



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110191872 A

(43)申请公布日 2019.08.30

(21)申请号 201880006954.X

(22)申请日 2018.01.18

(30)优先权数据

62/448,476 2017.01.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/014131 2018.01.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/136576 EN 2018.07.26

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 费萨尔·H·阿尔莎菲

穆尼尔·D·霍哈尔

索赫尔·K·谢赫

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

代理人 胡少青 郭栋梁

(51)Int.Cl.

C07C 6/04(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

C07C 4/06(2006.01)

C07C 11/10(2006.01)

C07C 5/25(2006.01)

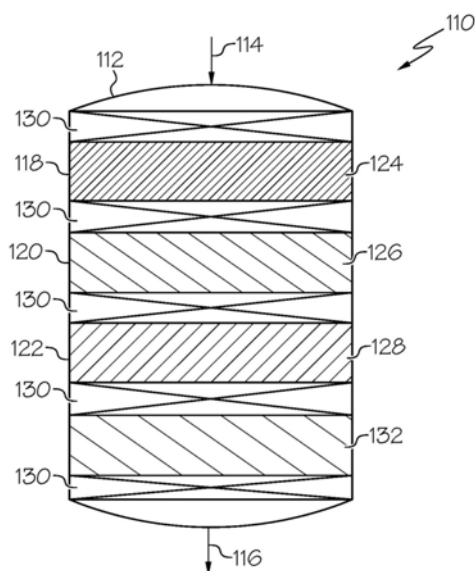
权利要求书3页 说明书30页 附图7页

(54)发明名称

用于丙烯生产的多级催化剂系统和方法

(57)摘要

公开了用于生产丙烯的方法和多级催化剂系统,其通过以下来进行:在具有异构化催化剂的异构化反应区域中使丁烯至少部分地异构化,以形成异构化反应产物,在具有复分解催化剂的复分解反应区域中使所述异构化反应产物至少部分地复分解,以形成复分解反应产物,以及在具有裂化催化剂的裂化反应区域中使所述复分解反应产物至少部分地裂化。所述异构化催化剂可以是MgO,并且所述复分解催化剂可以是浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。所述复分解反应区域可以处于所述异构化反应区域的下流,并且所述裂化反应区域可以处于所述复分解反应区域的下流。



1. 一种用于生产丙烯的方法,所述方法包括:

用异构化催化剂使丁烯至少部分地异构化,以形成异构化反应产物,所述异构化催化剂包括氧化镁(MgO);

用复分解催化剂使所述异构化反应产物至少部分地复分解,以形成复分解反应产物,所述复分解催化剂包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;以及

用裂化催化剂使所述复分解反应产物至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应产物包括丙烯。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成所述异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述异构化反应产物在复分解反应区域中被至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述复分解反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。

4. 根据权利要求1到3中任一项所述的方法,其中所述复分解反应产物在裂化反应区域中被至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应区域包括所述裂化催化剂。

5. 根据权利要求1到4中任一项所述的方法,其中:

所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成所述异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO;

所述异构化反应产物在复分解反应区域中被至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述复分解反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;并且

所述复分解反应产物在裂化反应区域中被至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应区域包括所述裂化催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述复分解反应区域位于所述异构化反应区域的下游,并且所述裂化反应区域位于所述复分解反应区域的下游。

7. 根据权利要求5或6中任一项所述的方法,其中所述异构化反应区域、复分解反应区域和所述裂化反应区域被安置在反应器内。

8. 根据权利要求5到7中任一项所述的方法,其中所述异构化反应区域中的所述MgO与所述复分解反应区域中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比为至少1:2。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述丁烯在混合异构化和复分解反应区域中被至少部分地异构化和至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述混合异构化和复分解反应区域包括所述MgO和所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;并且

所述复分解反应产物在处于所述复分解反应区域下游的裂化反应区域中被至少部分地裂化,所述裂化反应区域包括所述裂化催化剂。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO;并且

所述异构化反应产物在处于所述异构化反应区域下游的混合复分解和裂化反应区域

中被至少部分地复分解和至少部分地裂化,所述混合复分解和裂化反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体和所述裂化催化剂。

11.根据权利要求1到10中任一项所述的方法,其进一步包括将入口流引入包括所述异构化催化剂的反应区域,所述入口流包括:

20重量%到60重量%的顺-或反-2-丁烯;

10重量%到15重量%的1-丁烯;以及

15重量%到25重量%的正丁烷。

12.根据权利要求1到11中任一项所述的方法,其中所述异构化反应产物包括1-丁烯和2-丁烯。

13.根据权利要求1到12中任一项所述的方法,其中所述复分解反应产物包括丙烯和戊烯。

14.根据权利要求1到13中任一项所述的方法,其中所述裂化反应产物包括丙烯。

15.根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述MgO在煅烧过程中被预处理。

16.根据权利要求1到15中任一项所述的方法,其中所述MgO在300℃到800℃的煅烧温度下煅烧。

17.根据权利要求1到16中任一项所述的方法,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物包括一种或多种氧化钼、氧化铈和氧化钨。

18.根据权利要求1到17中任一项所述的方法,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物是氧化钨(WO₃)。

19.根据权利要求1到18中任一项所述的方法,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包括1重量%到30重量%的氧化钨。

20.根据权利要求1到19中任一项所述的方法,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的表面积为200m²/g到600m²/g。

21.根据权利要求1到20中任一项所述的方法,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的相对孔体积为至少0.6cm³/g。

22.根据权利要求1到21中任一项所述的方法,其中所述裂化催化剂是沸石催化剂。

23.根据权利要求1到22中任一项所述的方法,其中所述裂化催化剂是MFI结构化含二氧化硅催化剂。

24.根据权利要求23所述的方法,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂的总酸度为0.001mmol/g到0.5mmol/g。

25.根据权利要求23或24中任一项所述的方法,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂包括氧化铝。

26.根据权利要求23或24中任一项所述的方法,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂基本上不含氧化铝。

27.一种用于生产丙烯的方法,所述方法包括:

将包括丁烯的流引入包括异构化催化剂的异构化反应区域,所述异构化催化剂包括氧化镁(MgO);

在所述异构化反应区域中,使所述包括丁烯的流至少部分地异构化,以形成异构化反应产物流;

将所述异构化反应产物流传递到包括复分解催化剂的复分解反应区域,所述复分解催化剂包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;

用所述复分解催化剂,使所述异构化反应产物流至少部分地复分解,以形成复分解反应产物流;

将所述复分解反应产物流传递到包括裂化催化剂的裂化反应区域;以及

用所述裂化催化剂,使所述复分解反应产物流至少部分地裂化,以形成包括丙烯的裂化反应产物流。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述复分解反应区域定位在所述异构化反应区域的下游。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中所述复分解反应区域定位在所述异构化反应区域的下游,并且所述裂化反应区域定位在所述复分解反应区域的下游。

30. 根据权利要求27到29中任一项所述的方法,其中所述异构化反应、所述复分解反应和所述裂化反应在400°C到600°C的温度下进行。

31. 一种用于生产丙烯的多级催化剂系统,所述多级催化剂系统包括异构化反应区域、处于所述异构化反应区域下游的复分解反应区域和处于所述复分解反应区域下游的裂化反应区域,其中:

所述异构化反应区域包括氧化镁(MgO);

所述复分解反应区域包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;并且

所述裂化反应区域包括沸石催化剂,其中所述沸石催化剂使所述复分解产物流裂化,以形成包括丙烯的裂化产物流。

32. 根据权利要求31所述的系统,其中所述异构化反应区域、所述复分解反应区域和所述裂化反应区域被安置在一个反应器中。

用于丙烯生产的多级催化剂系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年1月20日提交的美国临时申请序列号62/448,476的权益。

技术领域

[0003] 本公开的实施例总体上涉及催化丙烯生产,并且更具体地说,涉及使用多级催化剂系统将丁烯转化为丙烯。

背景技术

[0004] 近年来,对丙烯的需求急剧增加,以满足聚丙烯、环氧丙烷和丙烯酸不断增长的市场需求。目前,全世界生产的大多数丙烯是主要生产乙烯的蒸汽裂化装置的副产物,或者主要生产汽油的流化催化裂化(FCC)装置的副产物。这些方法无法充分响应丙烯需求的快速增长。

[0005] 其它丙烯生产方法对总丙烯生产量的贡献相对较小。在这些方法中,有丙烷脱氢(PDH)、需要乙烯和丁烯两者的复分解反应、高苛刻度FCC、烯烃裂化和甲醇制烯烃(MTO)方法。然而,丙烯需求已经超过乙烯和汽油/蒸馏油需求,并且丙烯供应并未跟上丙烯需求的这种增长。

发明内容

[0006] 因此,持续需要改进的用于选择性生产丙烯的方法。本公开的实施例涉及通过多级催化剂系统由丁烯生产丙烯。

[0007] 根据一个或多个实施例,用于生产丙烯的方法可以包括用异构化催化剂使丁烯至少部分地异构化,以形成异构化反应产物。所述异构化催化剂可以包括氧化镁(MgO)。所述方法可以包括用复分解催化剂使所述异构化反应产物至少部分地复分解,以形成复分解反应产物。所述复分解催化剂可以包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。所述方法还可以包括用裂化催化剂使所述复分解反应物至少部分地裂化,以形成裂化反应产物。所述裂化反应产物可以包括丙烯。

[0008] 根据另一个实施例,用于生产丙烯的方法可以包括将包括丁烯的流引入包括异构化催化剂的异构化反应区域。所述异构化催化剂可以包括氧化镁(MgO)。所述方法可以包括在所述异构化反应区域中使所述包括丁烯的流至少部分地异构化,以形成异构化反应物流,并且将所述异构化反应物流传递到包括复分解催化剂的复分解反应区域。所述复分解催化剂可以包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。所述方法可以进一步包括用所述复分解催化剂使所述异构化反应物流至少部分地复分解,以形成复分解反应物流,将所述复分解反应物流传递到包括裂化催化剂的裂化反应区域,并且用所述裂化催化剂使所述复分解反应物流至少部分地裂化,以形成包括丙烯的裂化反应物流。

[0009] 根据又一个实施例,用于生产丙烯的多级催化剂系统可以包括异构化反应区域、处于所述异构化反应区域下游的复分解反应区域和处于所述复分解反应区域下游的裂

化反应区域。所述异构化反应区域可以包括氧化镁(MgO),所述复分解反应区域可以包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体,并且所述裂化反应区域可以包括沸石催化剂。所述沸石催化剂可以使所述复分解产物流裂化,以形成包括丙烯的裂化产物流。

[0010] 描述的实施例的额外的特征和优点将在下面的具体实施方式中加以阐述,并且在某种程度上,从具体实施方式或通过实践描述的实施例,所述特征和优点将对本领域的技术人员显而易见或被认识到,所述描述的实施例包含下面的具体实施方式、权利要求书以及附图。

附图说明

[0011] 当结合以下附图阅读时,可以最好地理解本公开的具体实施例的以下具体实施方式,其中相似的结构用相似的附图标记表示,并且其中:

[0012] 图1示意性地描绘了根据本公开的一个或多个实施例的包含异构化反应区域、复分解反应区域和裂化反应区域的固定床连续流动反应器;

[0013] 图2是展示了根据本公开的一个或多个实施例制备的MgO催化剂的XRD曲线的X射线衍射(XRD)图;

[0014] 图3是展示了根据本公开的一个或多个实施例的介孔二氧化硅催化剂载体的XRD曲线的XRD图;

[0015] 图4是展示了根据本公开的一个或多个实施例的浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体的XRD曲线的XRD图;

[0016] 图5是展示了根据本公开的一个或多个实施例的多级催化剂系统随时间和反应温度变化的性能的图;

[0017] 图6示意性地描绘了根据本公开的一个或多个实施例的包含异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂的另一种固定床连续流动反应器;

[0018] 图7示意性地描绘了根据本公开的一个或多个实施例的包含异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂的另一种固定床连续流动反应器;

[0019] 图8示意性地描绘了根据本公开的一个或多个实施例的包含异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂的另一种固定床连续流动反应器;并且

[0020] 图9示意性地描绘了根据本公开的一个或多个实施例的包含异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂的另一种固定床连续流动反应器。

具体实施方式

[0021] 本公开的实施例涉及通过催化异构化、催化复分解和催化裂化,用于将含有丁烯的烃流转化为包括丙烯的流的系统和方法。具体地说,本实施例涉及含有异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂的多级(例如,三级)催化剂系统,用于从含有丁烯的进料流中生产丙烯。尽管为了简单和清楚起见,在整个本公开中使用具有3种催化剂的三级催化剂系统,但可以理解的是,多级催化剂系统可以包含多于3种催化剂,如4种催化剂、5种催化剂、6种催化剂或甚至更多种催化剂。在一个或多个实施例中,异构化催化剂之后是复分解催化剂,并且复分解催化剂之后是裂化催化剂(即,串联),与其它复分解反应系统相比,这可以提供经改进的丙烯产率,并且提供任选地经改进的丙烯与乙烯的组合产率。在一个或多个

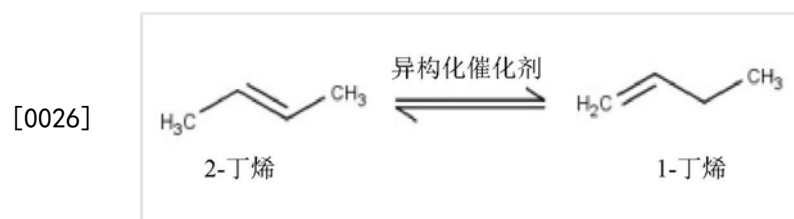
其它实施例中,异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂中的一种或多种催化剂可以混合在一起,使得异构化反应、复分解反应和裂化反应中的一种或多种反应可以在相同的固定催化剂床中发生,如随后将在本公开中进一步详细描述。引入到催化剂的烃流可以是包括丁烯的任何流,所述任何流可以包含1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯或这些异构体的组合。在一个或多个实施例中,包括丁烯的烃流可以通过石脑油裂化过程产生的萃余液流。

[0022] 如在本公开中所使用的,“反应器”是指其中一种或多种化学反应可以在一种或多种催化剂存在的情况下任选地在一种或多种反应物之间发生的容器。例如,反应器可以包含配置成作为间歇反应器、连续搅拌釜反应器 (CSTR) 或活塞流反应器操作的罐式或管式反应器。示例反应器包含如固定床反应器等填充床反应器和流化床反应器。反应系统可以包含一个或多个“反应区域”。如在本公开中所使用的,“反应区域”是指发生特定反应的区域。例如,具有多个催化剂床的填充床反应器可以具有多个反应区域,其中每个反应区域由每个催化剂床的面积限定。在另一个非限制性实例中,多级催化剂反应系统可以包含多个反应器,并且每个反应器可以限定单独的“反应区域”。

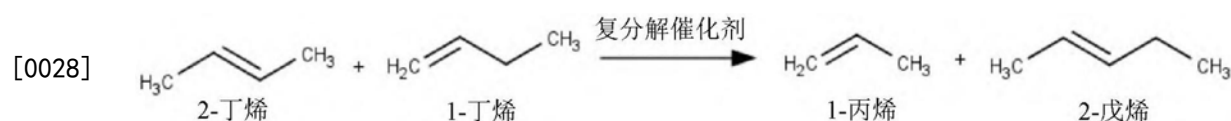
[0023] 在多催化剂反应系统的一个或多个实施例中,每个反应区域中的催化剂可能具有相对少量的来自其它反应区域的不同类型的催化剂。例如,反应区域可以具有小于10重量% (wt. %) 来自另一个反应区域的催化剂,或甚至小于5wt. % 来自另一个反应区域的催化剂。在一个或多个实施例中,反应区域可以包括一种或多种催化剂的混合物。

[0024] 如随后在本公开中所提供的化学式1所示,2-丁烯(其可以包含异构体顺-2-丁烯、反-2-丁烯或两者)异构化为1-丁烯,反之亦然用单头双向箭头表示的平衡反应。异构化可以用异构化催化剂实现。如在本公开中所使用的,“异构化催化剂”是促进烯烃异构化,包含例如2-丁烯异构化为1-丁烯的催化剂。交叉复分解可以如随后在本公开中所提供的化学式2所示,使用复分解催化剂实现。如在本公开中所使用的,“交叉复分解”是指涉及通过碳-碳双键的断裂和再生来重新分布烯烃片段的有机反应。在2-丁烯和1-丁烯的情况下,这些碳-碳双键通过复分解的重新分布产生丙烯和C₅-C₆烯烃。如在本公开中所使用的,“复分解催化剂”是指促进烯烃的复分解反应以形成其它烯烃的催化剂。复分解催化剂还可以通过“自身复分解”反应机理使2-丁烯异构化为1-丁烯。进一步,如以下化学式3所示,“裂化”是指将C₄-C₆烯烃催化转化为丙烯和其它烷烃、烯烃或烷烃和烯烃,例如C₁-C₂烯烃。

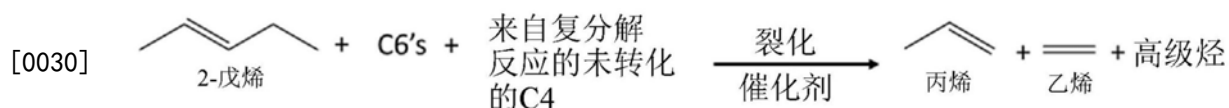
[0025] • 化学式1:2-丁烯异构化



[0027] • 化学式2:交叉复分解



[0029] • 化学式3:裂化



[0031] 关于化学式1-3,异构化、复分解和裂化反应不限于这些反应物和产物;然而,化学式1-3提供了反应方法的简化说明。如化学式1和2所示,复分解反应可以在两个烯烃之间发生。键合到碳-碳双键的碳原子的基团可以在分子之间交换,以产生具有交换基团的两个新烯烃。选择用于烯烃复分解反应的特定催化剂通常可以确定是否形成顺式异构体或反式异构体,因为顺式异构体或反式异构体的形成可以至少部分地是烯烃分子与催化剂的配位的作用,如取代基可以对新形成的分子的碳-碳双键产生的空间影响。

[0032] 在操作中,可以通过异构化、复分解转化和通过使含有丁烯的流与多级催化剂系统接触而裂化,从含有丁烯的流生产包括丙烯的产物流。含有丁烯的流可以包含2-丁烯,所述2-丁烯可以包含异构体顺-2-丁烯、反-2-丁烯或两者。含有丁烯的流可以任选地包含1-丁烯。在一些实施例中,本公开集中于含有2-丁烯、1-丁烯或两者的流;然而,已知其它C₁-C₆组分还可以存在于含有丁烯的流中。痕量的异丁烯或更高量的惰性气体如正丁烷可能不会对反应造成损害,或在反应期间形成的副产物的量可忽略不计,它们不会影响总丙烯的总产率。

[0033] 参考图1,展示了用于从含有丁烯的流生产丙烯的多级催化剂系统的实施例,多级催化剂系统用附图标记110表示。多级催化剂系统110可以包含异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122。复分解反应区域120可以定位在异构化反应区域118的下游,并且裂化反应区域122可以定位在复分解反应区域120的下游。在一个或多个实施例中,多级催化剂系统110可以包含反应器112。如图1所示,将入口流114引入反应器112,并且出口流116从反应器112流出。在一些实施例中,多级催化剂系统110可以包括安置在反应器112内的异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122。因此,反应物内容物通过入口流114进入异构化反应区域118,通过异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122,并且作为出口流116从裂化区域流出。

[0034] 虽然未在图1中描绘,应当理解的是,在其它实施例中,每个反应区域(即,异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122)可以以串联布置安置在其自身的反应器中。在这种实施例中,三个反应器可以串联布置,其中上游反应器的流出物在入口流中进入下游反应器。在其它实施例中,异构化反应区域118、复分解反应区域120或裂化反应区域122中的一个或多个可以包含异构化催化剂124、复分解催化剂126或裂化催化剂128中的两种或更多种的掺和物。例如,如图8中所示意性地描绘的,在实施例中,所有三种异构化催化剂124、复分解催化剂126和裂化催化剂128可以在单个反应器112内的单个反应区域734中掺和。替代性地,多级催化剂系统110可以包括上游反应器和下游反应器,所述上游反应器包括可以在略微降低的温度下操作的异构化催化剂124,如MgO,并且所述下游反应器包括可以在稍高的温度下操作的复分解催化剂和裂化催化剂。在另一个实例中,上游反应器可以包含异构化催化剂124和复分解催化剂126,并且下游反应器可以包含第二量的复分解催化剂126和裂化催化剂。应当理解的是,许多反应器配置和催化剂分层方法可以用于本公开中所描述的多级催化剂系统110中。

[0035] 如先前在本公开中所描述的,2-丁烯(包含异构体顺-2-丁烯、反-2-丁烯或两者)

可以存在于入口流114流中,并且入口流114可以含有10wt.%到70wt.%、10wt.%到60wt.%、10wt.%到50wt.%、10wt.%到40wt.%、20wt.%到70wt.%、20wt.%到60wt.%、20wt.%到50wt.%、20wt.%到40wt.%、30wt.%到70wt.%、30wt.%到60wt.%、30wt.%到50wt.%、30wt.%到40wt.%或10wt.%到30wt.%的量的2-丁烯。在一些实施例中,入口流114可以包含5wt.%到60wt.%、5wt.%到50wt.%、5wt.%到40wt.%、10wt.%到60wt.%、10wt.%到50wt.%、10wt.%到40wt.%、15wt.%到60wt.%、15wt.%到50wt.%、15wt.%到40wt.%、5wt.%到20wt.%或40wt.%到60wt.%的量的1-丁烯。在一些实施例中,入口流114还可以包含5wt.%到30wt.%、10wt.%到30wt.%、15wt.%到30wt.%、5wt.%到25wt.%、10wt.%到25wt.%、15wt.%到25wt.%、5wt.%到15wt.%或25wt.%到30wt.%的量的正丁烷。在一个或多个实施例中,入口流114可以是萃余液-2流,其包含20wt.%到60wt.%的顺-或反-2-丁烯或两者、10wt.%到60wt.%的1-丁烯和15wt.%到25wt.%的正丁烷。在一个或多个实施例中,入口流114可以是萃余液-3流,其可以包含30wt.%到70wt.%的顺-或反-2-丁烯和10wt.%到30wt.%的正丁烷。在一个或多个实施例中,入口流114可以是萃余液-1流,其可以包含10wt.%到30wt.%的顺-或反-2-丁烯或两者、25wt.%到50wt.%的1-丁烯和20wt.%到50wt.%的异丁烯。在一个或多个实施例中,含有丁烯的入口流114可以基本上不含乙烯。如在本公开中所使用的,术语“基本上不含”组分意指催化剂、流或反应区域的特定部分中小于1wt.%的所述组分。例如,可以基本上不含乙烯的入口流114可以具有小于1wt.%的乙烯。在一个或多个实施例中,含有丁烯的入口流114可以基本上不含异丁烯。在一个或多个实施例中,含有丁烯的入口流114可以具有小于0.1wt.%的异丁烯。在一个或多个实施例中,含有丁烯的入口流114可以是具有20wt.%到50wt.%异丁烯的萃余液-1流。

[0036] 多级催化剂系统110的异构化反应区域118可以包含异构化催化剂124。异构化催化剂124可以促进入口流114中2-丁烯与1-丁烯的异构化反应的平衡,反之亦然。对于与1-丁烯相比,具有更高浓度的2-丁烯的入口流114来说,异构化催化剂124可以使2-丁烯的至少一部分异构化为1-丁烯。异构化反应区域118可以产生可以包含2-丁烯(顺-、反-或两者)和1-丁烯的异构化反应产物。异构化催化剂124还可以用于维持异构化反应产物中1-丁烯与2-丁烯之间的平衡浓度。在一个或多个实施例中,异构化催化剂124可以是氧化镁(MgO)。

[0037] 复分解反应区域120可以包含复分解催化剂126。在复分解反应区域120中,复分解催化剂126可以通过交叉复分解将在异构化反应区域118中所产生的异构化反应产物中的1-丁烯和2-丁烯转化为丙烯和其它烯烃。复分解反应区域120可以产生复分解反应产物,所述产物可以包含丙烯和其它烷烃和烯烃,如例如丙烯和其它C₅+烯烃。复分解反应产物还可以包含未反应的丁烯,如顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1-丁烯或这些丁烯中的两种或更多种的组合。复分解催化剂126还可以在复分解反应区域120中进行2-丁烯到1-丁烯的自身复分解,反之亦然。在复分解反应区域120中用复分解催化剂126对丁烯进行自身复分解可以是任选的,因为异构化催化剂124可能已经在异构化反应区域118中进行2-丁烯到1-丁烯的异构化。在一个或多个实施例中,复分解催化剂126可以包含浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。

[0038] 多级催化剂系统110的裂化反应区域122可以包含裂化催化剂128,其可以将一部分未反应的2-丁烯和在复分解反应区域中所产生的复分解反应产物流中产生的C₅+烯烃转

化为较轻的烯烃,如乙烯和丙烯。因此,裂化反应区域122可以产生可以包含丙烯、乙烯或两者的裂化产物流(从出口流116中的裂化反应区域122流出)。还可以通过裂化反应区域122中的裂化催化剂128,将可以存在于复分解反应产物流中的如丁烷或戊烷等其它C₄+烃转化为较轻的烷烃和烯烃。在一个或多个实施例中,裂化催化剂128可以是沸石,如丝光沸石框架反转(MFI)结构含二氧化硅的催化剂。

[0039] 在一个或多个实施例中,用于从含有丁烯的流中生产丙烯的多级催化剂系统可以包括异构化反应区域,所述异构化反应区域具有异构化催化剂,即MgO;复分解反应区域,所述复分解反应区域处于异构化反应区域的下游,并且具有复分解催化剂,即浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;以及裂化反应区域,所述裂化反应区域处于复分解反应区域的下游,并且具有裂化催化剂,即MFI结构化含二氧化硅催化剂。

[0040] 替代性地,在一些实施例中,异构化催化剂124、复分解催化剂126或裂化催化剂128中的两种或更多种可以在一个或多个混合反应区域中掺和在一起。例如,参考图6,在一个或多个实施例中,多级催化剂系统110可以包含混合异构化和复分解反应区域620和裂化反应区域622,其可以被安置在混合异构化和复分解反应区域620的下游。混合异构化和复分解反应区域620可以包括如MgO等异构化催化剂124和如浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体等复分解催化剂126的掺和物。裂化反应区域622可以包括裂化催化剂128。含有丁烯的入口流114可以进入多级催化剂系统110,并且被引入混合异构化和复分解反应区域620。入口流114中的丁烯可以在混合异构化和复分解反应区域620中被异构化催化剂124至少部分地异构化,并且被复分解催化剂126至少部分地复分解,以形成复分解反应产物。然后将复分解反应产物传递到裂化反应区域622,其中复分解反应产物可以在裂化反应区域622中被裂化催化剂128至少部分地裂化,以形成裂化反应产物。在这些实施例的一些实施例中,裂化反应区域622可以是包括复分解催化剂126和裂化催化剂128的掺和物的混合复分解和裂化反应区域。

[0041] 参考图7,在其它实施例中,多级催化剂系统110可以包含异构化反应区域718和混合复分解和裂化反应区域720,所述裂化反应区域可以被安置在异构化反应区域718的下游。异构化反应区域718可以包括异构化催化剂124,其可以为MgO。混合复分解和裂化反应区域720可以包括如浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体等复分解催化剂126和裂化催化剂128的掺和物。含有丁烯的入口流114可以进入多级催化剂系统110,并且被引入异构化反应区域718。入口流114中的丁烯可以在异构化反应区域718中被异构化催化剂124至少部分地异构化,以形成异构化反应产物。然后将异构化反应产物传递到混合复分解和裂化反应区域720。异构化反应产物可以在混合复分解和裂化反应区域720中被复分解催化剂126至少部分地复分解并且被裂化催化剂128至少部分地裂化,以形成可以包括复分解反应产物和裂化反应产物的出口流116。在这些实施例的一些实施例中,异构化反应区域718可以是包括复分解催化剂126和异构化催化剂124的掺和物的混合异构化和复分解反应区域。

[0042] 参考图8,在一个或多个实施例中,多级催化剂系统110可以包括单个混合反应区域734,所述单个混合反应区域包括异构化催化剂124(如MgO)、复分解催化剂126(如浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体)和裂化催化剂128的掺和物。可以将含有丁烯的入口流114引入到混合反应区域734。来自入口流114的丁烯可以在混合反应区域734中被异构

化催化剂124至少部分地异构化、被复分解催化剂126至少部分地复分解和被裂化催化剂128至少部分地裂化,以形成包括丙烯的出口流116。

[0043] 在一个或多个实施例中,混合反应区域内的催化剂可以分层,以产生通过混合反应区域的催化剂梯度。例如,参考图9,在一个或多个实施例中,多级催化剂系统110可以包含混合异构化和复分解反应区域920和裂化反应区域922。混合异构化和复分解反应区域920可以包含包括异构化催化剂124(图6)和复分解催化剂126(图6)的掺和物的多个催化剂层940。催化剂层940中的每一个催化剂层可以具有包括不同比例的异构化催化剂124和复分解催化剂126的不同的催化剂掺和物。例如,如图9所示,靠近入口流114的催化剂层940可以包括主要是异构化催化剂的第一催化剂混合物950。连续催化剂层940可以包括具有逐渐增加的复分解催化剂比率的第二催化剂混合物952和第三催化剂混合物954。在混合异构化和复分解反应区域920的下游端处的第四催化剂混合物956可以具有比异构化催化剂更大的复分解催化剂。在一个或多个实施例中,在混合异构化和复分解反应区域920的下游端处的第四催化剂混合物956可以具有8:2到2:8或6:4到4:6的复分解催化剂与异构化催化剂的重量比。尽管图9的混合异构化和复分解反应区域920被说明和描述为具有四个催化剂层940,但可以理解的是,可以利用多于四个催化剂层940或少于四个催化剂层940,以沿流动方向跨混合异构化和复分解反应区域920产生催化剂浓度的梯度。在一些实施例中,多级催化剂系统110可以包括具有多个催化剂层的单个混合反应区域,催化剂层中的每一个催化剂层包括具有不同催化剂比例的异构化催化剂124、复分解催化剂126和裂化催化剂128的掺和物。如先前在本公开中所述,应当理解的是,用于对催化剂进行分层的多种方法可以用于在本公开中所描述的多级催化剂系统110中。

[0044] 返回参考图1,在一个或多个实施例中,异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122可以被安置在反应器112中,异构化反应区域118定位在反应器112的入口流114附近,复分解反应区域120定位在异构化反应区域118的下游,并且裂化反应区域122定位在复分解反应区域120的下游。一个或多个另外的反应区域(未示出)可以被安置在反应器112内的异构化反应区域118、复分解反应区域120和裂化反应区域122中的一个或多个的上游或下游。如先前在本公开中所指示的,对具有三个反应区域的多级催化剂系统的讨论仅仅是为了简单起见,并且还设想了具有四个或更多个反应区域和四种或更多种催化剂的多级催化剂系统。

[0045] 在一些实施例中,可以通过如石英棉层等分离器130,将每个反应区域118、120、122与每个相邻的反应区域分离。如在本公开中所使用的,术语“分离器”可以指催化剂床之间的流体可渗透的屏障,其基本上防止一个催化剂床中的固体催化剂颗粒迁移到相邻的催化剂床,同时允许反应物和产物移动通过分离器。分离器130可以是化学惰性的,并且通常对反应化学没有贡献。将分离器130插入反应区域118、120、122之间可以将每种催化剂124、126、128保持在其各自的反应区域118、120、122中,并且防止不同催化剂在反应区域之间迁移,这可能导致不期望的副产物产量增加和产率下降。在一个或多个实施例中,每个反应区域118、120、122可以具有来自其它反应区域的相对少量的不同类型的催化剂,或者可以完全不含来自其它反应区域118、120、122的催化剂。例如,异构化反应区域可以包括小于10wt.%来自其它反应区域的复分解或裂化催化剂,或甚至小于5wt.%来自其它反应区域的复分解或裂化催化剂。另外,复分解反应区域可以包括小于10wt.%来自其它反应区域的

异构化或裂化催化剂,或甚至小于5wt.%的异构化或裂化催化剂。同样,裂化催化剂区域可以包括小于10wt.%来自其它反应区域的异构化或复分解催化剂,或甚至小于5wt.%的异构化或复分解催化剂。在一些实施例中,每个反应区域118、120、122可以基本上不含来自其它反应区域的不同类型的催化剂,使得每个反应区域118、120、122可以含有小于1wt.%来自其它反应区域的不同类型的催化剂。在其它实施例中,在没有插入分离器的情况下,每个反应区域118、120、122还可以直接定位成抵靠每个相邻的反应区域。在一些实施例中,碳化硅层132可以定位在裂化反应区域122的下游,反应器112的最后反应区域与出口流116之间。碳化硅132是化学惰性的,并且对反应化学没有贡献。

[0046] 多级催化剂系统的异构化反应区域118中的异构化催化剂可以使2-丁烯(其可以存在于入口流114中)异构化为1-丁烯,这可以通过多级催化剂系统110提高丙烯的总产率。异构化催化剂可以是如MgO、CaO等金属氧化物、其它金属氧化物或这些的组合。在一个或多个实施例中,异构化催化剂可以是MgO。MgO通常与浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体相容,所述浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体是可以在实施例中的复分解反应区域中使用的复分解催化剂。通过MgO将增加的2-丁烯异构化为1-丁烯确保了2-丁烯和1-丁烯两者对于在复分解反应区域中发生的交叉复分解反应的充分可用性,这可能导致在复分解产物流中的丙烯和C₅+烯烃浓度的最终增加。如丙烯等C₅+烯烃在裂化反应区域中被裂化催化剂进一步催化裂化,以进一步提高来自多级催化剂系统110的丙烯产率。在一个或多个实施例中,CaO可以作为助催化剂加入到MgO异构化催化剂中。

[0047] 使用MgO作为异构化催化剂还可以减少复分解反应区域120中异丁烯和其它不期望的副产物的产生。大部分异丁烯在裂化反应区域122中产生,然而少量异丁烯可以在复分解反应区域120中通过一个或多个副反应产生。使用MgO异构化催化剂将增加的2-丁烯异构化为1-丁烯,反之亦然,有助于在复分解反应区域120中保持1-丁烯和2-丁烯的最佳比例。通过在复分解反应区域120中具有适量的1-丁烯和2-丁烯,促进了交叉复分解反应,并且在交叉复分解反应中消耗丁烯,而不是经历产生异丁烯的副反应。通过减少未反应的1-丁烯和2-丁烯的量,异丁烯的量也减少了。

[0048] 通过MgO使2-丁烯异构化为1-丁烯可以在150摄氏度(°C)到800°C、150°C到700°C、150°C到600°C、300°C到800°C、300°C到700°C、300°C到600°C或300°C到550°C的反应温度下完成。与不含MgO异构化催化剂的一些双级催化剂系统相比,这些适用于与MgO催化剂一起使用的宽温度范围可以允许降低整个多级催化剂系统的操作温度。在一个或多个实施例中,将2-丁烯异构化为1-丁烯的反应温度为300°C到550°C。不含MgO的双级催化剂系统依赖于复分解催化剂使2-丁烯自身复分解为1-丁烯。不受理论束缚,据信MgO能够在比通过复分解催化剂的自身复分解将2-丁烯异构化为1-丁烯所需的温度更低的温度下,使2-丁烯异构化为1-丁烯。能够使用MgO异构化催化剂的较低反应器操作温度可以导致来自多级催化剂系统的丙烯产率增加。较低的操作温度还提供了由于较低的所需加热造成较低的运行成本的直接好处。

[0049] 在一个或多个实施例中,MgO可以用于从含有丁烯或其它进料流的流中除去污染物。复分解催化剂可能对毒物敏感,如过氧化物、水、二氧化碳、含氧化合物、重金属、氮化合物和硫化物,所述毒物可能对复分解催化剂的性能产生有害影响。MgO能够除去一些毒物,如例如可能以低浓度存在于含有丁烯或其它进料流的流中的过氧化物。在一些实施例

中,通过除去或破坏可能存在于含有丁烯的流中的痕量污染物或毒物,MgO催化剂可以用作复分解催化剂的保护床。通过作为保护床,MgO可以减少复分解催化剂活性的结垢,这可以导致提高丙烯的产率和延长复分解催化剂在复分解反应区域中的使用寿命。MgO可以通过生成气相“激发物质”,如烯丙基或烯丙基-氧代基团,进一步增强丁烯向丙烯的转化,所述气相“激发物质”例如可以是复分解位点的引发剂或前体。通过生成复分解位点的引发剂或前体,MgO可以进一步增强多级催化剂系统的复分解活性。

[0050] MgO的中平均粒度可以为100纳米(nm)到500nm、100nm到400nm、100nm到375nm、200nm到500nm、200nm到400nm或200nm到375nm。在一个或多个实施例中,MgO的中平均粒度可以是100nm到400nm。在一个或多个实施例中,MgO的中平均粒度可以是200nm到400nm。可以使用纳米粒度分析仪确定MgO催化剂的物理性质,如可从厚利巴科技公司(Horiba Scientific)获得的那些。

[0051] 在实施例中,MgO的总孔体积可以为0.05立方厘米/克(cm^3/g)到0.5 cm^3/g 、0.05 cm^3/g 到0.4 cm^3/g 、0.1 cm^3/g 到0.5 cm^3/g 或0.1 cm^3/g 到0.4 cm^3/g 。MgO催化剂的平均孔径可以为5nm到50nm、5nm到40nm、5nm到30nm、10nm到50nm、10nm到40nm、10nm到30nm、20nm到50nm、20nm到40nm或20nm到30nm。MgO的表面积可以为50平方米/克(m^2/g)到250 m^2/g 、50 m^2/g 到225 m^2/g 、50 m^2/g 到200 m^2/g 、50 m^2/g 到175 m^2/g 、75 m^2/g 到250 m^2/g 、75 m^2/g 到200 m^2/g 、75 m^2/g 到175 m^2/g 、100 m^2/g 到250 m^2/g 、100 m^2/g 到225 m^2/g 、100 m^2/g 到200 m^2/g 或100 m^2/g 到175 m^2/g 。

[0052] 如西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)产品号342793(>99%痕量金属)等可商购的MgO例如可以用作制备MgO异构化催化剂的原料。另外,MgO可以使用共沉淀方法制备,其中MgO由如六水合硝酸镁等硝酸镁化合物和氢氧化铵的反应合成。由此反应所得MgO作为白色固体从反应溶液中沉淀出来,然后可以将其分离、洗涤和干燥。随后在实例2的本公开中描述通过共沉淀制备MgO。本公开还设想了使用其它前体合成MgO的其它方法,如合成碳酸镁和将碳酸镁煅烧成MgO。MgO的碱度、孔体积和表面积可以随用于制成MgO的合成方法而变化。

[0053] 在多级催化剂系统中使用MgO作为异构化催化剂之前,可以预处理MgO以活化负责丁烯异构化的位点。可以通过在煅烧炉中煅烧来预处理MgO。MgO通常是碱性的,并且MgO的碱度可能受到煅烧温度和过程的影响,特别是煅烧条件可能影响MgO催化剂中碱性反应位点的强度和数量。选择适当的煅烧温度可以提高MgO中碱性位点的数量和强度,从而提高MgO催化剂的异构化性能。煅烧过程的煅烧温度和升温速率可能影响MgO催化剂的性能,这可能影响多级催化剂系统的选择性。“煅烧温度”是MgO被加热到的目标平均温度,并且在煅烧过程期间将MgO以所述温度煅烧一段时间。本公开中使用的“升温速率”是MgO的温度从起始温度升高到煅烧温度的速率。可以将MgO置于煅烧炉中,并且煅烧炉的温度可以以升温速率增加到煅烧温度。然后,可以将MgO在煅烧温度处维持预定的时间段。在预定的时间段结束时,可以使煅烧的MgO缓慢冷却到环境温度。随后在实例1的本公开中描述MgO的煅烧。

[0054] MgO可以在300℃到800℃、300℃到700℃、300℃到650℃、300℃到600℃、400℃到800℃、400℃到700℃、400℃到650℃、400℃到600℃、500℃到800℃、500℃到700℃、500℃到650℃、或500℃到600℃的煅烧温度下煅烧。在一个或多个实施例中,MgO在至少500℃的煅烧温度下煅烧。在一个或多个实施例中,MgO在300℃到800℃的煅烧温度下煅烧。在一个或多个实施例中,MgO在400℃到700℃的煅烧温度下煅烧。煅烧过程的升温速率可以是1摄

氏度每分钟 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 到 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、或 $1.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $2.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。 MgO 可以在煅烧炉中煅烧 1.5 小时 (hr.) 到 5 小时、1.5 小时到 4 小时、1.5 小时到 3.5 小时、1.5 小时到 3 小时、1.5 小时到 2 小时、2 小时到 5 小时、2 小时到 4.5 小时、2 小时到 4 小时、2 小时到 3.5 小时、2.5 小时到 5 小时、2.5 小时到 4 小时、2.5 小时到 3.5 小时、2.5 小时到 3 小时、2.25 小时到 2.75 小时、或 2.25 小时到 3 小时的预定的时间段。 MgO 异构化催化剂还可以经受一种或多种另外的预处理过程,以增强催化剂的活性。例如,在煅烧之后,在开始向 MgO 流动反应物之前,可以使 MgO 经受二氧化碳 (CO) 气体、氢气 (H_2) 或 CO 和 H_2 两者 10 分钟到 20 分钟或约 15 分钟的时间段。

[0055] 如先前在本公开中所描述的,复分解催化剂可以是浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。设想各种材料用于介孔二氧化硅催化剂载体,例如一种或多种分子筛或沸石。如在本公开中所使用的,“介孔”是指平均孔径大于 2 纳米且小于 50 纳米的材料。平均孔径可以从平均表面积和孔径分布获得,所述平均表面积和孔径分布使用随后在本公开中描述的 BET 方法确定。平均孔径通常基于圆柱形孔的假设,确定为孔径或孔半径。然而,应当理解的是,本公开中所描述的催化剂可以具有圆柱形或其它形状的实际形状,如但不限于圆锥形、正方形、狭缝形或其它不规则形状的孔或这些的组合。在本公开中,平均孔径 (average pore size) 报告为平均孔径 (average pore diameter)。浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的单位重量材料的相对孔体积可以是至少 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 。不受理论束缚,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的当前孔径分布和孔体积可以设定大小,以实现更好的催化活性并减少金属氧化物对孔的阻塞,而较小的孔体积和孔径催化剂系统可能易于堵塞孔,并且从而降低催化活性。

[0056] 在一个或多个实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的平均孔径可以为 2 纳米 (nm) 到 50nm、2.5nm 到 40nm、2.5nm 到 30nm、2.5nm 到 20nm、2.5nm 到 18nm、2.5nm 到 12nm、2.5nm 到 4.5nm、2.5nm 到 3.5nm、8nm 到 12nm、8nm 到 18nm、8nm 到 20nm、8nm 到 40nm、12nm 到 18nm、或 12nm 到 40nm。

[0057] 在一个或多个实施例中,单位重量的浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的相对孔体积可以为 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、或 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 。在一些实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的单位重量的浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的相对孔体积可以为至少 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0058] 此外,虽然设想了更宽的范围,但是在一个或多个实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的单位重量浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的表面积可以为 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 。在其它实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的表面积可以为 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $325\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $325\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $325\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 到

300m²/g、300m²/g到325m²/g、或300m²/g到350m²/g。

[0059] 浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的平均粒度可以为20nm到200nm、20nm到150nm、20nm到100nm、20nm到75nm、50nm到200nm、50nm到150nm、50nm到125nm、50nm到75nm、75nm到200nm、75nm到150nm、或75nm到125nm。浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅-氧化铝催化剂载体的平均粒度分布可以为100埃(A)到300A、100A到250A、100A到200A、120A到300A、120A到250A、120A到200A。平均粒度和平均粒度分布可以使用粒度分析仪测量,如来自厚利巴科技公司的Nanopartica™系列粒度分析仪,所述粒度分析仪使用紫外(UV)光测量分散在水中的单个颗粒的尺寸。

[0060] 进一步,介孔二氧化硅催化剂的总酸度可以为0.001毫摩尔/克(mmol/g)到0.5mmol/g、0.01mmol/g到0.5mmol/g、0.1mmol/g到0.5mmol/g、0.3mmol/g到0.5mmol/g、0.4mmol/g到0.5mmol/g、0.001mmol/g到4mmol/g、或0.001mmol/g到0.3mmol/g。酸度通常可以保持在0.5mmol/g或低于其,以产生多级催化剂系统所需的丙烯选择性,并且减少不需要的如芳烃等副产物的产生。增加酸度可能增加总丁烯转化率;然而,这种增加的转化率可能导致丙烯选择性降低和芳香族副产物的产生增加,这可能导致催化剂焦化和失活。

[0061] 对于浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂,金属氧化物可以包含IUPAC周期表第6-10族的一种或多种金属氧化物。在一些实施例中,金属氧化物可以包含一种或多种氧化钼、氧化铌、氧化钨、或这些氧化物的任何组合。在一个或多个实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的金属氧化物是氧化钨(WO₃)。设想可以将各种量的金属氧化物浸渍到介孔二氧化硅催化剂载体中。例如但不限于,介孔二氧化硅催化剂中的金属氧化物,例如WO₃的重量百分比(wt.%)为1wt.%到30wt.%、1wt.%到25wt.%、1wt.%到20wt.%、1wt.%到15wt.%、5wt.%到30wt.%、5wt.%到25wt.%、5wt.%到20wt.%、5wt.%到15wt.%、8wt.%到30wt.%、8wt.%到25wt.%、8wt.%到20wt.%、8wt.%到15wt.%、8wt.%到12wt.%、10wt.%到30wt.%或10wt.%到20wt.%。在一个或多个实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包含1wt.%到30wt.%的氧化钨。在一个或多个实施例中,浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包含8wt.%到12wt.%的氧化钨。浸渍在介孔二氧化硅催化剂载体上的氧化钨的量可以使用电感耦合等离子体(ICP)质谱仪或X射线荧光(XRF)光谱仪来验证,以确定浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体样品中的钨的量。

[0062] 设想各种二氧化硅结构用于裂化催化剂。裂化催化剂可以是沸石。在一些实施例中,裂化催化剂可以是结构化沸石,如例如MFI或BEA结构化沸石。在一个或多个实施例中,裂化催化剂可以是MCM-41催化剂或SBA-15催化剂。在一个或多个实施例中,裂化催化剂可以是MFI结构化二氧化硅催化剂。例如,MFI结构化含二氧化硅催化剂可以包含不含氧化铝或基本上不含氧化铝的MFI结构化硅铝酸盐沸石催化剂或MFI结构化二氧化硅催化剂。在一个或多个实施例中,MFI结构化含二氧化硅催化剂包含氧化铝。在其它实施例中,MFI结构化含二氧化硅催化剂基本上不含氧化铝,具有小于1wt.%的氧化铝。在一个或多个实施例中,MFI结构化含二氧化硅催化剂可以具有小于0.01wt.%的氧化铝。

[0063] 此外,设想除氧化铝之外或作为氧化铝的替代物,MFI结构化含二氧化硅催化剂可以包含其它浸渍的金属氧化物。与介孔二氧化硅催化剂一样,MFI结构化含二氧化硅催化剂可以具有浸渍在二氧化硅载体中的氧化铝、金属氧化物或两者。除了氧化铝之外或作为氧

化铝的替代物,设想MFI结构化含二氧化硅催化剂包含先前在本公开中所列出的金属氧化物中的一种或多种金属氧化物,具体地说,来自IUPAC周期表的第6-10族的一种或多种金属氧化物,更具体地说,钼、铈、钨、钛的金属氧化物、或这些的组合。应当理解的是,裂化催化剂可以包含多种沸石的组合,如包含多种类型的沸石的沸石颗粒,或其中颗粒包含不同沸石的沸石颗粒的混合物。

[0064] 对于MFI结构化硅铝酸盐沸石催化剂,设想了各种量的氧化铝。在一个或多个实施例中,MFI结构化硅铝酸盐沸石催化剂的二氧化硅与氧化铝的摩尔比可以为5到5000、5到4000、5到3000、5到2500、100到5000、100到4000、100到3000、100到2500、200到5000、200到4000、200到3000、200到2500、1000到5000、1000到4000、1000到3000、1000到2500、1500到5000、1500到4000、1500到3000或1500到2500。设想了MFI结构化硅铝酸盐沸石催化剂的各种合适的商业实施例,例如ZSM-5沸石,如分子筛催化剂国际公司(Zeolyst International)生产的MFI-280或沙特阿美石油公司(Saudi Aramco)生产的MFI-2000。随后在实例5的本公开中描述MFI-2000裂化催化剂的制备。

[0065] 对于不含氧化铝的MFI结构化含二氧化硅催化剂,还设想了各种合适的商业实施例。一个此类实例是由沙特阿美石油公司生产的硅质岩-1。随后在实例4的本公开中描述了硅质岩-1的制备。

[0066] MFI结构化含二氧化硅催化剂的平均孔径可以为1.5nm到3nm或1.5nm到2.5nm。进一步,MFI结构化含二氧化硅催化剂的单位重量材料的平均相对孔体积可以为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 到 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 到 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 。MFI结构化含二氧化硅催化剂的平均表面积可以为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 到 $425\text{m}^2/\text{g}$ 或 $340\text{m}^2/\text{g}$ 到 $410\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,MFI结构化含二氧化硅催化剂的总酸度可以为 $0.001\text{mmol}/\text{g}$ 到 $0.1\text{mmol}/\text{g}$ 或 $0.01\text{mmol}/\text{g}$ 到 $0.08\text{mmol}/\text{g}$ 。酸度可以保持在 $0.1\text{mmol}/\text{g}$ 或低于其,以减少不需要的如芳香族等副产物的产生。增加酸度可能增加裂化量;然而,这种增加的裂化还可能导致较低的选择性和增加的芳香族副产物的产生,这可能导致催化剂焦化和失活。

[0067] 在一些情况下,可以用酸度改性剂改性MFI结构化含二氧化硅催化剂,以调节MFI结构化含二氧化硅催化剂中的酸度水平。例如,这些酸度改性剂可以包含稀土改性剂、磷改性剂、钾改性剂或每一种的组合。然而,由于本实施例集中于将酸度降低到或低于 $0.1\text{mmol}/\text{g}$ 的水平,因此本结构化二氧化硅催化剂可以不含酸性改性剂,如选自稀土改性剂、磷改性剂、钾改性剂或每一种的组合的那些。如在本公开中所使用的,“不含酸度改性剂”是指在MFI结构化含二氧化硅催化剂中酸度改性剂的重量小于0.01%。

[0068] 另外,在一些实施例中,MFI结构化含二氧化硅催化剂的单独晶体尺寸可以为10微米到40微米、15微米到40微米、或20微米到30微米。在其它实施例中,MFI结构化含二氧化硅催化剂的单独晶体尺寸可以为1微米到5微米。

[0069] 此外,考虑了各种量的每种催化剂,用于本多级催化剂系统。例如,设想异构化催化剂与复分解催化剂与裂化催化剂的体积比可以为5:1:1到1:5:1到1:1:5、2:1:1到1:2:1到1:1:2或1:1:1。异构化反应区域中的MgO与复分解反应区域中浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比可以是1:2到5:1、1:2到4:1、1:2到3:1、1:2到2:1、1:2到1:1、1:1到5:1、1:1到4:1、1:1到3:1、1:1到2:1、2:1到4:1、或2:1到3:1。在一个或多个实施例中,异构化反应区域中的MgO与复分解反应区域中浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载

体的体积比可以为至少1:2。在其它实施例中,异构化反应区域中的MgO与复分解反应区域中浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比可以为至少1:1。

[0070] 设想了制成在多级催化剂系统中使用的复分解催化剂和裂化催化剂的各种方法。具体地说,可以使用湿法浸渍和水热合成的方法;然而,还设想了其它催化剂合成技术。

[0071] 设想异构化催化剂、复分解催化剂和裂化催化剂可以被安置在一个反应器中或多个反应器中。例如,当它们在包含温度和压力的不同环境条件下操作时,可能希望对异构化催化剂、复分解催化剂或裂化催化剂中的一种或多种使用单独的反应器。无论一个或多个反应器是否含有多个催化剂,多级催化剂系统可以具有异构化催化剂区域、处于异构化区域下游的复分解催化剂区域和处于复分解区域下游的裂化催化剂区域。

[0072] 再次参考图1,在下流式反应器112的非限制性实例中,其中含有丁烯的入口流114从反应器112的顶部进入,异构化催化剂124可以位于反应器112的邻近部分或顶部,复分解催化剂126可以位于反应器112的中间部分,并且裂化催化剂128可以被安置在反应器112的底部。在另一个非限制性实例中,每种催化剂可以作为离散催化剂床被定位在反应器112内。此外,设想多级催化剂系统110的多种催化剂可以与其它催化剂中的一种或多种催化剂接触或通过分离器130分离,如先前本公开中所述。然而,如果多种催化剂接触,则期望异构化催化剂124仍安置在复分解催化剂126的上游,并且复分解催化剂126仍安置在裂化催化剂128的上游。

[0073] 催化剂可以在相同的反应器中使用或者与串联布置的不同反应器一起使用。替代性地,设想异构化催化剂被安置在第一反应器中,复分解催化剂被安置在处于第一反应器下游的单独的第二反应器中,并且裂化催化剂被安置在处于第二反应器下游的单独的第三反应器中。另外,设想异构化催化剂被安置在第一反应器中,裂化催化剂被安置在处于第一反应器下游的单独的第二反应器中,并且复分解催化剂被安置在处于异构化催化剂下游的第一反应器中或处于裂化催化剂上游的第二反应器中。进一步,设想一个或多个反应器可以包括异构化催化剂、复分解催化剂或裂化催化剂中的两种或更多种的掺和物。在实施例中,直接导管可以在第一反应器与第二反应器之间以及第二反应器与第三反应器之间延伸,使得裂化催化剂可以使丁烯交叉复分解反应的产物直接裂化。

[0074] 再次参考图1,设想了使含有丁烯的流与多级催化剂系统110接触的各种操作条件。例如,含有丁烯的流(例如,入口流114)可以以10每小时(h^{-1})到10,000 h^{-1} 、10 h^{-1} 到5000 h^{-1} 、10 h^{-1} 到2500 h^{-1} 、10 h^{-1} 到1200 h^{-1} 、100 h^{-1} 到10,000 h^{-1} 、100 h^{-1} 到5000 h^{-1} 、100 h^{-1} 到2500 h^{-1} 、100 h^{-1} 到1200 h^{-1} 、300 h^{-1} 到10,000 h^{-1} 、300 h^{-1} 到5000 h^{-1} 、300 h^{-1} 到2500 h^{-1} 、300 h^{-1} 到1200 h^{-1} 、500 h^{-1} 到10,000 h^{-1} 、500 h^{-1} 到5000 h^{-1} 、500 h^{-1} 到2500 h^{-1} 或500 h^{-1} 到1200 h^{-1} 的空间小时速度接触多级催化剂系统110。

[0075] 含有丁烯的流(例如,入口流114)可以在200℃到600℃、200℃到550℃、200℃到500℃、200℃到450℃、200℃到400℃、200℃到350℃、300℃到600℃、300℃到550℃、300℃到500℃、300℃到450℃、300℃到400℃、300℃到350℃、350℃到600℃、350℃到550℃、350℃到500℃、350℃到450℃、350℃到400℃、400℃到600℃、400℃到550℃、400℃到500℃或400℃到450℃的温度下接触多级催化剂系统110。在一个或多个实施例中,异构化、复分解和裂化反应在400℃到600℃的温度下进行。更进一步,含有丁烯的入口流114可以在1巴到30巴、1巴到20巴、1巴到10巴、2巴到30巴、2巴到20巴、或2巴到10巴的压力下接触多级催化

剂系统110。在一个或多个实施例中,含有丁烯的入口流114可以在大气压下接触多级催化剂系统110。

[0076] 任选地,异构化、复分解和裂化催化剂可以在异构化、复分解和裂化之前进行预处理。例如,可以通过使加热的气流通过多级催化剂系统预处理时间段,对多级催化剂系统中的催化剂进行预处理。气流可以包含含氧气体、氮气(N₂)、一氧化碳(CO)、氢气(H₂)、烃气、空气、其它惰性气体中的一种或多种或这些气体的组合。经加热气流的温度可以是250℃到700℃、250℃到650℃、250℃到600℃、250℃到500℃、300℃到700℃、300℃到650℃、300℃到600℃、300℃到500℃、400℃到700℃、400℃到650℃、400℃到600℃或400℃到500℃。预处理时间段可以是1分钟(min)到30小时(hr)、1分钟到20小时、1分钟到10小时、1分钟到5小时、0.5小时到30小时、0.5小时到20小时、0.5小时到10小时、0.5小时到5小时、1小时到30小时、1小时到20小时、1小时到10小时、1小时到5小时、5小时到30小时、5小时到20小时或5小时到10小时。在一个或多个实施例中,例如可以在开始异构化、复分解和裂化之前,并且在至少400℃或至少500℃的预处理温度下,用N₂对多级催化剂系统进行预处理1小时到5小时的时间段。在另一个实施例中,可以在开始异构化、复分解和裂化之前,空气处于至少400℃的温度下,用空气对多级催化剂系统进行预处理10小时到15小时的时间段。

[0077] 一种用于制备丙烯的方法包含在包含异构化催化剂的异构化反应区域中使丁烯至少部分地异构化,以形成异构化反应产物。如先前在本公开中所述,异构化催化剂可以是MgO。方法还包含在包含复分解催化剂的复分解反应区域中使异构化反应产物至少部分地复分解,以形成复分解反应产物,因为交叉复分解以更快的速率发生,以产生丙烯。如先前在本公开中所述,复分解催化剂可以是浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。方法还包含在包含裂化催化剂的裂化反应区域中部分地裂化复分解反应产物,以形成裂化反应产物。复分解反应区域可以处于异构化反应区域的下游,并且裂化反应区域可以处于复分解反应区域的下游。在方法的一个或多个实施例中,异构化反应区域、复分解反应区域和裂化反应区域可以被安置在反应器内。在一个或多个实施例中,异构化反应产物可以包含1-丁烯和2-丁烯。在一个或多个实施例中,复分解反应产物可以包含丙烯和戊烯。在一个或多个实施例中,裂化反应产物可以包含丙烯。

[0078] 用于生产丙烯的方法可以包含:将包括丁烯的流引入包含异构化催化剂的异构化反应区域,在异构化反应区域中使包括丁烯的流至少部分地异构化和活化,以形成异构化反应产物流,将异构化反应产物流传递到包含复分解催化剂的复分解反应区域,用复分解催化剂使异构化反应产物流至少部分地复分解,以形成复分解反应产物流,将复分解反应产物流传递到包含裂化催化剂的裂化反应区域,并且用裂化催化剂使复分解反应产物流至少部分地裂化,以形成包含丙烯的裂化反应产物流。在一个或多个实施例中,用于从含有丁烯的流生产丙烯的方法可以包含煅烧MgO异构化催化剂。

[0079] 在一个或多个实施例中,异构化反应产物流可以包含1-丁烯和2-丁烯。在一些实施例中,异构化反应产物流中的2-丁烯可以包含顺-2-丁烯、反-2-丁烯或两者。在一些实施例中,复分解反应产物流可以包含丙烯和戊烯。在一些实施例中,复分解反应产物可以进一步包含未反应的2-丁烯、未反应的1-丁烯和C₆+烯烃中的一种或多种。

[0080] 在一个或多个实施例中,由多级催化剂系统产生的裂化反应产物流的丁烯转化率可以为至少80mol.%并且丙烯产率为至少30%的mol.%。在一些实施例中,裂化反应产物

流的丁烯转化率可以为至少85mol.%并且丙烯产率为至少40%的mol.%。在一些实施例中,产物流的乙烯产率可以为至少10mol.%,或乙烯产率为至少15mol.%,或乙烯产率为至少20mol.%.在其它实施例中,产物流的丙烯产率可以为至少45mol.%,或丙烯产率为至少50mol.%.在一个或多个实施例中,本公开的多级催化剂系统和丙烯方法可以由丁烯生产丙烯,而不将外部添加的乙烯引入到含有丁烯的流中或作为补充进料流引入到反应器中。在一个或多个实施例中,本公开的多级催化剂系统和丙烯方法可以从含有丁烯的流中产生丙烯,所述流具有小于5wt.%的乙烯,或小于1wt.%的乙烯。

[0081] 此外,裂化反应产物流可以包含小于1wt.%的芳香族。裂化反应产物流还可以具有小于5wt.%的烷烃和芳香族。不受理论束缚,在一些实施例中,可能期望芳香族和烷烃产率低,因为其表明焦炭形成,这可能导致催化剂失活。

[0082] 实例

[0083] 以下实例示出了各种组合使用的催化剂的制备,如在本公开的多级催化剂系统中。

[0084] 实例1:由市售MgO制备MgO催化剂

[0085] 为了谨慎地制备MgO催化剂,从西格玛奥德里奇(产品号342793,>99%痕量金属,批号MKBQ2256V)获得市售MgO。将4克市售MgO在空气中以每分钟2℃的升温速率在煅烧炉中煅烧,直到MgO达到550℃的温度。然后将MgO保持在550℃的温度下的煅烧炉中150分钟。煅烧后,将MgO保持在煅烧炉中,并且使其缓慢冷却到室温。根据上述方法由市售MgO制备的MgO催化剂随后被称为实例1的催化剂或实例1的MgO。

[0086] 图2示出了实例1的MgO催化剂的XRD曲线。对应于实例1的结晶MgO的衍射峰可以在图2中在 2θ (2θ) = 37.0°(参考编号202)、43.0°(参考编号204)、62.4°(参考编号206)、74.8°(参考编号208)和78.7°(参考编号210)处观察到。参见J.Puriwat等人,《催化通讯(Catalysis Communications)》,12(2010)80-85。

[0087] 实例2:使用共沉淀方法制备MgO催化剂

[0088] 还使用共沉淀技术制备MgO催化剂。在第一个烧杯中将25.64克六水合硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]与100毫升(ml)去离子水(DI水)混合,以形成第一Mg(NO₃)₂溶液。在第二个烧杯中,加入100ml的DI水。使用移液管将第一个烧杯中的第一Mg(NO₃)₂溶液滴加到仅含有DI水的第二个烧杯中,以形成第二Mg(NO₃)₂溶液。将磁力搅拌器置于第二个烧杯内,并且设置搅拌器以每分钟600转(rpm)的速率搅拌第二Mg(NO₃)₂溶液。在以600rpm剧烈搅拌第二Mg(NO₃)₂的同时,将氢氧化铵(NaOH)滴加到第二Mg(NO₃)₂溶液中。所得溶液的pH维持在11到12的范围内。加入氢氧化铵之后,将溶液以600rpm剧烈搅拌60分钟,在此期间,MgO作为白色固体从溶液中沉淀出来。然后将所得浆液离心并且倾析出液体。用DI水洗涤白色固体MgO催化剂4-5次,并且然后在80℃下在干燥箱中干燥过夜。然后根据先前在实例1中所描述的相同程序煅烧MgO催化剂。

[0089] 实例3:MgO的制备:水合商业

[0090] MgO异构化催化剂,使用水合法生产MgO,其中MgO转化为Mg(OH)₂,并且然后煅烧以将Mg(OH)₂转化回MgO。此水合法可以用于增强MgO异构化催化剂的性质。从西格玛奥德里奇(批号#MKBQ2256V,≥99%痕量金属基础)获得MgO。称出24.00g的MgO并且加入500mL圆底烧瓶中。向MgO中加入300mL水,并且剧烈振荡溶液5分钟,以使MgO水合成Mg(OH)₂。将圆底烧瓶

置于保持在80℃到95℃的温度下的水浴中,并且连接到旋转蒸发仪设备。旋转蒸发仪在295毫巴的真空下以171rpm运行,并且同时保持冷却剂在6°F下。旋转蒸发仪运行3小时以蒸发所有水。将烧瓶置于在80℃与100℃之间操作的干燥炉中过夜。然后使用与实例1中所述相同的煅烧程序煅烧所得固体,以由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生产 MgO 异构化催化剂。

[0091] 实例4:复分解催化剂(浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体)的制备

[0092] 在典型的制备中,首先通过以下来制备介孔二氧化硅催化剂载体:将一定量的市售介孔二氧化硅,如来自富士硅(Fuji Sylsya)的Q-10(平均孔径10nm,平均相对孔体积1.00ml/g,以及平均表面积300m²/g)置于陶瓷板中,并且在200℃下煅烧介孔二氧化硅三小时,并且然后以每分钟3℃的升温速率,在575℃下另外煅烧5小时,以获得介孔二氧化硅催化剂载体。

[0093] 在用氧化钨浸渍介孔二氧化硅催化剂载体之前,图3中提供了实例4的介孔二氧化硅催化剂载体的XRD曲线。从 $2\theta=15^\circ$ 延伸到 $2\theta=30^\circ$ 的宽峰302代表介孔二氧化硅催化剂载体。

[0094] 为了用氧化钨浸渍介孔二氧化硅催化剂载体以合成复分解催化剂,将2克介孔二氧化硅催化剂载体置于80ml烧杯中。将0.235克偏钨酸铵水合物 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (99.99%痕量金属基础)与2ml的DI水混合。然后将偏钨酸铵水合物溶液逐滴添加到2克介孔二氧化硅催化剂载体中。通常,将5滴溶液置于介孔二氧化硅催化剂载体上。使用玻璃棒彻底混合介孔二氧化硅催化剂载体和偏钨酸铵水合物溶液。随后,将与偏钨酸铵水合物溶液混合的二氧化硅催化剂载体放置在80℃下于干燥箱中过夜。将经过干燥的与偏钨酸铵水合物混合的二氧化硅催化剂载体以每分钟1℃的升温速率,在250℃下于煅烧炉中煅烧2小时,并且然后以每分钟3℃的升温速率直至达到550℃,在550℃下煅烧8小时。这形成了浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体(W_3/SiO_2)。

[0095] 图4示出了实例4的 W_3/SiO_2 催化剂的XRD曲线402。为了比较,图4还包含在550℃下煅烧偏钨酸铵水合物以形成氧化钨之后的偏钨酸铵水合物的XRD曲线404。氧化钨的XRD曲线404本身在 $2\theta=22^\circ$ 与 $2\theta=25^\circ$ 之间展示实质峰值406,在 $2\theta=34^\circ$ 处展示较小的峰值408,并且在 $2\theta=40$ 与 $2\theta=65$ 之间展示几个较小的峰值410。这些峰作为峰412和414存在于实例4的 W_3/SiO_2 催化剂的XRD曲线402中,并且在 $2\theta=40^\circ$ 与 $2\theta=65^\circ$ 之间对峰416进行分组,因此证实了氧化钨浸渍到介孔二氧化硅催化剂载体上,以形成 W_3/SiO_2 催化剂。

[0096] 实例5:硅质岩-1裂化催化剂的制备

[0097] 在典型的合成中,将4.26克四丙基溴化铵(TPABr)和0.7407克氟化铵(NH_4F)溶解在72ml的DI水中,并且充分搅拌15分钟。然后,加入12克气相二氧化硅(SiO_2),并且充分搅拌直到均化。将所得凝胶高压灭菌,并且在200℃下保存2天。凝胶的摩尔组成为 $1\text{SiO}_2:0.08\text{TPABr}:0.10\text{NH}_4\text{F}:20\text{H}_2\text{O}$ 。将所得固体产物用水洗涤,并且在80℃下干燥过夜。通过以每分钟3℃的升温速率,在空气中在750℃下煅烧5小时,除去模板。

[0098] 实例6:MFI-2000裂化催化剂的制备

[0099] 在典型的合成中,将8.52克TPABr和1.48克 NH_4F 溶解在150ml的DI水中,并且将所得TPABr溶液充分搅拌20分钟。在剧烈搅拌的同时,将24克气相二氧化硅和0.15克硝酸铝同时逐渐加入到TPABr溶液中。一旦溶液凝胶化,用刮刀将凝胶剧烈混合约10分钟直到均化。将所得凝胶高压灭菌,并且在200℃下保存2天。两天之后,将高压釜从烘箱中取出,并且在

冷水中淬火30分钟。凝胶的摩尔组成为 $1\text{SiO}_2:0.0005\text{Al}_2\text{O}_3:0.08(\text{TPA})\text{Br}:0.10\text{NH}_4\text{F}:20\text{H}_2\text{O}$ 。将所得固体产物从高压釜中取出、过滤、用1升DI水洗涤,并且在 80°C 下干燥过夜。将固体产物从干燥箱中取出,并且以每分钟升温 4°C ,在 750°C 下煅烧6小时,产生MFI-2000裂化催化剂。

[0100] 催化剂特性

[0101] 表1包含在实例1和4中所制备的催化剂的机械特性。如表1所示,当介孔二氧化硅催化剂载体浸渍有氧化钨时,介孔二氧化硅催化剂载体的表面积和相对孔体积减小。

[0102] 表1:实例1的异构化催化剂、实例4的复分解催化剂和实例6的裂化催化剂的BET表面积和相对孔体积

[0103]

催化剂/载体	BET表面积 (m^2/g)	相对孔体积 (cm^3/g)
MgO (实例1)	81.94	1.786
100% SiO_2 催化剂载体 (实例4)	304	1.13
介孔 SiO_2 催化剂载体 w/WO_3 (实例4)	274	0.81
MFI-2000裂化催化剂 (实例6)	367	0.19

[0104] 催化剂评价

[0105] 在大气压下,在固定床连续流动反应器(ID 0.25英寸(in),Autoclave Engineers Ltd)中,分别和以各种组合和配置测试来自实例1-6的经制备的催化剂将2-丁烯转化为丙烯的活性和选择性。将固定量的每种催化剂-异构化催化剂(来自实例1的MgO)、复分解催化剂(来自实例4的浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂)和裂化催化剂(来自实例6的MFI-2000)装入到反应器管中,其中20级碳化硅处于所述反应器的底部。20级碳化硅是化学惰性的,并且对反应化学没有贡献。通过石英棉,将每种催化剂类型与每种相邻催化剂分离。将另外的石英棉层置于催化剂与碳化硅之间,以及反应器的入口和出口端部处。

[0106] 将催化剂在 N_2 下在 550°C 和每分钟25标准立方厘米(sccm)的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在三个温度: 500°C 、 525°C 和 550°C 下进行。所有反应均在大气压下以 900h^{-1} 的气时空速(GHSV)进行,并且使用包含2-丁烯(5毫升/分钟(ml/min))并用氮气作为稀释剂($25\text{ml}/\text{min}$)的进料流。对于每个反应温度下的每个反应,将反应器在反应温度下保持3.5小时。

[0107] 实例7-9:单个催化剂系统中的复分解催化剂

[0108] 在大气压下,在固定床连续流动反应器(ID 0.25in,Autoclave Engineers Ltd.)中,测试实例4的浸渍有氧化钨的介孔二氧化硅催化剂载体(WO_3/SiO_2) (复分解催化剂)将2-丁烯转化为丙烯的活性和选择性。在单个催化剂系统中测试 WO_3/SiO_2 催化剂的活性和选择性。将固定量的2ml WO_3/SiO_2 催化剂装入到反应器管中,其中20级碳化硅定位在 WO_3/SiO_2 催化剂的下游,并且将石英棉置于 WO_3/SiO_2 催化剂与碳化硅之间以及反应器的入口和出口端部处。

[0109] 将反应器系统中的 WO_3/SiO_2 催化剂在 N_2 下在 550°C 和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在三个温度: 500°C 、 525°C 和 550°C 下进行。所有反应均在大气压下在 900h^{-1} 的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯($5\text{ml}/\text{min}$)并用氮气作为稀释剂($25\text{ml}/\text{min}$)的进料流。对于每个温度,将反应器在反应温度下维持3.5小时。使用配备有HP-Al/KCL ($50\text{m} \times$

0.53mm×15微米)柱的具有火焰离子化检测器(FID)的安捷伦公司(Agilent)气相色谱仪(安捷伦GC-7890B),对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0110] 表2总结了在每一个反应温度下,WO₃/SiO₂催化剂在单个催化剂系统中获得的产率和转化率。在表2中,基于在反应运行稳定后在每个温度下由5次注入气相色谱仪中而获得的值的平均值,计算2-丁烯进料的产率和转化率的值。如表2所示,提高反应温度提高丙烯产率。在550℃下获得最大丙烯产率。

[0111] 表2:WO₃/SiO₂复分解催化剂在实例7-9的单个催化剂系统中的性能

[0112]

T	乙烯 (mol %)	丙烯 (mol %)	反-丁烯 (mol %)	1-丁烯 (mol %)	异丁烯 (mol %)	顺-丁烯 (mol %)	C5 (mol %)	C6+ (mol %)	转化率 (%)
样品 = WO ₃ /SiO ₂ 催化剂									
500℃	1.60	18.81	22.73	13.90	0.42	16.77	20.21	5.56	60.50
525℃	2.58	23.53	17.88	10.48	0.29	13.25	22.28	9.70	68.86
550℃	3.41	25.48	16.02	10.71	0.38	12.01	21.59	10.12	71.97

[0113] 表2示出了随着温度升高,期望的丙烯形成产率的增加趋势。相反,随着温度升高,也观察到不太理想的C₆+烃的产率增加的趋势。因此,在550℃下运行反应器可以提供增加的丙烯产量,并且在丙烯输出增加的情况下具有可接受的C₆+产量。在500℃下运行反应器可以潜在地提供与较低操作温度相关联的催化剂床寿命延长的益处。

[0114] 实例10-11:单个催化剂系统中的裂化催化剂

[0115] 在固定床连续流动反应器(ID 0.25in, Autoclave Engineers Ltd.)中测试实例6的裂化催化剂在大气压下将2-丁烯转化为丙烯的活性和选择性。在单个催化剂系统中测试实例6的裂化催化剂的活性和选择性。将固定量的2ml实例6的裂化催化剂装入到反应器管中,其中20级碳化硅定位在催化剂的下游,并且石英棉置于催化剂与碳化硅之间以及反应器的入口和出口端部处。

[0116] 将反应器系统中的裂化催化剂在N₂下在550℃和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在两个温度下进行:500℃和550℃。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度,将反应器在反应温度下保持3.5小时。使用先前在实例7-9中的本公开中描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0117] 表3总结了在每一个反应温度下,由单个催化剂系统中实例6的裂化催化剂获得的产率和转化率。筛选实例6的裂化催化剂的裂化活性以及任何丙烯生产贡献。在表3中,基于在反应运行稳定后从每个温度下5次注入气相色谱仪中获得的值的平均值,计算2-丁烯进料的产率和转化率的值。

[0118] 表3:实例10-11的单个催化剂系统中裂化催化剂的性能

[0119]

温度	乙烯 (mol %)	丙烯 (mol %)	反-丁烯 (mol %)	1-丁烯 (mol %)	异丁烯 (mol %)	顺-丁烯 (mol %)	C5 (mol %)	C6+ (mol %)	转化率 (%)
样品 = ZSM-5									
500℃	14.343	37.773	5.865	3.925	9.867	4.284	6.946	7.401	89.852
550℃	17.534	41.771	5.563	4.135	8.945	4.137	4.023	6.746	90.300

[0120] 如表3所示,将反应温度从500℃升高到550℃导致形成更多丙烯,并且更多C₅和C₆+化合物被裂化。最大丙烯产率为百分之41.77(%),其是在550℃的反应温度下获得的。表3示出了随着温度升高,期望的丙烯形成产率的增加趋势。类似地,随着温度升高,也观察到不太理想的C₆+烃的产率下降的趋势。因此,在550℃下运行反应器可以提供增加的丙烯产量的所需益处。不受理论的束缚,据信温度从500℃升高到550℃会增加裂化反应的速率,这进而增加由裂化催化剂在550℃高温下裂化为乙烯和丙烯的C₅和C₆+化合物的量。

[0121] 实例12-14:单个催化剂系统中的异构化催化剂

[0122] 在固定床连续流动反应器(ID 0.25in, Autoclave Engineers Ltd.)中测试实例1的异构化催化剂在大气压下将2-丁烯转化为1-丁烯和丙烯的活性和选择性。在单个催化剂系统中测试实例1的异构化催化剂的活性和选择性。将固定量的2ml实例1的异构化催化剂装入到反应器管中,其中20级碳化硅定位在异构化催化剂的下游,并且石英棉置于异构化催化剂与碳化硅之间以及反应器的入口和出口端部处。

[0123] 将反应器系统中的异构化催化剂在N₂下在550℃和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在三个温度:450℃、500℃和550℃下进行。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度,将反应器在反应温度下保持4小时。使用先前在实例7-9中的本公开中描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0124] 表4总结了在每一个反应温度下,由单个催化剂系统中实例1的异构化催化剂获得的产率。筛选实例1的异构化催化剂的任何丙烯生产贡献。在表4中,基于在反应运行稳定后从每个温度下4次到5次注入气相色谱仪中获得的值的平均值,计算产率的值。

[0125] 表4:实例12-14的单个催化剂系统中MgO异构化催化剂的性能

[0126]

温度 (℃)	反-2-丁烯 (mol %)	顺-2-丁烯 (mol %)	1-丁烯 (mol %)	丙烯 (mol %)	戊烯 (mol %)
450	42.24	31.79	28.55	-	-
500	41.35	30.11	26.74	1	0.56
550	40.23	30.25	27.95	1	1

[0127] 为了比较,反应器系统是在反应器中没有催化剂的情况下空白运行的。相反,反应器充满碳化硅。反应器在三个温度:450℃、500℃和550℃下运行。在每个温度下运行的空白反应器在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。将反应器在每个温度下维持4小时。使用先前在实例7-9中的本公开中描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。表5总结了在每一

个反应温度下空白运行的结果。在表5中,基于在反应器系统稳定后在每个温度下向气相色谱仪注入4次到5次所得的值的平均值,计算产率的值。

[0128] 表5:在反应器中没有催化剂的情况下运行的空白反应器的对比实例的出口组成
[0129]

温度 (°C)	反-2-丁烯 (mol %)	顺-2-丁烯 (mol %)	1-丁烯 (mol %)	丙烯 (mol %)	戊烯 (mol %)
------------	-------------------	-------------------	-----------------	---------------	---------------

[0130]

450	47.21	50.00	2.79	-	-
500	47.80	50.00	2.20	-	-
550	47.00	50.00	3.00	-	-

[0131] 如表4所示,实例1的异构化催化剂将总2-丁烯的约三分之一转化为1-丁烯。另外,与转化为1-丁烯的反-2-丁烯的量相比,实例1的异构化催化剂将更大量的顺-2-丁烯转化为1-丁烯。表5示出了在没有异构化催化剂或任何其它催化剂的情况下运行的反应器的出口流的组成。表4的结果与表5的结果的比较表明,实例1的异构化催化剂可以有效地将进料流中的2-丁烯转化为1-丁烯,以在异构化反应产物流中保持2-丁烯与1-丁烯的有利比例,这可以增强丁烯向丙烯和乙烯的下游转化。

[0132] 表2-4提供了作为实例7-14中的单个催化剂系统单独评价的复分解、裂化和异构化催化剂中的每一种的产率和转化率。具体地说,在不与其它催化剂类型中的一种或多种催化剂类型组合的情况下,分别测试了复分解催化剂、裂化催化剂和异构化催化剂。这提供了复分解催化剂和裂化催化剂的单独性能的对比实例。

[0133] 实例15-19:双催化剂反应器系统中MgO和W₀₃/SiO₂催化剂的对比实例

[0134] 进行具有实例1的MgO异构化催化剂和实例4的W₀₃/SiO₂复分解催化剂的双催化剂系统的对比实例,并且分析产物流以确定双催化剂系统的转化率、产率和选择性。

[0135] 在实例15-17中,制备具有第一层W₀₃/SiO₂复分解催化剂(1ml)的双催化剂系统,MgO催化剂层(1ml)定位在第一层W₀₃/SiO₂催化剂下游,并且第二层W₀₃/SiO₂催化剂(1ml)定位在MgO催化剂下游。将碳化硅层定位在反应器的底部中,第二层W₀₃/SiO₂复分解催化剂的下游。石英棉定位在第一层W₀₃/SiO₂复分解催化剂的上游、第二层W₀₃/SiO₂催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。W₀₃/SiO₂-MgO-W₀₃/SiO₂双催化剂反应器系统在三个反应温度450°C、500°C和550°C下运行。

[0136] 在实例18中,制备双催化剂系统,使MgO层(1ml)和W₀₃/SiO₂复分解催化剂层(2ml)定位在MgO催化剂的下游。将碳化硅层定位在反应器的底部中,W₀₃/SiO₂复分解催化剂的下游。石英棉定位在上游MgO催化剂、W₀₃/SiO₂催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。因此制备的MgO(1ml)-W₀₃/SiO₂(2ml)双催化剂反应器系统在550°C的单个反应温度下运行。

[0137] 在实例19中,制备双催化剂系统,使W₀₃/SiO₂复分解催化剂层(2ml)和MgO层(1ml)定位在W₀₃/SiO₂复分解催化剂的下游。将碳化硅层定位在反应器的底部中,MgO催化剂的下游。石英棉定位在W₀₃/SiO₂复分解催化剂的上游、MgO催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。因此制备的W₀₃/SiO₂(2ml)-MgO(1ml)双催化剂反应器系统在550°C的反应温度下运行。

[0138] 将实例15-19的双催化剂系统的催化剂在N₂下在550°C和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/

min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度下的每个反应系统,将反应器在反应温度下保持3.5小时。使用先前在实例7-9中所描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0139] 表6总结了对比实例15-19的双催化剂反应系统中的每一种所获得的产率、转化率和选择性。

[0140] 表6:MgO作为异构化催化剂和W₀₃/SiO₂作为复分解催化剂的对比实例15-19的双级催化剂系统的性能

[0141]

双催化剂对比实例					
实例	15	16	17	18	19
温度℃	450	500	550	550	500
产率 (mol.%)					
甲烷	0.082	0.163	1.658	2.843	0.230
乙烷	0.000	0.085	0.856	1.081	0.085
乙烯	2.955	4.752	7.551	9.169	1.314
丙烷	0.000	0.000	0.877	0.766	0.000
丙烯	23.405	27.108	31.974	33.808	18.888
异丁烷	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
正丁烷	0.228	0.000	0.707	0.457	0.000
反-丁烯	15.844	12.606	11.275	9.928	21.039
1-丁烯	10.781	9.388	9.315	9.180	16.994
异丁烯	2.322	3.180	2.037	1.084	0.518
顺-丁烯	11.771	9.506	8.594	7.674	15.772
C ₅	19.177	18.466	12.061	11.774	20.457
C ₆ +	13.643	14.745	13.096	12.226	4.703
总烯烃 (C ₃ = & C ₂ =)	26.360	31.861	39.524	42.977	20.202
转化率 (mol.%)					
转化率	72.386	77.888	80.131	82.398	63.189
转化率-C ₄	59.283	65.320	68.779	72.125	45.677
选择性					
丙烯选择性	32.322	34.804	39.904	41.030	29.881
乙烯选择性	4.072	6.101	9.422	11.128	2.078
异丁烯选择性	3.207	4.083	2.542	1.315	0.820

[0142] 如表6所示,最大丙烯产率为33.808mol.%,其是在550℃的反应温度下使用实例18的MgO(1ml)-W₀₃/SiO₂(2ml)反应器配置获得的。因此,当将MgO置于第一层中,并且将W₀₃/SiO₂复分解催化剂置于处于MgO催化剂下游的第二层中时,实现双催化剂反应器系统中的最大产率。这种配置导致产生大量的丙烯和乙烯。如实例15的结果所示,当MgO催化剂置于W₀₃/SiO₂复分解催化剂的下游时,复分解活性可以显著降低。

[0143] 实例20-22:双催化剂反应器系统中W₀₃/SiO₂和裂化催化剂的对比实例

[0144] 进行具有实例4的W₀₃/SiO₂复分解催化剂和实例6的裂化催化剂的双催化剂系统的对比实例,并且分析产物流以确定双催化剂系统的转化率、产率和选择性。此配置表示在不

存在异构化催化剂(MgO)的情况下,本公开的多级催化剂系统。

[0145] 对于实例20-22,制备双催化剂系统,使实例4的 W_3O_3/SiO_2 复分解催化剂层(1ml)和实例6的裂化催化剂层(1ml)定位在 W_3O_3/SiO_2 催化剂的下游。将碳化硅层定位在反应器的底部中,裂化催化剂的下游。石英棉定位在 W_3O_3/SiO_2 复分解催化剂的上游、裂化催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。 W_3O_3/SiO_2 -裂化催化剂双催化剂反应器系统在三个反应温度:450℃、500℃和550℃下运行。

[0146] 双催化剂系统中的催化剂在 N_2 下在550℃和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度下的每个反应系统,将反应器在反应温度下保持3.5小时。使用先前在实例7-9中所描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0147] 随后关于实例23-25所讨论的表7总结了对比实例20-22的双催化剂反应系统中的每一种所获得的产率、转化率和选择性。如表7所示,实例20-22的 W_3O_3/SiO_2 -MFI-2000双催化剂反应器系统的丙烯最大产率为43.360mol.%,其是在550℃的反应温度下实现的。

[0148] 实例23-25:三重催化剂系统中的MgO、 W_3O_3/SiO_2 和裂化催化剂

[0149] 双催化剂反应器实例15-19表明,当MgO异构化催化剂定位在 W_3O_3/SiO_2 复分解催化剂的上游时,实现了最高的丙烯产率。因此,使用包含实例1的MgO异构化催化剂、实例4的 W_3O_3/SiO_2 复分解催化剂和实例6的裂化催化剂的三重催化剂反应器系统进行实验。

[0150] 对于实例23-25,制备具有MgO异构化催化剂层(1ml)的三重催化剂系统, W_3O_3/SiO_2 复分解催化剂层(1ml)定位在MgO催化剂层的下游,并且实例6的裂化催化剂层(1ml)定位在 W_3O_3/SiO_2 催化剂的下游。将碳化硅层定位在反应器的底部中,裂化催化剂的下游。石英棉定位在MgO催化剂的上游、每个催化剂层之间、裂化催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。MgO- W_3O_3/SiO_2 -裂化催化剂三重催化剂反应器系统在三个反应温度450℃、500℃和550℃下运行。

[0151] 将催化剂在 N_2 下在550℃和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度下的每个反应系统,将反应器在反应温度下保持3.5小时。使用先前在实例7-9中所描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0152] 表7总结了在每个反应温度下实例23-25的三重催化剂反应器系统所获得的产率、转化率和选择性,并且将此数据与实例20-22的双催化剂反应器系统所获得的产率、转化率和选择性数据进行比较。

[0153] 表7:与仅具有复分解催化剂和裂化催化剂的实例20-22的双级催化剂系统的性能相比较,具有MgO异构化催化剂的实例23-25的三级催化剂系统的性能

[0154]

	三级催化剂系统			双级催化剂系统			%变化	产率差异
	MgO550-WO ₃ /SiO ₂ -MFI-2000			WO ₃ /SiO ₂ -MFI-2000			三重对比双重	
实例	23	24	25	20	21	22		
温度℃	450	500	550	450	500	550		550
产率 (mol.%)								
甲烷	0.000	0.119	0.322	0.000	0.101	0.238		0.08
乙烷	0.000	0.124	0.194	0.074	0.102	0.151		0.04
乙烯	7.515	12.298	16.090	7.107	10.391	14.489	11%	1.60
丙烷	2.740	2.193	1.607	2.801	2.232	1.727		-0.12
丙烯	33.362	40.659	44.457	33.409	38.897	43.360	2.5%	1.10
异丁烷	3.746	1.765	0.792	4.101	2.324	1.131		-0.34
正丁烷	2.199	1.283	0.777	2.430	1.710	1.039		-0.26
反-丁烯	7.294	6.850	6.186	7.670	7.340	7.073		-0.89
1-丁烯	4.541	4.815	4.851	4.117	4.402	4.579		0.27
异丁烯	13.146	11.753	10.153	13.220	12.013	10.960	-0.7%	-0.81
顺-丁烯	5.220	5.040	4.632	5.371	5.250	5.119		-0.49
C ₅	10.910	7.461	5.623	13.100	10.132	6.718		-1.10
C ₆ +	9.326	5.640	4.315	6.637	5.126	3.418		0.90
总烯烃 (C ₃ = & C ₂ =)	40.877	52.957	60.547	40.516	49.288	57.849	4.7%	2.70
转化率 (mol.%)								
转化率	87.486	88.110	89.182	86.959	87.410	87.808		1.37
转化率-C ₄	69.799	71.542	74.178	69.622	70.994	72.270		1.91
选择性								
丙烯选择性	38.134	46.146	49.849	38.420	44.301	49.279	1.2%	0.57
乙烯选择性	8.590	13.958	18.042	8.172	11.888	16.499	9.4%	1.54
异丁烯选择性	15.027	13.339	11.385	15.203	13.744	12.481	-8.8%	-1.10

[0155] 表7示出了根据本发明的三床催化剂系统相对于对比双催化剂系统的优异性能。三床催化剂系统包含双催化剂系统(实例20-22),其中在定位在WO₃/SiO₂复分解催化剂上游的异构化反应区域中添加实例1的MgO异构化催化剂。与实例20-22的双催化剂系统相比,如实例23-25中,向处于复分解和裂化催化剂层上游的三重催化剂系统中引入MgO异构化催化剂层导致丙烯和乙烯的高产率在仅具有WO₃/SiO₂和裂化催化剂的双催化剂系统中出乎意料地分别增加了2.5%和11%。而且,当MgO用作异构化催化剂时,不期望的异丁烯副产物的产率降低了0.7%。与对比实例22的WO₃/SiO₂-裂化双催化剂系统相比,实例25的MgO-WO₃/SiO₂-裂化三催化剂系统的总烯烃产率增加了4.7%。因此,表7中的数据示出了,在烯烃产率和减少不期望的副产物方面,包含实例1的MgO作为异构化催化剂的实例23-25的三催化剂系统比实例20-22的双催化剂系统表现得更好。引入MgO异构化催化剂层出乎意料地增加了烯烃的产率,并且减少了不期望的如异丁烯等副产物的产生。

[0156] 参考图5,多级催化剂系统在一段时间内在各种温度下表现出稳定的转化率和选择性。实例23-25的三重催化剂系统用于在450℃、500℃和550℃的反应温度下,在具有900h⁻¹的GHSV的大气压下2-丁烯与丙烯的反应。随后还在表8中呈现了图5的数据。图5展示

了反应温度502(°C)、总转化率504(%)、丙烯的选择性506、乙烯的选择性508和异丁烯的选择性510作为多级催化剂系统的运行时间的函数。总转化率504、丙烯的选择性506和乙烯的选择性508的斜率在反应系统的整个12小时运行时间内都是稳定的或增加的,这表明了多催化剂系统可以是稳定的并且下游催化剂的未失活可能已经发生。

[0157] 表8:实例23-25的三级催化剂系统的温度、转化率和选择性与运行时间

[0158]

实例 23-25: 温度、转化率和选择性与运行时间					
运行时间 (小时: 分钟:秒)	温度 (°C)	总转化率 (mol %)	丙烯选择性 (%)	乙烯选择性 (%)	异丁烯选择性 (%)
0:57:29	450	88.566	36.637	10.794	13.633
1:44:35	450	88.209	37.254	9.448	14.114
2:31:41	450	88.038	37.677	9.170	14.355
3:18:46	450	87.858	37.929	8.923	14.555
4:05:49	500	88.636	41.944	12.077	12.955
4:52:48	500	88.789	45.038	14.366	12.562
5:39:49	500	88.916	44.430	14.163	12.393
6:26:50	500	88.723	45.179	13.998	12.546
7:13:48	500	88.403	46.005	14.089	13.043
8:00:53	550	88.871	48.919	16.621	12.086
8:47:59	550	89.495	48.964	18.373	11.054
9:35:02	550	89.476	49.501	18.353	11.129
10:22:10	550	89.397	49.834	18.126	11.185
11:09:18	550	89.342	49.955	18.007	11.248
11:56:27	550	89.252	49.893	17.927	11.363
12:43:36	550	88.767	52.067	19.160	11.938

[0159] 实例26-28:三重催化剂系统中的MgO、W₀₃/SiO₂和裂化催化剂

[0160] 在下面的实例26-28中,在MgO-W₀₃/SiO₂-裂化三催化剂反应器系统中MgO异构化催化剂的体积加倍,以研究改变MgO与W₀₃/SiO₂催化剂的体积比对三催化剂反应器系统的性能的影响。

[0161] 对于实例26-28,制备具有来自实例1的MgO异构化催化剂层(2ml)的三重催化剂系统,来自实例4的W₀₃/SiO₂复分解催化剂层(1ml)定位在MgO层的下游,并且来自实例6的裂化催化剂层(1ml)定位在W₀₃/SiO₂催化剂的下游。与实例23-25中使用的1mL体积的MgO相比,MgO异构化催化剂的体积增加到2mL。将碳化硅层定位在反应器的底部中,裂化催化剂层的下游。石英棉定位在MgO的上游、每个催化剂层之间、裂化催化剂与碳化硅之间以及碳化硅的下游。MgO(2ml)-W₀₃/SiO₂(1ml)-裂化催化剂(1ml)三催化剂反应器系统在三个反应温度:450°C、500°C和550°C下运行。

[0162] 将实例26-28的三重催化剂反应器系统的催化剂在N₂下在550°C和25sccm的流速下预处理并活化1小时。所有反应均在大气压下在900h⁻¹的GHSV下进行,并且使用包含2-丁烯(5ml/min)并用氮气作为稀释剂(25ml/min)的进料流。对于每个反应温度下的每个反应系统,将反应器在反应温度下保持3.5小时。使用先前在实例7-9中所描述的安捷伦气相色谱仪,对每个实验的反应产物进行定量分析。

[0163] 表9总结了具有增加了2ml的MgO异构化催化剂负载量的实例26-28的三重催化剂反应器系统获得的产率、转化率和选择性。为了比较,表9包含实例23-25的三重催化剂反应

器系统的产率、转化率和选择性数据,其具有1ml的MgO异构化催化剂负载。

[0164] 表9:与实例23-25的三级催化剂系统的性能相比较,具有增加的负载的MgO异构化催化剂的实例26-28的三级催化剂系统的性能

[0165]

	1 ml MgO 催化剂 + 1 ml WO ₃ /SiO ₂ 催化剂 + 1 ml 裂化催化剂			2 ml MgO 催化剂 + 1 ml WO ₃ /SiO ₂ 催化剂 + 1 ml 裂化催化剂		
实例	23	24	25	26	27	28
温度℃	450	500	550	450	500	550
产率 (mol.%)						
甲烷	0.000	0.119	0.322	0.000	0.128	0.313
乙烷	0.000	0.124	0.194	0.084	0.137	0.190
乙烯	7.515	12.298	16.090	7.840	12.420	17.007
丙烷	2.740	2.193	1.607	2.961	2.531	1.743
丙烯	33.362	40.659	44.457	33.324	40.084	46.218
异丁烷	3.746	1.765	0.792	4.094	2.096	0.931
正丁烷	2.199	1.283	0.777	2.414	1.514	0.909
反-丁烯	7.294	6.850	6.186	7.058	6.477	6.085
1-丁烯	4.541	4.815	4.851	4.532	4.688	4.916
异丁烯	13.146	11.753	10.153	12.787	11.131	10.049
顺-丁烯	5.220	5.040	4.632	5.084	4.800	4.573
C5	10.910	7.461	5.623	13.433	9.113	5.309
C6+	9.326	5.640	4.315	6.388	4.882	4.226
总烯烃 (C3= & C2=)	40.877	52.957	60.547	41.164	52.504	63.225
转化率 (mol.%)						
转化率	87.486	88.110	89.182	87.858	88.723	89.342
转化率-C ₄	69.799	71.542	74.178	70.538	72.904	74.377
选择性						
丙烯选择性	38.134	46.146	49.849	37.929	45.179	51.731
乙烯选择性	8.590	13.958	18.042	8.923	13.998	22.867
异丁烯选择性	15.027	13.339	11.385	14.555	12.546	11.248

[0166] 当装入反应器的MgO异构化催化剂的量从1ml增加到2ml时,丙烯和乙烯的产率出乎意料地更高。如表7所示,当MgO异构化催化剂与复分解催化剂与裂化催化剂的体积比从1:1:1增加到2:1:1时,550℃下的丙烯产率从44.457mol.%到46.218mol%,增加了4%。因此,使MgO异构化催化剂与复分解催化剂和裂化催化剂的比率加倍也提高了三重催化剂系统的总转化率和丙烯选择性,并且降低了异丁烯产率。因此,表9中的数据证实,增加MgO异构化催化剂与复分解催化剂和裂化催化剂的体积比可以改善三重催化剂系统的产率、转化率和选择性性能。

[0167] 计算方法

[0168] 根据式1计算“转化率”的确定,其中n_i是进入或离开反应器的组分“i”(2-丁烯)的摩尔数。

$$[0169] \quad \text{转化率} = \frac{n_{i, in} - n_{i, out}}{n_{i, in}} \times 100 \quad (1)$$

[0170] 类似地,根据式2计算“转化率-C₄”的确定。

[0171] 转化率-C₄=100

[0172] -(顺式丁烯产率+反式丁烯产率+异丁烷产率 (2)

[0173] +1-丁烯产率)

[0174] 根据式3计算“选择性”的确定。

$$[0175] \quad \text{选择性} = \frac{\text{产物的产率}}{\text{转化率}} \times 100 \quad (3)$$

[0176] 使用AUTOSORB-1 (康塔 (Quanta Chrome)) 通过77开尔文 (K) 下的氮吸附测量样品的表面积。在吸附测量之前,样品 (约0.1g) 在氮气流下在220℃下加热2小时。在液氮温度 (77K) 下测量催化剂的氮吸附等温线。表面积通过Brunauer Emmett-Teller (BET) 方法计算。总相对孔体积由在P/P₀=0.99处吸附的N₂的量估算。Barret EP, Joyner LJ, Halenda PH, 《美国化学协会期刊 (J. Am. Chem. Soc.)》73 (1951) 373-380。如表7中所呈现的百分比变化等改进百分比等于改进值与初始值之间的差除以初始值。然后将商乘以100以将改进转换为改进百分比。初始值也可以是参考值。

[0177] 本公开的第一方面可以涉及用于生产丙烯的方法,所述方法包括用异构化催化剂使丁烯至少部分地异构化,以形成异构化反应产物,所述异构化催化剂包括氧化镁 (MgO)。所述方法进一步包括用复分解催化剂使所述异构化反应产物至少部分地复分解,以形成复分解反应产物,所述复分解催化剂包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。所述方法进一步包括用裂化催化剂使所述复分解反应产物至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应产物包括丙烯。

[0178] 本公开的第二方面可以包含所述第一方面,其中所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成所述异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO。

[0179] 本发明的第三方面可以包含所述第一方面或所述第二方面,其中所述异构化反应产物在复分解反应区域中被至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述复分解反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体。

[0180] 本公开的第四方面可以包含第一方面到第三方面中的任何一个方面,其中所述复分解反应产物在裂化反应区域中被至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应区域包括裂化催化剂。

[0181] 本公开的第五方面可以包含所述第一方面,其中所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成所述异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO;所述异构化反应产物在复分解反应区域中被至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述复分解反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;并且所述复分解反应产物在裂化反应区域中被至少部分地裂化,以形成裂化反应产物,所述裂化反应区域包括所述裂化催化剂。

[0182] 本公开的第六方面可以包含第一方面到第五方面中的任何一个方面,其中所述复分解反应区域位于所述异构化反应区域的下游,并且所述裂化反应区域位于所述复分解反

应区域的下游。

[0183] 本公开的第七方面可以包含第一方面到第六方面中的任何一个方面,其中所述异构化反应区域、复分解反应区域和所述裂化反应区域被安置在反应器内。

[0184] 本公开的第八方面可以包含第一方面到第七方面中的任何一个方面,其中所述异构化反应区域中的所述MgO与所述复分解反应区域中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比为至少1:2。

[0185] 本公开的第九方面可以包含所述第一方面,其中所述丁烯在混合异构化和复分解反应区域中被至少部分地异构化和至少部分地复分解,以形成所述复分解反应产物,所述混合异构化和复分解反应区域包括所述MgO和所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体,并且所述复分解反应产物在处于所述复分解反应区域下游的裂化反应区域中被至少部分地裂化,所述裂化反应区域包括所述裂化催化剂。

[0186] 本公开的第十方面可以包含所述第一方面,其中所述丁烯在异构化反应区域中被至少部分地异构化,以形成异构化反应产物,所述异构化反应区域包括所述MgO,并且所述异构化反应产物在处于所述异构化反应区域下游的混合复分解和裂化反应区域中被至少部分地复分解和至少部分地裂化,所述混合复分解和裂化反应区域包括所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体和所述裂化催化剂。

[0187] 本公开的第十一方面可以包含第一方面到第十方面中的任何一个方面,其进一步包括将入口流引入包括所述异构化催化剂的反应区域,所述入口流包括20重量%到60重量%的顺-或反-2-丁烯、10重量%到15重量%的1-丁烯和15重量%到25重量%的正丁烷。

[0188] 本公开的第十二方面可以包含第一方面到第十一方面中的任何一个方面,其中所述异构化反应产物包括1-丁烯和2-丁烯。

[0189] 本公开的第十三方面可以包含第一方面到第十二方面中的任何一个方面,其中所述复分解反应产物包括丙烯和戊烯。

[0190] 本公开的第十四方面可以包含第一方面到第十三方面中的任何一个方面,其中所述裂化反应产物包括丙烯。

[0191] 本公开的第十五方面可以包含第一方面到第十四方面中的任何一个方面,其中所述MgO在煅烧过程中预处理。

[0192] 本公开的第十六方面可以包含所述第十五方面,其中所述MgO在300°C到800°C的煅烧温度下煅烧。

[0193] 本公开的第十七方面可以包含第一方面到第十六方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物包括一种或多种氧化钼、氧化铈和氧化钨。

[0194] 本公开的第十八方面可以包含第一方面到第十七方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物是氧化钨(WO₃)。

[0195] 本公开的第十九方面可以包含所述第十八方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包括1重量%到30重量%的氧化钨。

[0196] 本公开的第二十方面可以包含所述第十八方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包括7重量%到15重量%的氧化钨。

[0197] 本公开的第二十一方面可以包含第一方面到第二十方面中的任何一个方面,其中

所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 到 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0198] 本公开的第二十二方面可以包含第一方面到第二十一方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的相对孔体积为至少 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0199] 本公开的第二十三方面可以包含第一方面到第二十二方面中的任何一个方面,其中所述裂化催化剂是沸石催化剂。

[0200] 本公开的第二十四方面可以包含第一方面到第二十二方面中的任何一个方面,其中所述裂化催化剂是MFI结构化含二氧化硅催化剂。

[0201] 本公开的第二十五方面可以包含所述第二十四方面,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂的总酸度为 $0.001\text{mmol}/\text{g}$ 到 $0.5\text{mmol}/\text{g}$ 。

[0202] 本公开的第二十六方面可以包含所述第二十四方面,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂包括氧化铝。

[0203] 本公开的第二十七方面可以包含所述第二十四方面,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂基本上不含氧化铝。

[0204] 本公开的第二十八方面可以涉及一种用于生产丙烯的方法,所述方法包括将包括丁烯的流引入包括异构化催化剂的异构化反应区域,所述异构化催化剂包括氧化镁(MgO);在所述异构化反应区域中,使所述包括丁烯的流至少部分地异构化,以形成异构化反应产物流;将所述异构化反应产物流传递到包括复分解催化剂的复分解反应区域,所述复分解催化剂包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体;用所述复分解催化剂,使所述异构化反应产物流至少部分地复分解,以形成复分解反应产物流;将所述复分解反应产物流传递到包括裂化催化剂的裂化反应区域;并且用所述裂化催化剂,使所述复分解反应产物流至少部分地裂化,以形成包括丙烯的裂化反应产物流。

[0205] 本公开的第二十九方面可以包含所述第二十八方面,其中所述包括丁烯的流包括50重量%到60重量%的顺-或反-2-丁烯、10重量%到15重量%的1-丁烯和15重量%到25重量%的正丁烷。

[0206] 本公开的第三十方面可以包含所述第二十八方面或第二十九方面,其中所述复分解反应区域定位在所述异构化反应区域的下游。

[0207] 本公开的第三十一方面可以包含第二十八方面到第三十方面中的任何一个方面,其中所述复分解反应区域定位在所述异构化反应区域的下游,并且所述裂化反应区域定位在所述复分解反应区域的下游。

[0208] 本公开的第三十二方面可以包含第二十八方面到第三十一方面中的任何一个方面,其中所述 MgO 与所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比为至少1:2。

[0209] 本公开的第三十三方面可以包含第二十八方面到第三十二方面中的任何一个方面,其中所述 MgO 在煅烧过程中在 400°C 到 600°C 的煅烧温度和每分钟 1°C 到每分钟 3°C 的升温速率下预处理。

[0210] 本公开的第三十四方面可以包含第二十八方面到第三十三方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物包括氧化钨(WO_3)。

[0211] 本公开的第三十五方面可以包含第二十八方面到第三十四方面中的任何一个方

面,其中所述异构化反应、所述复分解反应和所述裂化反应在400℃到600℃的温度下进行。

[0212] 本公开的第三十六方面可以包含第二十八方面到第三十五方面中的任何一个方面,其中所述异构化反应产物流包括1-丁烯和2-丁烯。

[0213] 本公开的第三十七方面可以包含第二十八方面到第三十六方面中的任何一个方面,其中所述复分解反应产物流包括丙烯和戊烯。

[0214] 本公开的第三十八方面可以涉及一种用于生产丙烯的多级催化剂系统,所述多级催化剂系统包括异构化反应区域、处于所述异构化反应区域下游的复分解反应区域和处于所述复分解反应区域下游的裂化反应区域。所述异构化反应区域包括氧化镁(MgO),所述复分解反应区域包括浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体,并且所述裂化反应区域包括沸石催化剂,其中所述沸石催化剂使所述复分解产物流裂化,以形成包括丙烯的裂化产物流。

[0215] 本公开的第三十九方面可以包含所述第三十八方面,其中所述异构化反应区域、所述复分解反应区域和所述裂化反应区域被安置在一个反应器中。

[0216] 本公开的第四十方面可以包含所述第三十八方面或所述第三十九方面,其中所述异构化反应区域中的所述MgO与所述复分解反应区域中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比为至少1:2。

[0217] 本公开的第四十一方面可以包含第三十八方面到第四十方面中的任何一个方面,其中所述异构化反应区域中的所述MgO与所述复分解反应区域中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的体积比为至少1:1。

[0218] 本公开的第四十二方面可以包含第三十八方面到第四十一方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物包括一种或多种氧化钼、氧化铈和氧化钨。

[0219] 本公开的第四十三方面可以包含第三十八方面到第四十二方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的所述金属氧化物是氧化钨(WO₃)。

[0220] 本公开的第四十四方面可以包含所述第四十三方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包括1重量%到30重量%的氧化钨。

[0221] 本公开的第四十五方面可以包含所述第四十三方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体包括7重量%到15重量%的氧化钨。

[0222] 本公开的第四十六方面可以包含第三十八方面到第四十五方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的表面积为200m²/g到600m²/g。

[0223] 本公开的第四十七方面可以包含第三十八方面到第四十六方面中的任何一个方面,其中所述浸渍有金属氧化物的介孔二氧化硅催化剂载体的相对孔体积为至少0.60cm³/g。

[0224] 本公开的第四十八方面可以包含第三十八方面到第四十七方面中的任何一个方面,其中所述沸石催化剂是MFI结构化含二氧化硅催化剂。

[0225] 本公开的第四十九方面可以包含所述第四十八方面,其中所述MFI结构化含二氧化硅催化剂包括氧化铝。

[0226] 本公开的第五十方面可以包含所述第四十八方面,其中所述MFI结构化二氧化硅

催化剂基本上不含氧化铝。

[0227] 应当注意的是,以下权利要求中的一个或多个权利要求使用术语“其中”作为过渡短语。出于限定本技术的目的,应注意,此术语在权利要求中作为开放式过渡短语引入,所述短语用于引入结构的一系列特性的叙述,并且应当以相似的方式解释为更常用的开放式前导词术语“包括”。

[0228] 应当理解的是,赋予特性的任何两个定量值可以构成所述特性的范围,并且在本公开中设想了由给定特性的所有规定的定量值形成的范围的所有组合。应当理解的是,在一些实施例中,流或反应器中化学成分的组成范围应当理解为含有所述成分的异构体的混合物。例如,指定丁烯的组成范围可以包含各种丁烯异构体的混合物。应当理解的是,实例供应了各种流的组成范围,并且特定化学组成的异构体的总量可以构成某个范围。

[0229] 已经详细地并且通过参考具体实施例描述了本公开的主题,应注意,本公开中描述的各种细节不应被视为暗示这些细节与本公开中所描述的各种实施例的基本部件的元件相关,即使在本说明书随附的附图中的每一个中示出了特定元件的情况下也是如此。相反,所附权利要求应当被视为本公开的广度的唯一表示以及本公开中描述的各种实施例的对应范围。进一步,显然在不脱离所附权利要求的范围的情况下,可以进行修改和变化。

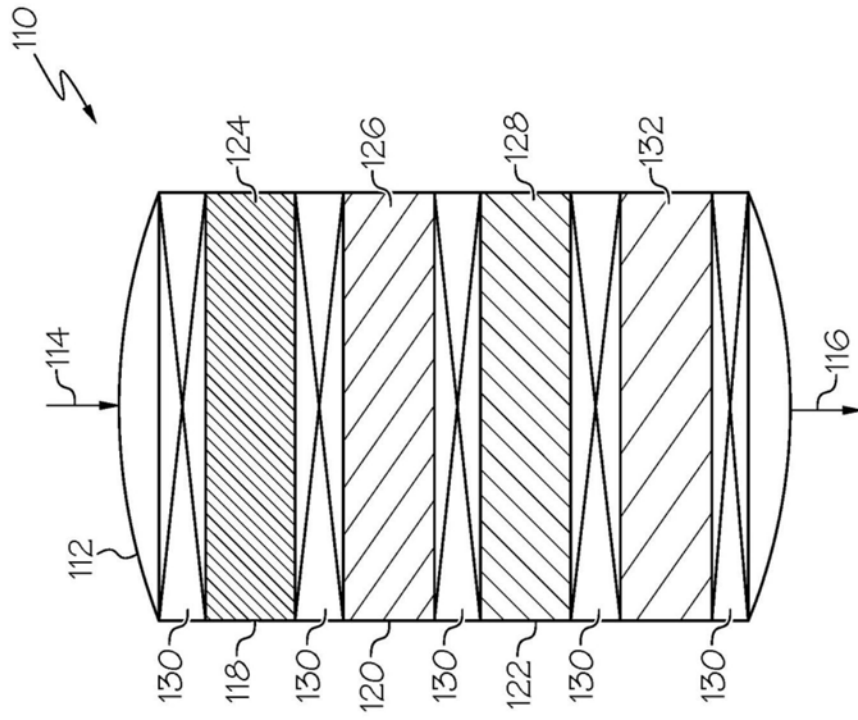


图1

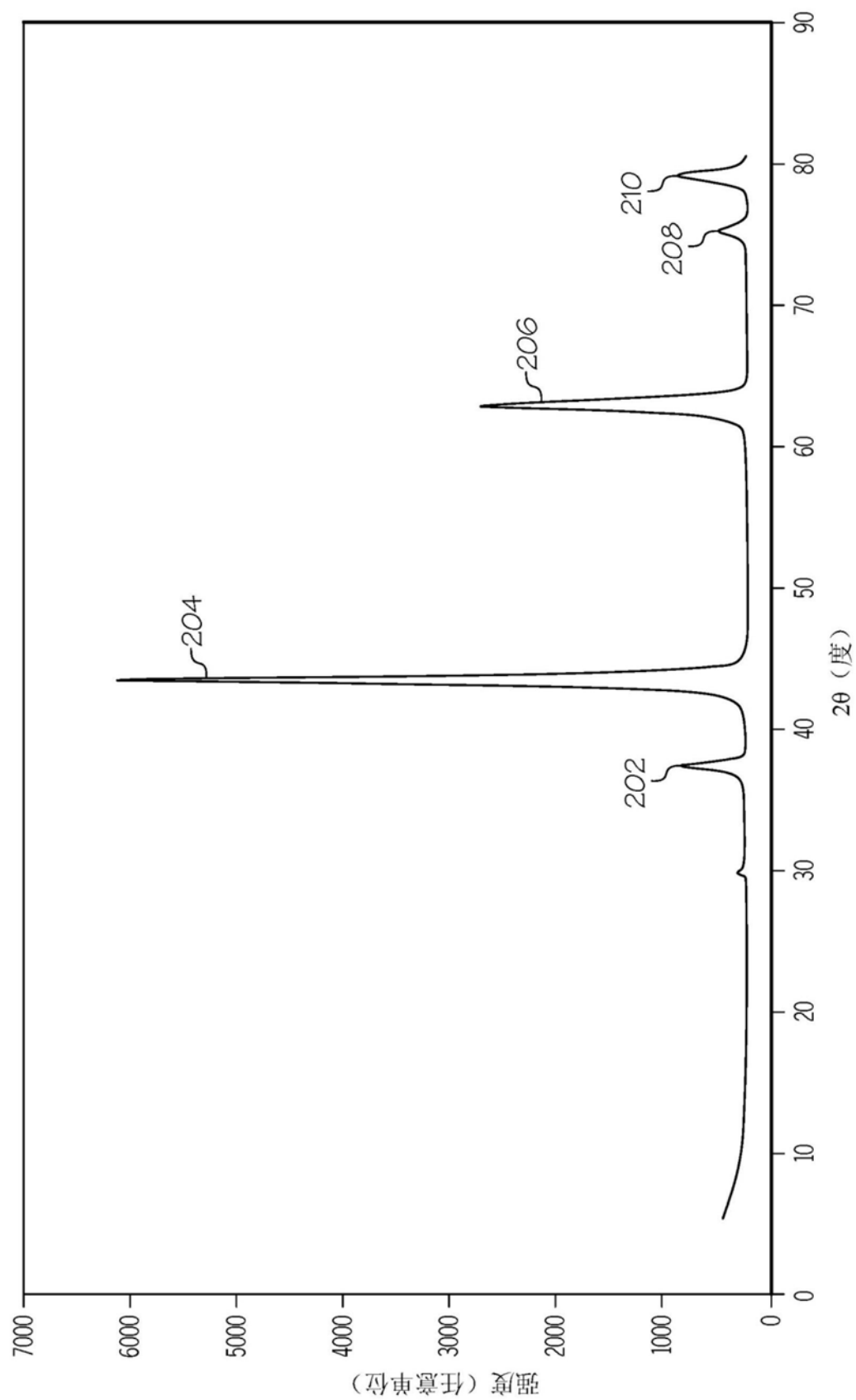


图2

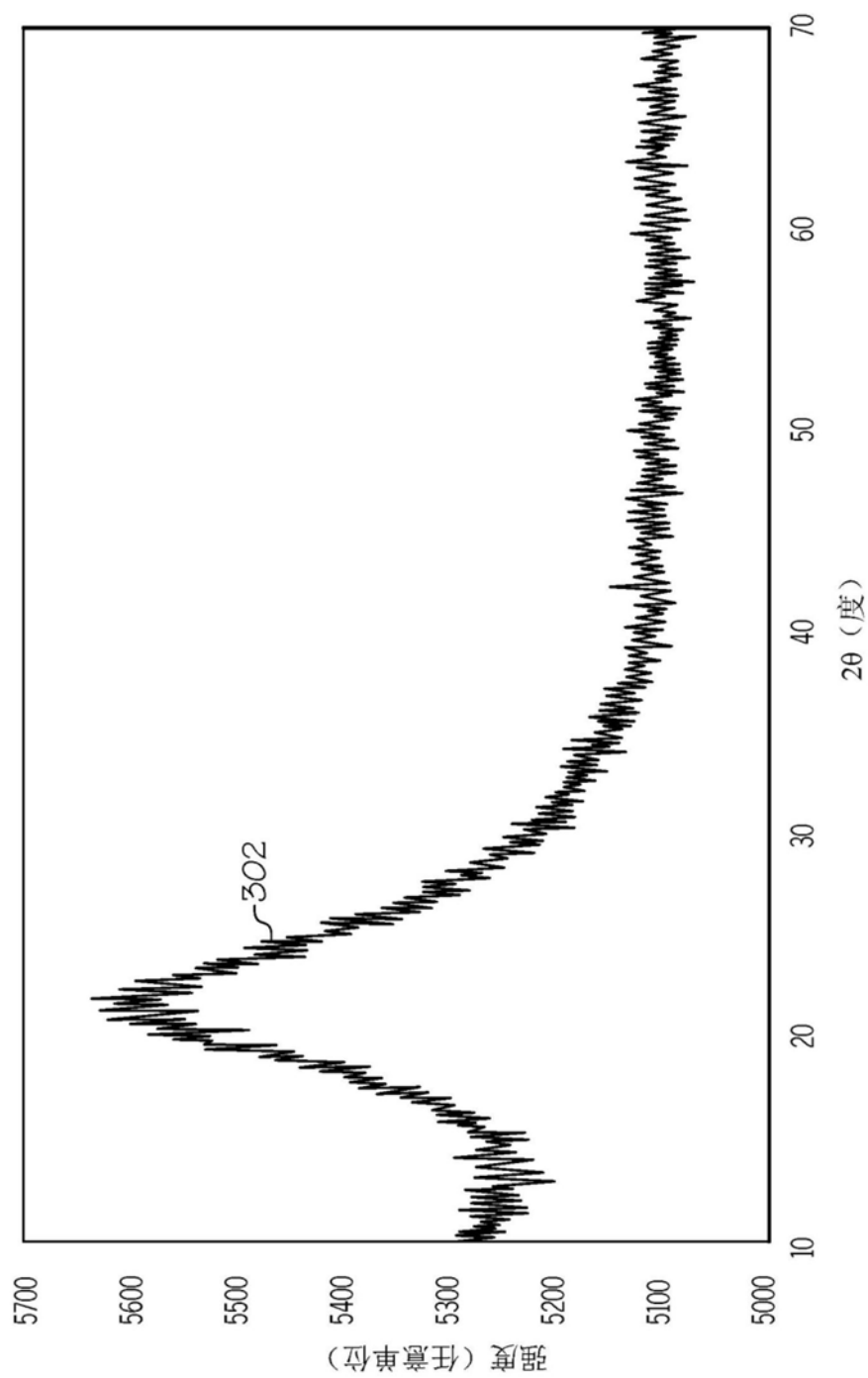


图3

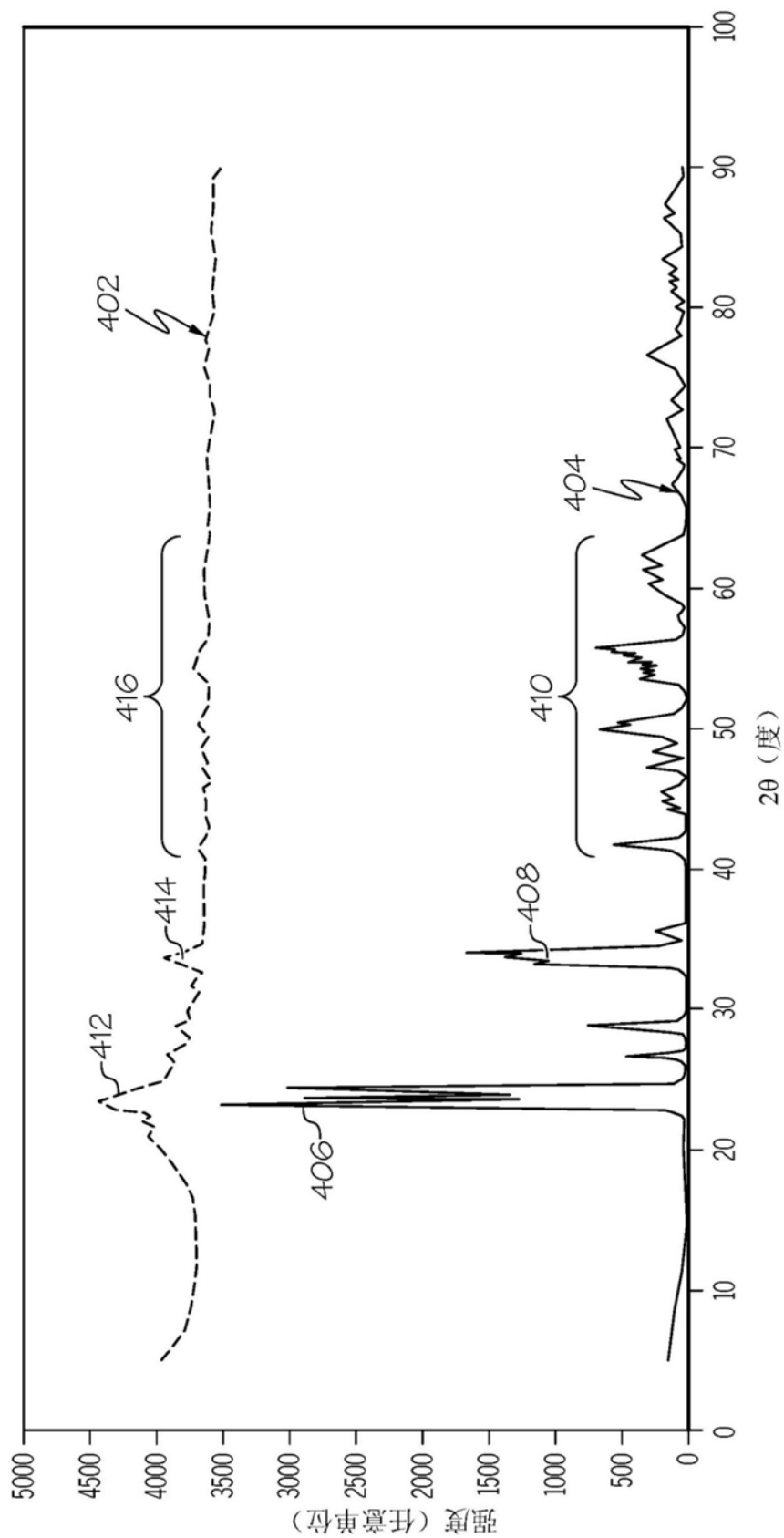


图4

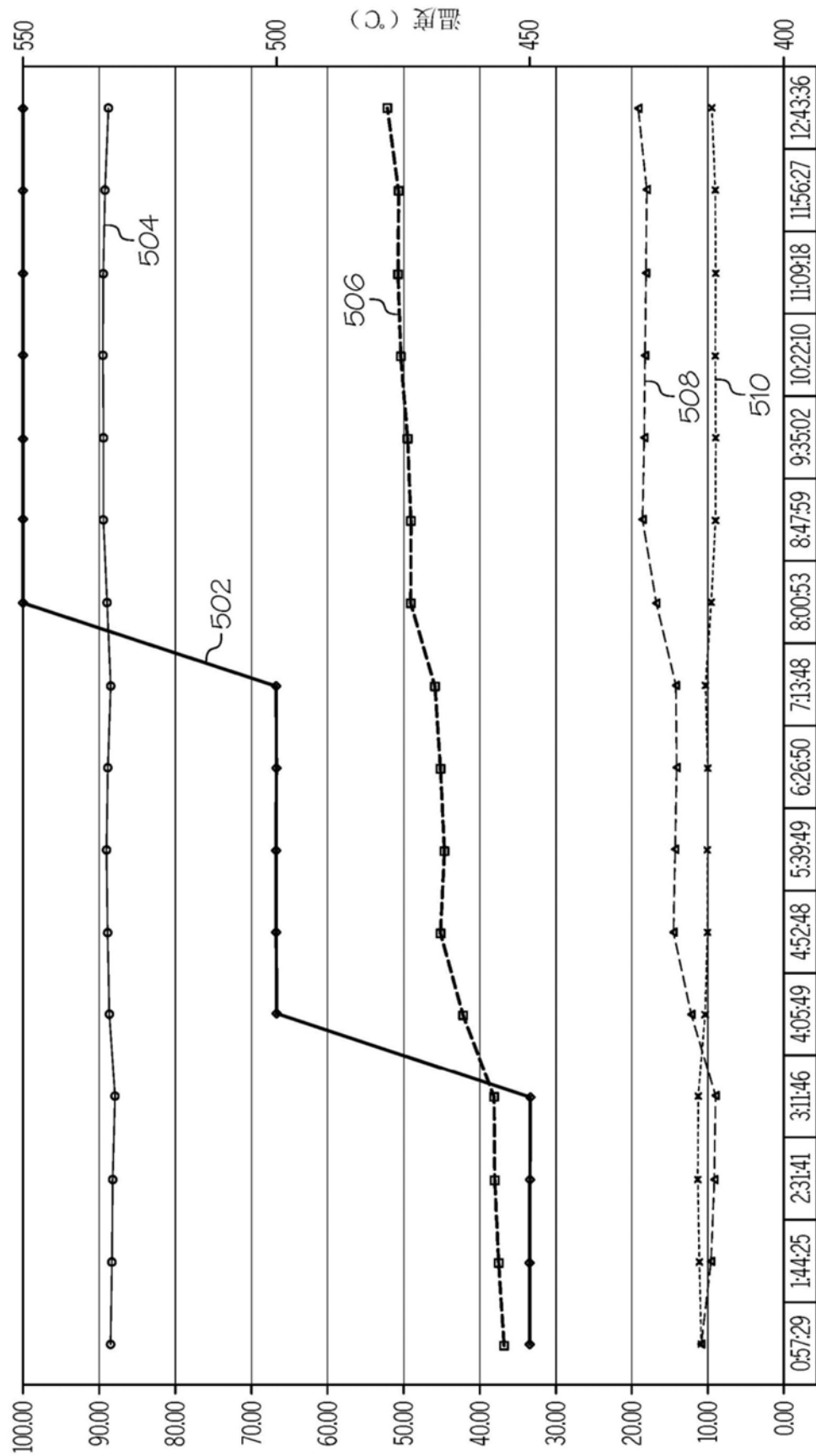


图5

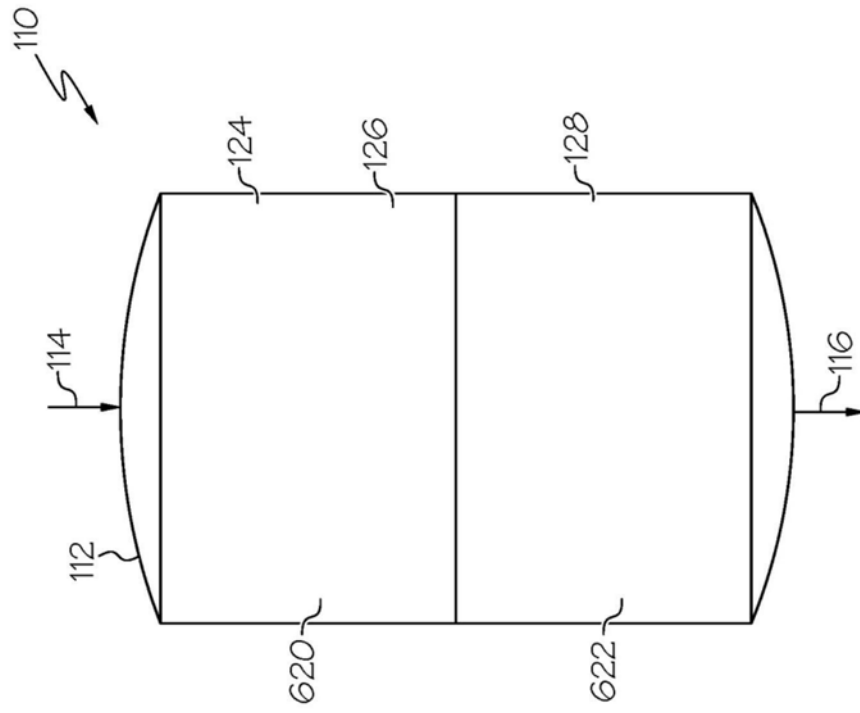


图6

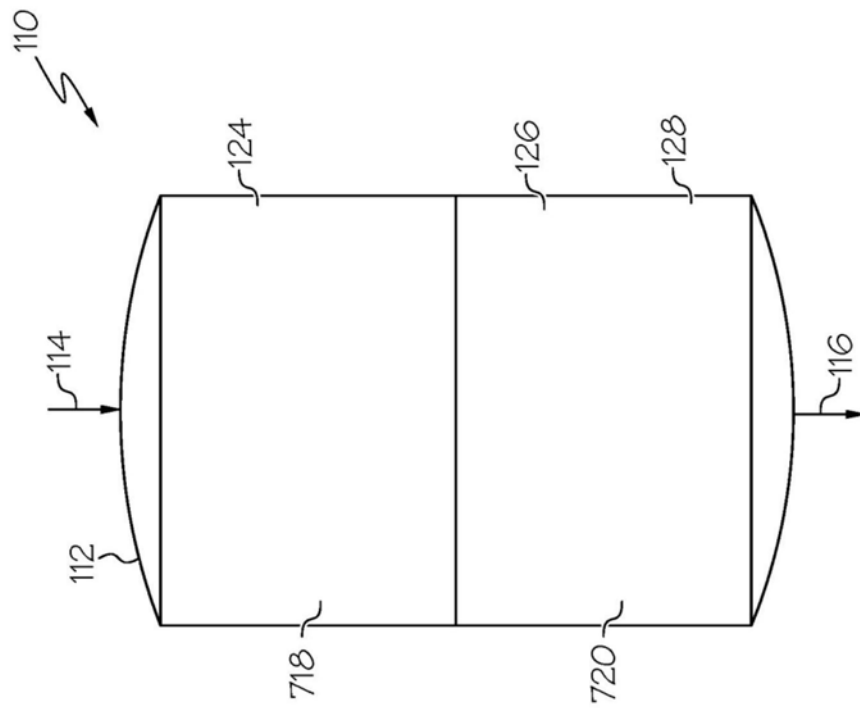


图7

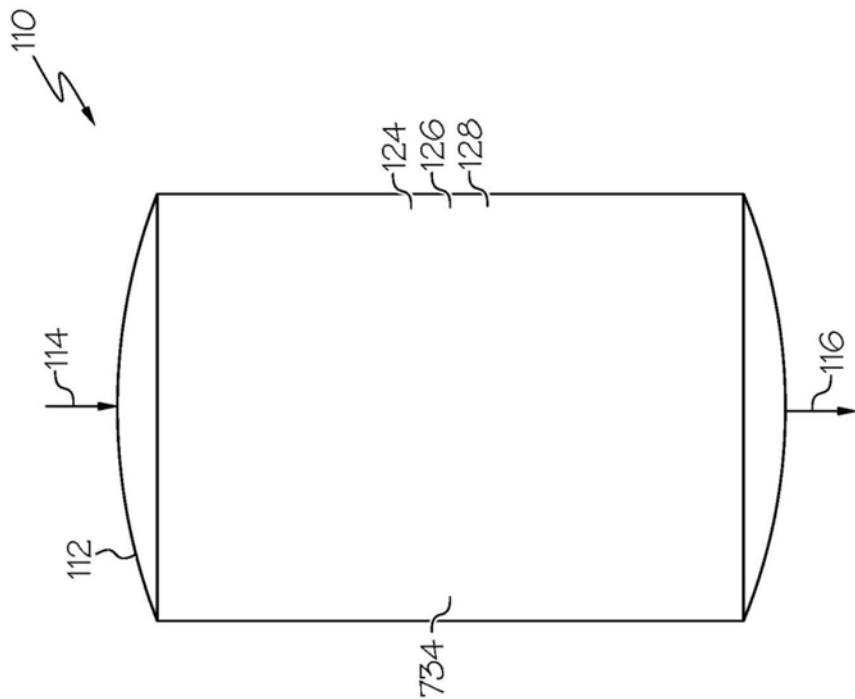


图8

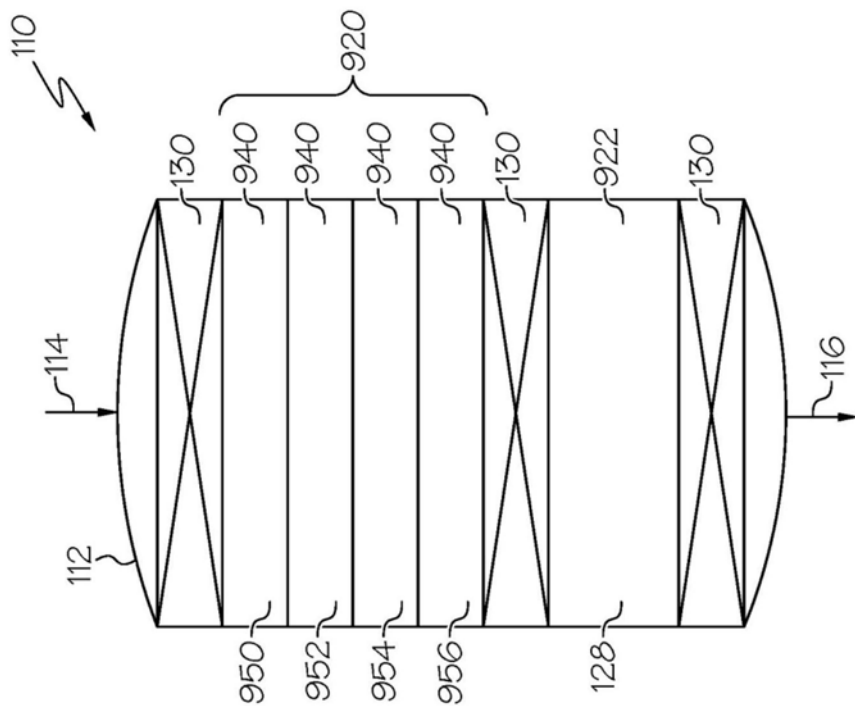


图9