



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201318703 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101127922

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*B01J29/04 (2006.01)*

*B01J29/84 (2006.01)*

*B01J29/40 (2006.01)*

*B01J37/00 (2006.01)*

*C07C1/24 (2006.01)*

(30)優先權：2011/08/03

歐洲專利局

11176391.8

(71)申請人：道達爾研究及技術弗呂公司(比利時)TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(BE)

比利時

(72)發明人：內斯特瑞可 尼可萊 NESTERENKO, NIKOLAI (RU)；米納克斯 戴爾芬尼

MINOUX, DELPHINE (FR)；亞當 仙蒂 ADAM, CINDY (BE)；達芙 珍 皮爾

DATH, JEAN-PIERRE (BE)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

製備包括磷改質沸石的觸媒的方法以及該沸石的用途

METHOD FOR MAKING A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND USE OF SAID ZEOLITE

(57)摘要

本發明在第一實施例中有關製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：a)提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，b)混合步驟a)的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，c)任選進行離子交換，d)任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟c)之前進行，在上述步驟d)的汽蒸和上述步驟a)的汽蒸中至少一個是必需的，e)在上述觸媒上引入磷以引入至少0.1重量%的磷，上述引入通過幹浸漬或化學氣相沉積進行，f)引入金屬，該步驟任選與步驟e)同時進行，g)任選清洗上述觸媒，h)任選煅燒上述觸媒，i)汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。在第二實施例中，磷可以通過任意手段引入以及在步驟i)中汽蒸強度(X)是至少大約2。在上述第二實施例中，上述觸媒有利地在大於625°C、優選在700至800°C範圍的溫度汽蒸。步驟f)的金屬有利的為鈣。本發明還有關上述觸媒在醇脫水、烯烴裂解以製備更輕質的烯烴、MTO和利用含烯烴的醇類和/或醇類對芳族化合物進行烷基化中的用途。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201318703 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101127922

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*B01J29/04 (2006.01)*

*B01J29/84 (2006.01)*

*B01J29/40 (2006.01)*

*B01J37/00 (2006.01)*

*C07C1/24 (2006.01)*

(30)優先權：2011/08/03

歐洲專利局

11176391.8

(71)申請人：道達爾研究及技術弗呂公司(比利時)TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(BE)

比利時

(72)發明人：內斯特瑞可 尼可萊 NESTERENKO, NIKOLAI (RU)；米納克斯 戴爾芬尼

MINOUX, DELPHINE (FR)；亞當 仙蒂 ADAM, CINDY (BE)；達芙 珍 皮爾

DATH, JEAN-PIERRE (BE)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

製備包括磷改質沸石的觸媒的方法以及該沸石的用途

METHOD FOR MAKING A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND  
USE OF SAID ZEOLITE

(57)摘要

本發明在第一實施例中有關製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：a)提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，b)混合步驟a)的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，c)任選進行離子交換，d)任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟c)之前進行，在上述步驟d)的汽蒸和上述步驟a)的汽蒸中至少一個是必需的，e)在上述觸媒上引入磷以引入至少0.1重量%的磷，上述引入通過幹浸漬或化學氣相沉積進行，f)引入金屬，該步驟任選與步驟e)同時進行，g)任選清洗上述觸媒，h)任選煅燒上述觸媒，i)汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。在第二實施例中，磷可以通過任意手段引入以及在步驟i)中汽蒸強度(X)是至少大約2。在上述第二實施例中，上述觸媒有利地在大於625°C、優選在700至800°C範圍的溫度汽蒸。步驟f)的金屬有利的為鈣。本發明還有關上述觸媒在醇脫水、烯烴裂解以製備更輕質的烯烴、MTO和利用含烯烴的醇類和/或醇類對芳族化合物進行烷基化中的用途。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：\01127922

※ 申請日：10.1.8. 3

※IPC 分類：

B01J21/04 (2006.01)

21/84 (2006.01)

21/40 (2006.01)

37/60 (2006.01)

C07C1/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備包括磷改質沸石的觸媒的方法以及該沸石的用途  
/METHOD FOR MAKING A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS  
MODIFIED ZEOLITE AND USE OF SAID ZEOLITE

二、中文發明摘要：

本發明在第一實施例中有關製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：

a)提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，

b)混合步驟 a)的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，

c)任選進行離子交換，

d)任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟 c)之前進行，在上述步驟 d)的汽蒸和上述步驟 a)的汽蒸中至少一個是必需的，

e)在上述觸媒上引入磷以引入至少 0.1 重量%的磷，上述引入通過幹浸漬或化學氣相沉積進行，

f)引入金屬，該步驟任選與步驟 e)同時進行，

g)任選清洗上述觸媒，

h)任選煨燒上述觸媒，

i)汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。

在第二實施例中，磷可以通過任意手段引入以及在步驟 i)中汽蒸強度(X)是至少大約 2。

在上述第二實施例中，上述觸媒有利地在大於 625°C、優選在 700 至 800°C 範圍的溫度汽蒸。

步驟 f)的金屬有利的為鈣。

本發明還有關上述觸媒在醇脫水、烯烴裂解以製備更輕質的烯烴、MTO 和利用含烯烴的醇類和/或醇類對芳族化合物進行烷基化中的用途。

### 三、英文發明摘要：

The present invention relates, in a first embodiment, to a method to make a phosphorus modified zeolite comprising the following steps in this order, a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite, b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture, c) optionally making a ion-exchange, d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least among said

steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,

e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus, said introduction being made by dry impregnation or chemical vapor deposition,

f) introducing a metal, optionally simultaneously with step e),

g) optionally washing the catalyst,

h) optionally calcinating the catalyst,

i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In a second embodiment phosphorus can be introduced by any means and at step i) the steaming severity (X) is at least about 2.

In said second embodiment the catalyst is advantageously steamed at a temperature above 625°C, preferably in the range 700 to 800°C.

The metal of step f) is advantageously Calcium.

The present invention also relates to the use said catalyst in the alcohol dehydration, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatics by alcohols with olefins and/or alcohols.

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
無。

#### 六、發明說明：

##### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於製備包括磷改質沸石的觸媒的方法以及上述沸石的用途。該經改性的沸石可用於在蒸汽存在下高溫操作上述沸石的製程。例如可以引用，

對醇進行脫水以將至少一種醇轉化成相應的烯烴，

裂解 C4+烯烴(也已知為 OCP, 烯烴轉化製程)以製備乙烯和丙烯的混合物，

裂解甲醇或二甲醚(也已知為 MT0)以生成輕質烯烴例如乙烯和丙烯以及重烴例如丁烯，

通過醇類對芳族化合物進行烷基化，例如利用甲醇、乙醇或丙醇對苯或甲苯進行烷基化。

##### 【先前技術】

有效的觸媒是醇脫水的工業化以及上述其他製程中的關鍵。一種早期的用於乙醇脫水的觸媒是氧化鋁。該觸媒

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
無。

#### 六、發明說明：

##### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於製備包括磷改質沸石的觸媒的方法以及上述沸石的用途。該經改性的沸石可用於在蒸汽存在下高溫操作上述沸石的製程。例如可以引用，

對醇進行脫水以將至少一種醇轉化成相應的烯烴，

裂解 C4+烯烴(也已知為 OCP, 烯烴轉化製程)以製備乙烯和丙烯的混合物，

裂解甲醇或二甲醚(也已知為 MT0)以生成輕質烯烴例如乙烯和丙烯以及重烴例如丁烯，

通過醇類對芳族化合物進行烷基化，例如利用甲醇、乙醇或丙醇對苯或甲苯進行烷基化。

##### 【先前技術】

有效的觸媒是醇脫水的工業化以及上述其他製程中的關鍵。一種早期的用於乙醇脫水的觸媒是氧化鋁。該觸媒

較便宜，但是需要低空速(space velocity)、高反應溫度以及會產生大量需要分離的乙烷。沸石，特別是磷酸鹽沸石解決了關於催化活性的問題以及提供接近聚合物等級的乙烯部分。沸石，特別是磷酸鹽沸石解決了關於催化活性的問題。已知包括磷改質沸石(磷改質沸石也稱作 P-沸石)的觸媒。以下現有技術記載了多種製備上述觸媒的方法。

US 2006 106270 有關雙功能觸媒系統在氧合物制丙烯(oxygenate to propylene, OTP)方法的煙合成反應區域中的用途，上述氧合物制丙烯(OTP)方法在較高溫度下優選使用蒸汽稀釋劑操作以及使用移動床反應器技術。雙功能觸媒系統包括具有雙-功能能力的分子篩，其分散在磷改質氧化鋁基質中，其中上述基質包含不穩定的磷和/或鋁的陰離子。據解釋，利用該磷改質氧化鋁基質時所觀察到的熱液穩定作用是由於磷和/或鋁的陰離子從該基質中遷移或分散進入所連接的分子篩中而引起的。這些陰離子然後可用於修復、加強和/或穩定分子篩的結構對抗已知的分子篩結構破壞或變化的脫鋁機制，上述脫鋁機制是由暴露至相應於在 OTP 反應區域和再生區域中使用的那些溫度的溫度下的蒸汽所引起的。

US 5,231,064 有關包括粘土和沸石的流體觸媒，上述粘土和沸石的至少一種已用含磷化合物例如磷酸二氫銨或磷酸處理過，以及其是在低 pH(優選低於約 3)噴霧乾燥的。認為上述觸媒有利地展示了減小的損耗。

EP 511013 A2 提供了由高級烯烴或含石蠟的或混合的

烯烴和石蠟原料製備 C2-C5 烯烴的改進方法。根據該現有技術，烴進料材料在升高的溫度、高空速和低烴分壓條件下接觸具體的 ZSM-5 觸媒以製備較低的烯烴。上述觸媒在用於烴轉化之前用蒸汽進行處理。優選的方法是在 500 至 700°C、優選 550 至 600°C 於 1 至 5 個大氣壓、優選 1.5 至 3 個大氣壓蒸汽中加熱上述觸媒 1 至 48 小時、優選 15 至 30 小時。活性觸媒成分是含磷的 ZSM-5，其具有的表面 Si/Al 比在 20-60 的範圍。優選地，磷添加至所形成的 ZSM-5，根據例如 U.S. 專利 3,972,832 中上述的製程利用磷化合物浸漬 ZSM-5。較少優選地，磷化合物可以添加至多成分混合物，由該多成分混合物形成上述觸媒。添加足夠量的磷化合物以提供具有 0.1-10 重量%、優選 1-3 重量% 磷的最終 ZSM-5 組合物。

含磷的 ZSM-5 優選混合已知的粘結劑或基質例如二氧化矽、高嶺土、鈣膨潤土、氧化鋁、二氧化矽、矽鋁酸鹽 (silica aluminate) 等。ZSM-5 通常包括 1-50 重量%、優選為 5-30 重量% 以及最優選 10-25 重量% 的觸媒組成。其中沒有向觸媒中引入金屬如 Ca。ZSM-5 的含量低於 50%，沒有預汽蒸步驟。

EP 568913 A2 記載了製備適用於將甲醇或二甲醚催化轉化成輕質烯烴的 ZSM-5 類觸媒的方法，其中該方法包括以下連續步驟：

- 混合沸石 ZSM-5 類觸媒與矽溶膠和硝酸銨溶液，
- 捏合、模制、乾燥和煨燒混合物，

- 用 HCl 溶液在 70-90°C 交換改性的沸石，
- 乾燥和煨燒 H-改性的沸石，
- 利用磷酸在減壓下浸漬 H-改性的沸石，
- 乾燥和煨燒 P-改性的沸石，
- 利用稀土元素溶液在減壓下浸漬 P-改性的沸石，
- 乾燥和煨燒 P-稀土-改性的沸石，
- 在 500-600°C 利用水蒸汽熱液處理 P-稀土-改性沸石，以及
- 煨燒改性的沸石。

WO 03 020667 有關由氧合物原料製備烯烴特別是乙烯和丙烯的方法，其包括使氧合物原料接觸至少兩種不同的沸石觸媒以形成烯烴組合物，其中沸石觸媒的第一種包含 ZSM-5 分子篩以及沸石觸媒的第二種包含選自 ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48 以及它們的混合物的沸石分子篩。ZSM-5 可以是未改性的、磷改質的、蒸汽改性的，其具有的微孔體積減小至不小於未汽蒸的 ZSM-5 或它們各種混合物的 50%。根據一實施方案，沸石由含磷化合物改性以控制孔體積的減小。或者，汽蒸沸石，以及在汽蒸之前或之後加入磷化合物。磷的量，如基於元素測量的，為 0.05 重量%至 20 重量%，優選地為 1 重量%至 10 重量%，基於沸石分子篩的重量。優選地，磷和結構鋁(即在沸石結構中)的原子比為不大於 4:1 以及更優選 2:1 至 4:1。根據一實施例，將磷改質劑結合進入該發明的上述觸媒，通過使沸石分子篩單獨接觸合適的磷化合物的溶液完成，或者通過沸

石組合粘結劑接觸合適的磷化合物的溶液完成。固體沸石或沸石觸媒從磷溶液中分離、乾燥和煨燒。在一些情況中，添加的磷在這樣的條件下轉化成它的氧化物形式。與含磷化合物的接觸通常在 25°C 至 125°C 的溫度進行 15 分鐘至 20 小時。沸石中的磷的濃度可以是 0.01 重量%至 30 重量%。該現有技術公開了非-配製的 P-ZSM-5。

WO 2009 022990 A1 公開了一種觸媒組合物用於醇的脫水以製備烯烴。上述觸媒組合物包括觸媒和改性劑，上述改性劑是磷酸、硫酸或三氧化鎢，或它們的衍生物。其中沒有粘結劑。

EP 2348004 A1 有關乙醇脫水製備乙烯以及甲醇轉化以製備烯烴混合物(MTO)。上述觸媒通過以下製程製備：汽蒸 ZSM-5，在回流條件下利用  $H_3PO_4$  溶液接觸經汽蒸的沸石而引入 P，P 改性的沸石利用粘結劑擠出，引入鈣以及所得的觸媒在 600°C 汽蒸兩小時。該現有技術公開了經配製的 P-ZSM-5，其中至少部分磷在配製步驟之前引入沸石中。

WO 2009-098262 A1 有關乙醇的脫水以製備乙烯。上述觸媒通過以下製程製備：汽蒸 ZSM-5，在回流條件下利用  $H_3PO_4$  溶液接觸經汽蒸的沸石而引入 P，P 改性的沸石與粘結劑一起擠出，無最後汽蒸。無鈣的引入。

EP 2082802 A1 有關多種石油化學工藝，未敘述對醇進行脫水以製備具有與醇相同碳原子數的烯烴。敘述的工藝中包括烯烴的裂解以及氧合物如甲醇的轉化以製備乙烯、丙烯、丁烯以及多種烴的混合物。上述觸媒通過以下

製程製備：汽蒸 ZSM-5，經汽蒸的沸石利用粘結劑擠出，在回流條件下利用  $H_3PO_4$  溶液接觸經汽蒸的沸石而引入 P，鈣以金屬矽酸鹽的形式引入以及所得的觸媒在  $600^\circ C$  汽蒸兩小時。

US 4,356,338 有關煙的芳構化，未敘述醇的脫水以製備具有與醇相同碳原子數的烯煙。沸石 (ZSM-5) 可以組合粘結劑以及通過含 P 成分或蒸汽或蒸汽和含 P 成分兩者進行處理。未向上述觸媒中引入金屬例如 Ca。上述觸媒具有減小的焦化 (reduced coking)。

現在已經公開了用於製備 P 改性的沸石的新方法。

#### 【發明內容】

在第一實施例中，本發明有關製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：

a) 提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，

b) 混合步驟 a) 的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，

c) 任選進行離子交換，

d) 任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟 c) 之前進行，在上述步驟 d) 的汽蒸和上述步驟 a) 的汽蒸中至少一個是必需的，

e) 在上述觸媒上引入磷以引入至少 0.1 重量%的磷，上述引入通過幹浸漬或化學氣相沉積進行，

- f)任選引入金屬，該步驟任選與步驟 e)同時進行，
- g)任選清洗上述觸媒，
- h)任選煨燒上述觸媒，
- i)汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。

在第二實施例中，本發明有關製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：

a)提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，

b)混合步驟 a)的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，

c)任選進行離子交換，

d)任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟 c)之前進行，在上述步驟 d)的汽蒸和上述步驟 a)的汽蒸中至少一個是必需的，

e)在上述觸媒上引入磷以引入至少 0.1 重量%的磷，

f)任選引入金屬，該步驟任選與步驟 e)同時進行，

g)任選清洗上述觸媒，

h)任選煨燒上述觸媒，

i)以至少約 2 的汽蒸強度(X)汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。

上述“汽蒸強度(X)”對於本發明有用的步驟 d)是處理條件的重要的、可測量的和關鍵定義。“大約”表示它可以是略微小於 2。如下文中所解釋的，強度(severity)說明瞭實現脫鋁的汽蒸條件。

事實上，汽蒸的結果是觸媒的性質（沸石類型、粘結劑類型、Si/Al 比、晶體大小、結晶度、結構缺陷、夾雜污染物的存在等）以及所使用的處理條件的函數。清楚的是最小強度不是絕對值，取決於上述參數，最小強度可以在不同的觸媒中變化。本領域熟練技術人員較易確定最小強度。為了確保起見，他可以例如延長處理持續時間和/或增加溫度。用於處理的關鍵參數主要包括蒸汽分壓（steam partial pressure）、溫度和處理的持續時間。如果處理的目標是類似的性質，處理的作用僅是“汽蒸強度”的函數。

高於 500°C 汽蒸或熱液處理沸石導致結構的脫鋁。脫鋁的程度可以通過  $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR，通過酸度測量（如 TPD  $\text{NH}_3$ ）或通過其他現有技術中的已知手段進行測量。脫鋁的速率主要通過上述參數，即蒸汽分壓、溫度以及處理的持續時間來確定。

因此，“汽蒸強度(X)”定義為實驗條件對標準條件之間的脫鋁速率的比。

選擇以下條件作為本發明的標準條件：在 600°C 汽蒸，在 100% 的大氣壓蒸汽中，2 個小時期間。

本發明觸媒的脫鋁速率(V)通過以下方程給出：

$$V \div \text{常數} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1.5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0.03 \times T_{\text{st}}),$$

其中  $P(\text{H}_2\text{O})$  - 蒸汽分壓 ( $P/P_{\text{atm}}$ );  $T_{\text{st}}$  - 汽蒸溫度 (°C);  $t_{\text{st}}$  - 處理的時間 (持續時間), 以小時計, 以及  $\div$  表示成比例。

$$X(\text{汽蒸強度}) = V_{\text{實驗條件}} / V_{\text{標準條件}}$$

該方程在 500°C 至 760°C 的汽蒸範圍中是有效的。

因此，甚至可以在相對標準條件中所使用的溫度更低的溫度實現汽蒸強度值，但是持續時間會更長。

相對於相等時間蒸汽分壓和處理持續時間的標準條件，625°C的溫度提供大約2倍的汽蒸強度。

如果平衡步驟的溫度高於760°C（該範圍之外），汽蒸的持續時間至少為0.1小時以及蒸汽分壓至少為0.01 bar。

有利地，在第二實施例中，平衡步驟的溫度為625至870°C的範圍。

在一實施例中，步驟b)的成形的沸石（或分子篩）包含小於1000 wppm的鈉、小於1000 wppm的鉀以及小於1000 wppm的鐵。

在一實施例中，步驟b)的成形的沸石（或分子篩）包含小於1000 wppm的鈉。

在一實施例中，步驟b)的成形的沸石（或分子篩）包含小於100 wppm的鈉。

在一實施例中，步驟b)的成形的沸石（或分子篩）包含小於100 wppm的鈉、小於100 wppm的鉀以及小於500 wppm的鐵。

本發明也有關根據上述製備的觸媒在以下製程中的用途，在上述製程中上述觸媒在蒸汽的存在下於高溫進行操作。“高溫”表示高於300°C至最高達800°C。例如可以引用，醇脫水以將至少一種醇轉化成相應的烯烴，烯烴裂解以製備更輕質的烯烴、MTO以及利用含烯烴的醇類和/或醇類對芳族化合物進行烷基化，上述方法例如生成對二甲

苯、乙基苯和異丙基苯(cumene)。

### 【實施方式】

關於步驟 a) 的在結構中包括至少一個十元環的沸石，可以引述結晶矽酸鹽。例如 MFI(ZSM-5、矽沸石(silicalite)-1、硼矽沸石(boralite)C、TS-1)、MEL(ZSM-11、矽沸石-2、硼矽沸石 D、TS-2、SSZ-46)、FER(鎂城沸石(Ferrierite)、FU-9、ZSM-35)、MTT(ZSM-23)、MWW(MCM-22、PSH-3、ITQ-1、MCM-49)、TON(ZSM-22、Theta-1、NU-10)、EUO(ZSM-50、EU-1)、MFS(ZSM-57)和含矽、鋁、氧和任選硼的微孔材料的 ZSM-48 類材料。

優選的沸石結構選自 MFI、MTT、FER、MEL、TON、MWW、EUO、MFS。

在一實施例中，沸石是 Si/Al 原子比在 11 至 30 範圍的 ZSM-5，其在不直接添加有機範本(template)的情況下製備。

在一實施例中，沸石是 Si/Al 原子比在 30 至 200 範圍的 MFI 沸石。

三字母符號“MFI”和“MEL”分別表示具體的結晶矽酸鹽結構類型，由國際沸石協會結構委員會(Structure Commission of the International Zeolite Association)設定。MFI 類型的結晶矽酸鹽的實例是合成沸石 ZSM-5 和矽沸石和其他本領域中已知的 MFI 類型結晶矽酸鹽。MEL 類別的結晶矽酸鹽的實例是沸石 ZSM-11 和其他本領域中

已知的 MEL 類型結晶矽酸鹽。其他的實例是硼矽沸石 D 和矽沸石 -2，如國際沸石協會所述（沸石結構類型圖冊、1987，Butterworths）。優選的結晶矽酸鹽具有由 10 氧環定義的孔或通道。

結晶矽酸鹽是基於  $XO_4$  四面體結構的微孔結晶無機聚合物，上述四面體借由共用氧離子相互連接，其中 X 可以是三價的（例如 Al, B, ...）或四價的（例如 Ge, Si, ...）。結晶矽酸鹽的晶體結構由四面體單元的網絡彼此連接的特定排序來定義。結晶矽酸鹽孔開口的尺寸通過四面體單元或者形成孔所需的氧原子數目和孔中存在的陰離子的性質確定。它們具有以下性能的獨特組合：高內表面積；具有一個或多個離散的尺寸的均勻孔；離子交換能力；好的熱穩定性；以及吸收有機化合物的能力。由於這些結晶矽酸鹽的孔的尺寸在尺寸上類似於很多實際關注的有機分子，它們控制反應物和產物的進入和排出，引起催化反應中的特定的選擇性。具有 MFI 結構的結晶矽酸鹽具有雙向交叉的孔系統，其具有以下孔直徑：沿著 [010] 的直通道：0.53-0.56 nm 以及沿著 [100] 的正弦式通道：0.51-0.55 nm。具有 MEL 結構的結晶矽酸鹽具有雙向交叉直孔體系，其具有沿著 [100] 的直通道，孔直徑為 0.53-0.54 nm。

在一個實施例中，沸石通過汽蒸進行預處理。預處理在 420 至 870°C 的範圍進行，更優選地在 480 至 800°C 的範圍進行。水分壓可為 13 至 100 kPa 的範圍。蒸汽氣氛優選地包含 5 至 100 體積%的蒸汽，具有 0 至 95 體積%的氣體，

優選氮或空氣。汽蒸處理優選地在 0.01 至 200 小時的時間段進行，更優選 0.05 至 50 小時，仍更優選至少 0.1 小時以及以優選的方式 0.1 至 50 小時以及以更優選的方式 0.5 至 50 小時以及仍更優選 1 至 50 小時。

汽蒸處理傾向於通過形成氧化鋁減小結晶矽酸鹽結構中的四面體鋁的量。優選地，沸石中的殘留四面體 Al 的量為 60 至 95%。該值可以通過  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 或 TPD  $\text{NH}_3$  評定。任選上述氧化鋁可以利用酸通過瀝濾除去。

在一個實施例中，Si/Al 原子比範圍為 11 至 30 的 ZSM-5 通過汽蒸進行了預處理，其中上述 ZSM-5 在不直接添加有機範本的情況下製備。

此外，如果在製備沸石期間已經使用了鹼金屬或鹼土金屬，分子篩可經受離子交換步驟。常規地，離子交換在水溶液中利用銨鹽或無機酸進行。

在一個實施例中，沸石經受脫鋁，例如大約 10 重量%的鋁被除去。這樣的脫鋁可以通過任何本身已知的常規技術完成，但是有利地通過汽蒸以及任選之後進行的瀝濾 (leaching) 完成。Si/Al 比率為至少大約 30 至 200 的結晶矽酸鹽可以如此合成以及它可以通過對具有更低初始 Si/Al 比的結晶矽酸鹽進行脫鋁而製備。

關於步驟 b)，以及粘結劑，進行選擇以抵抗溫度和在應用觸媒製程中所使用的其他條件。粘結劑可以是選自以下的無機材料：二氧化矽、氧化鋯、硼酸鹽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、磷酸鹽如無定形磷鋁酸鹽、磷酸鈣、粘土、

金屬氧化物例如  $ZrO_2$  和 / 或金屬或包括二氧化矽和金屬氧化物的混合物的凝膠。

在一個實施例中，粘結劑基本上是中性(惰性)的以及選自以下的無機材料：二氧化矽、非酸性氧化鋁、無定形磷鋁酸鹽、金屬磷酸鹽、粘土或它們的混合物。粘結劑的中性性質限制了導致形成重氧合物(heavy oxygenates)和煙、乙烷、乙醛等的副反應。

用於本發明觸媒的特別優選的粘結劑包括二氧化矽(silica)。細分離的結晶矽酸鹽材料和粘結劑的無機氧化物的相對比例可以在很大範圍內變化。

矽源的非限制性實例包括矽酸鹽，沉澱二氧化矽(例如可從 Rhodia 獲得的 Zeosil 系列)，火成二氧化矽(例如可從 Degussa Inc., New York, N.Y. 獲得的 Aerosil-200)，矽化合物(例如四烷基正矽酸鹽例如四甲基正矽酸鹽(TMOS)和四乙基正矽酸鹽(TEOS))，膠體二氧化矽或其含水懸浮液(例如可從 E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del)獲得的 Ludox-HS-40 sol)，矽酸、鹼金屬矽酸鹽或它們的任何組合。

無定形二氧化矽的其他合適形式包括二氧化矽粉末，例如 Ultrasil VN3SP(可從 Degussa 購買)。

合適的固體二氧化矽源的其他非限制性實例是具體顆粒化的親水的火成二氧化矽、介孔二氧化矽級 EXP & 高表面積沉澱二氧化矽 SIPERNAT，其來自 Evonik、HiSil 233 EP(由 PPG Industries 可得)和 Tokusil(由 Tokuyama Asia

Pacific 可得)。

另外，合適的無定形二氧化矽源包括矽溶膠，其是無定形二氧化矽顆粒在水性或有機的液體介質中的穩定膠狀分散體，上述液體介質優選水。

可市購的矽溶膠(silica sol)的非限制性實例包括如下商標名出售的那些：Nyacol(由 Nyacol Nano Technologies、Inc. 或 PQ Corp. 可得)、Nalco(由 Nalco Chemical Company 可得)、Ultra-Sol(由 RESI Inc 可得)、Ludox(由 W.R. Grace Davison 可得)、NexSil(由 NNTI 可得)。

許多矽溶膠由矽酸鈉製備，並且不可避免地含有鈉。但是發現鈉離子的存在會導致二氧化矽體在高溫下燒結和/或影響催化性能。因此，如果使用包含鈉的矽溶膠，需要離子交換的步驟以便減小或除去鈉。為了避免進行離子交換步驟，方便使用包含非常少的鈉或理想地不包含可檢測的痕量鈉以及 pH 值小於 7 的矽溶膠。最優選地，用於該製程中的矽溶膠是弱酸性的，具有或不具有聚合穩定劑。不包含可檢測的痕量鈉的矽溶膠的非限制性實例包括 Bindzil 2034DI、Levasil 200、Nalco 1034A、Ultra-Sol 7H 或 NexSil 20A。

在一些情況中，利用烷基銨製備的二氧化矽分散體可以是有用的。由氫或烷基銨陽離子穩定的低鈉矽溶膠的可市購的非限制性實例包括 LUDOX TMA(由 W.R. Grace Davison 可得)或來自 Evonik 的 VP WR 8520。

包含高於 30% 以及甚至高達 50 重量%的  $\text{SiO}_2$  含量的矽溶膠是特別優選的，例如來自 Evonik 的 W1250、W1836、WK341、WK7330。

優選的矽源是矽溶膠、或者矽溶膠和沉澱二氧化矽或火成二氧化矽的組合。

用於形成醇類去水製程中所使用的結合觸媒的矽溶膠的類型作為包含分散的膠體二氧化矽顆粒的水溶膠或有機溶膠市售。例如，矽酸鈉可以用作矽溶膠。此外，還可以使用矽膠 (silica gel)、火成的或熱解的二氧化矽以提供分子篩觸媒中的二氧化矽粘結劑。矽酸是二氧化矽的另一個可能的來源。有利地，粘結劑包含低於 1000 ppm 的低鈉量。

已知粘土在廣泛的反應條件下基本上惰性的。合適的粘土包括可市購的產品例如高嶺土、高嶺石、蒙脫石、活性白土 (attapulgite)、皂石和膨潤土。這些粘土可以它們開采時的天然狀態使用或者它們也可以高度活性形式使用，典型地通過酸處理製程進行活化。這些粘土的供應商包括 Thiele Kaolin Company、American Colloidal Co. 和其他。

粘土作為粘結劑強化上述觸媒顆粒的抗磨損性能，以及粘土和粘結劑的組合有利於顆粒的硬度。粘土也作為小顆粒開始以及具有更高的密度，從而當與分子篩和粘結劑組合時可以提供更緻密的顆粒，賦予所需的更高密度的特徵。

粘土在該製程中用於形成經硬化的產物，包括但不限於高嶺土、高嶺石、蒙脫石、皂石、膨潤土和多水高嶺石(halloysite)。

在一個實施例中，粘結劑材料常常，在某種程度上，具有多孔性的性質，以及可有效地促進所需的乙醇至乙烯的轉化。粘結劑可以是單一的無定形物質，或兩種或更多種單獨的無定形化合物的摻混物。

在相關的實施例中，上述觸媒(沸石+粘結劑)具有的在30Å與1000Å之間的孔的體積至少為0.25 cc/g，有利地是0.25和1 cc/g之間，優選至少0.26 cc/g，以及最優選0.27-0.92 cc/g之間。“cc”表示 $\text{cm}^3$ 。

在一個實施例中，粘結劑材料具有酸性以及也可以促進乙醇的轉化。

關於可以使用的這些粘結劑的類型，應該注意術語二氧化矽-氧化鋁不表示二氧化矽和氧化鋁的物理混合物而是表示共凝膠的或共沉澱的酸性無定形材料。該術語在本領域中是已知的，並記載於例如 US-A-3,909,450 B1；US-A-3,274,124 B1 和 US-A-4,988,659 B1 中。就此而言，可以形成其他共凝膠的或共沉澱的無定形材料，其也有效地用作粘結劑或填料材料。這些包括二氧化矽-氧化鋯、二氧化矽-氧化鈦、二氧化矽-氧化鋇(beryllias)、二氧化矽-氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、磷鋁酸鹽以及這些的混合物等。

在另外的實施例中，觸媒包括氧化鋁材料，例如羥基

氧化鋁、 $\gamma$ -氧化鋁、勃姆石 (boehmite)、水鋁石和過渡型氧化鋁例如  $\alpha$ -氧化鋁、 $\beta$ -氧化鋁、 $\gamma$ -氧化鋁、 $\delta$ -氧化鋁、 $\varepsilon$ -氧化鋁、 $\kappa$ -氧化鋁和  $\rho$ -氧化鋁、氫氧化鋁 (aluminum trihydroxide)，例如三水鋁石、三羥鋁石、諾三水鋁石 (nordstrandite)、督水鋁石 (doyelite) 以及它們的混合物。

期望提供具有好的壓碎強度 (crush strength) 的觸媒。這是因為在商業用途上，期望防止上述觸媒碎裂至粉末樣材料。這樣的氧化物粘結劑通常僅用於改進上述觸媒的壓碎強度的目的。

上述觸媒組合物可以如上述通過本領域中說明的任何方法製備。有利地，然而，上述觸媒顆粒通過初始與粘結劑材料幹混合，然後在液體 (優選水) 中優選地與增塑劑混合一起得到糊料。

針對增塑劑 (成形添加劑)，要注意的是在任何後續熱處理例如煨燒期間會分解。適用於該目的的材料包括例如烷基化的纖維素衍生物、羥基乙基纖維素 (HEC)、纖基乙酸鈉 (Tylose)、藻酸銨、聚乙烯吡咯烷酮、甘油和聚乙二醇。

除了強化上述觸媒強度性能，粘結劑材料使得分子篩結晶粉末結合成適用於商業催化製程的更大的粒度。可以將混合物 b) 的製劑形成為各種形狀，包括壓出物、球狀物、片狀物 (pills) 等。

接著可以使經均勻混合的糊料成形，例如通過噴霧乾燥以得到微球體、通過微粒化 (pelletizing) 或優選通過擠

出。

糊料然後被擠出例如在活塞式擠出機 (piston extruder) 中成綫狀物例如圓柱形的、乾燥的、再次煨燒的以及切割成所需長度的段。

關於沸石、一種或多種粘結劑和成形添加劑的比例，有利的是，沸石的比例為上述觸媒的 5 至 95 重量%。上述觸媒包括沸石和至少選自一種或多種粘結劑的成分和成形添加劑。觸媒中所含的沸石的量的範圍更優選的為全部觸媒的 15 至 90 重量百分比，優選地為上述觸媒的 20 至 85 重量百分比。

一旦分子篩觸媒組合物成形並且呈基本上乾燥的或經乾燥的狀態，則有利地進行熱處理例如煨燒從而硬化和/或活化該組合物。因此熱處理優選在至少 400°C 的溫度進行 1 至 48 小時。可以進行煨燒，例如在回轉煨燒窯、流動床煨燒窯或分批式爐中。

關於步驟 c) 的離子交換，其目的是在接觸磷酸化試劑之前有利地得到具有惰性粘結劑的經配製的沸石分子篩，其具有小於 1000 wppm 的鹼金屬 & 鹼土金屬，Na, K, Fe 以及小於 200 ppm 的氧化還原 & 貴金屬元素例如 Zn、Cr、Rh、Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir、Ru、Re。這可以通過已知的任選反離子交換 (back ion-exchange) 步驟實現。

在一個實施例中，上述觸媒包括在汽蒸步驟 d) 之前或之後已經處理以減小鹼金屬含量至小於 100 ppm 的分子篩。

雖然原則上混合粘結劑和離子交換可以任何順序進行，有利的是，離子交換在成形之後但是在磷引入之前進行。

有利地，離子交換步驟在汽蒸步驟 d) 之前或之後的經成形且經煨燒的觸媒上進行。

關於步驟 d) 的汽蒸，也已知為相對最終步驟 i) 的汽蒸的預-汽蒸。處理在 420 至 870°C 範圍進行，更優選在 480 至 800°C 的範圍進行。水分壓可以在 13 至 100 kPa 範圍。汽蒸氛圍優選地包含 5 至 100 體積% 的蒸汽，其中 0 至 95 體積% 為氣體，優選氮氣或空氣。汽蒸處理優選地進行 0.01 至 200 小時，更優選 0.05 至 50 小時，仍更優選至少 0.1 小時以及以優選的方式 0.1 至 50 小時以及以更優選的方式 0.5 至 50 小時以及仍更優選 1 至 50 小時。

汽蒸處理傾向於通過形成氧化鋁減小結晶矽酸鹽結構中的四面體鋁的量。優選地，沸石中的殘留四面體 Al 的量為 60 至 95%。該值可以通過  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 或 TPD  $\text{NH}_3$  評定。

關於步驟 e) 的 P 的引入，上述磷的引入可以在減壓或大氣壓在 10 至 400°C 的溫度進行。可以在水性或非水性的介質中提供非限制性的磷源。

在一個實施例中，非水性介質選自乙醇、甲醇或其他的醇。

優選的技術是浸漬和化學氣相沉積。上述技術在本發明的第一實施例中是必需的。

這些技術表明最少的要處理的廢物和將基本上所有的

磷維持在上述觸媒上。

在一個實施例中，通過注入蒸汽流中的磷源對上述觸媒前體進行處理。在該情況中，磷酸化在溫和的汽蒸條件下使用 100-400°C 的含磷蒸汽流進行。

在一個實施例中，通過在含磷源的溶液中在 25-100°C 的溫度處理觸媒前體(沸石+粘結劑)0.1-96 小時以及之後進行的過濾或蒸發而引入磷。

在一個實施例中，上述含 P 的酸溶液的量有利地為 2 至 10 升每 kg 沸石+粘結劑。典型的時間段約 0.5 至 24 小時。有利的是，含 P 源的水性酸溶液具有的 pH 為 3，有利的是 2 或更小。有利地，上述含水酸溶液是磷酸、磷酸和有機或無機酸的混合物、或磷酸和有機或無機酸的鹽的混合物。磷酸或相應的鹽可以是磷酸鹽 ( $[PO_4]^{3-}$ ，三價的)、亞磷酸鹽 ( $[HPO_3]^{2-}$ ，二價的) 或次磷酸鹽 ( $[H_2PO_2]^{1-}$ ，一價的) 類型。磷酸鹽類型中也可以使用二磷酸鹽或多磷酸鹽 ( $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ )。沸石+粘結劑與含 P 成分的接觸可以在回流條件下進行。

在優選的實施例中，使用初濕浸漬技術。在該情況中，磷通過浸漬引入，利用了受限量的液體水，其中水和觸媒接觸。該方法也已知為幹浸漬。

初始潤濕 (IW) 或初濕浸漬 (IWI) 是用於合成多相觸媒的常用技術。典型地，前體(含磷化合物)溶解於水性溶液或有機溶液中。用於溶解前體的溶液的體積基本上與含粘結劑和沸石兩者的觸媒前體的孔體積相同。然後將含前體

的溶液添加至觸媒前體中。毛細管作用將溶液牽引進入各孔中。之後乾燥和煨燒上述觸媒以除去溶液中的揮發性成分，將磷沉積在上述觸媒表面上。

樣品在浸漬前可以乾燥或煨燒。浸漬可以在室溫或升高的溫度(300-100°C)進行。

吸附容量通常通過用水浸漬經乾燥擠出的沸石直到沸石完全潤濕進行測量。浸漬之前和之後稱量沸石得出吸收容量。

在一個實施例中， $H_3PO_4$  溶液用於浸漬。

有利地， $H_3PO_4$  和它的銨鹽的混合物用於浸漬，其中上述混合物向水溶液提供高於 2.0 的 pH。

在一個實施例中，磷源是基本上不含金屬的成分，例如  $H_3PO_4$ 、磷酸銨或有機 P-化合物。“基本上不含金屬”表示金屬比例不會對 P 引入造成不良影響。例如該比例可以是低於 1000 wppm。

在上述觸媒上的磷的量可以是 0.5 至 30 重量%，但優選 0.5 至 9 重量%。

在一個實施例中，磷酸化步驟在引入金屬氧化物之前或同時進行。

關於步驟 f)，引入金屬，它可以是一種或多種金屬。有利的是，上述金屬選自鹼土金屬或稀土金屬。鹼土金屬或稀土金屬 M 優選選自以下的一種或多種：Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce。更優選地，M 是鹼土金屬。最優選地，M 是 Ca。特別是在通過汽蒸和瀝濾的 P-改性的情況中，M 可以

是稀土金屬例如 La 和 Ce。有利的是，金屬以可溶的形式引入。

含 M 的成分優選地呈有機化合物、鹽、氫氧化物或氧化物的形式。當接觸分子篩時化合物優選地呈溶解的形式。或者，含 M 的化合物的溶液可以在分子篩接觸上述化合物之後形成。

可能的含 M 化合物包括以下化合物：例如硫酸鹽、甲酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、鹵化物、鹵氧化物、草酸鹽、硼酸鹽、碳酸鹽、氫氧化物、氧化物和它們的混合物。可以引用碳酸鈣。

弱水溶性的這些含 M 的化合物可以通過加熱和/或通過加入磷酸、乙酸或硝酸或上述酸的相應銨鹽改變溶液的 pH 而溶解從而形成很好溶解的溶液。

關於步驟 g)，可以設想清洗步驟。根據本發明，上述觸媒利用水處理 0.1 至 48 小時，優選地大約 0.5 至 36 小時以及更優選地大約 1 至 24 小時。水的溫度為大約 20°C 至 180°C，優選 20°C 至 100°C 以及更優選大約 25°C 至 60°C。例如水可以是 30°C。水處理後，上述觸媒在大約 >60°C 時乾燥。任選地，水可以包含至少一種選自以下的溶解固體：氯化銨、磷酸銨、硫酸銨、乙酸銨、碳酸銨，硝酸銨和它們的混合物。

關於步驟 h)，上述煅燒可以在空氣或惰性氣體中進行，典型地在 350 至 900°C 的溫度進行 1 至 48 小時。任選空氣或惰性氣體可以包含的蒸汽濃度為 10 至 90 體積%。

關於步驟 i)，在本發明的第一實施例中，可以在 420 至 870°C 的範圍進行，優選在 480 至 870°C 的範圍進行，優選在 625 至 870°C 的範圍進行以及更優選在 700 至 800°C 的範圍進行，仍更優選在 720 至 800°C 的範圍進行。備選地可以在 420 至 600°C 的範圍進行，優選 420 至 580°C。

在本發明的第二實施例中，通過汽蒸在汽蒸強度大於大約 2 或備選在高於 625°C、優選在 625 至 870°C 以及更優選 700 至 800°C 仍更優選 720 至 800°C 範圍的溫度進行。水分壓可以在 13 至 100 kPa 的範圍。汽蒸氛圍優選包含 5 至 100 體積%的蒸汽以及 0 至 95 體積%的氣體，優選氮氣或空氣。汽蒸處理優選進行 0.01 至 200 小時，優選 0.05 至 50 小時，更優選至少 0.1 小時以及以優選的方式 0.1 至 50 小時以及以更優選的方式 0.5 至 50 小時以及仍更優選 1 至 50 小時。

關於將醇轉化成烯烴的去水製程，該製程已記載在大量專利申請中。可以引用 WO/2009/098262、WO/2009/098267、WO/2009/098268 和 WO 2009/098269，其全部內容引用在此作為參考。醇是可以脫水成相應烯烴的任何醇。有利的是，醇具有兩個或更多個碳原子。相應的烯烴是與醇具有相同碳數目的烯烴。例如，可以體積具有 2 至 10 個碳原子的醇。本發明有利地關注乙醇、丙醇、丁醇和苯乙醇。

關於烯烴的裂解，更具體地，本發明有關裂解富烯烴的烴原料的製程，其中在流出物中對輕質烯烴有選擇性。尤其是，來自精煉廠或石油化工廠的烯烴原料可以選擇性

地轉化以重新分佈所得流出物中的原料的烯烴含量。上述富烯烴原料的裂解在以下說明和申請專利範圍書中通常稱作 OCP(烯烴裂解製程)。關於運送至 OCP 反應器的包含一種或多種烯烴的烴原料，根據本發明，在如下的意義上對烯烴進行裂解：烴流中的烯烴被裂解成更輕質的烯烴以及選擇性地裂解成丙烯。原料和流出物優選具有基本上相同的烯烴重量含量(olefin content by weight)。典型地，流出物的烯烴含量在原料的烯烴含量的 $\pm 15$ 重量%、更優選 $\pm 10$ 重量%以內。原料可以包含任何類型的含烯烴的烴流。原料典型地包括 10 至 100 重量%的烯烴，以及另外可以未稀釋的形式或由稀釋劑稀釋的形式給料，上述稀釋劑任選包括非烯烴類烴。尤其是，含烯烴的原料可以是烴混合物，其包含碳在  $C_4$  至  $C_{10}$  範圍、更優選碳在  $C_4$  至  $C_6$  範圍的正烯烴和支鏈烯烴，任選與碳在  $C_4$  至  $C_{10}$  範圍的正-和支鏈-石蠟和/或芳族化合物相混合。典型地，含烯烴的原流具有的沸點為約  $-15$  至約  $180^\circ\text{C}$ 。針對 OCP 製程，上述製程是已知的。該製程已記載於 EP 1036133、EP 1035915、EP 1036134、EP 1036135、EP 1036136、EP 1036138、EP 1036137、EP 1036139、EP 1194502、EP 1190015、EP 1194500 和 EP 1363983 中，其全部內容引用在此作為參考。

關於 MTO，上述製程生成輕質烯烴例如乙烯和丙烯以及重烴例如丁烯。上述 MTO 製程是通過與分子篩接觸而轉化甲醇或二甲醚，上述分子篩可以是 P 改性的沸石。

關於利用烯烴和醇類對芳族化合物進行烷基化，上述

製程生成例如對二甲苯、乙基苯和異丙基苯。芳族化合物的烷基化，例如，甲苯甲基化已經在酸性觸媒上發生，特別是在沸石上或沸石類型的觸媒上發生。尤其是，ZSM-5-類型沸石、沸石  $\beta$  以及矽鋁磷酸鹽(SAPO)觸媒已用於該製程。

本領域內的熟練技術人員也會理解通過本發明的去水製程製備的烯烴可以例如聚合。當烯烴是乙烯時，它會，例如，

聚合形成聚乙烯，

二聚化成丁烯以及然後異構體化成異丁烯，上述異丁烯與乙醇反應以產生 ETBE，

二聚化成丁烷，接著借由複分解與乙烯反應以產生丙烯；

經金屬、酸或雙功能觸媒而轉化成丙烯用於苯的烷基化以形成乙基苯，

二聚化成 1-丁烯，三聚化成 1-己烯或四聚化成 1-辛烯，上述  $\alpha$ -烯烴共聚單體進一步與乙烯反應以產生聚乙烯，

二聚化成 1-丁烯，上述 1-丁烯異構體化成 2-丁烯以及上述 2-丁烯與乙烯通過複分解反應進一步轉化成丙烯以及上述丙烯可以聚合成聚丙烯，

轉化成環氧乙烷和乙二醇(glycol)，或

轉化成氯乙烯。

本發明也有關上述聚乙烯、聚丙烯、丙烯、丁烯、己

烷、辛烯、異丁烯、ETBE、氯乙烯、環氧乙烷和乙二醇。

當烯烴是丙烯時，它可以，例如，

聚合形成聚丙烯，

用於芳族化合物的烷基化等……

實施例

實施例 1

以  $\text{NH}_4$ -形式 (包含 250 ppm 的 Na & 不用範本合成的) 的沸石 ZSM-5 樣品 ( $\text{Si}/\text{Al}=12$ ) 與二氧化矽粘結劑摻混，比率 80:20，接著添加擠出添加劑和成形添加劑。在上述觸媒中的最終 Na 含量是 320 ppm。

經擠出的樣品在  $140^\circ\text{C}$  乾燥 2 小時，在  $600^\circ\text{C}$  煨燒 2 小時，之後在  $550^\circ\text{C}$  在 100% 蒸汽中汽蒸 6 小時。

經汽蒸的固體利用磷酸水溶液初濕浸漬以向上述觸媒引入大約 3 重量%的磷。經浸漬的固體在  $110^\circ\text{C}$  乾燥 16 小時。

然後，經磷酸化的樣品利用通過溶解碳酸鈣而獲得的硝酸鈣溶液初濕浸漬以向固體中引入大約 1 重量%的鈣。經浸漬的固體在  $110^\circ\text{C}$  乾燥 16 小時。

含 2.8 重量%的磷和 0.8%的鈣的所得的觸媒在 100% 的蒸汽中於  $600^\circ\text{C}$  汽蒸 2 小時 (汽蒸強度為 1)。該樣品在下文中標為樣品 A。

含大約 2.8 重量%的磷和 0.8%的鈣的所得的觸媒在 100% 的蒸汽中於  $750^\circ\text{C}$  汽蒸 1 小時 (汽蒸強度為 45)。該樣品在下文中標為樣品 B。通過壓汞式孔隙分析儀測量的總

孔體積是  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

在負載在管狀反應器中的 1 ml 觸媒顆粒 (35-45 篩目) 上進行觸媒測試，其中上述管狀反應器的內直徑為 11 mm。在  $380^\circ\text{C}$ 、 $\text{WHSV}=7\text{h}^{-1}$   $P=2 \text{ bara}$  的固定床反應器中，混合物 25 重量% $\text{EthOH}$ /75 重量%  $\text{H}_2\text{O}$  接觸實施例 1 中所述的觸媒。結果給出在下表 1 中。數值是基於碳的重量百分比。

#### 實施例 2

以  $\text{NH}_4$ -形式 (包含 250 ppm 的 Na & 不用範本而合成的) 的沸石 ZSM-5 樣品 ( $\text{Si}/\text{Al}=12$ ) 與二氧化矽粘結劑摻混，比率 80:20，之後添加擠出添加劑和成形添加劑。在上述觸媒中的最終 Na 含量是 320 ppm。

經擠出的樣品在  $110^\circ\text{C}$  乾燥 16 小時，在  $600^\circ\text{C}$  煅燒 10 小時，之後在  $550^\circ\text{C}$  在 100% 蒸汽中汽蒸 6 小時。

經汽蒸的經成形的沸石然後在初始潤濕的條件下接觸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的水溶液 (85 重量%)。之後引入 1 g  $\text{CaCO}_3$ 。在 30 分鐘的攪拌之後，系統在室溫冷卻以及通過過濾除去過量溶液，不清洗。重新獲得的固體在  $110^\circ\text{C}$  乾燥 16 小時，之後在  $600^\circ\text{C}$  在 100% 的蒸汽中汽蒸 2 小時 (汽蒸強度 1)。

所得的觸媒包含大約 1.7 重量%的磷和 0.4 重量%的鈣。該樣品在下文中標為樣品 C。

然後在與上述相同的操作條件下對上述觸媒的性能進行評估，使用負載在管狀反應器中的 1 ml 觸媒 (35-45 篩目)，上述管狀反應器的內直徑為 11mm。在  $380^\circ\text{C}$ 、 $\text{WHSV}=7\text{h}^{-1}$   $P=2 \text{ bara}$  的固定床反應中，在觸媒 C 上已經加工具有了 25

重量%EtOH/75 重量%H<sub>2</sub>O 的混合物。結果給出在表 1 中。數值是基於碳的重量百分比。

### 實施例 3

以 NH<sub>4</sub>-形式(包含 250 ppm 的 Na &不用範本而合成的)的沸石 ZSM-5 樣品(Si/Al=12)與二氧化矽粘結劑摻混，比率 80:20，之後添加擠出添加劑和成形添加劑。在上述觸媒中的最終 Na 含量是 320 ppm。

經擠出的樣品在 110°C 乾燥 16 小時，在 600°C 煨燒 10 小時，之後在 550°C 在 100%蒸汽中汽蒸 6 小時。

12g 經汽蒸的固體利用包含 1.54g 的 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的水溶液初濕浸漬。經浸漬的固體在 110°C 乾燥 16 小時。

然後，經磷酸化的樣品利用硝酸鈣溶液初濕浸漬，其中上述硝酸鈣溶液通過在硝酸中溶解 0.3g 碳酸鈣獲得。經浸漬的固體在 110°C 乾燥 16 小時之後在 100%蒸汽中於 600°C 汽蒸 2 小時(汽蒸強度 1)。

所得的觸媒包含大約 2.54 重量%的磷和 0.82 重量%的鈣。該樣品在下文中標為樣品 D。

然後在與上述相同的操作條件下對上述觸媒的性能進行評定，使用負載在管狀反應器中的 1 ml 觸媒(35-45 篩目)，上述管狀反應器的內直徑為 11mm。在 380°C、WHSV=7h<sup>-1</sup> P=2 bara 的固定床反應中，在觸媒 D 上已經加工具有了 25 重量%EtOH/75 重量%H<sub>2</sub>O 的混合物，。結果給出在表 1 中。數值是基於碳的重量百分比。

表 1

樣品	A	B	C	D
P(bar)	2	2	2	2
T(°C)	380	380	380	380
WHSV(H-1)	7	7	7	7
EtOH 轉化(%重量 CH <sub>2</sub> )	99.9	99.8	99.9	99.9
基於 C 的產率(%重量 CH <sub>2</sub> )				
DEE	0.0	0.0	0.0	0.0
乙醛	0.31	0.17	0.17	0.13
EtOH	0.10	0.20	0.05	0.05
基於 C 的選擇性(%重量 CH <sub>2</sub> )				
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>2</sub>	0.13	0.06	0.11	0.12
C <sub>2</sub> =	97.9	99.0	97.3	97.4
C <sub>3</sub> =	0.56	0.07	0.7	0.8
C <sub>4</sub> +烯烴	0.86	0.48	1.6	1.4
未知的	0.10	0.06	0.07	0.08
基於 C 的選擇性(%重量 CH <sub>2</sub> )				
C <sub>2</sub> =	98.0	99.20	97.4	97.4
C <sub>2</sub> ' s 餾分純度(%)	99.87	99.94	99.88	99.87

## 實施例 4

以 NH<sub>4</sub>-形式 (包含 250 ppm 的 Na & 不用範本而合成的) 的沸石 ZSM-5 樣品 (Si/Al=12) 與包含二氧化矽和高嶺土的粘結劑摻混, 比率為 70:10:20, 之後添加擠出添加劑和成形添加劑。

經擠出的樣品在 140°C 乾燥 2 小時, 在 600°C 煨燒 10 小時之後在 550°C 在 100% 蒸汽中汽蒸 6 小時。

經汽蒸的固體利用磷酸水溶液初濕浸漬以向上述觸媒引入大約 3 重量%的磷。經浸漬的固體在 110°C 乾燥 16 小時。

然後, 經磷酸化的樣品利用通過溶解碳酸鈣而獲得的

硝酸鈣溶液初濕浸漬以向固體引入大約 1 重量%的鈣。經浸漬的固體在 110°C 乾燥 16 小時。

所得的包含 2.94 重量%的磷和 0.8%的鈣的觸媒在 750 °C 在 100%的蒸汽中汽蒸 2 小時(汽蒸強度為 90)。該樣品在下文中標為樣品 E。

#### 實施例 5

以  $\text{NH}_4$ -形式(不用範本而合成的)的沸石 ZSM-5 樣品 ( $\text{Si}/\text{Al}=12$ )在 600°C 煨燒 10 小時之後在 100%蒸汽中於 550 °C 汽蒸 6 小時。

100g 經汽蒸的固體利用包含 9.86g 磷酸的水溶液初濕浸漬(幹浸漬)。經浸漬的固體在 110°C 乾燥 16 小時。

然後, 16g 的磷酸化樣品與 4g 二氧化矽粘結劑和 0.4g  $\text{CaCO}_3$  一起擠出。

所得的觸媒在 600°C 煨燒 10 小時之後在 600°C 在 100%的蒸汽中汽蒸 2 小時(汽蒸強度為 1)。樣品在下文中標為樣品 F。

#### 實施例 6(OCP 測試)

觸媒測試在負載於管狀反應器中的 0.8g 觸媒顆粒 (35-45 篩目)中進行。基本上包含非環烯烴 C4(~60%)的原料在觸媒的存在下在固定床反應器中經受催化裂解,  $T_{in}=550^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV}=16\text{h}^{-1}$ ,  $P=1.5\text{ bara}$ 。結果在表 2 中。表 2 中的數值是 1-10 小時在運轉中(on-stream)的平均觸媒性能, 以基於碳的重量百分比給出。

以下給出的數據示例性地說明瞭 P-沸石在 C4 烯烴至

丙烯和乙烯的轉化中的裂解活性好和選擇性高。

表 2

樣品	E	F
P(bar)	1.5	1.5
T <sub>in</sub> (°C)	550	550
WHSV(h <sup>-1</sup> )	16	16
C4 烯烴轉化, %	65.4	65.2
純度 C3's, %	94.9	96.0
基於 C 的產量, %		
甲烷	0.07	0.14
芳族化合物	1.2	1.4
丙烷	1.0	0.8
乙烯	3.5	3.4
丙烯	19.5	19.1

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：

a) 提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，

b) 混合步驟 a) 的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，

c) 任選進行離子交換，

d) 任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟 c) 之前進行，在上述步驟 d) 的汽蒸和上述步驟 a) 的汽蒸中至少一個是必需的，

e) 在上述觸媒上引入磷以引入至少 0.1 重量%的磷，上述引入通過幹浸漬或化學氣相沉積進行，

f) 任選引入金屬，該步驟任選與步驟 e) 同時進行，

g) 任選清洗上述觸媒，

h) 任選煨燒上述觸媒，

i) 汽蒸上述觸媒，該步驟也稱作平衡步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中上述步驟 e) 的磷引入通過初始潤濕 (IW) 或初濕浸漬 (IWI) 進行。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 420 至 870°C 的範圍內進行。

4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 480 至 870°C 的範圍內進行。

5. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中上述步驟 i) 的

汽蒸在 625 至 870°C 的範圍內進行。

6. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 700 至 800°C 的範圍內進行。

7. 如申請專利範圍第 6 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 720 至 800°C 的範圍內進行。

8. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 420 至 600°C 的範圍內進行。

9. 如申請專利範圍第 8 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 420 至 580°C 的範圍內進行。

10. 一種製備磷改質沸石的方法，其包括以如下順序的步驟：

a) 提供在結構中包括至少一個十元環的沸石，任選汽蒸上述沸石，

b) 混合步驟 a) 的上述沸石和至少選自以下的成分：一種或多種粘結劑和成形添加劑，然後使上述混合物成形，

c) 任選進行離子交換，

d) 任選汽蒸經成形的觸媒，該步驟任選在步驟 c) 之前進行，在上述步驟 d) 的汽蒸和上述步驟 a) 的汽蒸中至少一個是必需的，

e) 在上述觸媒上引入磷以引入至少 0.1 重量%的磷，

f) 任選引入金屬，該步驟任選與步驟 e) 同時進行，

g) 任選清洗上述觸媒，

h) 任選煨燒上述觸媒，

i) 以至少約 2 的汽蒸強度 (X) 汽蒸上述觸媒，該步驟也

稱作平衡步驟。

11. 如申請專利範圍第 10 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 625 至 870°C 的範圍內進行。

12. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 700 至 800°C 的範圍內進行。

13. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中上述步驟 i) 的汽蒸在 720 至 800°C 的範圍內進行。

14. 如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項的方法，其中步驟 b) 的經成形的沸石(或分子篩)包含小於 100 wppm 的鈉。

15. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中步驟 b) 的經成形的沸石(或分子篩)包含小於 100 wppm 的鈉、小於 100 wppm 的鉀以及小於 500 wppm 的鐵。

16. 如申請專利範圍第 1 至 13 中任一項的方法，其中步驟 b) 的經成形的沸石(或分子篩)包含小於 1000 wppm 的鈉。

17. 如申請專利範圍第 16 項的方法，其中步驟 b) 的經成形的沸石(或分子篩)包含小於 1000 wppm 的鈉、小於 1000 wppm 的鉀以及小於 1000 wppm 的鐵。

18. 如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項的方法，其中上述沸石選自 MFI、MTT、FER、MEL、TON、MWW、EUO、MFS。

19. 如申請專利範圍第 18 項的方法，其中上述沸石是 Si/Al 原子比範圍為 11 至 30 的 ZSM-5，其在不直接添加有

機範本的情況下製備。

20. 如申請專利範圍第 18 項的方法，其中上述沸石是 Si/Al 原子比範圍為 30 至 200 的 MFI。

21. 如申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項的方法，其中在上述觸媒上的磷的量為 0.5 至 30 重量%。

22. 如申請專利範圍第 21 項的方法，其中在上述觸媒上的磷的量為 0.5 至 9 重量%。

23 如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項的方法，其中在步驟 f)，上述金屬是鹼土金屬或稀土金屬 M，優選地選自以下的一種或多種：Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce。

24. 如申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項的方法，其中上述觸媒(沸石+粘結劑)具有的在 30Å 與 1000Å 之間的孔的體積為至少 0.25 cc/g。

25. 如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項所製備的觸媒在以下製程中的用途，在上述製程中上述觸媒在蒸汽存在下在高於 300°C 以及最高達 800°C 的溫度進行操作。

26. 一種對醇進行脫水以至少將上述醇轉化為相應的具有與上述醇相同碳原子數的烯烴項的方法，其中上述脫水在如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項製備的觸媒的存在下進行。

27. 一種裂解烯烴以製備更輕質的烯烴項的方法，其中上述裂解在如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項製備的觸媒的存在下進行。

28. 一種裂解甲醇或二甲醚以製造輕質烯烴例如乙烯

和丙烯項的方法，其中上述裂解在如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項製備的觸媒的存在下進行。

29. 一種通過醇或烯烴對芳族化合物進行烷基化項的方法，其中上述烷基化在如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項製備的觸媒的存在下進行。

201318703

八、圖式：無。