

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821900. X

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100443452C

[22] 申请日 2003.6.2 [21] 申请号 03821900. X

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 26 [33] US [31] 10/227,907

[86] 国际申请 PCT/US2003/017365 2003. 6. 2

[87] 国际公布 WO2004/018392 英 2004. 3. 4

[85] 进入国家阶段日期 2005. 3. 15

[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 P·N·驰舍尔姆 N·P·柯特

J·R·拉特尼尔 徐 腾

J·S·史密斯 K·H·克施乐

[56] 参考文献

CN1261294A 2000. 7. 1

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 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图 3 页

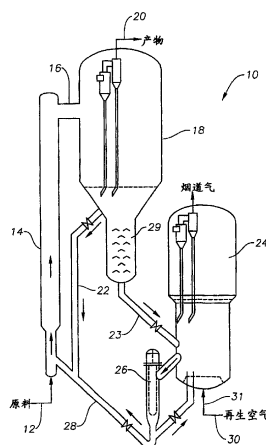
[54] 发明名称

在含控制碳原子对酸性位之比的酸性分子筛
的催化剂上将含氧化物转化成烯烃

[57] 摘要

本发明提供由含有含氧化物的原料制备烯烃产品的方法，该方法包括：a) 在有效地将原料转化成烯烃产物流和提供未再生催化剂颗粒的条件下，使在反应区内的原料与催化剂颗粒接触，所述催化剂颗粒包括含有酸性位的分子筛，且平均焦炭负载量为 1-10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；b) 从所述反应区中取出一部分所述催化剂颗粒，和在再生区内，在有效地获得再生催化剂颗粒的条件下，使所述部分与再生介质接触，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；和 c) 将所述再生催化剂颗粒引入到所述反应区内，提供未再生催化剂颗粒和再生催化剂颗粒的催化剂混合物，其含量足以在所述催化剂混合物上提供含量范围为 1-10 个碳原子/个所述分子

筛的酸性位的平均焦炭负载量。



1. 一种由含有含氧物的原料制备烯烃产品的方法，该方法包括：

a) 在有效地将原料转化成烯烃产物流和提供未再生催化剂颗粒的条件下，在反应区内使原料与催化剂颗粒接触，所述催化剂颗粒包括含有酸性位的分子筛，且平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；

b) 从所述反应区中取出一部分所述未再生的催化剂颗粒，和在再生区内，在有效地获得再生催化剂颗粒的条件下，使所述部分与再生介质接触，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；和

c) 将所述再生催化剂颗粒引入到所述反应区内，提供未再生催化剂颗粒和再生催化剂颗粒的催化剂混合物，其含量足以在所述催化剂混合物上提供含量范围为 1 - 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位的平均焦炭负载量。

2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 a) 中使用的催化剂颗粒的平均焦炭负载量为 1 - 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位。

3. 前述任何一项权利要求的方法，它进一步包括重复步骤 a) - c) 的步骤 d)。

4. 前述任何一项权利要求的方法，其中使用通过 NMR 测定的酸性位密度来测量每个酸性位上的碳原子数。

5. 前述任何一项权利要求的方法，其中所述含氧物为甲醇。

6. 前述任何一项权利要求的方法，其中所述在步骤 c) 的催化剂混合物上的所述平均碳含量的范围为 2 - 9 个碳原子/个所述分子筛的酸性位。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述在步骤 c) 的催化剂混合物上的所述平均碳含量的范围为 4 - 7 个碳原子/个所述分子筛的酸性位。

8. 前述任何一项权利要求的方法，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量为至少 1 和不大于 10 个碳原子/个酸性位。

9. 前述任何一项权利要求的方法, 其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量为不大于 5 个碳原子/个酸性位。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量为不大于 2 个碳原子/个酸性位。

11. 前述任何一项权利要求的方法, 它在循环流化床反应器中进行。

12. 前述任何一项权利要求的方法, 它在连续再生的循环流化床反应器中进行。

13. 权利要求 11 或 12 任何一项的方法, 其中在至少 0.2m/s 的表观气体速度下操作所述循环流化床反应器。

14. 权利要求 11-13 任何一项的方法, 其中步骤 a) 在提升管中进行所述接触。

15. 权利要求 11-14 任何一项的方法, 其中在介于 50% 至 99% 的原料转化率下操作所述循环流化床反应器。

16. 权利要求 15 的方法, 其中在介于 75% 至 95% 的原料转化率下操作所述循环流化床反应器。

17. 前述任何一项权利要求的方法, 其中所述催化剂混合物的至少一部分流出所述反应区并在未再生的情况下返回所述反应区中。

18. 前述任何一项权利要求的方法, 其中所述分子筛具有选自下述的骨架结构类型: 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、THO 及其取代形式。

19. 前述任何一项权利要求的方法, 其中所述分子筛选自 ALPO-18、ALPO-34、SAPO-17、SAPO-18 和 SAPO-34、其共生形式及其金属取代形式。

20. 前述任何一项权利要求的方法, 其中所述分子筛是 SAPO-34。

21. 前述任何一项权利要求的方法, 其中分子筛的硅铝比的范围为 0.65-0.10。

22. 权利要求 21 的方法, 其中分子筛的硅铝比的范围为 0.40-0.10。

23. 权利要求 22 的方法, 其中分子筛的硅铝比的范围为 0.32-0.10。

24. 权利要求 23 的方法, 其中分子筛的硅铝比的范围为 0.32-0.15。

25. 权利要求 1-18 任何一项的方法, 其中所述分子筛具有选自 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、AFO、AEL、TON 及其取代形式中的骨架结构类型。

**在含控制碳原子对酸性位之比
的酸性分子筛的催化剂上将含氧物转化成烯烃**

技术领域

本发明涉及在含酸性位且具有最佳的焦炭负载量(以分子筛的每个酸性位计碳原子的范围为单位表达)的分子筛的催化剂上将含氧物转化成烯烃的方法。本发明还涉及通过该方法获得的轻质烯烃产品。

背景技术

轻质烯烃(在此处定义为乙烯、丙烯、丁烯及其混合物)充当生产许多重要化学品和聚合物的原料。典型地,通过裂解石油原料来生产轻质烯烃。由于竞争性石油原料的有限供应,因此由石油原料生产低成本的轻质烯烃的机会受到局限。基于可供替代的原料开发轻质烯烃的生产技术的计划已经增加。

生产轻质烯烃的一类重要的可供替代的原料是含氧物,例如醇,尤其是甲醇和乙醇、二甲醚、甲乙醚、二乙醚、碳酸二甲酯和甲酸甲酯。许多这些含氧物可通过发酵生产,或者由衍生于天然气体、石油液体、含碳物质(其中包括煤、回收塑料、城市废物或任何有机物质)的合成气来生产。醇、醇的衍生物,和其它含氧物由于宽的各种原料来源,因此具有前景作为用于轻质烯烃生产的经济、非石油原料。

促进含氧物转化成烯烃所使用的催化剂是分子筛催化剂。由于乙烯和丙烯是这种反应最需要的产品,因此研究集中在何种催化剂对乙烯和/或丙烯的选择最有效,以及增加催化剂的寿命和催化剂对乙烯和/或丙烯的选择性的方法。

含氧物转化成烯烃会产生和沉积含碳物质(焦炭)于催化转化工艺所使用的分子筛催化剂上。这些含碳沉积物的过度累积将干扰催化剂促进反应的能力。为了避免焦炭在分子筛催化剂上令人讨厌的累积,

含氧物转化成烯烃的方法并入包括催化剂再生的第二步。在再生过程中,通过用氧气燃烧,从催化剂中除去焦炭,从而恢复催化剂的催化活性。然后可再利用再生的催化剂,催化含氧物转化成烯烃。

典型地,在两个独立的容器内进行含氧物转化成烯烃和再生工艺。焦化的催化剂连续从供转化的反应容器中引出到再生容器,和再生催化剂连续从再生容器中引出并返回到供转化的反应容器中。

Avidan 等的美国专利 No. 4547616 公开了通过操作沸石催化剂,例如 ZSM-5 的流化床,将含氧物转化成低级烯烃的方法,其中控制所述催化剂的活性,以生产具有丙烷:丙烯的摩尔比范围为 0.04:1 到 0.1:1 的产品。

Lewis 等的美国专利 No. 4873390 教导了在具有直径小于 5 埃的孔隙的硅铝磷酸盐上,使原料,例如醇转化成含氧轻质烯烃的产品,其中在催化剂上形成含碳沉积物质。处理催化剂,形成部分再生的催化剂,所述部分再生的催化剂具有 2-30wt%含碳的沉积物质,其中优选范围为 4 至 20wt%。

Kuechler 等的美国专利 No. 6137022 公开了通过在含有 15 体积%或更低的含硅铝磷酸盐分子筛材料的催化剂的反应区内,使原料转化,和当该反应区含有至少 33 体积%的分子筛材料时,在有效地 100%转化原料的条件下,维持 80%至 99%的原料转化率,从而增加含氧物转化成烯烃的反應的选择性的方法。

Lattner 等的美国专利 No. 6023005 公开了在利用催化剂再生的流化床反应方法中,通过催化转化含氧物,生产乙烯和丙烯的方法。该方法通过除去焦化分子筛催化剂总的反应体积的仅仅一部分和完全再生仅仅该部分催化剂,然后将其返回与未再生的其余催化剂混合,从而维持部分所需的含碳沉积物在催化剂上(wt%)。所得催化剂混合物含 2-30wt%含碳沉积物。

S. Soundararajan 等, "Modeling of methanol to olefins (MTO) process in a circulating fluidized bed reactor", Fuel 80 (2001), 1187-1197 在 1192-93 页,讨论了使用 SAPO-34 催化剂,焦炭含量(wt%)

对由纯甲醇为原料的产物选择性的影响。尽管已观察到催化剂上的 wt%碳与对主要烯烃选择性之间的关系，但从一种催化剂到另一催化剂，甚至对于具有相同结构的分子筛材料，这种关系也显著地变化。

Stephen Wilson 等, "The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins", *Microporous and Mesoporous Materials* 29(1999)117-126, 公开了通过测定在每一菱沸石笼的一个酸性位上, 哪种催化剂最抗焦化, 在菱沸石结构类型 (SAPO-34 和 SSZ-13) 上, 酸性位的强度和密度与甲醇转化成轻质烯烃转化率之间的关系。

Ivar M. Dahl 等, "Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts", *Microporous and Mesoporous Materials* 29(1999)185-190, 公开了在高空速下酸性位强度与菱沸石和 SAPO-34 对失活的敏感度之间的关系对含氧物的转化率的影响, 以避免引起非所需副反应的过高的催化活性。

所需地提供由含氧物制备烯烃的方法, 该方法对于宽范围的各种催化剂来说, 最大化烯烃的产率, 特别是轻质烯烃的产率 (乙烯和丙烯)。

发明内容

本发明涉及由含有含氧物的原料制备烯烃产品的方法, 该方法包括:

a) 在有效地将原料转化成烯烃产物流和提供未再生催化剂颗粒的条件下, 使在反应区内的原料与催化剂颗粒接触, 所述催化剂颗粒包括含有酸性位的分子筛, 且平均焦炭负载量不大于, 优选为 1-10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位;

b) 从所述反应区中取出一部分所述未再生的催化剂颗粒, 和在再生区内, 在有效地获得再生催化剂颗粒的条件下, 使所述部分与再生介质接触, 其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位; 和

c) 将所述再生催化剂颗粒引入到所述反应区内，提供未再生催化剂颗粒和再生催化剂颗粒的催化剂混合物，其含量足以在所述催化剂混合物上提供含量范围为 1-10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位的平均焦炭负载量。

在步骤 a) 之中，平均碳负载量随原料与催化剂颗粒的接触时间而增加。步骤 b) 使得可能控制平均碳负载量到本发明所需的范围内。

在另一实施方案中，本发明涉及上述方法，该方法进一步包括重复步骤 a) - c) 的步骤。

在又一实施方案中，本发明涉及任何一种上述方法，其中使用通过 NMR 测定的酸性位密度来测量每个酸性位的所述碳原子。

在又一实施方案中，本发明涉及任何一种上述方法，其中所述含氧物包括甲醇。

在任何一种上述方法的优选实施方案中，在步骤 c) 的催化剂混合物上的平均碳含量范围为 1-9 个碳原子/个所述分子筛的酸性位，优选 4-7 个所述分子筛的碳原子。

在独立的实施方案中，本发明涉及任何一种上述方法，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量为至少 1 和不大于 10 个碳原子/个酸性位，优选平均焦炭负载量不大于 5，和更优选不大于 2 个碳原子/个酸性位。

在本发明的再一独立的实施方案中，在循环的流化床反应器中，优选在具有连续再生的循环流化床反应器中进行任何一种上述方法。

在其中于流化床反应器中进行本发明方法的实施方案中，循环流化床反应器优选在至少 0.2m/s 的表观气体速度下操作。在上述方法的另一实施方案中，循环流化床反应器在 50% 至 99%，例如 75% 至 95% 的原料转化率下操作。

在任何一种上述方法的再一实施方案中，至少一部分所述催化剂混物流出反应区并在没有再生的情况下返回到所述反应区内。

在又一实施方案中，本发明包括在提升管 (riser) 中进行的接触步骤。

在另一实施方案中，本发明使用孔径小于 5.0 埃的分子筛，例如分子筛具有选自 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 及其取代形式的分子筛骨架结构类型。在可供替代的实施方案中，分子筛选自 ALPO-18、ALPO-34、SAPO-17、SAPO-18 和 SAPO-34。

在另一实施方案中，本发明涉及上述方法，其中分子筛的孔径为 5 - 10 埃，例如为选自 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、AFO、AEL、TON 及其取代形式的分子筛骨架结构类型。

另一方面，本发明涉及由含有含氧物的原料制备烯烃产品的方法，该方法包括：

i) 提供本发明的催化剂颗粒，所述催化剂颗粒包括含酸性位的分子筛，其平均焦炭负载量为 1 - 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位，这使用通过 NMR 测定的酸性位密度来测量；

ii) 在有效地使原料转化成烯烃产物流的条件下，在反应区内使原料与所述催化剂颗粒接触，以提供未再生的催化剂颗粒；

iii) 从所述反应区中取出一部分的所述催化剂颗粒，和在再生区内，在有效地获得再生催化剂的条件下，使所述部分与再生介质接触，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；和

iv) 将所述再生的催化剂颗粒引入到所述反应区内，其用量足以提供未再生催化剂颗粒和再生催化剂颗粒的催化剂混合物，所述催化剂混合物在所述反应区内的平均焦炭负载量为 1 - 10 个碳原子/个分子筛上的酸性位。

在这一方面的一个实施方案中，本发明进一步包括 v) 重复步骤 ii) - iv)。

在这一方面的另一实施方案中，催化剂混合物在所述反应区内的平均焦炭负载量为 3 - 9 个碳原子/个分子筛上的酸性位，和所述分子筛具有至少一种选自 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 及其取代形式的骨架结构类型，例如，分子筛选自 ALPO 18、ALPO 34、SAPO 17、SAPO 18 和 SAPO-34、及其取代形式，例如 SAPO 34。

另一方面，本发明涉及由含有含氧物的原料制备烯烃产品的方法，该方法包括：

A) 在有效地将原料转化成烯烃产物流和提供未再生催化剂颗粒的条件下，使在反应区内的原料与催化剂颗粒接触，所述催化剂颗粒包括含有酸性位的分子筛且具有不大于 10 个碳原子/个酸性位；

B) 使用通过 NMR 测定的酸性位密度来测量所述分子筛每个酸性位的碳原子数，从而分析来自反应区的一部分所述催化剂颗粒，以提供所述部分的样品测量值；

C) 在再生区内，在有效地获得再生催化剂颗粒的条件(该条件是所述样品的测量值的函数)下，使部分所述未再生的催化剂颗粒与再生介质在再生区内接触，其中所述再生催化剂颗粒的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位；和

D) 将所述再生催化剂颗粒引入到所述反应区内，提供未再生催化剂颗粒和再生催化剂颗粒的催化剂混合物，其含量足以在所述催化剂混合物上提供含量范围为 1-10 个碳原子/个所述分子筛的酸性位的平均焦炭负载量。

根据下述详细说明、附图和所附的权利要求，本发明的这些和其它优点将变得显而易见。

附图的简要说明

图 1 提供适用于本发明优选实施方案的反应器装置的简图，该装置包括具有催化剂循环的高速流化床，和再生器。

图 2 描述了本发明优选实施方案的甲醇转化成烯烃的方法中主要烯烃的选择性对以重量计催化剂上的碳所作的曲线。

图 3 描述了本发明优选实施方案的甲醇转化成烯烃的方法中主要烯烃的选择性对以重量计分子筛上的碳所作的曲线。

图 4 描述了本发明优选实施方案的甲醇转化成烯烃的方法中主要烯烃的选择性对每个酸性位上的碳原子所作的曲线。

图 5 描述了主要烯烃的选择性、甲烷的选择性和丙烷的选择性对每个酸性位上的碳原子所作的曲线，和示出了在本发明优选实施方案的甲醇转化成烯烃的方法中，清晰的 C_3 最大轻质烯烃选择性作为平均焦炭负载量的函数。

发明详述

在含氧物转化成烯烃过程中，一个目标是最大化生产轻质烯烃，优选乙烯和丙烯，和最小化生产甲烷、乙烷、丙烷和 C_3 +材料。本发明维持催化剂的平均焦炭负载量在特别选择的范围内，以供生产乙烯和丙烯。这一范围基于催化剂的分子筛组分的酸性位密度。

通过在转化工艺的某一点处，从该工艺中引出分子筛催化剂组合物，和测定其碳含量，从而测量在分子筛催化剂组合物上的焦炭含量。要意识到，在反应区内的分子筛催化剂组合物由再生催化剂和具有各种含量的含碳沉积物的催化剂的混合物构成。所测量的含碳沉积物的焦炭含量于是代表单个催化剂颗粒含量的平均。

美国专利 No. 6023005 教导了基于焦化催化剂的总的反应体积，提供含碳沉积物或焦炭含量在 2wt% - 约 30wt% 范围内，用于含氧物转化成烯烃方法的客观需要，以促进对轻质烯烃的选择性。然而，本发明者发现，获得特别优选的结果并不始终取决于单独维持这一焦炭含量范围，和当然没有在前面披露的这一宽范围内。相反，在含氧物转化成烯烃的转化反应中的优选结果实际上是与转化反应中使用的催化剂内分子筛的特定酸度有关的焦炭含量的相容函数。现已发现，有利的是，维持催化剂的平均焦炭负载量范围为 1 - 10 个碳原子/个在含氧物转化成烯烃的转化反应中使用的催化剂的分子筛组分的酸性位，以提供优异的主要烯烃选择性。

分子筛及其催化剂

适于在本发明中使用以供含氧物转化成烯烃的分子筛具有各种化学和物理、骨架结构特征。国际沸石学会的结构委员会根据 IUPAC 委

员会关于沸石命名的规则对分子筛进行了合适的分类。骨架结构型描述了构成骨架结构的四面体配位原子的连接、形貌，并概括了那些材料的特定性能。结构已被确立的骨架结构型沸石和沸石型分子筛用三个字母的符号表示，且描述于 Atlas of Zeolite Framework Types, 第 5 版, Elsevier, London, 英国 (2001) 中。

这些分子筛的非限制性实例是选自 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 及其取代形式的骨架结构型小孔分子筛；选自 AFO、AEL、EUO、HEU、FER、MEL、MFI、MTW、MTT、TON 及其取代形式的骨架结构型中孔分子筛；和选自 EMT、FAU 及其取代形式的骨架结构型大孔分子筛。其它分子筛具有选自 ANA、BEA、CFI、CLO、DON、GIS、LTL、MER、MOR、MWW 和 SOD 中的骨架结构类型。尤其用于将含有含氧物的原料转化成烯烃的优选的分子筛的非限制性实例包括具有选自 AEL、AFY、BEA、CHA、EDI、FAU、FER、GIS、LTA、LTL、MER、MFI、MOR、MTT、MWW、TAM 和 TON 中的骨架结构类型的那些。在一个优选的实施方案中，本发明的分子筛具有 AEI 形貌 (topology) 或者 CHA 形貌，或者其结合，最优选 CHA 形貌。

分子筛材料全部具有顶角共享的 TO_4 四面体的三维四角连接的骨架结构，其中 T 是任何四面体配位的阳离子。这些分子筛典型地通过定义孔隙的圆环尺寸来描述，其中尺寸基于在圆环内的 T 原子数。其它骨架结构型特征包括形成笼的圆环的排列，和若存在的话，通道的尺寸，和笼之间的间距。参见 van Bekkum 等, Introduction to Zeolite Science and Practice, Second Completely Revised and Expanded Edition, Vol 137, 第 1-67 页, Elsevier Science, B. V., Amsterdam, Netherlands (2001)。

小、中和大孔分子筛具有 4 个圆环到 12 个圆环的骨架结构类型。在优选的实施方案中，沸石分子筛具有 8-、10-或 12-或更多个圆环结构和在约 3 埃 - 15 埃范围内的平均孔径。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 个圆环和小于约 5 埃，

优选在 3 埃 - 约 5 埃范围内, 更优选 3 埃 - 约 4.5 埃, 和最优选 3.5 埃 - 约 4.2 埃的平均孔径。

分子筛, 尤其沸石和沸石类型的分子筛, 优选具有一个, 优选两个或多个顶角共享的 $[T O_4]$ 四面体单元, 和更优选两个或多个 $[Si O_4]$ 、 $[Al O_4]$ 和/或 $[P O_4]$ 四面体单元, 和最优选 $[Si O_4]$ 、 $[Al O_4]$ 和 $[P O_4]$ 四面体单元的分子骨架结构。在许多出版物中详细地公开了这些硅、铝和磷基分子筛, 其中包括例如美国专利 No. 4567029 (MeAPO, 其中 Me 是 Mg、Mn、Zn 或 Co)、美国专利 No. 4440871 (SAPO)、欧洲专利申请 EP-A-0159624 (ELAPSO, 其中 E1 是 As、Be、B、Cr、Co、Ga、Ge、Fe、Li、Mg、Mn、Ti 或 Zn)、美国专利 No. 4554143 (FeAPO)、美国专利 No. 4822478、4683217、4744885 (FeAPSO)、EP-A-0158975 和美国专利 No. 4935216 (ZnAPSO)、EP-A-0161489 (CoAPSO)、EP-A-0158976 (ELAPO, 其中 EL 是 Co、Fe、Mg、Mn、Ti 或 Zn)、美国专利 No. 4310440 ($AlPO_4$)、EP-A-0158350 (SENAPSO)、美国专利 No. 4973460 (LiAPSO)、美国专利 No. 4789535 (LiAPO)、美国专利 No. 4992250 (GeAPSO)、美国专利 No. 4888167 (GeAPO)、美国专利 No. 5057295 (BAPSO)、美国专利 No. 4738837 (CrAPSO)、美国专利 No. 4759919 和 4851106 (CrAPO)、美国专利 No. 4758419、4882038、5434326 和 5478787 (MgAPSO)、美国专利 No. 4554143 (FeAPO)、美国专利 No. 4894213 (AsAPSO)、美国专利 No. 4913888 (AsAPO)、美国专利 Nos. 4686092、4846956 和 4793833 (MnAPSO)、美国专利 Nos. 5345011 和 6156931 (MnAPO)、美国专利 No. 4737353 (BeAPSO)、美国专利 No. 4940570 (BeAPO)、美国专利 No. 4801309、4684617 和 4880520 (TiAPSO)、美国专利 Nos. 4500651、4551236 和 4605492 (TiAPO)、美国专利 No. 4824554、4744970 (CoAPSO)、美国专利 No. 4735806 (GaAPSO)、EP-A-0293937 (QAPSO, 其中 Q 是骨架结构的氧化物单元 $[Q O_4]$), 以及美国专利 Nos. 4567029、4686093、4781814、4793984、4801364、4853197、4917876、4952384、4956164、4956165、4973785、5241093、5493066 和 5675050。

其它分子筛包括在 EP-0888187B1(微孔结晶性金属磷酸盐, SAPO₄(UIO-6))、美国专利 No. 6004898(分子筛和碱土金属)、2000 年 2 月 24 日申请的美国专利申请序列 No. 09/511943(完整的烃助催化剂)、2001 年 9 月 7 日公开的 PCT W001/64340(含钪的分子筛)和 R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, New York, New York(1992)中所述的那些。

更优选的含硅、铝和/或磷的分子筛, 和含铝、磷和任选地硅的分子筛, 包括磷酸铝(ALPO)分子筛和硅铝磷酸盐(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, 金属是元素周期表的第IA族的碱金属、元素周期表的第IIA族的碱土金属、第IIIB族的稀土金属, 其中包括镧系元素: 镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、铈、铈、铈、铈和镨; 和元素周期表的钪或钇, 元素周期表的第IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB和IB族过渡金属; 或任何这些金属物质的混合物。在一个优选的实施方案中, 金属选自Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn、Zr及其混合物。在另一优选的实施方案中, 以上所述的这些金属原子通过四面体单元, 如[MeO₂]掺入到分子筛的骨架结构内, 并取决于金属取代基的价态, 携带净电荷。例如, 在一个实施方案中, 当金属取代基具有+2、+3、+4、+5或+6的价态时, 四面体单元的净电荷介于-2至+2。

在一个实施方案中, 如以上提及的许多美国专利中所述的分子筛, 以无水为条件, 用下述经验式表示:



其中 R 表示至少一个模板剂, 优选有机模板剂; m 是以每摩尔 (M_xAl_yP_z)O₂ 计, R 的摩尔数, 和 m 的数值为 0-1, 优选 0-0.5, 和最优选 0-0.3; 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第 IA、IIA、IB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB 和镧系元素中的金属, 优选 M 选自 Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn 和 Zr。在一个实施方案中, m 大于或等

于 0.2, 和 x 、 y 和 z 大于或等于 0.01。

在另一实施方案中, m 大于 0.1 到约 1, x 大于 0 到约 0.25, y 在 0.4 - 0.5 范围内, 和 z 在 0.25 - 0.5 范围内, 更优选 m 为 0.15 - 0.7, x 为 0.01 - 0.2, y 为 0.4 - 0.5, 和 z 为 0.3 - 0.5。

本发明的 SAPO 和 ALPO 分子筛的非限制性实例包括 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 (美国专利 No. 6162415)、SAPO-47、SAPO-56、ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37、ALPO-46 中的一种或者结合, 及其含金属的分子筛。更优选的沸石型分子筛包括 SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44、SAPO-56、ALPO-18 和 ALPO-34 中的一种或结合, 甚至更优选 SAPO-18、SAPO-34、ALPO-34 和 ALPO-18 中的一种或结合, 及其含金属的分子筛, 和最优选 SAPO-34 和 ALPO-18 中的一种或结合, 及其含金属的分子筛。

在一个实施方案中, 分子筛是在一个分子筛组合物内具有两个或多个不同晶体结构相的共生材料。特别地, 在 2001 年 8 月 7 日申请的美国专利申请序列 No. 09/924016 和 4 月 16 日公开的 PCT WO 98/15496 中公开了共生的分子筛。在另一实施方案中, 分子筛包括 AEI 和 CHA 骨架结构类型的至少一种共生相。例如, SAPO-18、ALPO-18 和 RUW-18 具有 AEI 骨架结构类型, 和 SAPO-34 具有 CHA 骨架结构类型。

分子筛的合成

在以上所述的许多参考文献中公开了分子筛的合成。一般地, 通过一种或多种铝源、磷源、硅源、模板剂, 和含金属的化合物的水热结晶来合成分子筛。典型地, 将任选地具有一种或多种模板剂和/或一种或多种含金属的化合物的硅、铝和磷源的组合物放置在任选地用惰性塑料如聚四氟乙烯为衬里的密封的压力容器内, 和在结晶的压力和温度下加热, 一直到形成结晶材料, 然后通过过滤、离心和/或离心回收。

在优选的实施方案中, 通过形成硅源、铝源、磷源、有机模板剂,

优选含氮的有机模板剂，和一种或多种聚合物碱的反应产物，从而合成分子筛。这一特别优选的实施方案导致硅铝磷酸盐晶体材料的合成，然后通过过滤、离心和/或离心析将其分离。

硅源的非限制性实例包括硅酸盐、气相法氧化硅，例如，获自 Degussa Inc., New York, New York 的 Aerosil-200, 和 CAB-O-SIL M-5, 硅化合物如四烷基原硅酸酯，例如四甲基原硅酸酯 (TMOS) 和四乙基原硅酸酯 (TEOS)、胶态氧化硅或其含水悬浮液，例如获自 E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware 的 Ludox-HS-40 溶胶，硅酸、碱金属硅酸盐，或其任何结合。优选的硅源是硅胶。

铝源的非限制性实例包括含铝的组合物，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，或其任何结合。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(它也可包括含铝的磷组合物)的非限制性实例包括含磷的无机或有机组合物，如磷酸、有机磷酸酯，如磷酸三乙酯，和结晶或无定形磷酸铝如 $AlPO_4$ ，磷盐，或其结合。优选的磷源是磷酸，尤其当生产硅铝磷酸盐时。

模板剂通常是含有元素周期表第 VA 族元素，尤其氮、磷、砷和锑，更优选氮或磷，和最优选氮的化合物。元素周期表第 VA 族元素的典型的模板剂还含有至少一种烷基或芳基，优选具有 1-10 个碳原子，和更优选 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和季铵化合物。

在一个实施方案中，季铵化合物用通式 R_4N^+ 表示，其中各 R 是氢或烷基或取代烷基，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-、二-或三-胺的结合。

模板剂的非限制性实例包括四烷基铵化合物，其中包括它的盐，如四甲基铵化合物，其中包括它的盐，四乙基铵化合物，其中包括它的盐，四丙基铵化合物，其中包括它的盐，和四丁基铵，其中包括它的盐，环己胺、吗啉、二正丙胺 (DPA)、三丙胺、三乙胺 (TEA)、三乙

醇胺、哌啶、环己胺、2-甲基吡啶、N,N-二甲基苄胺、N,N-二乙基乙醇胺、二环己胺、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；二正丁胺、新戊胺、二正戊胺、异丙胺、叔丁胺、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，如四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基磷酸铵、四乙基氟化铵、四乙基溴化铵、四乙基氯化铵和四乙基乙酸铵。最优选的模板剂是四乙基氢氧化铵及其盐，尤其当生产硅铝磷酸盐分子筛时。在一个实施方案中，两种或多种任何上述模板剂的组合物可与一种或多种硅源、铝源和磷源，以及聚合物碱结合使用。

本发明可用的聚合物碱，特别是可溶或非离子的聚合物碱，是 pH 足以控制合成给定分子筛，特别是 SAPO 分子筛所需 pH 的那些。在优选的实施方案中，聚合物碱是非离子或可溶的聚合物碱，和最优选聚合物碱是聚合物亚胺。在一个实施方案中，本发明的聚合物碱在水溶液，优选水中的 pH 大于 7 到约 14，更优选约 8-约 14，最优选约 9-14。

在另一实施方案中，非挥发性聚合物碱用分子式 $(R-NH)_x$ 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，和最优选 1-4 个碳原子；x 是 1-500000 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。

在另一实施方案中，聚合物碱是优选在水溶液内与水混溶的聚合物碱。在又一实施方案中，聚合物碱是用下述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 为 10-20000 和 n 为 0-2000，优选 1-2000。

在另一实施方案中，本发明的聚合物碱的平均分子量为约 500-约

1000000, 优选约 2000 - 约 800000, 更优选约 10000 - 约 750000, 和最优选约 50000 - 约 750000。

在另一实施方案中, 含有一个碱性基团的本发明聚合物碱的单体单元对模板剂的摩尔比小于 20, 优选小于 12, 更优选小于 10, 甚至更优选小于 8, 仍甚至更优选小于 5, 和最优选小于 4。

聚合物碱的非限制性实例包括表氯醇改性的聚乙烯亚胺, 乙氧化的聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺二胺齿状体 (DAB-Am-n)、聚(烯丙胺) $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)]_n$ 、聚(1, 2-二氢-2, 2, 4-三甲基喹啉)和聚(二甲基胺-共-表氯醇-共-烯丙胺)。

在另一实施方案中, 本发明涉及与聚合物碱如聚乙烯亚胺结合利用模板剂, 优选有机模板剂, 如有机胺、铵盐和/或氢氧化铵, 合成分子筛的方法。

在分子筛的典型合成中, 在溶剂如水中, 混合含磷、铝和/或硅的组分, 任选地与碱金属, 和一种或多种模板剂和聚合物碱, 优选同时搅拌和/或搅动和/或用结晶材料为晶种, 形成合成混合物, 然后在美国专利 Nos. 4440871、4861743、5096684 和 5126 中所述的结晶条件下加热所述合成混合物。将聚合物碱与至少一种模板剂, 和一种或多种铝源、磷源和硅源以任何顺序结合, 例如与一种或多种物料源 (source) 同时结合, 在结合各物料源和模板剂和类似物之后, 将聚合物碱与一种或多种物料源和/或模板剂预混。

一般地, 将以上所述的合成混合物密封在容器内, 且优选在自生压力下加热到约 80℃ - 约 250℃ 范围内的温度, 优选约 100℃ - 约 250℃, 更优选约 125℃ - 约 225℃, 甚至更优选约 150℃ - 约 180℃。在另一实施方案中, 水热结晶温度小于 225℃, 优选小于 200℃ 到约 80℃, 和更优选小于 195℃ 到约 100℃。

在又一实施方案中, 在合成过程中逐渐或逐步增加结晶温度, 优选结晶温度维持恒定经有效地形成结晶产品的时间段。形成结晶产品所要求的时间典型地从立即到数周, 其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, 在约 30 分钟 - 约 2 周, 优

选约 45 分钟 - 约 240 小时, 和更优选约 1 小时 - 约 120 小时的加热下形成结晶产品。

在一个实施方案中, 通过来自另一分子筛或相同骨架结构类型的分子筛为晶种辅助分子筛的合成。

在有或无搅动或搅拌下, 例如在搅拌或翻滚下进行水热结晶。在结晶时间段过程中的搅拌或搅动可以是连续或间歇, 优选连续的搅动。典型地, 通常以浆料状态形成结晶分子筛产品, 和通过本领域已知的任何标准技术, 例如离心或过滤回收。在一个实施方案中, 典型地使用液体, 如水洗涤离析或分离的结晶产品一次到多次。然后任选地干燥洗涤过的结晶产品, 优选在空气中干燥。

结晶的一种方法包括形成 (subject) 含有过量模板剂和聚合物碱的含水反应混合物, 使该混合物在水热条件下经历结晶, 在分子筛的形成与溶解之间建立平衡, 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。参见, 例如美国专利 No. 5296208。

结晶的另一方法涉及在结晶过程中, 一段时间不搅拌反应混合物, 例如含有最小的硅-、铝-和/或磷-组分, 和模板剂与聚合物碱的反应混合物。参见 2001 年 7 月 5 日公开的 PCT W001/47810。

合成分子筛或改性分子筛的其它方法公开于美国专利 No. 5879655 (控制模板剂对磷的比例)、美国专利 No. 6005155 (在没有盐的情况下, 使用改性剂)、美国专利 No. 5475182 (酸提取)、美国专利 No. 5962762 (用过渡金属处理)、美国专利 No. 5925586 和 6153552 (改性的磷)、美国专利 No. 5925800 (承载的整料)、美国专利 No. 5932512 (氟处理)、美国专利 No. 6046373 (电磁波处理或改性)、美国专利 No. 6051746 (多核芳族改性剂)、美国专利 No. 6225254 (热模板)、2001 年 5 月 25 日公开的 PCT W001/36329 (表面活性剂合成)、2001 年 4 月 12 日公开的 PCT W001/25151 (分步加酸)、2001 年 8 月 23 日公开的 PCT W001/60746 (硅油)、2001 年 8 月 15 日申请的美国专利申请序列 No. 09/929949 (冷却分子筛)、2000 年 7 月 13 日申请的美国专利申请序列 No. 09/615526 (包括铜的金属浸渍)、2000 年 9 月 28 日申请

的美国专利申请序列 No. 09/672469(导电微滤器)和 2001 年 1 月 4 日申请的美国专利申请序列 No. 09/754812(冻干分子筛)。

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, 在通过许多公知技术, 例如热处理如焙烧从而结晶之后, 基本上, 优选完全除去模板剂。焙烧包括在足以或者部分或者完全分解和氧化模板剂的高温下, 使含有模板剂的分子筛与气体, 优选含有氧气的气体以任何所需浓度接触。

分子筛具有或者高的硅(Si)对铝(Al)之比, 或者具有低的硅对铝之比, 然而, 对于 SAPO 合成来说, 优选低的 Si/Al 比。在一个实施方案中, 分子筛的 Si/Al 比小于 0.65, 优选小于 0.40, 更优选小于 0.32, 和最优选小于 0.20。在另一实施方案中, 分子筛的 Si/Al 比在约 0.65 - 约 0.10 范围内, 优选约 0.40 - 约 0.10, 更优选约 0.32 - 约 0.10, 和更优选约 0.32 - 约 0.15。

含有最小的硅-、铝-和/或磷-组分, 模板剂与聚合物碱的反应混合物的 pH 应当在 2 - 10 范围内, 优选在 4 - 9 范围内, 和最优选在 5 - 8 范围内。视需要, 可通过添加碱性或酸性化合物来控制 pH。以维持合成过程中的 pH 在 4 - 9 的优选范围内。在另一实施方案中, 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, 以便反应混合物的 pH 不超过 10。

在一个实施方案中, 将本发明的分子筛与一种或多种其它的分子筛结合。在另一实施方案中, 优选的硅铝磷酸盐或磷酸铝分子筛, 或其结合物, 与一种或多种以下所述的分子筛的下述非限制性实例结合: Beta(美国专利 No. 3308069)、ZSM-5(美国专利 Nos. 3702886、4797267 和 5783321)、ZSM-11(美国专利 No. 3709979)、ZSM-12(美国专利 No. 3832449)、ZSM-12 和 ZSM-38(美国专利 No. 3948758)、ZSM-22(美国专利 No. 5336478)、ZSM-23(美国专利 No. 4076842)、ZSM-34(美国专利 No. 4086186)、ZSM-35(美国专利 No. 4016245)、ZSM-48(美国专利 No. 4397827)、ZSM-58(美国专利 No. 4698217)、MCM-1(美国专利 No. 4639358)、MCM-2(美国专利 No. 4673559)、MCM-3(美国专利

No. 4632811)、MCM-4(美国专利 No. 4664897)、MCM-5(美国专利 No. 4639357)、MCM-9(美国专利 No. 4880611)、MCM-10(美国专利 No. 4623527)、MCM-14(美国专利 No. 4619818)、MCM-22(美国专利 No. 4954325)、MCM-41(美国专利 No. 5098684)、M-41S(美国专利 No. 5102643)、MCM-48(美国专利 No. 5198203)、MCM-49(美国专利 No. 5236575)、MCM-56(美国专利 No. 5362697)、ALPO-11(美国专利 No. 4310440)、硅铝酸钛(TASO)、TASO-45(EP-A-0229, -295)、硅酸硼(美国专利 No. 4254297)、磷铝酸钛(TAPO)(美国专利 No. 4500651)、ZSM-5 和 ZSM-11 的混合物(美国专利 No. 4229424)、ECR-18(美国专利 No. 5278345)、SAPO-34 键合的 ALPO-5(美国专利 No. 5972203)、1988 年 12 月 23 日公开的 PCT WO 98/57743(分子筛和费托烃)、美国专利 No. 6300535(MFI-键合的沸石)和中孔分子筛(美国专利 Nos. 6284696、5098684、5102643 和 5108725)。

制备分子筛催化剂组合物的方法

取决于特定的转化反应的要求,一旦合成了分子筛,则将分子筛配制成尤其用于商业用途的分子筛催化剂组合物。通过结合所合成的分子筛与粘合剂和/或基体材料,制备或配制以上合成的分子筛,形成分子筛催化剂组合物或配制的分子筛催化剂组合物。通过公知技术,如喷雾干燥、造粒、挤出等,将这种配制的分子筛催化剂组合物形成有用的形状和大小的颗粒。

存在许多不同的粘合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合剂的非限制性实例包括各类水合氧化铝、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氯醇(chlorhydrol)铝。无机氧化物溶胶象胶水一样,尤其在热处理之后,起到将合成的分子筛与其它材料如基体粘合在一起的作用。一旦加热,无机氧化物溶胶,优选具有低粘度的无机氧化物溶胶,转化成无机氧化物基体组分。例如,氧化铝溶胶在热处理之后将转化成氧化铝基体。

氯醇铝,一种含有氯反离子的羟化铝基溶胶,具有的通式为 $\text{Al}_m\text{O}_n(\text{OH})_p\cdot\text{Cl}_p\cdot x(\text{H}_2\text{O})$, 其中 m 为 1-20, n 为 1-8, o 为 5-40, p 为

2-15, 和 x 为 0-30。在一个实施方案中, 粘合剂是如 G.M. Wolterman 等, Stud. Surf. Sci. 和 Catal., 76, 第 105-144 (1993) 所述的 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\text{Cl}_7 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ 。在另一实施方案中, 将一种或多种粘合剂与一种或多种氧化铝材料的其它非限制性实例, 如羟基氧化铝、 γ -氧化铝、勃姆石、水铝石和过渡氧化铝如 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 ϵ -氧化铝、 κ -氧化铝和 ρ -氧化铝、氢氧化铝, 如三水铝石、三羟铝石、新三水氧化铝、doyelite 及其混合物结合。

在另一实施方案中, 粘合剂是氧化铝溶胶, 它主要包括氧化铝, 任选地包括一些硅。在再一实施方案中, 粘合剂是通过用酸, 优选不含卤素的酸处理氧化铝水合物, 如假勃姆石制备的胶溶氧化铝, 以制备溶胶或铝离子溶液。可商购的胶态氧化铝溶胶的非限制性实例包括获自 Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois 的 Nalco 8676 和获自 PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania 的 Nyacol。

在优选的实施方案中, 将以上合成的分子筛与一种或多种基体材料结合。基体材料典型地在降低总的催化剂成本上是有效的, 它充当散热体, 例如在再生过程中辅助屏蔽来自催化剂组合物的热量, 使催化剂组合物致密, 增加催化剂的强度如抗碎强度和耐磨耗性, 和控制特定的工艺内的转化速度。

基体材料的非限制性实例包括一种或多种稀土金属、金属氧化物, 其中包括氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钪、氧化铍、石英、氧化硅或溶胶, 及其混合物, 例如氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化锆、氧化硅-氧化钛、氧化硅-氧化铝和氧化硅-氧化铝-氧化钪。在一个实施方案中, 基体材料是天然粘土, 如来自蒙脱石和高岭土系的那些。这些天然粘土包括亚膨润土(subbentonites)和被成为例如 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的那些高岭土。其它基体材料的非限制性实例包括 halloysite、高岭石、地开石、珍珠陶土或孺陶土。在一个实施方案中, 使基体材料, 优选任何一种粘土经历公知的改性工艺如焙烧和/或酸处理和/或化学处理。

在一个优选的实施方案中, 基体材料是粘土或粘土类型的组合物,

优选具有低铁或氧化钛含量的粘土或粘土类型的组合物，和最优选，基体材料是高岭土。已发现高岭土形成可泵送的高固体含量的浆料，它具有低的新鲜表面积，和由于它的薄片结构导致容易地包装在一起。基体材料，最优选高岭土的优选平均粒径为约 0.1 微米 - 约 0.6 微米，且 D90 粒度分布小于约 1 微米。

在一个实施方案中，在液体存在下，结合分子筛和基体材料，形成分子筛催化剂组合物，其中基于粘合剂、分子筛和基体材料，但不包括液体的总重量(焙烧之后)，粘合剂的用量为约 2% 重量 - 约 30% 重量，优选约 5% 重量 - 约 20% 重量，和更优选约 7% 重量 - 约 15% 重量。

在另一实施方案中，在分子筛催化剂组合物的形成中使用的粘合剂对基体材料的重量比为 0:1 到 1:15，优选 1:15 到 1:5，更优选 1:10 到 1:4，和最优选 1:6 到 1:5。已发现较高的分子筛含量，较低的基体含量，会增加分子筛催化剂组合物的性能，然而，较低的分子筛含量、较高的基体材料会改进组合物的耐磨耗性。

一旦在液体内将分子筛和基体材料，与任选地粘合剂结合，形成浆料，则需要混合，优选剧烈混合，以生产含有分子筛的基本上均匀的混合物。合适的液体的非限制性实例包括水、醇、酮、醛和/或酯中的一种或结合。最优选的液体是水。在一个实施方案中，胶态研磨浆料经足以产生所需浆料结构、亚粒度和/或亚粒度分布的时间段。

分子筛和基体材料，和任选的粘合剂在相同或不同的液体内，且以任何顺序、一起、同时、按序混合或这些的结合。在优选的实施方案中，使用相同的液体，优选水。在液体内作为固体、基本上干燥或以干燥的形式，或作为浆料，一起或独立地结合分子筛、基体材料和任选的粘合剂。若作为干燥或基本上干燥的固体形式一起添加固体，则优选添加有限和/或控制量的液体。

在一个实施方案中，混合或研磨分子筛、粘合剂和基体材料的浆料，以实现分子筛催化剂组合物的亚颗粒的充分均匀的浆料，然后将所述浆料供入到生产分子筛催化剂组合物的成形装置内。在优选的实

施方案中，成形装置是喷雾干燥器。典型地，成形装置维持在足以从浆料中和从所得分子筛催化剂组合物中除去大多数液体的温度下。所得催化剂组合物当按照这一方式成形时，具有微球的形式。

当喷雾干燥器用作成形装置时，将分子筛和基体材料和任选地粘合剂的浆料共供入到具有干燥气体的喷雾干燥容器内，所述干燥气体的平均入口温度范围为 200℃ - 550℃，和组合的出口温度范围为 100℃ - 约 225℃。在一个实施方案中，喷雾干燥的成形催化剂组合物的平均直径为约 40 微米 - 约 300 微米，优选约 50 微米 - 约 250 微米，更优选约 50 微米 - 约 200 微米，和最优选约 65 微米 - 约 90 微米。

在喷雾干燥过程中，使浆料流过喷嘴，所述喷嘴将浆料分配成小的液滴，这类似于气溶胶喷雾到干燥腔室内。通过使浆料受迫经过压降范围为 100psia - 1000psia (690kPaa - 6895kPaa) 的单个喷嘴或者多个喷嘴，从而实现雾化。在另一实施方案中，将浆料与雾化的流体如空气、蒸汽、烟道气或任何其它合适的气体一起共供料经过单个喷嘴或多个喷嘴。

在又一实施方案中，将如上所述的浆料导引到旋转轮的周边，所述旋转轮将浆料分配成小的液滴，其中所述液滴的尺寸通过许多因素，其中包括浆料粘度、浆料的表面张力、流速、压力和温度，喷嘴的形状和尺寸，或轮的旋转速度来控制。然后以与流过喷雾干燥器的空气顺流或逆流的方式干燥这些液滴，形成基本上干燥或干燥的分子筛催化剂组合物，更具体地粉末形式的分子筛。

一般地，通过浆料的固体含量来控制粉末的尺寸到一定程度。然而，通过改变浆料原料的性能和雾化条件，催化剂组合物的尺寸和其球形特征的控制是可控制的。

在 2000 年 7 月 17 日申请的美国专利申请序列 No. 09/617714 中公开了形成分子筛催化剂组合物的其它方法 (使用回收的分子筛催化剂组合物的喷雾干燥)。

在另一实施方案中，基于分子筛催化剂组合物的总重量，所配制的分子筛催化剂组合物含有约 1% - 约 99%，更优选约 5% - 约 90%，

和最优选约 10% - 约 80% 重量的分子筛。

在另一实施方案中，基于粘合剂、分子筛和基体材料的总重量，在喷雾干燥的分子筛催化剂组合物内或之上的粘合剂的重量百分数为约 2% 重量 - 约 30% 重量，优选约 5% 重量 - 约 20% 重量，和更优选约 7% 重量 - 约 15% 重量。

一旦以基本上干燥或干燥的状态形成分子筛催化剂组合物，则为了进一步硬化和/或活化所形成的催化剂组合物，通常进行在高温下的热处理如焙烧。常规的焙烧环境是典型地包括小量水蒸气的空气。优选在焙烧环境如空气、氮气、氦气、烟道气(在氧气内燃烧产物含量少)或其任何结合中，典型的焙烧温度范围为约 400℃ - 约 1000℃，优选约 500℃ - 约 800℃，和最优选约 550℃ - 约 700℃。

在一个实施方案中，在任何数量公知的装置内，其中包括旋转焙烧炉、流化床焙烧炉、分批烘箱等内进行所配制的分子筛催化剂组合物的焙烧。焙烧时间典型地取决于分子筛催化剂组合物的硬化程度和温度范围，为约 15 分钟 - 约 2 小时。

在优选的实施方案中，在氮气内，在约 600℃ - 约 700℃ 的温度下加热分子筛催化剂组合物。进行加热的时间段典型地为 30 分钟 - 15 小时，优选 1 小时 - 约 10 小时，更优选约 1 小时 - 约 5 小时，和最优选约 2 小时 - 约 4 小时。

在例如美国专利 No. 5185310(加热凝胶氧化铝的分子筛和水到 450℃)、在 2000 年 12 月 14 日公开的 PCTW000/75072(加热以留下适量的模板剂)和在 2000 年 4 月 26 日申请的美国专利申请序列 No. 09/558774(分子筛的再生)中公开了其它方法活化分子筛催化剂组合物，尤其在分子筛是硅-、磷-和铝-源、模板剂和聚合物碱的结合物的反应产物的情况，更尤其硅铝磷酸盐催化剂组合物(SAPO)。

含氧物转化成烯烃的方法

在本发明方法的优选实施方案中，原料含有一种或多种含氧物，更具体是一种或多种含有至少一个氧原子的有机化合物。在本发明方法的最优选的实施方案中，在原料内的含氧物是一种或多种醇，优选

脂族醇，其中醇的脂族部分具有 1-20 个碳原子，优选 1-10 个碳原子，和最优选 1-4 个碳原子。在本发明方法中可用作原料的醇包括低级直链和支化链的脂族醇及其不饱和的对应物。含氧物的非限制性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲酮、乙酸及其混合物。

在最优选的实施方案中，原料选自一种或多种甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚或其结合，更优选甲醇和二甲醚，和最优选甲醇。

以上所述的各种原料，尤其含有含氧物的原料，更尤其含有醇的原料，主要被转化成一种或多种烯烃。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，仍更优选 2-4 个碳原子，和最优选乙烯和/或丙烯。

烯烃单体的非限制性实例包括乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1，优选乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 及其异构体。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，共轭或非共轭二烯烃，多烯烃，乙烯基单体和环状烯烃。

在最优选的实施方案中，在分子筛催化剂组合物存在下，原料，优选一种或多种含氧物转化成具有 2-6 个碳原子，优选 2-4 个碳原子的烯烃。最优选，单独或结合的烯烃，从含有含氧物，优选醇，最优选甲醇的原料，转化成优选的烯烃乙烯和/或丙烯。

将原料转化成烯烃的一种方法通常称为甲醇转化成烯烃法 (methanol-to-olefins) (MTO)。在 MTO 方法中，在分子筛催化剂组合物存在下，典型地含氧原料，最优选含有甲醇的原料，转化成一种或多种烯烃，优选且主要是乙烯和/或丙烯 (常称为轻质烯烃)。

在美国专利 No.6137022 和 2000 年 12 月 14 日申请的 PCT W000/74848 中公开了使用分子筛催化剂组合物，由含氧物转化成优选的烃产物如乙烯和/或丙烯的选择性增加。

在一个实施方案中，原料含有典型地为降低原料浓度而使用的一种或多种稀释剂，和稀释剂通常对原料或分子筛催化剂组合物是不反

应的。稀释剂的非限制性实例包括氨气、氦气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、水、基本上不反应的烷属烃(特别是烷烃如甲烷、乙烷和丙烷),基本上不反应的芳族化合物,及其混合物。最优选的稀释剂是水和氮气,其中特别优选水。

或者以液体或者以蒸汽形式,或者其结合,使用稀释剂,水。稀释剂或者直接加入到进入反应器的原料中,或者直接加入到反应器内,或者与分子筛催化剂组合物一起添加。在一个实施方案中,基于原料和稀释剂的总摩尔数,在原料内的稀释剂的用量范围为约 1 - 约 99mol%, 优选约 1 - 80mol%, 更优选约 5 - 约 50, 最优选约 5 - 约 25。在一个实施方案中,将其它烃或者直接或者间接加入到原料中,和其它烃包括烯烃、烷属烃、芳烃(参见例如美国专利 No. 4677242)或其混合物,优选丙烯、丁烯、戊烯和具有 4 或更多个碳原子的其它烃,或其混合物。

在本发明的分子筛催化剂组合物存在下,原料,特别是含有一种或多种含氧物的原料的转化方法在反应工艺中,在反应器内进行,其中该工艺是固定床工艺,或流化床工艺,优选连续流化床工艺。

该反应工艺可在各种催化反应器中进行,如使致密床或固定床区和/或快速流化床反应区连接在一起的混合型反应器,循环流化床反应器、提升管等。在例如美国专利 No. 4076796、美国专利 No. 6287522 和 Fluidization Engineering, D. Kunii and O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, New York 1977 中公开了合适的常规反应器类型。

优选的反应器类型是通常公开于 Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, 第 48 - 59 页, F. A. Zenz and D. F. Othmer, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, 和美国专利 No. 6166282 和 2000 年 5 月 4 日申请的美国专利申请序列 No. 09/564613 中的提升管反应器。

在优选的实施方案中,流化床工艺或者高速流化床工艺包括反应器装置、再生体系和回收体系。

本发明通过提供将包括含氧物的原料转化成包括轻质烯烃的产物的改进方法，从而解决了本领域中目前的需求。在反应器装置内进行本发明的方法。此处所使用的术语“反应器装置”是指一种装置，该装置包括其中含氧物转化成烯烃的转化反应在其内发生的至少一个位置。此处进一步使用的术语“反应区”是指含氧物转化成烯烃的转化反应在其内发生的反应区装置的一部分且与术语“反应器”同义地使用。理想的是，反应器装置包括反应区、惰性区和分离区。“惰性区”是将原料和催化剂引入到其内的反应器装置的一部分。“反应区”是在有效地使原料中的含氧物部分转化成轻质烯烃产物的条件下，使原料与催化剂在其内接触的反应器装置的一部分。“分离区”是催化剂和在反应器内的任何其余固体与产物在其内相分离的反应器装置的一部分。

在一个实施方案中，独立地或与蒸汽原料结合供料到反应器体系内的液体原料的用量范围基于包括在其内包含的任何稀释剂在内的原料的总重量，为 0.1 重量% - 约 85 重量%，优选约 1 重量% - 约 75 重量%，更优选约 5 重量% - 约 65 重量%。液体和蒸汽原料优选具有类似的组成，或者含有可变比例的相同或不同原料与相同或不同稀释剂。

进入流化床反应器装置内的原料，在反应区内优选部分或完全转化成气态流出物(effluent)，所述气态流出物与焦化的分子筛催化剂组合物一起进入分离区。在优选的实施方案中，在分离容器内的旋风分离器被设计为在分离区内从含有一种或多种烯烃的气态流出物中分离分子筛催化剂组合物，优选焦化的分子筛催化剂组合物。优选旋风分离器，然而，在分离容器内的重力作用也将催化剂组合物从气态流出物中分离出。从气态流出物中分离催化剂组合物的其它方法包括使用塔板、罩、弯管和类似物。

在分离区的一个实施方案中，分离区包括分离容器，典型地，分离容器的下部是气提区。在气提区内，焦化的分子筛催化剂组合物与气体，优选蒸汽、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢气或惰性气体如氩

气中的一种或其结合物接触，优选与蒸汽接触，从焦化的分子筛催化剂组合物中回收吸附的烃，然后将其引入到再生体系内。在另一实施方案中，气提区位于不同于分离区的独立容器内，和优选在 250℃ - 约 750℃，优选约 350℃ - 650℃ 的高温下，基于气体的体积，气体以 1hr^{-1} - 约 20000hr^{-1} 的每小时的气体表观速度 (GHSV) 在焦化的分子筛催化剂组合物上流到焦化分子筛催化剂组合物的容积内。

具体地在反应器体系内，在转化工艺中使用的转化温度范围为约 200℃ - 约 1000℃，优选约 250℃ - 约 800℃，更优选约 250℃ - 约 750℃，仍更优选约 300℃ - 约 650℃，仍甚至更优选约 350℃ - 约 600℃，最优选约 350℃ - 约 550℃。

具体地在反应器体系内，在转化工艺中使用的转化压力在其中包括自生压力在内的宽的范围内变化。转化压力基于在其内包含的任何稀释剂以外的原料的分压。典型地，在该工艺中使用的转化压力范围为约 0.1kPaa - 约 5MPaa，优选约 5kPaa - 约 1MPaa，和最优选约 20kPaa - 约 500kPaa，

尤其在反应区内在分子筛催化剂组合物存在下，含有一种或多种含氧物的原料的转化方法中，重时空速 (WHSV)，定义为进入反应区内的不包括任何稀释剂的原料的总重量/小时/在反应区内在分子筛催化剂组合物内的分子筛重量。在反应器内，WHSV 维持在足以保持催化剂组合物处于流化状态的程度。

典型地，WHSV 的范围为约 1hr^{-1} - 约 5000hr^{-1} ，优选约 2hr^{-1} - 约 3000hr^{-1} ，更优选约 5hr^{-1} - 约 1500hr^{-1} ，和最优选约 10hr^{-1} - 约 1000hr^{-1} 。在一个优选的实施方案中，对于含有甲醇和二甲醚的原料的转化来说，WHSV 大于 20hr^{-1} ，优选范围为约 20hr^{-1} - 约 300hr^{-1} 。

在反应器体系内包括稀释剂和反应产物在内的原料的表观气体速度 (SGV) 优选足以流化在反应器的反应区内的分子筛催化剂组合物。尤其在反应器体系内，更尤其在提升管反应器内，该工艺的 SGV 为至少 0.1m/s，优选大于 0.5m/s，更优选大于 1m/s，甚至更优选大于 2m/s，仍更优选大于 3m/s，和最优选大于 4m/s。参见例如 2000 年 11 月 8

日申请的美国专利申请序列 No. 09/708753。

在使用硅铝磷酸盐分子筛催化剂组合物将含氧物转化成烯烃的方法的一个优选实施方案中,在至少 20hr^{-1} 的 WHSV 和温度校正的归一化甲烷选择性(TCNMS)小于 0.016,优选小于或等于 0.01 下操作该方法。参见,例如美国专利 No. 5952538。

在使用分子筛催化剂组合物将含氧物如甲醇转化成一种或多种烯烃的方法的另一实施方案中,在约 350°C - 550°C 的温度下,和氧化硅对 Me_2O_3 (其中 Me 是元素周期表的第 IIIA 或 VIII 族的元素)的摩尔比为 300 - 2500 下, WHSV 为 0.01hr^{-1} - 约 100hr^{-1} 。参见,例如 EP-0642485B1。

在 2001 年 4 月 5 日申请的 PCT W001/23500 中公开了使用分子筛催化剂组合物将含氧物如甲醇转化成一种或多种烯烃的其它方法。

通过各种分子筛催化剂催化含氧物转化成轻质烯烃。在转化过程中,称为“焦炭”的含碳沉积物不可避免地在分子筛催化剂的表面上或者在内部形成。为了避免催化剂活性的显著下降,必须通过烧掉焦炭沉积物,使催化剂再生。

在一个实施方案中,从反应器装置中引出一部分焦化的分子筛催化剂组合物,并引入到再生体系中。再生体系包括再生器,其中在温度、压力和停留时间的通常再生条件下,焦化的催化剂组合物在此与再生介质,优选含有氧气的气体接触。

再生介质的非限制性实例包括一种或多种氧气、 O_3 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 、空气、用氮气或二氧化碳、氧气和水稀释的空气(美国专利 No. 6245703)、一氧化碳和/或氢气。再生条件是能使来自焦化的催化剂组合物中的焦炭燃烧,优选到小于 0.5 重量%焦炭的那些,基于焦化的分子筛催化剂组合物的总重量,以便形成再生的分子筛催化剂组合物。

再生温度范围为约 200°C - 约 1500°C ,优选约 300°C - 约 1000°C ,更优选约 450°C - 约 750°C ,和最优选约 550°C - 700°C 。再生压力范围为约 15psia(103kPaa) - 约 500psia(3448kPaa),优选约

20psia (138kPaa) - 约 250psia (1724kPaa), 更优选约 25psia (172kPaa) - 约 150psia (1034kPaa), 和最优选约 30psia (207kPaa) - 约 60psia (414kPaa)。

分子筛催化剂组合物在再生器内的优选停留时间范围为约 1 分钟 - 数小时, 最优选约 1 分钟 - 100 分钟, 和基于气体的总体积, 在气体中氧气的优选体积范围为约 0.01mol% - 约 5mol%。

在一个实施方案中, 将再生促进剂, 典型地含有金属的化合物, 如铂、钯和类似物, 直接或间接, 例如与焦化的催化剂组合物一起加入到再生器中。此外, 在另一实施方案中, 将新鲜的分子筛催化剂组合物加入到含有氧气和水的再生介质的再生器中, 正如美国专利 No. 6245703 中所述。

在一个实施方案中, 将来自再生器的再生的分子筛催化剂组合物的一部分返回到反应器装置中, 或者直接返回到反应区中, 或通过与原料预接触, 或与新鲜的分子筛催化剂组合物接触, 或与以下所述的再生的分子筛催化剂组合物或冷却的再生分子筛催化剂组合物接触, 间接返回到反应区中。

焦炭的燃烧是放热反应, 和在一个实施方案中, 通过本领域的各种技术, 其中包括将冷却的气体供入到再生器容器中, 从而控制在再生体系内的温度, 所述再生器容器或者以间歇、连续或半连续的模式, 或者其结合模式操作。优选的技术包括从再生体系中引出再生的分子筛催化剂组合物, 和使再生的分子筛催化剂组合物流经催化剂冷却器, 形成冷却的再生分子筛催化剂组合物。在一个实施方案中, 催化剂冷却器是位于或者再生体系内部或者外部的换热器。

在一个实施方案中, 冷却的再生分子筛催化剂组合物以连续的循环返回到再生器中, 或者, (参见 2000 年 6 月 6 日申请的美国专利申请序列 No. 09/587766) 一部分冷却的再生分子筛催化剂组合物以连续的循环返回到再生器容器中, 和另一部分冷却的再生分子筛催化剂组合物, 直接或间接返回到反应区中, 或者一部分再生的分子筛催化剂组合物或者冷却的再生分子筛催化剂组合物在气态流出物内与副产物

接触(2000年8月24日公开的PCT W000/49106)。在另一实施方案中,将与醇,优选乙醇、1-丙醇、1-丁醇或其混合物接触的再生的分子筛催化剂组合物引入到反应器体系中,正如2001年2月16日申请的美国专利申请序列No.09/785122中所述。

在美国专利No.6290916中公开了操作再生体系的其它方法。

在一个实施方案中,从再生体系中,优选从催化剂冷却器中引出的再生分子筛催化剂组合物与新鲜的分子筛催化剂组合物和/或循环的分子筛催化剂组合物和/或原料结合,并返回到反应器装置中。在另一实施方案中,从再生体系中引出的再生分子筛催化剂组合物,任选地在流经催化剂冷却器之后,返回到反应区中。在一个实施方案中,载体,如惰性气体、原料蒸气、蒸汽或类似物,半连续或连续地促进再生分子筛催化剂组合物引入到反应区中。

在一个实施方案中,气态流出物从分离区中引出并流经回收体系。存在可用于从气态流出物中分离烯烃和纯化烯烃的许多公知的回收体系、技术和工序。回收体系通常包括各种分离、分馏和蒸馏塔、柱、和分流器,和其它相关的设备,例如各种冷凝器,换热器,制冷体系或冷冻机组(train),压缩机,分离鼓或罐,泵等中的一种或多种或结合。

单独或结合使用的这些塔、柱、分流器或机组的非限制性实例包括一种或多种脱甲烷塔,优选高温脱甲烷塔,脱乙烷塔,脱丙烷塔,优选湿法脱丙烷塔,常被称为苛性碱洗涤塔的洗涤塔和/或骤冷塔、吸收器、吸收器、膜、乙烯(C2)分流器、丙烯(C3)分流器、丁烯(C4)分流器等。

在美国专利No.5960643、美国专利Nos.5019143、5452581和5082481、美国专利5672197、美国专利No.6069288、美国专利No.5904880、美国专利No.5927063和美国专利No.6121504、美国专利No.6121503和美国专利No.6293998中公开了可用于主要回收烯烃,优选主要或轻质烯烃如乙烯、丙烯和/或丁烯的各种回收体系。

通常大多数回收体系伴随有额外产物、副产物和/或污染物以及优

选的主要产物的生产、生成或累积。优选的主要产物，轻质烯烃，如乙烯和丙烯，典型地被纯化，以供衍生物的制备工艺如聚合工艺。因此，在回收体系的大多数优选实施方案中，回收体系还包括纯化体系。例如，尤其在 MTO 方法中生产的轻质烯烃流经纯化体系，所述纯化体系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通常包括极性化合物如水、醇、羧酸、醚、碳的氧化物、硫化化合物如硫化氢、硫化羰基和硫醇、氨和其它氮化合物、肼、膦和氯化物。其它污染物或副产物包括氢气和烃如乙炔、甲基乙炔、丙二烯、丁二烯和丁炔。

在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 9 卷, John Wiley & Sons, 1996, 第 249 - 271 和 894 - 899 页中公开了其它回收体系, 所述其它回收体系包括纯化体系, 例如用于纯化烯烃。在例如美国专利 No. 6271428、美国专利 No. 6293999 和 2000 年 10 月 20 日申请的美国专利申请序列 No. 09/689363 中也公开了纯化体系。

在含氧物转化成烯烃过程中的一个目标是最大化轻质烯烃, 优选乙烯和丙烯的生产, 和最小化甲烷、乙烷、丙烷和 C_3+ 物质的生产。本发明维持催化剂的平均焦炭负载量在对生产乙烯和丙烯具有特定选择性的范围内。这一范围基于催化剂的分子筛组分的酸性位密度。

通过在转化工艺的某一点处, 从该工艺中引出分子筛催化剂组合物, 和测定其碳含量, 从而测量在分子筛催化剂组合物上的焦炭含量。要意识到, 在反应区内的分子筛催化剂组合物由再生催化剂和具有各种含量的含碳沉积物的催化剂的混合物制成。所测量的含碳沉积物的焦炭含量于是代表单个催化剂颗粒含量的平均。

美国专利 No. 6023005 教导了基于焦化催化剂的总的反应体积, 提供含碳沉积物或焦炭含量在 2wt% - 约 30wt% 范围内, 用于含氧物转化成烯烃的方法的客观需要, 以促进对轻质烯烃的选择性。该专利进一步教导了提供焦炭含量小于约 2wt% 的再生催化剂, 以提供焦化催化剂的这一总的反应体积。然而, 本发明者已发现, 获得特别优选的结果

并不始终取决于单独维持这一焦炭含量范围，和当然没有在前面披露的这一宽范围内。现已发现，有利的是，在反应器装置内，或更特别地在反应区内，维持催化剂的平均焦炭负载量范围为 1-10 个碳原子/个催化剂的分子筛组分的酸性位，以提供优异的主要烯烃选择性。在各种实施方案中，在含氧化物转化成烯烃的转化反应中使用的负载在含有分子筛的催化剂上的平均焦炭范围为 2-9，或 3-8，或 4-7/分子筛的酸性位。可从本发明的方法中获得含有至少约 67.0wt%，至少约 70.0wt% 主要烯烃，至少约 72.0wt% 主要烯烃，或甚至至少约 75.0wt% 主要烯烃的产物。此处所使用的主要烯烃是指通过本发明的方法获得的乙烯和丙烯的结合重量，用相对于其中包括焦炭在内的含碳产物的总重量的选择性表达 ($C_2=C_3$)。优选地，可由本发明的方法获得含有不大于 4.0wt% 甲烷，不大于 3.0wt% 甲烷，或不大于 2.0wt% 甲烷的产物。另外，可由本发明的方法获得含有不大于 4.0wt% 丙烷，优选不大于 3.0wt% 丙烷，或更优选不大于 2.0wt% 丙烷的产物。

为了测定每个催化剂的分子筛组分的酸性位的碳原子，首先需要通过合适的分析方法，例如通过 NMR 来测定分子筛的酸性位密度，然后通过常规方法，例如通过燃烧焦炭，形成碳的氧化物，通过合适的分析方法，例如 IR 来测量所述碳的氧化物，从而测定催化剂中焦炭的含量。

催化剂的酸性位密度单位可以是 0.10mmol/g - 0.40mmol/g 配制的催化剂，例如 0.13mmol/g - 0.38mmol/g 配制的催化剂，如 0.20mmol/g - 0.30mmol/g 配制的催化剂。

特定的商业有机转化催化剂所需的酸度基于各种因素，其中包括转化在其中发生的反应器的类型，反应器所打算的操作条件，和原料特征。在含氧化物转化成烯烃中，催化剂的酸度尤其令人感兴趣，因为过高的酸度可引起催化剂的过早焦化。

对于硅铝磷酸盐分子筛催化剂物质来说，酸度典型地与骨架结构内的硅原子对铝原子之比直接相关。硅铝酸盐分子筛物质，例如沸石的酸度与硅原子对铝原子之比反相关。因此，可通过改变合成路线，

例如通过调节在合成混合物内的硅原子对铝原子之比，来变化分子筛物质的所需酸度。可以同样以其它方式，其中包括用另一离子，例如金属离子取代与酸性位相关的氢离子，来实现分子筛物质所需的酸性位密度。

本发明的反应器体系的优选实施方案是具有连续再生的循环流化床反应器，它类似于现代的流体催化裂化器。

由于催化剂必须频繁地再生，因此反应器装置应当使得可容易移出一部分催化剂到再生器中，在所述再生器内，催化剂接受再生介质，优选含氧气的气体，最优选空气，使催化剂中的焦炭燃烧，恢复催化剂的活性。应当选择在再生器内的温度条件、氧气分压和停留时间，以实现在再生催化剂上的平均焦炭负载量不大于 10 个碳原子/酸性位，或不大于 9 个碳原子/酸性位，或不大于 5 个碳原子/酸性位，或不大于 2 个碳原子/酸性位，或不大于 1 个碳原子/催化剂内的分子筛的酸性位。如下所述，至少一部分再生的催化剂应当任选地通过反应器装置的某一部分或通过循环的催化剂结合，返回到反应器装置中，或更特别是反应区中。在各种其它实施方案中，平均焦炭负载量为至少 1 且不大于 10 个碳原子/酸性位，或至少 1 且不大于 9 个碳原子/酸性位，或至少 2 且不大于 9 个碳原子/酸性位，或至少 2 且不大于 8 个碳原子/酸性位的至少一部分再生催化剂被返回到反应器装置中。

在本发明的一个实施方案中，操作反应器装置，使得在反应器装置内，更特别是反应区内，维持在催化剂(包括再生和未再生催化剂颗粒二者的混合物)上的一定的平均焦炭负载量，使得在反应器装置或反应区内含分子筛的催化剂颗粒的平均焦炭负载量为 1-10 个碳原子/分子筛的酸性位，或优选 2-9，或更优选 3-8，或最优选 4-7 个碳原子/分子筛的酸性位。

在一个实施方案中，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体系流动到反应器体系，和从再生器流动到反应器，从而维持在反应区内分子筛催化剂组合物上的所需焦炭负载量。在 Michael Louge, Experimental Techniques, Circulating

Fluidized Beds, Grace, Avidan and Knowlton, eds., Blackie, 1997 (336-337) 中公开了控制分子筛催化剂组合物流动的技术。

在本发明的一个实施方案中,若反应器是高于约 2m/s 的气体表观速度的高速流化床反应器(此处称为提升管反应器),则从分离区流出的部分催化剂返回,循环到反应区中,从而成为循环催化剂。这不同于其中从反应器顶部流出并进入分离区的所有或大多数催化剂被送入到再生器中的典型的流体催化裂化器(FCC)提升管反应器。在没有再生焦化催化剂的情况下,焦化催化剂直接返回或循环到反应器中,使得在反应器内的平均焦炭含量可累积到优选的含量。通过调节焦化催化剂从分离区流动到再生器和反应器的比例,可维持在反应器装置内(其中包括在该循环催化剂上)每个催化剂颗粒的分子筛的酸性位上的碳原子的优选含量。

在本发明的另一实施方案中,若设计流化床反应器具有低于约 2m/s 的较低表观气体速度,则可使用旋风分离器,使催化剂微粒返回到流化床反应区。在流化床内这种反应器通常具有高的固体循环速度,这使得在催化剂上的焦炭含量可累积到优选的含量。通过从该床中移出催化剂和以如上所述的方式使催化剂再生,然后使至少一部分这种再生催化剂返回到反应器中,从而可维持所需的平均焦炭负载量。

通常在图 1 中以 10 的形式描述了在本发明中使用的包括提升管的反应器装置的优选实施方案。流经管线 12 的甲醇原料在预热器(未示出)内至少部分气化。甲醇原料与来自管线 28 的再生的催化剂和来自管线 22 的焦化催化剂在提升管反应器 14 的底部混合。惰性气体和/或蒸汽可用于稀释甲醇,抬高在管线 28 内的催化剂流,提供在管线 22 内催化剂流的流化,和保持压力仪表管线清晰可见催化剂(clear of catalyst)。这种惰性气体和/或流体与甲醇和催化剂在提升管反应器 14 中混合。反应放热,和通过移走热量来维持在约 300℃ - 约 500℃ 范围内的优选反应温度。可通过任何合适的方式,其中包括,但不一定限于用催化剂冷却器冷却反应器(未示出),将一些甲醇作为流体供料,冷却进入反应器内的催化剂流体,或任何这些方法的结合,来移

走热量。

流经提升管反应器 14 的反应器出口 16 的反应器流出物(它含有产物、焦化的催化剂、稀释剂和未转化的原料),应当流到分离区 18 中。在分离区 18 中,焦化的催化剂藉助重力和/或旋风分离器从气态材料中分离出。在管线 22 内的一部分焦化的催化剂在提升管反应器 14 的底部循环到反应器入口处。待再生的来自管线 22 的一部分焦化催化剂被首先送入到气提区 29,在此使用蒸汽或其它惰性气体,回收从催化剂中吸附的烃。气提过的废焦化催化剂经管线 23 流到再生器 24 中。在能使含有分子筛的催化剂中的焦炭燃烧且下降到每个分子筛的酸性位具有不大于 10 个碳原子,例如小于 3、2 或甚至 1 个碳原子的含量的温度、压力和停留时间下,送入到再生器 24 的部分催化剂应当与通过管线 30 经再生介质入口 31 引入的再生介质,优选与含有氧气的气体接触。

在再生器内的优选温度范围为约 550℃ - 约 700℃,在离开再生器的气体中优选的氧气浓度范围为约 0.1 体积% - 约 5 体积%,和优选的停留时间范围为约 1 - 约 100 分钟。

焦炭的燃烧放热。可通过任何合适的方法,其中包括,但不限于供入冷却气体,用 cat 冷却器 26 冷却在再生器内的催化剂,或这些方法的结合,维持温度在合适的水平下。

再生的催化剂通过管线 28 送入到反应器 14 中,在此它与来自管线 22 的循环的焦化催化剂和来自管线 12 的甲醇原料混合。在管线 28 内的再生催化剂可藉助经抬高气体管线(未示出)引入的惰性气体、蒸汽或甲醇蒸汽抬高到达反应器 14。该工艺应当以连续或半连续的方式重复该工艺本身。经管线 20 流出的炽热的反应器产物气体应当被冷却,冷凝并收集水副产物,和回收所需的烯烃产物气体供进一步加工。

为了测定在反应器和/或在再生器内的焦炭负载量,可从反应器装置,例如反应区或分离区或存在的任何催化剂循环路径(不包括再生的催化剂路径)的合适的一点或多点处,连续或周期性引出或者直接取等量的小份催化剂。在一个实施方案中,催化剂循环路径可定义为通过

提升管 14 经管线 16 到达分离区 18, 然后经管线 22, 藉助管线 28 返回到提升管 14 的路径。

在本发明的一个实施方案中, 可通过 IR 测量在催化剂上的焦炭燃烧而生产的碳的氧化物来测定焦炭含量。然后参考通过合适的技术, 测定在分子筛内的酸性位, 例如以下所述的 NMR 测定酸性位密度, 由焦炭含量测定以催化剂的分子筛的酸性位上的碳原子为单位的平均焦炭负载量。因此, 可例如通过控制从再生区加入到反应区的再生催化剂量和在再生过程中焦炭除去的程度, 来调节工艺控制以提供所需的平均焦炭负载量。

下述实施例阐述, 但不限制本发明。

实施例 1

使用酸密度略微不同的两种不同样品。催化剂 1 含有分子筛, 该分子筛是共生的 SAPO-34 和 SAPO/ALPO-18 和酸密度为 $0.13\text{mmolH}^+/\text{g}$ 的配制的催化剂。含有几乎纯 SAPO-34 的催化剂 2, 具有 $0.38\text{mmolH}^+/\text{g}$ 的配制的催化剂的较高酸密度。根据以下列出的方法, 通过幻角自旋固态 NMR 测量酸密度。

酸性位密度的测量

用于 NMR 测量的样品的制备: 在 NMR 测量之前, 在 650°C 下, 在空气中焙烧 SAPO-34 样品, 封装在 4mm(外径) ZrO_2 Bruker MAS 转筒(rotor)内, 在 $400^\circ\text{C}/10\text{hr}$ 下抽真空, 然后在氮气下覆盖。

实验的 NMR 参数: 使用 10.0kHz 的自旋、 $3.0\mu\text{s}$ 90° 脉冲、30s 脉冲延迟, 在具有 4mm MAS 碳针的 Bruker AMX360 宽孔光谱仪上获得 360.13MHz ^1H MAS NMR 光谱, 并收集 32 次扫描。通过相对于定量化标准, 直接比较实验光谱面积, 并重量归一化, 从而测定在每一样品内的 H 的绝对量。在相同条件下背对背地进行标准物和样品的实验, 以最小化因光谱仪的不稳定所导致的任何效果。光谱仪的调整在样品与样品之间或在样品与标准物之间没有变化。八(三甲基甲硅烷氧基)倍半硅氧烷(更常称为 Q8M8, 获自于 Strem Chemicals (CAS# 51777-38-9))的全转子(full rotor)用作外测量的标准物。它在室温为固体, 具有与 SAPO 类似的调整特征, 和在离 TMS 约 0.3ppm 处具有一个峰值。对于该方法, 在类似的体系上 4 次进行的测量得到 $<4\%$ 的标准偏差。

平均焦炭负载量测量

采用 LECO 分析仪, Model C-200 测量焦炭含量。分析仪基本上使含碳物质燃烧, 并分析废气。通过用废气内观察到的碳含量除以所分析的样品的重量, 测定以百分数表示的在催化剂上的碳负载量。为了此处讨论的目的, 用 LECO 分析仪观察不到的任何其它化学品(例如氢气)认为不存在, 因此没有被定量地包括作为焦炭含量。

当进行焦炭含量测量时, 从氮气吹扫过的干燥盒中取出坩埚和坩埚盖。将约 0.8g 铁片促进剂和 1.3g 铜促进剂(均由 LECO Corporation 供应)在坩埚内与约 0.2g 催化剂共混。已通过无水高氯酸镁(高氯酸镁, 由 LECO 供应)和 CO_2 吸收剂(在非纤维硅酸盐载体上的氢氧化钠, 也获自 LECO)过滤的零级(zero grade)氧气在加热的催化剂样品上流过。用感应电炉加热催化剂。放出 CO 和 CO_2 并使之流过无水高氯酸镁, 然后经获自于 LECO 的在氧化铝上的铂床输送。该床氧化所有的 CO 为 CO_2 。所得气体流经红外检测器, 在此检测 CO_2 。使用两个标准样品 - 3.31wt% 的碳(在白铁内的碳和硫, 由 LECO 供应)和 6.17wt% 的碳(碳化钨, 也获自 LECO), 校正 IR 检测器。

通过 IR 检测的碳的质量除以催化剂的重量, 以百分数形式测定焦炭含量。在已知通过以上详述的 NMR 方法测定的酸性位密度(单位: 酸性位密度/g 配制的催化剂)和每克配制的催化剂上以 g 焦炭为单位的焦炭含量的情况下, 如下测定每个酸性位上的碳分子(即, 平均焦炭负载量): $\text{C 原子/部位} = (\text{焦炭含量 [g/g]}) / (\text{分子量 [g/mol]}) / (\text{酸密度 [mol/g]})$ 。每个部位上的碳原子数是在样品内所有颗粒的平均。

在图 1 列出的流化床反应器中进行甲醇转化成烯烃的实验, 其中蒸馏的甲醇与配制的 SAPO-34 催化剂反应。主要以蒸汽形式供料的甲醇, 在反应器的底部顺流接触催化剂。因气体速度提供的能量携带催化剂离开提升管并进入旋风分离器组。在旋风分离器内将气体与催化剂相分离。在固体排出旋风分离器时, 大多数催化剂被再次循环到反应器中, 同时小部分(约 5%)被送到再生器中。在催化剂上的焦炭燃烧, 使催化剂再活化。再生的催化剂然后返回到反应器催化剂循环导管中。通过再生条件控制在提升管内的催化剂上的平均焦炭负载量。

在恒定压力、温度和具有各种平均焦炭负载量的转化率下进行实验。随着平均焦炭负载量增加, 催化剂对甲醇的反应性下降。因此, 与平均焦炭负载量同时改变空速, 以便在反应器的出口处的转化率保

持恒定。更精确的是，随着平均焦炭负载量增加，空速下降，以便总的反应器活性保持恒定。焦炭含量以(1)碳的质量除以催化剂的总质量形式报道和(2)平均焦炭负载量以所沉积的碳原子的平均数除以催化剂的酸性位的数量形式报道。通过燃烧掉来自反应器催化剂样品的碳并使用 LECO Model C-200，测量放出的 CO_x 的含量，从而测量焦炭的沉积。对于每一试验，在反应器内在 98% 的反应器出口转化率，488 °C 的平均提升管温度和 276kPa (25psig) 的提升管出口压力下，保持条件恒定。空速报道为甲醇压力对(1)在提升管内催化剂的质量和(2)在反应器内酸性位的数量之比。下表 1 列出了试验结果概况。

表 1

	单位	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
催化剂	-	1	1	1	2
在配制的催化剂上的碳	wt%	7.98	5.15	3.94	4.86
催化剂的分子筛含量	wt%	0.4	0.4	0.4	0.4
酸性位的密度	Mmol H ⁺ /g 配制的催化剂	0.13	0.13	0.13	0.38
在分子筛上的碳	wt%	20.0	12.9	9.9	12.2
每个酸性位上的碳	C 原子/酸性位	10.5	6.8	5.2	2.1
转化率*	wt%	98.0	98.3	97.7	97.9
SV (1)	hr ⁻¹	1.3	2.6	11.1	73.0
SV (2)	lb 甲醇/h/mol 酸性位	20.5	40.9	174.6	382.8
C1**	wt%	4.3	2.7	1.4	1.0
C2=	wt%	33.7	35.8	34.6	33.4
C2o	wt%	1.0	0.8	0.8	0.9
C3=	wt%	33.2	36.4	37.7	38.0
C3o	wt%	1.5	1.1	1.4	3.6
C4s	wt%	11.5	12.1	12.9	11.4
C5+	wt%	6.7	6.2	7.9	5.8
焦炭	wt%	8.1	4.8	3.3	5.9
C2=+C3=	wt%	66.9	72.2	72.3	71.3

*通过下式：转化率 = $100 - (14/32) \times (\text{wt\% 甲醇}) - 30/46 \times (\text{wt\% DME})$

计算转化率

**基于干燥(不含水)情况计算选择性

在图 2-5 中列出了表 1 的数据。

图 2 描述了主要烯烃的选择性对催化剂上的碳所作的图。图 2 表明在基于配制的催化剂上测量的不同焦炭含量下，对于主要烯烃的选择性没有显而易见的一致趋势。

图 3 描述了主要烯烃的选择性对分子筛上的碳所作的图。图 3 也表明在基于分子筛上测量的不同焦炭含量下，主要烯烃的选择性没有显而易见的一致趋势。

图 4 描述了主要烯烃的选择性对每个酸性位上的碳原子所作的图。图 4 表明在不同的焦炭负载量(所述焦炭负载量基于与分子筛相关的酸性位来测量)下，对于主要烯烃的选择性一致的趋势，且具有明显确定的最大区域。

图 5 描述了主要烯烃的选择性、甲烷的选择性和丙烷的选择性对每个酸性位上的碳原子所作的图，且作为平均焦炭负载量的函数显示出清晰的最大轻质烯烃选择性。本领域的技术人员在仅仅依赖于催化剂的焦炭含量的情况下，显然将明显不利地推导在含氧物转化成烯烃的转化中提供主要烯烃选择性的最大含量的操作范围。

本领域的普通技术人员将意识到在没有脱离本发明的精神与范围的情况下，可对本发明作出许多改性。

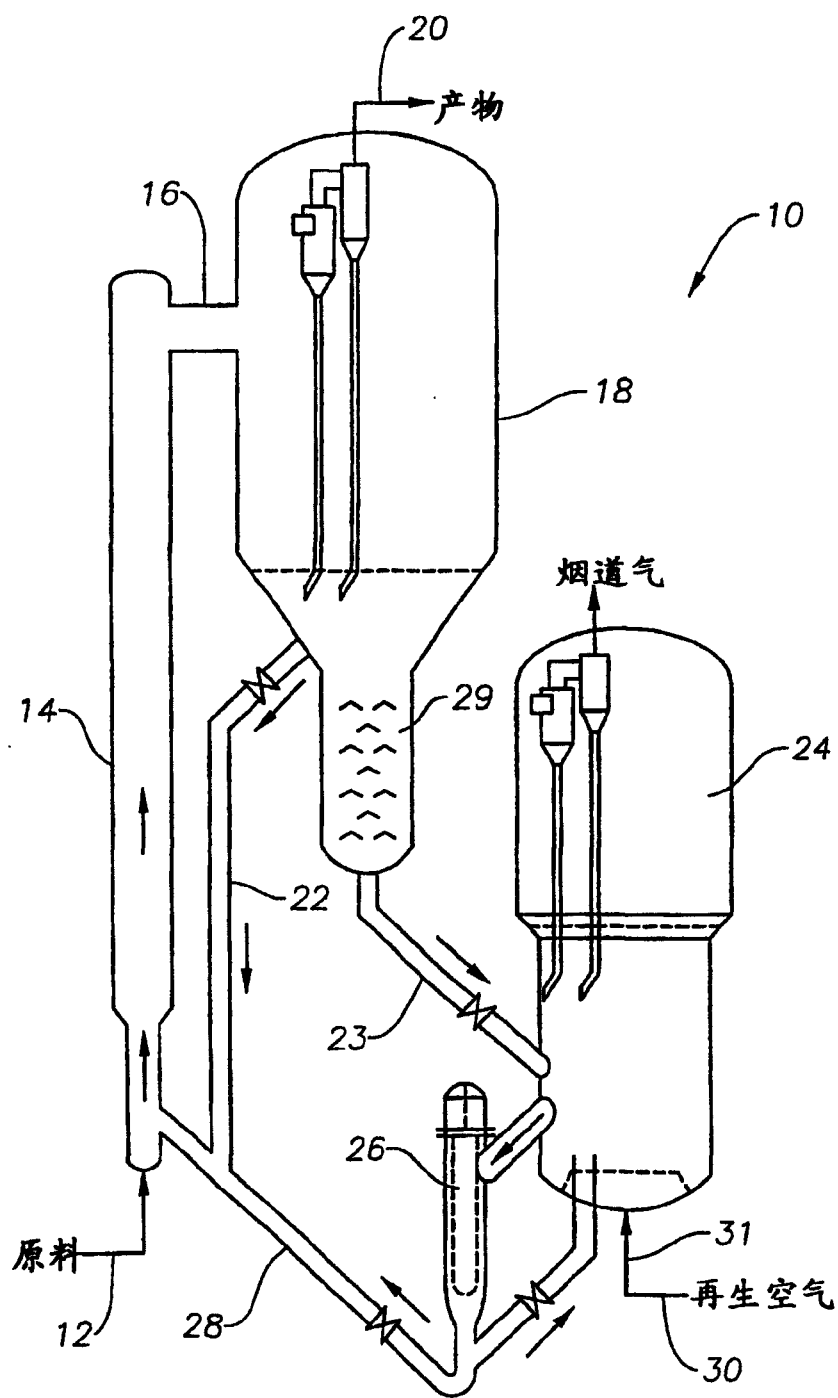


图1

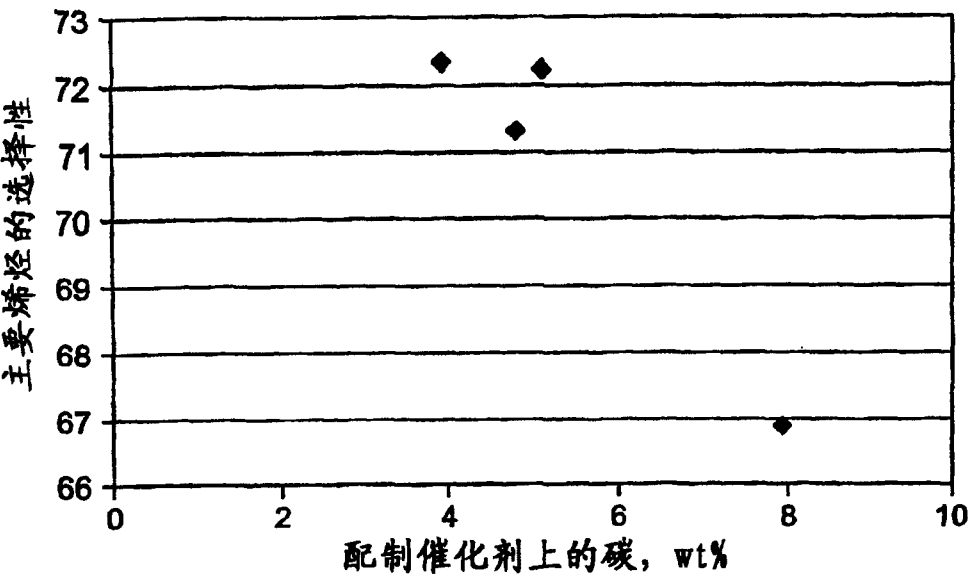


图 2

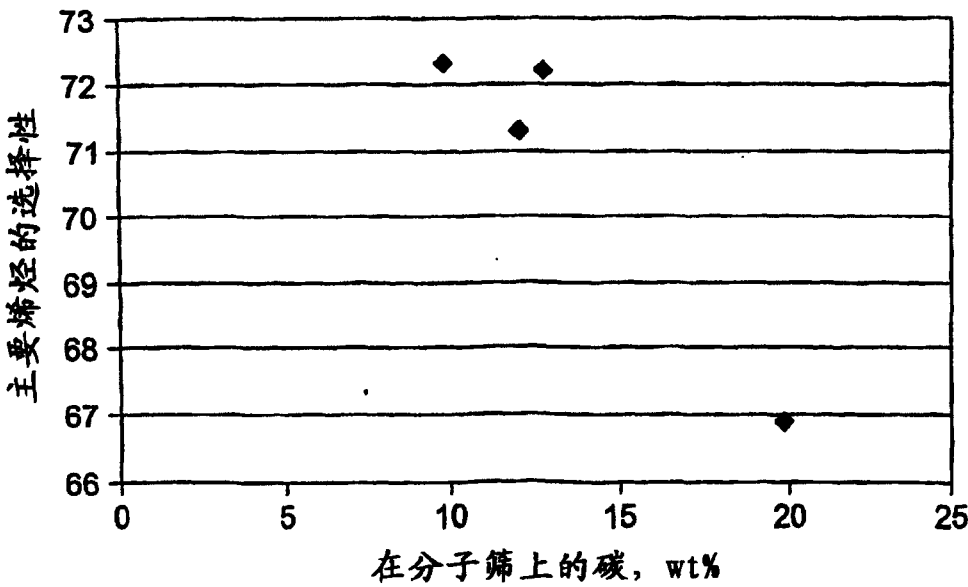


图 3

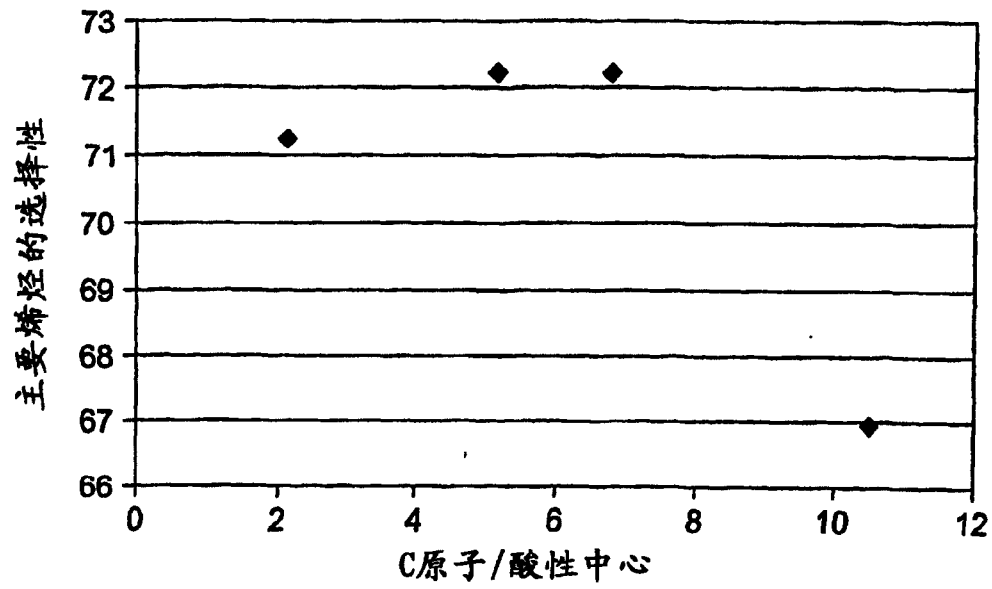


图 4

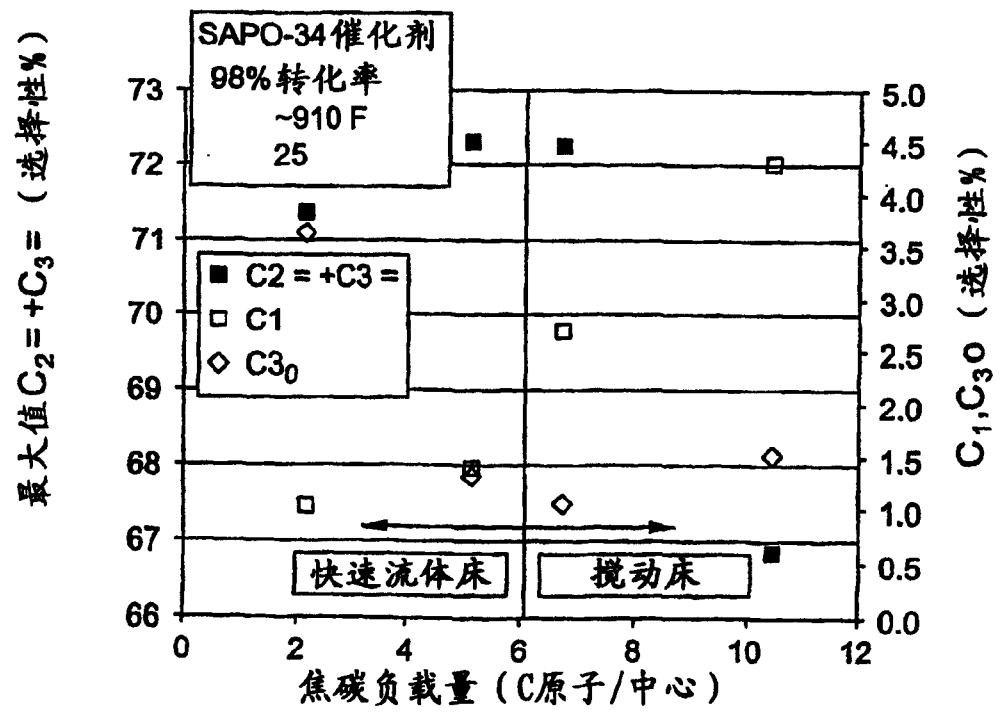


图 5