

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 37/08

B01J 29/04 C07C 1/20

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00813692.0

[43] 公开日 2002 年 10 月 30 日

[11] 公开号 CN 1377325A

[22] 申请日 2000.9.29 [21] 申请号 00813692.0

[30] 优先权

[32] 1999.10.1 [33] WO [31] PCT/RO99/00015

[86] 国际申请 PCT/US00/27011 2000.9.29

[87] 国际公布 WO01/25151 英 2001.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.1

[71] 申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 M·M·莫藤斯 B·恩格尔斯

R·G·希尔勒 G·波普

I·R·塔马斯 R·加尼亚

R·比尔杰加

[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 陈季壮

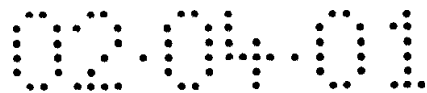
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 磷酸硅铝分子筛的合成方法

[57] 摘要

本发明是要提供一种从包含足够形成 SAPO 数量的组分的反应混合物,制备磷酸硅铝(SAPO)分子筛的方法,该反应混合物具有第一 pH 值。该方法包括步骤:在该反应混合物从第一 pH 值发生 pH 值改变之后,向该反应混合物中添加一种酸;并从该反应混合物中结晶出 SAPO。本发明也提供一种通过该方法制备的磷酸硅铝分子筛。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权利要求书

1. 一种形成磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛的方法, 包括以下连续步骤:
  - (a) 提供含硅组分、含铝组分、含磷组分和模板剂;
  - (b) 制备能够用足够数量的所述含硅组分、所述含铝组分、所述含磷组分和所述模板剂形成 SAPO 分子筛的反应混合物, 所述反应混合物具有第一 pH 值;
  - (c) 决定所述反应混合物中的 pH 值增量, 以使所述反应混合物具有高于所述第一 pH 值的第二 pH 值; 以及
  - (d) 向所述反应混合物添加一种酸降低所述的第二 pH 值。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 它进一步包括在步骤 (c) 前加热所述反应混合物的步骤。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 它进一步包括在步骤 (d) 之后形成所述 SAPO 分子筛晶体的步骤。
4. 根据权利要求 1~3 的方法, 其特征在于, 在步骤 (d) 中, 将所述第二 pH 值下降至所述第一 pH 值加上或减去一个 pH 单位, 优选至所述第一 pH 值加上或减去 0.5 pH 单位, 最优选至所述第一 pH 值加上或减去 0.2 pH 单位。
5. 根据权利要求 1~4 的方法, 其特征在于, 所述第一 pH 值为约 5.5~8.5, 优选为约 6~8。
6. 根据权利要求 1~5 的方法, 其特征在于, 将所述第二 pH 值下降至 pH 值为约 5.5~8.5,, 优选为约 6~8, 最优选为约 6.2~7.8。
7. 根据权利要求 1~6 的方法, 其特征在于, 步骤 (d) 中所用的酸选自磷酸、正磷酸、盐酸、硝酸、碳酸、硫酸、乙酸和甲酸。
8. 根据权利要求 1~7 的方法, 其特征在于, 在步骤 (d) 中, 所述酸被间断地添加到反应混合物中。
9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征在于, 至少向反应混合物中加两次酸。
10. 根据权利要求 1~7 的方法, 其特征在于, 在步骤 (d) 中, 所述酸被连续地添加到反应混合物中。
11. 根据权利要求 1~10 的方法, 其特征在于, 在步骤 (a) 中提供的模板剂是双模板剂。
12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 所述双模板剂包括氢氧化四乙



铵 (TEAOH) 和二丙胺 (DPA) 或异丙胺 (IPA)。

13. 根据权利要求 1~12 的方法, 其特征在于, 在步骤 (a) 提供的所述含磷组分和所述模板剂均为磷酸四乙铵 (TEAOH)。

14. 根据权利要求 1~13 的方法, 其特征在于, 它进一步包括在步骤 (d) 之前冷却所述反应混合物的步骤, 和在步骤 (d) 之后加热所述反应混合物的步骤。

15. 根据权利要求 1~14 的方法, 其特征在于, 所述 SAPO 分子筛是 SAPO - 34。

16. 根据权利要求 3~15 的方法, 其特征在于, 它进一步包括步骤:

(i) 将至少一部分所述 SAPO 分子筛的所述晶体溶解在所述反应混合物中;

(ii) 向所述反应混合物中添加酸; 和

(iii) 从所述反应混合物中再结晶所述 SAPO 分子筛晶体。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于, 所述再结晶是在室温或高于室温下进行。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法, 其特征在于, 它进一步包括加热所述反应混合物, 以促进所述 SAPO 分子筛的所述再结晶的步骤。

19. 根据权利要求 1~18 的方法, 其特征在于, 所述含硅组分是氧化硅溶胶、硅胶、热解法二氧化硅或硅醇盐, 所述含铝组分是假勃姆石或铝醇盐, 以及所述含磷组分是磷酸。

20. 一种可获得的磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛, 优选通过权利要求 1~19 的方法获得。

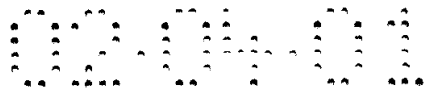
21. 根据权利要求 20 的 SAPO 分子筛, 其特征在于, 它是 SAPO - 34。

22. 根据权利要求 20 或 21 的 SAPO 分子筛, 其特征在于, 它是含金属的 SAPO。

23. 一种包括至少一种根据权利要求 20~22 的 SAPO 分子筛的催化剂。

24. 一种将氧化物转变为烯烃的方法, 所述方法包括将氧化物与根据权利要求 23 的磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛催化剂, 在可将所述氧化物向烯烃有效转变的条件下接触。

25. 通过权利要求 24 的方法获得的烯烃。



## 说明书

### 磷酸硅铝分子筛的合成方法

#### 发明领域

本发明涉及一种磷酸硅铝分子筛的合成方法。

#### 发明背景

在此定义为乙烯、丙烯和它们的混合物的轻烯烃在许多重要的化学制品和聚合物生产中充当原料。传统上的轻烯烃是通过裂化石油原料制造的。由于有竞争力的石油原料的供应有限，从石油原料制造低成本轻烯烃的机会就受到限制。人们加大了用替代原料开发轻烯烃生产技术的研究。

生产轻烯烃的一种重要的替代原料类型是氧化物，例如醇类，尤其是甲醇和乙醇、二甲醚、甲基·乙基醚、二乙醚、碳酸二甲酯和甲酸甲酯。这些氧化物中的许多可通过发酵法制造，或从天然气的合成气、石油液体、包括煤的含碳原料、再循环塑料、城市垃圾或任何有机材料制得。因为来源广泛，醇、醇衍生物和其它氧化物有希望成为制造轻烯烃的经济、非石油源。

典型地，通过催化方法将氧化物转变为烯烃产品。含氧化物的原料的转变通常是在分子筛催化剂的存在下进行。尽管 ZSM 型分子筛及其它分子筛可用于从氧化物生产烯烃，但是，研究发现磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛在该催化方法中特有价值。

虽然 SAPO 分子筛被认为是最有用的，由于用于配制这类分子筛的反应混合物提供的分子筛的产量低，因此合成这类催化剂很昂贵。在 SAPO 合成过程中，硅源、铝源、磷源和模板剂化合形成反应混合物。然后，经过一段时间，一般是从几小时到几天的时间，SAPO 分子筛从该反应混合物中结晶出来。

SAPO 的合成对反应混合物组成和反应混合物制备中的小变化敏感。该敏感度随 SAPO 种类的不同而不同。合成过程的一个临界参数是反应混合物的 pH 值。在 SAPO 合成开始时，反应混合物，本领域中有时称作“最终”反应混合物，具有一个初始 pH 值。随着合成的进行，反应混合物的 pH 值增加。已经发现 pH 值的这种增加使得即使存在过量的硅源、铝源、磷源和模板剂，也难以从反应混合物中结晶出 SAPO 分子筛，并且该 pH 值增加最终导致合成反应停止。

罗马尼亚专利号 114, 524 B1 描述了一种形成 SAPO 分子筛尤其是形成 SAPO - 34 的方法。在该罗马尼亚专利 114, 524 公开的方法中, 使用常规方法从三乙胺、乙基溴和 73% 的浓磷酸制备浓度为 25% 的磷酸四乙铵溶液。将含有 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其中的 40% 为三羟铝石的水合氧化铝悬浮在软化水中, 并在将磷酸四乙铵溶液加入高压釜中之后, 将其在搅拌下加入沸石化高压釜中。在连续搅拌下, 将用氨水稳定并含有 28%  $\text{SiO}_2$  的氧化硅溶胶加入高压釜。然后用磷酸将所得悬浮液的 pH 值调节到 6.3 ~ 6.5。

沸石化处理分六步进行。第一步, 将总料量的 15% 加入高压釜中。然后将温度升高到 198 ~ 205  $^{\circ}\text{C}$ , 并在该温度下保持 20 小时。将高压釜冷却至 30 ~ 40  $^{\circ}\text{C}$ , 并向高压釜中加入额外量的悬浮液。添加了额外量的悬浮液之后, 在 198 ~ 205  $^{\circ}\text{C}$  重复该过程。该操作再额外重复 5 小时。整个沸石化处理持续 100 小时。该时间包括各持续 2 ~ 3 小时的冷却步骤和加热步骤。

WO 99/19254 描述了一种制造包括 SAPO - 44 在内的分子筛的方法。在制造 SAPO - 44 方法的一个优选方法中, 最终反应混合物 (含硅组分、磷组分、铝组分和模板剂) 的 pH 值维持在约 5.5 ~ 约 8.5 的范围内, 优选约 6 ~ 8。该参考文献指出, 如果需要的话, 可调节最终反应混合物的 pH 值, 或者通过添加适量的碱如氨/氢氧化氨提高 pH 值, 或者通过添加适量的合适无机酸或有机酸如磷酸、HCl、乙酸、甲酸、 $\text{CO}_2$  等等降低 pH 值。

用上述方法和本领域目前采用的其他方法调节反应混合物的初始 pH 值, 有助于构建制造 SAPO 分子筛的适宜环境。然而, 这些方法没有缓解或防止合成反应继续发生时出现的 pH 值增加。正如以上讨论的, 该 pH 值的增加即使在有过量分子筛的合成原料存在时仍使合成反应完成, 这往往降低分子筛的产量。因此, 本领域需要对合成 SAPO 分子筛的方法进行改进。

#### 发明概要

为了克服现有技术存在的许多问题, 本发明提供一种合成磷酸硅铝 (SAPO) 分子筛的方法。

在这里, 术语“初始 pH 值”或“第一 pH 值”是指该刚用含磷组分、含铝组分、含硅组分和模板剂制成的反应混合物, 在对该反应混合物进行任何加热处理之前和在对该反应混合物进行任何 pH 值调节之后的 pH 值, 如现有技术公开的。

本发明的一个方面是提供一种制备磷酸硅铝(SAPO)分子筛的方法。该方法包括以下步骤: 提供含硅组分原料; 提供含铝组分原料; 提供含磷组分原料; 提供一种模板剂; 采用含硅组分原料、含铝组分原料、含磷组分原料和模板剂形成足以形成 SAPO 分子筛的反应混合物, 该反应混合物具有第一 pH 值; 决定该反应混合物中的 pH 值增量, 使得该反应混合物具有高于第一 pH 值的第二 pH 值; 并在决定 pH 值增量之后, 向反应混合物中添加一种酸, 将第二 pH 值调节至第一 pH 值加上约一个 pH 单位至第一 pH 值减去约一个 pH 单位的范围。本发明也提供通过该方法制备的磷酸硅铝分子筛。

本发明的上述方面也可包括以下步骤: 将 SAPO 分子筛的至少一部分晶体溶解于反应混合物中; 向该反应混合物中添加一种酸; 并从该反应混合物中再结晶 SAPO 分子筛晶体。

本发明的另一个方面是提供一种用含有足以形成 SAPO 数量的组分的反应混合物制备磷酸硅铝(SAPO)分子筛的方法, 该反应混合物具有第一 pH 值。该方法包括步骤: 在反应混合物的第一 pH 值有了 pH 值改变之后, 向该反应混合物中添加一种酸; 并从该反应混合物中结晶 SAPO。本发明也提供一种通过该方法制备的磷酸硅铝分子筛。

本发明的又一个方面是提供一种制备磷酸硅铝 34 (SAPO-34) 分子筛的方法。该方法包括以下步骤: 提供含硅组分原料; 提供含铝组分原料; 提供含磷组分原料; 提供模板剂; 用含硅组分原料、含铝组分原料、含磷组分原料和模板剂形成足以形成 SAPO-34 的反应混合物, 该反应混合物具有从约 5.5~8.5 的第一 pH 值; 决定该反应混合物的 pH 值改变量, 使得该反应混合物具有高于第一 pH 值的第二 pH 值; 并在决定 pH 值改变量之后, 向该反应混合物中添加一种酸, 将该反应混合物的第二 pH 值调节至约 5.5~8.5。本发明也提供一种通过该方法制备的 SAPO - 34 分子筛。

该本发明的再一个方面是提供一种将氧化物转变成烯烃的方法。该方法包括使氧化物和磷酸硅铝(SAPO)分子筛催化剂在将该氧化物有效地转变成烯烃的条件下接触。在该方法中, SAPO 分子筛是通过包括以下步骤的方法制备的: 提供含硅组分原料; 提供含铝组分原料; 提供含磷组分原料; 提供模板剂; 用含硅组分原料、含铝组分原料、含磷组分原料和模板剂形成足以形成 SAPO 分子筛的反应混合物, 该反应混合物具有第一 pH 值; 决定该反应混合物的 pH 值增量,

使得该反应混合物具有高于第一 pH 值的第二 pH 值；并在决定 pH 值增量之后，向该反应混合物中添加一种酸，以将第二 pH 值调节至第一 pH 值加上约一个 pH 单位~第一 pH 值减去约一个 pH 单位的范围。

通过以下的详细说明和附加的权利要求书，本发明的其它优点和用途将是显而易见的。

#### 发明的详细说明

在本发明中，申请人已发现在从反应混合物结晶 SAPO 分子筛时，向 SAPO 反应混合物中添加一种酸性原料，提高了反应混合物生产 SAPO 分子筛的产量。

本发明的方法可用于制备选自 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、SAPO-47、SAPO - 56 组组成的磷酸硅铝分子筛和其金属取代形式。优选地，本发明的方法用于制备选自 SAPO - 5、SAPO - 11、SAPO - 20、SAPO - 31、SAPO - 34 和 SAPO - 42 组组成的 SAPO。更优选，本发明的方法用于制备 SAPO - 34。

通常将磷酸硅铝分子筛划分为具有 8、10 或 12 元环结构的微孔材料。这些环结构可具有约 3.5~15 埃的平均孔径。当用于将氧化物转变成烯烃时，优选的 SAPO 为平均孔径约为 3.5~5 埃的小孔 SAPO 分子筛，更优选其平均孔径为 4.0~5.0 埃。具有 8 元环的分子筛一般具有这样的优选孔径。

用本发明方法制成的 SAPO 分子筛包括一个由  $[SiO_2]$ 、 $[AlO_2]$  和  $[PO_2]$  占据四面体顶点的三维微孔晶体骨架结构。这类骨架在将各种氧化物转变成烯烃产品时是有效的。

在本发明制备的分子筛的骨架结构中的  $[PO_2]$  四面体单元可由各种组分提供。这些含磷组分的例子包括磷酸、有机磷酸酯如磷酸三乙酯、四乙基-磷酸铵和铝磷酸盐。在适当的条件下，将含磷组分与反应性硅和含铝组分混合，以形成分子筛。

骨架结构中的  $[AlO_2]$  四面体单元可由各种组分提供。这些含铝组分的例子包括烷醇铝 (aluminumalkoxides) 如异丙醇铝、磷酸铝、氢氧化铝、铝酸钠和假勃姆石。在适当的条件下将含铝组分与反应性硅和含磷组分混合，以形成分子筛。

骨架结构中的  $[SiO_2]$  四面体单元可由各种组分提供。这些含硅组分的例子

包括二氧化硅溶胶、硅胶如 Cab-O-Sil®、热解法二氧化硅和硅醇盐如原硅酸四乙酯。也可使用高表面积二氧化硅如 Aerosil®型二氧化硅。在适当的条件下将含硅组分与反应性铝和含磷组分混合，以形成分子筛。

本发明中也可形成被取代的 SAPO。这些化合物通常被称作 MeAPSO 或含金属的磷酸硅铝。金属可以选自碱金属离子 (IA 族)、碱土金属离子 (IIA 族)、稀土金属离子 (IIIB 族, 包括镧系元素: 镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铉、铊、铋和镥; 和铪或钇) 和选自 IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB 和 IB 族中之一的过渡金属阳离子。

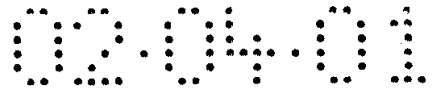
优选地, Me 代表如 Zn、Mg、Mn、Co、Ni、Ga、Fe、Ti、Zr、Ge、Sn、和 Cr 原子。这些原子可以通过  $[MeO_2]$  四面体单元插入四面体骨架中。该  $[MeO_2]$  四面体单元携带取决于金属取代基价态的净电荷。当金属组分具有 +2、+3、+4、+5 或 +6 的价态时, 净电荷分别为 -2、-1、0、+1 和 +2。一般地通过在分子合成过程中添加金属组分来实现金属组分的掺入。然而, 也可使用合成后离子交换法。例如参见美国序列号 08 / 571, 506, 其中描述了合成后离子交换法。在此将其引入本文作参考。

反应混合物也含有一种或多种模板剂。模板剂是结构控制试剂, 一般含有氮、磷、氧、碳、氢或它们的复合物, 并且还可以含有至少一个烷基或芳基, 该烷基或芳基中具有 1~8 个碳。两种或更多种模板剂的混合可以制造不同分子筛的混合物或一种模板剂更强的分子筛比另一种分子筛占优势的混合物。当使用两种模板剂时, 该模板剂被称为双模板剂。

代表性的模板剂包括氢氧化四乙铵 (TEAOH)、磷酸四乙铵 (TEAP)、环戊胺、氮甲基环己烷、哌啶、三乙胺、环己胺、三乙基羟乙胺、吗啉、二丙胺 (DPA)、吡啶、异丙胺 (IPA) 和它们的混合物。优选的模板剂为三乙胺、环己胺、哌啶、吡啶、异丙胺、TEAOH、DPA、TEAP 和它们的混合物。TEAP 既可作为含磷组分的原料, 也可作为模板剂。当使用 TEAP 时, 含磷组分和模板剂是相同的材料。本发明可使用“双模板剂”。为达到本发明的目的, “双模板剂”为选自前面列出的实用模板剂的两种模板剂的组合。用于形成 SAPO-34 的理想的双模板剂包括 TEAOH 和 DPA 或 IPA。

用本领域通常已知的水热结晶法合成 SAPO 分子筛。例如参见美国专利 US 4, 440, 871、4, 861, 743、5, 096, 684 和 5, 126, 308, 所有这些文献引入本文作为





参考。通过将反应性硅、铝和磷组分以及至少一种模板剂混合形成反应混合物。一般地，将该混合物优选在自身的压力下密封并加热到至少 100 °C 的温度，优选的温度为 100 - 250 °C，直到形成结晶产品。本发明中，可用传统的加热方法如电、蒸汽或油加热器，或者用源自微波源的微波能加热反应混合物。在约 2 小时至 2 星期之久的时间内均可形成结晶产品。在某些情况下，搅拌或用结晶材料作晶种将促进该产品的形成。

可以通过标准的方法如离心分离法或过滤法从反应混合物中回收分子筛。该产品还可被洗清、用相同的方法回收并干燥。

申请人已发现，当向反应混合物中添加一种酸以调节该反应混合物的 pH 值时，结晶过程加速，并且就一些分子筛而言，分子筛的产量可提高。在本发明的方法中，在反应混合物的初始 pH 值或第一 pH 值发生 pH 值改变之后，调节反应混合物的 pH 值。一般地，尽管不必要，该 pH 值的变化发生在反应混合物被加热之后。pH 值的改变表明，分子筛开始了反应混合物的结晶过程，或者已经开始从反应混合物中结晶出来。理想地，在加热反应混合物的过程中向该反应混合物中添加酸。

调节反应混合物的 pH 值至大约为起始反应混合物的 pH 值加上或减去一个 pH 单位。理想地，调节反应混合物的 pH 值至大约为反应混合物的初始 pH 值加上或减去 0.5pH 单位。更理想地，调节反应混合物的 pH 值至大约为反应混合物的初始 pH 值。为达到本发明的目的，“约初始 pH 值”是指初始 pH 值加上或减去 0.2 pH 单位值，最理想地，将反应混合物的 pH 值调回到反应混合物的原始 pH 值。

为了调节反应混合物的 pH 值，也许有必要中断结晶过程，以便可以测量反应混合物的 pH 值，以决定应该向反应混合物中添加多少酸来调节 pH 值。一般地，因为靠加热反应混合物促进结晶过程，必须在测量 pH 值或添加酸之前冷却该反应混合物。然而，可以用 pH 值测量装置监控反应混合物的 pH 值，而没有必要中断结晶过程。如果已经根据以前的试验或经验决定了添加酸的合适时间，也有可能无需测量反应混合物的 pH 值而向反应混合物中添加酸。在将酸添加至反应混合物中之前，可以进行加热或不加热。

反应混合物的 pH 值调节既可间断进行也可连续地进行。“间断”，是指在不连续的时间段内向反应混合物添加酸。间断地向反应混合物添加酸至少发生一

次，并可根据需要添加多次，以使反应混合物具有目标 pH 值。“连续”，是指不间断地向反应混合物添加酸。向反应混合物连续添加酸在大规模合成中尤其有用。在这样的方法中，通过反应混合物向 pH 值测量装置的连续供料回路来测量反应混合物的 pH 值。然后 pH 值测量装置控制向反应混合物中添加酸。向反应混合物中连续地添加酸也用来缓和反应混合物中出现的任何 pH 值波动。

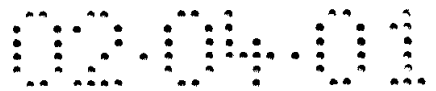
有机和无机酸都可用来将反应混合物的 pH 值调节到大约为反应混合物的初始 pH 值。这些酸选自磷酸、盐酸、硫酸、硝酸、碳酸、乙酸和甲酸。理想地，使用磷酸，因为该酸还可以作为形成 SAPO 的磷来源。还发现如果用于形成分子筛的含磷化合物是磷酸，那么理想地加到反应混合物中调节反应混合物 pH 值的酸是磷酸。

作为该方法的任选步骤，在向反应混合物中添加酸之前，可从反应混合物中分离已从反应混合物形成的任何分子筛晶体。在分子筛的连续生产方法中，可从反应混合物连续地分离分子筛晶体。如果在添加酸之前冷却反应混合物，那么从反应混合物中分离晶体尤其容易。实用的分离方法例如包括离心分离和过滤。

如上所述，本发明的方法最好是用来制备 SAPO - 34 分子筛。当用本发明的方法制备 SAPO - 34 时，反应混合物具有约 5.5~8.5 的 pH 值。在结晶过程中，pH 值被调节到约 5.5~约 8.5，并且较好地 6~8。更好地，pH 值被调节到约 6.2~约 7.8。

在本发明的另一个实施方案中，申请人发现，SAPO 晶体在至少部分地溶于反应混合物中之后，可从反应混合物中再结晶出来。例如，一旦结晶反应完成，含有结晶反应中形成的晶体的反应混合物可能未被注意到，结果，至少有一部分晶体返回到反应混合物溶液中。为了使溶解了的物质从反应混合物中再结晶出来，向反应混合物中添加酸，将反应混合物的 pH 值调节到基本上等于反应混合物初始 pH 值的 pH 值。在添加酸之前，可用上述方法将反应混合物中的任何晶体从反应混合物中分离出来。理想地，在室温或高于室温的温度下从反应混合物中回收晶体。

pH 值调节导致晶体从反应混合物中再结晶出来。较好地，调节反应混合物的 pH 值至大约为原始反应混合物的 pH 值加上或减去一个 pH 单位。更好地，调节反应混合物的 pH 值至大约为原始反应混合物的 pH 值加上或减去 0.5pH 单



位。最好地，调节反应混合物的 pH 值至初始 pH 值加上或减去 0.2pH 单位。然后如上所述从反应混合物中回收晶体。

作为 SAPO 分子筛结晶过程的结果，回收的分子筛一般地在其孔隙中含有制造初始反应混合物时所用的至少一部分模板剂。晶体结构基本上在模板剂的四周，并且为了获得催化活性，必须除去模板剂。一旦除去模板剂，剩下的晶体结构一般被认作是晶内孔隙体系。

在很多情况下，根据形成的最终产品的性质，模板剂可能太大，以至于不能自由地出入晶内孔隙体系。在这样的情况下，通过热处理过程除去模板剂。例如，通过将含模板剂的分子筛与含氧气体接触，并且加热到温度为 200℃ ~ 800℃，使模板剂在含氧气体中煅烧，或基本上燃烧。因此，本发明的方法也可包括从分子筛去除模板剂的任选步骤。

磷酸硅铝分子筛可以混有（掺有）其它原料。当掺混时，所得组合物一般地称作为磷酸硅铝（SAPO）催化剂，即含有 SAPO 分子筛的催化剂。

能与分子筛掺混的材料为各种惰性材料或粘合剂材料。这些材料包括诸如高岭土及其它粘土、各种形式的矾土或矾土溶胶、二氧化钛、氧化锆、石英、二氧化硅或硅石或氧化硅溶胶，以及它们的混合物。这些组分对降低催化剂总成本也有效，在再生过程中作为冷源有助于催化剂隔热，使催化剂致密并提高催化剂的强度。当与惰性材料或粘合剂材料掺混时，最终催化剂产品中的分子筛的数量为 10~90% 重量，优选为 30~70% 重量。尽管分子筛被包括在惰性材料和/或粘合剂材料的混合物中，本发明仍能完成。

在本发明的另一个实施方案中，含有氧化物的原料在反应器装置的反应区中在有效生产轻烯烃的工艺条件下，即与生产轻烯烃有关的有效温度、压力、WHSV（重时空速）和，任选地，稀释剂的有效量的条件下与用上述方法制造的 SAPO 接触。这些条件详述如下。通常，当该氧化物为汽相时使该氧化物原料与催化剂接触。另一方面，该方法可在液相或混合蒸气/液相中进行。当该方法在液相或混合蒸汽/液相中进行时，根据催化剂和反应条件可实现原料向产品的不同转变和选择。在这里使用的术语“反应器”不仅包括工业规模的反应器，也包括中试规模的反应器和实验室小试规模的反应器。

一般地，可在宽的温度范围制造烯烃。有效工作温度范围可为约 200℃ ~ 700℃。在该温度范围的下限值，理想的烯烃产品的形成可明显变慢。在该温度

范围的上限值，该方法不能形成最佳数量的产品。至少 300℃ 至最高 500℃ 的工作温度是优选的。

由于方法的特点，理想情况下，本发明的方法可通过在动态床体系或各种移动床而不是固定床体系的任何体系中使用分子筛催化剂来实现。使用的反应器体系的关键特征是，能够在高空速下运行。

生产轻烯烃的氧化物的转变可在各种催化反应器中进行，该反应器包括（但不限于此）流化床反应器和助流提升反应器，这些反应器公开于“Free Fall Reactor”，Fluidization Engineering，D. Kunii 和 O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Co. NY, 1977 中，将其完全引入本文用作参考。另外，逆流自由降落的反应器可用于转变过程中，参见美国 US - A - 4, 068, 136 和“Riser Reactor”，Fluidization and Fluid-Particle Systems，第 48 - 59 页，F. A. Zenz 和 D. F. Othmo, Reinhold Publishing Corp., NY 1960 中描写的内容，在这里完全引入用作参考。本领域的熟练专业人员应该清楚在任何特殊的应用中每种类型的反应器的优缺点。

任何标准反应器系统都能使用，其中包括固定床或移动床系统，具有 1 小时<sup>-1</sup> ~ 1000 小时<sup>-1</sup> 的重时空速 (WHSV)，WHSV 被定义为每小时每催化剂的分子筛含量的重量的原料中氧化物的重量。优选的反应器为助流提升反应器和短时接触逆流自由降落反应器，其中氧化物原料可以与分子筛催化剂接触，WHSV 至少为约 20 小时<sup>-1</sup>，优选为约 20 小时<sup>-1</sup> ~ 1000 小时<sup>-1</sup>，最优选为约 20 小时<sup>-1</sup> ~ 500 小时<sup>-1</sup>。因为催化剂或原料可能包含其它作为惰性物质或稀释剂的材料，根据使用的氧化物原料和分子筛的重量计算 WHSV。

非常可取的操作条件为至少 300℃ 的温度，和温度正确标准化甲烷灵敏度 (Temperature Corrected Normalized Methane Sensitivity) (TCNMS) 低于约 0.016。尤其优选用氧化物制造烯烃的反应条件包括至少为约 20 小时<sup>-1</sup> 的制造烯烃的 WHSV 和 TCNMS 小于约 0.016。

这里使用的 TCNMS 定义为当温度低于 400℃ 时的标准化甲烷选择性 (Normalized Methane Selectivity) (NMS)。NMS 定义为甲烷产品产量除以乙烯产品产量，其中各产量的测量是基于或换算为 % 重量。当温度为 400℃ 或更高时，TCNMS 由以下等式定义，其中 T 是以℃ 计的反应器内的平均温度：



$$\text{TCNMS} = \frac{\text{NMS}}{1 + ((T-400)/400) \times 14.84}$$

压力也可在宽范围内变化, 包括自身的压力。有效的压力可能但是不必要地限于约 0.1kPa ~ 100 MPa。优选的压力为约 6.9 kPa ~ 34 MPa, 最优选的范围为约 48kPa ~ 0.34MPa。上述压力不将任何惰性稀释剂计算在内, 因此, 是指氧化物组分和/或其与原料的混合物的分压。在上述压力取上、下限值时, 选择性的比率、转变和/或反应不可能是最佳的。

停留时间可在数秒~数小时内改变, 主要由反应温度、压力、选择的分子筛催化剂、WHSV、相(液体或蒸汽)和工艺设计参数决定。

在原料中可存在一种或多种惰性稀释剂, 如, 以供应给反应区(或催化剂)的所有原料和稀释剂组分的摩尔总数为基准, 其含量占 1~99% 摩尔。典型的稀释剂包括(但不必要限于此)氮、氩、氦、一氧化碳、二氧化碳、氢、水、石蜡、链烷(尤其是甲烷、乙烷和丙烷)、亚烷基化合物、芳族化合物和它们的混合物。优选的稀释剂为水和氮。水可以以液体或蒸汽的形式加入。

该方法可以以批量、半连续或连续的方式实施。该方法可在单个反应区或多个串联或并联排列的反应区中实施, 或者可在延长管区域或许多这样的区域中间歇或连续地实施。当使用多个反应区时, 可能有利于使用一种或多种分子筛系列地提供想要的产品混合物。

氧化物的转变量—尤其是在反应稳定状态期间—可以保持以减少不需要的副产品的含量。转变率还可以保持足够高, 以避免对未反应原料的循环使用达到工业应用中不可接受的程度。当转变从 100% 摩尔变化到约 98% 摩尔或更少时, 可发现不需要的副产品减少。原料的至多约 50% 摩尔的重复利用是工业上可接受的。因此, 两个目标均能实现的转变率为约 50% 摩尔~98% 摩尔, 且理想地为约 85% 摩尔~98% 摩尔。然而, 为了简化再循环工艺, 理想的转化率在 98% 摩尔~100% 摩尔之间。使用许多本领域普通技术人员熟悉的方法可使氧化物的转变维持在这个水平上。例子包括(但是不必要限于此)调节以下的一种或多种工艺条件: 反应温度、压力、流速(即 WHSV)、催化剂再生水平和程度、催化剂再循环的数量、特殊的反应器结构、原料组成及其它影响转变的参数。

如果需要再生的话, 可将催化剂以移动床的形式连续地输送到再生区, 在那里它可以通过例如去除含碳材料或通过含氧气氛中氧化的方法再生。在一个

优选方案中，通过烧尽在转变反应过程中聚积的碳质沉积，使催化剂再生。

氧化物原料包括至少一种包含至少一个氧原子的有机化合物，如脂族醇、醚类、羰基化合物（醛类、酮类、羧酸类、碳酸酯等等）。脂族部分优选包含1~10个碳原子，更优选包含1~4个碳原子。代表性的氧化物包括（但是不必要限于此）低级直链和支链脂族醇和它们的不饱和配对物。合适的化合物的例子包括（但是不局限于此）：甲醇；乙醇；正丙醇；异丙醇； $C_4-C_{20}$ 醇类；甲基·乙基醚；二甲醚；二乙醚；二异丙醚；甲醛；碳酸二甲酯；二甲基酮；乙酸和它们的混合物。

优选氧化物原料为甲醇、二甲醚和它们的混合物。本发明中制造优选烯烃产品的方法可包括从烃如油、煤、沥青砂、页岩、生物资源和天然气制造这些组合物的附加步骤。制造该组合物的方法是本领域已知的。这些方法包括发酵为醇或醚，并且制造合成气，然后将该合成气转变为醇或醚。合成气可以通过已知方法如水蒸气转变、自热转变和部分氧化法制造。

本领域熟练的专业人员将清楚通过本发明的氧化物向烯烃的转变反应制造的烯烃可以被聚合形成聚烯烃。从烯烃形成聚烯烃的方法是本领域已知的。优选采用催化法。尤其优选的是茂金属、齐格勒/纳塔和酸性催化体系。在进行聚合处理之前，从氧化物向烯烃的转变反应产物中回收烯烃产品。

本领域普通熟练的技术人员将清楚，在不背离本发明的精神和范围的情况下，对于本发明可有许多改进。这里描述的实施方案只是例证性的，并且不应该示作对本发明的限制，本发明由所附的权利要求书限定。