



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104582840 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380041995. X

B01J 29/70(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 26

B01J 29/80(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 37/02(2006. 01)

12174295. 1 2012. 06. 29 EP

C07C 1/20(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/063435 2013. 06. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/001411 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

(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.

B01J 29/40(2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

将氧合物转化成烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及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醚的气流;(2)使在(1)中提供的气流与催化剂接触,该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。

1. 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醚的气流;
 - (2) 使在(1)中提供的气流与催化剂接触,所述催化剂包含:
 - 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。
2. 根据权利要求 1 的方法,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 的方法,其中所述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。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,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 中任一项的方法,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 中任一项的方法,其中所述催化剂以基于所述涂敷载体基材的体积为 $0.005\text{--}1\text{g}/\text{cm}^3$ 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。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中根据(1)的气流包含一种或多种二 ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$) 烷基醚。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中醚类在根据(1)的气流中的含量基于总体积为 30-100 体积%。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中根据(1)的气流可以由一种或多种脂族醇脱水的前体得到。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中根据(1)的气流中的水含量基于总体积为 5-60 体积%。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其中根据(2)的接触在 $200\text{--}700^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
12. 根据权利要求 1-11 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。
13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法,其中该方法为连续方法。
14. 根据权利要求 13 的方法,其中在根据(2)的接触中空速为 $0.5\text{--}50\text{h}^{-1}$ 。
15. 根据权利要求 14 的方法,其中所述催化剂在没有中断地进行连续方法的过程中使用寿命为 15-200h。
16. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,进一步包括:
 - (3) 煅烧所述催化剂以再生;
 - (4) 提供包含一种或多种醚的气流;
 - (5) 使在(4)中提供的气流与所述再生催化剂接触。
17. 根据权利要求 16 的方法,其中在(3)中的煅烧在 $200\text{--}1100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
18. 根据权利要求 16 或 17 的方法,其中在(3)中的煅烧进行 0.25-30h。
19. 根据权利要求 16-18 中任一项的方法,其中步骤(3)-(5)重复 1-1000 次。
20. 根据权利要求 1-19 中任一项的方法,其中所述催化剂通过包括如下步骤的方法得

到：

- (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) 制备包含所述一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石和一种或多种溶剂的混合物；
 - (iii) 均化在 (ii) 中得到的混合物；
 - (iv) 用在 (iii) 中得到的均化混合物涂敷所述载体基材；
 - (v) 任选干燥在 (iv) 中得到的涂敷载体基材；
 - (vi) 任选煅烧在 (iv) 或 (v) 中得到的涂敷载体基材。
21. 根据权利要求 20 的方法, 其中在 (v) 中的干燥在 50-220℃ 的温度下进行。
22. 根据权利要求 20 或 21 的方法, 其中在 (vi) 中的煅烧在 300-850℃ 的温度下进行。
23. 根据权利要求 20-22 中任一项的方法, 其中在 (ii) 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。
24. 根据权利要求 20-23 中任一项的方法, 其中在 (ii) 中制备的混合物的固体浓度为 10-75 重量%。
25. 根据权利要求 20-24 中任一项的方法, 其中在 (iii) 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。
26. 根据权利要求 20-25 中任一项的方法, 其中在 (iv) 中的涂敷通过喷涂和 / 或洗涂进行。
27. 根据权利要求 20-26 中任一项的方法, 其中步骤 (iv) 重复一次或不止一次。

将氧合物转化成烯烃的方法

[0001] 本发明涉及一种使用涂敷载体基材形式的催化剂并使用可以根据本发明得到的用于将醚转化成烯烃的催化剂将醚转化成烯烃的方法。

[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个挑战。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] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 详细描述

[0017] 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。

[0018] 已经发现惊人的的是通过将包含一种或多种醚的气流与一种包含载体基材和施加于该基材上的层的催化剂组合使用, 其中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, 可以提供一种能够使得该催化剂具有显著更长使用寿命的制备烯烃的方法。更具体而言, 还已发现出人意料的是在一种制备烯烃的方法中, 在使用该类涂敷载体基材作为催化剂的情况下当反应物料流包含一种或多种醚时在催化剂的使用过程中可以实现其对失活的抵抗性的出人意料改进。

[0019] 因此, 本发明涉及用于将醚转化成烯烃的方法, 包括:

[0020] (1) 提供包含一种或多种醚的气流;

[0021] (2) 使在 (1) 中提供的气流与催化剂接触,

[0022] 该催化剂包含:

[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。

[0026] 就用于本发明方法中的载体基材而言, 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、整块料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 / 或组合的用于将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,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方法的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醚类转化成烯烃的方法的实施方案,该一个或多个整块料优选呈蜂窝形式。

[0030] 在其中该催化剂包括一个或多个呈蜂窝形式的整块料的该方法的优选实施方案中,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。因此,根据本发明,可以使用例如具有 62-186 个通道 / 平方厘米 (400-1200cpsl = 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 (500-1100cpsl) 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 (600-1050cpsl) 的那些,进一步优选具有 109-155 个通道 / 平方厘米 (700-1000cpsl) 的那些,进一步优选具有 124-147 个通道 / 平方厘米 (800-950cpsl) 的那些,进一步优选具有 132-144 个通道 / 平方厘米 (850-930cpsl) 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—中,使用具有 136-141 个通道 / 平方厘米 (880-910cpsl) 的那些。

[0031] 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该方法所用催化剂的实施方案。

[0032] 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。

[0033] 因此,根据本发明,优选如下用于将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,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。

[0034] 对于该一种或多种存在于该催化剂中的沸石,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,优选使用适合将醚类转化成烯烃的具有 MWW 结构类型的沸石,尤其是 MCM-22 和 / 或 MCM-36。

[0035] 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醚类转化成烯烃的具有 MEL 结构类型的那些沸石,尤其是 [Si-B-O]-MEL。

[0036] 然而,根据本发明,尤其在用于本发明将醚类转化成烯烃的方法的催化剂中使用具有 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 0 007 081 A1 和 EP 0 034 727 A2,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。

[0037] 因此,根据本发明,优选如下用于将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,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。

[0038] 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%全部量的该一种或多种具有 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。

[0039] 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。

[0040] 对于其中将该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石用于本发明将醚类转化成烯烃的方法的催化剂中的形式,原则上没有限制,尤其是对于可以存在于其中的其他元素或化合物。因此,通常对于可以存在于该一种或多种沸石的微孔中的离子和化合物,尤其是对于存在于微孔中的为可能带负电的沸石骨架的抗衡离子没有限制。因此,该一种或多种沸石可以呈其中沸石骨架的可能负电荷由一种或多种不同的阳离子元素和 / 或化合物补偿的形式,这优选至少部分借助一种或多种选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及其中两种或更多种的组合,进一步优选选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及其中两种或更多种的组合的阳离子元素和 / 或化合物实现。在本发明的特别优选实施方案中,该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石任选包含 H^+ 和 / 或 Na^+ , 优选 H^+ 作为可能带负电的沸石骨架的抗衡离子,这意味着该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石更优选以其相应 H 形式用于本发明方法的催化剂中。

[0041] 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 $0.005-1g/cm^3$ 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。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其中存在的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 $0.01-0.5g/cm^3$, 进一步优选 $0.02-0.2g/cm^3$, 进一步优选 $0.04-0.1g/cm^3$, 进一步优选 $0.055-0.08g/cm^3$, 进一步优选 $0.065-0.075g/cm^3$ 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发明的特定和优选定义的涂敷载体基材体积以 $0.07-0.072g/cm^3$ 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。

[0042] 因此,根据本发明,优选如下用于将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中该催化剂基于涂敷载体基材的体积以 $0.005-1g/cm^3$, 优选 $0.01-0.5g/cm^3$, 进一步优选 $0.02-0.2g/cm^3$, 进一步优选 $0.04-0.1g/cm^3$, 进一步优选 $0.055-0.08g/cm^3$, 进一步优选 $0.065-0.075g/cm^3$, 进一步优选 $0.07-0.072g/cm^3$ 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。

[0043] 这相应地适用于存在于根据 (1) 的气流中的该一种或多种醚类,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醚类可以

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醚类选自二(C₁-C₃)烷基醚及其两种或更多种的混合物。进一步优选该一种或多种醚类选自二甲醚、乙醚、乙基甲基醚、二异丙醚、二正丙醚及其两种或更多种的混合物,该一种或多种醚类进一步优选选自二甲醚、乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物。在本发明将醚类转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,根据(1)的气流包含二甲醚作为该一种或多种醚类,并且更优选二甲醚为存在于根据(1)的气流中的醚类。

[0044] 因此,根据本发明,优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中根据(1)的气流包含一种或多种二(C₁-C₃)烷基醚,优选一种或多种选自二甲醚、乙醚、乙基甲基醚、二正丙醚、二异丙醚及其两种或更多种的混合物,进一步优选选自二甲醚、乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物的醚化合物,根据(1)的气流进一步优选包含二甲醚。

[0045] 另一方面,对于在本发明将醚类转化成烯烃的方法中醚类在根据(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可以将至少一种醚类转化成至少一种烯烃。在优选实施方案中,醚类在根据(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,进一步优选醚类在根据(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%。在本发明将醚类转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,醚类在根据(1)的气流中的含量为30-45体积%。

[0046] 因此,根据本发明,优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中醚类在根据(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%。

[0047] 根据本发明,原则上对(1)中的气流的组成没有限制,只要至少一种存在于该气流中的醚类可以在本发明方法中转化成至少一种烯烃。因此,对于(1)中提供的气流的来源也没有限制,只要已经相应地满足至少一种醚类向至少一种烯烃的转化的上述条件。因此,该气流原则上可以由一种或多种醚类和一种或多种额外化合物构成以得到气流。在本发明将醚类化学转化成烯烃的方法的特别优选实施方案中,(1)中提供的气流来自于至少一个预备反应,优选一种或多种醇向一种或多种醚的化学转化,该一种或多种醇优选选自脂族醇。在进一步优选的实施方案中,至少一部分(1)中提供的气流来自于一种或多种脂族C₁-C₆醇及其两种或更多种的混合物的化学转化,进一步优选一种或多种脂族C₁-C₄醇及其两种或更多种的混合物的转化,进一步优选一种或多种选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇及其两种或更多种的混合物,进一步优选选自甲醇、乙醇、正丙醇及其两种或更多种的混合物的脂族醇的化学转化,(1)中提供的气流更优选来自甲醇和/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,优选一种或多种选自二甲醚、乙醚、乙基甲基醚及其两种或更多种的混合物的二(C₁-C₂)烷基醚。例如,(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。

[0048] 在其中(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醚的气流,该气流在(2)中与本发明催化剂接触时能够使至少一种醚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(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,在本发明方法中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。

[0049] 因此,根据本发明优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中根据(1)的气流可以由预备工序,优选由一种或多种脂族醇,优选一种或多种 C_1-C_6 醇,进一步优选一种或多种 C_1-C_4 醇,进一步优选一种或多种选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇及其两种或更多种的混合物的脂族醇的脱水的预备工序,进一步优选甲醇和/或乙醇,优选甲醇的脱水的预备工序得到。

[0050] 对于优选在提供(1)中的气流预备工序中进行的脱水,根据本发明方法的特别优选实施方案,再次对进行这的方式没有限制,只要将至少一种醇,优选至少一种脂族醇化学转化成至少一种醚。在优选实施方案中,脱水至少部分为催化脱水,并且原则上对于该目的的催化剂没有限制,只要它能够在该预备反应的选定条件下将至少一种醇,优选至少一种脂族醇催化转化成至少一种醚,优选同时形成水。在本发明方法的特别优选实施方案中,将非均相催化剂用于作为预备反应的优选脱水,其中该催化剂优选呈固体形式且优选具有酸性位点,这些酸性位点中的至少一些呈路易斯酸性位点形式。因此,在本发明方法的这些特别优选实施方案中,例如将氧化铝用作该预备反应的非均相催化剂,并且在特别优选的实施方案中将 α -氧化铝用作脱水的非均相催化剂。

[0051] 对于在本发明方法的优选实施方案中选择用于脱水的反应条件,原则上就此而言没有限制,只要可以将至少一种醇,优选至少一种脂族醇化学转化成至少一种醚。对于选择用于脱水的温度,因此可以设定适合该目的的任何温度,并且在根据其中使用非均相催化剂的特定或优选实施方案脱水的情况下,该预备反应的温度优选为 $100-600^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $150-500^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $200-400^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $230-350^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $250-300^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $270-280^{\circ}\text{C}$ 。

[0052] 对于在本发明方法中在根据(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至少一种醚类在与本发明催化剂接触时在步骤(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醚类外,其中还可以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醚外还包含水,这对于其中根据(1)的气流由脱水的预备工序得到的本发明特定和优选实施方案尤其是真的。

[0053] 对于其中除了该一种或多种醚类外水存在于根据(1)的气流中的那些优选实施方案,原则上对可以存在于其中的水含量没有限制,只要该气流中的至少一种醚在该气流的接触步骤(2)中转化成至少一种烯烃可以用本发明催化剂进行。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%。

[0054] 因此,根据本发明优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中水存在于根据(1)的气流中,优选基于总体积为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%。

[0055] 对于该气流与本发明催化剂在本发明将醚类转化成烯烃的方法的步骤(2)中接触的方式,原则上没有限制,只要可以实施至少一种醚类到至少一种烯烃的转化。例如,这适用于接触(2)进行的温度。因此,例如在本发明方法的步骤(2)中接触可以在200-700℃的温度下进行,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℃。在本发明的特别优选实施方案中,根据本发明方法的(2)的接触在450-500℃的温度下进行。

[0056] 因此,根据本发明优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,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。

[0057] 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,只要这允许通过使该气流与该催化剂接触而将至少一种醚转化成至少一种烯烃。因此,例如在步骤(2)中的接触中的压力可以为0.1-10巴,其中本申请的压力表示绝对压力,从而使得在该接触中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。在本发明将醚类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。

[0058] 因此,根据本发明,优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,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。

[0059] 此外,对本发明将醚类转化成烯烃的方法的进行方式没有特殊限制,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。然而,根据本发明优选作为连续方法进行本发明转化醚类的方法。因此,根据本发明优选其中该方法为连续方法的将醚类转化成烯烃的方法的实施方案。

[0060] 对于连续方法的这些优选实施方案,对选定的空速没有限制,只要可以进行醚类到烯烃的转化。因此,例如可以将步骤(2)中的接触中的空速选择为0.5-50h⁻¹,优选将空速(WHSV = 重时空速作为以kg/h计的氧化物反应物料流与以kg计的反应器中沸石量的比例计算)选择为1-30h⁻¹,进一步优选3-25h⁻¹,进一步优选5-20h⁻¹,进一步优选7-15h⁻¹,进一步优选8-12h⁻¹。在本发明转化醚类的方法的特别优选实施方案中,将该气流在步骤(2)中接触的空速选择为9-11h⁻¹。

[0061] 因此,根据本发明优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中在根据(2)的接触过程中空速为0.5-50h⁻¹,优选1-30h⁻¹,进一步优选3-25h⁻¹,进一步优选5-20h⁻¹,进一步优选7-15h⁻¹,进一步优选8-12h⁻¹,进一步优选9-11h⁻¹。

[0062] 如上所述且如本申请实施例中所示,可以在如本申请所述的转化醚类的方法中使用本发明催化剂获得特别长的使用寿命,尤其是对本发明方法的特定和优选实施方案而言。因此已经发现惊人的的是使用本发明催化剂可以在必须中断该方法以再生催化剂之前显

著提高该催化剂的使用寿命,至少对于与使用现有技术的催化剂相比使用该催化剂批料而言。因此,根据本发明特别优选为了在特定或优选空速下进行本发明将醚类转化成烯烃的方法而选择长使用寿命,如本申请中所述。

[0063] 因此,优选使用寿命为 15-200h,进一步优选 20-150h,进一步优选 25-100h,进一步优选 30-80h,进一步优选 35-70h,进一步优选 40-65h,进一步优选 45-60h,进一步优选 50-55h。更具体而言,基于本发明方法在其下进行的特定和优选空速,例如因此优选在 $0.5-50\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 15-200h。进一步优选在 $1-30\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 20-150h,进一步优选在 $1-30\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 25-100h,进一步优选在 $3-25\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 30-80h,进一步优选在 $5-20\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 35-70h,进一步优选在 $7-15\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 40-65h,进一步优选在 $8-12\text{h}^{-1}$ 的空速下使用寿命为 45-60h。在本发明方法的特别优选实施方案中,该连续方法在其间不加中断地进行的催化剂的使用寿命在 $9-11\text{h}^{-1}$ 的空速下选择为 50-55h。根据本发明,对于选定的使用寿命以及尤其是与特定空速组合选定的使用寿命的特定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醚类的最低转化率,低于该值的持续转化导致随后进行催化剂再生。根据本发明,对于选定的最低转化率没有特殊限制,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醚类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,将存在于本发明方法的根据 (1) 的气流中的该一种或多种醚类的最低转化率选择为 60%,低于该值的持续转化导致进行催化剂再生,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醚类的最低转化率为 70% 更大,进一步优选 80% 更大,进一步优选 85% 更大,进一步优选 90% 更大,进一步优选 95% 更大,进一步优选 97% 更大,进一步优选 98% 更大,进一步优选 99% 或更大。

[0064] 因此,根据本发明进一步优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中在其间没有中断地进行该连续方法的作为催化剂的该涂敷载体基材的使用寿命为 15-200h,优选 20-15h,进一步优选 25-100h,进一步优选 30-80h,进一步优选 35-70h,进一步优选 40-65h,进一步优选 45-60h,仍进一步优选 50-55h。

[0065] 根据本发明,原则上可以再生该催化剂以再用于本发明方法中。对于该催化剂的再生没有限制,只要这导致再生至其在将氧化物转化成烯烃中的初始活性至少部分再形成。在本发明方法的特别优选实施方案中,该催化剂通过热处理,尤其通过煅烧而再生并再用于该方法中。

[0066] 因此,根据本发明优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案,其中该方法包括如下其他步骤:

[0067] (3) 煅烧该催化剂以再生;

[0068] (4) 提供包含一种或多种醚的气流;

[0069] (5) 使在 (4) 中提供的气流与再生催化剂接触。

[0070] 对于该催化剂在 (3) 中的煅烧,原则上对煅烧的持续时间或温度没有限制,只要它有助于在将氧化物转化成烯烃中的初始活性至少部分再形成。例如,煅烧可以在 $200-1100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行,优选温度为 $250-900^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $300-800^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $350-700^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $400-600^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $450-550^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $475-525^{\circ}\text{C}$ 。对于煅烧的持续时间,这例如可以进行 0.25-30h,煅烧的持续时间优选为 0.5-20h,进一步优选

1-15h, 进一步优选 1.5-12h, 进一步优选 2-10h, 进一步优选 3-8h, 进一步优选 3.5-7h, 进一步优选 4-6h, 进一步优选 4.5-5.5h。

[0071] 在 (3) 中煅烧以再生该催化剂原则上可以在任何合适的气氛中进行, 只要可以实现初始活性的至少部分再形成。因此, 该煅烧例如可以在氧气或含氧气氛如空气中或在氧气和惰性气体如氮气和 / 或一种或多种稀有气体的混合物中进行。在优选实施方案中, 在 (3) 中的煅烧在空气中或在氧气和惰性气体中进行, 更优选在 (3) 中的煅烧在空气气氛中进行。

[0072] 原则上可以通过优选实施方案再生该催化剂, 借此在该方法中的任何合适时间将它再生 (3), 只要这导致当所用催化剂要用于氧合物到烯烃的转化中时, 更具体的是当它仍为新鲜或新再生时的初始活性至少部分再形成。因此, 在 (3) 中煅烧以再生该催化剂例如可以在甲醇转化率在将氧合 4 转化成烯烃的方法中降至 70% 以下时进行, 优选当该反应中的甲醇转化率降至 70%, 进一步优选 75%, 进一步优选 80%, 进一步优选 85%, 进一步优选 90%, 进一步优选 95%, 进一步优选 97% 时进行该再生。

[0073] 对于在 (3) 中的煅烧之后在 (4) 中提供包含一种或多种醚类的气流并使该气流在 (5) 中与再生催化剂接触的步骤, 这些步骤原则上类似于本发明方法的步骤 (1) 和 (2) 进行, 更具体的是根据如本申请中所定义的步骤 (1) 和 (2) 的特定和优选实施方案进行。因此, 步骤 (1) 的所有特定和优选实施方案以相同方式应用于步骤 (4), 并且与此独立地, 步骤 (2) 的所有特定和优选实施方案也以相同方式应用于步骤 (5)。

[0074] 对于其中将该催化剂进行煅烧以再生该催化剂的本发明方法的优选实施方案, 已经以完全惊人的方式发现该再生导致该催化剂的使用寿命进一步改善, 即使在已经用过的催化剂情况下预期到相反效果。在这种情况下, 可以通过煅烧明显提高该催化剂对 C_3 和 C_4 烯烃的选择性这一额外效果更为惊人。因此, 该催化剂在 (3) 中的优选煅烧不仅用于其再生, 而且出人意料地导致该催化剂的使用寿命以及对作为氧合物转化产物的 C_3 和 C_4 烯烃的选择性均提高, 尤其是在本发明方法的特殊和优选实施方案中。

[0075] 最后, 本发明方法的优选实施方案的步骤 (3)-(5) 可以根据需要重复, 并且因此它们例如可以重复 1-1000 次。然而, 根据本发明优选步骤 (3)-(5) 重复 5-800 次, 进一步优选 10-700 次, 更优选 15-600 次, 进一步优选 20-500 次, 进一步优选 25-400 次, 进一步优选 30-300 次。

[0076] 本发明方法所用催化剂原则上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。根据本发明, 用于本发明方法中的催化剂优选可以通过本申请对其制备所述方法之一得到, 优选可以通过用于其制备的特定或优选方法之一得到, 并且在本发明的特别优选实施方案中, 它通过本申请中所述方法之一得到, 优选通过用于其制备的特定或优选方法之一得到。

[0077] 因此, 根据本发明进一步优选如下将醚类转化成烯烃的方法的实施方案, 其中该催化剂, 尤其是可以通过本发明方法的特定或优选实施方案之一得到的催化剂可以通过包括如下步骤的方法得到:

[0078] (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;

[0079] (ii) 制备包含该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石和一种或

多种溶剂的混合物；

[0080] (iii) 均化在 (ii) 中得到的混合物；

[0081] (iv) 用在 (iii) 中得到的均化混合物涂敷该载体基材；

[0082] (v) 任选干燥在 (iv) 中得到的涂敷载体基材；

[0083] (vi) 任选煅烧在 (iv) 或 (v) 中得到的涂敷载体基材。

[0084] 对于制备在本发明方法中,尤其是在本申请所述特定和优选实施方案中所用催化剂的方法,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 (i) 中提供该一种或多种沸石之前或在步骤 (ii) 中制备该混合物之后,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 (iv) 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 (i) 中提供该一种或多种沸石之前或在步骤 (ii) 中制备该混合物之后,优选步骤 (ii) 中制备该混合物之后,更优选在均化在 (ii) 中得到的混合物的步骤 (iii) 中进行一个或多个步骤,以使该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石达到的粒度 D_{50} 为 0.01-200 μm 。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,该一种或多种沸石在步骤 (ii) 中所述混合物的制备之后以及优选在均化在 (ii) 中得到的混合物的步骤 (iii) 中以一个或多个步骤达到 0.5-15 μm 的粒度 D_{50} 。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} 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目的方法。然而,根据本发明,该一种或多种沸石优选在 (i) 中提供该一种或多种沸石之前或在步骤 (ii) 中制备该混合物之后,优选步骤 (ii) 中制备该混合物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 (iii) 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} 之一,尤其根据本发明的特定和优选实施方案。

[0085] 因此,根据本发明,优选如下制备该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 (i) 中提供该一种或多种沸石之前或在步骤 (ii) 中制备该混合物之后,优选在步骤 (ii) 中制备该混合物之后,更优选在步骤 (iii) 中均化在 (ii) 中得到的混合物之后使该一种或多种具有 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} 。

[0086] 根据本发明,在制备该催化剂的优选方法中,任选进行根据步骤 (v) 的干燥步骤。对于其中实现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 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。根据本发

明,根据步骤(v)的任选干燥在70-180℃,进一步优选80-150℃,进一步优选90-130℃,进一步优选100-120℃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(v)的干燥在105-115℃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0.1-20小时的干燥步骤之后可以实现适合其他工艺步骤的干燥。在本发明方法的特殊实施方案中,该任选的干燥进行0.3-10小时,进一步优选0.5-5小时,进一步优选0.8-2小时,仍进一步优选0.9-1.5小时的时间。

[0087] 因此,根据本发明优选如下制备该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)中的干燥在50-220℃,优选70-180℃,进一步优选80-150℃,进一步优选90-130℃,进一步优选100-120℃,进一步优选105-115℃的温度下进行。

[0088] 对于本发明的任选煅烧,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(vi)中的任选煅烧的温度,可以选择300-850℃的温度,优选选择400-750℃,进一步优选450-700℃,进一步优选500-650℃,甚至进一步优选530-600℃的温度。在本发明的进一步优选实施方案中,在任选步骤(vi)中的煅烧在540-560℃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(vi)中的任选煅烧优选在空气下进行。最后,对于在任选步骤(vi)中的煅烧步骤的持续时间也没有限制。因此,(vi)中的任选煅烧步骤的煅烧持续时间例如可以为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。

[0089] 因此,根据本发明,优选如下制备该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)中的煅烧在300-850℃,优选400-750℃,进一步优选450-700℃,进一步优选500-650℃,进一步优选530-600℃,进一步优选540-560℃的温度下进行。

[0090] 在制备该催化剂的优选方法的步骤(ii)中,首先将该一种或多种具有MFI、MEL和/或MWW结构类型的沸石与一种或多种溶剂混合。根据本发明,在步骤(ii)中对用于该目的溶剂类型和/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,只要它适合进行步骤(iii)中的均化和步骤(iv)中的涂敷。例如,在步骤(ii)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)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)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。

[0091] 因此,根据本发明优选如下制备该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(ii)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 C_1 - C_6 醇、水、两种或更多种 C_1 - C_6 醇的混合物以及水与一种或多种 C_1 - C_6 醇的混合物,进一步优选 C_1 - C_4 醇、水、两种或更多种 C_1 - C_4 醇的混合物以及水与一种或多种 C_1 - C_4 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。

[0092] 对于在 (ii) 中提供的混合物的固体浓度,根据本发明没有特殊限制,只要该混合物在步骤 (iii) 中的均化和在 (iv) 中得到的均化混合物在 (vi) 中涂敷的使用是可能的。因此,在 (ii) 中提供的混合物的固体浓度例如可以为 10-75 重量%,根据本发明优选该固体浓度为 15-65 重量%,进一步优选 20-60 重量%,进一步优选 25-55 重量%,进一步优选 30-50 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 35-45 重量%。

[0093] 因此,根据本发明优选如下制备该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 (ii) 中制备的混合物的固体浓度为 10-75 重量%,优选 15-65 重量%,进一步优选 20-60 重量%,进一步优选 25-55 重量%,进一步优选 30-50 重量%,进一步优选 35-45 重量%。

[0094] 对于在步骤 (iii) 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 (ii) 中制备的混合物的均相混合物,为此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 (ii) 中制备的混合物优选通过在步骤 (iii) 中搅拌和 / 或振动而均化,在步骤 (iii) 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。

[0095] 因此,根据本发明优选如下制备该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) 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。

[0096] 对于在本发明方法的步骤 (iv) 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 (iv) 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 (iv) 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 (ii) 中制备且在步骤 (iii) 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 (ii) 中制备且在步骤 (iii) 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 (ii) 中制备且在步骤 (iii) 中均化的混合物中的步骤,然后进行除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 (iv) 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 / 或通过合适地施加向心力,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。

[0097] 因此,根据本发明优选如下制备该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) 中的涂敷通过喷涂和 / 或洗涤,优选通过洗涤进行,洗涤优选通过浸涂进行,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。

[0098] 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 (iv) 重复一次或不止一次,步骤 (v) 和 / 或步骤 (vi),优选步骤 (v) 和步骤 (vi) 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 (ii) 和 (iii) 也在步骤 (ii) 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。在本发明方法的特别优选实施方案中,步骤 (iv) 和 (v) 和 / 或 (vi),优选步骤 (iv)-(vi),重复一次或不止一次,以实现在步骤 (ii) 中制备并在步骤 (iii) 中均化的混合物对载体基材的多次涂敷。

[0099] 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。

[0100] 因此,根据本发明优选如下制备该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 (iv) 重复一次或不止一次,优选步骤 (iv) 和 (v),进一步优选步骤 (iv)-(vi),以及各步骤优选重复 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。

[0101] 根据其中该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石可以各自以其 H 形式存在于该催化剂中的本发明特别优选实施方案,这些在制备该催化剂的方法的相应优选实施方案中可以在步骤 (i) 中以 H 形式提供和 / 或在该方法过程中通过合适处理以及尤其是通过离子交换转化成 H 形式。在制备该催化剂的方法—根据该方法在制备过程中将该一种或多种沸石转化成 H 形式—的优选实施方案中,对于其中进行这的方式原则上没有限制,优选通过离子交换进行该一种或多种沸石的转化。该一种或多种沸石因此还可以在该方法中的任何合适时间点转化成 H 形式,这优选在 (ii) 中制备该混合物之后或者在涂敷和任选干燥和 / 或煅烧之后,优选在 (v) 中干燥该涂敷载体基材之后,更优选在 (vi) 中煅烧该涂敷载体基材之后进行,向 H 形式的转化优选对干燥且煅烧的涂敷载体基材进行。

[0102] 对于制备该催化剂的方法—根据该方法在制备过程中将该一种或多种具有 MFI、MEL 和 / 或 MWW 结构类型的沸石转化成 H 形式在一个或多个离子交换步骤中进行—的优选实施方案,再次对其中进行这的方式没有特殊限制,只要沸石骨架的至少一些抗衡离子被 H⁺ 离子交换。在优选实施方案中,为了离子交换,使该一种或多种沸石与质子化挥发性碱的溶液,优选质子化挥发性胺的溶液,更优选铵盐溶液,或酸,优选酸的水溶液,优选无机

酸水溶液接触。对于优选使用的铵盐,通常没有限制,只要可以实现存在于该一种或多种沸石中的至少一些抗衡离子被铵交换。例如,为此可以使用一种或多种选自 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及其两种或更多种的混合物的铵盐。这相应地适用于可以用于离子交换目的的酸,尤其是无机酸,只要可以实现存在于该一种或多种沸石中的至少一些抗衡离子被 H^+ 交换。因此,例如对于离子交换可以使用无机酸 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 的溶液以及还有其中两种或更多种的混合物。对于用于优选离子交换的质子化碱或酸的溶液的浓度,没有特殊限制,只要可以交换该沸石骨架的至少一些抗衡离子并且在使用一种或多种酸的情况下该溶液的 pH 不导致该沸石骨架的任何显著溶解。因此,例如对于离子交换可以使用浓度为 1-50 重量%的盐或酸的溶液,优选使用 5-30 重量%,更优选 10-25 重量%的浓度。这相应地适用于盐或酸溶液与离子交换的该一种或多种沸石的重量比。因此,用于离子交换的该溶液与该一种或多种沸石的重量比例例如可以为 1-20,该重量比优选为 2-10,进一步优选 4-7。

[0103] 该离子交换原则上在这里可以在步骤 (i) 中该一种或多种沸石的提供之前进行,或者在制备该催化剂的优选方法的各步骤中一个或多个之后进行,离子交换优选在步骤 (i) 中的提供之前和 / 或涂敷和任选干燥和 / 或煅烧之后,优选在 (v) 中干燥该涂敷载体基材之后,更优选在 (vi) 中煅烧该涂敷载体基材之后进行。在其中在 (vi) 中的煅烧之后进行与质子化挥发性碱,优选质子化挥发性胺,更优选铵的离子交换步骤的制备本发明方法中所用催化剂的优选实施方案中,进一步优选在离子交换和任选洗涤步骤之后和 / 或在任选干燥步骤之后进行另一煅烧步骤,以从离子交换沸石中完全除去挥发性碱,更优选氨。

实施例

[0104] 对比例 1:制备包含 ZSM-5 的挤出物

[0105] 将 380g $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 的 H-ZSM-5 (来自 Zeochem 的 ZE0-cat PZ2-100H) 与 329g 假勃姆石 (Pural SB; Sasol) 混合,与 10g 在 50ml 水中的甲酸混合并用 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 巴下将该捏合材料推送通过 2.5mm 模头。然后将挤出物在 120°C 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°C 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。

[0106] 实施例 1:制备涂有 ZSM-5 的载体

[0107] 制备固体浓度为 40 重量% $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 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 (900psi, 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°C 下干燥 1 小时,然后在 550°C 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/ cm^3) 的负载量。

[0108] 实施例 2:预先将甲醇转化成二甲醚的甲醇制烯烃方法

[0109] 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。对于使用根据实施例 1 制备的催化剂的测试,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。

[0110] 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℃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℃的温度、基于甲醇为 $7-10\text{h}^{-1}$ 的 WHSV(=重时空速,作为以 kg/h 计的氧合物料流与以 kg 计的反应器中沸石量的比例计算)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。

[0111] 在使用根据实施例 1 的催化剂完成一个循环时,将该催化剂拆下并在马弗炉中于 500℃下在空气气氛中煅烧 5 小时,在此过程中几乎完全焚烧掉焦炭。然后在与来自实施例 1 的新鲜催化剂相同的条件下将再生的催化剂再次用于测试反应器中。

[0112] 在用于根据对比例 1 和根据实施例 1(在该催化剂再生之前和之后)的催化剂的 MTO 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%或更大的催化剂运行时间过程中的平均选择性。

[0113] 表 1:循环的平均选择性(甲醇转化率 >95%)

[0114]

	对比例 1	实施例 1	实施例 1, 再生后
使用寿命[h]	33	53	68
WHSV[h ⁻¹]	10	7	7
MeOH 负载量/循环[kg _{MeOH} · kg _{沸石} ⁻¹]	330	371	476
选择性[%]:			
乙烯	9	8	8
丙烯	24	19	25
丁烯	15	17	20
C ₄ 链烷烃	10	12	9
C ₅₊ (混合物)	16	18	20
芳烃	19	18	13
C ₁ -C ₃ 链烷烃	7	8	5

[0115] 由表 1 中的值可以推断,已经发现惊人的的是已经施加于载体基材上的沸石在具有甲醇预备反应得到二甲醚的 MTO 方法中的特殊使用能够获得惊人地长的使用寿命或该催化剂出人意料地高的甲醇负载量/循环,此时可以维持大于 95%的甲醇转化率。更为惊人的的是通过煅烧再生该催化剂导致使用寿命进一步提高这一事实(见表 1 中的实施例 1,再生后)。此外,再生催化剂的反应结果显示与新鲜催化剂相比后者也具有丁烯选择性的进一步提高,并且还显示出比对比例实现的选择性高的丙烯选择性。因此,本发明提供了一种将醚类转化成烯烃的方法,该方法如使用根据实施例 1 的催化剂的 MTO 方法中的测试结果所示能够获得比以挤出物形式使用催化剂的该方法要长得多的使用寿命(见使用来自对比例 1 的催化剂的结果)。此外,与该对比例相比,在通过煅烧再生该催化剂之后,该方法惊人地实现了更长使用寿命的额外提高,并且也实现了出人意料地更高的 C₃和 C₄选择性。

[0116] 引用的现有技术文献

[0117] -Antia 等, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 第 140-147 页

[0118] -US 4, 692, 423

- [0119] -Ivanova 等, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 第 4368-4374 页
- [0120] -Patcas, F. C. in Journal of Catalysis 2005, 231, 第 194-200 页
- [0121] -W0 98/29519 A1
- [0122] -W0 94/25151 A1
- [0123] -Hammon 等, Applied Catalysis 1988, 37, 第 155-174 页
- [0124] -Li 等, Catal. Lett. 2009, 129, 第 408-415 页
- [0125] -US 4, 049, 573
- [0126] -Goryainova 等, Petroleum Chemistry 2011, 第 51 卷, 第 3 期, 第 169-173 页