某些要素等开放式限定的形式给出时，本领域技术人员将理解的是，由这些要素构成、或者基本上由这些要素构成的实施方式显然能够用于实施所述技术方案。因此，本领域技术人员理解的是，本发明中以所述开放式限定给出的技术方案也涵盖由列举要素构成、或者基本上其构成的具体实施方式。

最后，在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的；但是以重量为基准时不符合本领域

域技术人员的常规认识时，由本领域技术人员的常规认识来确定其基准。

本文所公开的“范围”以下限和上限的形式，例如一个或多个下限与一个或多个上限的形式给出。给定范围可通过选择一个下限和一个
5 上限来进行限定，选定的下限和上限限定了给定范围的边界。所有以这种方式限定的范围是包含和可组合的，即任何下限可与任何上限组合形成一个范围。例如，针对特定参数列出了 60-110 和 80-120 的范围，理解为 60-120 和 80-110 的范围也是可预料到的。此外，如果列出的下限为 1 和 2 而列出的上限为 3，4 和 5，则下面的范围都是可预计并且
10 属于本发明公开范围之内的：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。

对于本发明目的，催化剂的“活性相”是指结合在一起，并在储存和反应过程中保持其形态稳定的结构单元。

本领域技术人员已知的是，通常在烯烃歧化反应中使用歧化催化剂和/或异构化催化剂。因此，对于本发明目的，在本发明的整合式催化
15 剂中，可以直接将可用的歧化催化剂和异构化催化剂分别作为不同的活性相使用。相应地，对于本发明目的，术语“歧化催化剂”与“歧化活性相”可以视情况互换使用；而术语“异构化催化剂”与“异构化活性相”可以视情况互换使用。

对于本发明目的，“整合式催化剂”包括整合在一起的多个不同的
20 活性相，且在所述烯烃歧化反应的过程中不同活性相之间的相对位置保持基本不变；例如，在所述烯烃歧化反应的过程中，不同活性相之间的相对位置位移不超过 0.5mm，优选不超过 0.1mm。

对于本发明目的，相邻的两个不同活性相的“有效距离”是指为量化待催化的对象在催化剂的相邻的两个不同活性相之间的平均迁移距
25 离，从而统计所述相邻的两个不同活性相各自所含物质的平均间距。

容易理解的是，对于两个相邻的两个不同活性相 A 和 B，存在一个为平面或曲面的界面 S_0 。同样容易理解的是，在所述活性相 A 内部，存在一个平分活性相 A 的质量、并且与平面界面 S_0 平行的平面形式的平分面 S_A 或者与曲面 S_0 界面上的各个点距离均相等的曲面形式的平分面

S_A ；以及相应地，在所述活性相 B 内部，存在一个平分面 S_B 。由此，所述平分面 S_A 与 S_B 之间的距离可以代表所述两个相邻的两个不同活性相 A 和 B 的“有效距离”。例如，对于均匀的长方体，其平分面为其厚度一半处的横截面；因而当活性相 A 和 B 分别以长方体的形式在厚度方向上层压在一起时，活性相 A 与 B 的“有效距离”等于活性相 A 和 B 的厚度之和的一半。再如，对于半径为 R_1 的均匀的球体，其平分面是使其体积为原球体一半处的球面，即半径为 $\frac{1}{\sqrt[3]{2}}R_1$ （大约 $0.79R_1$ ）处的球面。

由此，对于本发明目的，考虑到装在催化剂的反应器的形状等因素，颗粒的“厚度”一般是指与所述界面 S_0 垂直的方向，而界面 S_0 所在平面方向称为“径向”方向。当所述界面 S_0 并非圆形或不能以圆形来描述时，则较大尺度的方向称为“长度”。

相应地，对于本发明目的，某活性相（例如活性相 A）占据的有效距离则为该活性相的平分面（例如平分面 S_A ）与该活性相与另一活性相的界面 S_0 之间的距离。

本发明一方面提供了一种用于烯烃歧化反应的整合式催化剂，其中，该整合式催化剂包括整合在一起的多个不同的活性相，且在所述烯烃歧化反应的过程中不同活性相之间的相对位置保持基本不变；其特征在于，相邻的两个不同活性相各自的平分面之间的有效距离为 $0.5\sim 5\text{mm}$ ，优选为 $1\sim 3\text{mm}$ 。

在本发明的一种实施方式中，所述不同活性相通过选自以下的方式整合在一起：将各个活性相分别装填在具有多个腔室的容器中；将各个活性相层压；将各个活性相粘结；将各个活性相按顺序滚球；将各个活性相共挤出。

在本发明的一种实施方式中，相邻的两个所述不同活性相的重心之间的距离中，两个不同活性相各自占据的有效距离之比为 $1:10\sim 10:1$ 。

在本发明的一种实施方式中，可选地，多个不同活性相交替一次或多次的周期性规则排列。对于本发明的目的，周期性规则排列是指不

同活性相的排列呈现周期性的规律。例如，对于两个不同活性相 A 和 B，其排列为 AB、BA、ABA、BAB、ABAB 或 BABA 等形式；而对于例如三个不同活性相 A、B 和 C，其排列为例如 ABC、ABCABC 等形式。

- 5 在本发明的一种实施方式中，任意相邻两个活性相分别为歧化催化剂和异构化催化剂，相邻的歧化催化剂和异构化催化剂活性相各自占据的有效距离比例为(1:1)~(1:5)，优选为(1:2)~(1:3)。

在本发明的一种实施方式中，在所述烯烃歧化反应的过程中不同活性相之间的相对位置位移不超过 0.5mm，优选不超过 0.1mm。

- 10 在本发明的一种实施方式中，该催化剂呈颗粒形式。

在本发明的一种实施方式中，所述的催化剂颗粒的总厚度为 2.0mm~8.0mm，优选 2.5mm~6.0mm；径向长度为 1.8mm~6.0mm，优选地为圆柱形。

- 由此，本发明在一个例示实施方式中提供了一种用于烯烃歧化反应的
15 的催化剂颗粒，该催化剂颗粒呈至少两层的多层结构，任意相邻两层分别为歧化催化剂层和异构化催化剂层，相邻的歧化催化剂层和异构化催化剂层的厚度比例为(1:1)~(1:5)，优选为(1:2)~(1:3)。

在本发明的一种实施方式中，所述的催化剂颗粒的总厚度为 2.5mm~6.0mm，径向长度为 1.8mm~6.0mm。

- 20 在本发明的一种实施方式中，所述的催化剂颗粒的形状可以为圆柱形，优选为直圆柱形。所述圆柱形的直径为 1.8mm~6.0mm，高度为 2.5mm~6.0mm。所述多层结构中，每层均为等底面同轴的圆柱形。

- 在本发明的一种实施方式中，所述的催化剂颗粒为两层结构或三层结构。其中两层结构为歧化催化剂层和异构化催化剂层构成。三层结构
25 依次为第一歧化催化剂层、异构化催化剂层和第二歧化催化剂层构成，或者为第一异构化催化剂层、歧化催化剂层和第二异构化催化剂层构成。

在本发明的一种实施方式中，所述的歧化催化剂为钨基催化剂，优选地，以重量份数计，包括以下组分：

- 30 (1) 85~95 份的载体，
 (2) 5~15 份的氧化钨。

在本发明的一种实施方式中,优选的,载体选自 SiO_2 和介孔分子筛中的至少一种。介孔分子筛为含硅介孔分子筛,选自 MCM 分子筛、SBA 分子筛、HMS 分子筛、MSU 分子筛中的至少一种;更优选的,选自 MCM 分子筛、SBA 分子筛、HMS 分子筛、MSU 分子筛中的一种。

5 在本发明的一种实施方式中,所述歧化催化剂可采用本领域常用方法制备,比如浸渍法。一般在载体浸渍负载钨源后需要干燥和焙烧过程,得到歧化催化剂。所述干燥和焙烧采用常规的操作条件进行,比如在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 $1 \sim 10\text{h}$,在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 $2 \sim 7\text{h}$ 。

在本发明的一种实施方式中,所述的异构化催化剂为碱土金属氧化物,选自氧化钙、氧化镁、氧化锶和氧化钡中的至少一种;优选为氧化镁。

在本发明的一种实施方式中,所述的异构化催化剂氧化镁为多晶六边形片状氧化镁;优选地,六边形边长为 $180\text{-}600\text{nm}$,片厚为 $8\text{-}30\text{nm}$ 。

在本发明的一种实施方式中,所述的氧化镁制备方法如下:

15 1)制备浓度为 $5\text{-}20\%$ 的可溶性镁盐溶液,升温至 $40^\circ\text{C}\text{-}80^\circ\text{C}$ 进行搅拌;

2)加入表面活性剂及络合剂,其中表面活性剂与镁离子摩尔比例为 $0.5\%\text{-}3\%$,络合剂与镁离子的摩尔比为 $1\text{-}8\%$;

3)加入沉淀剂,沉淀剂与镁离子的摩尔比为 $2\text{:}1\text{-}5\text{:}1$;

20 4)将步骤3所得沉淀物水洗之后,用无水乙醇洗涤,之后在 $70^\circ\text{C}\text{-}90^\circ\text{C}$ 干燥 $8\text{-}12\text{h}$;

5)将步骤4所得物焙烧,控制升温速率为 $5 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$, $400^\circ\text{C}\text{-}520^\circ\text{C}$ 焙烧 $3\text{-}6\text{h}$ 。

步骤1)中所述的可溶性镁盐选自硫酸镁、氯化镁、碳酸镁中的至少一种;步骤2)中所述表面活性剂选自分子型表面活性剂至少一种,优选为聚乙二醇, P123 中的至少一种;所述络合剂选自乙二胺四乙酸、氨基三乙酸的至少一种;步骤3)中所述沉淀剂选自氨水、尿素中的至少一种,浓度为 $5\text{-}30\%$ 。

在本发明的一种实施方式中,优选的,催化剂颗粒中,歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 $(1\text{:}1) \sim (1\text{:}12)$ 。更优选的,歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 $(1\text{:}1) \sim (1\text{:}10)$ 。其中歧化催化剂是指源于所

有歧化催化剂层的歧化催化剂，异构化催化剂是指源于所有异构化催化剂层的异构化催化剂。

本发明另一方面提供了制备如本发明所述的整合式催化剂的方法，包括：

- 5 1) 分别提供多个不同的活性相的粉料；
- 2) 对步骤 1) 中的多个不同的活性相的粉料分别进行成型，形成结构稳定的多个活性相；
- 3) 将不同活性相的多个活性相通过选自以下的方式整合在一起：将各个活性相分别装填在具有多个腔室的容器中；将各个活性相层压；
10 将各个活性相粘结；将各个活性相按顺序滚球；将各个活性相共挤出；其中，控制相邻的两个不同活性相各自的平分面之间的有效距离为 0.5~5mm，优选为 1~3 mm。

在本发明的一种实施方式中，所述粉料的粒径为 8~400 目。

- 由此，本发明在一个例示实施方式中提供了一种上述催化剂颗粒的
15 制备方法，包括：

- 1) 分别准备歧化催化剂粉料和异构化催化剂粉料；
- 2) 将步骤 1) 中的一种粉料成型，制成催化剂层 A；
- 3) 在催化剂层 A 的一底面上结合由步骤 1) 中的另一种粉料成型的催化剂层 B；
20 4) 任选地，利用步骤 3) 的方法，在步骤 3) 所得两层催化剂颗粒成型体基础上，结合其他催化剂层；
- 5) 将最终所得的催化剂颗粒成型体进行干燥和焙烧，得到催化剂颗粒。

- 步骤 1) 中所述歧化催化剂粉料的粒径为 8~50 目，异构化催化剂
25 粉料的粒径为 8~50 目。

当步骤 2) 所述的步骤 1) 中的一种粉料为歧化催化剂粉料时，步骤 3) 中的另一种粉料为异构化催化剂粉料。步骤 2) 所述的步骤 1) 中的一种粉料可以为异构化催化剂粉料时，步骤 3) 中的另一种粉料为歧化催化剂粉料。

- 30 步骤 2) 所述催化剂层 A 的成型方法可以采用压片成型工艺。

步骤 3) 所述催化剂层 B 的成型方法可以采用压片成型工艺，即将步骤 1) 中的另一种粉料在催化剂层 A 的一底面上进行压片成型，形

成与催化剂层 A 结合在一起的催化剂层 B。当不进行步骤 4) 时, 步骤 3) 所得的催化剂颗粒成型体, 即为最终所得的催化剂颗粒成型体。

步骤 4) 所述其他催化剂层的成型方法可以采用压片成型工艺, 即根据任意相邻两层分别为歧化催化剂层和异构化催化剂层的要求, 利用与步骤 3) 相同的压片成型工艺, 形成结合在一起的其他催化剂层, 得到最终所得的催化剂颗粒成型体。

根据本发明, “任选地”是指进行或不进行该步骤。

根据本发明, 压片成型工艺为本领域技术人员所熟知的方法。所述催化剂颗粒的形状可以为本领域中常规使用的形状, 优选为圆柱形, 进一步优选为直圆柱形。所述催化剂颗粒沿轴向由多个催化剂层构成。

在本发明的一种实施方式中, 歧化催化剂粉料成型时, 可以采用第一粘合剂。所述第一粘合剂选自硅溶胶和铝溶胶中的至少一种。异构化催化剂粉料成型, 可以采用第二粘合剂。所述第二粘合剂选自聚乙烯醇、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

在本发明的一种实施方式中, 所述歧化催化剂粉料和第一粘合剂的质量比为 3:1 ~ 1:2。所述异构化催化剂粉料和第二粘合剂的质量比为 3:1 ~ 1:2。

在本发明的一种实施方式中, 在得到符合尺寸要求的催化剂颗粒成型后, 需要对催化剂颗粒成型体进行干燥处理和焙烧处理。步骤 5) 所述的干燥条件优选如下: 干燥温度为 80 ~ 110℃, 干燥时间为 8 ~ 15 小时。优选的焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 0.5 ~ 1.5℃/min, 首先在惰性气氛下由常温升至 280 ~ 320℃, 恒温 4 ~ 8h, 继续升温至 460 ~ 500℃, 恒温 4 ~ 8h, 之后切换成含氧气氛, 升温至 530 ~ 570℃, 恒温 4 ~ 8h, 之后再次切换成惰性气氛, 恒温 4 ~ 8h。所述的惰性气氛可以选自氮气、惰性气体中至少一种气体的气氛。所述的含氧气氛可以为空气气氛。

本发明第三方面提供了一种烯烃歧化的方法, 采用固定床工艺, 其中采用上述的催化剂颗粒或根据上述成型方法制得的催化剂颗粒。

在本发明的一种实施方式中, 烯烃歧化的方法包括使含乙烯和丁烯或者戊烯的原料与上述的催化剂颗粒或根据上述成型方法制得的催化剂颗粒接触, 得到含丙烯的产物。

在本发明的一种实施方式中,优选的,反应条件如下:反应温度为200~450℃,反应压力为0~5MPa,原料质量空速为1~30h⁻¹。优选地,反应温度为250~400℃,反应压力为1~4MPa,原料重量空速为5~25h⁻¹。进一步优选地,反应温度为300~350℃,反应压力为2~3MPa,原料重量空速为10~20h⁻¹。

与现有技术相比,本发明具有如下优点:

1、发明人研究发现,本发明通过改变现有技术中歧化催化剂和异构化催化剂机械混合的固有模式,将歧化催化剂和异构化催化剂分层集于一体制成催化剂颗粒,既有利于中间体的迁移,又可以避免两种催化剂距离太近致使活性位互相覆盖,提高了催化剂的活性和稳定性。

2、发明人进一步研究发现,本发明通过综合控制相邻歧化催化剂层和异构化催化剂层的厚度比、歧化催化剂和异构化催化剂质量比等,精确控制两类活性中心距离在毫米级,可以使催化剂具有更好的活性和稳定性。

3、由于歧化催化剂与异构化催化剂所用粉料物性差异较大,在制备过程中二者接触界面容易发生断层现象。本发明通过控制成型物料和焙烧等过程克服了上述各催化剂层之间断层的问题,而且还进一步提高了催化剂的活性和稳定性。

附图说明

图1为两层催化剂颗粒(歧化催化剂层和异构化催化剂层)结构示意图;

图2为三层催化剂颗粒(由上到下依次为第一异构化催化剂层、歧化催化剂层与第二异构化催化剂层)结构示意图;

图3为三层催化剂颗粒(由上到下依次为第一歧化催化剂层、异构化催化剂层与第二歧化催化剂层)结构示意图;

其中,附图标记说明如下:

1-第一歧化催化剂层,2-第一异构化催化剂层,3-第二歧化催化剂层,4-第二异构化催化剂层。

图4为氧化镁的SEM、TEM及电子衍射图;

图5为对比例3中所用氧化镁的SEM图。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明的保护范围并不限于下述说明。

本发明实施例和对比例中,所用歧化催化剂粉末的粒度为 10-20 目;所用异构化催化剂粉末的粒度为 10-20 目。

本发明实施例中所用氧化镁均为多晶六边形片状介孔氧化镁;制备方法如下:

- 1) 制备浓度为 10%的可溶性镁盐溶液,升温至 60℃进行搅拌;
- 2) 加入聚乙二醇及乙二胺四乙酸,其中表面活性剂与镁离子摩尔比例为 1%,络合剂与镁离子的摩尔比为 2%;
- 3) 加入沉淀剂氨水,沉淀剂与镁离子的摩尔比为 3:1;
- 4) 将步骤 3 所得沉淀物水洗之后,用无水乙醇洗涤,之后在 80℃干燥 8h;
- 5) 将步骤 4 所得物焙烧,控制升温速率为 10℃/min,500℃焙烧 4h。

实施例 1

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 15%) 的歧化催化剂粉末与铝溶胶按照重量比为 3:1 混合造粒,压片制作成直径*高度 = 1.8mm*3.0mm 的圆柱状催化剂层 A;将氧化钙粉末与聚乙烯醇按照重量比为 3:1 混合,在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B,制作成 1.8mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体,活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:1,歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:6。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃下干燥 10 小时,然后进行焙烧,焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 0.5℃/min,首先在氮气气氛下由常温升至 280℃左右,恒温 4h,继续升温至 460℃左右,恒温 4h,之后切换成空气气氛,升温至 530℃左右,恒温 4h,之后再次切换成氮气气氛,恒温 4h,得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中,以乙烯和丁烯为原料,在重量空速为 10h^{-1} ,反应温度为 300℃,反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应,结果见列表 1。

实施例 2

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 5%) 的歧化催化剂粉末与铝溶胶按照重量比为 2:1 混合造粒, 压片制作成 6.0mm*1.0mm 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化钡粉末与羟甲基纤维素按照重量比为 2:1 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B, 制作成 6.0mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:5, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:6。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1.5℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 320℃ 左右, 恒温 8h, 继续升温至 500℃ 左右, 恒温 8h, 之后切换成空气气氛, 升温至 570℃ 左右, 恒温 8h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 8h, 得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300℃, 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 3

将组成为 $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$ (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:1 混合造粒, 压片制作成 3.0mm*2.0mm 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化铈粉末与聚乙烯吡咯烷酮按照重量比为 1:1 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B, 制作成 3.0mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:6。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃ 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃ 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300°C , 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

5 实施例 4

将组成为 $\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $4.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B, 制作成
10 $4.0\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 1.25mm 。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:1.5, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:6。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90°C 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300°C 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480°C 左右, 恒温
15 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550°C 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300°C , 反应压力为 3MPa
20 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 5

将组成为 WO_3/MSU (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $4.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$
25 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B, 制作成 $4.0\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm 。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:6。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90°C 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300°C 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480°C 左右, 恒温
30

6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒, 如图 1, 由第一歧化催化剂层 1(歧化催化剂层 A)和第一异构化催化剂层 2(异构化催化剂层 B)构成。

- 5 将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300℃, 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 6

- 10 将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $3.0\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合造粒, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合圆柱状催化剂层 B, 制作成 $3.0\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒中间体, 同样的办法继续结合一层歧化催化剂层 C, 得到 $3.0\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 2.25mm。其中歧化催化剂层 A: 异构化催化剂层 B: 歧化催化剂层 C 的厚度比为 1:2:1, 其重量比例为 1:2:1。

- 20 上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒, 如图 3, 该催化剂颗粒由第一歧化催化剂层 1(歧化催化剂层 A)、第一异构化催化剂层 2(异构化催化剂层 B)和第二歧化催化剂层 3(歧化催化剂层 C)构成。

- 25 将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300℃, 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 7

- 30 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $3.0\text{mm} \times 2.4\text{mm}$ 的圆柱状催化剂层 A; 将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为

1:2 混合，在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B，制作成 3.0mm*3.6mm 的圆柱状催化剂颗粒中间体，同样的办法继续结合一层异构化催化剂层 C，得到 3.0mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体，活性相有效距离为 1.8mm。其中异构化催化剂层 A：歧化催化剂层 B：异构化催化剂层 C 厚度比为 2:1:2，其重量比例为 5:1:5。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时，然后进行焙烧，焙烧过程如下：全程控制升温速率为 1℃/min，首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右，恒温 6h，继续升温至 480℃ 左右，恒温 6h，之后切换成空气气氛，升温至 550℃ 左右，恒温 4h，之后再次切换成氮气气氛，恒温 4h，得到催化剂颗粒，如图 2，该催化剂颗粒由第一异构化催化剂层 2(异构化催化剂层 A)、第一歧化催化剂层 1(歧化催化剂层 B)和第二异构化催化剂层 4(异构化催化剂层 C)构成。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中，以乙烯和丁烯为原料，在重量空速为 10h^{-1} ，反应温度为 300℃，反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应，结果见列表 1。

实施例 8

将组成为 WO_3/SiO_2 （其中， WO_3 质量含量为 10%）的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒，压片制作成 4.0mm*2.0mm 的圆柱状催化剂层 A；将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合，在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B，制作成 4.0mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体，活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2，歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:2。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时，然后进行焙烧，焙烧过程如下：全程控制升温速率为 1℃/min，首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右，恒温 6h，继续升温至 480℃ 左右，恒温 6h，之后切换成空气气氛，升温至 550℃ 左右，恒温 4h，之后再次切换成氮气气氛，恒温 4h，得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中，以乙烯和丁烯为原料，在重量空速为 10h^{-1} ，反应温度为 300℃，反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应，结果见列表 1。

实施例 9

- 将组成为 WO_3SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 4.0mm*2.5mm 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B, 制作成 4.0mm*5.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 2.5mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:1, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:2。
- 上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃ 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃ 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。
- 将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300℃, 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 10

- 将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 4.0mm*2.0mm 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B, 制作成 4.0mm*6.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:2。
- 上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后采用常规方法焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 5℃/min, 在马弗炉中由常温升至 550℃ 左右, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒, 发现颗粒断层破碎, 无法用于反应评价。

实施例 11

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $4.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B, 制作成
5 $4.0\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:2。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90°C 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300°C 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480°C 左右, 恒温
10 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550°C 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 1h^{-1} , 反应温度为 200°C , 反应压力为 5MPa
15 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

实施例 12

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 $4.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$
20 的圆柱状催化剂层 A; 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合, 在催化剂层 A 的一底面上压片结合催化剂层 B, 制作成 $4.0\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 活性相有效距离为 3mm。其中歧化催化剂层 A 与异构化催化剂层 B 的厚度比为 1:2, 歧化催化剂与异构化催化剂的重量比例为 1:2。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90°C 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300°C 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480°C 左右, 恒温
25 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550°C 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。

将制得的催化剂颗粒装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 30h^{-1} , 反应温度为 450°C , 反应压力为 0.1MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。
30

对比例 1

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 4.0mm*5.0mm 的圆柱状催化剂颗粒 A 成型体, 上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃ 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃ 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒 A。

10 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合造粒, 压片制作成 4.0mm*5.0mm 的圆柱状催化剂颗粒 B 成型体, 上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃ 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃ 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒 B。

将上述两种催化剂颗粒机械混合装填在 $\Phi 25\text{mm}$ 的固定床反应器中, 其中歧化催化剂与异构化催化剂重量比例为 1:6。以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300℃, 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

20

对比例 2

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合造粒, 将歧化催化剂粉末与将氧化镁粉末按照重量比为 1:6 混合, 压片制作成 4.0mm*5.0mm 的圆柱状催化剂颗粒成型体。

25

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90℃ 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 1℃/min, 首先在氮气气氛下由常温升至 300℃ 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480℃ 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550℃ 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。将上述催化剂颗粒装填在

30

Φ25mm 的固定床反应器中。以乙烯和丁烯为原料,在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300°C , 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

5 对比例 3

将组成为 WO_3/SiO_2 (其中, WO_3 质量含量为 10%) 的歧化催化剂粉末与硅溶胶按照重量比为 1:2 混合造粒, 将氧化镁粉末与羟丙基甲基纤维素按照重量比为 1:2 混合造粒, 将歧化催化剂粉末与将氧化镁粉末按照重量比为 1:6 混合, 压片制作成 $4.0\text{mm} \times 5.0\text{mm}$ 的圆柱状催化剂颗粒成型体, 其中所用氧化镁为非片状氧化镁, SEM 表征见图 5。

上述催化剂颗粒成型体在干燥温度为 90°C 下干燥 10 小时, 然后进行焙烧, 焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 首先在氮气气氛下由常温升至 300°C 左右, 恒温 6h, 继续升温至 480°C 左右, 恒温 6h, 之后切换成空气气氛, 升温至 550°C 左右, 恒温 4h, 之后再次切换成氮气气氛, 恒温 4h, 得到催化剂颗粒。将上述催化剂颗粒装填在 Φ25mm 的固定床反应器中。以乙烯和丁烯为原料, 在重量空速为 10h^{-1} , 反应温度为 300°C , 反应压力为 3MPa 的条件下进行歧化反应, 结果见列表 1。

表 1

	歧化催化剂+粘结剂	异构化催化剂+粘结剂	歧化催化 剂层与异 构化催化 剂层的厚 度比	转化率 (%)	稳定性 *(h)
实施例 1	SiO ₂ /85+WO ₃ /15+铝溶胶	CaO+聚乙烯醇	1:1	57.2	750
实施例 2	SiO ₂ /95+WO ₃ /5+铝溶胶	BaO+聚乙烯醇	1:5	57.0	751
实施例 3	MCM-41/90+WO ₃ /10+硅溶胶	SrO+聚乙烯吡咯烷酮	1:2	56.5	753
实施例 4	SBA-15/90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基纤维素	1:1.5	61.3	805
实施例 5	MSU/90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	62.1	814
实施例 6	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2:1**	70.4	820
实施例 7	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	2:1:2***	71.0	822
实施例 8	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	69.8	815
实施例 9	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:1	60.3	641
实施例 10	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	--	--
实施例 11	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	67.5	805
实施例 12	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	68.1	781
对比例 1	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	--	52.1	630
对比例 2	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶+MgO+羟丙基甲基纤维素		--	59.1	628
对比例 3	SiO ₂ /90+WO ₃ /10+硅溶胶	MgO+羟丙基甲基纤维素	1:2	47.3	421

注：*稳定性是指催化剂转化率在 60%以上的稳定运行时间；

**实施例 6 中的 1:2:1 为歧化催化剂层 A、异构化催化剂层 B、歧化催化剂层 C 的厚度比；

5 ***实施例 7 中的 2:1:2 为异构化催化剂层 A、歧化催化剂层 B、异构化催化剂层 C 的厚度比。

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
10 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。

权 利 要 求

1、一种用于烯烃歧化反应的整合式催化剂，其中，该整合式催化剂包括整合在一起的多个不同的活性相，且在所述烯烃歧化反应的过程中不同活性相之间的相对位置保持基本不变；其特征在于，相邻的两个不同活性相各自的平分面之间的有效距离为 0.5~5mm，优选为 1~3mm。

2、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中所述不同活性相通过选自以下的方式整合在一起：将各个活性相分别装填在具有多个腔室的容器中；将各个活性相层压；将各个活性相粘结；将各个活性相按顺序滚球；将各个活性相共挤出。

3、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中相邻的两个所述不同活性相的重心之间的距离中，两个不同活性相各自占据的有效距离之比为 1:10-10:1。

4、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中多个不同活性相交替一次或多次的周期性规则排列。

5、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中任意相邻两个活性相分别为歧化催化剂和异构化催化剂，相邻的歧化催化剂和异构化催化剂活性相各自占据的有效距离比例为(1:1)~(1:5)，优选为(1:2)~(1:3)。

6、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中在所述烯烃歧化反应的过程中不同活性相之间的相对位置位移不超过 0.5mm，优选不超过 0.1mm。

7、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其中，该催化剂呈颗粒形式。

8、按照权利要求 7 所述的整合式催化剂，其特征在于：所述的催化剂颗粒的总厚度为 2.0mm~8.0mm，优选 2.5mm~6.0mm；径向长度为 1.8mm~6.0mm，优选地为圆柱形。

9、按照权利要求 7 所述的整合式催化剂，其特征在于：所述的催化剂颗粒为至少两层的多层结构，优选两层结构或三层结构。

10、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其特征在于：所述多个不同的活性相中的第一活性相为歧化催化剂，以重量份数计，包括以下组分：

(1) 85 ~ 95 份的载体，

5 (2) 5 ~ 15 份的氧化钨。

11、按照权利要求 10 所述的整合式催化剂，其特征在于：所用的载体选自 SiO_2 和介孔分子筛；优选地，所述介孔分子筛为含硅介孔分子筛，优选选自 MCM 分子筛、SBA 分子筛、HMS 分子筛和 MSU 分子筛中。

10 12、按照权利要求 1 所述的整合式催化剂，其特征在于：所述多个不同的活性相中的第二活性相为异构化催化剂，其为碱土金属氧化物，选自氧化钙、氧化镁、氧化锶和氧化钡中，优选为氧化镁。

13、按照权利要求 12 所述的整合式催化剂，其特征在于：所述的第二活性相优选为多晶六边形片状氧化镁；优选地，六边形边长为
15 180-600nm，片厚为 8-30nm。

14、制备氧化镁的方法，包括：

1) 制备浓度为 5-20%的可溶性镁盐溶液，升温至 40℃-80℃，搅拌直至均匀；

2) 加入表面活性剂及络合剂，其中表面活性剂相对于所述镁盐的
20 镁离子的摩尔比例为 0.5%-3%，络合剂相对于所述镁盐的镁离子的摩尔比例为 1-8%；

3) 加入沉淀剂，沉淀剂与镁离子的摩尔比为 2:1-5:1；

4) 将步骤 3) 所得沉淀物水洗，然后用无水乙醇洗涤，之后在 70℃-90℃干燥 8-12h；

25 5) 将步骤 4) 所得物焙烧，控制升温速率为 5 ~ 15℃/min，在 400℃-520℃焙烧 3-6h。

15、按照权利要求 14 所述的方法，其特征在于：所述可溶性镁盐选自硫酸镁、氯化镁和碳酸镁；所述表面活性剂选自分子型表面活性剂，优选选自聚乙二醇和 P123；所述络合剂选自乙二胺四乙酸和氨基
30 三乙酸；所述沉淀剂选自氨水和尿素中，浓度为 5-30%。

16、制备权利要求 1-13 任一所述的整合式催化剂的方法，包括：

1) 分别提供多个不同的活性相的粉料；

2) 对步骤 1) 中的多个不同的活性相的粉料分别进行成型, 形成结构稳定的多个活性相;

3) 将不同活性相的多个活性相通过选自以下的方式整合在一起:
将各个活性相分别装填在具有多个腔室的容器中; 将各个活性相层压;
5 将各个活性相粘结; 将各个活性相按顺序滚球; 将各个活性相共挤出;
其中, 控制相邻的两个不同活性相各自的平分面之间的有效距离为 0.5~5mm, 优选为 1~3 mm。

17、按照权利要求 16 所述的制备方法, 其特征在于:

所述粉料的粒径为 8~400 目。

10 18、按照权利要求 16 所述的方法, 其用于制备至少两层的多层结构, 包括:

1) 分别提供第一活性相的粉料和第二活性相的粉料;

2) 将步骤 1) 中的一种粉料成型, 制成催化剂层 A;

3) 在催化剂层 A 的一个底面上结合由步骤 1) 中的另一种粉料成
15 型的催化剂层 B;

4) 任选地, 利用步骤 3) 的方法, 在步骤 3) 所得两层催化剂颗粒成型体基础上, 结合其他催化剂层;

5) 将催化剂颗粒成型体进行干燥和焙烧, 得到催化剂颗粒。

19、按照权利要求 18 所述的方法, 其特征在于:

20 所述成型方法采用压片或滚球成型工艺。

20、按照权利要求 18 或 19 所述的方法, 其特征在于: 第一活性相为歧化催化剂, 其中第一活性相粉料成型时, 采用第一粘合剂, 所述第一粘合剂选自硅溶胶和铝溶胶中的至少一种; 和/或, 第二活性相为异构化催化剂, 其中第二活性相粉料成型时, 采用第二粘合剂, 所述
25 第二粘合剂选自聚乙烯醇、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

21、按照权利要求 20 所述的方法, 其特征在于: 所述第一活性相粉料和第一粘合剂的质量比为 3:1~1:2; 和/或, 所述第二活性相粉料和第二粘合剂的质量比为 3:1~1:2。

30 22、按照权利要求 18 所述的方法, 其特征在于: 步骤 5) 所述的干燥条件如下: 干燥温度为 80~110℃, 干燥时间为 8~15 小时; 优选的焙烧过程如下: 全程控制升温速率为 0.5~1.5℃/min, 首先在惰性气

氛下由常温升至 280 ~ 320℃，恒温 4 ~ 8h，继续升温至 460 ~ 500℃，恒温 4 ~ 8h，之后切换成含氧气氛，升温至 530 ~ 570℃，恒温 4 ~ 8h，之后再次切换成惰性气氛，恒温 4 ~ 8h。

23、权利要求 1-13 任一所述的整合式催化剂的用于烯烃歧化反应
5 的用途。