



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104582841 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号	201380042077. 9	<i>B01J 29/70</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2013. 06. 26	<i>B01J 29/80</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>B01J 35/00</i> (2006. 01)
	12174293. 6 2012. 06. 29 EP	<i>B01J 37/02</i> (2006. 01)
		<i>B01J 35/02</i> (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日		<i>C07C 1/20</i> (2006. 01)
	2015. 02. 06	
(86) PCT国际申请的申请数据		
	PCT/EP2013/063436 2013. 06. 26	
(87) PCT国际申请的公布数据		
	W02014/001412 DE 2014. 01. 03	
(71) 申请人	巴斯夫欧洲公司	
	地址 德国路德维希港	
(72) 发明人	K·斯潘霍夫 F·C·帕特卡斯	
	E·施瓦布 A·韦克 K·巴伊	
	M·米尔克 O·泽尔	
(74) 专利代理机构	北京市中咨律师事务所	
	11247	
	代理人 王丹丹 刘金辉	
(51) Int. Cl.		
	<i>B01J 29/40</i> (2006. 01)	

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

将氧合物转化成烯烃的催化剂涂层和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂,包含载体基材和施加于该基材上的层,其中该层包含一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石,其中该一种或多种沸石包含有一种或多种碱土金属。本发明还涉及所述催化剂的生产和应用以及一种使用该催化剂将氧合物转化成烯烃的方法。

1. 一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂, 包含:

- 载体基材, 和
- 施加于所述基材上的层,

其中所述层包含一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石, 所述一种或多种沸石包含一种或多种碱土金属。

2. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中所述载体基材的形式选自颗粒、丸粒、网状物、环、球、圆柱体、中空圆柱体, 整块料及其两种或更多种的混合物和 / 或组合。

3. 根据权利要求 2 的催化剂, 其中所述一种或多种沸石选自蜂窝、编织物、泡沫及其两种或更多种的组合。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的催化剂, 其中所述载体基材包含陶瓷和 / 或金属物质。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的催化剂, 其中所述一种或多种沸石具有 MFI 结构类型。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂, 其中所述碱土金属为 Mg。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的催化剂, 其中所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石以 0.1-20 重量%的总量包含所述一种或多种碱土金属, 在每种情况下基于所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石的总量并以金属计算。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的催化剂, 以基于所述涂敷载体基材的体积为 $0.005-1\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量包含所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。

9. 一种制备根据权利要求 1-8 中任一项的催化剂的方法, 包括:

- (i) 提供所述载体基材和所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石;
- (ii) 用包含所述一种或多种碱土金属的溶液浸渍所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石, 优选借助喷雾浸渍;
- (iii) 任选干燥所述一种或多种在 (ii) 中得到的浸渍沸石;
- (iv) 任选煅烧所述一种或多种在 (ii) 或 (iii) 中得到的浸渍沸石;
- (v) 制备包含所述一种或多种浸渍的且任选干燥和 / 或煅烧的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石和一种或多种溶剂的混合物;
- (vi) 均化在 (v) 中得到的混合物并任选加入粘合剂;
- (vii) 用在 (vi) 中得到的均化混合物涂敷所述载体基材;
- (viii) 任选干燥在 (vii) 中得到的涂敷载体基材;
- (ix) 任选煅烧在 (vii) 或 (viii) 中得到的涂敷载体基材。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中在步骤 (ii) 中的浸渍或在步骤 (v) 中所述混合物的制备, 优选在步骤 (v) 中所述混合物的制备以及更优选在 (v) 中得到的混合物在步骤 (vi) 中的均化之后使所述一种或多种浸渍的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石达到 $0.01-200\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度 D_{50} 。

11. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其中在步骤 (ii) 中的浸渍或在步骤 (v) 中所述混合物的制备, 优选在步骤 (v) 中所述混合物的制备以及更优选在 (v) 中得到的混合物在步骤 (vi) 中的均化之后使所述一种或多种浸渍的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石达到 $0.5-50\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度 D_{90} 。

12. 根据权利要求 9-11 中任一项的方法, 其中在 (iii) 和 / 或 (viii) 中的干燥在 $50-220^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

13. 根据权利要求 9-12 中任一项的方法, 其中在 (iv) 和 / 或 (ix) 中的煅烧在 300-850℃ 的温度下进行。

14. 根据权利要求 9-13 中任一项的方法, 其中用于 (ii) 中的溶液和 / 或在 (v) 中制备的混合物包含一种或多种选自醇、水、两种或更多种醇的混合物以及水与一种或多种醇的混合物的溶剂。

15. 根据权利要求 9-14 中任一项的方法, 其中在 (v) 中制备的混合物的固体浓度为 5-50 重量%。

16. 根据权利要求 9-15 中任一项的方法, 其中在 (vi) 中的均化通过搅拌、捏合、拌和、振动或其两种或更多种的组合进行。

17. 根据权利要求 9-16 中任一项的方法, 其中在 (vii) 中的涂敷通过喷涂和 / 或洗涂进行。

18. 根据权利要求 9-17 中任一项的方法, 其中将步骤 (vii) 重复一次或不止一次。

19. 一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂, 其可以通过根据权利要求 9-18 中任一项的方法得到。

20. 一种将氧合物转化成烯烃的方法, 包括:

- (1) 提供包含一种或多种氧合物的气流;
- (2) 使所述气流与根据权利要求 1-8 或 19 中任一项的催化剂接触。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中根据 (1) 的气流包含一种或多种选自脂族醇、醚类、羰基化合物及其两种或更多种的混合物的氧合物。

22. 根据权利要求 19 或 21 的方法, 其中氧合物在根据 (1) 的气流中的含量基于总体积为 30-100 体积%。

23. 根据权利要求 19-22 中任一项的方法, 其中在根据 (1) 的气流中水含量基于总体积为 5-60 体积%。

24. 根据权利要求 19-23 中任一项的方法, 其中根据 (2) 的接触在 200-700℃ 的温度下进行。

25. 根据权利要求 19-24 中任一项的方法, 其中根据 (2) 的接触在 0.1-10 巴的压力下进行。

26. 根据权利要求 19-25 中任一项的方法, 其中所述方法为连续方法。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其中在根据 (2) 的接触中空速为 $0.5-50\text{h}^{-1}$ 。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述涂敷载体基材作为催化剂在没有中断地进行连续方法的过程中使用寿命为 15-400 小时。

29. 根据权利要求 1-8 和 19 中任一项的催化剂在甲醇制烯烃方法 (MTO 方法)、甲醇制汽油方法 (MTG 方法)、甲醇制炔方法、甲醇制丙烯方法 (MTP 方法)、甲醇制丙烯 / 丁烯方法 (MT3/4 方法)、芳烃烷基化或流化床催化裂化方法 (FCC 方法) 中的用途。

将氧合物转化成烯烃的催化剂涂层和方法

[0001] 本发明涉及一种用于将氧合物转化成烯烃的涂敷载体基材形式的催化剂及其制备方法。本发明进一步涉及一种尤其使用本发明涂敷载体基材作为催化剂将氧合物转化成烯烃的方法以及本发明催化剂在特殊催化方法中的用途。

[0002] 引言

[0003] 鉴于用作制备低级烃及其衍生物的原料的矿物油矿层的不断稀少,制备该类商品化学品的替代方法正变得越来越重要。在得到低级烃及其衍生物的替代方法中,通常使用特殊催化剂以由其他原料和 / 或化学品以最大选择性得到低级烃及其衍生物,尤其如不饱和和低级烃。就此而言,重要的方法包括其中作为起始化学品的甲醇进行催化转化的那些,而催化转化通常得到烯烃、链烷烃和芳烃的混合物。

[0004] 在该类催化转化的情况下,改善其中所用催化剂以及还有其工艺方案和参数以使得在该催化转化中以最大选择性形成几种非常特定的产物是尤其是一大挑战。因此,这些方法尤其根据主要得到的产物命名。在过去的几十年里,能够进行甲醇到烯烃的转化并因此表征为甲醇制烯烃方法(甲醇制烯烃的 MTO 方法)的那些方法特别重要。为此,尤其已经开发了将甲醇经由二甲醚中间体转化成其主成分为乙烯和丙烯的混合物的催化剂和方法。

[0005] Antia 等在 Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 第 140-147 页中描述了载体基材用 ZSM-5 涂敷及其在甲醇制汽油方法(MTG 方法)中的用途。

[0006] US 4,692,423 涉及一种通过将沸石在可聚合溶剂,例如四氢呋喃中的混合物施用于多孔载体基材而制备负载型沸石催化剂的方法,该基材可以由有机或无机材料构成。

[0007] Ivanova 等在 J. Phys. Chem. C 2007, 111, 第 4368-4374 页中涉及一种发泡模制品和一种由 β -碳化硅构成的挤出物,它们各自施加有 ZSM-5 涂层,以及该涂敷泡沫体和挤出物在甲醇制烯烃方法(MTO 方法)中的用途。与使用粉状沸石本身相比,此时观察到催化活性 / 选择性的改进,涂敷催化剂对结焦失活具有更高稳定性。

[0008] Patcas, F. C. 在 Journal of Catalysis 2005, 231, 第 194-200 页中描述了涂有 ZSM-5 沸石的陶瓷泡沫及其在甲醇制烯烃方法中的用途。更具体而言,描述了与沸石丸粒相比,该类涂敷陶瓷泡沫应显示出活性和选择性的改善。然而,在较低温度和相对高空速下,描述了与沸石丸粒相比更低的时空产率。

[0009] WO 98/29519 A1 描述了非沸石分子筛以及尤其是负载在无机材料上的 SAPO 及其在甲醇制烯烃方法中的用途。

[0010] WO 94/25151 A1 描述了沸石以及尤其是负载在整块料上的 ZSM-5 及其在分离方法中作为分子筛的用途。

[0011] Hammon 等在 Applied Catalysis 1988, 37, 第 155-174 页中涉及生产很少具有或没有粘合剂的沸石挤出物的方法及其在甲醇制烯烃方法中的用途。然而,Hammon 等描述了将成型为整块料的挤出物用作催化剂因快速结焦和响应地短使用寿命而是特别不利的。

[0012] Li 等在 Catal. Lett. 2009, 129, 第 408-415 页中涉及一种发泡的 ZSM-5 整块料及其在甲醇制烯烃方法中的用途。

[0013] DD 238733A1 例如涉及一种掺杂镁的沸石及其在甲醇到低级烯烃,尤其是碳数范

围 ≥ 3 的烯烃的转化中的用途。McIntosh 等在 Applied Catalysis 1983, 6, 第 307-314 页中具体描述了 ZSM-5 催化剂及其在甲醇制烯烃方法中的用途, 以及各种金属和非金属如镁或磷对其的掺杂, 还有其在甲醇催化转化中对产率和产物分布的影响。

[0014] US 4, 049, 573 涉及一种将低级醇及其醚, 尤其是甲醇和二甲基醚选择性转化成具有高比例的 C_2 - C_3 烯烃和单环芳烃以及尤其是对二甲苯的烃混合物的催化方法, 其中所用催化剂被硼、镁和 / 或磷掺杂。

[0015] Goryainova 等在 Petroleum Chemistry 2011, 第 51 卷, 第 3 期, 第 169-173 页中描述了使用含镁沸石将二甲基醚催化转化成低级烯烃。

[0016] Ciambelli 等在“甲醇在 Mg 改性 ZSM-5 沸石上转化成烯烃中的酸-碱催化”, Successful Design of Catalysts, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988, 第 239-246 页中研究了镁在该 MTO 方法中的影响, 尤其是与作为催化剂的 ZSM-5 沸石结合的影响。

[0017] Okado 等在 Applied Catalysis 1988, 41, 第 121-135 页中涉及使用 ZSM-5 催化剂的甲醇制烯烃方法并研究了各种碱土金属对于该催化剂在其使用寿命过程中的失活的影响。

[0018] 尽管已经在现有技术中通过改变催化剂的组成和 / 或其构造而对催化剂的选择性和 / 或活性, 尤其还有在甲醇制烯烃方法中的选择性和 / 或活性取得一些进展, 但仍非常需要除了新和 / 或改进选择性外还对该类方法中的任何失活具有更好抵抗性的新催化剂和方法。这对于那些可能导致催化剂更低结焦, 从而能够使现有方法和新方法具有更高效率的改进尤其如此。

[0019] 详细描述

[0020] 因此, 本发明的目的是要提供一种尤其用于将氧合物转化成烯烃的改进催化剂, 其能够使该催化剂在类似空速和氧合物转化率下具有更长使用寿命。就此而言, 本发明的特别目的是要改进例如在甲醇制烯烃方法中决定催化剂在要求再生催化剂之前的使用寿命的催化剂结焦, 从而实现所需选择性和 / 或足够时空产率。

[0021] 已经发现惊人的是如下一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂不仅具有显著改善的使用寿命而且对 C_3 和 C_4 烯烃具有惊人地高的选择性, 该催化剂包含载体基材和施加于该基材上的层, 催化活性层包含一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石, 该沸石各自包含一种或多种碱土金属。更具体而言, 还已发现出人意料的是的一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石被一种或多种碱土金属掺杂并结合该催化剂构造成被该一种或多种沸石涂敷的载体基材的特殊组合既导致在催化剂在催化方法中的使用过程中对失活的抵抗性出人意料地改进, 又导致在将该催化剂用于转化氧合物的情况下惊人地高的烯烃选择性。

[0022] 因此, 本发明涉及一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂, 包含:

[0023] - 载体基材, 和

[0024] - 施加于所述基材上的层,

[0025] 其中该层包含一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石, 该一种或多种沸石包含一种或多种碱土金属。

[0026] 就用于本发明催化剂中的载体基材而言, 原则上对其形式没有限制。因此原则上

可以选择任何对载体基材可想到的可能形式,只要它适合用该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石层至少部分涂敷。然而,根据本发明优选该载体基材的形式选自颗粒、丸粒、网状物、环、球、圆柱体、中空圆柱体及其两种或更多种的混合物和 / 或组合。对于优选的混合物,这些优选涉及常用于生产床的那些载体基材形式,这尤其涉及选自颗粒、丸粒、网状物、环、球、圆柱体和中空圆柱体的优选载体基材形式。另一方面,对于本发明载体基材的形式组合,优选那些其中床优选包括选自颗粒、丸粒、网状物、环、球、圆柱体、中空圆柱体及其两种或更多种的混合物的载体基材的床和整块料组合。更具体而言,该类床和整块料组合涉及其中依序存在一个或多个整块料和一个或多个床的优选催化剂形式,其中床和整块料形成该催化剂的各个层。然而,作为替换还优选包括整块料组合作为该载体基材的形式,尤其是本申请中所述特定或优选实施方案的整块料组合的本发明催化剂的实施方案。在本发明的特别优选实施方案中,该载体基材由一个或多个整块料构成,以及在使用多个整块料的情况下优选在该催化剂中依序和 / 或依次存在至少成对地并排排列的单个整块料或多个整块料。

[0027] 因此,根据本发明,优选其中载体基材形式选自颗粒、丸粒、网状物、环、球、圆柱体、中空圆柱体、整块料及其两种或更多种的混合物和 / 或组合的用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,该载体基材优选为一个或多个整块料。

[0028] 对于优选作为载体基材存在于本发明催化剂中的该一个或多个整块料,原则上再次对该一个或多个整块料可能呈现的形式没有限制。根据本发明,优选整块料选自蜂窝、编织物、泡沫及其两种或更多种的组合,并且该一个或多个整块料进一步优选包括一个或多个蜂窝和 / 或编织物。更优选的是根据本发明,优选用作该载体基材的该一个或多个整块料呈蜂窝形式。

[0029] 因此,根据本发明,进一步优选其中作为该优选载体基材的该一个或多个整块料选自蜂窝、编织物、泡沫及其两种或更多种的组合的用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,该一个或多个整块料优选呈蜂窝形式。

[0030] 在包括一个或多个呈蜂窝形式的整块料的优选实施方案中,对蜂窝形式没有特殊限制,只要它适合用该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石至少部分涂敷。在特别优选的实施方案中,该蜂窝由多个相互平行延伸且由整块料的壁相互分隔的通道构成,并且通道的形状和 / 或优选相互分隔通道的整块料的壁厚在一定容差内优选就通道形状和壁厚而言相同,后者通常由用于生产整块料的材料或产生蜂窝或蜂窝形式的模式引起。例如,优选的通道具有多角形状,优选具有三个或更多个顶点,优选具有 3、4 或 6 个顶点,更优选具有 4 个顶点的正则多面体形状。对于呈蜂窝形式的整块料的优选实施方案中的通道尺寸,原则上没有限制,只要选择的尺寸允许作为本发明催化剂中的载体基材的呈蜂窝形式的整块料被该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石至少部分涂敷。

[0031] 因此,根据本发明,可以使用例如具有 62-186 个通道 / 平方厘米 (400-1200cpai = 每平方英寸的孔道) 的蜂窝形式的整块料,优选具有 78-171 个通道 / 平方厘米 (500-1100cpai) 的蜂窝形式的整块料,进一步优选具有 93-163 个通道 / 平方厘米 (600-1050cpai) 的那些,进一步优选具有 109-155 个通道 / 平方厘米 (700-1000cpai) 的那些,进一步优选具有 124-147 个通道 / 平方厘米 (800-950cpai) 的那些,进一步优选具有

132-144 个通道 / 平方厘米 (850-930cps) 的那些。在本发明的特别优选实施方案—根据该方案,该载体基材包含一个或多个呈蜂窝形式的整块料一中,使用具有 136-141 个通道 / 平方厘米 (880-910cps) 的那些。在本发明的替换实施方案中,尤其是在其中在本发明催化剂中的基材上的层进一步包含粘合剂的优选实施方案中,所用具有蜂窝的整块料具有 8-124 个通道 / 平方厘米 (50-800cps),优选具有蜂窝形式的整块料具有 23-109 个通道 / 平方厘米 (150-700cps),进一步优选具有 31-93 个通道 / 平方厘米 (200-600cps) 的那些,进一步优选具有 39-85 个通道 / 平方厘米 (250-550cps) 的那些,进一步优选 47-78 个通道 / 平方厘米 (300-500cps) 的那些。在本发明的替换实施方案中,特别优选其中该一个或多个具有蜂窝形式的整块料具有 54-70 个通道 / 平方厘米 (350-450cps) 的实施方案。

[0032] 在使用一个或多个整块料作为该催化剂中的载体基材的本发明替换实施方案中,其中不存在基材泡沫。因此,同样优选其中该载体基材不包含任何泡沫,更具体的是不包含任何泡沫作为整块料的催化剂实施方案。

[0033] 根据本发明,对于构成载体基材的物质以及尤其是其中存在的床和 / 或整块料,在这方面没有任何限制,只要它适合用该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石至少部分涂敷。因此,原则上可以使用任何合适材料和 / 或任何材料复合体作为该载体基材的物质,优选使用具有高热稳定性和 / 或就其化学反应性而言呈高度惰性的那些材料。因此,优选使用陶瓷和 / 或金属物质以及陶瓷和 / 或金属物质的复合材料作为本发明催化剂中的载体基材,优选使用陶瓷物质作为载体基材。对于优选的陶瓷物质,优选使用选自如下的这些物质中的一种或多种:氧化铝、硅石、硅酸盐、硅铝酸盐、碳化硅、堇青石、富铝红柱石、锆、尖晶石类、氧化镁、二氧化钛及其两种或更多种的混合物。在本发明的特别优选实施方案中,优选用于该载体基材的陶瓷物质选自 α -氧化铝、碳化硅、堇青石及其两种或更多种的混合物。在特别优选的实施方案中,该载体基材包括堇青石,该载体基材进一步优选为堇青石基材。

[0034] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中该载体基材包含陶瓷和 / 或金属物质,优选陶瓷物质,进一步优选一种或多种选自氧化铝、硅石、硅酸盐、硅铝酸盐、碳化硅、堇青石、富铝红柱石、锆、尖晶石类、氧化镁、二氧化钛及其两种或更多种的混合物,优选 α -氧化铝、碳化硅、堇青石及其两种或更多种的混合物的物质,该载体基材更优选为堇青石基材。

[0035] 对于该一种或多种存在于给催化剂中的沸石,根据本发明对可以用于其中的沸石类型或数目没有限制,只要它们是具有 MFI、MEL 和 MWW 结构类型中的一种或多种的沸石。若存在于该催化剂中的沸石中的一种或多种具有 MWW 结构类型,则再次对可以根据本发明使用的 MWW 沸石的类型和 / 或数目没有限制。因此,这些例如可以选自由 MCM-22、MCM-36、[Ga-Si-O]-MWW、[Ti-Si-O]-MWW、ERB-1、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25 及其两种或更多种的混合物构成的具有 MWW 结构类型的沸石,优选使用适合将氧合物转化成烯烃的具有 MWW 结构类型的沸石,尤其是 MCM-22 和 / 或 MCM-36。

[0036] 这同样相应地适用于根据本发明可以用于该催化剂中的具有 MEL 结构类型的沸石,这些例如选自 ZSM-11、[Si-B-O]-MEL、Boron-D (MFI/MEL 混合晶体)、Boralite D、SSZ-46、Silicalite 2、TS-2 及其两种或更多种的混合物。这里也优选使用适合将氧合物转化成烯烃的具有 MEL 结构类型的那些沸石,尤其是 [Si-B-O]-MEL。

[0037] 然而,根据本发明,尤其在用于将氧合物转化成烯烃的本发明催化剂中使用具有 MFI 结构类型的沸石。对于本发明的这些优选实施方案,同样对所用具有该结构类型的沸石的类型和 / 或数目没有限制,该一种或多种用于本发明催化剂中的具有 MFI 结构类型的沸石优选选自 ZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Boron-C、Boralite C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜晶系 H-ZSM-5、Mutinaite、NU-4、NU-5、Silicalite、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB 及其两种或更多种的混合物。进一步优选的是根据本发明,该催化剂包含 ZSM-5 和 / 或 ZBM-10 作为具有 MFI 结构类型的沸石,特别优选使用 ZSM-5 作为沸石。对于沸石材料 ZBM-10 及其制备,例如参见 EP 0007081A1 和 EP 0034727A2,其内容,特别是有关该材料的制备和表征的内容在此作为参考引入本发明中。

[0038] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中该一种或多种沸石具有 MFI 结构类型,优选选自 ZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Boron-C、Boralite C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜晶系 H-ZSM-5、Mutinaite、NU-4、NU-5、Silicalite、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB 及其两种或更多种的混合物,进一步优选 ZSM-5、ZBM-10 及其混合物,该具有 MFI 结构类型的沸石优选为 ZSM-5。

[0039] 在本发明的优选实施方案中,该催化剂不包含任何显著量的一种或多种非沸石材料,尤其不包含任何显著量的一种或多种硅铝磷酸盐 (SAPO)。在本发明上下文中,当特定材料基于 100 重量%的全部量和该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石以 0.1 重量%或更少,优选 0.05 重量%或更少,进一步优选 0.001 重量%或更少,进一步优选 0.0005 重量%或更少,进一步优选 0.0001 重量%或更少的量存在于该催化剂中时,该催化剂基本不含或不包含任何显著量的该特定材料。特定材料在本发明上下文中尤其表示特定元素或元素的特定组合、特定物质或特定物质混合物,还有其两种或更多种的组合和 / 或混合物。

[0040] 硅铝磷酸盐 (SAPO) 在本发明上下文中尤其包括 SAPO 材料 SAPO-11、SAPO-47、SAPO-40、SAPO-43、SAPO-5、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-37、SAPO-35、SAPO-42、SAPO-56、SAPO-18、SAPO-41、SAPO-39 和 CFSAPO-1A。

[0041] 根据本发明,该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石包含一种或多种碱土金属。根据本发明,通常对存在于该一种或多种沸石中的碱土金属的类型和 / 或数目或者对其中它们存在于该一种或多种沸石中的方式没有限制。因此,该一种或多种沸石可以包含例如选自镁、钙、锶、钡及其两种或更多种的组合的一种或多种碱土金属。然而,根据本发明,该一种或多种碱土金属优选选自镁、钙、锶及其两种或更多种的组合,并且在本发明的特别优选实施方案中,该碱土金属为镁。在本发明的另外优选实施方案中,该催化剂不包含任何或任何显著量的钙和 / 或锶。

[0042] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中存在于该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石中的碱土金属选自 Mg、Ca、Sr、Ba 及其两种或更多种的组合,优选 Mg、Ca、Sr 及其两种或更多种的组合,该碱土金属更优选为 Mg。

[0043] 对于其中该一种或多种碱土金属存在于该催化剂中的该一种或多种沸石中的方

式,这些原则上可以存在于该一种或多种沸石的微孔中和 / 或作为沸石骨架的成分存在,尤其是至少部分同构取代该沸石骨架中的元素,优选作为沸石骨架成分的硅和 / 或铝,更优选至少部分同构取代铝。对于该一种或多种碱土金属在该一种或多种沸石的微孔中的存在,这些可以作为单独化合物,例如作为盐和 / 或氧化物存在于其中,和 / 或作为沸石骨架的正抗衡离子。根据本发明,该一种或多种碱土金属至少部分存在于该一种或多种沸石的孔中,优选存在于微孔中,进一步优选该一种或多种碱土金属至少部分地作为沸石骨架的抗衡离子存在于其中,正如例如在该一种或多种沸石在该一种或多种碱土金属存在下生产的过程中可能出现的那样和 / 或可能由与已经生产的沸石中的该一种或多种碱土金属进行离子交换所引起的那样。

[0044] 对于该一种或多种碱土金属的量,正如上面已经提到的那样,根据本发明对它们存在于该一种或多种沸石中的量没有特别限制。因此原则上在该一种或多种沸石中可以存在任何可能量的该一种或多种碱土金属,例如基于该一种或多种沸石的总量,该一种或多种碱土金属的总量为 0.1-20 重量%。然而,根据本发明,优选该一种或多种碱土金属基于 100 重量%该一种或多种沸石的总量以 0.5-15 重量%,进一步优选 1-10 重量%,进一步优选 2-7 重量%,进一步优选 3-5 重量%,进一步优选 3.5-4.5 重量%的总量存在。在本发明的特别优选实施方案中,该一种或多种碱土金属以 3.8-4.2 重量%的总量存在于该一种或多种沸石中。对于所有用于该一种或多种沸石中的碱土金属的上面重量百分数,这些由作为金属的该一种或多种碱土金属出发计算。

[0045] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石以 0.1-20 重量%,优选 0.5-15 重量%,进一步优选 1-10 重量%,进一步优选 2-7 重量%,进一步优选 3-5 重量%,进一步优选 3.5-4.5 重量%,进一步优选 3.8-4.2 重量%的总量包含该一种或多种碱土金属,在每种情况下基于该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石的总量并且作为金属计算。

[0046] 对于可以存在于施加于本发明催化剂中的基材上的层中的组分没有限制,只要该催化剂适合将至少一种氧合物转化成至少一种烯烃。因此,在特殊实施方案中,施加于该基材上的层可以由该一种或多种包含一种或多种碱土金属的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石构成。在本发明催化剂的其他实施方案中,施加于该基材上的层包含一种或多种所述沸石以外的其他组分。对于该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石以外的额外组分没有限制,并且因此施加于该基材上的层可以包含例如其他催化活性组分、助催化剂、填料、载体物质和 / 或粘合剂,以及其两种或更多种的组合。在优选实施方案中,施加于该基材上的层进一步包含粘合剂。在这些优选实施方案中,任何合适的粘合剂可以存在于该层中,因此一种或多种可以存在于所施加的该层中的额外组分起粘合剂的作用并且尤其改善其他组分以及尤其是该一种或多种沸石的内聚力。因此,例如一种或多种选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、粘土矿物及其两种或更多种的混合物的组分可以作为粘合剂存在于该层中,该层在特别优选的实施方案中除了该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石外包含 SiO_2 作为粘合剂。

[0047] 对于其中该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石施加于本发明催化剂中的载体基材上的量,原则上没有限制,只要可以至少部分在该载体基材上形成包含

该一种或多种沸石的层。因此,本发明催化剂例如以 $0.005\text{--}1\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量包含该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。根据本发明,术语“负载量”表示层的施加组分量,以每单位载体基材总体积的干物质克数计。该体积在这里涉及涂敷载体基材的体积,并且这在包含中空体和 / 或凹槽的物体和形式情况下还包括那些空腔和凹槽。在根据本发明的替换定义中,在包括床的实施方案中,该体积在载体基材加载的情况下基于包括中间空间和空腔在内的床的相应体积。在本发明的优选实施方案中,该催化剂基于涂敷载体基材的体积,尤其基于根据上述特定和优选定义的其体积以 $0.01\text{--}0.5\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.02\text{--}0.2\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.04\text{--}0.1\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.055\text{--}0.08\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.065\text{--}0.075\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量包含该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。在本发明的特别优选实施方案中,该催化剂基于根据本申请的特定和优选定义的涂敷载体基材体积以 $0.07\text{--}0.072\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量包含该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。

[0048] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中该催化剂基于涂敷载体基材的体积以 $0.005\text{--}1\text{g}/\text{cm}^3$,优选 $0.01\text{--}0.5\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.02\text{--}0.2\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.04\text{--}0.1\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.055\text{--}0.08\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.065\text{--}0.075\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.07\text{--}0.072\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。

[0049] 在进一步优选的本发明替换实施方案中,尤其是在其中施加于相应催化剂中的基材上的层进一步包含粘合剂的优选实施方案中,用于将氧合物转化成烯烃的催化剂基于涂敷载体基材的体积以 $0.01\text{--}0.8\text{g}/\text{cm}^3$,优选 $0.05\text{--}0.5\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.08\text{--}0.3\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.12\text{--}0.25\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.15\text{--}0.23\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.17\text{--}0.21\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选 $0.18\text{--}0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的总负载量包含该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。

[0050] 本发明催化剂可以以任何合适方式制备,只要它包含一种或多种根据本发明,尤其是根据本申请中所述本发明的特定和优选实施方案存在于施加于载体基材上的层中的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石。

[0051] 因此,本发明还涉及一种制备根据本发明,尤其根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法,包括:

[0052] (i) 提供该载体基材和该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石;

[0053] (ii) 用包含该一种或多种碱土金属的溶液浸渍该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石,优选借助喷雾浸渍;

[0054] (iii) 任选干燥该一种或多种在 (ii) 中得到的浸渍沸石;

[0055] (iv) 任选煅烧该一种或多种在 (ii) 或 (iii) 中得到的浸渍沸石;

[0056] (v) 制备包含该一种或多种浸渍的且任选干燥和 / 或煅烧的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石和一种或多种溶剂的混合物;

[0057] (vi) 均化在 (v) 中得到的混合物;

[0058] (vii) 用在 (vi) 中得到的均化混合物涂敷该载体基材;

[0059] (viii) 任选干燥在 (vii) 中得到的涂敷载体基材;

[0060] (ix) 任选煅烧在 (vii) 或 (viii) 中得到的涂敷载体基材。

[0061] 对于在本发明方法的步骤(ii)中的浸渍方式,可以通过任何合适的方法进行浸渍,例如通过浸泡而浸渍、喷雾浸渍和/或毛细管浸渍。然而,在本发明方法的特别优选实施方案中,在步骤(ii)中的浸渍通过喷雾浸渍实现。

[0062] 在制备本发明催化剂的本发明方法中,尤其是在本申请中所述特定和优选实施方案中,原则上对在步骤(i)中提供的该一种或多种具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石的性能以及尤其是粒度和/或形态没有限制。然而,根据在步骤(i)中提供的沸石的粒度,任选在本发明方法的过程中进行一个或多个步骤,优选在步骤(ii)中的浸渍之后或在步骤(v)中所述混合物的制备之后,以使该一种或多种沸石达到优选的粒度。就此而言,最初对该一种或多种沸石的粒度没有特殊限制,只要这适合进行根据本发明,尤其是根据本发明的特定和优选实施方案的方法中的其他步骤,并且粒度尤其应适合进行步骤(vii)中的涂敷,更具体而言取决于根据本发明,尤其是根据本申请中所述载体基材的特定或优选实施方案使用的载体基材的性质和形式。因此,在本发明方法的特殊实施方案中,在步骤(ii)中的浸渍之后或在步骤(v)中所述混合物的制备之后,优选在步骤(v)中所述混合物的制备之后,更优选在均化在(v)中得到的混合物的步骤(vi)中进行一个或多个步骤,以使该一种或多种浸渍的且任选干燥和/或煅烧的具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石达到0.01-200 μm 的粒度 D_{50} 。在本发明方法的进一步优选实施方案中,该一种或多种沸石在一个或多个上述步骤之后以一个或多个步骤达到0.03-150 μm ,进一步优选0.05-100 μm ,进一步优选0.1-50 μm ,进一步优选0.3-30 μm ,甚至进一步优选0.4-20 μm 的粒度 D_{50} 。在本发明方法的其他优选实施方案中,该一种或多种浸渍的和任选干燥和/或煅烧的沸石在步骤(v)中所述混合物的制备之后以及优选在均化在(v)中得到的混合物的步骤(vi)中以一个或多个步骤达到0.5-15 μm 的粒度 D_{50} 。

[0063] 在优选的本发明方法的其他实施方案中,尤其是在其中在本发明方法中使用粘合剂的优选实施方案中,在步骤(ii)中的浸渍之后或在步骤(v)中所述混合物的制备之后,优选在步骤(v)中所述混合物的制备之后,更优选在均化在(v)中得到的混合物的步骤(vi)中进行一个或多个步骤,以使该一种或多种浸渍的且任选干燥和/或煅烧的具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石达到0.5-50 μm 的粒度 D_{90} 。在本发明方法的进一步优选实施方案中,该一种或多种沸石在一个或多个上述步骤之后以一个或多个步骤达到1-30 μm ,进一步优选3-20 μm ,进一步优选5-15 μm ,甚至进一步优选9-11 μm 的粒度 D_{90} 。在本发明方法的其他优选实施方案中,该一种或多种浸渍的且任选干燥和/或煅烧的沸石在步骤(v)中所述混合物的制备之后以及优选在均化在(v)中得到的混合物的步骤(vi)中以一个或多个步骤达到7-13 μm 的粒度 D_{90} 。

[0064] 根据本发明,对于其中使该一种或多种沸石达到特定或优选粒度 D_{50} 和/或 D_{90} 的步骤数目和方式没有限制,并且因此原则上可以使用任何适合该方法的目的。然而,根据本发明,该一种或多种沸石优选在一个或多个步骤(ii)和(v)之后进行一个或多个研磨步骤并且更优选通过操作在步骤(vi)中的均化而使该一种或多种沸石达到特定或优选的粒度 D_{50} ,尤其根据本发明的特定和优选实施方案。

[0065] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中在步骤(ii)中的浸渍或在步骤(v)中所述混合物的制备,优选在步骤(v)中所述混合物的制备以及更优选均化在(v)中得到的混合

物的步骤 (vi) 之后使该一种或多种浸渍的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石达到 0.01-200 μm , 进一步优选 0.03-150 μm , 进一步优选 0.05-100 μm , 进一步优选 0.1-50 μm , 进一步优选 0.3-30 μm , 进一步优选 0.4-20 μm , 甚至进一步优选 0.5-15 μm 的粒度 D_{50} 。因此, 按照本发明同样优选制备催化剂, 尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案, 其中在步骤 (ii) 中的浸渍之后或在步骤 (v) 中所述混合物的制备之后, 优选在步骤 (v) 中所述混合物的制备之后以及更优选在均化在 (v) 中得到的混合物的步骤 (vi) 中, 使该一种或多种浸渍的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石达到 0.5-50 μm , 进一步优选 1-30 μm , 进一步优选 3-20 μm , 进一步优选 5-15 μm , 进一步优选 9-11 μm , 甚至进一步优选 7-13 μm 的粒度 D_{90} 。

[0066] 根据本发明, 在本发明方法中, 进行根据步骤 (iii) 和 / 或 (viii) 的干燥步骤。对于其中在这些步骤中的一个或多个中进行任选干燥的方式原则上没有限制, 并且因此可以在任何合适的温度下在任何合适的气氛中进行干燥。因此, 任选的干燥可以在保护气体气氛下或在空气下进行, 任选的干燥优选在空气下进行。对于进行干燥的温度, 例如可以选择 50-220°C 的温度。根据本发明, 根据步骤 (iii) 和 / 或 (viii) 的任选干燥在 70-180°C, 进一步优选 80-150°C, 进一步优选 90-130°C, 进一步优选 100-125°C 的温度下进行。在本发明方法的特别优选实施方案中, 根据步骤 (iii) 和 / 或 (viii) 的干燥在 110-120°C 的温度下进行。对于该一个或多个任选干燥步骤的持续时间, 尤其是在本发明方法的特定和优选实施方案中, 没有特殊限制, 只要例如在持续时间为 1-50 小时的干燥步骤之后可以实现适合其他工艺步骤的干燥。本发明方法的特殊实施方案中, 该任选的干燥进行 5-40 小时, 进一步优选 8-30 小时, 进一步优选 10-25 小时, 进一步优选 12-20 小时, 仍进一步优选 14-18 小时的时间。

[0067] 因此, 根据本发明, 优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案, 其中在 (iii) 和 / 或 (viii) 中的干燥在 50-220°C, 优选 70-180°C, 进一步优选 80-150°C, 进一步优选 90-130°C, 进一步优选 100-125°C, 进一步优选 110-120°C 的温度下进行。

[0068] 对于本发明的任选煅烧步骤, 与对于任选的干燥步骤相同情况原则上适用, 并且因此在这里不存在特殊限制, 既对进行煅烧的温度而言也对进行煅烧的气氛而言, 最终也对根据本发明特定和优选实施方案的煅烧的持续时间而言, 只要煅烧的产物为适合在本发明方法的其他步骤中加工而得到本发明催化剂的中间体。因此, 例如对于在步骤 (iv) 和 / 或 (ix) 中的任选煅烧的温度, 可以选择 300-850°C 的温度, 优选选择 350-750°C, 进一步优选 400-700°C, 进一步优选 450-650°C, 甚至进一步优选 480-600°C 的温度。在本发明的进一步优选实施方案中, 在任选步骤 (iv) 和 / 或 (ix) 中的煅烧在 500-550°C 的温度下进行。对于其中进行根据本发明方法的一个或多个上述步骤的任选煅烧的气氛, 这可以是惰性气氛或空气, 在步骤 (iv) 和 / 或 (ix) 中的任选煅烧优选在空气下进行。最后, 对于在任选步骤 (iv) 和 / 或 (ix) 中的煅烧步骤的持续时间也没有限制, 只要煅烧产物适合进一步在制备催化剂, 尤其是根据本申请的特定或优选实施方案之一的催化剂的本发明方法中使用, 尤其作为任选的步骤 (iv) 的中间体。因此, 根据 (iv) 和 / 或 (ix) 中的一个或多个任选煅烧步骤的煅烧持续施加例如可以为 0.5-20 小时, 优选 1-15 小时, 进一步优选 2-10 小时, 进一步优选 3-7 小时, 特别优选 4-5 小时。

[0069] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中在 (iv) 和 / 或 (ix) 中的煅烧在 300–850°C, 优选 350–750°C, 进一步优选 400–700°C, 进一步优选 450–650°C, 进一步优选 480–600°C, 进一步优选 500–550°C 的温度下进行。

[0070] 在本发明方法的步骤 (ii) 中,首先将该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石用包含一种或多种碱土金属的溶液浸渍。根据本发明,在步骤 (ii) 中对用于该目的的溶剂类型和 / 或数目没有限制。因此,在步骤 (ii) 中原则上可以使用任何合适的溶剂或溶剂混合物,只要它适合引起本文,尤其是根据本发明的特定和优选实施方案之一所定义的材料的相关浸渍。这对该一种或多种用于制备其中所定义的混合物的步骤 (v) 中的溶剂同样是真的,只要该一种或多种用于该目的的溶剂适合进行步骤 (vi) 中的均化和步骤 (vii) 中的涂敷。例如,在步骤 (ii) 和 / 或 (v) 中可以使用一种或多种选自醇、水、两种或更多种醇的混合物以及水和一种或多种醇的混合物的溶剂。在本发明的优选实施方案中,该一种或多种用于 (ii) 和 / 或 (v) 中的溶剂选自 C₁–C₆醇、水、两种或更多种 C₁–C₆醇的混合物以及水和一种或多种 C₁–C₆醇的混合物,该一种或多种溶剂进一步优选选自 C₁–C₄醇、水、两种或更多种 C₁–C₄醇的混合物以及水和一种或多种 C₁–C₄醇的混合物。在其他优选实施方案中,该一种或多种用于 (ii) 和 / 或 (v) 中的溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、水及其两种或更多种的混合物,进一步优选甲醇、乙醇、水及其两种或更多种的混合物,该溶剂甚至进一步优选为水,优选蒸馏水。

[0071] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中用于 (ii) 中的溶液和 / 或在 (v) 中制备的混合物包含一种或多种选自醇、水、两种或更多种醇的混合物以及水与一种或多种醇的混合物的溶剂,优选 C₁–C₆醇、水、两种或更多种 C₁–C₆醇的混合物以及水与一种或多种 C₁–C₆醇的混合物,进一步优选 C₁–C₄醇、水、两种或更多种 C₁–C₄醇的混合物以及水与一种或多种 C₁–C₄醇的混合物,进一步优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、水及其两种或更多种的混合物,进一步优选甲醇、乙醇、水及其两种或更多种的混合物的溶剂,该溶剂进一步优选为水,优选蒸馏水。

[0072] 对于在 (v) 中提供的混合物的固体浓度,根据本发明没有特殊限制,重要该混合物在步骤 (vi) 中的均化和在 (vi) 中得到的均化混合物在 (vii) 中涂敷的使用是可能的。因此,在 (v) 中提供的混合物的固体浓度例如可以为 5–50 重量%, 优选 10–30 重量%, 进一步优选 15–25 重量%。在本发明制备催化剂的方法的特别优选实施方案中,在 (v) 中提供的混合物的固体浓度为 18–22 重量%。

[0073] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中在 (v) 中提供的混合物的固体浓度为 5–50 重量%, 优选 10–30 重量%, 进一步优选 15–25 重量%, 进一步优选 18–22 重量%。

[0074] 在优选作为替换的其他实施方案中,尤其是在其中在本发明方法中使用粘合剂的优选实施方案中,在 (v) 中提供的混合物的固体浓度为 10–70 重量%, 根据本发明的固体浓度优选为 20–50 重量%, 进一步优选 30–40 重量%。在本发明制备催化剂的方法的特别优选实施方案中,在 (v) 中提供的混合物的固体浓度为 32–36 重量%。

[0075] 对于在步骤 (vi) 中的均化,根据本发明也没有特殊限制,并且因此可以选择任何

可想到的程序以获得在 (v) 中制备的混合物的均相混合物, 为例如可以使用一种或多种选自搅拌、捏合、拌和、振动或其两种或更多种的组合的方法。根据本发明, 在 (v) 中制备的混合物优选通过在步骤 (vi) 中搅拌和 / 或振动而均化, 在步骤 (vi) 中的均化进一步优选通过振动进行, 优选借助超声振动, 例如通过使用将待均化混合物引入其中的超声浴。

[0076] 因此, 根据本发明, 优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案, 其中在 (vi) 中的均化通过搅拌、捏合、拌和、振动或其两种或更多种的组合, 优选通过搅拌和 / 或振动, 进一步优选通过振动, 进一步优选借助超声的振动进行。

[0077] 对于可以存在于在 (v) 中制备且在 (vi) 中均化的混合物中的组分, 原则上没有限制, 只要能在 (vi) 中得到涂敷载体基材。因此, 在特殊实施方案中, 在 (v) 中制备和 / 或在 (vi) 中均化的混合物可以由该一种或多种浸渍的且任选干燥和 / 或煅烧的具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石和一种或多种溶剂构成。在本发明催化剂的其他实施方案中, 在 (v) 中制备和 / 或在 (vi) 中均化的混合物除了沸石和溶剂外包含一种或多种其他组分。对于可以存在于在 (v) 中制备和 / 或在 (vi) 中均化的混合物中的额外组分, 原则上没有限制, 并且因此在 (v) 和 / 或 (vi) 中的混合物可以包含例如其他催化组分、助催化剂、填料、助剂、载体物质、粘合剂及其两种或更多种的组合。在特别优选的实施方案中, 在 (v) 和 / 或 (vi) 中的混合物包含粘合剂, 此时该粘合剂可以包含一种或多种物质。原则上可以将该粘合剂加入在 (v) 中的混合物中或者在 (vi) 中的混合物中或者同时加入在 (v) 中的混合物和在 (vi) 中的混合物中, 在优选实施方案中将该粘合剂加入在 (vi) 中的混合物中。

[0078] 在其中将该粘合剂加入 (vi) 中的优选实施方案中, 这原则上可以在该混合物的均化之前或者在均化过程中的任何时间加入, 只要在 (vi) 中得到均化混合物。就其中使该一种或多种沸石在步骤 (vi) 中达到特定 D_{50} 和 / 或 D_{90} 粒度的优选实施方案而言, 特别优选其中将一种或多种其他组分加入沸石和溶剂中的实施方案, 尤其是其中仅在产生该粒度之后加入助剂的那些。

[0079] 对于任选加入该方法中的粘合剂没有限制, 并且因此原则上可以使用任何适合该目的的物质和任何合适的混合物, 只要它导致涂敷载体基材中该层的内聚力的所需提高。因此, 根据本发明, 例如可以在本发明方法中将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、粘土矿物及其两种或更多种的混合物, 及其相应的前体化合物及其两种或更多种的混合物, 还有前者中两种或更多种与其前体化合物中两种或更多种的混合物用作粘合剂。

[0080] 可以使用的 Al_2O_3 粘合剂及其前体化合物例如是粘土矿物以及天然或合成氧化铝如 α -、 β -、 γ -、 δ -、 η -、 κ -、 χ - 或 θ -氧化铝, 及其无机和 / 或有机金属前体化合物, 如三水铝石、三羟铝石、勃姆石、假勃姆石或三烷氧基铝化物如三异丙醇铝。

[0081] 可以用于该方法中的其他粘合剂是蒙脱石、高岭土、膨润土、多水高岭土、地开石或珍珠石。

[0082] 优选的粘合剂包含 SiO_2 和 / 或一种或多种其前体化合物, 更优选 SiO_2 , 优选使用胶态 SiO_2 。在进一步优选的实施方案中, 将胶态 SiO_2 作为粘合剂加入 (v) 和 / 或 (vi) 中, 优选加入 (vi) 中。

[0083] 对于该粘合剂在 (vi) 中得到的均化混合物中的浓度没有限制, 并且因此原则上可以使用任何合适量的粘合剂, 只要所得催化剂可以用于至少一种氧合物向至少一种烯烃

的转化。因此,该粘合剂例如可以基于在(vi)中得到的均化混合物的总固体含量以0.1-50重量%的量在(v)和/或(vi)中,优选在(vi)中得到。在进一步优选的实施方案中,将基于在(vi)中得到的均化混合物的总固体含量为0.5-35重量%,优选加入(vi)中,进一步优选1-30重量%,进一步优选5-25重量%,进一步优选7-20重量%,进一步优选9-17重量%,进一步优选10-15重量%,仍进一步优选11-13重量%的粘合剂加入(v)和/或(vi)中。

[0084] 对于在本发明方法的步骤(vii)中载体基材的涂敷,原则上对其进行没有限制,只要至少部分在载体基材上形成相应层。因此,任何合适形式的涂敷或层形成可以用于本发明制备本发明催化剂的方法中,优选步骤(vii)中的涂敷通过喷涂和/或洗涂(wash coating)进行。在本发明方法的特别优选实施方案中,在步骤(vii)中的涂敷通过洗涂进行,而洗涂优选通过浸涂进行。该优选的浸涂操作例如通过将载体基材浸入在(v)中制备且在步骤(vi)中均化的混合物中一次或不止一次进行,并且根据本发明,浸涂之后优选进行处理以从载体基材除去过量混合物。在浸涂的优选实施方案一其中将基材反复浸入在(v)中制备且在步骤(vi)中均化的混合物中一中,除去过量混合物的进一步优选处理原则上可以在反复浸渍之后和/或在两个或更多个浸渍步骤之间进行,各浸渍步骤之后优选通过涂敷载体基材的合适处理除去过量混合物。然而,更优选的是根据本发明进行一个浸入在(v)中制备且在步骤(vi)中均化的混合物中的步骤,然后进行卒去过量混合物的相应处理。对于根据本发明方法的特别优选实施方案一其中在步骤(vii)中进行浸涂一过量混合物的特别优选除去,原则上对其中除去过量混合物的方式没有限制。因此,例如可以通过如下方式实现除去:适当悬挂涂敷的载体基材和/或将其静置和/或直接或间接通过机械作用或其他作用,例如通过机械抽取和/或通过用合适的鼓风机除去和/或通过合适地施加离心力,例如借助以合适方式导向的离心力。然而,根据本发明特别优选借助鼓风机除去过量混合物,更优选借助压缩空气通过对过量混合物适当地抽取吹气。

[0085] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中在(vii)中的涂敷通过喷涂和/或洗涂,优选通过洗涂进行,洗涂优选通过浸涂进行,浸涂之后优选进行处理以除去过量混合物,过量混合物的除去优选至少部分用压缩空气进行。

[0086] 在本发明方法中,根据本发明原则上可以提供了具有多个组成相同和/或不同的层的载体基材,尤其就该一种或多种具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石而言。因此,优选如下制备本发明催化剂的本发明方法的实施方案,其中步骤(vii)重复一次或不止一次,步骤(viii)和/或步骤(ix),优选步骤(viii)和步骤(ix)二者优选在两次重复之间进行。在其中将两个或更多个不同组成,尤其对该一种或多种沸石而言组成不同的层施加于载体基材上的本发明方法的该类优选实施方案中,步骤(v)和(vi)也在步骤(v)中制备不同组成的混合物情况下相应重复,并且这可能不仅仅涉及化学组成,而且还涉及该混合物的其他性能,例如该一种或多种具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石的平均粒度和/或任选干燥和/或任选煅烧。若为了在这些优选实施方案中在载体基材上产生不同层而在步骤(v)中制备的混合物的不同还涉及该一种或多种具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石在本发明方法的步骤(ii)中的浸渍和/或任选的干燥和/或任选的煅烧,以及还有在步骤(ii)中的浸渍方式和/或在步骤(iii)中的干燥方式和/或在步骤(iv)中的煅烧

方式,则步骤(ii)和任选地(iii)和/或(iv)也在这些实施方案中相应地重复。在本发明方法的特别优选实施方案中,步骤(vii)和(viii)和/或(ix),优选步骤(vii)-(ix),重复一次或不止一次,以实现在步骤(v)中制备并在步骤(vi)中均化的混合物对载体基材的多次涂敷。

[0087] 对于在制备本发明催化剂的本发明方法的优选实施方案中进行的重复次数原则上没有限制,并且在本发明方法的特殊和优选实施方案的重复中各步骤优选重复1-5次,进一步优选1-4次,进一步优选1-3次,进一步优选一次或两次。

[0088] 因此,根据本发明,优选如下制备本发明催化剂以及尤其是根据其特定或优选实施方案之一的催化剂的方法的实施方案,其中将步骤(vii)重复一次或不止一次,优选步骤(vii)和(viii),进一步优选步骤(vii)-(ix),以及步骤优选重复1-5次,进一步优选1-4次,进一步优选1-3次,进一步优选一次或两次,更优选两次。

[0089] 对于干燥在(vii)中得到的涂敷载体基材的温度(viii)以及干燥的持续时间原则上没有限制。例如,在(viii)中的任选干燥可以在50-220℃,干燥优选在80-200℃,进一步优选100-180℃,进一步优选110-170℃,进一步优选120-160℃,进一步优选130-150℃,进一步优选135-145℃的温度下进行。对于干燥的持续时间同样没有限制,并且因此它可以进行例如0.1-5小时的时间,在步骤(viii)中的干燥优选进行0.2-2小时,进一步优选0.3-1.5小时,进一步优选0.4-1.2小时,进一步优选0.5-1小时,进一步优选0.6-0.9小时,进一步优选0.7-0.8h的时间。

[0090] 对于在(vii)或(viii)中得到的涂敷载体基材在(ix)中煅烧的温度以及煅烧的持续时间原则上没有限制。例如,在(ix)中的任选煅烧可以在250-1100℃的温度下进行,煅烧优选在350-900℃,进一步优选400-800℃,进一步优选450-750℃,进一步优选500-700℃,进一步优选550-650℃,进一步优选580-600℃的温度下进行。对于煅烧的持续时间同样没有限制,并且因此这可以进行例如0.5-20小时的时间,在步骤(ix)中的煅烧优选进行0.75-15小时,进一步优选1-10小时,进一步优选1.5-5小时,进一步优选2-4小时,进一步优选2.5-3.5小时,进一步优选2.8-3.2小时的时间。

[0091] 在本发明方法的特别优选实施方案中,将在(vii)中得到的涂敷基材既干燥又随后煅烧。

[0092] 除了如本申请所述根据本发明以及尤其根据其特殊和优选实施方案的用于将氧合物转化成烯烃的催化剂外,本发明同样涉及可以通过本发明制备方法得到的用于将氧合物转化成烯烃的那些催化剂,即包括可以通过本发明制备方法得到,而不一定必须由该方法制备的催化剂本身。更具体而言,本发明因此涉及可以由本发明方法,尤其是根据本申请所述其特殊和优选实施方案制备,但可以或者已经由适合该目的的另一方法制备的用于将氧合物转化成烯烃的催化剂。

[0093] 因此,根据本发明,优选如下用于将氧合物转化成烯烃的催化剂的实施方案,其中该催化剂以及尤其是根据本发明特殊或优选实施方案之一的催化剂可以通过本发明制备催化剂的方法,优选通过本发明方法的特殊或优选实施方案之一得到。

[0094] 除了用于将氧合物转化成烯烃的催化剂和制备该催化剂的方法外,本发明还涉及一种用于将氧合物转化成烯烃的方法。更具体而言,本发明涉及包括如下步骤的该方法:

[0095] (1) 提供一种包含一种或多种氧合物的气流;

[0096] (2) 使该气流与本发明催化剂接触。

[0097] 对于可以用于本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法中的催化剂原则上没有限制,只要它为例如也可以通过本发明方法得到的本发明催化剂且只要该催化剂适合将至少一种氧合物转化成至少一种烯烃。这对于根据本发明特殊和优选实施方案的本发明催化剂的实施方案而言尤其是如此。

[0098] 这相应地适用于存在于根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物,并且因此在这里原则上在本发明方法中没有限制,只要存在于根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物可以由根据本发明,尤其是根据其特殊和优选实施方案的催化剂之一在根据 (2) 接触时转化成至少一种烯烃。然而,根据本发明优选存在于根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物选自脂族醇、醚类、羰基化合物及其两种或更多种的混合物。进一步优选该一种或多种氧合物选自 C_1 - C_6 醇、二- C_1 - C_3 烷基醚、 C_1 - C_6 醛、 C_2 - C_6 酮及其两种或更多种的混合物,进一步优选 C_1 - C_4 醇、二- C_1 - C_2 烷基醚、 C_1 - C_4 醛、 C_2 - C_4 酮及其两种或更多种的混合物。在本发明的再一优选实施方案中,根据 (1) 的气流包含一种或多种选自如下的氧合物:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、二异丙基醚、二正丙基醚、甲醛、二甲基酮及其两种或更多种的混合物,该一种或多种氧合物进一步优选选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物。在本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,根据 (1) 的气流包含甲醇和 / 或二甲基醚作为该一种或多种氧合物,并且二甲基醚更优选为存在于根据 (1) 的气流中的氧合物。

[0099] 因此,根据本发明,优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中根据 (1) 的气流包含一种或多种选自如下的氧合物:脂族醇、醚类、羰基化合物及其两种或更多种的混合物,优选 C_1 - C_6 醇、二- C_1 - C_3 烷基醚、 C_1 - C_6 醛、 C_2 - C_6 酮及其两种或更多种的混合物,进一步优选 C_1 - C_4 醇、二- C_1 - C_2 烷基醚、 C_1 - C_4 醛、 C_2 - C_4 酮及其两种或更多种的混合物,进一步优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚、二异丙基醚、二正丙基醚、甲醛、二甲基酮及其两种或更多种的混合物,进一步优选选自甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物,该气流进一步优选包含甲醇和 / 或二甲基醚,更优选二甲基醚。

[0100] 另一方面,对于在本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法中氧合物在根据 (1) 的气流中的含量,根据本发明在这里也没有限制,只要当该气流在 (2) 中与本发明催化剂接触时,至少一种氧合物可以转化成至少一种烯烃。在优选实施方案中,氧合物在根据 (1) 的气流中的含量基于总体积为 30-100 体积%,该含量尤其基于在 200-700℃ 的温度和 101.3kPa 的压力,优选在 250-650℃,进一步优选 300-600℃,进一步优选 350-560℃,进一步优选 400-540℃,进一步优选 430-520℃,进一步优选 450-500℃ 的温度和 101.3kPa 的压力下的气流。根据本发明,进一步优选氧合物在根据 (1) 的气流中的含量为 30-99 体积%,进一步优选 30-95 体积%,进一步优选 30-90 体积%,进一步优选 30-80 体积%,进一步优选 30-70 体积%,进一步优选 30-60 体积%,进一步优选 30-50 体积%。在本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,氧合物在根据 (1) 的气流中的含量为 30-45 体积%。

[0101] 因此,根据本发明优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中氧合物在根据 (1) 的气流中的含量基于总体积为 30-100 体积%,优选 30-99 体积%,进

一步优选 30-95 体积%，进一步优选 30-90 体积%，进一步优选 30-80 体积%，进一步优选 30-70 体积%，进一步优选 30-60 体积%，进一步优选 30-50 体积%，进一步优选 30-45 体积%。

[0102] 对于在本发明方法中根据 (1) 的气流中的其他组分，原则上没有限制，只要该气流总体适合当与本发明催化剂接触时至少一种氧合物在步骤 (2) 中转化成至少一种烯烃。此外，例如除了在根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物，还可以在其中存在一种或多种惰性气体，例如一种或多种稀有气体、氮气、水及其两种或更多种的混合物。在本发明的特殊实施方案中，本发明方法的根据 (1) 的气流除了该一种或多种氧合物包含包含水。

[0103] 对于其中除了该一种或多种氧合物外还在根据 (1) 的气流中存在水的那些优选实施方案，原则上对可以在其中存在的水含量没有限制，只要该气流中至少一种氧合物在该气流的接触步骤 (2) 中向至少一种烯烃的转化可以用本发明方法进行。然而，在这些优选实施方案中，优选该气流中的水含量基于总体积为 5-60 体积%，更优选 10-55 体积%，进一步优选 20-50 体积%，进一步优选 30-45 体积%。

[0104] 因此，根据本发明，优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案，其中水优选基于总体积以 5-60 体积%，优选 10-55 体积%，进一步优选 20-50 体积%，进一步优选 30-45 体积%存在根据 (1) 的气流中。

[0105] 在本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中，在 (1) 中提供的气流来自于预备反应，优选一种或多种醇向一种或多种醚的转化，尤其来自于一种或多种选自如下的醇的转化：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇及其两种或更多种的混合物，进一步优选甲醇、乙醇、正丙醇及其两种或更多种的混合物，在 (1) 中提供的气流更优选来自于甲醇和 / 或乙醇的预备反应，并且甲醇进一步优选至少部分转化成一种或多种二 -C₁-C₂ 烷基醚，优选一种或多种二 -C₁-C₂ 烷基醚选自二甲醚、二乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物。例如，在 (1) 中提供的气流在特别优选的实施方案中来自于甲醇向二甲基醚转化的预备反应。

[0106] 在其中在 (1) 中提供的气流来自于一种或多种醇的预备反应的本发明方法的特别优选实施方案中，原则上对该反应以及因此对一种或多种醇的转化的反应产物没有特别限制，只要这得到包含一种或多种氧合物的气流，该气流在 (2) 中与本发明催化剂接触时能够使至少一种氧合物转化成至少一种烯烃。在这些特殊实施方案中，进一步优选该预备反应导致至少一种醇转化成至少一种醚，尤其是转化成至少一种二烷基醚，该预备反应更优选为得到一种或多种二烷基醚的脱水，其中作为联产物得到水。在其中在 (1) 中提供的气流来自于在 (1) 中提供的气流来自于预备反应的本发明的特殊和优选实施方案中，在本发明方法特别优选该来自于预备反应的气流没有后处理地直接供入本发明方法的步骤 (1) 中。

[0107] 对于使气流与本发明催化剂在本发明方法的步骤 (2) 中接触以将氧合物转化成烯烃的方式原则上没有限制，只要可以进行至少一种氧合物向至少一种烯烃的转化。这例如适用于该接触 (2) 所进行的温度。因此，在本发明方法的步骤 (2) 中的接触可以在 200-700℃，优选将温度选择为 250-650℃，进一步优选 300-600℃，进一步优选 350-560℃，进一步优选 400-540℃，进一步优选 430-520℃ 的温度下进行。在本发明的特别优选实施方案中，根据本发明方法的步骤 (2) 的接触在 450-500℃ 的温度下进行。

[0108] 因此,根据本发明,优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中根据(2)的接触在200-700℃,优选250-650℃,进一步优选300-600℃,进一步优选350-560℃,进一步优选400-540℃,进一步优选430-520℃,进一步优选450-500℃的温度下进行。

[0109] 这相应地适用于该气流在本发明方法的步骤(2)中与本发明催化剂接触的压力。因此,该接触原则上可以在任何所需压力下进行,只要这允许至少一种氧合物借助该气流与该催化剂接触而转化成至少一种烯烃。因此,压力,例如在步骤(2)中的接触中的压力,可以为0.1-10巴,压力根据本申请表示绝对压力,从而在该接触中1巴的压力相应地对应于1.03kPa的标准压力。根据本发明,在步骤(2)中的接触优选在0.3-7巴,进一步优选0.5-5巴,进一步优选0.7-3巴,进一步优选0.8-2.5巴,进一步优选0.9-2.2巴的压力下进行。在本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,在步骤(2)中的接触在1-2巴的压力下进行。

[0110] 因此,根据本发明,优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中根据(2)的接触在0.1-10巴,优选0.3-7巴,进一步优选0.5-5巴,进一步优选0.7-3巴,进一步优选0.8-2.5巴,进一步优选0.9-2.2巴,进一步优选1-2巴的压力下进行。

[0111] 此外,对于本发明用于将氧合物转化成烯烃的方法的实施方式没有特殊限制,并且因此可以使用连续或不连续方法,其中不连续方法例如可以以分批方法的形式进行。根据本发明,优选作为连续方法进行本发明用于转化氧合物的方法。因此,根据本发明,优选其中该方法为连续方法的用于将氧合物转化成烯烃的方法的实施方案。

[0112] 对于连续方法的这些优选实施方案,对所选择的空速没有限制,只要可以进行氧合物向烯烃的转化。因此,例如可以在步骤(2)中的接触中将空速选择为 $0.5-50\text{h}^{-1}$,优选将空速(WHSV = 重时空速作为以kg/h计的氧合物反应物料流与以kg计的反应器中沸石量的比例计算)为 $1-30\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3-25\text{h}^{-1}$,进一步优选 $5-20\text{h}^{-1}$,进一步优选 $7-15\text{h}^{-1}$,进一步优选 $8-12\text{h}^{-1}$ 。在本发明用于转化氧合物的方法的特别优选实施方案中,该气流在步骤(2)中的接触的空速选择为 $9-11\text{h}^{-1}$ 。在该连续方法的替换实施方案中,尤其是在其中施加于该催化剂中的基材上的层进一步包含粘合剂的优选实施方案中,在步骤(2)中的接触中可以将空速选择为 $0.1-20\text{h}^{-1}$,优选 $0.5-15\text{h}^{-1}$,进一步优选 $1-10\text{h}^{-1}$,进一步优选 $1.5-8\text{h}^{-1}$,进一步优选 $2-7\text{h}^{-1}$,进一步优选 $2.5-6\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3-5\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3.5-4.5\text{h}^{-1}$ 。

[0113] 因此,根据本发明优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中在根据(2)的接触过程中空速为 $0.5-50\text{h}^{-1}$,优选 $1-30\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3-25\text{h}^{-1}$,进一步优选 $5-20\text{h}^{-1}$,进一步优选 $7-15\text{h}^{-1}$,进一步优选 $8-12\text{h}^{-1}$,进一步优选 $9-11\text{h}^{-1}$ 。因此,按照本发明同样优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中在步骤(2)中的接触过程中空速为 $0.1-20\text{h}^{-1}$,优选 $0.5-15\text{h}^{-1}$,进一步优选 $1-10\text{h}^{-1}$,进一步优选 $1.5-8\text{h}^{-1}$,进一步优选 $2-7\text{h}^{-1}$,进一步优选 $2.5-6\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3-5\text{h}^{-1}$,进一步优选 $3.5-4.5\text{h}^{-1}$ 。

[0114] 如上所述且如本申请实施例中所示,可以在本申请所述用于转化氧合物的方法中用本发明催化剂实现特别长的使用寿命,尤其是对本发明方法的特殊和优选实施方案而言。因此,已经发现惊人的使用本发明催化剂可以显著提高该催化剂在必须中断该方法以再生该催化剂之前的使用寿命,至少对于与使用现有技术催化剂相比的该催化剂批料的使用而言。因此,根据本发明特别优选如本申请所述在特殊或优选的空速之一下选择长使

使用寿命来实施该用于将氧合物转化成烯烃的方法。

[0115] 因此,优选使用寿命为 15-400 小时,进一步优选 20-300 小时,进一步优选 60-250 小时,进一步优选 90-220 小时,进一步优选 110-200 小时,进一步优选 130-180 小时,进一步优选 150-170 小时,进一步优选 155-165 小时。更具体而言,基于本发明方法所进行的特定和优选空速,因此例如优选使用寿命在 $0.5-50\text{h}^{-1}$ 的空速下为 15-400 小时。进一步优选使用寿命在 $1-30\text{h}^{-1}$ 的空速下为 20-300 小时,进一步优选使用寿命在 $1-30\text{h}^{-1}$ 的空速下为 60-250 小时,进一步优选使用寿命在 $3-25\text{h}^{-1}$ 的空速下为 90-220 小时,进一步优选使用寿命在 $5-20\text{h}^{-1}$ 的空速下为 110-200 小时,进一步优选使用寿命在 $7-5\text{h}^{-1}$ 的空速下为 130-180 小时,进一步优选在 $8-12\text{h}^{-1}$ 的空速下为 150-170 小时。在本发明方法的特别优选实施方案中,在没有中断下进行该连续方法的过程中催化剂的使用寿命在 $9-11\text{h}^{-1}$ 的空速下为 155-165 小时。

[0116] 在本发明的替换实施方案中,尤其是在其中施加于该催化剂中的基材上的层进一步包含粘合剂的优选实施方案中,优选使用寿命为 5-800 小时,进一步优选 10-600 小时,进一步优选 30-550 小时,进一步优选 50-500 小时,进一步优选 70-450 小时,进一步优选 80-420 小时,进一步优选 90-400 小时,进一步优选 100-380 小时。更具体而言,基于在替换实施方案中,尤其是在其中在施加于该催化剂中的基材上的层进一步包含粘合剂的优选实施方案中进行本发明方法的特定和优选空速,因此例如优选使用寿命在 $0.1-20\text{h}^{-1}$ 的空速下为 5-800 小时。进一步优选使用寿命在 $0.5-15\text{h}^{-1}$ 的空速下为 10-600 小时,进一步优选使用寿命在 $1-10\text{h}^{-1}$ 的空速下为 30-550 小时,进一步优选使用寿命在 $1.5-8\text{h}^{-1}$ 的空速下为 50-500 小时,进一步优选使用寿命在 $2-7\text{h}^{-1}$ 的空速下为 70-450 小时,进一步优选使用寿命在 $2.5-6\text{h}^{-1}$ 的空速下为 80-420 小时,进一步优选使用寿命在 $3-5\text{h}^{-1}$ 的空速下为 90-400 小时,进一步优选使用寿命在 $3.5-4.5\text{h}^{-1}$ 的空速下为 100-380 小时。

[0117] 根据本发明,所选择的使用寿命以及尤其是与特定空速组合选择的使用寿命而言的特殊和优选实施方案优选涉及存在于本发明方法的根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物的最小转化,低于该值的持续转化导致随后进行该催化剂的再生。根据本发明对所选择的该最小转化没有特殊限制,这优选允许存在于本发明方法的根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物在该催化剂的使用寿命过程中完全转化。因此,在本发明的优选实施方案中,选择存在于本发明方法的根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物的最小转化为 60%,低于该值的持续转化导致进行该催化剂的再生,优选存在于本发明方法的根据 (1) 的气流中的该一种或多种氧合物的最小转化为 70%或更大,进一步优选 80%或更大,进一步优选 85%或更大,进一步优选 90%或更大,进一步优选 95%或更大,进一步优选 97%或更大,进一步优选 98%或更大,进一步优选 99%或更大。

[0118] 因此,根据本发明进一步优选该用于将氧合物转化成烯烃的方法的如下实施方案,其中在没有中断地进行该连续方法过程中作为催化剂的涂敷载体基材的使用寿命为 15-400 小时,优选 20-300 小时,进一步优选 60-250 小时,进一步优选 90-220 小时,进一步优选 110-200 小时,进一步优选 130-180 小时,进一步优选 150-170 小时,更进一步优选 155-165 小时。

[0119] 此外,本发明还涉及如上所述的本发明催化剂的用途,尤其是根据本申请中所述特殊和优选实施方案的本发明催化剂的用途。根据本发明原则上对本发明催化剂的用途没

有限制,并且因此可以将它用于将氧合物转化成烯烃或用于任何可想到的催化方法中,其中该催化剂对化学转化显示出相应的催化作用。然而,根据本发明,本发明催化剂优选用于甲醇制烯烃方法(MTO方法)中,进一步优选用于甲醇制汽油方法(MTG方法)、甲醇制炔方法、甲醇制丙烯方法(MTP方法)、甲醇制丙烯/丁烯方法(MT3/4方法)和芳烃烷基化或流化床催化裂化方法(FCC方法)中。然而,根据本发明,优选将本发明催化剂用于甲醇制烯烃方法(MTO方法)中,更优选用于甲醇制丙烯/丁烯方法(MT3/4方法)中,尤其用于在根据本发明将氧合物转化成烯烃的特定或优选方法之一中将氧化物转化成烯烃的方法中。

实施例

[0120] 对比例1:制备包含H-ZSM-5的挤出物

[0121] 将380g Si/Al = 50的H-ZSM-5(来自Zeochem的ZE0-cat PZ2-100H)与329g假勃姆石(Pural SB;Sasol)混合,加入10g在50ml水中的甲酸并将该混合物用300ml水在捏合机中加工,得到均相材料。选择起始重量以使煅烧后的挤出物中沸石/粘合剂比对应于60:40。借助挤出压机在约100巴下将该捏合材料通过2.5mm模头。然后将挤出物在120℃下在干燥箱中干燥16小时并(在4小时加热时间之后)在马弗炉中于500℃下煅烧4小时。然后将挤出物在具有2个钢球(直径约2cm,258g/球)的筛分机中加工,得到1.6-2.0mm碎片。

[0122] 对比例2:制备涂有H-ZSM-5的载体(负载量:71g/l)

[0123] 制备固体浓度为40重量% Si/Al = 50的H-ZSM-5沸石(来自Zeochem的ZE0-cat PZ2-100H)的含水悬浮液并在超声浴中均化。将堇青石的圆柱形蜂窝片(900cpsi,直径0.9cm,长11cm)浸入该悬浮液中,然后用压缩空气吹干。然后将涂敷载体在110℃下干燥1小时,然后在550℃下煅烧3小时。重复涂敷步骤直到达到0.5g沸石/蜂窝片(0.071g/cm³)的负载量,所施加的悬浮液量以每升总蜂窝体积的干物质克数记录。

[0124] 实施例1:制备涂有Mg-ZSM-5的载体(负载量:71g/l)

[0125] 将Si/Al = 50的H-ZSM-5(来自Zeochem的ZE0-cat PZ2-100H)粉末用对应于其吸水容量的90%的量的硝酸镁溶液喷雾浸渍。称入的Mg量使得该粉末在煅烧之后包含4重量%Mg。为了浸渍,将58.7g沸石粉末引入圆底烧瓶中并放入旋转蒸发器中。在加热下将43.9g硝酸镁溶于水中并用蒸馏水配成54ml总液体。将所得硝酸镁溶液引入滴液漏斗中并在旋转的同时通过以100l/h N₂喷涌的玻璃喷雾喷嘴逐渐喷雾于该粉末上。在该段时间内以规则间隔将烧瓶取下并手摇,以实现均匀分布。在硝酸镁溶液加料完成后将该粉末再旋转10分钟。然后将该粉末在石英旋转球烧瓶中在120℃下干燥16小时,然后在500℃和空气(20l/h)下煅烧5小时,然后借助分析磨机将煅烧的粉末研磨至小尺寸并通过网眼尺寸为1mm的筛网过筛。

[0126] 所得镁浸渍沸石的BET表面积为303m²/g。

[0127] 元素分析:Mg:4g/100g

[0128] 根据对比例2将通过喷雾浸渍制备的Mg-ZSM-5粉末施用于蜂窝片上,在用于该目的的含水悬浮液中Mg-ZSM-5的固体浓度为20重量%。根据对比例2重复涂敷步骤,直到达到0.5g Mg-ZSM-5/蜂窝片(0.071g/cm³)的负载量。

[0129] 实施例2:制备涂有Mg-ZSM-5的载体(负载量:~85g/l)

[0130] 首先将蒸馏水加入带有螺旋桨搅拌器的容器中。在连续搅拌并调节速度的同时,逐渐加入根据实施例 1 制备的 Mg-ZSM-5 粉末,直到达到 33 重量%的固体含量。这之后在搅拌球磨机中研磨该 Mg-ZSM-5 起始悬浮液至粒度 D_{90} 为 10 μm 。在研磨过程中,温度不超过 30°C。在研磨之后,作为粘合剂加入 Ludox AS-40。粘合剂的固体含量基于最终悬浮液的总固体含量总共为 12 重量%。

[0131] 为了制备该载体基材,将该悬浮液施用于蜂窝(泡孔密度为 400 cpsi (62 个泡孔/ cm^2) 且壁厚为 6-7 密耳 (152.4-177.8 μm) 的堇青石蜂窝)上。为此,将该悬浮液稀释至固体含量为 28%。将该催化剂在整个高度上浸入该悬浮液中,从而使所有泡孔完全填充。在 10 秒的等待时间之后,将该基材从该悬浮液中抽出,翻转并用压缩空气由入口侧到出口侧除去过量悬浮液。

[0132] 然后将该催化剂在干燥器中借助以 10 秒的相应循环时间交替来自两侧的热空气 (140°C) 干燥总共 45 分钟。然后将该催化剂在流动煅烧器中在 590°C 的最大温度下煅烧,并且在该操作过程中该催化剂在 3 小时内通过三个加热区、一个恒温区和一个冷却区。

[0133] 借助质量平衡计算载体基材的负载量为 0.085 g/ cm^3 。

[0134] 实施例 3:制备涂有 Mg-ZSM-5 的载体(负载量:~150 g/l)

[0135] 重复根据实施例 2 的制备方法,不同的是将该载体基材涂敷两次。为此,首先将悬浮液用蒸馏水稀释至固体含量为 26%,并根据实施例 2 用其涂敷该催化剂,然后将该层热固定。然后将该悬浮液进一步稀释至固体含量为 25%,并用该悬浮液重复根据实施例 2 的涂敷和热固定操作,获得载体基材的负载量为 0.15 g/ cm^3 。

[0136] 实施例 4:制备涂有 Mg-ZSM-5 的载体(负载量:~190 g/l)

[0137] 重复根据实施例 2 的制备方法,不同的是将该载体基材如实施例 3 反复涂敷。为此,首先用蒸馏水将该悬浮液稀释至固体含量为 28%,并根据实施例 2 用其涂敷该催化剂,然后将该层热固定。然后将该悬浮液进一步稀释至固体含量为 25%,并用该悬浮液重复根据实施例 2 的涂敷和热固定操作,获得载体基材的负载量为 0.19 g/ cm^3 。

[0138] 实施例 5:在甲醇制丙烯/丁烯方法(MT3/4 方法)中的对比试验

[0139] 将 2g 根据对比例 1 制备的催化剂与 24g 碳化硅混合并安装在连续电加热管式反应器中,从而使得反应器中的床具有 30cm 的长度和 12mm 的直径。对于使用根据对比例 2 和根据实施例 1-4 制备的催化剂的测试,在每种情况下将两个涂敷蜂窝体安装在反应器中并在管壁用玻璃纤维帘布密封。

[0140] 在该测试反应器的上游产生甲醇蒸气而得到包含 75 体积%甲醇和 25 体积% N_2 的气流,将其借助装有 34ml 氧化铝碎片的预备反应器在 275°C 和 1-2 巴的(绝对)压力下转化成二甲基醚。然后将包含二甲基醚的料流送入管式反应器中并在其中在 450-500°C 的温度、根据样品基于甲醇为 3.6-10 h^{-1} 的 WHSV(=重时空速)和 1-2 巴的(绝对)压力下转化,并在整个运行时间内维持反应参数。在管式反应器的下游通过在线色谱仪分析气态产物混合物。

[0141] 在用于根据对比例 1 和 2 以及根据实施例 1-4 的催化剂的 MT3/4 方法中就选择性实现的结果示于表 1 中,这些再现了在其中甲醇转化率为 95%或更大的运行时间过程中的平均选择性。

[0142] 表 1:循环的平均选择性(甲醇转化率 >95%)

[0143]

	对比 例 1	对比 例 2	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4
负载量[g/l]	—	71	71	82	156	192
使用寿命[h]	33	53	160	99	271	381
WHSV[h ⁻¹]	10	7	10	8.4	4.4	3.6

[0144]

MeOH 负载量/循环[kg _{MeOH} · kg _{沸石} ⁻¹]	330	371	1600	832	1192	1372
选择性[%]						
乙烯	9	8	6	5.3	8.1	10.7
丙烯	24	19	32	44.2	39.4	39.8
丁烯	15	17	27	27.1	29.2	28.2
C ₄ 链烷烃	10	12	4	1.7	2.3	2.2
C ₅₊ (混合物)	16	18	25	15.3	13.4	10.2
芳烃	19	18	5	4.3	5.2	6.0
C ₁ -C ₃ 链烷烃	7	8	2	2.2	2.4	2.8

[0145] 由表 1 中的值可以推断, 惊人的是已经施加于载体基材上的含碱土金属的沸石的特殊使用在 MT3/4 方法中不仅对产物流中的丙烯和丁烯导致非常高的选择性, 而且这些也在惊人地长的时间内维持, 这由可以将甲醇转化率维持高于 95% 的催化剂的出人意料地高的使用寿命可见。

[0146] 由表 1 中对比例 1 和 2 以及实施例 1 的结果可见, 已经发现使用寿命的提高或通过将沸石施用于基材上实现的 MeOH 负载量 / 循环的出人意料地提高可以通过额外使用碱土金属沸石出人意料地提高几倍。然而, 更为惊人的是如下事实: 这导致根据实施例 1 的催化剂同时对 C₃ 和 C₄ 烯烃丙烯和丁烯具有出人意料以及特别还有恒定的选择性。因此, 本发明提供了一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂, 正如已经由根据实施例 5 的 MT3/4 方法中的测试结果所显示的那样, 该催化剂对 C₃ 和 C₄ 烯烃具有出人意料地高的选择性, 并伴随有惊人地长的使用寿命, 尤其是与以挤出物形式存在的催化剂 (见对比例 1) 或已经施加于载体基材上但不包含任何碱土金属的催化剂 (见对比例 2) 相比。

[0147] 由与实施例 1 相比包含粘合剂的来自实施例 2、3 和 4 的催化剂的结果可见, 尽管使用了粘合剂也观察到使用寿命的显著改进。更具体而言, 实施例 3 和 4 中催化剂的显著更高负载量实现了使用寿命的进一步显著提升, 尽管并不十分可能达到在实施例 1 中观察到的甲醇负载量 / 循环。然而, 另一方面, 使用粘合剂导致催化剂通过更好地粘附该层而具有高得多的耐久性。

[0148] 然而, 非常惊人地发现使用粘合剂导致该催化剂对 C₃ 和 C₄ 烯烃的选择性进一步提升。更具体而言, 与实施例 1 相比, 在实施例 2 中观察到对 C₃ 烯烃的选择性显著跳升, 而与对比例中对 C₃ 和 C₄ 烯烃的选择性相比, 实施例 1 已经显示出显著提升。这特别是在没有牺牲下对 C₄ 烯烃的选择性发生, 对应于实施例 1 的结果。在实施例 3 和 4 中负载量各自增加的情况下, 与实施例 1 以及尤其是对比例相比观察到同样非常高的 C₃ 烯烃选择性。然而,

惊人的是 C₄烯烃选择性在实施例 3 和 4 中增加,对实施例 3 观察到最高选择性。

[0149] 因此,本发明还提供了一种用于将氧合物转化成烯烃的催化剂,其通过使用粘合剂不仅提高了该催化剂的耐久性,而且通过在载体基材上使用更高催化剂负载量的可能性提高了其使用寿命。然而,更具体地发现惊人的是粘合剂在本发明催化剂中的特殊使用能够导致 C₄烯烃选择性的显著改进,更具体的是也导致 C₃烯烃选择性的显著改进。因此,本发明提供了一种用于将氧合物转化成烯烃的大为改进催化剂,其尤其具有长使用寿命以及 C₃和 C₄烯烃的同时高选择性。

[0150] 引用的现有技术文献

[0151] -Antia 等, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 第 140-147 页

[0152] -US 4,692,423

[0153] -Ivanova 等, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 第 4368-4374 页

[0154] -Patcas, F. C., Journal of Catalysis 2005, 231, 第 194-200 页

[0155] -WO 98/29519A1

[0156] -WO 94/25151A1

[0157] -Hammon 等, Applied Catalysis 1988, 37, 第 155-174 页

[0158] -Li 等, Catal. Lett. 2009, 129, 第 408-415 页

[0159] -DD 238733A1

[0160] -McIntosh 等, Applied Catalysis 1983, 6, 第 307-314 页

[0161] -US 4,049,573

[0162] -Goryainova 等, Petroleum Chemistry 2011, 第 51 卷, 第 3 期, 第 169-173 页

[0163] -Ciambelli 等“在 Mg 改性 ZSM-5 沸石上甲醇到烯烃的转化中的酸-碱催化”, Successful Design of Catalysts, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988, 第 239-246 页

[0164] -Okado 等, Applied Catalysis 1988, 41, 第 121-135 页