



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104226242 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410254814. 8

(22) 申请日 2014. 06. 10

(30) 优先权数据

1355341 2013. 06. 10 FR

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 E. 布拉科 D. 马蒂

E. 若利迈特尔 D. 巴泽尔-巴希

J. 洛佩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01J 20/18(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C10G 25/00(2006. 01)

C07C 7/13(2006. 01)

C07C 11/20(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

基于沸石和富含二氧化硅粘土的吸附剂与纯
化烃进料方法

(57) 摘要

本发明涉及吸附剂,其包含选自 12MR、10MR
和 8MR 型沸石的至少一种沸石和包含 Si/Al 重量
比大于 2 的粘土的至少一种粘合剂。还涉及其制
备方法和其在纯化烃进料的方法中的用途,所述
烃进料包含不饱和分子和含有至少一种杂原子的
至少一种杂质。

1. 一种吸附剂,其包含选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石和包含 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的至少一种粘结剂。
2. 如权利要求 1 所述的吸附剂,其中所述吸附剂包含在 60 重量 % 至 95 重量 % 范围内的沸石、和在 5 重量 % 至 40 重量 % 范围内的粘合剂,所述粘合剂包含 Si/Al 重量比大于 2 的粘土。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的吸附剂,其中所述粘结剂包含至少 50 重量 % 的 Si/Al 重量比大于 2 的粘土。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的吸附剂,其中所述粘结剂包含蒙脱石型粘土。
5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石与选自碱金属元素、碱土金属元素、镧系元素和过渡金属的元素的阳离子进行交换。
6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石是选自沸石 AFI、AFR、BEA、EMT、FAU、LTL 和 MOR。
7. 如权利要求 6 所述的吸附剂,其中所述沸石是 KX 沸石或 NaX 沸石。
8. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石是选自沸石 MFI、EUO、FER、MEL 和 MTT。
9. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石是选自沸石 LTA、CHR 和 ERI。
10. 如权利要求 9 所述的吸附剂,其中所述沸石是 3A、4A 或 5A 沸石。
11. 如权利要求 1 至 10 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石含有硅以及选自铝、硼、镓和铁的元素 T,并且其中所述沸石的 Si/T 原子比小于 20。
12. 如权利要求 1 至 11 中任一项所述的吸附剂,其中所述沸石是 NaX 沸石并且所述粘结剂是由蒙脱石型粘土构成。
13. 用于制备如权利要求 1 至 12 所述的吸附剂的方法,其包括以下步骤:
 - (a) 将选自 12 MR、10 MR 和 8MR 型沸石的至少一种沸石、至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合,所述粘结剂包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土;
 - (b) 使在步骤 (a) 中获得的混合物成形;
 - (c) 任选地,干燥;
 - (d) 对在步骤 (b) 或步骤 (c) 结束时获得的成形材料进行热处理。
14. 如权利要求 13 所述的制备方法,其中:

在步骤 (a) 中,将在 60 重量 % 至 95 重量 % 范围内的选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石、在 5 重量 % 至 40 重量 % 范围内的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合,所述粘结剂包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土,

在步骤 (b) 中,通过挤出使在步骤 (a) 中获得的混合物成形,

在步骤 (c) 中,在 25°C 至 200°C 范围内的温度下进行干燥,和

在步骤 (d) 中,在 150°C 至 700°C 范围内的温度下进行热处理。
15. 用于对烃进料进行纯化的方法,所述烃进料包含不饱和分子和含有至少一种杂原子的至少一种杂质,其中使所述进料与如权利要求 1 至 12 所述的吸附剂接触。

基于沸石和富含二氧化硅粘土的吸附剂与纯化烃进料方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于对包含不饱和分子的烃进料进行纯化的方法的领域,在该方法中通过吸附到沸石吸附剂上而除去那些烃进料中所含有的含杂原子杂质。

[0002]

背景技术

[0003] 本领域技术人员已知含杂原子(氧、硫、氮等)的分子对大量工业催化剂的功能具有有害作用。实际上,那些化合物沉积在催化剂的活性部位上,从而使其失活且不再具有催化反应的活性。因此,许多专利建议在催化反应器的馏分(cut)上游中提取出这些杂质。

[0004] 用于提取这种杂质的最有效技术是使用对杂质具有特殊亲合性的吸附剂。通过吸附来纯化进料的原理是非常简单的。将待纯化流体(例如烃类的混合物)注入含有布置在固定床中的吸附剂的吸附柱。在该柱中,杂质被选择性地吸附到固体中,这意味着可以在出口处回收经纯化的馏分。当固体达到饱和时,通过在高温下使该固体经过脱附剂而使其再生。在该阶段期间,将进料引导至另一个吸附柱。

[0005] 该类型方法的效率很大程度地取决于所使用固体的性质。理想地,这种固体必须具有:

- 对待除去杂质的高吸附容量;
- 良好的再生能力(必须能够在合理的温度条件下使杂质脱附);
- 良好的机械强度;

• 尽可能长的使用寿命。随着时间推移,吸附剂实际上会损失其吸附容量。作为一实例,吸附剂会不足够热稳定并在高温脱附阶段损失它们的机械性能。吸附剂的容量损失也可能是由于以下原因所造成:在它们的孔隙中形成重炭质产物(焦炭),从而导致孔隙的部分或完全堵塞。

[0006] 固定床中使用的吸附剂的尺寸也是一个重要因素。实际上,为了限制固定床中的压力降,吸附剂颗粒必须具有大约 0.5 mm 的最小尺寸。

[0007] 关于烃类的纯化,在很久以前沸石型吸附剂被确定为性能良好的固体。由于沸石型吸附剂具有极性,因而它们对含杂原子分子具有非常高的亲合性。因此,甚至在烃的存在下,沸石型吸附剂对此类分子的吸附容量非常高。也可以在大约 300°C 的温度下使沸石型吸附剂再生,因此完美适用于工业规模。最后,它们具有非常好的热稳定性。

[0008] 公知沸石吸附剂具有一个主要缺点:在连续的吸附-脱附循环期间,在沸石吸附剂的孔隙内部形成焦炭分子,因此减小它们的吸附容量。当待处理进料含有被称为焦炭前体的高度反应性分子(例如不饱和烃类)时,此现象更为严重。实际上,众所周知不饱和分子可以共同地反应而形成低聚物(部分的低聚物可以是重的)、以及芳烃分子和多芳烃分子。该类型的分子不能在通常的再生条件下从沸石孔隙中提取出,因此在下文中将被称为焦炭。

[0009] 当然,当对含有不饱和烃的馏分进行纯化时,该问题尤其严重。这种馏分中含

有单不饱和烯烃并且也可含有多不饱和分子例如二烯烃,该多不饱和分子是甚至具有比不饱和烯烃更高反应性的焦炭前体。此外,专利文件 US 3,816,975、US 6,632,766、US 2002/0147377、和 US 5,271,835 教导与杂质被共同吸附的烯烃会在沸石孔隙中发生低聚合,这可能是随时间推移吸附剂性能损失的起因。

[0010] 此外,杂质本身可能具有与焦炭前体相同的行为。众所周知,例如腈类是非常不稳定的基团,并且硫醇类会与烯烃分子反应而形成重的硫化物。

[0011] 为了减小由于焦化所导致的该吸附容量损失,已设想出各种解决方法。一些提议涉及改进吸附剂的配方以使其反应性降低。因此,专利文件 US 6,107,535 揭示了通过选择性地吸附到硅胶上而从烃馏分中提取出腈类。该类型材料的优点在于它具有低酸性,因此这意味着避免胶的形成。

[0012] 其它专利提出减小吸附剂中的沸石的量。专利文件 US 5,834,392、US 5,880,052、US 5,858,211 和 US 6,019,887 提出含有非酸性阳离子沸石与无机氧化物型基质的混合物的吸附剂的使用。所有那些专利告知我们必须用碱性碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠)溶液清洗无机氧化物型基质,以便中和其表面酸性。由沸石与用碱金属氢氧化物清洗的无机基质的混合物所构成的固体,优选地是借助于粘结剂例如 Ludox®(胶体二氧化硅)使其成形。此外,制造此类型的固体必须采用许多连续的步骤:用碱性碱金属氢氧化物溶液清洗无机基质,将无机基质与沸石混合,最后用粘结剂使全体混合物成形。

[0013] 专利文件 US 6,632,766 提出了含有沸石、氧化铝以及金属(优选钠)的成形吸附剂的使用。加入钠意味着可以降低吸附剂的反应性并且可以优先地吸附某些酸性化合物例如 CO_2 和 COS。

[0014] 专利文件 EP 0511885 中揭示了,通过使用高岭土型粘土以使沸石成形,可以在不以任何方式减小它们的吸附容量的情况下降低含沸石吸附剂的反应性。该专利中的实例表明高岭土产生比其它粘土例如膨润土、凹凸棒石或海泡石更少的焦炭。

[0015] 专利申请 PCT/FR 2012/00443 提出了,尽可能地减少成形沸石中粘结剂的量,以便降低它们的反应性并增加吸附容量。该文件向我们揭示,为了使最终的固体具有可接受的机械强度性能,可以仅通过包括形成沸石的步骤来制造该类型的固体,这使得用于成型的方法更加复杂且更贵。

[0016] 此外,文件 US 2,973,327 和 US 6,530,975 描述了基于沸石和不同粘土粘结剂的吸附剂。在那些文件中,并未提及在具体地使用一种类型粘土方面的技术优势。

[0017]

发明内容

[0018] 出人意料地,本申请人发现:使用 Si/Al 重量比大于 2 的粘土使吸附剂成形意味着可以在不必需以任何方式金属的添加或者附加的成形步骤的情况下,降低所述吸附剂的反应性以及随时间推移焦炭的形成。因此,本发明的目的是提出一种对不饱和分子的反应性降低的、包含沸石和 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的吸附剂。实际上,当使吸附剂与含有不饱和分子和含杂原子杂质的烃进料接触时,某些沸石与包含 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的粘结剂的组合,在限制焦炭形成方面特别有效。实际上已发现:如果吸附剂中包含 Si/Al 重量比大于 2 的粘土作为粘结剂,则比使用具有较低 Si/Al 重量比的粘土的吸附剂更好地限

制焦炭形成。

[0019] 本发明描述了一种包含沸石和含有 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的粘结剂的、对不饱和分子的反应性降低的吸附剂,以及一种特别简单且便宜的制备方法。本发明还涉及通过在不饱和分子存在下借助所述成形吸附剂吸附含杂原子杂质对烃类进行纯化的方法。

[0020] 更具体地,本发明是关于一种包含选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石以及含有 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的至少一种粘结剂的吸附剂。

[0021] 在一个变型中,吸附剂中包含在 60 重量%至 95 重量%范围内的沸石、和在 5 重量%至 40 重量%范围内的含有 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的粘结剂。

[0022] 在一个变型中,粘结剂中包含至少 50 重量%的 Si/Al 重量比大于 2 的粘土。

[0023] 粘土样材料是具有以下各薄层的页硅酸铝类 (phyllosilicates),各薄层是由通过常规 OH 基和 O 原子而结合的 Al(OH)₆ 八面体层和 SiO₄ 四面体层所组成。它们是天然产物,其组成可基于沉积物的地理起源而广泛地变化。然而,根据这些层(氧化铝八面体或二氧化硅四面体)的性质功能和它们的薄层的组织,可将粘土分类成广泛的族群。因此,来自高岭石族的粘土的薄层是由叠加的薄层所组成:一层的氧化铝八面体和一层的二氧化硅四面体。来自蒙皂石族(例如蒙脱石、膨润土、绿脱石、皂石、阿勒特石、锂皂石、锂辉石、锌蒙脱石或贝得石)的粘土的薄层是由三层组成:被两层的二氧化硅四面体包围的一层氧化铝八面体。伊利石族的粘土具有近似于蒙皂石的层状构造,但其中硅原子被铝原子部分地取代。

[0024] 因此,蒙皂石族的粘土更加富含硅原子,因此是用于本发明粘结剂的优选材料。

[0025] 在一个变型中,将沸石与选自碱金属元素、碱土金属元素、镧系元素和过渡金属的元素的阳离子进行交换。

[0026] 在一个变型中,沸石是选自沸石 AFI、AFR、BEA、EMT、FAU、LTL 和 MOR;优选地,所述沸石是 KX 或 NaX 沸石。

[0027] 根据另一个变型,沸石是选自沸石 LTA、CHR 和 ERI;优选地,所述沸石是 3A、4A 或 5A 沸石。

[0028] 根据一个变型,沸石中含有硅以及选自铝、硼、镓和铁的元素 T,并且其中沸石的原子比 Si/T 小于 20。

[0029] 根据一个变型,本发明的吸附剂是由选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的沸石以及 Si/Al 重量比大于 2 的粘土所构成。

[0030] 根据一个优选变型,沸石是 NaX 沸石,并且粘结剂是由蒙皂石型粘土(优选地属于蒙脱石型)所构成。

[0031] 根据一个特别优选的变型,吸附剂是由 NaX 沸石和蒙脱石型粘土所构成。

[0032] 本发明还涉及一种用于制备所述吸附剂的方法,该方法包括以下步骤:

(a) 将选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石、包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合;

(b) 使步骤 (a) 中获得的混合物成形;

(c) 任选地,干燥;

(d) 对在步骤 (b) 或 (c) 结束时获得的成形材料进行热处理。

[0033] 根据该制备方法的一个变型,在步骤 (a) 中将在 60 重量%至 95 重量%范围内的选

自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石、和在 5 重量 % 至 40 重量 % 范围内的含有具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合；在步骤 (b) 中通过挤出使步骤 (a) 中获得的混合物成形；在步骤 (c) 中在 25℃ 至 200℃ 范围内的温度下进行干燥；在步骤 (d) 中在 150℃ 至 700℃ 范围内的温度下进行热处理。

[0034] 本发明还涉及一种用于对包含不饱和分子和含有至少一种杂原子的至少一种杂质的烃进料进行纯化方法。

[0035]

具体实施方式

[0036] 吸附剂

沸石的性质可以基于待吸附杂质而变化。优选地，本发明的吸附剂包含具有足够大以便进料中的一种或多种杂质可以渗透入孔隙网络中的孔径的沸石。术语“孔径”通常地被本领域技术人员使用。该术语是用于以功能的方式来确定能够进入该孔隙的分子尺寸所表示的孔径。它不表示孔隙的实际尺寸，这是因为由于其形状经常是不规则的（即非圆形）故而经常难以确定实际尺寸。在他的名称为“沸石分子筛”一书中（John Wiley and Sons，纽约，1974 年），第 633 至 641 页，D W Breck 给出了对有效孔径的论述。沸石的通道部分是氧原子的环，因此也可以用形成这些环的环状部分的氧原子数（由术语“成员环”或 MR 来表示）来定义沸石的孔径。

[0037] 通过举例，“沸石结构类型的图集”（W. M. Meier 和 D. H. Olson，第 4 版，1996 年）表明 FAU 结构类型的沸石具有 12 MR 结晶通道的网络，即该部分是由 12 个氧原子组成。此定义对于本领域技术人员是众所周知的，并且将在下面使用此定义。

[0038] 特征是具有 8 MR 的孔径的沸石能够吸附小分子（例如水、COS 或 CO₂）并且可以在选择性地提取此类型分子时使用。特征是具有至少 12 MR 的孔径的沸石可以用于吸附许多杂质，因此尤其适用于我们的申请。当必须吸附中等尺寸的分子时，可以使用特征是具有 10 MR 孔径的沸石。

[0039] 以下族：LTA、CHA、ERI 可以被称为特征是具有 8 MR 孔径的沸石的实例。

[0040] 以下族：MFI、EUO、FER、MEL、MTT 可以被称为特征是具有 10 MR 孔径的沸石的实例。

[0041] 以下族：AFI、AFR、BEA、EMT、FAU、LTL、MOR 可以被称为含有至少 12 MR 的通道的沸石的实例。

[0042] 有利地，该方法中使用的沸石含有硅以及选自铝、硼、镓和铁的至少一种元素 T，优选铝或镓，最优选铝。

[0043] 这些吸附剂中的二氧化硅含量可以广泛地变化。本发明的沸石的原子比 Si/T 优选地小于 20、更优选地小于 15、更优选地小于 8、高度优选地小于 6、或者甚至小于 5。

[0044] 当元素 T 是铝时，沸石的原子比 Si/Al 优选地小于 8、更优选地小于 6、最优选地小于 5、或者甚至小于 4。

[0045] 本发明吸附剂中含有的沸石优选地与选自碱金属元素、碱土金属元素、镧系元素或过渡金属的元素的阳离子进行交换。更优选地，所述元素是选自碱金属元素、碱土金属元素和镧系元素，还更优选地选自碱金属元素和碱土金属元素，高度优选地选自碱金属元素。在碱金属元素中，钠和钾是优选的。在碱土金属元素中，钡、镁和钙是优选的。就 12 MR 型沸

石而言,钠是高度优选的碱金属元素。

[0046] 在本发明的一个优选变型中,沸石是 12 MR 型沸石。该沸石优选地是选自沸石 AFI、AFR、BEA、EMT、FAU、LTL 和 MOR。优选地,该沸石是选自 FAU 型沸石族,该族尤其包括以下沸石:X 沸石、Y 沸石、LSX 沸石。更优选地,本发明的 FAU 型沸石是 X、Y 或 LSX 沸石。

[0047] 所述 FAU 型沸石可以与任意碱金属或碱土金属阳离子进行交换。在更优选的变型中,本发明的吸附剂包含与钠、钾或钡交换的 X 或 Y 或 LSX 型沸石。还更优选地,本发明的吸附剂包含 KX、NaX 或 BaX 沸石。更优选地,本发明的吸附剂包含 KX 或 NaX 沸石,还更优选 NaX 沸石。

[0048] 在本发明的另一个优选变型中,沸石属于 10 MR 型。该沸石优选地是选自沸石 MFI、EUO、FER、MEL 和 MTT。

[0049] 根据本发明的另一个优选变型,沸石属于 8 MR 型。沸石优选地是选自 LTA 型沸石族,该族尤其包括以下沸石:沸石 3A、沸石 4A、沸石 5A。

[0050] 因为沸石的晶体尺寸是在数微米的数量级,所以无法将它们用作工业吸附剂,这是因为将会产生过高的压力降。因此,必须使这些晶体成形以便形成具有较大尺寸(即 1 毫米的级别)的颗粒。因此,在成形步骤期间添加粘结剂是必须的。

[0051] 在本发明的上下文中,术语“粘结剂”是指用于添加到沸石中以便使其成形的任何材料;在干燥和热处理步骤期间粘结剂不被除去。

[0052] 因此,成形的沸石固体中的粘结剂量是除沸石以外所有材料的重量。因此,粘结剂与沸石合计相当于已成形的沸石固体(也称为吸附剂)的 100%。

[0053] 为了获得具有期望性能(亦即所述吸附剂的反应性降低并因此随时间推移焦炭的形成减少)的吸附剂,对粘结剂的选择尤其重要。实际上,本发明申请人已发现吸附剂中存在包含 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的粘结剂可以用于获得尤其防止焦炭沉积的吸附剂,同时与包含具有较低的 Si/Al 重量比的其它粘土的吸附剂相比具有更好的吸附功能。

[0054] Si/Al 重量比大于 2 的优选的粘土是蒙皂石类,例如蒙脱石、膨润土、绿脱石、皂石、阿勒特石、锂皂石、锂辉石、锌蒙脱石和贝得石。优选地, Si/Al 重量比大于 2 的粘土属于蒙脱石型。

[0055] 优选地,粘结剂中包含至少 50 重量%、优选至少 80 重量%、特别优选至少 95 重量%的具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土。更优选地,粘结剂中包含至少 50 重量%、优选至少 80 重量%、特别优选至少 95 重量%的蒙皂石型粘土,还更优选地属于蒙脱石型。特别优选地,粘结剂是由蒙脱石型粘土构成。

[0056] 可以使用含有这些类型粘土的纯或不纯的粘土来源。实际上,因为粘土是天然产物,所以它们经常伴随有其它相,经常是石英。这些粘土可以单独使用或者以混合物形式使用。

[0057] 本发明的吸附剂主要是由沸石晶体构成。在一个变型中,吸附剂中包含在 60 重量%至 95 重量%范围内、优选在 70 重量%至 95 重量%范围内、更优选在 75 重量%至 95 重量%范围内的沸石,和在 5 重量%至 40 重量%范围内、优选在 5 重量%至 30 重量%范围内、更优选在 5 重量%至 25 重量%范围内的含有 Si/Al 重量比大于 2 的粘土的粘结剂。

[0058] 在一个变型中,本发明的吸附剂是由选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的沸石以及 Si/Al 重量比大于 2 的粘土所构成。

[0059] 在一个优选的变型中,沸石是 NaX 沸石,并且粘结剂是蒙皂石型粘土,优选地属于蒙脱石型。

[0060] 在一个特别优选的变型中,吸附剂是由 NaX 沸石和蒙脱石型粘土所构成。

[0061] 本发明的吸附剂也具有适合于工业用途的机械性能。具体地,本发明的所述材料具有通过平均抗碎强度测试(在下文中称为 ACS)测量的至少大于 0.4 daN/mm、优选至少大于 0.9 daN/mm、更优选至少大于 1 daN/mm 的机械强度。

[0062] 术语“侧向抗压碎强度”表示通过平均抗碎强度测试(ACS)而测量的根据本发明的材料的机械强度。该测试是标准化测试(标准 ASTM D4179-01),包括使毫米级物体(例如珠、微丸或挤出物)形式的材料经受产生破裂的压缩力。因此,该测试是对材料抗拉强度的测量。对一定数量的固体单独地重复该分析,通常是在 10 至 200 范围内的数量的固体。测量的侧向断裂力的平均值构成了平均 ACS,该平均 ACS 在颗粒的情况下是用力的单位(N)表示并且在挤出物的情况下用每单位长度的力的单位(daN/mm 或十牛顿每毫米挤出物长度)来表示。

[0063] 制备方法

本发明还涉及一种用于制备根据本发明的所述吸附剂的方法,该方法包括以下步骤:

(a) 将选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石、包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合;

(b) 使步骤(a)中获得的混合物成形;

(c) 任选地,干燥;

(d) 对在步骤(b)或(c)结束时获得的成形材料进行热处理。

[0064] 步骤(a):

根据本发明,所述步骤(a)包括将选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石、包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合。

[0065] 优选地,将在 60 重量%至 95 重量%范围内、优选在 70 重量%至 95 重量%范围内、更优选在 75%至 95 重量%范围内的选自 12 MR、10 MR 和 8 MR 型沸石的至少一种沸石,在 5%至 40 重量%范围内、优选在 5%至重量 30%范围内、更优选在 5 重量%至 25 重量%范围内的包含具有大于 2 的 Si/Al 重量比的粘土的至少一种粘结剂、和至少一种溶剂加以混合。

[0066] 重量百分率表示成相对于被导入所述步骤(a)中的固体材料(沸石和粘结剂)的总量。获得糊状混合物。

[0067] 上面,对在制备本发明吸附剂的方法中以粉末形式使用的所述沸石、和也以粉末形式使用的粘结剂进行了描述。

[0068] 所述溶剂有利地是选自水、醇类(优选地选自乙醇和甲醇)、和胺类。也可以使用所述溶剂的混合物。优选地,该溶剂是水。

[0069] 在本发明的上下文中,完全可设想出将数种不同的沸石和/或粘土粘结剂和/或溶剂加以混合。

[0070] 将沸石、粘结剂和溶剂混合的顺序并不重要。可以有利地在单一步骤中将沸石、粘合剂和溶剂混合。也可有利地交替地添加沸石、粘合剂和溶剂。

[0071] 在一个优选实施方式中,首先在导入溶剂之前将沸石与粘结剂以干燥形式进行预混合。

[0072] 然后,有利地使所述预混合粉末与溶剂接触。在另一个实施方式中,可相继地添加沸石和粘结剂并且分散地添加溶剂。

[0073] 优选地,所述混合步骤(a)是通过以成批方式或连续方式进行混合而执行。在以成批方式执行所述步骤(a)的情况下,例如,有利地在混合机(优选地装备有Z臂或凸轮臂)中、或者在任何其它类型的混合机例如行星式混合机中进行。所述混合步骤(a)可以用于获得粉末化组分与溶剂的均匀混合物。

[0074] 步骤(b):

根据本发明,所述步骤(b)由使步骤(a)中获得的混合物成形构成。

[0075] 步骤(a)中获得的混合物可利用本领域技术人员已知的任何成形技术,例如挤出、制粒或造粒而成形。优选地是通过挤出使其成形。

[0076] 在成形步骤期间,可将有机添加剂添加到粘结剂与沸石的混合物中,以便促进附聚或者提高颗粒的机械强度。所述有机添加剂有利地是选自甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、微晶纤维素和聚乙烯醇,或者本领域技术人员熟知的任何有机添加剂。相对于所述材料的总质量,所述有机添加剂的比例有利地在0至20重量%的范围内、优选地0至10重量%的范围内、更优选在0至7重量%的范围内。

[0077] 将在本发明的制备方法的步骤(d)的热处理期间除去此添加剂。

[0078] 所述步骤(b)有利地是在柱塞式挤出机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中执行。

[0079] 在这种情况下,可任选地将添加剂加入到混合步骤(a)。所述添加剂的存在使挤出成形变容易。

[0080] 在其中所述制备方法是连续地执行的情况下,可将所述混合步骤(a)与步骤(b)相结合以便在相同设备中通过挤出而成形。在此实施方式中,混合物的挤出,也称为“混合浆体”,例如是通过直接地从连续双螺杆型混合机的端部中挤出、或者通过将一个或多个分批式混合机连接到挤出机而执行。为挤出物提供其形状的模具的几何形状可以是选自本领域技术人员所熟知模具。因此,模具可以是例如圆柱形、多叶瓣、带通道或带槽的形状。

[0081] 在利用挤出使从步骤(a)中获得的混合物成形的情况下,对添加到混合步骤(a)的溶剂的量进行调整以便在此步骤结束时不论采用何种变型获得不流动但也不过于干燥的混合物或浆体,从而允许在本领域技术人员熟知且取决于所使用挤出设备的合适的压力和温度条件下将其挤出。

[0082] 步骤(c):

步骤(c)是任选的干燥步骤。优选地,此步骤是在25℃至200℃范围内、优选在80℃至150℃范围内的温度下进行。干燥的持续时间通常是在1小时至72小时的范围内。

[0083] 所述干燥步骤可以有利地在空气中或者在惰性气体中执行。优选地,所述干燥步骤是在空气中进行。

[0084] 所述干燥步骤可以与提供温升且包括在中间温度下的恒温阶段的热处理步骤(d)相结合。

[0085] 步骤(d):

根据本发明,所述步骤(d)包括对在步骤(b)或(c)结束时所获得成形材料进行热处理的步骤。优选地,此步骤是在150℃至700℃范围内、优选在300℃至650℃范围内、更优选在450℃至550℃范围内的温度下执行。热处理的持续时间通常是在1分钟至72小时的

范围内、优选地在 30 分钟至 72 小时的范围内、更优选在 1 小时至 48 小时的范围内、更优选地在 1 至 12 小时的范围内。

[0086] 所述热处理步骤可以有利地在空气中、在惰性气体中或者在真空下执行。优选地，所述热处理步骤是在空气中执行。

[0087] 在本发明的制备吸附剂的方法结束时，所获得吸附剂是采用具有在 0.8 至 5 mm 范围内、优选在 0.9 至 4 mm 范围内的尺寸的挤出物的形式。

[0088] 然而，所获得的所述吸附剂不排除然后例如被导入能够使吸附剂表面变圆的设备（例如盘式造球机）或者能够使吸附剂球形化的任何其它设备中。用于获得球形物体例如珠的此步骤可以在步骤 (b)、(c) 或 (d) 结束时执行。

[0089] 本发明的所述制备方法可以用于获得根据本发明的具有大于 0.4 daN/mm、优选大于 0.9 daN/mm、更优选大于 1 daN/mm 的机械强度值（通过压碎强度测量而测量）的吸附剂，不论所使用沸石的量如何。

[0090] 纯化方法

本发明还涉及一种用于对包含不饱和分子和含有至少一种杂原子的至少一种杂质的烃进料进行纯化的方法，其中使进料与本发明的吸附剂接触。

[0091] 本发明涉及的烃进料中含有不饱和分子。它们可以是含有一个或多个双键的烯烃分子或者环状芳烃分子。一般来说，本发明的方法可以用于对包含烯烃（即含有在 2 个碳原子之间的双键的烃分子）和任选地二烯烃（即含有至少 2 个在 2 个碳原子之间的双键的烃分子）的烃进料进行处理。对于这些进料中所含分子的碳原子数并无限制，仅有的条件是在环境温度下进料必须是液体或气体，以便能够在吸附剂的床中流动。

[0092] 利用本发明纯化方法进行处理的进料可以从流化催化裂化 (FCC) 中获得的馏分、从蒸汽裂化中获得的馏分、或 MTBE 残液。利用本发明纯化方法进行处理的优选进料是从 FCC 中获得的馏分，更具体地 C₃-C₄ 型 FCC 馏分或 C₅-C₆ 型 FCC 馏分。

[0093] 本发明的进料中的不饱和分子浓度可以非常广泛地变化。实际上，因为不饱和分子具有比饱和烃类更强的极性，所以不饱和分子优选地被吸附到沸石吸附剂上因此会导致焦炭的形成，即使不饱和分子在进料中处于低浓度。

[0094] 在本发明方法中进行的处理的烃进料中含有一种或多种待除去的杂质。进料中所含杂质含有至少一种杂原子，例如氧、氮或硫。进料中所含杂质的实例是腈类、酮类、硫醇类、醚类和醇类。

[0095] 基于待纯化的进料的性质，杂质的性质和浓度可以极其广泛地变化。

[0096] 因此，就 C₃-C₄ 型 FCC 馏分而言，主要杂质通常是水、乙腈、丙酮、甲基和乙基硫醇、DMDS 和 COS。就 MTBE 残液而言，主要杂质通常是甲基硫醇和乙基硫醇、DMDS 和 DEDS、乙腈、丙酮、甲醇、乙醇、MTBE、TBA 和 DME。就来自蒸汽裂化的 C₄ 馏分而言，主要杂质通常是甲基和乙基硫醇、DMDS 和 DEDS、乙腈、DMF、NMP 和丙酮。就 C₅-C₆ FCC 馏分而言，主要杂质是 C₁-C₃ 硫醇类、噻吩、C₂-C₄ 腈类和吡咯。

[0097] 用于本发明方法的进料中可含有变化量的多不饱和烯烃。具体地，任选地可以将本发明方法设置在选择性加氢步骤的下游，以便减少进料中多不饱和烯烃的量。

[0098] 通过对包含不饱和分子和至少一种杂原子的至少一种杂质烃进料的吸附而进行纯化的方法的原理是非常简单的。将待纯化流体（例如烃类的混合物）注入含有通常被布

置在固定床中的吸附剂的吸附柱中,在吸附柱中,杂质被选择性地吸附到固体中,这意味着可以从出口回收经纯化馏分。当固体变饱和时,通过在高温下使脱附剂循环而将吸附剂固体再生。在此阶段期间,将进料引导至另一个吸附柱。

[0099] 在一个变型中,也可以使用含有本发明吸附剂的、两个或更多个串联和 / 或并联的床或反应器。

[0100] 在本发明的方法中,可以优选地在固定床模式中使用吸附剂。在优选的变型中,可以通过连续地执行以下步骤来使用本发明的吸附剂:

- (a) 提供包含不饱和分子和含有至少一种杂原子的至少一种杂质的烃进料;
- (b) 使进料移动经过含有至少一种根据本发明的成形吸附剂的固定床;
- (c) 在出口处从固定床中回收经纯化的进料;
- (d) 使吸附剂与再生流体接触,以便至少部分地脱附含杂原子杂质。

[0101] 接着,再次执行步骤 (b) 至步骤 (d)。

[0102] 在本发明方法的一个变型中,可以利用变压吸附 (PSA) 技术而使用本发明的吸附剂。

[0103] 根据本发明方法的一个优选变型,利用变温吸附 (TSA) 技术而使用吸附剂。此方法包括各种步骤:

(a) 吸附步骤:将进料注入吸附剂的床中并且杂质被吸附到该床中,经纯化的进料离开该柱。此步骤是在 15°C 至 150°C 温度范围内、优选地在 20°C 至 50°C 范围内的温度下执行;

(b) 用脱附剂替换进料的步骤:停止将进料注入吸附柱,并且注入脱附剂。脱附剂替换存在于柱的死体积中的进料(间隙体积和大孔 / 中孔体积)。此步骤是在与步骤 (a) 相同的温度下执行;

(c) 利用脱附剂将吸附剂的床加热到在 200°C 至 400°C 范围内、优选在 250°C 至 350°C 范围内的最终温度的步骤。在此步骤期间,从吸附剂中脱附出杂质;

(d) 冷却步骤:通过注入脱附剂而逐渐地降低柱中的温度,直到达到吸附温度;

(e) 用进料填充吸附柱的步骤:停止脱附剂注入并且将进料注入吸附柱。该柱准备用于吸附步骤 (a)。

[0104] 此循环仅仅是通过举例而描述,并且本发明的方法也可包括附加的步骤,包括位于步骤 (a) 至步骤 (e) 之间的中间步骤。

[0105] 基于待处理进料的组成,有利地是结合其它吸附剂来使用本发明的吸附剂。作为一实例,当进料中含有水时,可以在柱中放置第一层的氧化铝以便提取水,接着根据本发明的第二层的吸附剂以便提取其它杂质。类似地,当进料中含有含氮分子和含硫分子时,沸石吸附选择性较低的含硫分子具有被含氮分子替换的倾向。然后,有利的是将对含硫分子具有选择性的一层吸附剂设置在根据本发明的吸附剂层的上游。

[0106] 基于待处理进料的组成,有利的是结合其它纯化技术来使用本发明的方法。具体地,在根据本发明的通过吸附进行纯化的方法的上游,可以用水清洗进料。实际上,可以将烃馏分中所含有的某些极性杂质很大程度地捕集在水提取柱中,并且将这两种技术结合到一起可具有经济上的优势。

[0107]

实施例

[0108] 按如下方式合成 NaX 沸石挤出物：

将沸石和粘结剂粉末导入混合机 (Plastograph, Brabeender) 的室中, 在大约 2 分钟内用注射器加入去离子水, 混合。然后以 25 rpm 的转速将该混合物混合 20 分钟。

[0109] 然后, 将所得浆体经过具有 1.8 mm 直径的圆柱形模具而挤出 (柱塞式挤出机)。最后, 将杆状物在 80°C 下干燥一夜, 在 550°C 下在空气中煅烧。

[0110] 为了比较, 实施例 A 至 F 中具有利用相同步骤所制备的各种粘土或者氧化物型粘结剂 (表 2)。将各种粘合剂的 Si/Al 重量比和它们的各种杂质的量示于下面的表 1 中。

[0111] 表 1: 粘结剂的性质、Si/Al 重量比、杂质

粘结剂的性质	Si/Al	K ⁺	Na (μ g/g)	Fe ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	S ⁺	Ti ⁺
蒙脱石, Gel粘土®	2.56	0.48	1.9	3.72	1.34	4.48	0.32	0.48
蒙脱石, Wittgert®	3.17	0.83	0	6.5	1.1	1.1	0.01	1.4
蒙脱石, Sigma®	4.39	1.3	0	1.92	0.88	0.23	0.01	0.26
氧化铝	0	0	1250	0	0	0	0	0
Provins RR40®粘土	1.2	0.02	118	1.21	0.02	0.42	0.13	1
Clayrac BS21®粘土	1.2	0.52	359	0.71	0	0.07	0.02	0.75

* 重量 %

然后, 如下测试吸附剂的反应性。首先, 在氮气中在 400°C 下将吸附剂活化 2 小时。然后, 将 100 mg 吸附剂转移入含有 250 mL 戊二烯的烧瓶 (长颈烧瓶型) 中。使固体保持与戊二烯接触达 15 小时。接着, 从所述烧瓶中取出大约 30 mg 的固体, 并置于在 3 NL/h 氮气流中的 SETARAM 热天平的坩锅中。

[0112] 然后, 对天平实施温度程序, 同时测量样品的质量损失。最初, 将温度保持在 30°C 达 60 分钟以便蒸发掉凝结在大孔隙中的戊二烯。然后, 以 5°C / 分钟的升温速率将样品加热到 500°C, 然后在 500°C 下保持 30 分钟。仍然维持此相同温度, 然后在 2 小时内将由一半氮气和一半空气所组成的气体注入热天平以便燃烧掉剩余的碳。

[0113] 在整个实验中, 利用质谱法对离开热天平的气体流出物进行分析, 这允许由戊二烯的脱附所导致的质量下降不同于由焦炭的脱附或燃烧所导致的质量下降。最后, 通过计算焦炭相对于总脱附质量的重量百分率, 来评估固体的反应性。将结果详细描述于下面的表 2 中。

[0114] 表 2 :NaX 沸石吸附剂和不同的粘结剂、以及它们的焦炭含量

固体的名称	沸石的性质	沸石的重量 %	粘结剂的性质	粘结剂的重量 %	焦炭含量 (重量 %)
A	NaX	80	蒙脱石, Gelclay®	20	29.3
B	NaX	80	蒙脱石, Wittgert®	20	34.1
C	NaX	80	蒙脱石, Sigma®	20	52.1
D	NaX	80	氧化铝	20	75.1
E	NaX	80	ProvinsRR40® 粘土	20	72.7
F	NaX	80	clayracBS21® 粘土	20	67.9

将会发现,独立于杂质的量,根据本发明的具有 Si/Al 重量比大于 2 的粘结剂的成形吸附剂(固体 A、B 和 C)比具有较低的 Si/Al 比率的其它吸附剂(固体 D、E 和 F)产生少得多的碳。