



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827577.2

[45] 授权公告日 2007年6月20日

[11] 授权公告号 CN 1321953C

[22] 申请日 2002.12.12 [21] 申请号 02827577.2

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 7 [33] US [31] 60/345,402

[32] 2002. 6. 13 [33] US [31] 10/170,939

[86] 国际申请 PCT/US2002/039644 2002. 12. 12

[87] 国际公布 WO2003/059850 英 2003. 7. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 27

[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 徐 腾 P·N·奇斯霍姆

S·N·瓦格恩 S·C·方

K·H·库彻勒 J·R·拉特纳

K·R·克莱姆 P·J·马赫

D·C·德拉梅尔

[56] 参考文献

CN1029840C 1995. 9. 27

US6023005A 2000. 4. 8

审查员 周 元

[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

代理人 邓 毅

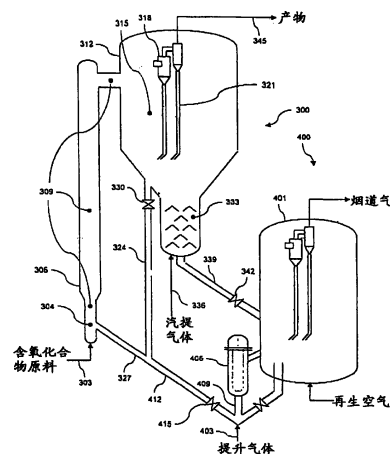
权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图 3 页

[54] 发明名称

减低含氧化合物至烯烃转化方法的再生器内的
温差的方法

[57] 摘要

本发明提供了由含氧化合物原料制备烯烃产物的方法，包括：a) 让原料在反应区中与包括 i) 具有规定开孔尺寸的分子筛和 ii) CO 氧化金属的催化剂在有效将原料转化为包括 C₂ - C₃ 烯烃的烯烃产物物流和在催化剂上形成含碳沉积物以提供含碳催化剂的条件下接触；b) 让该含碳催化剂的至少一部分与包括氧的再生介质在包括具有密流体相和稀流体相的流化床再生器的再生区中在有效获得再生催化剂部分的条件下接触，其中在稀相的温度和密相的温度之间的差不高于 100℃；c) 将所述再生催化剂部分引入到所述反应区；和 d) 重复步骤 a) - c)。



1、由含氧化合物原料制备烯烃产物的方法，包括：

a) 让原料在反应区中与包括 i) 具有小于 5Å 开孔尺寸的分子筛和 ii) CO 氧化金属的催化剂在 200℃到 1000℃的温度和 0.1kPa 到 100MPa 的压力下接触，从而将原料转化为包括 C₂ - C₃ 烯烃的烯烃产物料流和在催化剂上形成含碳沉积物以提供含碳催化剂；

b) 让该含碳催化剂的至少一部分与包括氧的再生介质在包括具有密流体相和稀流体相的流化床再生器的再生区中在 250℃到 750℃的温度下接触，从而获得再生催化剂部分；

c) 将所述再生催化剂部分引入到所述反应区；和

d) 重复步骤 a)-c)；

其中所述 CO 氧化金属以基于催化剂重量的 0.01-100ppm 的量存在，和在步骤 b) 中在再生器的密相和稀相之间的温度的差不高于 100℃。

2、权利要求 1 的方法，其中反应器中的催化剂上的焦炭水平为 2-30wt%。

3、权利要求 2 的方法，其中反应器是高速流化床反应器，且一部分离开反应器的含碳催化剂返回到反应器入口。

4、权利要求 1 的方法，其中再生催化剂部分具有少于 5.0wt% 的含碳沉积物。

5、权利要求 1 的方法，其中再生催化剂部分具有少于 3wt% 的含碳沉积物。

6、权利要求 1 的方法，其中再生催化剂部分具有少于 1wt% 的含碳沉积物。

7、权利要求 1 的方法，其中所述含碳催化剂具有不少于 5wt% 的含碳沉积物。

8、权利要求 1 的方法，其中所述含碳催化剂具有不少于 3wt% 的含碳沉积物。

9、权利要求 1 的方法，其中所述含碳催化剂具有不少于 1wt% 的含碳沉积物。

10、权利要求 1 的方法，其中所述 CO 氧化金属是选自 VB 族，VIB 族，VIIB 族和 VIII 族金属中的元素。

11、权利要求 10 的方法，其中所述 VB 族金属是 V；所述 VIB 族金属选自 Cr，Mo 和 W；所述 VIIB 族金属是 Mn；以及所述 VIII 族金属选自 Ni，Ru，Rh，Pd，Os，Ir 和 Pt。

12、权利要求 1 的方法，其中所述 CO 氧化金属是 Pt。

13、权利要求 1 的方法，其中所述 CO 氧化金属以外尺寸大于所述分子筛的开孔直径的形式添加。

14、权利要求 1 的方法，其中所述 CO 氧化金属以乙酰丙酮铂的形式添加。

15、权利要求 1 的方法，其中该分子筛催化剂具有选自下列组中的至少一种分子筛骨架类型：AEI，AFT，APC，ATN，ATT，ATV，AWW，BIK，CAS，CHA，CHI，DAC，DDR，EDI，ERI，GOO，KFI，LEV，LOV，LTA，MON，PAU，PHI，RHO，ROG 和 THO。

16、权利要求 1 的方法，其中该分子筛催化剂具有选自毛沸石和菱沸石，SAPO-34，SAPO-17 和 SAPO-18 中的至少一种分子筛。

17、权利要求 1 的方法，其中对乙烯和丙烯的选择性与在没有所述 CO 氧化金属存在下进行的对比方法相比相差不超过 $\pm 5\%$ 。

18、权利要求 1 的方法，其中与在没有所述 CO 氧化金属的情况下进行的相同方法相比，对乙烯和丙烯的选择性 % 没有降低。

19、权利要求 1 的方法，其中将所述 CO 氧化金属与所述催化剂分开加入。

20、权利要求 1 的方法，其中通过所述再生区将所述 CO 氧化金属加入。

21、权利要求 1 的方法，其中通过所述反应区将所述 CO 氧化金属加入。

22、权利要求 1 的方法，其中通过离子交换将所述 CO 氧化金属

加入到催化剂中。

23、权利要求 1 的方法，其中在所述再生器的密流体相内保持 500 - 750℃ 的温度。

24、权利要求 12 的方法，其中加到该体系中的所述 CO 氧化金属的分散度是 0.01 - 0.7 的 H:Pt。

减低含氧化合物至烯烃转化方法的再生器内的温差的方法

本发明的领域

本发明涉及用于减低含氧化合物至烯烃转化方法的再生器内的温差的方法。

本发明的背景

轻烯烃，在本文被定义为乙烯，丙烯，丁烯和它们的混合物，用作生产许多重要化学品和聚合物的原料。一般，轻烯烃通过裂化石油原料来生产。由于竞争性石油原料的限制供应，由石油原料生产低成本轻烯烃的机会受到限制。为了开发以替代原料为基础的轻烯烃生产技术而付出的努力已经增加。

生产轻烯烃的一类重要替代原料是含氧化合物，例如醇，尤其甲醇和乙醇，二甲醚，甲基乙基醚，二乙醚，碳酸二甲酯，和甲酸甲酯。这些含氧化合物中的许多可以通过发酵来生产，或由来源于天然气的合成气，石油液体，含碳材料，包括煤，再循环塑料，城市废物或任何有机材料来生产。因为来源广泛，醇，醇衍生物，和其它含氧化合物有希望成为轻烯烃生产的经济的非石油来源。

用于促进含氧化合物转化为烯烃的催化剂是分子筛催化剂。因为乙烯和丙烯是这种反应最想要的产物，所以研究集中在什么催化剂对乙烯和/或丙烯的选择性最高以及增加催化剂寿命和增加催化剂对乙烯和/或丙烯的选择性的方法上。

含氧化合物-烯烃转化在用于催化该转化过程的分子筛催化剂上产生和沉积了含碳材料(焦炭)。这些含碳沉积物的过度蓄积将影响催化剂促进反应的能力。为了避免不希望有的焦炭在分子筛催化剂上的积累，含氧化合物-烯烃转化方法引入了包括催化剂再生的第二步骤。在再生过程中，通过用氧燃烧从催化剂上除去焦炭，这样恢复了催化

剂的催化活性。该再生催化剂然后可以再用于催化含氧化合物至烯烃的转化。

一般，含氧化合物-烯烃转化和再生在两个独立容器内进行。焦结催化剂从用于转化的反应容器中连续排放到再生容器中，以及从该再生容器连续排出再生催化剂和返回到反应容器内用于转化。

U.S.专利 Nos.6,023,005 和 6,166,282 公开了通过含氧化合物在利用催化剂再生的流化床反应方法中的催化转化来生产乙烯和丙烯的方法，二者在这里引入供参考。

欧洲专利申请 EP 1142639A 公开了将溶解于非水溶剂中的氢化组分的活性源加入到微孔体积减少很少或没有减少的非沸石分子筛催化颗粒，以提供加氢裂化，催化脱蜡和为了获得改进润滑油的蜡状原料的异构化的改进催化性能的方法。该氢化组分能够加入到双(β -二酮根)金属(II)配合物形式的催化剂中。

U.S.专利 No.4,350,614(Schwartz)教导了在流化催化裂化(FCC)方法中引入铂族金属改性催化剂与增加氧至再生区的输入的结合应用，从而燃烧密相而非稀相中的一氧化碳，从而降低在两种相之间的温差，显著地降低了稀相的温度，同时仅适度增加密相的温度。

U.S. 专利 No.4,072,600(Schwartz) 和 U.S. 专利 No.4,151,121(Gladrow 等人)提供了涉及铂族金属在 FCC 单元中的 CO 氧化中的用途的其它公开。用于在 FCC 中的一氧化碳燃烧的含铂族金属的催化剂能够在水的存在下使用，并且具有高活性，使得能够使用氧化铝载体。

在甲醇-烯烃(MTO)转化方法的再生器中，在没有 CO 助燃剂金属的情况下，含碳沉积物至 CO 的氧化比 CO 至 CO₂ 的转化要快。由于其速度较慢，所以 CO 至 CO₂ 的转化不总是在流化床再生器的下部密相内完成。当该反应在上部稀相区发生时，结果是温度升高，很容易超过 100℃。该现象常常被称为“后烧”。在再生器的上部稀相中的后烧能够导致过高温度的，引起再生器容器或在容器内含有的其它组件的毁坏或潜在性损害。

许多金属已知会促进 CO 氧化为 CO₂。实例是在汽车的催化转化器中使用的 Pt 或 Pd。然而，这些相同的金属已知会催化与轻烯烃和氢的反应，如氢化或加氢裂化反应。这些反应在含氧化合物至烯烃转化方法中是不希望有的，因为它们将引起这些轻烯烃的收率的降低。

因而，有用的是，提供通过在再生器的密相内使用 CO 氧化金属来将含碳沉积物完全转化为 CO₂ 而避免或减少再生器内的后烧，没有显著降低在含氧化合物至烯烃转化反应器中的对主要烯烃的选择性的由含氧化合物制备烯烃的方法。

本发明的概述

本发明通过提供将包括含氧化合物的原料转化为包括轻烯烃的产物的方法而解决了本领域中的当前需求。本发明的方法在反应器装置中进行。如本文所使用的术语“反应器装置”是指包括其中发生含氧化合物至烯烃转化反应的至少一个场所的装置。本文另外使用的术语“反应区”是指在反应器装置中发生含氧化合物至烯烃转化反应的区段，与术语“反应器”同义。理想地，反应器装置包括反应区，进口区和分离区。“进口区”是在反应器装置中引入原料和催化剂的区段。“反应区”是在反应器装置中进料与催化剂在有效将进料的含氧化合物部分转化为轻烯烃产物的条件下接触的区段。“分离区”是在反应器装置中催化剂和反应器内的任何其它固体与产物分离的区段。典型地，反应区位于进口区和分离区之间。

本发明涉及由含氧化合物原料制备烯烃产物的方法，包括：

a) 让原料在反应区中与包括 i) 具有规定开孔尺寸的分子筛和 ii) CO 氧化金属的催化剂在有效将原料转化为包括 C₂ - C₃ 烯烃的烯烃产物料流和在催化剂上形成含碳沉积物以提供含碳催化剂的条件下接触；

b) 让该含碳催化剂的至少一部分与包括氧的再生介质在包括具有密流体相和稀流体相的流化床再生器的再生区中在有效获得再生催化剂部分的条件下接触，其中在稀相的温度和密相的温度之间的差不

高于 100°C;

- c) 将所述再生催化剂部分引入到所述反应区; 和
- d) 重复步骤 a)-c)。

在一个实施方案中, 所述温度差不高于 50°C, 不高于 20°C, 或甚至不高于 10°C。

在另一个实施方案中, 再生催化剂部分具有少于 5.0wt% 的含碳沉积物, 少于 3wt% 的含碳沉积物, 或甚至少于 1wt% 的含碳沉积物。

在又一个实施方案中, 含碳催化剂具有不少于 5wt% 的含碳沉积物, 不少于 3wt% 的含碳沉积物, 或甚至不少于 1wt% 的含碳沉积物。

在再一个实施方案中, CO 氧化金属包括选自 VB 族, VIB 族, VIIB 族, 和 VIII 族金属中的元素。

在另一个实施方案中, VB 族金属是 V (钒), 所述 VIB 族金属选自 Cr, Mo 和 W, 所述 VIIB 族金属是 Mn, 和所述 VIII 族金属选自 Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 和 Pt。

在又一个实施方案中, CO 氧化金属包括 Pt。

在另一个实施方案中, CO 氧化金属以外尺寸大于分子筛的开孔直径的形式添加。

在再一个实施方案中, CO 氧化金属以乙酰丙酮铂的形式添加。

在还一个实施方案中, 该分子筛催化剂具有小于 5.0Å 的孔径, 例如分子筛催化剂包括选自下列组中的至少一种分子筛骨架类型: AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG 和 THO。其它适合的分子筛包括选自 ZSM-5, ZSM-4, 毛沸石和菱沸石, SAPO-34, SAPO-17, SAPO-18, MeAPSO 和它们的取代组中的那些。

在一个实施方案中, 分子筛催化剂具有 5-10Å 的孔径, 例如, 分子筛催化剂包括选自 MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, AFO, AEL, TON 和它们的取代组中的至少一种分子筛骨架类型。

在本发明的方法的另一个实施方案中，对乙烯和丙烯的选择性与在没有所述 CO 氧化金属存在下进行的对比方法相比相差不超过 $\pm 5\%$ 。

在本发明的方法的又一个实施方案中，与在没有所述 CO 氧化金属的情况下进行的相同方法相比，对乙烯和丙烯的选择性%没有降低。

在又一个实施方案中，CO 氧化金属以不超过基于总催化剂重量的 5% 的量，例如不超过基于总催化剂重量的 1% 的量存在，也就是说，以不超过基于总催化剂重量的 5000ppm 的量，不超过基于总催化剂重量的 500ppm 的量，或甚至不超过基于总催化剂重量的 100ppm 的量存在。

在又一个实施方案中，CO 氧化金属是铂和以基于总催化剂重量的 0.1-10000ppm 的量存在，例如 CO 氧化金属是铂和以基于总催化剂重量的 1 - 5000ppm 的量存在。

在再一个实施方案中，CO 氧化金属是钒和以 5000 - 100000ppm 催化剂重量的量，例如基于总催化剂重量的 10000 - 50000ppm 的量存在。

在本发明的方法的一个实施方案中，将 CO 氧化金属与所述催化剂分开加入到该方法中。

在另一个实施方案中，通过再生区将 CO 氧化金属加入到该方法中。

在又一个实施方案中，通过反应区将 CO 氧化金属加入到该方法中。

在再一个实施方案中，通过离子交换将 CO 氧化金属加入到催化剂中。

在另一个实施方案中，在再生器的密流体相内保持 500 - 750℃ 的温度。

在还一个实施方案中，CO 氧化金属的分散水平是“低到适中”，对于 Pt 定义为 0.1 - 0.7 的 H:Pt 比率。

附图简述

图 1 示出了包括具有催化剂再循环的高流速流化床，和用于本发明的含氧化合物至烯烃转化方法的再生器的反应器装置。

图 2 示出了在没有含 CO 氧化金属的催化剂的存在下，在含氧化合物至烯烃反应器装置的再生器头和再生器床测定的随时间变化的温度分布图。

图 3 示出了在含 CO 氧化金属的催化剂的存在下，在含氧化合物至烯烃反应器装置的再生器头和再生器床测定的反应器的随时间变化的温度分布图。

本发明的详细描述

分子筛和催化剂

分子筛具有各种化学和物理骨架特征。分子筛已被 the Structure Commission of the International Zeolite Association 按照 the IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature 的原则进行了充分分类。骨架类型描述了构成该骨架，并且为这些材料提供特定性能的四面体配位原子的连接和拓扑结构。骨架类型沸石和已经确定结构的沸石类分子筛被给予三个字母代码，并且描述在 the Atlas of Zeolite Framework Types, 第 5 版, Elsevier, 伦敦, 英国(2001)中，它们在本文中全面引入供参考。

这些分子筛的非限制性实例是小孔分子筛，AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO, 和它们的取代形式；中孔分子筛，AFO, AEL, EUO, HEU, FER, MEL, MFI, MTW, MTT, TON 和它们的取代形式；以及大孔分子筛，EMT, FAU, 和它们的取代形式。其它分子筛包括 ANA, BEA, CFI, CLO, DON, GIS, LTL, MER, MOR, MWW 和 SOD。优选分子筛，尤其用于将含有含氧化合物的原料转化为烯烃的分子筛的非限制性例子包括 AEL, AFY, BEA, CHA, EDI,

FAU, FER, GIS, LTA, LTL, MER, MFI, MOR, MTT, MWW, TAM 和 TON。在一个优选的实施方案中,本发明的分子筛具有 AEI 拓扑结构或 CHA 拓扑结构,或它们的结合,最优选 CHA 拓扑结构。

分子筛材料具有共角 TO_4 四面体的三维,四面连接骨架结构,其中 T 是任何四面体配位阳离子。这些分子筛一般按照规定孔的环的尺寸来描述,其中该尺寸以环中的 T 原子数为基准。其它骨架类型特性包括形成笼形的环的排列,当存在时,通道的尺寸以及在笼形之间的空间。参看 van Bekkum 等人, *Introduction to Zeolite Science and Practice, Second Completely Revised and Expanded Edition*, 第 137 卷, 1-67 页, Elsevier Science, B.V., 阿姆斯特丹, 荷兰(2001)。

小、中和大孔分子筛具有 4 环到 12 环或更多环骨架类型,在一个优选的实施方案中,沸石分子筛具有 8、10 或 12 环结构或甚至更大环结构和平均孔径为大约 3\AA 到 15\AA 。在最优选的实施方案中,本发明的分子筛,优选硅铝磷酸盐分子筛具有 8 环和平均孔径小于大约 5\AA , 优选 3\AA 到大约 5\AA , 更优选 3\AA 到大约 4.5\AA , 最优选 3.5\AA 到大约 4.2\AA 。

分子筛,尤其沸石和沸石类分子筛优选具有一个,优选两个或多个共角 $[TO_4]$ 四面体单元,更优选两个或多个 $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, 和/或 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元,最优选 $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, 和/或 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元的分子骨架。这些硅、铝和磷型分子筛和含金属的硅、铝和磷型分子筛已经详细描述在许多出版物中,例如包括 U.S. 专利 No.4,567,029 (MeAPO, 其中 Me 是 Mg, Mn, Zn 或 Co), U.S. 专利 No.4,440,871(SAPO), 欧洲专利申请 EP-A-0 159 624 (ELAPSO, 其中 El 是 As, Be, B, Cr, Co, Ga, Ge, Fe, Li, Mg, Mn, Ti 或 Zn), U.S. 专利 No.4,554,143(FeAPO), U.S. 专利 No.4,822,478, 4,683,217, 4,744,885(FeAPSO), EP-A-0 158 975 和 U.S. 专利 No.4,935,216(ZnAPSO), EP-A-0 161 489(CoAPSO), EP-A-0 158 976 (ELAPO, 其中 EL 是 Co, Fe, Mg, Mn, Ti 或 Zn), U.S. 专利 No.4,310,440(AlPO_4), EP-A-0 158 350(SENAPSO), U.S. 专利 No.4,973,460(LiAPSO), U.S. 专利 No.4,789,535(LiAPO), U.S. 专利 No.4,992,250(GeAPSO), U.S. 专利 No.4,888,167(GeAPO), U.S. 专利

No.5,057,295(BAPSO), U.S.专利 No.4,738,837(CrAPSO), U.S.专利 No.4,759,919 和 4,851,106(CrAPO), U.S.专利 No.4,758,419, 4,882,038, 5,434,326 和 5,478,787(MgAPSO), U.S.专利 No.4,554,143(FeAPO), U.S.专利 No.4,894,213(AsAPSO), U.S.专利 No.4,913,888(AsAPO), U.S.专利 Nos.4,686,092, 4,846,956 和 4,793,833(MnAPSO), U.S.专利 Nos.5,345,011 和 6,156,931(MnAPO), U.S.专利 No.4,737,353(BeAPSO), U.S.专利 No.4,940,570(BeAPO), U.S.专利 Nos.4,801,309, 4,684,617 和 4,880,520(TiAPSO), U.S.专利 Nos.4,500,651, 4,551,236 和 4,605,492(TiAPO), U.S.专利 No.4,824,554, 4,744,970(CoAPSO), U.S.专利 No.4,735,806 (GaAPSO), EP-A-0 293 937(QAPSO, 其中 Q 是氧化物骨架单元 $[QO_2]$), 以及 U.S.专利 No.4,567,029, 4,686,093, 4,781,814, 4,793,984, 4,801,364, 4,853,197, 4,917,876, 4,952,384, 4,956,164, 4,956,165, 4,973,785, 5,241,093, 5,493,066 和 5,675,050 中, 所有这些专利在本文全面引入供参考。

其它分子筛包括在 EP-0 888 187B1(微孔结晶金属磷酸盐, SAPO₄ (UIO-6)), U.S.专利 No.6,004,898 (分子筛和碱土金属), 2000年2月24日提出的 U.S.专利申请序号 09/511,943(联合烃助催化剂), 2001年9月7日公开的 PCT WO 01/64340(含钪分子筛), 以及 R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, 纽约 (1992) 中所述的那些分子筛, 所有这些文献在本文全面引入供参考。

最优选的含硅, 铝和/或磷的分子筛, 以及含铝, 磷和任选的硅的分子筛包括铝磷酸盐 (ALPO) 分子筛, 硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛和取代, 优选金属取代的 ALPO 和 SAPO 分子筛。最优选的分子筛是 SAPO 分子筛, 和金属取代的 SAPO 分子筛。在一个实施方案中, 该金属是元素周期表的 IA 族碱金属, 元素周期表的 IIA 族的碱土金属, IIIB 族的稀土金属, 包括镧系金属: 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铕, 钆, 铽, 镱, 镱, 铟和镳; 和元素周期表的钪或钇, 元素周期表的 IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB 和 IB 族的过渡金属, 或这些金属物质的任意混合物。在一个优选的实施方案中, 该金属选自 Co, Cr,

Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn 和 Zr, 以及它们的混合物。在另一个优选的实施方案中, 上述这些金属原子通过四面体单元, 如 $[\text{MeO}_2]$ 被插入到分子筛的骨架中, 并且根据金属取代物的化合价而携带净电荷。例如, 在一个实施方案中, 当金属取代物具有+2, +3, +4, +5 或+6 的价态时, 该四面体单元的净电荷是-2 到+2。

在一个实施方案中, 如在上述许多 U.S.专利中所述的分子筛按无水基准用以下经验式来表示:



其中 R 表示至少一种模板剂, 优选有机模板剂; m 是 R 的摩尔数/摩尔 $(M_xAl_yP_z)O_2$ 和 m 具有 0 - 1, 优选 0 - 0.5 和最优选 0 - 0.3 的值; x, y 和 z 表示作为四面体氧化物的 Al, P 和 M 的摩尔分数, 其中 M 是选自元素周期表的 IA, IIA, IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB 族和镧系元素之一中的金属。优选地, M 选自 Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn 和 Zr 中的一种。在一个实施方案中, m 大于或等于 0.2, 以及 x, y 和 z 大于或等于 0.01。

在另一个实施方案中, m 大于 0.1 到大约 1, x 大于 0 到大约 0.25, y 是 0.4 - 0.5, 和 z 是 0.25 - 0.5, 更优选 m 是 0.15 - 0.7, x 是 0.01 - 0.2, y 是 0.4 - 0.5, 和 z 是 0.3 - 0.5。

本发明的 SAPO 和 ALPO 分子筛的非限制性例子包括 SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44 (U.S.专利 No.6,162,415), SAPO-47, SAPO-56, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, ALPO-46, 以及它们的含金属的分子筛的一种或混合物。更优选的沸石类分子筛包括 SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-56, ALPO-18 和 ALPO-34 中的一种或混合物, 还更优选 SAPO-18, SAPO-34, ALPO-34 和 ALPO-18, 以及它们的含金属的分子筛中的一种或混合物, 最优选 SAPO-34 和 ALPO-18, 以及它们的含金属的分子筛中的一种或混合物。

在一个实施方案中，分子筛是在一种分子筛组合物内具有两种或多种不同晶体结构相的共生材料。尤其，共生分子筛描述在2001年8月7日提出的U.S.专利申请序号09/924,016和1998年4月16日公开的PCT WO 98/15496中，二者在这里全面引入供参考。在另一个实施方案中，分子筛包括至少一种AEI和CHA骨架类型的共生相。例如，SAPO-18，ALPO-18和RUW-18具有AEI骨架类型，而SAPO-34具有CHA骨架类型。

分子筛合成

分子筛的合成描述在上述许多参考文献中。一般，分子筛通过铝源、磷源、硅源的一种或多种，模板剂和含金属的化合物的水热结晶法来合成。一般，将硅源、铝源和磷源，任选与一种或多种模板剂和/或一种或多种含金属的化合物的混合物投入到任选用惰性塑料如聚四氟乙烯衬里的密封压力容器内，在结晶压力和温度下加热，直到形成晶体材料为止，然后通过过滤，离心和/或离心来回收。

在一个优选的实施方案中，分子筛通过形成硅源，铝源，磷源，有机模板剂，优选含氮有机模板剂，和一种或多种聚合物碱的反应产物来合成。该尤其优选的实施方案导致了硅铝磷酸盐晶体材料的合成，然后通过过滤、离心和/或离心来分离。

硅源的非限制性实例包括硅酸盐，热解法二氧化硅，例如购自Degussa Inc., 纽约的Aerosil-200, 和CAB-O-SIL M-5, 硅化合物如原硅酸四烷基酯，例如原硅酸四甲酯(TMOS)和原硅酸四乙酯(TEOS), 胶体二氧化硅或它们的含水悬浮液，例如购自E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware的Ludox-HS-40溶胶，硅酸，碱金属硅酸盐，或它们的任意混合物。硅的优选来源是硅溶胶。

铝源的非限制性实例包括含铝组分，如醇铝，例如异丙醇铝，磷酸铝，氢氧化铝，铝酸钠，假勃姆石，三水铝石和三氯化铝，或它们的任何混合物。优选的铝源是假勃姆石，尤其当生产硅铝磷酸盐分子筛时。

磷源（还可以包括含铝的磷组分）的非限制性实例包括含磷的组分（无机或有机），如磷酸，有机磷酸酯如磷酸三乙酯，或结晶或无定形铝磷酸盐如 AlPO_4 ，三价磷盐，或它们的混合物。优选的磷源是磷酸，尤其当生产硅铝磷酸盐时。

模板剂一般是含氧元素周期表的 VA 族元素，尤其氮，磷，砷和锑，更优选氮或磷，最优选氮的化合物。元素周期表的 VA 族的典型模板剂还含有至少一个烷基或芳基，优选具有 1-10 个碳原子，更优选 1-8 个碳原子的烷基或芳基。优选的模板剂是含氮化合物如胺类和季铵化合物。

在一个实施方案中，季铵化合物用通式 R_4N^+ 来表示，其中各 R 是氢或烃基或取代烃基，优选具有 1-10 个碳原子的烷基或芳基。在一个实施方案中，模板剂包括一种或多种季铵化合物和一种或多种单胺、二胺或三胺的混合物。

模板剂的非限制性例子包括四烷基铵化合物（包括它们的盐）如四甲基铵化合物（包括它们的盐），四乙基铵化合物（包括它们的盐），四丙基铵化合物（包括它们的盐），和四丁基铵化合物（包括它们的盐），环己基胺，吗啉，二正丙基胺（DPA），三丙基胺，三乙基胺（TEA），三乙醇胺，哌啶，环己基胺，2-甲基吡啶，N,N-二甲基苄基胺，N,N-二乙基乙醇胺，二环己基胺，N,N-二甲基乙醇胺，胆碱，N,N'-二甲基哌嗪，1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷，N',N',N,N-四甲基-(1,6)己烷二胺，N-甲基二乙醇胺，N-甲基乙醇胺，N-甲基哌啶，3-甲基-哌啶，N-甲基环己基胺，3-甲基吡啶，4-甲基吡啶，奎宁环，N,N'-二甲基-1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷离子；二正丁基胺，新戊基胺，二正戊基胺，异丙基胺，叔丁基胺，乙二胺，吡咯烷，和 2-咪唑烷酮。

优选的模板剂或模板是四乙基铵化合物，如氢氧化四乙基铵（TEAOH），磷酸四乙基铵，氟化四乙基铵，溴化四乙基铵，氯化四乙基铵和乙酸四乙基铵。最优选的模板剂是氢氧化四乙基铵及其盐，尤其当生产硅铝磷酸盐分子筛时。在一个实施方案中，上述模板剂的任何两种或多种的混合物与硅源、铝源和磷源的一种或多种以及聚合

物碱结合使用。

可用于本发明的聚合物碱，尤其可溶性或非离子聚合物碱是具有足以控制合成既定分子筛，尤其 SAPO 分子筛所需的 pH 的那些。在一个优选实施方案中，聚合物碱是可溶性的或该聚合物碱是非离子碱，优选聚合物碱是非离子和可溶性聚合物碱，最优选该聚合物碱是聚合物亚胺。在一个实施方案中，本发明的聚合物碱具有大于 7 到大约 14，更优选大约 8 到大约 14，最优选大约 9 到 14 的水溶液，尤其水的 pH

在另一个实施方案中，非挥发性聚合物碱用通式： $(R-NH)_x$ 来表示，其中 $(R-NH)$ 是聚合物或单体单元，其中 R 含有 1-20 个碳原子，优选 1-10 个碳原子，更优选 1-6 个碳原子，最优选 1-4 个碳原子；x 是 1-500,000 的整数。在一个实施方案中，R 是线性、支化或环状聚合物，单体，链，优选具有 1-20 个碳原子的线性聚合物链。

在另一个实施方案中，聚合物碱是水混溶性聚合物碱，优选是在水溶液中。在又一个实施方案中，聚合物碱是用以下通式表示的聚乙烯亚胺：

$(-NHCH_2CH_2-)_m[-N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2-]_n$ ，其中 m 是 10-20,000，和 n 是 0-2,000，优选 1-2000。

在另一个实施方案中，本发明的聚合物碱具有大约 500 到大约 1,000,000，优选大约 2,000 到大约 800,000，更优选大约 10,000 到大约 750,000，最优选大约 50,000 到大约 750,000 的平均分子量。

在另一个实施方案中，含有一个碱性基团的本发明的聚合物碱的单体单元与模板剂的摩尔比低于 20，优选低于 12，更优选低于 10，还更优选低于 8，进一步优选低于 5，最优选低于 4。

聚合物碱的非限制性实例包括：表氯醇改性聚乙烯亚胺，乙氧基化聚乙烯亚胺，聚丙烯亚胺，二胺树状聚合物 (DAB-Am-n)，聚(烯丙基胺) $[CH_2CH(CH_2NH_2)]_n$ ，聚(1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉)，和聚(二甲基胺-表氯醇-乙二胺)。

在另一个实施方案中，本发明涉及利用模板剂，优选有机模板剂，如有机胺，铵盐和/或氢氧化铵与聚合物碱如聚乙烯亚胺来合成分子筛

的方法。

在分子筛的典型合成中，将含磷、铝和/或硅的组分任选与碱金属在溶剂如水中中和一种或多种模板剂和聚合物碱一起混合，优选同时搅拌和/或用结晶材料接种，以形成合成混合物，然后如在 U.S.专利 Nos. 4,440,871, 4,861,743, 5,096,684 和 5,126,308 中所述的压力和温度的结晶条件下加热，所有这些专利在本文全面引入供参考。聚合物碱与至少一种模板剂，和一种或多种铝源，磷源和硅源以任意次序合并，例如与一种或多种来源同时混合，与一种或多种来源和/或模板剂预混，在与所述来源和模板剂合并之后等。

一般，将上述合成混合物在容器内密封和加热（优选在自生压力下）到大约 80°C 到大约 250°C，优选大约 100°C 到大约 250°C，更优选大约 125°C 到大约 225°C，还更优选大约 150°C 到大约 180°C 的温度。在另一个实施方案中，水热结晶温度低于 225°C，优选低于 200°C 到大约 80°C，更优选低于 195°C 到大约 100°C。

在又一个实施方案中，结晶温度在合成过程中逐渐或逐步升高，优选结晶温度保持恒定达有效形成晶体产物的时间。形成晶体产物所需的时间一般是即时到数周，持续时间通常取决于温度；温度越高，持续时间越短。在一个实施方案中，晶体产物在加热下用大约 30 分钟到大约 2 周，优选大约 45 分钟到大约 240 小时，更优选大约 1 小时到大约 120 小时来形成。

在一个实施方案中，分子筛的合成通过来自其它或相同结构类型分子筛的种子来援助。

水热结晶在有或没有搅拌或混合，例如搅拌或转鼓加工的情况下进行。在结晶期间的搅拌或混合可以是连续或间断的，优选连续搅拌。典型地，通常以淤浆状态形成了晶体分子筛产物，再通过本领域已知的任何标准技术，例如离心或过滤来回收。分离的晶体产物在一个实施方案中洗涤一次或多次，典型地使用液体如水。洗涤的晶体产物然后任选进行干燥，优选在空气中。

结晶的一种方法包括提供含有过量模板剂和聚合物碱的含水反应

混合物，让该混合物在水热条件下结晶，建立分子筛形成和溶解之间的平衡，然后除去一些过量的模板剂和/或有机碱，以抑制分子筛的溶解。例如参看 U.S.专利 No.5,296,208，该专利在本文全面引入供参考。

结晶的另一种方法涉及在结晶过程中不搅拌反应混合物，例如至少含有硅、铝和/或磷组分与模板剂和聚合物碱的反应混合物达一段时间。参看 2001 年 6 月 5 日公开的 PCT WO 01/47810，该专利在本文全面引入供参考。

合成分子筛或改性分子筛的其它方法描述在 U.S.专利 No.5,879,655 (控制模板剂与磷的比率)，U.S.专利 No.6,005,155 (使用没有盐的改性剂)，U.S.专利 No.5,475,182 (酸萃取)，U.S.专利 No.5,962,762 (用过渡金属处理)，U.S.专利 Nos.5,925,586 和 6,153,552 (磷改性)，U.S.专利 No.5,925,800 (整体担载)，U.S.专利 No.5,932,512 (氟处理)，U.S.专利 No.6,046,373 (电磁波处理或改性)，U.S.专利 No.6,051,746 (多核芳族改性剂)，U.S.专利 No.6,225,254 (加热模板)，2001 年 5 月 25 日公开的 PCT WO 01/36329 (表面活性剂合成)，2001 年 4 月 12 日公开的 PCT WO 01/25151 (分段加酸)，2001 年 8 月 23 日公开的 PCT WO 01/60746 (硅油)，2001 年 8 月 15 日提出的 U.S.专利申请序号 09/929,949 (冷却分子筛)，2000 年 7 月 13 日提出的 U.S.专利申请序号 09/615,526 (包括铜的金属浸渍)，2000 年 9 月 28 日提出的 U.S.专利申请 No.09/672,469 (导电性微型过滤器)，以及 2001 年 1 月 4 日提出的 U.S.专利申请序号 09/754,812 (冷冻干燥分子筛)，所有这些文献在本文全面引入供参考。

在一个优选的实施方案中，当在分子筛的合成中使用模板剂时，优选的是，该模板剂在结晶之后通过许多公知技术，例如热处理如煅烧来基本上，优选完全去除。煅烧包括让含有模板剂的分子筛与气体，优选含有任何需要浓度的氧的气体在足以部分或完全分解和氧化该模板剂的高温下接触。

分子筛具有高硅(Si)与铝(Al)比或低硅与铝比，然而，低 Si/Al 比对于 SAPO 合成来说是优选的。在一个实施方案中，分子筛具有低于

0.65, 优选低于 0.40, 更优选低于 0.32, 和最优选低于 0.20 的 Si/Ar 比。在另一个实施方案中, 分子筛具有大约 0.65 到大约 0.10, 优选大约 0.40 到大约 0.10, 更优选大约 0.32 到大约 0.10, 最优选大约 0.32 到大约 0.15 的 Si/Al 比。

至少含有硅、铝和/或磷组分, 模板剂和聚合物碱的反应混合物的 pH 应该是 2-10, 优选 4-9, 最优选 5-8。pH 能够通过根据需要添加碱性或酸性化合物来控制, 以维持合成过程中的 pH 为 4-9 的优选范围。在另一个实施方案中, 将模板剂和/或聚合物碱加入到硅源和磷源的反应混合物中, 使得反应混合物的 pH 不超过 10。

在一个实施方案中, 本发明的分子筛与一种或多种其它分子筛结合。在另一个实施方案中, 优选的硅铝磷酸盐或铝磷酸盐分子筛或它们的混合物与在以下所述的分子筛的非限制性实例的一种或多种结合使用: β 沸石 (U.S. 专利 No.3,308,069), ZSM-5 (U.S. 专利 Nos.3,702,886, 4,797,267 和 5,783,321), ZSM-11 (U.S. 专利 No.3,709,979), ZSM-12 (U.S. 专利 No.3,832,449), ZSM-12 和 ZSM-38 (U.S. 专利 No.3,948,758), ZSM-22 (U.S. 专利 No.5,336,478), ZSM-23 (U.S. 专利 No.4,076,842), ZSM-34 (U.S. 专利 No.4,086,186), ZSM-35 (U.S. 专利 No.4,016,245), ZSM-48 (U.S. 专利 No.4,397,827), ZSM-58 (U.S. 专利 No.4,698,217), MCM-1 (U.S. 专利 No.4,639,358), MCM-2 (U.S. 专利 No.4,673,559), MCM-3 (U.S. 专利 No.4,632,811), MCM-4 (U.S. 专利 No.4,664,897), MCM-5 (U.S. 专利 No.4,639,357), MCM-9 (U.S. 专利 No.4,880,611), MCM-10 (U.S. 专利 No.4,623,527), MCM-14 (U.S. 专利 No.4,619,818), MCM-22 (U.S. 专利 No.4,954,325), MCM-41 (U.S. 专利 No.5,098,684), M-41S (U.S. 专利 No.5,102,643), MCM-48 (U.S. 专利 No.5,198,203), MCM-49 (U.S. 专利 No.5,236,575), MCM-56 (U.S. 专利 No.5,362,697), ALPO-11 (U.S. 专利 No.4,310,440), 钛铝硅酸盐 (TASO), TASO-45 (EP-A-0 229 295), 硼硅酸盐 (U.S. 专利 No.4,254,297), 钛铝磷酸盐 (TAPO) (U.S. 专利 No.4,500,651), ZSM-5 和 ZSM-11 的混合物 (U.S. 专利 No.4,229,424), ECR-18 (U.S. 专利

No.5,278,345), SAPO-34 与 ALPO-5 的结合物 (U.S. 专利 No.5,972,203), 1998 年 12 月 23 日公开的 PCT WO 98/57743 (分子筛和费托催化剂), U.S. 专利 No.6,300,535 (结合 MFI 的沸石), 以及中孔分子筛 (U.S. 专利 Nos.6,284,696, 5,098,684, 5,102,643 和 5,108,725), 所有这些文献在本文全面引入供参考。

制备分子筛催化剂组合物的方法

一旦合成分子筛, 取决于特定转化方法的需要, 然后将该分子筛配制成分子筛催化剂组合物, 尤其用于工业应用。通过将合成分子筛与粘结剂和/或基质材料合并, 形成分子筛催化剂组合物或配制的分子筛催化剂组合物, 从而将以上合成的分子筛制成或配制成催化剂。用公知技术如喷雾干燥, 造粒, 挤出等将该配制分子筛催化剂组合物形成有用形状和大小的颗粒。

有许多不同的粘结剂可用于形成分子筛催化剂组合物。可单独或结合使用的粘结剂的非限制性实例包括各种类型的水合氧化铝, 二氧化硅和/或其它无机氧化物溶胶。一种优选的含氧化铝的溶胶是水合氯化铝(aluminum chlorhydrol)。无机氧化物溶胶象胶水一样起作用, 将合成分子筛和其它材料如基质粘结在一起, 尤其在热处理之后。在加热时, 无机氧化物溶胶(优选具有低粘度)被转化为无机氧化物基质组分。例如, 氧化铝溶胶在热处理之后被转化为氧化铝基质。

水合氯化铝, 含有氯抗衡离子的羟基化铝型溶胶具有 $Al_mO_n(OH)_oCl_p \cdot x(H_2O)$ 的通式, 其中 m 是 1-20, n 是 1-8, o 是 5-40, p 是 2-15, 和 x 是 0-30。在一个实施方案中, 粘结剂是 $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$, 如在 G.M. Wolterman 等人, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 76, 105-144 页 (1993) 中所述, 该文献在本文引入供参考。在另一个实施方案中, 一种或多种粘结剂与一种或多种其它非限制性氧化铝材料的实例如碱式氢氧化铝, γ -氧化铝, 勃姆石, 水铝石, 和传统氧化铝如 α -氧化铝, β -氧化铝, γ -氧化铝, δ -氧化铝, ϵ -氧化铝, κ -氧化铝, ρ -氧化铝, 氢氧化铝, 如三水铝石, 三羟铝石, 新三水氧

化铝，doyelite 和它们的混合物结合使用。

在另一个实施方案中，粘结剂是氧化铝溶胶，主要包括氧化铝，任选包括一些硅。在又一个实施方案中，粘结剂是通过用酸，优选不含卤素的酸处理氧化铝水合物如假勃姆石制成的胶溶氧化铝，以制备溶胶或铝离子溶液。商购胶态氧化铝溶胶的非限制性实例包括可从 Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois 获得的 Nalco 8676 和可从 The PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania 获得的 Nyacol。

在一个优选的实施方案中，将以上合成的分子筛与一种或多种基质材料合并。基质材料一般可有效降低总催化剂成本，用作有助于例如在再生过程中保护催化剂组合物不受热的影响的热穴，使催化剂组合物密实，增加催化剂强度如压碎强度和抗磨性，以及在特定方法中控制转化速率。

基质材料的非限制性实例包括下列的一种或多种：稀土金属，金属氧化物包括二氧化钛，氧化锆，氧化镁，氧化钪，氧化铍，石英，二氧化硅或溶胶，以及它们的混合物，例如二氧化硅-氧化镁，二氧化硅-氧化锆，二氧化硅-二氧化钛，二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化铝-氧化钪。在一个实施方案中，基质材料是天然粘土如来自蒙脱石和高岭土家族的那些。这些天然粘土包括 sabbentonites 和例如被称为 Dixie, McNamee, Georgia 和 Florida 粘土的那些高岭土。其它基质材料的非限制性实例包括：埃洛石(halloysite)，高岭石，地开石，珍珠陶土，或蠕陶土。在一个实施方案中，对基质材料，优选任何一种粘土进行公知改性方法如煅烧和/或酸处理和/或化学处理。

在一个优选的实施方案中，基质材料是粘土或粘土类组合物，优选具有低铁或二氧化钛含量的粘土或粘土类组合物，最优选基质材料是高岭土。已发现，高岭土形成了可泵送的高固体含量淤浆，它具有低新生表面积，以及由于其小片状体结构而容易一起压紧。基质材料，最优选高岭土的优选平均粒度是大约 0.1 到大约 0.6 μm ，D90 粒度分布小于大约 1 μm 。

在一个实施方案中，粘结剂，分子筛和基质材料在液体的存在下

合并，形成分子筛催化剂组合物，其中粘结剂的量是大约 2 到大约 30wt%，优选大约 5 到大约 20wt%，更优选大约 7 到大约 15wt%，基于粘结剂，分子筛和基质材料的总重量，不包括液体（在煅烧之后）。

在另一个实施方案中，在形成分子筛催化剂组合物中使用的粘结剂与基质材料的重量比是 0:1 到 1:15，优选 1:15 到 1:5，更优选 1:10 到 1:4，最优选 1:6 到 1:5。已经发现，较高的分子筛含量，较低的基质含量提高了分子筛催化剂组合物性能，然而，较低的分子筛含量，较高的基质含量改进了组合物的耐磨性。

在将分子筛和基质材料任选与粘结剂在液体中合并以形成淤浆时，需要混合，优选严格的混合来产生含有分子筛的基本均匀的混合物。适合液体的非限制性实例包括水，醇，酮类，醛类，和/或酯类的一种或混合物。最优选的液体是水。在一个实施方案中，对该淤浆进行胶体研磨达足以获得所需淤浆质地(slurry texture)，亚粒度和/或亚粒度分布的时间。

分子筛和基质材料和任选的粘结剂是在相同或不同的液体中，以任意次序，一起，同时，按序或这些方式的结合来合并。在优选的实施方案中，使用相同的液体，优选水。分子筛、基质材料和任选的粘结剂作为固体，基本干燥形式或干燥形式，或作为淤浆一起或独立地在液体中合并。如果固体作为干燥或基本干燥的固体一起添加，优选添加有限和/或控制量的液体。

在一个实施方案中，将分子筛、粘结剂和基质材料的淤浆混合或研磨，获得分子筛催化剂组合物的亚微粒子的充分均匀的淤浆，然后加入生产分子筛催化剂组合物的成型装置。在一个优选的实施方案中，成型装置是喷雾干燥器。典型地，成型装置保持在足以从淤浆和所得分子筛催化剂组合物中除去大部分液体的温度下。当以这种方式形成时，所得催化剂组合物呈现微球形。

当使用喷雾干燥器作为成型装置时，一般，将分子筛和基质材料和任选的粘结剂的淤浆共同加入平均进口温度为 200 - 550°C 和总出口温度为 100 到大约 225°C 的具有干燥气体的喷雾干燥室。在一个实

实施方案中，喷雾干燥形成的催化剂组合物的平均直径为大约 40 到大约 300 μm ，优选大约 50 到大约 250 μm ，更优选大约 50 到大约 200 μm ，和最优选大约 65 到大约 90 μm 。

在喷雾干燥过程中，让淤浆通过将淤浆分配为小液滴的喷嘴，将气溶胶喷雾收集到干燥室。雾化通过迫使该淤浆通过具有 100psia 到 1000psia (690kPaa 到 6895kPaa) 的压降的单个喷嘴或多个喷嘴来实现。在另一个实施方案中，该淤浆与雾化流体如空气，蒸汽，烟道气或任何其它适合气体一起共同加入单一喷嘴或多个喷嘴。

在又一个实施方案中，上述淤浆进入将淤浆分配为小液滴的旋转轮的周缘，液滴尺寸通过许多因素来控制，包括淤浆粘度，淤浆的表面张力，流速，压力和温度，喷嘴的形状和尺寸，或轮子的旋转速度。这些液滴然后在通过喷雾干燥器的同向流或逆流空气中干燥，以形成基本干燥或干燥的分子筛催化剂组合物，更具体地说，粉料形式的分子筛。

一般，通过淤浆的固体含量来一定程度地控制粉料的粒度。然而，催化剂组合物的粒度及其球形特性的控制可通过改变淤浆进料性能和雾化条件来控制。

在 2000 年 7 月 17 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/617,714 中描述了形成分子筛催化剂组合物的其它方法（使用再循环分子筛催化剂组合物的喷雾干燥），该专利申请在本文引入供参考。

在另一个实施方案中，配制的分子筛催化剂组合物含有大约 1 到大约 99wt%，更优选大约 5 到大约 90wt%，最优选大约 10 到大约 80wt% 的分子筛，基于分子筛催化剂组合物的总重量。

在另一个实施方案中，按粘结剂、分子筛和基质材料的总重量计，在喷雾干燥的分子筛催化剂组合物之中或之上的粘结剂的重量百分率是大约 2 到大约 30wt%，优选大约 5 到大约 20wt%，更优选大约 7 到大约 15wt%。

一旦分子筛催化剂组合物以基本干的状态或干燥状态形成，为了进一步硬化和/或活化所形成的催化剂组合物，通常在高温下进行热处

理，如煅烧。普通煅烧环境是一般包括少量水蒸气的空气。典型的煅烧温度是大约 400 到大约 1,000°C，优选大约 500 到大约 800°C，最优选大约 550 到大约 700°C，优选在煅烧环境，如空气，氮气，氦气，烟道气（氧贫乏的燃烧产物），或它们的任意混合物中。

在一个实施方案中，所配制的分子筛催化剂组合物的煅烧在许多公知设备中进行，包括回转式煅烧炉，流化床煅烧炉，间歇式炉等。取决于分子筛催化剂的硬化度和温度，煅烧时间典型地是大约 15 分钟到大约 2 小时。

在一个优选的实施方案中，分子筛催化剂组合物在大约 600 到大约 700°C 的温度下在氮气中加热。加热进行一般 30 分钟到 15 小时，优选 1 小时到大约 10 小时，更优选大约 1 小时到大约 5 小时，最优选大约 2 小时到大约 4 小时的时间。

用于活化分子筛催化剂组合物（尤其在分子筛是硅源、磷源和铝源，模板剂和聚合物碱的混合物的反应产物的情况下），更尤其硅铝磷酸盐催化剂组合物（SAPO）的其它方法例如描述在 U.S. 专利 No.5,185,310（将凝胶氧化铝的分子筛和水加热到 450°C），2000 年 12 月 14 日公开的 PCT WO 00/75072（加热到留下适量的模板），和 2000 年 4 月 26 日提出的 U.S. 申请序号 09/558,774（分子筛的再生）中，所有这些文献在本文引入供参考。

水合氯化铝，含有氯抗衡离子的羟基化铝型溶胶具有 $Al_mO_n(OH)_oCl_p \cdot x(H_2O)$ 的通式，其中 m 是 1-20， n 是 1-8， o 是 5-40， p 是 2-15，和 x 是 0-30。在一个实施方案中，粘结剂是 $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$ ，如在 G.M. Wolterman 等人，*Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 76, 105-144 页（1993）中所述，该文献在本文引入供参考。在另一个实施方案中，一种或多种粘结剂与一种或多种其它非限制性氧化铝材料的实例如碱式氢氧化铝， γ -氧化铝，勃姆石，水铝石，和传统氧化铝如 α -氧化铝， β -氧化铝， γ -氧化铝， δ -氧化铝， ϵ -氧化铝， κ -氧化铝， ρ -氧化铝，氢氧化铝，如三水铝石，三羟铝石，新三水氧化铝，doyelite 和它们的混合物结合使用。

在另一个实施方案中，粘结剂是氧化铝溶胶，主要包括氧化铝，任选包括一些硅。在又一个实施方案中，粘结剂是通过用酸，优选不含卤素的酸处理氧化铝水合物如假勃姆石制成的胶溶氧化铝，以制备溶胶或铝离子溶液。商购胶态氧化铝溶胶的非限制性实例包括可从 Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois 获得的 Nalco 8676 和可从 The PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania 获得的 Nyacol。

在一个优选的实施方案中，将以上合成的分子筛与一种或多种基质材料合并。基质材料一般可有效降低总催化剂成本，用作有助于例如在再生过程中保护催化剂组合物不受热的影响的热穴，使催化剂组合物密实，增加催化剂强度如压碎强度和抗磨性，以及在特定方法中控制转化速率。

基质材料的非限制性实例包括下列的一种或多种：稀土金属，金属氧化物包括二氧化钛，氧化锆，氧化镁，氧化钪，氧化铍，石英，二氧化硅或溶胶，以及它们的混合物，例如二氧化硅-氧化镁，二氧化硅-氧化锆，二氧化硅-二氧化钛，二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化铝-氧化钪。在一个实施方案中，基质材料是天然粘土如来自蒙脱石和高岭土家族的那些。这些天然粘土包括 sabbentonites 和例如被称为 Dixie, McNamee, Georgia 和 Florida 粘土的那些高岭土。其它基质材料的非限制性实例包括：埃洛石，高岭石，地开石，珍珠陶土，或蠕陶土。在一个实施方案中，对基质材料，优选任何一种粘土进行公知改性方法如煅烧和/或酸处理和/或化学处理。

在一个优选的实施方案中，基质材料是粘土或粘土类组合物，优选具有低铁或二氧化钛含量的粘土或粘土类组合物，最优选基质材料是高岭土。已发现，高岭土形成了可泵送的高固体含量淤浆，它具有低新生表面积，以及由于其小片状体结构而容易一起压紧。基质材料，最优选高岭土的优选平均粒度是大约 0.1 到大约 0.6 μm ，D90 粒度分布小于大约 1 μm 。

在一个实施方案中，粘结剂，分子筛和基质材料在液体的存在下合并，形成分子筛催化剂组合物，其中粘结剂的量是大约 2 到大约

30wt%，优选大约 5 到大约 20wt%，更优选大约 7 到大约 15wt%，基于粘结剂，分子筛和基质材料的总重量，不包括液体（在煅烧之后）。

在另一个实施方案中，在形成分子筛催化剂组合物中使用的粘结剂与基质材料的重量比是 0:1 到 1:15，优选 1:15 到 1:5，更优选 1:10 到 1:4，最优选 1:6 到 1:5。已经发现，较高的分子筛含量，较低的基质含量提高了分子筛催化剂组合物性能，然而，较低分子筛含量，较高的基质含量改进了组合物的耐磨性。

在将分子筛和基质材料任选与粘结剂在液体中合并以形成淤浆时，需要混合，优选严格的混合来产生含有分子筛的基本均匀的混合物。适合液体的非限制性实例包括水，醇，酮类，醛类，和/或酯类的一种或混合物。最优选的液体是水。在一个实施方案中，对该淤浆进行胶体研磨达足以获得所需淤浆质地，亚粒度和/或亚粒度分布的时间。

分子筛和基质材料和任选的粘结剂是在相同或不同的液体中，以任意次序，一起，同时，按序或这些方式的结合来合并。在优选的实施方案中，使用相同的液体，优选水。分子筛、基质材料和任选的粘结剂作为固体，基本干燥形式或干燥形式，或作为淤浆一起或独立地在液体中合并。如果固体作为干燥或基本干燥的固体一起添加，优选添加有限和/或控制量的液体。

在一个实施方案中，将分子筛、粘结剂和基质材料的淤浆混合或研磨，获得分子筛催化剂组合物的亚微粒子的充分均匀的淤浆，然后加入生产分子筛催化剂组合物的成型装置。在一个优选的实施方案中，成型装置是喷雾干燥器。典型地，成型装置保持在足以从淤浆和所得分子筛催化剂组合物中除去大部分液体的温度下。当以这种方式形成时，所得催化剂组合物呈现微球形。

当使用喷雾干燥器作为成型装置时，一般，将分子筛和基质材料和任选的粘结剂的淤浆共同加入平均进口温度为 200 - 550°C 和总出口温度为 100 到大约 225°C 的具有干燥气体的喷雾干燥室。在一个实施方案中，喷雾干燥形成的催化剂组合物的平均直径为大约 40 到大约

300 μm ，优选大约 50 到大约 250 μm ，更优选大约 50 到大约 200 μm 和最优选大约 65 到大约 90 μm 。

在喷雾干燥过程中，让淤浆通过将淤浆分配为小液滴的的喷嘴，将气溶胶喷雾收集到干燥室。雾化通过迫使该淤浆通过具有 100psia 到 1000psia (690kPaa 到 6895kPaa) 的压降的单个喷嘴或多个喷嘴来实现。在另一个实施方案中，该淤浆与雾化流体如空气，蒸汽，烟道气或任何其它适合气体一起共同加入单一喷嘴或多个喷嘴。

在又一个实施方案中，上述淤浆进入将淤浆分配为小液滴的旋转轮的周缘，液滴尺寸通过许多因素来控制，包括淤浆粘度，淤浆的表面张力，流速，压力和温度，喷嘴的形状和尺寸，或轮子的旋转速度。这些液滴然后在通过喷雾干燥器的同向流或逆流空气中干燥，以形成基本干燥或干燥的分子筛催化剂组合物，更具体地说，粉料形式的分子筛。

一般，通过淤浆的固体含量来一定程度地控制粉料的粒度。然而，催化剂组合物的粒度及其球形特性的控制可通过改变淤浆进料性能和雾化条件来控制。

在 2000 年 6 月 17 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/617,714 中描述了形成分子筛催化剂组合物的其它方法（使用再循环分子筛催化剂组合物的喷雾干燥），该专利申请在本文引入供参考。

在另一个实施方案中，所配制的分子筛催化剂组合物含有大约 1 到大约 99wt%，更优选大约 5 到大约 90wt%，最优选大约 10 到大约 80wt% 的分子筛，基于分子筛催化剂组合物的总重量。

在另一个实施方案中，按粘结剂、分子筛和基质材料的总重量计，在喷雾干燥的分子筛催化剂组合物之中或之上的粘结剂的重量百分率是大约 2 到大约 30wt%，优选大约 5 到大约 20wt%，更优选大约 7 到大约 15wt%。

一旦分子筛催化剂组合物以基本干的状态或干燥状态形成，为了进一步硬化和/或活化所形成的催化剂组合物，通常在高温下进行热处理，如煅烧。普通煅烧环境是一般包括少量水蒸气的空气。典型的煅

烧温度是大约 400 到大约 1,000°C，优选大约 500 到大约 800°C，最优选大约 550 到大约 700°C，优选在煅烧环境，如空气，氮气，氩气，烟道气（氧贫乏的燃烧产物），或它们的任意混合物中。

在一个实施方案中，所配制的分子筛催化剂组合物的煅烧在许多公知设备中进行，包括回转式煅烧炉，流化床煅烧炉，间歇式炉等。取决于分子筛催化剂的硬化度和温度，煅烧时间典型地是大约 15 分钟到大约 2 小时。

在一个优选的实施方案中，分子筛催化剂组合物在大约 600 到大约 700°C 的温度下在氮气中加热。加热进行一般 30 分钟到 15 小时，优选 1 小时到大约 10 小时，更优选大约 1 小时到大约 5 小时，最优选大约 2 小时到大约 4 小时的时间。

用于活化分子筛催化剂组合物（尤其在分子筛是硅源、磷源和铝源，模板剂和聚合物碱的混合物的反应产物的情况下），更尤其硅铝磷酸盐催化剂组合物（SAPO）的其它方法例如描述在 U.S. 专利 No.5,185,310（将凝胶氧化铝的分子筛和水加热到 450°C），2000 年 12 月 14 日公开的 PCT WO 00/75072（加热到留下适量的模板），和 2000 年 4 月 26 日提出的 U.S. 申请序号 09/558,774（分子筛的再生）中，所有这些文献在本文引入供参考。

含氧化合物至烯烃转化方法

在本发明的方法的一个优选实施方案中，原料含有一种或多种含氧化合物，更具体地说，一种或多种含有至少一个氧原子的有机化合物。在本发明的方法的最优选的实施方案中，在原料中的含氧化合物是一种或多种醇，优选其中醇的脂族结构部分具有 1-20 个碳原子，优选 1-10 个碳原子，最优选 1-4 个碳原子的脂族醇。在本发明的方法中用作原料的醇包括低级直链和支链脂族醇类和它们的不饱和对应物。

含氧化合物的非限制性实例包括甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，甲基乙基醚，二甲醚，二乙醚，二异丙基醚，甲醛，碳酸二甲酯，二

甲基酮，乙酸，和它们的混合物。

在最优选的实施方案中，原料选自甲醇，乙醇，二甲醚，二乙醚或它们的混合物中的一种或多种，更优选甲醇和二甲醚，最优选甲醇。

上述各种原料，尤其含有含氧化合物的原料，更尤其含有醇的原料主要被转化为一种或多种烯烃。由该原料生产的烯烃或烯烃单体典型地具有 2-30 个碳原子，优选 2-8 个碳原子，更优选 2-6 个碳原子，还更优选 2-4 个碳原子，最优选乙烯和/或丙烯。

烯烃单体的非限制性实例包括乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯和 1-癸烯，优选乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯和它们的异构体。其它烯烃单体包括不饱和单体，具有 4-18 个碳原子的二烯烃，共轭或非共轭二烯，多烯，乙烯基单体和环烯烃。

在最优选的实施方案中，原料，优选一种或多种含氧化合物的原料在分子筛催化剂组合物的存在下转化为具有 2-6 个碳原子，优选 2-4 个碳原子的烯烃。最优选的是，单独或作为混合物的烯烃由含有含氧化合物，优选醇，最优选甲醇的原料转化为优选的烯烃乙烯和/或丙烯。

有许多方法用来将原料转化为烯烃，包括各种裂化方法如蒸汽裂化，热再生裂化，流化床裂化，流化床催化裂化，深度催化裂化和减粘裂化。

最优选的方法一般被称为甲醇至烯烃转化方法 (MTO)。在 MTO 方法中，通常，氧化原料，最优选含甲醇的原料在分子筛催化剂组合物的存在下转化为一种或多种烯烃，优选和主要是乙烯和/或丙烯，常常被称为轻烯烃。

在用于转化原料，优选含有一种或多种含氧化合物的原料的方法的一个实施方案中，以所生产的烃的总重量为基准计，烯烃的产量超过 50wt%，优选超过 60wt%，更优选超过 70wt%，最优选超过 75wt%。

使用分子筛催化剂组合物由含氧化合物的转化来增加优选烃类产品如乙烯和/或丙烯的选择性的方法描述在 U.S. 专利 No.6,137,022 (线

速度), 以及 2000 年 12 月 14 日出版的 PCT WO 00/74848 (至少 0.13 的甲醇摄取指数), 所有这些专利在本文全面引入供参考。

在一个实施方案中, 原料含有一种或多种稀释剂, 典型地用来降低原料的浓度, 并且一般不与原料或分子筛催化剂组合物反应。稀释剂的非限制性实例包括氦气, 氩气, 氮气, 一氧化碳, 二氧化碳, 水, 基本非反应性链烷烃类 (尤其链烷烃如甲烷, 乙烷, 和丙烷), 基本非反应性芳族化合物和它们的混合物。最优的稀释剂是水和氮, 其中水是特别优选的。

稀释剂水以液体或蒸汽形式, 或以它们的混合物使用。稀释剂要么直接加入到进入反应器的原料中, 要么直接加入到反应器中, 要么与分子筛催化剂组合物一起添加。在一个实施方案中, 原料中的稀释剂的量是大约 1 到大约 99mol%, 优选大约 1 到大约 80mol%, 更优选大约 5 到大约 50mol%, 最优选大约 5 到大约 25mol%, 基于原料和稀释剂的总摩尔数。在一个实施方案中, 将其它烃类直接或间接加入到原料中, 它们包括烯烃, 链烷烃, 芳族化合物 (例如参看 U.S. 专利 No.4,677,242, 芳族化合物的添加) 或它们的混合物, 优选丙烯, 丁烯, 戊烯, 和具有 ≥ 4 个碳原子的其它烃类, 或它们的混合物。

用于在本发明的分子筛催化剂组合物的存在下转化原料, 尤其含有一种或多种含氧化合物的原料的方法用在反应器内的反应方法进行, 其中该方法是固定床方法, 流化床方法, 优选连续流化床方法, 最优选连续高速流化床方法。

该反应方法能够在各种催化反应器如具有偶联在一起的密相床或固定床区和/或快速流化床反应区的混合反应器, 循环流化床反应器, 提升管反应器等中进行。适合的普通反应器类型例如描述在 U.S. 专利 No.4,076,796, U.S. 专利 No.6,287,522 (双提升管) 和 Fluidization Engineering, D.Kunii 和 O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, 纽约, 1977 中, 所有这些文献在本文全面引入供参考。

优选的反应器类型是概括地描述在 Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, 48-59 页, F.A. Zenz 和 D.F. Othmo,

Reinhold Publishing Corporation, 纽约, 1960, U.S.专利 No.6,166,282 (快速流化床反应器), 以及 2000 年 5 月 4 日提出的 U.S.专利申请序号 09/564,613 (多提升管反应器) 中的提升管反应器, 所有这些文献在本文全面引入供参考。

在一个优选的实施方案中, 流化床方法或高流速流化床方法包括反应器系统, 再生系统和回收系统。

反应器系统优选是流化床反应器系统, 具有在一个或多个提升管反应器内的第一反应区和在至少一个分离容器内的第二反应区 (优选包括一个或多个旋流分离器)。在一个实施方案中, 该一个或多个提升管反应器和分离容器在单一反应容器内含有。将新鲜原料, 优选含有一种或多种含氧化合物与任选的一种或多种稀释剂的原料加入其中引入了沸石或沸石类分子筛催化剂组合物或其焦化变型的该一个或多个提升管反应器。在一个实施方案中, 分子筛催化剂组合物或其焦化变型与液体或气体或它们的混合物接触, 之后引入到提升管反应器中, 优选该液体是水或甲醇, 以及该气体是惰性气体如氮。

在一个实施方案中, 单独或与蒸汽原料联合加入反应器系统的新鲜原料的量是 0.1 到大约 85wt%, 优选大约 1 到大约 75wt%, 更优选大约 5 到大约 65wt%, 基于包括其中含有的任何稀释剂的原料的总重量。液体和蒸汽原料优选具有相同组成, 或含有不同比例的相同或不同原料与相同或不同的稀释剂。

在含氧化合物至轻烯烃转化过程中, 含碳沉积物在用于促进转化反应的催化剂上积累。从某些观点来说, 这些含碳沉积物的积聚引起了催化剂将含氧化合物原料转化为轻烯烃的能力的降低。在这一点上, 该催化剂被部分钝化。当催化剂不能再将含氧化合物转化为烯烃产物时, 该催化剂被认为完全钝化。作为在本发明的方法中的一个步骤, 从反应器装置中排出一部分催化剂, 从反应器中排出的该部分催化剂的至少一部分在再生器中部分再生 (如果不完全的话)。所谓再生是指从催化剂中至少部分除去含碳沉积物。理想地, 从反应器中排出的那部分催化剂是至少部分钝化的。在反应器装置中的剩余部分的催化剂

在没有再生的情况下再循环。然后将冷却或没有冷却的再生催化剂返回到反应器中。理想地，排出部分催化剂用于再生的比率是从反应器中排出的催化剂比率的大约 0.1 到大约 99%。更理想的是，该比率是大约 0.2 到大约 50%，最理想地，是大约 0.5 到大约 5%。

理想地，催化剂再生在包含氧的气体的存在下进行。空气和用氮气或 CO₂ 稀释的空气是理想的再生气体。在空气中的氧浓度能够降低到将再生器的过热减到最低程度或将再生器内的过热点的产生减到最低程度的控制水平。该催化剂还可以用氢，氢和一氧化碳的混合物，或其它适合的还原气体还原来再生。

该催化剂可以用许多方法 - 间歇，连续，半连续或这些方式的组合来再生。连续催化剂再生是理想的方法。理想的是，该催化剂再生到该催化剂重量的大约 0.01 到大约 15wt% 的剩余焦炭的水平。

催化剂再生温度应该是大约 250 到大约 750°C，理想地大约 500 到大约 700°C。可以使用换热器来将再生器内的温度控制到所需范围。

当来自再生器的再生催化剂返回到反应器装置时，它可以返回到分离区，反应区，和/或进口区。它还可以返回到将催化剂从分离区再循环到进口区的导管。

理想地，催化剂再生用首先在汽提器或汽提区中脱除大多数容易去除的有机材料（有机物）的至少部分钝化催化剂进行。该汽提能够通过高温下让汽提气体通过废催化剂来实现。适于汽提的气体包括蒸汽，氮气，氦气，氩气，甲烷，CO₂，CO，氢和它们的混合物。优选的气体是蒸汽。汽提气体的气体时空速度（GHSV，按气体体积/催化剂和焦炭的体积计）是大约 0.1 到大约 20,000h⁻¹。可接受的汽提温度是大约 250 到大约 750°C，理想地大约 350 到大约 675°C。

进入反应器系统的原料因此优选在第一反应区中被部分或完全转化为与焦化分子筛催化剂组合物一起进入分离容器的气体排放物。在优选的实施方案中，在分离容器内的旋流分离器被设计成在分离区内从含有一种或多种烯烃的气体排放物中分离分子筛催化剂组合物，优选焦化分子筛催化剂组合物。旋流分离器是优选的，然而在分离容器

内的重力效应也从气体排放物中分离催化剂组合物。用于从气体排放物中分离催化剂组合物的其它方法包括使用板、罩、弯管等。

在分离系统的一个实施方案中，分离系统包括分离容器，典型地，分离容器的下部是在上述条件下的汽提区。

用于将含氧化合物转化为轻烯烃的温度至少部分取决于催化剂，催化剂混合物中的再生催化剂的份额以及反应器装置和反应器的构型而在宽范围内变化。在转化方法，更具体地在反应器系统内使用的转化温度为大约 200°C 到大约 1000°C，优选大约 250°C 到大约 800°C，更优选大约 250°C 到大约 750°C，还更优选大约 300°C 到大约 650°C，进一步优选大约 350°C 到大约 600°C，最优选大约 350°C 到大约 550°C。较低的温度一般导致了较低的反应速度，所需轻烯烃产物的形成速率可以显著变慢。然而，在高于 700°C 的温度下，该方法可能没有形成最佳量的轻烯烃产物，在催化剂上的焦炭和轻饱和物形成的速度会变得太高。

轻烯烃在宽范围内的压力下形成（尽管未必以最佳量），包括，但不限于自生压力和大约 0.1kPa 到大约 100MPa 的压力。理想的压力是大约 6.9kPa 到大约 34MPa，最理想地大约 20kPa 到大约 500kPa。前述压力不包括如果有的稀释剂的压力，且是指进料的分压，当它涉及含氧化合物和/或它们的混合物时。可以使用在所述范围之外的压力，并且是在本发明的范围内。极低和极高的压力可以不利地影响选择性，转化率，焦化速率和/或反应速率；然而，仍然会形成轻烯烃，为此，这些压力极端被认为是本发明的一部分。

各种各样的含氧化合物转化反应的 WHSV（定义为反应区的总含氧化合物的重量/小时/反应区的催化剂中的分子筛的重量）可用来实施本发明。反应区的总含氧化合物包括汽相和液相中的所有含氧化合物。虽然该催化剂可以含有用作惰性物、填料或粘结剂的其它材料，但 WHSV 仅使用反应区的催化剂中的分子筛的重量来计算。WHSV 理想地足以保持催化剂在反应条件下和在反应器构型和设计内为流化态。

一般，WHSV 是大约 1 到大约 5000hr^{-1} ，理想地大约 2 到大约 3000hr^{-1} ，最理想地大约 5 到大约 1500hr^{-1} 。对于包含甲醇、二甲醚或它们的混合物的进料，WHSV 理想地是至少大约 20hr^{-1} ，更理想地大约 20 到大约 300hr^{-1} 。

在反应器系统内的包括稀释剂和反应产物的原料的表观气速 (SGV) 优选足以在反应器的反应区内流化分子筛催化剂组合物。在该方法中，尤其在反应器系统内，更尤其在提升管反应器内的 SGV 是至少 0.1 米/秒 (m/sec)，优选高于 0.5m/sec，更优选高于 1m/sec，还更优选高于 2m/sec，进一步优选高于 3m/sec，最优选高于 4m/sec。例如参看 2000 年 11 月 8 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/708,753，后者在本文引入供参考。

流化床再生器可以密相、端动或循环流化床 (提升管) 方式操作。密相或端动操作方式特征在于下部密相和上部稀相，并通常在流化气体的表观气速为 0.01 - 2m/sec 的时候遇到。固体在密相区的混合是非常良好的，因此获得了在密相内的相当均匀的温度，即使在再生器内的含碳沉积物的氧化是高度放热的。在上部稀相，固体的交换不是如此快速的，在稀相中发生的任何放热反应将导致温度增加，当流化气体通过该区时。

流化床再生器还可以以循环流化床或“提升管”方式操作。这种操作模式特征在于催化剂的密相与再生气体一起在“提升管”内流动，随后在分离区中分离固体与再生气体，形成稀相。在“提升管”模式中，稀相可以是位于提升管外部的静止区，其中催化剂通过重力来分离，或者它可以在与提升管出口紧耦合的旋流分离器中进行，其中催化剂通过离心力来分离。

不管方式如何，密相是想要发生焦炭燃烧反应的地方，而稀相在其中开始催化剂与气体分离的区中形成。

次级反应可以在稀相中发生，导致温度升高到密相的平均温度以上。这些温差通过添加 CO 氧化金属来减低。

本发明的方法持续足以形成所需轻烯烃的时间。在该期间可以获

得稳态或半稳态生产，这很大程度地由反应温度、压力，所选择的催化剂，再循环废催化剂的量，再生度，重量时空速度，表观流速和其它所选择的工艺设计特性来决定。

含氧化合物转化率应该保持充分高，以避免工业上不能接受的进料再循环水平。虽然 100% 含氧化合物转化率对于完全避免进料再循环来说是所希望的，但当转化率是大约 98% 或 98% 以下时，常常发现了不想要的副产物的减少。因为多达进料的大约 50% 的再循环在工业上是能够接受的，所以希望转化率为大约 50 到大约 98%。使用本领域普通技术人员熟悉的许多方法，可以将转化率保持在该范围 - 50% 到大约 98%。实例包括、但不必限于调节以下参数的一种或多种：反应温度；压力；流速（重量时空速度和/或气体表观流速）；催化剂再循环速度；反应器装置构型；反应器构型；进料组成；相对于蒸汽原料的液体原料的量；再循环催化剂的量；催化剂再生度；和影响转化的其它参数。

在使用硅铝磷酸盐分子筛催化剂组合物将含氧化合物转化为烯烃的方法的一个优选实施方案中，该方法在至少 20hr^{-1} 的 WHSV 和低于 0.016，优选低于或等于 0.01 的温度校准归一化甲烷选择性 (TCNMS) 下操作。例如参看 U.S. 专利 No.5,952,538，后者在本文全面引入供参考。

在使用分子筛催化剂组合物将含氧化合物如甲醇转化为一种或多种烯烃的方法的另一个实施方案中，WHSV 在大约 $350 - 550^\circ\text{C}$ 和 300 - 2500 的二氧化硅与 Me_2O_3 (Me 是元素周期表的 IIIA 或 VIII 族元素) 摩尔比下是 0.01 到大约 100hr^{-1} 。例如参看 EP-0 642 485B1，后者在本文全面引入供参考。

使用分子筛催化剂组合物将含氧化合物如甲醇转化为一种或多种烯烃的其它方法描述在 2001 年 4 月 5 日公开的 PCT WO 01/23500 中 (在至少 1.0 的平均催化剂原料曝露率下的丙烷还原)，该申请在本文引入供参考。

从分离容器中排出焦化分子筛催化剂组合物，优选通过一个或多

个旋流分离器，再引入到再生系统中。再生系统包括其中焦化催化剂组合物与再生介质，优选含氧气体在温度、压力和停留时间的一般再生条件下接触的再生器。

再生介质的非限制性实例包括氧， O_3 ， SO_3 ， N_2O ， NO ， NO_2 ， N_2O_5 ，空气，用氮气或二氧化碳稀释的空气，氧和水（U.S.专利 No.6,245,703），一氧化碳和/或氢的一种或多种。再生条件是能够将来自焦化催化剂组合物的焦炭燃烧到优选低于 0.5wt% 的水平的那些，基于进入再生系统的焦化分子筛催化剂组合物的总重量。从再生器排出的焦化分子筛催化剂组合物形成了再生分子筛催化剂组合物。

再生温度是大约 200 到大约 1500°C，优选大约 300 到大约 1000°C，更优选大约 450 到大约 750°C，最优选大约 550 到 700°C。可以使用换热器来将再生器内的温度控制到所需范围。再生压力是大约 15psia(103kPaa)到大约 500psia(3448kPaa)，优选大约 20psia(138kPaa)到大约 250psia(1724kPaa)，更优选大约 25psia (172kPaa)到大约 150psia(1034kPaa)，最优选大约 30psia(207kPaa)到大约 60psia(414kPaa)。

分子筛催化剂组合物在再生器中的优选停留时间是大约 1 分钟到几小时，最优选大约 1 分钟到 100 分钟，氧在气体中的优选量是大约 0.01 到大约 5mol%，基于气体的总量。

在一个实施方案中，将再生促进剂，典型地含金属的化合物如铂，钯等直接或间接加入到再生器中，例如与焦化催化剂组合物一起。还有，在另一个实施方案中，如在 U.S.专利 No.6,245,703 中所述，将新鲜分子筛催化剂组合物加入到含有氧和水的再生介质的再生器中，该专利在本文全面引入供参考。

在本发明中可用于在催化剂再生条件下促进一氧化碳氧化为二氧化碳的金属描述在 U.S.专利 No.4,072,600 和 4,350,614 (Schwartz) 中，各自的全部内容在本文引入供参考。这些金属是选自铂、钯、铈、钕、钐、钇、铈、钕、钐和它们的混合物中的氧化促进剂。该催化剂组合物例如可以包括大约 0.01 到大约 100ppm(重量)，通常大约 0.01 到大约 50ppm

(重量), 优选大约 0.01 到大约 5ppm (重量) 氧化促进剂。

类似地, U.S.专利 No.4,151,112(Gladrow 等人)描述了用于在通过燃烧其中的焦炭来再生催化剂的过程中促进一氧化碳氧化为二氧化碳的烃转化催化剂, 该专利在本文引入供参考。Gladrow 等人公开了用于通过在氧的存在下燃烧其上沉积的焦炭来再生废催化剂的条件下促进 CO 燃烧为 CO₂ 的金属或其化合物。因此, 该催化剂含有选自周期表的 VIII 族的第 5 和 6 期(Handbook of Chemistry and Physics, 38th 版, 1957), 铼, 铬和锰中的一种或多种金属, 或它们的化合物。这些金属的特定例子包括铂, 钨, 铼, 铈, 钒, 铈, 钨, 锰等。上述金属还可以以氧化物, 硫化物或其它化合物的氧化态存在。这些金属或化合物用于描述本发明和因此适合用于本发明的术语“CO 氧化金属”来包括。

对于本发明来说, “CO 氧化金属”, “CO 助燃剂”和“CO 氧化促进剂”被认为是同等术语, 包括合金和/或游离金属。

CO 氧化金属能够以几种方式加入到用于将含氧化合物转化为烯烃的催化剂中。在本发明的一个方面, 通过在该方法的任何适合点将在该方法过程中接触催化剂的含 CO 氧化金属的独立颗粒引入到催化剂藏量中, 从而将至少一部分该 CO 氧化金属转移到其中来将 CO 氧化金属间接加入到催化剂中。

这种独立颗粒能够包括用作载体的无机多孔氧化物, 包括任何便于获得的多孔材料如氧化铝, 氧化硼, 二氧化硅, 氧化铬, 氧化镁, 氧化锆, 二氧化钛等, 和它们的混合物。这些材料还可以包括各种公知粘土的一种或多种, 如蒙脱石, 高岭土, 埃洛石, 膨润土, 绿坡缕石等。优选地, 无机多孔氧化物是含有主要量的二氧化硅和次要量的周期表的 II-A、III-A 和 IV-B 族的至少一种金属的氧化物的普通含硅类物质的一种或多种 (Handbook of Chemistry and Physics, 38th 版, 1957)。代表性材料包括二氧化硅-氧化铝, 二氧化硅-氧化镁, 二氧化硅-氧化锆, 二氧化硅-氧化钪, 二氧化硅-二氧化钛, 二氧化硅-氧化铝-氧化锆, 氧化镁等。最优选的用作 CO 氧化促进剂的载体的无机多孔

氧化物是氧化铝。最优选的无机多孔氧化物基质材料是二氧化硅-氧化铝。众所周知，这些材料一般由二氧化硅水凝胶或水溶胶来制备，再与氧化铝混合，以获得所需的二氧化硅-氧化铝组成。氧化铝含量一般是大约 5 到 40wt%，优选的组成具有大约 10 到 35wt%的氧化铝含量。在文献中描述了用于制备二氧化硅-氧化铝的众多工序，例如 U.S.专利 Nos.2,908,635 和 2,844,523。

优选地，将 CO 氧化金属加入到催化剂颗粒本身中。还更优选的是，将 CO 氧化金属加入到催化剂颗粒中，使得 CO 氧化金属最大程度地沉积在催化剂颗粒表面上，同时将 CO 氧化金属在内部孔隙表面的沉积减到最少。后者能够通过利用直径大于催化剂颗粒表面的孔径的含 CO 氧化金属的化合物来实现。

CO 氧化金属通过已知技术如浸渍和蒸汽沉积法引入到独立颗粒或催化剂颗粒中。优选地，CO 氧化金属通过用足以提供所需浓度的量的上述金属的一种或多种的化合物的溶液浸渍颗粒来引入。例如，硝酸钯和/或氯铂酸的水溶液可以与多孔无机氧化物载体接触，获得淤浆，此后可以过滤，干燥，煅烧，和/或用氢或其它适合的还原气体预还原。还可以使用 CO 氧化金属的有机可溶性化合物。例如，乙酰丙酮铂 $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ 能够用来引入 CO 氧化金属。这种化合物是尤其有效的，由于它充分大而被许多分子筛孔所阻挡。所得担载 CO 氧化促进剂可以根据本领域那些技术人员已知的工序来煅烧。

CO 氧化金属一般以不超过基于催化剂总重量的 5% 的量，例如不超过基于催化剂总重量的 1% 的量存在，即，以不超过基于总催化剂重量的 5000ppm 的量，不超过基于总催化剂重量的 500ppm 的量，或甚至不超过基于总催化剂重量的 100ppm 的量存在。

在又一个实施方案中，其中 CO 氧化金属是 VB 族金属，例如钒，该催化剂含有至少 5000wppm，例如 5000 - 100000wppm，优选 10000 - 50000wppm CO 氧化金属。

对于本发明的一个实施方案，其中 CO 氧化金属是铂，铂以基于总催化剂重量的 0.1-10000ppm 的量存在，例如 CO 氧化金属是以基于

总催化剂重量的 1 - 5000ppm 的量存在。

在一个实施方案中，来自再生器的焦化分子筛催化剂组合物的一部分直接返回到一个或多个提升管反应器中，或通过与原料预接触，或与新鲜分子筛催化剂组合物接触，或与再生分子筛催化剂组合物或下述冷却再生分子筛催化剂组合物接触而间接地返回。

焦炭的燃烧是放热反应，在一个实施方案中，再生系统内的温度通过本领域中的各种技术来控制，包括将冷却气体加入再生器容器，以间歇、连续或半连续方式，或这些方式的组合来操作。优选的技术包括从再生系统中排出再生分子筛催化剂组合物和将该再生分子筛催化剂组合物通入形成冷却的再生分子筛催化剂组合物的催化剂冷却器。在一个实施方案中，该催化剂冷却器是位于再生系统内部或外部的换热器。

在一个实施方案中，以连续循环将冷却器再生分子筛催化剂组合物返回到再生器，或者（参看 2000 年 6 月 6 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/587,766），以连续循环让一部分冷却的再生分子筛催化剂组合物返回到再生器容器，而另一部分冷却的再生分子筛催化剂组合物直接或间接返回到提升管反应器，或一部分的再生分子筛催化剂组合物或冷却的再生分子筛催化剂组合物与气体排放物内的副产物接触（2000 年 8 月 24 日公开的 PCT WO 00/49106），以上提到的文献全部在本文全面引入供参考。在另一个实施方案中，如在 2001 年 2 月 16 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/785,122 中所述，将与醇，优选乙醇，1-丙醇，1-丁醇或它们的混合物接触的再生分子筛催化剂组合物引入到反应器系统中，该申请在本文全面引入供参考。

用于操作再生系统的其它方法公开在 U.S. 专利 No.6,290,916（控制湿度）中，后者在本文全面引入供参考。

理想地，再循环而与进料再接触的催化剂（包括分子筛和任何其它材料如粘结剂，填料等，附加非反应性固体）的速率是含氧化合物至反应器的总进料速率的大约 1 到大约 100 倍，更理想地大约 10 到大约 80 倍，最理想地大约 10 到大约 50 倍。理想地，以含氧化合物至反

反应器的总进料速率的大约 0.1 到大约 10 倍，更理想地以大约 0.2 到大约 5 倍，最理想地大约 0.3 到大约 3 倍的速度，从反应器中排出包括分子筛和任何其它材料如粘结剂、填料等的催化剂的一部分用于再生和再循环到反应器中。本领域的技术人员清楚，非反应性固体还可以与催化剂一起以上述方式再生。

用于本发明的反应器系统的优选实施方案是具有连续再生的循环流化床反应器，与调制(modem)流化床催化裂化器相似。流化床对于该方法是不实用的，因为含氧化合物至烯烃转化是高放热方法，这需要具有中间冷却器或其它冷却设备的几个阶段。该反应由于低压、低密度气体的生产还导致了高压降。

因为催化剂必须频繁再生，所以反应器应该使得可以容易将一部分催化剂排除到再生器中，在那里催化剂接触再生介质，优选含有氧，最优选空气的气体，以烧尽来自催化剂的焦炭，这样恢复催化剂活性。应该选择再生器内的温度、氧分压和停留时间的条件，以便获得低于大约 2wt%，优选低于大约 0.5wt%的再生催化剂上的焦炭含量。至少一部分再生催化剂应该返回到反应器中。

重要的是，反应器以使得相对高的平均含量的焦炭 - 高于大约 1.5wt%，优选大约 2 到大约 30wt%，最优选大约 2 到大约 20wt%的量 - 保留在反应器中的方式来设计。如果反应器是高速流化床反应器（有时称为提升管反应器），那么从反应器顶部排出的催化剂的一部分必须返回到反应器进口。这不同于典型流化床催化裂化器（FCC）提升管反应器，其中全部或大多数的从反应器顶部排出的催化剂被输送到再生器。焦化催化剂直接返回到反应器，不再生焦化催化剂的方法使得反应器中的平均焦炭水平积累到优选水平。通过调节再生器和反应器之间的焦化催化剂的流量比，能够保持优选的焦化水平，或“所需的含碳沉积物”。

如果设计具有低气体流速（在大约 2m/sec 以下）的流化床反应器，那么可以使用旋流分离器来将催化剂细粒返回到流化床反应区。这些反应器一般在流化床内具有高固体再循环速率，这使催化剂上的焦炭

水平增加到优选水平。

为了测定反应器和再生器内的焦炭含量，可以从再循环系统中的各个位置定期抽取少量催化剂样品用于测量碳含量。因而可以调节反应参数。

从再生系统，优选从催化剂冷却器排出的再生分子筛催化剂组合物与新鲜分子筛催化剂组合物和/或再循环分子筛催化剂组合物和/或原料和/或新鲜气体或液体合并，再返回到提升管反应器。在另一个实施方案中，从再生系统排出的再生分子筛催化剂组合物直接返回到提升管反应器，任选在通过催化剂冷却器之后。在另一个实施方案中，半连续或连续的载体，如惰性气体，原料蒸汽，蒸汽或类似物促进再生分子筛催化剂组合物引入到反应器系统，优选一个或多个提升管反应器中。

在一个实施方案中，在反应区中的分子筛催化剂组合物上的最佳焦炭含量通过控制再生分子筛催化剂组合物或冷却的再生分子筛催化剂组合物从再生系统到反应器系统的流速来保持。在 Michael Louge, *Experimental Techniques, Circulating Fluidized Beds*, Grace, Avidan and Knowlton, eds., Blackie, 1997(336-337)中描述了用于控制分子筛催化剂组合物流速的许多技术，该文献在本文中引入供参考。这被称为完全再生方式。在另一个实施方案中，在反应区中的分子筛催化剂组合物上的焦炭的最佳含量通过控制流入到再生器的含氧气体的流速来保持。这被称为部分再生方式。

在分子筛催化剂组合物上的焦炭含量通过在转化方法的某个点取分子筛催化剂组合物和测定其碳含量来测量。在再生之后的分子筛催化剂组合物上的焦炭的典型含量是 0.01 到大约 15wt%，优选大约 0.1 到大约 10wt%，更优选大约 0.2 到大约 5wt%，最优选大约 0.3 到大约 2wt%，基于分子筛的总重量，而非分子筛催化剂组合物的总重量。

在一个优选的实施方案中，反应区中的分子筛催化剂组合物含有大约 1 到大约 50wt%，优选大约 2 到 30wt%，更优选大约 2 到大约 20wt%，最优选大约 2 到大约 10wt%焦炭或含碳沉积物，基于分子筛

催化剂组合物的混合物的总重量。例如参看 U.S.专利 No.6,023,005, 该专利在本文全面引入供参考。应该认识到, 反应区中的分子筛催化剂组合物由再生催化剂和具有一定范围含量的含碳沉积物的催化剂的混合物组成。含碳沉积物的测定含量因此代表单个催化剂颗粒的平均含量。

从分离系统排出气体排放物, 再进入回收系统。有许多公知的可用于分离烯烃和从气体排放物中提纯烯烃的回收系统, 技术和程序。回收系统一般包括各种分离、分馏和/或蒸馏塔、柱、分流器或机组中的一个或多个或结合物, 反应系统如乙基苯生产系统 (U.S.专利 No.5,476,978) 和其它衍生方法如醛、酮和酯生产系统 (U.S.专利 No.5,675,041), 和其它相关设备, 例如各种冷凝器, 换热器, 制冷系统或冷却机组, 压缩机, 分离鼓或釜, 泵等。

这些单独或结合使用的塔、柱、分流器或机组的非限制性实例包括脱甲烷塔, 优选高温脱甲烷塔, 脱乙烷塔, 脱丙烷塔, 优选湿法脱丙烷塔, 洗涤塔 (常常被称为碱洗塔) 和/或骤冷塔, 吸收器, 吸附器, 膜, 乙烯 (C2) 分流器, 丙烯 (C3) 分流器, 丁烯 (C4) 分流器等中的一个或多个。

可用于主要回收烯烃, 优选主烯烃或轻烯烃如乙烯, 丙烯和/或丁烯的各种回收系统描述在 U.S.专利 No.5,960,643 (次级富乙烯料流), U.S.专利 Nos.5,019,143, 5,452,581 和 5,082,481 (膜分离), U.S.专利 No.5,672,197 (压力依赖性吸附剂), U.S.专利 No.6,069,288 (氢去除), U.S.专利 No.5,904,880 (回收甲醇一步转化为氢和二氧化碳), U.S.专利 No.5,927,063 (回收甲醇至燃气涡轮动力装置), U.S.专利 No.6,121,504 (直接产物骤冷), U.S.专利 No.6,121,503 (不用超精馏的高纯度烯烃), 以及 U.S.专利 No.6,293,998 (变压吸附) 中, 所有这些专利在本文全面引入供参考。

通常, 与大多数回收系统伴随的是与优选主产物一起存在的其它产物, 副产物和/或污染物的生成或积累。优选的主产物轻烯烃, 如乙烯和丙烯典型地被纯化用于衍生生产方法如聚合方法。因此, 在回收

系统的最优选的实施方案中，回收系统还包括纯化系统。例如，尤其在 MTO 方法中生产的轻烯烃进入纯化系统，除去低含量的副产物或污染物。

污染物和副产物的非限制性实例一般包括极性化合物如水，醇类，羧酸，醚类，碳氧化物类，硫化合物如硫化氢，硫化羰和硫醇类，氨和其它氮化合物，砷，磷和氯化物。其它污染物或副产物包括氢和烃类如乙炔，甲基乙炔，丙二烯，丁二烯和丁炔。

包括纯化系统（例如用于纯化烯烃）的其它回收系统描述在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, 第 9 卷, John Wiley & Sons, 1996, 249-271 页和 894-899 页中，该文献在本文引入供参考。纯化系统还描述在例如 U.S.专利 No.6,271,428（二烯-烃料流的纯化），U.S.专利 No.6,293,999（分离丙烯与丙烷），和 2000 年 10 月 20 日提出的 U.S.专利申请 No.09/689,363（使用水合催化剂的吹扫料流）中，这些文献在本文引入供参考。

典型地，在将一种或多种含氧化合物转化为具有 2 或 3 个碳原子的烯烃中，形成或产生了一定量的烃类，尤其烯烃，更尤其具有 4 个或 4 个以上碳原子的烯烃和其它副产物。在本发明的回收系统中包括了用于转化在从反应器排出的排放气体内含有的产物或转化由于所用回收系统而产生的那些产物的反应系统。

在一个实施方案中，从反应器排出的排放气体通入回收系统，形成一个或多个含烃料流，尤其含 ≥ 3 个碳原子的烃(C_3^+)的料流。在该实施方案中，将含 C_3^+ 烃的料流通入第一分馏区，形成粗 C_3 烃和含 C_4^+ 烃的料流，含 C_4^+ 烃的料流通入第二分馏区，形成粗 C_4 烃和含 C_5^+ 烃的料流。4 碳或 4 碳以上的烃包括丁烯类如 1-丁烯和 2-丁烯，丁二烯类，饱和丁烷类，和异丁烷类。

本发明的方法理想地在包括进口区，反应区和分离区的反应器装置中进行。当本发明的方法在该类型的反应器装置中进行时，至少一部分的催化剂/固体从分离区再循环到进口区，从而保持反应器在接近等温条件下。至少一部分的蒸汽进料然后与催化剂/固体在进口区混

合，再进入反应区，在那里进行含氧化合物至烯烃转化反应。任选地，液体进料和/或总进料的稀释剂部分或其各种子部分可以进入进口区和/或反应区的一个或多个位置。用该装置，催化剂/固体能够在反应器装置内部或反应器装置外部再循环，当催化剂/固体从分离区再循环到进口区和/或反应区时。如还描述的那样，其它部分的催化剂/固体能够任选从反应器装置中去除和输送到再生器，以再生催化剂。来自再生器的催化剂/固体能够返回到该三个区的任何一个中，或可以进入用于将催化剂/固体从分离区再循环到进口区或反应区的导管。

可用于本发明的反应器装置的实施方案在图 1 中总体上表示为 300。含氧化合物 303 可以通过在预热器中至少部分蒸发来预处理。甲醇进料与来自管道 327 的催化剂在提升管反应器 306 的底部在进口区 304 中混合，该催化剂包括用阀门 330 调节的来自管道 324 的未再生（焦化）催化剂和/或通过阀门 415 调节的来自管道 412 的再生催化剂。惰性气体和/或蒸汽 403 可以用来稀释含氧化合物，提升催化剂料流，和保持压力表管道没有催化剂。该惰性气体和/或蒸汽与含氧化合物和催化剂在其温度能够在多个位置 309 监控的反应器 306 中混合。该反应是放热的，优选的反应温度（大约 300℃ 到大约 500℃）通过除热来保持。能够通过任何适合的方式来除热，包括、但不必限于用催化剂冷却器 406 冷却反应器，进给作为液体的一些甲醇，冷却至反应器的催化剂进料，或这些方法的任意组合。

含有产物、焦化催化剂、稀释剂和未转化原料的反应器排放物应该流入分离区 312。在该分离区中，从气体物料中分离出焦化催化剂，该气体物料利用重力和/或具有浸入管 318 和 321 的旋风分离器从管道 345 排出。一部分焦化催化剂通过用阀门 330 控制的管道 324 返回到反应器进口。所要再生的那部分焦化催化剂首先输送到汽提区 333，在那里使用蒸汽或其它惰性气体来从催化剂中回收吸附的烃类。汽提过的废焦化催化剂应该经由用阀门 342 控制的管道 339 流入再生容器 401。输送到再生容器 401 的那部分催化剂应与通过底部再生器进口引入的再生介质，优选含有氧的气体，例如空气，在如上所述的能够将

催化剂的焦炭烧尽至低于大约 0.5wt% 的水平、压力和停留时间下接触。再生容器内的优选温度是大约 550 到大约 700°C，在离开再生器的气体中的优选氧浓度是大约 0.1 到大约 5vol.%，以及优选的停留时间是大约 1 到大约 100 分钟。

焦炭的烧尽是放热的。温度可以通过任何可接受的方法保持在适当的水平，包括、但不限于加入冷却气体，用催化剂冷却器 406 冷却再生容器内的催化剂，或这些方法的结合。

经由用阀门 415 控制的管道 409 和 412 将该再生催化剂输送到反应器 306，在那里它与来自管道 324 的再循环焦化催化剂在管道 327 中混合，最终与来自管道 303 的含氧化合物进料混合。该再生催化剂可以利用通过提升气体管道 403 引入的惰性气体，蒸汽或甲醇蒸气提升到反应器 306。该方法以连续或半连续方式自行重复。冷却热反应器产物气体，冷凝和收集水副产物，以及回收所需的烯烃产物气体，用于进一步加工。

为了测定反应器和再生器内的焦炭的水平，可以从再循环系统的多个位置定期取走少量催化剂样品，用于测量碳含量。据此可以调节反应参数。

一般实验工序

MTO 反应试验和 GC 分析

除非另有规定，甲醇-烯烃 (MTO) 转化反应在 2.5WHSV, 450°C 和 276KPa(40psia)下在管式微流动反应器内进行。外径 0.25"，长度 8"和厚度 0.04"的反应器由硅钢制成。

来自管式反应器的排放物在具有 15 250 \square 1 样品环管的 Valco 取样阀中收集。收集的排放物样品通过装有火焰电离检测器的在线气相色谱仪 (Hewlett Packard 6890) 来分析。所用色谱柱是 150m, 0.25mm(内径)熔凝硅石毛细管柱 (Model No. Petrocol DH 150)。

在流出的排放物通过上述取样阀和用于除去液体如水和甲醇的分离阱之后，气相产物还在不锈钢瓶内收集。

在表中报道的选择性(wt%)数据是转化率加权平均值(weighed average), 根据从反应器排出的产物来计算。换句话说, 在这些计算中水和焦炭不作为产物包括。在表中列举的 C_1 , $C_2^=$, C_2^0 , $C_3^=$, C_3^0 和 $C_4^=$ 分别指甲烷, 乙烯, 乙烷, 丙烯, 丙烷和丁烯类。

温度程控的氧化 (TPO)

使用 TPO(温度程控的氧化)来测量在除焦炭实验过程中的碳量。TPO 通过在石英反应器内加入 5-10mg 的 MTO 催化剂 (5.2wt% 碳, 37.9wt% SAPO-34 和 56.9wt% 粘土粘结剂) 来进行。以 63ml/min 的速度将在氦气中含有 1% O_2 的载气引入到石英反应器中。以 13°C/分钟 的恒定速率加热该反应器。从石英反应器中排出的气体进入甲烷转化器, 它含有钨催化剂。该催化剂在 400°C 下将 CO 和 CO_2 转化为甲烷。所生产的甲烷连续用火焰电离检测器 (FID) 测量。为了测定在 TPO 实验过程中的 CO 生成, 使用填充烧碱石棉 (氢氧化钠浸渍的固体) 的二氧化碳冷阱, 在输送到甲烷转化器之前, 从排出气体中完全脱除 CO_2 。因此, 用烧碱石棉阱获取的 TPO 信号 (FID) 专门地测定了由碳在催化剂上氧化生成的 CO 的量。该技术的详细情况可在 S.C. Fung 和 C.A. Querini, *J. Cat.*, 138, 240(1992) 以及 C.A. Querini 和 S.C. Fung, *J. Cat.*, 141, 389(1993) 中找到, 所述文献在本文引入供参考。

铂在 SAPO-34 上的湿法浸渍

使用湿法浸渍将 Pt 加载到 SAPO-34 催化剂之上和之内。在加载了 5000wppm (重量百万分率) Pt 的催化剂的制备中, 将 0.013g 乙酰丙酮铂或 $Pt(AcAc)_2$ (99.9%, Aldrich) 溶解在 2.2ml 甲苯中。甲苯的用量足以填充催化剂的中孔和大孔体积。将该溶液滴加到 1.0028g 的去模板 SAPO-34 中。该湿混合物在真空烘箱中干燥 1 小时, 以去除甲苯。所得固体催化剂然后在炉中在 350°C 下煅烧 2 小时。在这样制备的催化剂中的铂浓度通过元素分析来确定。按照该工序制备了分别含有 2000wppm Pt 和 5000wppm Pt 的两种 SAPO-34 催化剂。在实施例

3-5 中显示了 Pt 对 MTO 选择性的影响和这些 Pt 浸渍的 SAPO-34 催化剂在促进 CO 氧化中的效力。

在 510°C 下, 通过在流动反应器内流入用 He 稀释的 H₂ 气流 (10ml/min H₂ 和 40ml/min He) 达 2 小时进行 Pt 还原。氧化在 O₂ 气流 (50ml/min) 中在 600°C 下进行 2 小时。

氢化学吸附

使用氢化学吸附来测定 Pt 颗粒在 FCC CO 助催化剂(promoter catalyst)和 Pt 浸渍的 SAPO-34 中的分散或相反, 附聚的程度。氢化学吸附测定了多少氢原子被存在于催化剂上的 Pt 原子总数吸附。当 H/Pt 原子比为 1 时, 在催化剂中的所有 Pt 原子可被氢原子所利用, 即, Pt 颗粒是非常小的, 大约小于 10Å。当 H/Pt>0.7 时, 担载 Pt 颗粒据说是高度分散的, 当 H/Pt 是 0.1 - 0.7 时, 是中度分散的。担载 Pt 颗粒的分散是低的, 当 H/Pt<0.1 时。分析技术的细节可以在 Structure of Metallic Catalyst, J.R. Anderson, 第 6 章, 第 295 页, Academic Press(1975)中找到。

实施例 1

将含有 780wppm Pt/Al₂O₃(780 wppm Pt 在氧化铝上)的商购 FCC CO 助催化剂加入到 MTO 催化剂中, 后者含有 7.2wt% 碳, 37.1wt%SAPO-34 和 55.7wt%粘土粘结剂。MTO 催化剂的粒度是大约 100 微米。通过将适量的 FCC CO 促进剂 (Intercat, COP-850) 加入到 MTO 催化剂中来制备分别含有 7.8wppm, 39.0wppm, 156wppm 和 312wppm Pt 的四种催化剂。表 1 显示了添加 CO 促进剂对于 MTO 催化剂的选择性(wt%)的效应。

表 1

Pt wppm	C ₁ Wt%	C ₂ ⁼ Wt%	C ₂ ^o Wt%	C ₃ ⁼ Wt%	C ₃ ^o Wt%	C ₄ ⁼ Wt%	C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ Wt%
0	1.7	35.2	1.0	43.2	2.0	13.0	78.4
7.8	2.0	35.5	1.2	42.7	2.0	12.7	78.2
39	3.4	32.8	4.7	40.2	2.8	12.4	73.0
156	9.0	11.1	26.5	28.6	10.8	10.9	39.7
312	13.5	1.9	35.0	18.2	18.9	9.7	20.1

表 1 中的数据显示, 在低 Pt 浓度下对于主烯烃选择性具有最小影响。例如, 在 7.8wppm 的 Pt 载量下, 对于 C₃⁼ 的选择性仅仅下降 0.5wt%, 而对于乙烯的选择性增加 0.3wt%。

当通过增加混合物中的 FCC CO 促进剂的量来增加 Pt 浓度时, 表 1 中的数据显示了对乙烯和丙烯选择性的明显不利影响, 例如, 在 39wppm Pt 下下降 5.4wt%。

因此, 加入到 MTO 反应器中的 FCC CO 促进剂的量需要准确控制在不引起对乙烯和丙烯选择性明显不利影响的水平下。

实施例 2

在 TPO 研究中使用含有 5.2wt% 碳, 37.9wt%SAPO-34 和 56.9wt%粘土粘结剂的 MTO 催化剂, 以调查 FCC CO 促进剂在 CO 至 CO₂ 的氧化中的效力。将适量的 FCC CO 促进剂 (Intercat COP-850) 加入到 MTO 催化剂中, 使得在最终混合物中的 Pt 浓度为 18.8wppm。用和不用烧碱石棉阱进行 TPO 实验, 以便测定 CO 和 CO₂。表 2 显示了用或不用 FCC CO 促进剂的 MTO 催化剂的作为 CO 和 CO₂ 放出的碳 wt%。

表 2

Pt wppm	作为 CO 放出的碳 wt%	作为 CO ₂ 放出的碳 wt%	总碳 wt%
0	3.3	1.9	5.2
18.8	0.2	5.0	5.2

TPO 数据显示, 18.8wppm Pt 的存在大大降低了 CO 信号。所生成的 CO 的总量相当于 0.2wt% 碳, 降低 94%。这表明, Pt 的存在促进了 CO 氧化为 CO₂。

实施例 3

通过按照在以上一般实验工序中详细描述的工序的湿法浸渍来制备两种含铂的催化剂。这两种催化剂的 Pt 浓度分别是 2000wppm 和 5000wppm。表 3 比较了用于甲醇至烯烃转化反应的含有 5000wppm Pt 的催化剂的选择性数据与没有加载 Pt 的母体 SAPO-34 的选择性数据。MTO 反应在 450°C, 276KPa (40psia) 和 25WHSV 下进行。

表 3

Pt wppm	C ₁ Wt%	C ₂ ⁼ Wt%	C ₂ ⁰ Wt%	C ₃ ⁼ Wt%	C ₃ ⁰ Wt%	C ₄ ⁼ Wt%	C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ Wt%
0	1.0	28.2	1.2	38.6	7.1	17.5	66.8
5000	1.1	28.0	2.4	39.0	7.0	16.9	67.0

注意, 5000wppm Pt 湿法浸渍到 SAPO-34 中没有显示对 SAPO-34 催化剂性能的影响。为了对比, 当 Pt 以 FCC CO 促进剂的形式引入时, 39wppm 的 Pt 浓度显示了对乙烯和丙烯选择性的显著影响 (实施例 1, 表 1)。

因为乙酰丙酮铂的粒度明显大于 SAPO-34 分子筛的孔径, 所以乙酰丙酮铂大多数是在 SAPO-34 微晶的外表面上。Pt 不是高度分散的, 因为 SAPO-34 微晶的外表面仅仅是其总面积的一小部分, 其大多数表面积是晶体内部孔的表面积。如实施例 4 所示, 能够使用氢化学吸附来测定 Pt 分散。

实施例 4

氢化学吸附测定 Pt 颗粒在 FCC CO 助催化剂和 Pt 浸渍的 SAPO-34 催化剂中的分散。氢化学吸附测得了多少氢原子被存在于催化剂上的 Pt 原子总数所吸附。当 H/Pt 原子比是 1 时，在催化剂中的所有 Pt 原子可被氢原子所利用，即，Pt 颗粒是非常小的，大约小于 10\AA 。表 4 显示，FCC CO 助催化剂的 H/Pt 比率是 0.90，指示 90% 的 Pt 原子是表面原子（小 Pt 粒度）和 Pt 浸渍的 SAPO-34 显示了 0.01 的低 H/Pt，指示大 Pt 粒度，以及仅仅 1% 的 Pt 原子是表面原子。

表 4

Pt 催化剂	Pt(wppm)	H/Pt
FCC CO 促进剂	780	0.9
Pt 浸渍的 SAPO-34	2000	0.01

实施例 5

Pt 浸渍的催化剂在 MTO 试验反应之前在实验室流动反应器中进行还原和氧化，以分别模拟在反应区中的还原环境和在再生器中的氧化环境。表 5 显示了用 2000wppm Pt 浸渍的 SAPO-34 催化剂的选择性数据。

表 5

Pt wppm	处理	C ₁ Wt%	C ₂ ⁼ Wt%	C ₂ ^o Wt%	C ₃ ⁼ Wt%	C ₃ ^o Wt%	C ₄ ⁼ Wt%	C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ Wt%
0	无	0.8	33.1	0.8	42.5	2.9	15.3	75.6
2000	无	0.8	32.2	0.8	43.3	3.2	15.4	75.5
2000	还原	1.2	32.7	1.7	42.9	4.0	14.1	75.6
2000	氧化	1.0	33.7	1.1	42.6	4.0	14.0	76.3

虽然 C₁ - C₃^o 链烷烃选择性似乎适度增加，但在模拟反应/再生循环之后的乙烯和丙烯的选择性并没有损失。

实施例 6

通过使用 TPO 来研究 Pt 浸渍的 SAPO-34 在促进 CO 氧化为 CO₂

的反应中的效力。通过混合适量的含焦炭的 MTO 催化剂和 Pt 浸渍的 SAPO-34 来制备用于 TPO 研究的含 Pt 和碳的样品。如此分别由 2000wppm 和 5000wppm Pt 浸渍的 SAPO-34 制备具有 48wppm 和 121wppm 的 Pt 浓度的两种样品。两种样品的碳含量是 5.2wt%。表 6 显示了这两种样品的 TPO 数据以及没有 Pt 的样品的 TPO 数据。

表 6

Pt wppm	作为 CO 放出的碳 wt%	作为 CO ₂ 放出的碳 wt%	总碳 wt%
0	3.3	1.9	5.2
48	0.2	5.0	5.2
121	0.2	5.0	5.2

虽然这些 Pt 浸渍的 SAPO-34 催化剂的 Pt 分散度是低的，但它们在 与高分散 FCC CO 助催化剂相当的 Pt 浓度下可非常有效地将 CO 转化为 CO₂。

因此，似乎当一氧化碳氧化金属相关的催化剂被适度分散或在低分散度下（例如当通过乙酰丙酮铂的湿法浸渍来添加一氧化碳氧化金属时），它在含氧化合物至烯烃转化方法的再生器中可与工业 FCC CO 促进剂一样有效地将 CO 转化为 CO₂，并且没有显示对于 SAPO-34 催化剂性能的影响，即，乙烯和丙烯选择性没有损失。

实施例 7

在本发明的含氧化合物转化反应方法中使用与图 1 所述类似的流化床反应器装置。因此，一些催化剂从催化剂汽提器 333 流入到再生容器 401 并从那里返回到进口区 304，而一些流经管道 324 和返回到进口区 304，不进行再生。该装置用于研究将在实施例 1 中所述的相同商购 FCC CO 助燃剂 (combustion promoter catalyst) 加入到 MTO 催化剂中的反应器和再生器的响应。

在添加 CO 燃烧促进剂之前，再生器的上部稀分离区常常在比再生器床温度更高的温度下运行。定期地，再生器的头经历快速，有时局部的温度升高。图 2 示出了在常规或稳定条件中经历快速温度升高

的再生器头热电偶。在再生器中用 0.8wt% 的催化剂焦炭载量获得了在图 2 中所示的数据。在获得这些数据之后，FCC CO 助燃剂与 MTO 催化剂在 830wppm 的助催化剂浓度下物理混合。当助催化剂是 780wppm Pt/Al₂O₃ 时，Pt 在循环催化剂中的总浓度是 0.65wppm。图 3 证明，添加助催化剂消除了定期高温偏移。在再生器中用 0.8wt% 的催化剂焦炭载量也获得了这些数据。

促进剂的添加没有不利影响含氧化合物至轻烯烃的转化。在图 1 所示的装置中，甲醇用 450℃ 的平均提升管温度，24 - 25hr⁻¹ 的空间速度，和 7.0wt% 的反应器催化剂焦炭载量在 25psig 下加入。在两种实例中，将首先 0 和然后 0.65 wppm Pt 加入到循环催化剂中。来自反应的产物在表 7 中列举。CO、CO₂ 和 H₂ 的定量分析显示，这些物质没有受到在循环催化剂中的 0.65wppm Pt 的影响。

表 7

		例 1	例 2
Pt 浓度	ppmw	0	0.65
压力	psig	25	25
Rxr 温度	℃	450	450
Rgn 温度	℃	677	677
Rxr 焦炭	wt%	7.0	7.0
Sp 速度	hr ⁻¹	24.7	24.1
转化率	wt%	91.7	90.1
C ₁	wt%	0.826	0.841
C ₂ ⁼	wt%	33.7	33.4
C ₂ ^o	wt%	0.596	0.578
C ₃ ⁼	wt%	42.5	42.3
C ₃ ^o	wt%	1.99	1.90
C ₄ ⁼	wt%	12.7	13.0
C ₅ ⁺	wt%	4.41	4.38
焦炭	wt%	3.29	3.53

在 MTO 再生器中使用 Pt 催化剂作为 CO 促进剂的优点是它在 MTO 再生器中提供了有效的 CO 至 CO₂ 的转化和同时没有不利地影响乙烯和丙烯选择性，当在 MTO 反应器中使用时。

本领域的普通技术人员会认识到，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明做出许多改变。本文所述的实施方案仅仅是示例性的，不用来限制本发明，本发明用以下权利要求书来限定。

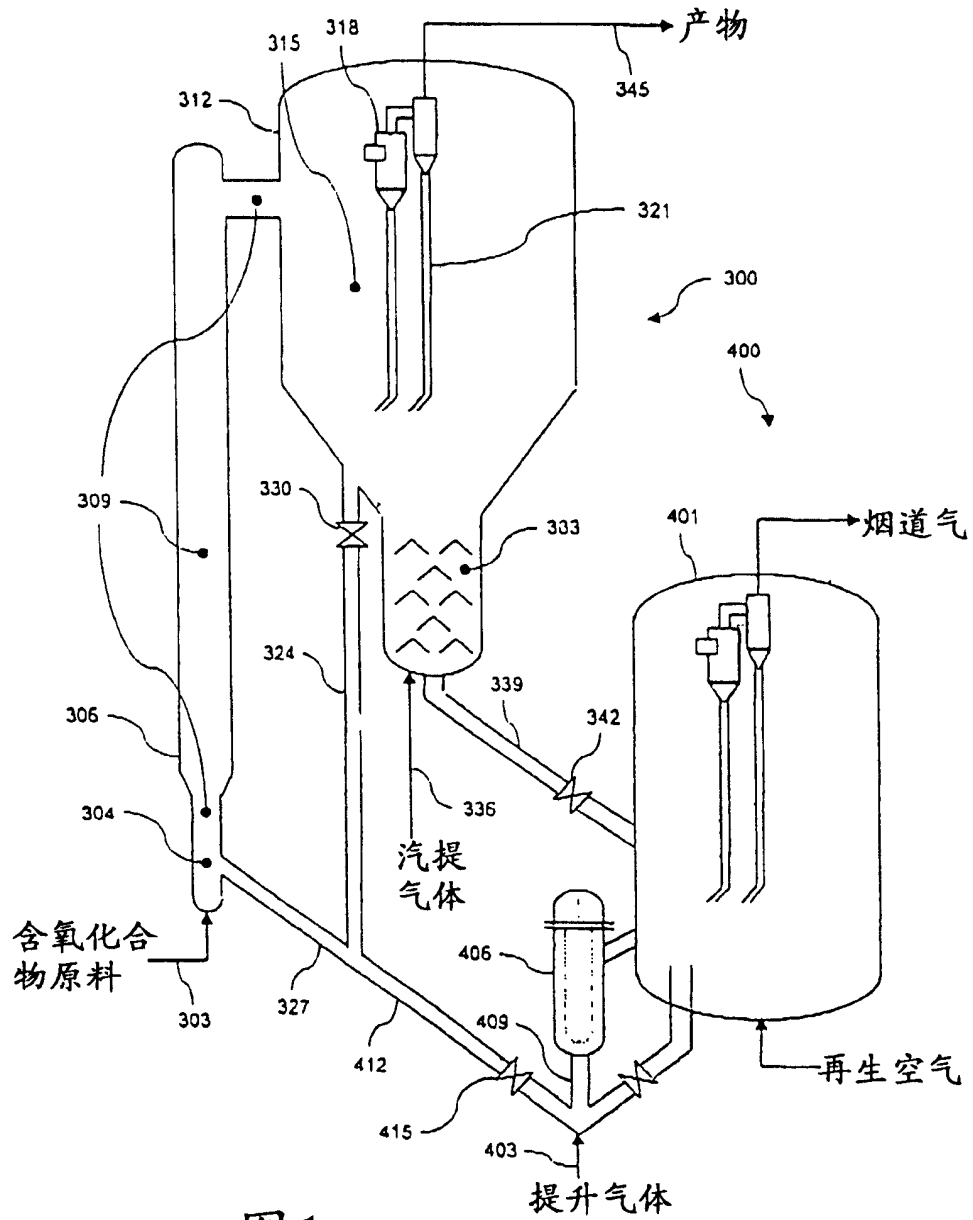


图1

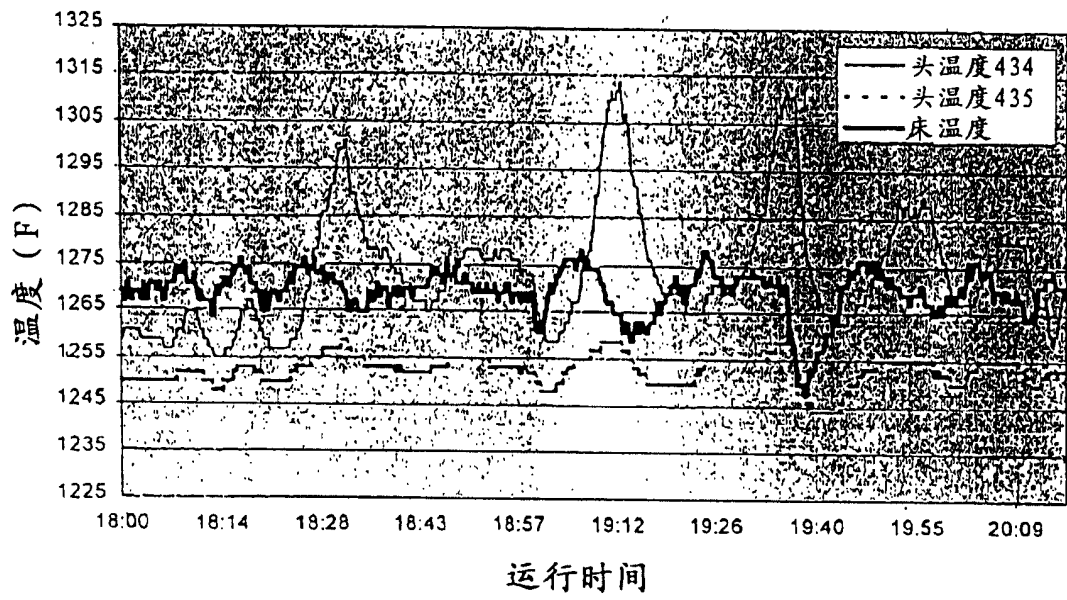


图 2

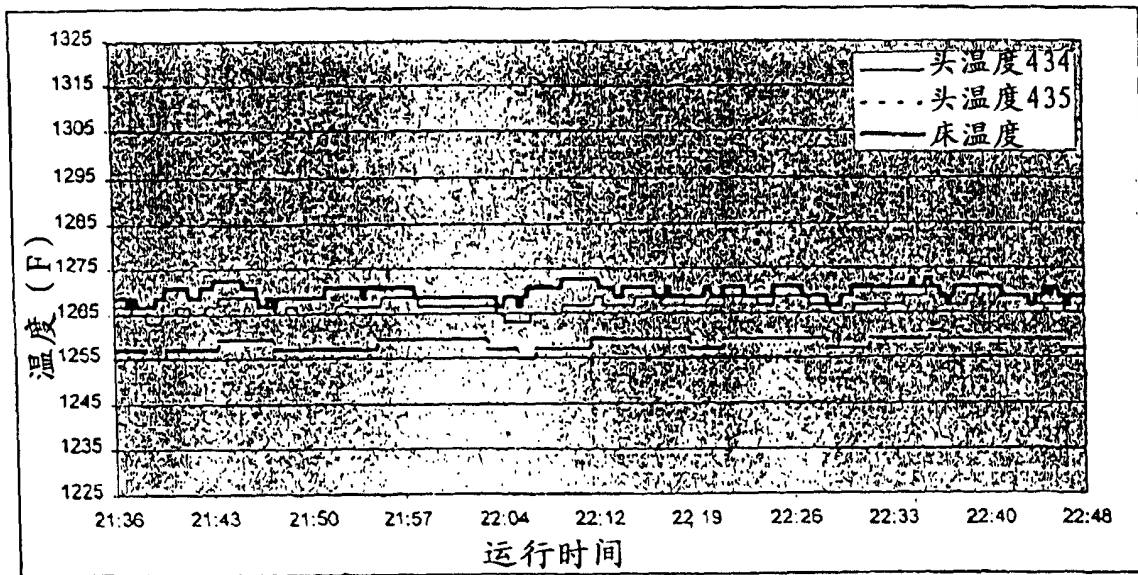


图 3