



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1960955 B

(45) 授权公告日 2013.07.03

(21) 申请号 200580017933.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.05.26

C07C 2/12 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 29/04 (2006.01)

0412139.8 2004.06.01 GB

审查员 刘广宇

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/005785 2005.05.26

(87) PCT申请的公布数据

W02005/118512 EN 2005.12.15

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 S·H·布朗 G·M·K·麦瑟斯

J·S·戈德斯马克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

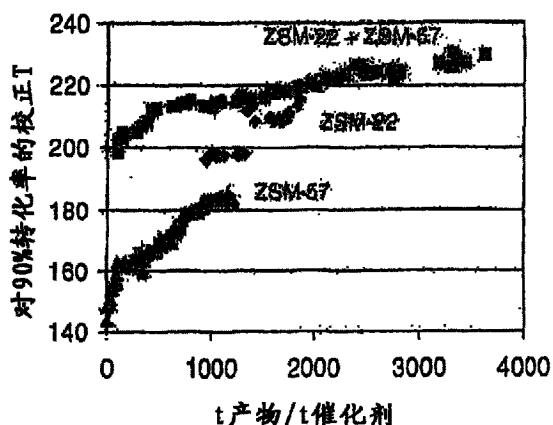
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

烯烃低聚反应方法

(57) 摘要

在用于低聚包含至少 65wt% 烯烃和 / 或含硫分子的烯属烃原料的方法中, 原料在低聚条件下与 (a) 第一单维 10- 环分子筛催化剂和 (b) 第二多维结晶分子筛催化剂接触。第一和第二催化剂可被包含在不同的反应器中或作为在单个反应器中的不同的床。



1. 一种用于低聚包含 1-100ppm 体积含硫分子的烯属烃原料的方法,该方法包括:
 - (a) 将原料在烯烃低聚条件下与包含结晶分子筛的催化剂接触,所述分子筛具有由四面体配位原子的 10- 元环形成的单维通道所确定的孔,和
 - (b) 将原料在烯烃低聚条件下与包含具有由多维通道确定的孔的结晶分子筛的催化剂接触,其中 (a) 在 (b) 之前进行,
其中在步骤 (b) 中接触催化剂的原料是已在低聚条件下与催化剂在步骤 (a) 中接触的起始原料,和
其中含硫分子选自甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、二甲基硫、二乙基硫、乙基甲基硫、二正-丙基硫醚、1-丁烷硫醇、乙基甲基二硫化物、二甲基二硫化物、四氢噻吩和其混合物。
2. 权利要求 1 的方法,其中该丙基硫醇是 1-丙烷硫醇或 2-丙烷硫醇。
3. 权利要求 1 的方法,其中该原料包含至少 65wt% 烯烃。
4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中 (a) 中的结晶分子筛是 TON 结构类型材料。
5. 权利要求 4 的方法,其中 (a) 中的结晶分子筛是 ZSM-22。
6. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中 (a) 中的结晶分子筛是 MTT 结构类型材料,AEL- 结构类型材料或 ZSM-48 类分子筛材料。
7. 权利要求 6 的方法,其中 (a) 中的结晶分子筛是 ZSM-23、SAPO-11 或 ZSM-48。
8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 (b) 中的结晶分子筛具有由四面体配位原子的 10- 元或 12- 元环形成的多维通道所确定的孔。
9. 权利要求 8 的方法,其中 (b) 中的结晶分子筛是 MFS 结构类型材料。
10. 权利要求 9 的方法,其中 (b) 中的结晶分子筛是 ZSM-57。
11. 权利要求 1 或 2 的方法,其中烃原料包含至少 70wt% 烯烃。
12. 权利要求 11 的方法,其中烃原料包含至少 75wt% 烯烃。
13. 权利要求 1 或 2 的方法,其中烃原料包含至少一种具有 2 至 12 个碳原子的烯烃。
14. 权利要求 13 的方法,其中烃原料包含至少一种具有 2 至 6 个碳原子的烯烃。
15. 权利要求 14 的方法,其中烃原料包含至少一种选自丙烯和 / 或丁烯的烯烃。
16. 权利要求 1 或 2 的方法,其中用于 (a) 和 (b) 中至少一个的烯烃低聚条件选自温度 80 至 350℃ ;烯烃重时空速 0.1 至 20hr⁻¹ 和压力 2,860 至 27,680kPaa。
17. 权利要求 16 的方法,其中用于 (a) 和 (b) 中至少一个的烯烃低聚条件选自温度 130 至 320℃ ;重时空速 0.5 至 5hr⁻¹ 和压力 3,550 至 10,440kPaa。
18. 权利要求 1 或 2 的方法,其中用于所述接触 (a) 和所述接触 (b) 的催化剂包括在单个反应器中的堆叠床。
19. 权利要求 1 或 2 的方法,其中用于所述接触 (a) 和所述接触 (b) 的催化剂被包含在不同的反应器中。
20. 权利要求 1 或 2 的方法,其中烃原料包含 1 至 20ppm 体积的含硫分子。
21. 权利要求 20 的方法,其中烃原料包含 10 至 20ppm 体积的含硫分子。
22. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在接触步骤 (a) 和 (b) 已经进行之后,来自 (b) 的低聚产物在低聚条件下与 (c) 包含固体磷酸的低聚催化剂接触。

烯烃低聚反应方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请涉及 2004 年 6 月 1 日递交的 GB 专利申请 0412151.3 和其同族 PCT 专利申请（代理人案卷 PM2003-188/226, 系列 No. 2004M062）的主题。

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及一种用于含烯烃的原料, 尤其包含至少约 65wt% 烯烃的原料, 和更具体地但不唯一地含硫的原料的低聚反应的方法。

[0005] 背景

[0006] 低聚低级烯烃、尤其 C_2 至 C_6 烯烃用于生产较高分子量烯烃产物的低聚反应是一种重要的商业方法, 例如可用于生产燃料以及增塑剂、表面活性剂和用于润滑油的冷冻点抑制剂的前体。

[0007] 例如, 世界上存在约 70 种用于如从流化床催化裂化器 (FCC) 不饱和气体装置和/或蒸汽裂化器将烯烃 (通常丙烯和丁烯的混合物) 低聚成汽油和或馏出物的单元。这些装置采用多个填充有固体磷酸催化剂 (sPa) 的反应器。sPa 催化剂通常生产 500 至 1500 重量单元低聚物/重量单元催化剂并随后达到其有用寿命的末期。结果, 大多数操作者每 3 至 10 周需要停机并将催化剂再加载到反应器中。将反应器离线、再填充以新鲜催化剂和使其回到在线上。用于 sPa 催化剂的反应器非常难以周转。在使用过程中, sPa 催化剂聚集形成单个的固体块, 必须将该单个的固体块用水喷射或从反应器中钻出。尽管 sPa 催化剂便宜 (目前约 2 美元/1b), 与使用更高产的催化剂如加氢处理催化剂、加氢裂化催化剂、FCC 催化剂、乙基苯和枯烯催化剂、二甲苯异构化催化剂等的方法相比, 用于生产低聚物的催化剂由于需要大量 sPa 催化剂和与反应器的停机和再启动有关的费用而成本高。

[0008] 对于许多单元, sPa 催化剂有用的使用寿命受限于稳定催化剂附聚所引起的压降增加和不受限于太多催化剂活性的损失。由于这些问题, sPa 烯烃低聚单元的操作者小心地保持使催化剂周期时间最大化的操作条件。sPa 结垢的速率已知随着原料烯烃浓度的增加而增加。许多 sPa 操作者因此将烯烃原料用石蜡再循环物稀释以增加催化剂寿命时间。石蜡稀释通过占据泵、反应器、热交换器和蒸馏塔中的空间而降低了该单元的容量。

[0009] 采用固体磷酸低聚催化剂的方法的一个例子是 U. S. 专利 No. 6, 025, 533, 其中描述了一种通过组合脱氢和低聚而用于生产重质低聚物的方法。

[0010] 还已知的是, 沸石可由于其独特的在烯烃低聚中的选择性而有吸引力地用于替代 sPa 催化剂。另外, 沸石催化剂在用于轻烯烃低聚时不溶胀和熔合, 且贯穿该单元的压降在整个催化剂周期中保持小和恒定。沸石催化剂结垢通常还与原料烯烃浓度无关。

[0011] 例如, U. S. 专利 Nos. 3, 960, 978 和 4, 021, 502 公开了通过将烯烃与 ZSM-5 型沸石接触而将气态烯烃 (在乙烯至戊烯的范围内) 单独或与石蜡相混合地转化成烯属汽油共混原料。另外, EP-B-746, 538 公开了使用 MFI、TON 和 MFS 结构类型沸石 (如 ZSM-5、ZSM-22 和 ZSM-57) 将丙烯和丁烯低聚以生成增加产率的三聚体。

[0012] 国际专利出版物 No. WO 94/12452 (1994 年 6 月 9 日出版) 公开了一种通过将乙烯和 C_3 - C_{10} 烯烃的混合物与选自 ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-50 和 SAPO-11 的分子筛在温度

200-700℃下接触而用于生产支化 C₄-C₅ 烯烃的方法。

[0013] U. S. 专利 No. 4, 919, 896 描述了使用系列反应器用于烯烃的低聚 ; 包括 ZSM-22 在内的许多不同的沸石被提议用作催化剂。

[0014] U. S. 专利 No. 5, 672, 800 描述了一种用于具有水含量 0.05 至 0.25 摩尔 % 的含 C₂-C₁₂ 烯烃的原料在沸石催化剂上低聚的方法。

[0015] U. S. 专利 No. 6, 143, 942 和国际专利出版物 No. WO 95/22516 (1995 年 8 月 24 日出版) 公开了一种烯烃低聚方法, 包括将包含至少一种烯烃的原料在低聚条件下与包含至少一种约束指数大于 10 的沸石 (如 ZSM-22) 和至少一种约束指数 2 至 10 的沸石 (如 ZSM-5 或 ZSM-57) 的催化剂接触, 所述沸石的存在比例在 10 : 90 至 90 : 10 (以重量计) 的范围内。有利地, 两种分子筛被混合, 但它们也可被设置在不同的床中, 从而原料顺序地从中通过。除了所述至少一种烯烃外, 原料可包含惰性稀释剂, 如饱和烃。对于包含丙烯的原料, 合适的稀释剂据说是丙烷, 有利地丙烯与丙烷的比例是 10 : 90 至 60 : 40, 尤其约 50 : 50 (以重量计)。

[0016] 大多数在烯烃低聚中用于生产二聚体和三聚体的选择性沸石是 ZSM-57 和具有由四面体配位原子的 8-、10- 和 12- 元环形成的多维通道所确定的孔的其它分子筛。但已经发现, 这些材料在商业、非等温条件下用于烯烃低聚时会产生问题。

[0017] 因此包含丙烯的高烯烃含量 (> 65%) 原料是最重要的工业原料, 但这些原料的低聚是高度放热的。所以, 如果将 ZSM-57 和类似的多维沸石催化剂用于处理这些原料, 可在反应器床的任何地方产生大的和不稳定的放热, 因此需要反应器停机。另外已经发现, 这些分子筛的性能受到市售烯烃原料中存在的硫的不利影响。尽管并不完全理解针对这些观察结果的理由, 据信某些硫化合物的存在可导致催化剂的活性、选择性和稳定性迅速下降。尤其是人们相信, 低分子量脂族硫醇、硫化物和二硫化物是尤其令人讨厌的, 例如二甲基、二乙基和乙基甲基硫, 正-丙烷硫醇, 1-丁烷硫醇和 1, 1-甲基乙基硫醇, 乙基甲基和二甲基二硫化物, 以及四氢噻吩。

[0018] 因此需要一种低聚方法, 其中即使使用含硫原料也可提高催化剂性能。

[0019] 因此还需要一种低聚方法, 其中催化剂寿命时间可得到改善和其中高烯烃含量原料可在没有产生大的或不可控制的放热的情况下被处理。

[0020] 概述

[0021] 因此, 本发明的一个方面涉及一种用于低聚包含至少约 65wt% 烯烃的烯属烃原料的方法, 该方法包括:

[0022] (a) 将原料与包含结晶分子筛的催化剂接触, 所述分子筛具有由四面体配位原子的 10- 元环形成的单维通道所确定的孔, 和

[0023] (b) 将原料在烯烃低聚条件下与包含具有由多维通道确定的孔的结晶分子筛的催化剂接触。

[0024] 适宜地, 烃原料包含至少约 70wt% 烯烃, 如至少约 75wt% 烯烃。

[0025] 另一方面, 本发明涉及一种用于低聚包含含硫分子的烯属烃原料的方法, 该方法包括:

[0026] (a) 将原料在烯烃低聚条件下与包含结晶分子筛的催化剂接触, 所述分子筛具有由四面体配位原子的 10- 元环形成的单维通道所确定的孔, 和

[0027] (b) 将原料在烯烃低聚条件下与包含具有由多维通道确定的孔的结晶分子筛的催化剂接触。

[0028] 根据本发明的这些方面可以理解,因为接触步骤(a)和(b)按顺序(优选(a)先,但有可能(b)先)进行,在第二步骤中接触催化剂的‘原料’实际上会是已在低聚条件下与催化剂在第一步骤中接触的起始原料。适宜地,原料包含至少一种具有约2至约12个碳原子,优选2至6个碳原子的烯烃,如丙烯和/或丁烯。

[0029] 适宜地,原料包含至少一种具有约2至约12个碳原子,优选2至6个碳原子的烯烃,如丙烯和/或丁烯。在一个实施方案中,烃原料包含约0.1至约10,000ppm,如约1至约100ppm体积的含硫分子。

[0030] 含硫分子可例如选自甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、二甲基硫、二乙基硫、乙基甲基硫、正-丙基硫、1-和2-丙烷硫醇、1-丁烷硫醇和1,1-甲基乙基硫醇、乙基甲基二硫化物、二甲基二硫化物以及四氢噻吩。

[0031] 适宜地,第一催化剂的结晶分子筛具有TON结构类型。

[0032] 适宜地,第二催化剂的结晶分子筛具有MFS结构类型。

[0033] 适宜地,原料在与结晶分子筛催化剂接触之前被水合。

[0034] 附图简要说明

[0035] 图1显示用于丙烯低聚的ZSM-57催化剂在有和没有在先与ZSM-22低聚催化剂接触的情况下的减活化速率。

[0036] 图2显示用于包含二乙基硫的丙烯原料的低聚的ZSM-57催化剂在有和没有在先与ZSM-22低聚催化剂接触的情况下的减活化速率。

[0037] 实施方案的详细描述

[0038] 本发明提供了一种用于低聚烯属烃原料、且尤其是包含至少65wt%烯烃和/或硫杂质的原料的方法,其中该原料在低聚条件下与如下催化剂接触:(a)包含结晶分子筛的第一低聚催化剂,所述分子筛具有由四面体配位原子的10-元环形成的单维通道所确定的孔和(b)包含具有由多维通道确定的孔的结晶分子筛的第二低聚催化剂。这些多维环是例如通常由四面体配位原子的10-元或12-元环形成的那些。

[0039] 在产物需要特别调节的本发明的一个变型中,在接触步骤(a)和(b)已进行之后,将来自(a)和(b)中的第二步骤的低聚产物在低聚条件下与(c)包含固体磷酸(sPa)的低聚催化剂接触。该变型利用了sPa用于(富含低聚物的)原料的特殊催化特性,同时利用了所述的单维通道和多维通道分子筛的催化特性。另外,它使得可以使用低比例的sPa,这样尽量减少了通常与sPa有关的使用和处理问题。

[0040] 在一个实施方案中,用于所述接触(a)和所述接触(b)的催化剂在单个反应器中包含堆叠床。在另一实施方案中,用于所述接触(a)和所述接触(b)的催化剂被包含在不同反应器中。

[0041] 适宜地,烃原料在与多维结晶分子筛催化剂接触之前首先与单维10-环分子筛催化剂接触,即,步骤(a)在步骤(b)之前进行。在常规反应器排列中,这意味着单维10-环分子筛催化剂处于多维分子筛催化剂的上面。因此,尽管多维分子筛,例如10-环和12-环分子筛,尤其ZSM-57在烯烃如丙烯和丁烯的低聚中对生产二聚体和三聚体是高度选择性的,但它们对原料中存在的硫杂质敏感,而且如果烯烃含量太高(>65%),可导致过多放热。

相反,单维 10- 环分子筛(如 ZSM-22)对硫杂质不太敏感并且往往在二聚体阶段限制低聚,这样限制了所出现的放热量(尤其对于高烯烃含量原料)。

[0042] 另外,被放在多维通道催化剂(如 ZSM-57)上面的活性较低的单维通道催化剂(如 ZSM-22)有助于在管状反应器中保持等温反应器分布。使用 ZSM-57 或 ZSM-22 催化剂的单个床导致在正在操作以在商业有用的 > 90% 单程转化率下进行烯烃转化的管状反应器的顶部释放大量的额外热量。该额外热量在反应器的顶部释放,因为反应驱动力在该处明显较高(单体浓度在管的顶部最高)。通过在反应器管的底部提供更具活性的催化剂,可帮助将热释放从反应器的顶部转移至底部,这样能够更等温地进行操作。这有助于优化催化剂稳定性和选择性。

[0043] 原料

[0044] 用于本方法的烃原料通常包含具有约 2 至约 12 个碳原子,如约 2 至约 6 个碳原子的烯烃。原料自身可以是或包含低聚物,如二聚体,尤其通过再循环一部分产物物流而提供的那种。在一个实施方案中,原料包含丙烯、丁烯、戊烯和 / 或己烯。该方法尤其可用于丙烯和丁烯低聚。

[0045] 原料可包含大于约 65wt% 烯烃,如大于约 70wt% 烯烃或大于约 75wt% 烯烃。

[0046] 合适的原料包括未处理的精炼厂物流如 FCC 物流、焦化装置物流和裂化气(pygas)物流以及含芳族化合物的物流,如重整产物。一种尤其优选的原料包括通常包含乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、正-丁烷、丁烯和戊烷的 FCC 轻烯烃物流。这种原料的一个例子具有以下组成:

[0047]

	wt %	摩尔 %
乙烷	3.3	5.1
乙烯	0.7	1.2
丙烷	4.5	15.3
丙烯	42.5	46.8
异丁烷	12.9	10.3
正-丁烷	3.3	2.6
丁烯	22.1	18.32
戊烷	0.7	0.4

[0048] 另外,原料可包含惰性稀释剂,例如饱和烃。

[0049] 如上所述,原料也可包括通常作为杂质在生产或分离原料过程中产生的含硫化合物。原料可包含约 0.1ppm 至 10,000ppm(体积)的含硫化合物,但更通常包含约 1ppm 至约 100ppm,如最高 50ppm,例如最高 20ppm(体积)的这些化合物。通常遇到的原料可具有 1 至

30 或 2 至 20ppm(体积) 的硫化合物, 和该方法适用于处理这些原料。硫含量适宜地通过气体色谱分析使用根据 COS 标准归一化的峰面积而确认。

[0050] 本发明原料所包含的含硫化合物的例子包括饱和脂族化合物, 例如硫醇、硫化物(包括环状硫化物) 和二硫化物。典型的化合物包括例如甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、二甲基硫、二乙基硫、乙基甲基硫、正 - 丙基硫、1- 和 2- 丙烷硫醇、1- 丁烷硫醇和 1,1- 甲基乙基硫醇、乙基甲基二硫化物、二甲基二硫化物以及四氢噻吩。

[0051] 在低聚之前, 原料可被水合, 且尤其可加入足够的水以浸透该原料。适宜地, 原料包含约 0.01 至约 0.25, 如约 0.02 至约 0.20 和例如约 0.03 至约 0.10 摩尔 % 水, 基于原料的总烃含量。如果需要, 原料的天然水含量可例如通过穿过恒温的水饱和器而增加。因为用于浸透原料所需的水的量取决于该原料的温度和组成, 对水含量的控制可通过适当控制原料的温度而进行。

[0052] 结晶分子筛低聚催化剂

[0053] 在本发明的低聚方法中, 烯属烃原料优选起始与单维 10- 元环结晶分子筛催化剂接触。该催化剂可包括在烯烃低聚反应中具有活性的任何单维 10- 元环结晶分子筛。合适的单维 10- 环分子筛的例子包括 TON 结构类型的那些(例如 ZSM-22、ISI-1、 θ -1、Nu-10 和 KZ-2), MEL- 结构类型的那些(例如 ZSM-11), EUO 结构类型的那些(例如 EU-1 和 ZSM-50), AEL 结构类型的那些(例如 SAPO-11), MTT 结构类型的那些(例如 ZSM-23 和 KZ-1) 和 ZSM-48 类分子筛的成员(例如 ZSM-48 自身)。在该说明书中, 术语“结构类型”按照描述于 Structure Type Atlas, ZeoLites 17, 1996 中的含义使用。优选所用的 10- 环分子筛(优选作为第一催化剂) 是 ZSM-22、ZSM-23 或 SAPO-11。ZSM-22 的组成和制造描述于例如 U. S. 专利 No. 4, 556, 477 和 WO 93/25475 中。ZSM-23 的组成和制造描述于例如 U. S. 专利 No. 4, 076, 842 中。SAPO-11 的组成和制造描述于例如 U. S. 专利 Nos. 4, 40, 871 和 6, 294, 493 中。

[0054] 按照本发明, 烯属烃原料还(优选作为第二低聚催化剂) 与具有由多维通道确定的孔的分子筛接触。尤其是, 这些催化剂优选包含具有由四面体配位原子的 10- 元或 12- 元环形成的多维通道的中孔尺寸分子筛。该分子筛优选具有约 1 至约 12 的约束指数。约束指数和其确定方法描述于 U. S 专利 No. 4, 016, 218 中, 其在此引入本发明作为参考。用于多维分子筛催化剂的合适分子筛的例子包括具有 MFS 结构类型的那些(例如 ZSM-57), 具有 MFI 结构类型的那些(例如 ZSM-5) 和具有 FER 结构类型的那些(例如 ZSM-35)。优选用于步骤 (b) 的分子筛(优选作为该方法的第二催化剂) 是 ZSM-57, 其组成和制造描述于例如 EP-A-74, 121 和 U. S. 专利 No. 4, 973, 870 中。

[0055] 适宜地, 在此使用的分子筛是其 H- 或酸形式。如此合成的分子筛有利地例如通过酸处理(如通过 HCl) 或通过铵离子交换而转化成其酸形式, 并随后进行煅烧。经煅烧的材料可如通过汽蒸而后处理。

[0056] 另外, 在此使用的分子筛适宜地具有高达 5 μ m, 如在 0.05 至 5 μ m, 例如 0.05 至 2 μ m, 和通常 0.1 至 1 μ m 范围内的微晶尺寸。

[0057] 尽管本发明已根据硅铝酸盐沸石进行了描述, 但正如本领域所已知, 可使用其中硅和铝已被完全或部分地替代为其它元素, 硅更尤其被替代为锆或磷和铝更尤其被替代为硼、镓、铬和铁的材料, 其中包含这些替代晶格元素的材料也称作沸石, 并且该术语在本说

说明书中以更宽的含义使用。

[0058] 分子筛可以是承载或未承载的,例如为粉末形式,或用作使用合适的粘结剂的挤出物。如果使用粘结剂,该粘结剂的存在量优选使得低聚催化剂包含约 2 至约 80wt% 分子筛。粘结剂适宜地是金属氧化物,如矾土。

[0059] 在本发明方法的一个优选实施方案中,轻烯烃低聚反应器(或串联构型的下游反应器)的底部填充有多维 10- 环或 12- 环分子筛催化剂和反应器的顶部填充有单维 10- 环分子筛催化剂。在常规向下流动中,在原料接触多维分子筛催化剂床之前,单维 10- 环分子筛催化剂选择性地将原料单体转化成二聚体。选择性二聚反应所释放的有限量的热可用常规管状或腔式反应器去除。轻烯烃(C_2 - C_7) 浓度通过下游多维分子筛催化剂而降低。减少的轻烯烃(尤其丙烯)原料在下游催化剂上被进一步转化成所需分布的高级低聚物。因为极大地减小了形成不可控制放热的倾向,可处理具有更高烯烃浓度的原料。

[0060] 低聚反应体系

[0061] 可以将单维 10- 元环分子筛催化剂提供在分离床或分离反应器中的多维结晶分子筛催化剂的上游或可以将其提供作为面层在多维分子筛低聚催化剂上。

[0062] 适宜地,反应器体系包含约 10 至约 80wt%,更优选约 15 至约 60wt% 的单维 10- 元环分子筛,基于总体催化剂体系中的单维 10- 元环分子筛和多维结晶分子筛的总重。

[0063] 低聚条件

[0064] 不狭义地限定在采用单维 10- 元环分子筛和采用多维分子筛低聚催化剂的烯烃低聚中所用的反应条件且它们可相同或不同。但用于烯烃低聚的优选的操作温度一般是约 80°C 至约 350°C。在趋向该范围的上端和超过该上端时,解低聚速率增加且可在低聚反应中占优势,因此提供了实际操作的上限。更通常,反应温度是约 130°C 至约 320°C,如约 135°C 至约 310°C,例如约 160°C 至约 260°C。

[0065] 压力适宜地是约 400psig 至约 4000psig(2860 至 27680kPaa),如约 500psig 至约 1500psig(3550 至 10440kPaa)。烯烃重时空速有利地是约 0.1hr^{-1} 至约 20hr^{-1} ,如约 0.5hr^{-1} 至约 5hr^{-1} 。

[0066] 在一个优选的实施方案中,(a) 和 (b) 中的至少一个在包括温度 80°C 至 350°C; 烯烃重时空速 0.1hr^{-1} 至 20hr^{-1} 和压力 2860kPaa 至 27680kPaa 的条件下进行。

[0067] 在另一优选的实施方案中,(a) 和 (b) 中的至少一个在包括温度 130°C 至 320°C; 重时空速 0.5hr^{-1} 至 5hr^{-1} 和压力 3550kPaa 至 10440kPaa 的条件下进行。

[0068] 现通过以下实施例更具体地说描述本发明。

[0069] 所有的实施例在中试装置中进行,其中液体原料使用由质量流量计控制的活塞泵加料到该装置中。将原料向上通过包含具有 20 至 40°C 恒定温度的水的容器而被水浸透。在离开该水化器之后,将原料预热至加热器温度并随后向下通过一个配有内测温计套管的固定床反应器。低聚反应在 130 至 300°C 的温度和 70 巴(7000kPa) 的压力下进行以确保单相条件。反应是放热的,导致沿着催化剂床的长度的非等温温度分布。

[0070] 没有加入或产生 C_2 - 气体,且没有任何原料裂化的迹象。将产物冷却至接近室温并将压力降至 20 巴(2000kPa)。将总反应器排放物样品于 20 巴(2000kPa) 下取出和通过 GC 进行分析。比较原料和产物烯烃/石蜡比率以测定转化率。液体产物在配有铂催化剂以将产物烯烃氢化成石蜡的 GC 上进行分析。测定碳数分布和石蜡分布。减活化性能示于图

1 和 2 中。

[0071] 用于实施例 1 至 7 的低聚催化剂, 50% ZSM-57/50% 矾土挤出物催化剂和 75% ZSM-22/25% 矾土挤出物催化剂具有在下表 1 中给出的性能。催化剂是活化氢形式。

[0072] 表 1

[0073]

催化剂	ZSM-22	ZSM-57
沸石含量	75	50
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	65	40
BET	240	358
正 - 己烷 (mg/gm)	39	50
α	45	180
Na (ppm)	110	< 50
K (ppm)	700	110
C (wt%)	0.35	0.2

[0074] 实施例 1 :ZSM-57, 使用 75wt% 丙烯原料

[0075] 将 ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理 75wt% 丙烯 /25wt% 丙烷原料。反应条件是 70 巴 (7000kPa), 2WHSV 和炉温度 130-150℃。减活化数据在图 1 中提供, 标为 ZSM-57。在温度范围的低端, 丙烯转化率低于 40wt% 和反应器的温度从催化剂床的顶部至底部是几乎均匀的。低至 2℃ 的温度升高使得转化率增加至大于 99% 和在催化剂床的顶部记录到接近 300℃ 的温度。90% 的目标转化率是不可实现的。

[0076] 实施例 2 :ZSM-57, 使用 50wt% 丙烯原料

[0077] 将 ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理 50wt% 丙烯 /42wt% 正 - 丁烷 /8wt% 异丁烷原料。反应条件是 70 巴 (7000kPa), 2-4WHSV, 80-95% 丙烯转化率。减活化数据在图 1 中提供, 标为 ZSM-57。

[0078] 实施例 3 :ZSM-22, 使用 75wt% 丙烯原料

[0079] 将 ZSM-22/ 矾土挤出物用于处理 75wt% 丙烯 /25wt% 丙烷原料。反应条件是 70 巴 (7000kPa), 3WHSV, 50-98% 丙烯转化率。减活化数据在图 1 中提供, 标为 ZSM-22。

[0080] 实施例 4 :ZSM-22 和 ZSM-57, 使用 75wt% 丙烯原料

[0081] 将 ZSM-22/ 矾土挤出物和 ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理 75wt% 丙烯 /25wt% 丙烷原料。该原料首先接触位于反应器上部的 66wt% ZSM-22 催化剂, 随后接触位于反应器下部的 34wt% ZSM-57 催化剂。[反应器中的 ZSM-22 和 ZSM-57 的总重对应于 100wt%]。反应条件是 70 巴 (7000kPa), 3WHSV, 85-98% 丙烯转化率。减活化数据在图 1 中提供, 标为 ZSM-22+ZSM-57。

[0082] 根据图 1 可以理解,轻烯烃低聚通常在固定加料速率和转化率下进行。新再生的催化剂具有最大活性。因为所需加料速率被固定,通常调节反应温度以保持目标原料转化率。因为催化剂减活化,升高反应温度以保持恒定转化率。该方法通常通过将在目标 WHSV 下实现目标转化率所需的温度对时间作图而监控。通常希望跟踪催化剂在其中采用各种加料速率的操作过程之间和操作过程内的稳定性。为此,将时间替换为由该催化剂所产生的产物的累积量,以单位重量的所得的产物 / 单位重量的催化剂表示。在图 1 中,所选的重量单位是吨,在图中表示为 t。在该单元的实际温度范围内在恒定条件下操作的反应器时间越长 (表示为生产的天数或 t 产物 / t 催化剂),该催化剂更稳定。

[0083] 实施例 2 显示,ZSM-57 可作为活性和稳定的催化剂用于转化 50wt%丙烯 /50wt%丁烷原料。实施例 1 显示,将原料的丙烯含量增加至 75wt%可阻止操作能力。实施例 1 的条件是商业操作所常用的且实施例 1 的催化剂不能使用常规管状或腔式反应器用于商业处理 75wt%丙烯原料。实施例 3 显示,使用处理高浓度丙烯原料的过程中,ZSM-22 催化剂可进行活性和稳定的操作。实施例 4 显示,在处理高浓度丙烯原料的过程中,在 ZSM-57 催化剂上面的 ZSM-22 催化剂可进行活性和稳定的操作。

[0084] 二聚体在反应器床的顶部形成和随后在催化剂床的底部转化成所需产物。ZSM-22 能够处理富含丙烯的原料,因为 ZSM-22 是二聚体选择性的。实施例 4 显示,ZSM-22 可与下游多维分子筛结合使用以进行高烯烃浓度原料的稳定的操作和保持高级低聚物对二聚体的选择性。

[0085] 实施例 5 :ZSM-57,使用含硫原料

[0086] ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理具有在下表 2 中给出的组成的包含硫和氧合物杂质的精炼厂丙烯原料。反应条件是 70 巴 (7000kPa),2WHSV,80-95%丙烯转化率。减活化数据示于图 2,标为 ZSM-57/10ppmDES(二乙基硫)。

[0087] 表 2

[0088] 烃, wt %

[0089]	乙烷	3.77
[0090]	乙烯	0.6
[0091]	丙烷	18.54
[0092]	丙烯	43.99
[0093]	异丁烷	19.74
[0094]	正 - 丁烷	10.72
[0095]	1- 丁烯	0.36
[0096]	异丁烯	0.62
[0097]	叔 -2- 丁烯	0.59
[0098]	叔 -2- 丁烯	0.35

[0099] 氧合物, wt ppm

[0100]	叔 - 丁基醇	8
[0101]	仲 - 丁基醇 + 甲醇	8
[0102]	异丙基醇	97
[0103]	丙酮	135

[0104]	甲基乙基酮	45
[0105]	<u>硫化化合物, wt ppm</u>	
[0106]	二甲基硫	0.6
[0107]	噻吩	1
[0108]	丙基硫醇	1.3
[0109]	异丁基硫醇	0.1
[0110]	二乙基硫	6
[0111]	丁基硫醇	0.1
[0112]	二甲基二硫化物	0.6
[0113]	四氢噻吩	1.1
[0114]	甲基噻吩	0.8
[0115]	异丙基硫	1
[0116]	甲基乙基硫	0.3
[0117]	二甲基噻吩	0.3

[0118] 实施例 6 :ZSM-57, 使用无硫的原料

[0119] ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理 50wt% 丙烯 /42wt% 正 - 丁烷 /8wt% 异丁烷原料。该原料不含硫化化合物。反应条件是 2-4WHSV, 70 巴 (7000kPa), 80-95% 丙烯转化率。减活化数据示于图 2, 标为 ZSM-57/0ppmDES。

[0120] 实施例 7 :ZSM-22 和 ZSM-57, 使用含硫原料

[0121] ZSM-22/ 矾土挤出物和 ZSM-57/ 矾土挤出物用于处理具有 10 或 20ppm 峰值 DES 的 75wt% 丙烯 /25wt% 丙烷原料。将反应器的顶部加载以 66wt% ZSM-22 低聚催化剂并将反应器的底部加载以 34wt% ZSM-57 低聚催化剂。该原料首先与 ZSM-22 低聚催化剂随后与 ZSM-57 低聚催化剂接触。反应条件是 70 巴, 3WHSV, 85-98% 丙烯转化率。减活化数据示于图 2, 标为 ZSM-22+ZSM-57/10ppm DES。

[0122] 通过比较实施例 5 和 6 在图 2 中的结果可以看出, 加入纯净丙烯原料中的 10ppm DES 导致循环温度的开始温度增加了 80℃ 和 ZSM-57 催化剂的迅速催化剂减活化。相反, 在实施例 7 中得到的结果表明, 对于包含 10ppm DES 的丙烯原料, 使用 ZSM-22 随后使用 ZSM-57 可导致催化剂稳定性显著增加。实际上, 尽管没有在图 2 中显示, ZSM-22 比 ZSM-57 的活性低且具有起始循环温度 190℃ (对于 75wt% 丙烯 /25wt% 丙烷原料的 90% 转化率)。因此从图 2 可以看出, 在实施例 7 中针对使用的包含 10ppm DES 的原料的 ZSM-22/ZSM-57 组合所得到的循环温度的 200℃ 开始温度与使用纯净原料的仅 ZSM-22 催化剂的性能相比和与使用含 DES 的原料的仅 ZSM-57 催化剂的性能相比没有变化。

[0123] 尽管已根据目前据信是本发明优选实施方案的内容进行了描述, 但本领域技术人员可以理解, 其它和进一步的实施方案可在不背离本发明主旨的情况下做出, 且意味着包括在本文所给出的权利要求的真实范围内的所有的这些进一步的变型和变化。

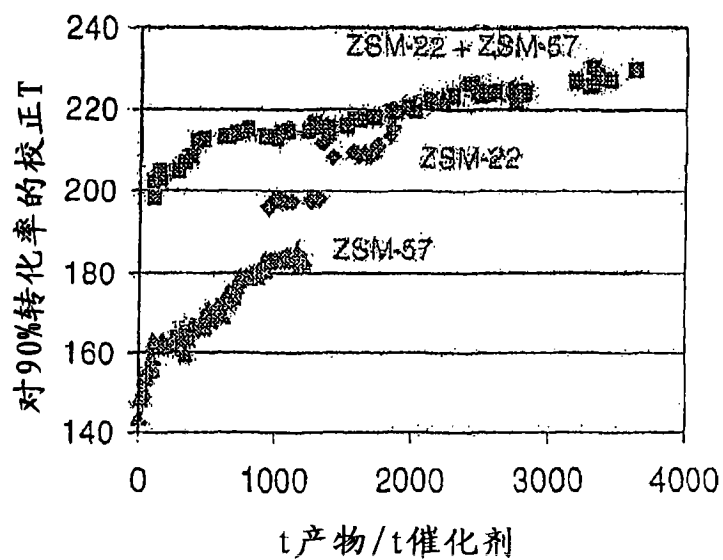


图 1

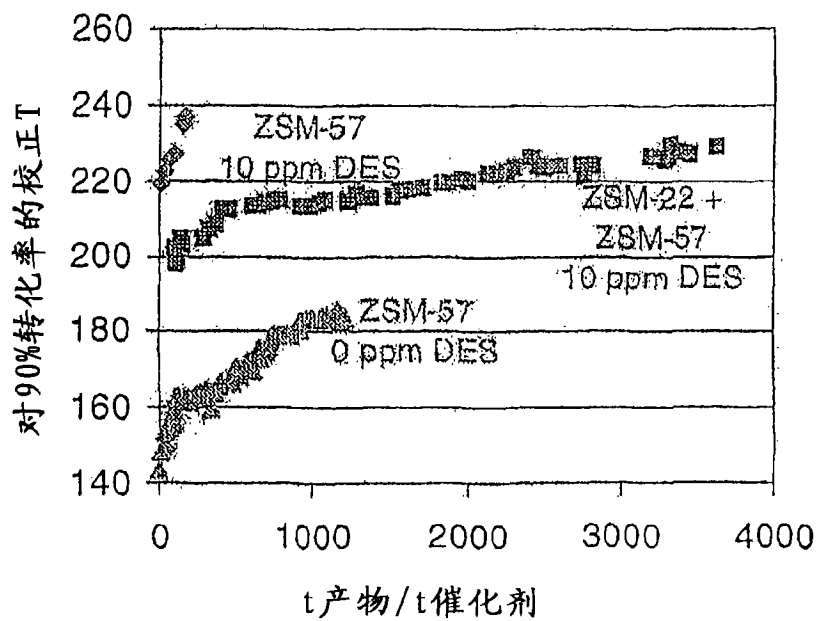


图 2