



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107258 3

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C07B 35/06

[43]公开日 1990年5月9日

[22]申请日 88 10 20

[71]申请人 联合碳化公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 杰弗里·迈克尔·欧文 路易斯  
威廉·霍华德·亨斯托克

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 卢新华 魏金玺

C07C 11/02 B01J 29/00 B01J 27/18  
B01J 38/04

说明书页数 5 附图页数

[54]发明名称 化学转化方法

[57]摘要

一种将每分子含 1-大约 6 个碳原子的原料进行转化的方法,它包括(a)在能有效地使原料转化的条件下,让原料与一固体组合物接触以生产至少一种需要的产品,并至少部分地使固体组合物失活,该固体组合物含有一种能加速原料转化的结晶微孔三维固催化剂和基体材料,(b)在至少能部分地使该固体组合物得到再生的条件下,让失活的固体组合物与再生介质接触,(c)重复步骤(a),其改进包括(d)在步骤(c)之前进行该再生固体组合物的接触,以调整再生固体组合物至有利状态,使其在步骤(c)有更好的效果。

45

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种使每个分子含 1~大约 6 个碳原子的原料进行转化的方法，该方法包括 ( a ) 让所说原料在能有效转化所说原料的条件下，与一含有能加速所说转化的结晶微孔三维固体催化剂和基体材料的固体组合物接触，以生产至少一种所需产物并至少使所说固体组合物部分失活；( b ) 让所说失活的固体组合物与再生介质，在能至少部分使所说固体组合物得到再生的条件下进行接触；( c ) 重复步骤 ( a )，改进之处是 ( d ) 在步骤 ( c ) 之前让所说再生固体组合物接触以调整所说再生的固体组合物至有利状态，以增进它在步骤 ( c ) 的效果。

2 权利要求 1 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效地调整所说再生固体组合物至有利状态的至少一种成分存在下进行，以增进其在步骤 ( c ) 的效果。

3 权利要求 1 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效地调整所说再生固体组合物至有利状态的水蒸汽存在下进行，以增进其在步骤 ( c ) 的效果。

4 权利要求 1 的方法，其中步骤 ( d ) 在比步骤 ( b ) 所用温度更高的温度下进行。

5 权利要求 4 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效地调整所说再生固体组合物至有利状态的至少一种成分存在下进行，以增进其在步骤 ( c ) 的效果。

6 权利要求 1 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效地调整

所说再生固体组合物至有利状态的至少一种碱性成分存在下进行，以增进其在步骤(c)的效果。

7 权利要求6的方法，其中所说碱性成分基本上不能进入所说催化剂的所说孔道。

8 权利要求1的方法，其中步骤(d)包括让所说再生的固体组合物与一进料物质，在能使该进料物质进行化学转化的条件下进行接触。

9 权利要求8的方法，其中所说进料物质是所说原料以外的物质。

10 权利要求9的方法，其中所说进料物质是有机物。

11 权利要求10的方法，其中所说步骤(d)进行的条件可使所说进料物质有效地裂解。

12 权利要求10的方法，其中所说进料物质是石蜡烃。

13 权利要求10的方法，其中所说进料物质的每个分子含有大约3~大约20个碳原子。

14 权利要求1的方法，其中所说催化剂的所说孔大小基本均匀。

15 权利要求1的方法，其中所说催化剂是小孔催化剂。

16 权利要求14的方法，其中所说孔具有小于 $5 \text{ \AA}$ 的平均有效直径。

17 权利要求1的方法，其中所说催化剂选自层状粘土、沸石分子筛、非沸石分子筛以及它们的混合物构成的组合。

18 权利要求1的方法，其中所说催化剂选自非沸石分子筛及它们的混合物构成的组合。

19. 权利要求 1 的方法，其中所说催化剂选自硅铝磷酸盐及它们的混合物构成的组合。

20. 权利要求 1 的方法，其中所说催化剂占所说固体组合物的大约 1%~大约 99% (重量)，所说基体材料占所说固体组合物的大约 1%~大约 99% (重量)。

21. 权利要求 1 的方法，其中所说基体材料至少包括 ( 1 ) 一种填充剂，和 ( 2 ) 一种粘接剂中的一种物质。

22. 一种使母分子含 1~6 个碳原子的原料进行转化的方法，该方法包括 ( a ) 让所说原料在能有效地使所说原料转化的条件下，和一含有能加速所说转化的小孔结晶微孔三维催化剂和基体材料的固体组合物进行接触，以生成至少一种所需产品并至少部分地使所说固体组合物失活； ( b ) 让所说失活的固体组合物在能至少有效地使所说固体组合物得到部分再生的条件下与再生介质接触，和 ( c ) 重复步骤 ( a )；改进之处在于： ( d ) 在步骤 ( a ) 进行之前至少接触所说固体组合物的一种成分，以使得所说固体组合物在步骤 ( a ) 中更加有效。

23. 权利要求 2 2 的方法，其中所说固体组合物在步骤 ( ) 进行接触。

24. 权利要求 2 2 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效调整所说再生固体组合物至有利状态的至少一种附加成分存在下进行，以增进其在步骤 ( a ) 的效果。

25. 权利要求 2 2 的方法，其中步骤 ( d ) 在 用量能有效地调整所说再生固体组合物至有利状态的水蒸汽存在下进行，以增进其在步骤 ( a ) 的效果。

26. 权利要求22的方法，其中步骤(d)在比进行步骤(b)时更高的温度下进行。

27. 权利要求25的方法，其中步骤(d)在用量能有效地调整所述再生固体组合物至有利状态的至少一种碱性成分存在下进行，以增进其在步骤(a)的效果。

28. 权利要求27的方法，其中所述碱性成分基本上不能进入所述催化剂的所述孔道。

29. 权利要求22的方法，其中步骤(d)包括在能使所述进料物质进行化学转化的条件下，让所述固体组合物与一进料物质接触。

30. 权利要求29的方法，其中所述进料物质是不同于所述原料的物质。

31. 权利要求30的方法，其中所述进料物质是有机物。

32. 权利要求31的方法，其中所述进行步骤(d)的条件可有效地裂解所述进料物质。

33. 权利要求31的方法，其中所述进料物质是石蜡烃。

34. 权利要求31的方法，其中所述进料物质每个分子含大约3~大约20个碳原子。

35. 权利要求22的方法，其中所述催化剂的所述孔大小基本均匀。

36. 权利要求28的方法，其中所述催化剂的所述孔大小基本均匀。

37. 权利要求22的方法，其中所述催化剂的所述孔具有小于5 Å的平均有效直径。

38. 权利要求22的方法，其中所说催化剂选自由层状粘土、沸石分子筛、非沸石分子筛和它们的混合物构成的组合。

39. 权利要求22的方法，其中所说催化剂选自由非沸石分子筛及其混合物构成的组合。

40. 权利要求22的方法，其中所说催化剂选自由硅铝磷酸盐及其混合物构成的组合。

41. 权利要求22的方法，其中所说催化剂占所说固体组合物大约1%~99%(重量)，所说基体材料占所说固体组合物的大约1%~大约99%(重量)。

42. 权利要求22的方法，其中所说基体材料含有(1)一种填充材料，和(2)一种粘接剂中的至少一种物质。

43. 权利要求42的方法，其中步骤(d)在所说基体材料被加入所说固体组合物之前进行，方法是让至少一部分所说基体材料进行接触。

44. 权利要求43的方法，其中步骤(d)是在用量能使所说固体组合物在步骤(a)中效果更好的至少一种成分的存在下进行。

45. 权利要求44的方法，其中所说成分是一碱性成分。

46. 一种使每个分子含有1~大约6个碳原子的原料进行转化的方法，该方法包括让所说原料在能有效使所说原料进行转化并生成至少一种所需产品的条件下，与含有能加速所说转化的小孔结晶微孔三维固体催化剂和基体材料的固体粒子接触，所说固体粒子以流化态或在固定床中存在，改进之处包括，在用量能在所说的接触中有效地改善所说固体粒子的性能的至少一种附加调整剂存在下进行所说的

接触，所说调整剂基本上不能进入所说催化剂的孔道。

47. 权利要求46的方法，其中所说固体粒子以流化状态存在。

48. 权利要求46的方法，其中所说调整剂能有效地改善所说固体粒子生成所说需要产品的选择性。

49. 权利要求46的方法，其中所说调整剂是一碱性物质。

50. 权利要求49的方法，其中所说碱性物质选自由吡啶、吡啶衍生物、喹啉、喹啉衍生物及它们的混合物构成的组合。

51. 权利要求46的方法，其中所说催化剂占所说固体粒子的大约1%~大约99%(重量)，所说基体材料占所说固体粒子的大约1%~大约99%(重量)。

52. 权利要求46的方法，其中所说催化剂的所说孔大小基本均匀。

53. 权利要求50的方法，其中所说催化剂的所说孔大小基本均匀。

54. 权利要求52的方法，其中所说孔具有小于5 Å的平均有效直径。

55. 权利要求46的方法，其中所说催化剂选自由层状粘土、沸石分子筛、非沸石分子筛及它们的混合物构成的组合。

56. 权利要求46的方法，其中所说催化剂选自非沸石分子筛及其混合物构成的组合。

57. 权利要求46的方法，其中所说催化剂选自自由硅铝磷酸盐及其混合物构成的组合。

58. 权利要求46的方法，其中所说基体材料含有(1)一种

填充剂，和(2)一种粘接剂中的至少一种物质。

59. 权利要求1的方法，其中所说原料选自甲醇、乙醇、二甲醚及它们的混合物构成的组合。

60. 权利要求59的方法，其中所说的需要产品选自由乙烯、丙烯、丁烯及它们的混合物构成的组合。

61. 权利要求22的方法，其中所说原料选自由甲醇、乙醇、二甲醚及它们的混合物构成的组合。

62. 权利要求61的方法，其中所说的需要产品选自由乙烯、丙烯、丁烯及它们的混合物构成的组合。

63. 权利要求46的方法，其中所说原料选自由甲醇、乙醇、二甲醚及它们的混合物构成的组合。

64. 权利要求63的方法，其中所说的需要产品选自由乙烯、丙烯、丁烯及它们的混合物构成的组合。

## 化 学 转 化 方 法

本发明系关于采用一种催化剂的化学转化方法。更具体地说，本发明系关于采用某种具有优异性能的限定催化剂的化学转化方法。

借助于固体催化剂的化学转化，常常用含有催化剂粒子的固定床、沸腾床、移动床或流化床进行。此外，还可用催化剂/液体浆态反应体系进行。

结晶微孔三维固体催化剂或简称 CMSC，即，可加速具有一定大小、形状或过渡状态的分子的化学反应的催化剂；包括天然形成的分子筛及合成分子筛（统称分子筛），及层状粘土。

含有 CMSC 的粒子往往包含一种或多种基体材料，如粘结剂和填充料，以便使粒子具有所需的一种或多种性质。这些基体材料往往加速不希望的化学反应或者对 CMSC 的催化性能产生不利影响。减少这些基体材料，对含 CMSC 和一种或多种基体材料的固体组合物催化性能或效力的有害影响，将是有利的。

利用熟知的工业过程可以很容易地由煤和其它原料生产甲醇。例如，燃烧任何含碳物质，包括煤或烃、碳水化合物之类的任何有机物可以制得合成气。用熟知的多相催化反应可将合成气制成甲醇。

由克拉伦斯·D·张编写，纽约马塞尔·德克尔公司 1983 年出版的“由甲醇制烃”一书，评论和综述了该书标题所说的技术。在第 21—26 页，张讨论了分子筛存在下甲醇向烯烃的转化。作为适于将甲醇转化为烯烃的分子筛，张列举的例子是菱沸石，羊毛沸石及合成 ZK—5 沸石。

美国专利 4,238,631 和 4,423,274 公布了在含

孔口至少为  $5 \text{ \AA}$  沸石的流态催化剂粒子存在下，将甲醇转化为富含烯烃或汽油馏份烃的过程。这些沸石的特点是具有大小居于小孔林德 A 与大孔林德 X 之间的有效孔尺寸，即该结构的孔窗尺寸是由被氧原子连接的硅原子的 10 元环提供的。这类沸石包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38 和 ZSM-48。这些专利公布；这些中孔径沸石可在保持催化剂有较高的结焦量（5~20 重量%）下使用，以选择性地生产烯烃。美国专利 4,079,095 公布了用 ZSM-34 由甲醇制造低碳烯烃的方法，ZSM-34 的孔比本段提到的其它专利中所描述的沸石的孔要小一些。但使用较小孔径的 ZSM-34 沸石时，保持高结焦量并不能提高烯烃选择性。

美国专利 4,300,011 及 4,359,595 公布了，以有大分子杂环有机氮化物如喹啉存在的，上述中孔径沸石为催化剂的芳烃烷基化和甲醇制汽油和/或烯烃（连同其他反应）的方法。这些专利公布，无用产品的生成得到抑制。这些专利还公布，含氮化合物是该反应的有效传热介质或溶剂。尚没有专利公布较小孔径沸石、催化剂再生以及浆态反应。

非沸石分子筛如铝磷酸盐或简称 ALPO，特别是美国专利 4,440,871 公布的硅铝磷酸盐或简称 SAPO，也属于能用以加速甲醇转化为烯烃的 CMSC。1985 年 2 月 12 日发布的美国专利 4,499,327 号公布了，在有效的工艺条件下用 SAPO 进行甲醇催化转化制低碳烯烃的工艺方法。该美国专利以及欧洲专利均作为参考完全结合于本发明中。

发现了一种将原料进行催化转化的方法。概括地说，本方法是在

有效地将原料转化和生成至少一种所需产品的条件下，用一种固体组合物，如含结晶微孔三维固体催化剂（CMSC）和基质材料的固体粒子，将每个分子含1~约6个碳原子的原料进行转化。所说CMSC能加速原料转化。本发明的改进在于，在原料/固体组合物接触之前和/或接触过程中，至少调整一部分固体组合物至有利状态，以得到在原料/固体组合物接触时更加有效的固体组合物。

本催化转化方法有显著优点。例如，利用本发明的调整步骤，可大大降低甚至基本消除作为固体组合物成分的诸如粘结剂和填充料等基体材料往往是较高的非选择催化活性。实现这一点基本上不会对基体材料结构或所希望的功能产生不良影响。这一调整步骤最好独立进行，并与常规的催化剂再生步骤分开，通过调整，可使原料得到更有效的利用并使所需产物的收率增加。在很多情况下，调整步骤只需要使用相当便宜的材料，和/或这种材料的用量也相当少。简而言之，本发明可提供成本更低的工艺路线，以提高所需产物的收率。

在一实施例中，原料/固体组合物的接触还包括用将碳质沉积物沉积到固体组合物上的办法，至少使其部分地失活。这种失活使得固体组合物对加速原料转化，如转化为所需产物的活性降低。在至少对固体组合物的部分再生有效，即至少部分地恢复固体组合物对加速原料转化，如向所需产物转化活性的条件下，将失活的固体组合物与再生介质，如含氧气体介质接触。然后再重复进行原料/固体组合物的接触。在该实施例中，这项改进包括再生催化剂的接触是在重复进行原料/固体组合物接触之前进行，以便调整再生的固体组合物至有利状态，使得重复进行的原料/固体组合物接触比没有进行该调整步骤

的再生固体组合物的接触有更好的效果。

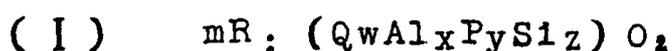
在另一实施例中，这项改进包括在原料／固体组合物接触之前，进行固体组合物中至少一种成分，如至少一种基体材料组分的接触，以便使原料／固体组合物的接触更为有效。

在又一实施例中，在原料／固体组合物接触时，固体组合物以流化态或固定床固体粒子形式存在，最好是以流化态存在。在该实施例中，这项改进包括，原料／固体粒子的接触是在至少加入一种调整剂的状况下进行，调整剂的数量能有效地改善固体粒子在原料／固体粒子接触时的性能，前提是所用调整剂基本上不能进入CMS C的孔道。因此，该调整剂可对固体粒子的基体材料产生有利作用，而对固体粒子的CMS C成分无有害影响。

上面三种实施方案中的每一种方案可独立进行，即，不考虑其余两种。但其中任何两种或者全部三种方案可同时进行，例如在同一工厂操作中进行。换言之，这些方案并不一定互相排斥，而是可以用各种联合方式有利地进行。

如上所述，CMSC是能加速具有一定大小、形状或过渡状态的分子进行化学反应的那些物质。也就是说，CMSC是能加速某些原料分子进行化学反应的物质，这些分子具有限定的分子大小、分子形状或者分子过渡状态。不同的CMSC有不同的尺寸/形状/过渡态限制，取决于物理结构与化学组成，例如取决于CMSC的平均有效孔径的大小。因此，具体实用CMSC的选择取决于，例如，所用的具体原料，具体的化学转化（反应）以及所需产物。最好是CMSC具有基本均匀的孔结构，例如，孔大小和形状基本上一致。CMSC包括，例如，层状粘土、沸石分子筛及非沸石分子筛或简称NZMS。

本发明适用的NZMS包括具有由下列分子式表示的无水基经验化学组成的分子筛。



式中“Q”表示以电荷为“n”的骨架氧化物单元“ $QO_2^n$ ”存在的至少一种元素，其中“n”可以是-3，-2，-1，0或+1；

“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应每摩尔 $(Q_wAl_xPyS_1z)O_2$ 的“R”的摩尔量，其数值为0~0.3左右，“w”，“x”，“y”，和“z”分别表示以骨架氧化物单元存在的 $QO_2^n$ ， $AlO_2^-$ 、 $PO_2^+$ 和 $SiO_2$ 的摩尔分数。“Q”的特征在于它是在四面体氧化物结构中平均“T-O”距离在约 $1.51 \text{ \AA}$ 到约 $2.06 \text{ \AA}$ 之间的一种元素。“Q”的阳离子负电性在约125千卡/克原子至约310千卡/克原子，“Q”可在结晶三维氧化物结构中形成稳定的Q-O-P、Q-O-Al或Q-O-Q键，其中“Q-O”键在298K下的解离能大于约59千卡/克原子注1；“w”，“x”、“y”和“z”分别表示存在注1参见1985.10.30公布的欧洲专利0 159 624，第8a, 8b

和8c页关于“EL”和“M”特征的讨论。它们和这里所用的“Q”相同。

于骨架氧化物中的“Q”（铝、磷和硅）的摩尔分数，所说的摩尔分数处于以下的限定组成值或点的范围内：

$$\begin{aligned}w &= 0 \sim 99 && \text{mol \%} \\y &= 1 \sim 99 && \text{mol \%} \\x &= 1 \sim 99 && \text{mol \%} \\z &= 0 \sim 99 && \text{mol \%}\end{aligned}$$

规定分子式 ( I ) 的分子筛“QAPSO”中的“Q”表示可形成骨架四面体氧化物的至少一种元素，可以是元素砷、铍、硼、铬、钴、镓、锗、铁、铯、镁、锰、钛、钒和锌中的一种。可以认为这些元素的联合代表Q，而且如果在QAPSO结构中存在这种联合，则这些元素存在量使Q组分的摩尔分数在1~99%。应当注意，分子式 ( I ) 表明Q和S<sub>1</sub>可能不存在。在这种情况下，有效结构是磷酸铝或AlPO<sub>4</sub>结构。当z为正值时，那么有效结构是硅铝磷酸盐或简称SAPO结构。因此，符号QAPSO不表示Q和S（实际上是S<sub>1</sub>）一定存在。当Q表示多种元素而且这些元素如所讨论的范围内存在时，有效结构则为ELAPSO或ELAPO或MeAPO或MeAPSO结构。但，如果想要发明一种Q为其它一种或几种元素的QAPSO型分子筛，也应把它们看作是实践本发明的适用分子筛。

后面表A中所列专利和专利申请中描述的各种组成和结构，是对QAPSO组成和结构的具体说明，有关这方面的描述还可参见弗拉尼根等题为“铝磷酸盐分子筛与周期表”的论文，该论文发表在Y·村上，A·濑岛和J·W·沃德编辑的第七届国际沸石会议录“沸石科学技术新进展”第103~112页（1986）：

表 A

专利或专利

申请号

专利或专利申请要点

美国专利

4, 567, 029

MAPO 是结晶金属铝磷酸盐，它有  $\text{MO}_2^{-2}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{PO}_2^+$  四面体单元的三维微孔骨架结构，其无水基经验化学组成可用分子式

$mR:(M_xAl_yP_z)O_2$  表示；其中 R 表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；m 表示每摩尔  $(M_xAl_yP_z)O_2$  对应的 R 的摩尔数，其典型值为  $0 \sim 0.3$ ；M 代表镁、锰、锌或钴，x、y、z 分别表示 M、铝和磷的摩尔分数，它们以四面体氧化物形式存在。这些分数值处于该专利附图的图 1 中 A B C 点和 D 点限定的四边形组成区域内。

该专利第 6 栏叙述了铝磷酸盐作为磷源（第 26~28 行）和铝源（第 38~40 行）的应用，以及用作晶种以加速所需分子筛的结晶（第 59~63 行）。实施例 85 叙述了 MAPO-36 用作晶种制备  $M_n\text{APO}-36$ 。 $M_n\text{APO}-36$  的化学组成没有说明镁的存在。

美国专利

4, 440, 871

SAPO 分子筛是微孔结晶硅铝磷酸盐的总类别。孔道的公称直径大于约  $3 \text{ \AA}$ 。其“基本经验组成”是  $mR:(Si_xAl_yP_z)O_2$ ，其中 R 表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；m 的典型值是  $0 \sim 0.3$ ，它表示每摩尔  $(Si_xAl_yP_z)O_2$

对应的 E 的摩尔数，x、y 和 z 分别表示以四面体氧化物形式存在的硅、铝和磷的摩尔分数。这些分数的值处于图 1 中三元图 A、B、C、D 和 E 点限定的五边形组成区域内，最好是处于该专利附图的图 2 中 a、b、c、d 和 e 点限定的五边形组成区域内。该 SAPO 分子筛的特征 X-射线粉末衍射图谱，至少包括在该专利表 I、III、V、VII、IX、XI、XIII、XV、XVII、XIX、XXI、XXIII、或 XXV 任何一个中所列的 d-晶格间距。而且，该专利合成的结晶硅铝磷酸盐可在足够高的温度下煅烧，以便至少除去合成时造成的存在于结晶孔体系中的部分有机模板剂。这里，作为一个类别，一般把硅铝磷酸盐称为“SAPO”，或称为“SAPO-n”，其中“n”是一个整数，表示一种按该专利报导的方法制备的一种具体的 SAPO。

该美国专利还在第 8 栏，12-16 行中叙述了应用晶种产生 SAPO 物质。该技术在实施例 22、51 和 53 中有说明。

美专利申请

序列号

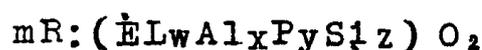
600, 312

1984.4.13

申请，普遍

转让，欧洲

ELAPO 分子筛在骨架结构中含有  $\text{ELO}_2^n$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{PO}_2^+$ 、 $\text{SiO}_2$  单元，其无水基经验化学组成可用分子式来表示。



其中“EL”表示至少一种以骨架氧化物单元

“ $\text{ELO}_2^n$ ”存在的元素，“ $\text{ELO}_2^n$ ”的电荷为 n，

专利公开  
 0 159 624  
 1985, 10. 30  
 公布

$n$  可以是  $-3$ 、 $-2$ 、 $-1$ 、 $0$  或  $+1$ ；“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂。“m”表示每摩尔  $(E_L w Al_x P_y Si_z) O_2$  对应的“R”的摩尔数，其值为  $0 \sim 0.3$  左右；“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以骨架氧化物单元存在的  $ELO_2^n$ 、 $AlO_2^-$ 、 $PO_2^+$  和  $SiO_2$  的摩尔分数。“EL”是一种元素，其特点是：(a) 在四面体氧化物结构中平均“T-O”距离在约  $1.51 \sim 2.06 \text{ \AA}$ ，(b) 其阳离子电负性是在约  $125 \text{ 千卡/克原子} \sim 310 \text{ 千卡/克原子}$ ，(c) 在结晶三维氧化物结构中能够形成稳定的  $M-O-P$ 、 $M-O-Al$  或  $M-O-M$  键，在  $298^\circ K$  该结构“M-O”键的解离能大于约  $59 \text{ 千卡/克原子}$ 。“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以骨架氧化物存在的“EL”、铝、磷和硅的摩尔分数。该摩尔分数处于下表规定的组成值或点的范围内：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	(z+w)
A	0.60	$0.39 - (0.01p)$	$0.01(p+1)$
B	$0.39 - (0.01p)$	0.60	$0.01(p+1)$
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

其中“p”是一整数，对应于 $(EL_wAl_xP_ySi_z)O_2$ 组成中“EL”代表的元素个数。

规定“ELAPSO”分子筛的“EL”代表至少一种可形成骨架四面体氧化物的元素，它最好选自砷、铍、硼、铬、钴、镓、锗、铁、锂、镁、锰、钛和锌组成的组合。“w”、“x”、“y”和“z”分别表示存在于四面体氧化物中的“EL”、铝、磷和硅的摩尔分数，其值处于下面规定的组成值或点的范围内：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	(z + w)
a	0.60	0.39 - (0.01p)	0.01(p+1)
b.	0.39 - (0.01p)	0.60	0.01(p+1)
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

其中“p”的定义同前。

该欧洲专利公开在第16页公布了用结晶和无定形铝磷酸盐作磷源和铝源，第17页描述了向反应混合物中引入晶种。实施例11A、12A、93A~103A、5B、6B、55B、58B、59B、50D~56D、39D~62D和1.2F-15F叙述了晶种的使用。

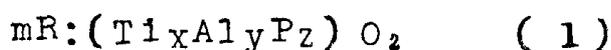
美国专利

4,500,651,

TAPO分子筛含有 $[TiO_2]$ 、 $[AlO_2]$ 和 $[PO_2]$ 四面体单元的三维微孔结晶骨架结构，其

1985. 2. 19. 无水基单元经验分子式为：

获准



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示每摩尔 $(Ti_xAl_yP_z)O_2$ 对应的“R”的摩尔分数，其值为0~5.0，在每种情况下，m的最大值取决于模板剂分子的大小和具体钛分子筛的孔体系具有的空隙体积；“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物存在的钛、铝和磷的摩尔分数，它们的值代表下表中“x”，“y”和“z”的值。

点	摩 尔 分 数		
	x	y	(z + w)
A	0.001	0.45	0.549
B	0.88	0.01	0.11
C	0.98	0.01	0.01
D	0.29	0.70	0.01
E	0.0001	0.70	0.299

参数“x”、“y”和“z”最好在下表中“x”，“y”和“z”值的范围内。

点	摩 尔 分 数		
	x	y	(z + w)
a	0.002	0.499	0.499
b	0.20	0.40	0.40
c	0.20	0.50	0.30
d	0.10	0.60	0.30
e	0.002	0.60	0.398

TAPO分子筛一般还有一个特点，在4.6 Torr和24℃左右，其结晶内部吸水量大约是3.0重量%。观察发现，水的吸附完全是可逆性的，在含水及脱水状态下保持相同的基本骨架拓扑学结构。

该美国专利在第8栏第65~68行和第9栏第15~18行，讨论了结晶和无定形铝磷酸盐用作磷源和铝源。在第6栏第1~5行描述了用引入晶种的办法来加速结晶过程。比较例44叙述了无定形TiO<sub>2</sub>和95重量% AlPO<sub>4</sub>·18的组合物，但没说明其制备方法。

美国专利申请

600, 179,

1984.4.13,

申请,

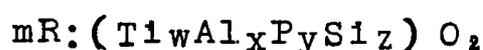
欧洲专利公开

0 161 488,

1985.11.21.

公布

TiAPSO 分子筛具有TiO<sub>2</sub>、AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>2</sub><sup>+</sup>和SiO<sub>2</sub>四面体氧化物单元的三维微孔骨架结构。其无水基经验化学组成用下面的分子式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂，“m”表示每摩尔(T<sub>1</sub>wAl<sub>x</sub>PySi<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>对应的“R”的摩尔数，其值为0~0.3左右；“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物存在的钛、铝、磷和硅的摩尔分数，每种元素的摩尔分数值至少为0.01。摩尔分数“w”、“x”、“y”和“z”一般按该申请图1中的三元图确定，它们处于下面规定的组成值和点的范围内。

点	摩尔分数		
	x	y	( z + w )
A	0.60	0.38	0.02
B	0.38	0.60	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

在TiAPSO 分子筛的一个子类中，上面分子式中的“w”、“x”、“y”和“z”的值处在该申请图2的三元图中a、b、c和d点规定的四边形组成区内。所说的a、b、c和d点表示“w”、“x”、“y”和“z”的以下数值：

点	摩尔分数		
	x	y	( z + w )
a	0.55	0.43	0.02
b	0.43	0.55	0.02
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

该专利公开在第13页描述了结晶或无定形铝磷酸盐作为磷源和铝源的应用，并在第14页指出，在反应混合物中引入晶种可加速结晶过程。

美国专利

4,554,143,

1985.11.19.

美国专利4,554,143 中公开的，本发明引作参考的铝磷酸铁(FAPO)含有AlO<sub>2</sub>、FeO<sub>2</sub>和PO<sub>2</sub>四面体单元的三维微孔结晶骨架

获准

结构，其无水基基本经验化学组成为：



式中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应于每摩尔 $(Fe_xAl_yP_z)O_2$ 的“R”的摩尔数，其值为 $0 \sim 0.3$ ，在每种情况下其最大值取决于模板剂分子大小及涉及的具体铝磷酸铁孔体系具有的空隙体积；“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物存在的铁、铝和磷的摩尔分数，它们的大小如下：

点	摩尔分数		
	x	y	(z + w)
A	0.01	0.60	0.39
B	0.01	0.39	0.60
C	0.35	0.05	0.60
D	0.35	0.60	0.05

当进行合成时，上述分子式中m的最小值是0.02。在铝磷酸铁较优的一个子类中，上述分子式中“x”、“y”和“z”的值如下：

点	摩尔分数		
	x	y	(z + w)
a	0.01	0.52	0.47
b	0.01	0.39	0.60
c	0.25	0.15	0.60
d	0.25	0.40	0.35

FeO<sub>2</sub> 结构单元中的铁既可以是三价铁，也可以是二价铁，在很大程度上取决于合成凝胶中铁的来源。因此，该结构中一个 FeO<sub>2</sub> 四面体的净电荷可能是 -1 或 -2。

该专利在第 5 栏，第 43~45 行和第 54~56 行指出，结晶和无定形铝磷酸盐可用作磷源和铝源，并在第 6 栏，第 1~5 行描述了向反应混合物引入晶种以加速结晶过程。

美国专利申请  
序列号  
600, 173,  
1984. 4. 13,  
申请，  
欧洲专利公开，  
0 161 491,  
1985. 11. 21.  
公布

FeAPSO 分子筛具有 FeO<sub>2</sub><sup>-2</sup> (和/或 FeO<sub>2</sub><sup>0</sup>)、AlO<sub>2</sub>、PO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 四面体氧化物单元的三维微孔结晶骨架结构，其无水基单元经验分子式为：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应每摩尔 (F<sub>w</sub>Al<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> 的“R”的摩尔数，其值为 0~0.3 左右；在每种情况下“m”的最大值取决于模板剂分子的大小以及所涉及的具体分子筛孔体系可能占有的空隙体积；“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的铁、铝、磷和硅的摩尔分数。所说的摩尔分数处于下面规定的组成值或点的范围内：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	( z + w )
A	0.60	0.38	0.02
B	0.38	0.60	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

w、x、y和z可以是下面的数值：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	( z + w )
a	0.55	0.43	0.02
b	0.43	0.55	0.02
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

该欧洲专利公开在第 12 页描述了向反应混合物中引入晶种以加速结晶过程。在第 18 页，该专利公开描述了用结晶和无定形铝磷酸盐作为制备分子筛时的磷源和铝源。

美国专利申请  
序列号

600, 170,

欧洲专利公开

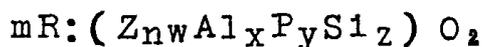
0 158 975

1985. 10. 23.

公布

1984. 4. 13. 申请的美国专利申请

600, 170 中的  $Z_nA_{P_{S_2}O_2}$  分子筛含有  $ZnO_2^{-2}$ 、 $AlO_2^-$ 、 $PO_2^+$  和  $SiO_2$  四面体单元的骨架结构，其无水基经验化学组成可用下式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应每摩尔

$(Zn_wAl_xP_ySi_z)O_2$  的“R”的摩尔数，其值为 0~约 0.3；“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的铟、铝、磷和硅的摩尔分数，每个分数的值至少为 0.01。摩尔分数“w”、“x”、“y”和“z”一般限定在以下组成值或点的范围内：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	( z + w )
A	0.60	0.38	0.02
B	0.38	0.60	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

在 ZnAPSO 分子筛较优选的一个子类中，上述分子式中“w”、“x”、“y”和“z”的值在下面规定的组成值或点的范围内：

点	摩 尔 分 数		
	x	y	( z + w )
a	0.55	0.43	0.02
b	0.43	0.55	0.02
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

该专利公开在第 13 页公布，结晶或无定形铝磷酸盐可用作磷源和铝源，在第 14 页指出，

用所说结晶作为反应混合物的晶种可加速结晶过程。实施例 12~15 叙述了应用引入晶种的方法。

美国专利申请  
 序列号  
 600, 180,  
 1984, 4, 13,  
 申请,  
 欧洲专利公开  
 0 158 348,  
 1985, 10, 16  
 公布

MgAPSO 分子筛具有  $MgO$ 、 $AlO_2$ 、 $PO_4$  和  $SiO_2$  四面体氧化物单元的三维微孔骨架结构, 其无水基经验化学组成用以下分子式表示:



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂: “m”表示对应于每摩尔  $(Mg_w Al_x P_y Si_z)O_2$  的“R”的摩尔数, 其值为 0~0.3 左右; “w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的镁、铝、磷和硅的摩尔分数。最好每个分数值至少为 0.01。摩尔分数“w”、“x”、“y”和“z”一般处在下表限定的组成值或点的范围内:

点	摩 尔 分 数		
	x	y	(z + w)
A	0.60	0.38	0.02
B	0.39	0.59	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

在一较优选的 MgAPSO 分子筛子类中，上述分子式中“w”、“x”、“y”和“z”值处于下表限定的组成值或点的范围内：

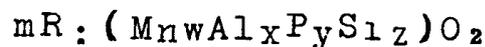
点	摩尔分数		
	x	y	(z + w)
a	0.55	0.43	0.02
b	0.43	0.55	0.02
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

该专利公开还在第 14 页和实施例 5、6、55、58 和 59 中描述了引入晶种制备产品的方法。

美国专利申请  
序列号  
600, 175,  
1984. 4. 4.  
申请。

欧洲专利公开  
0 161 490,  
1985. 11. 11.  
公布

1984. 4. 13、申请的美国专利申请 600, 175 中的  $M_nAPSO$  分子筛具有  $MnO_2$ 、 $AlO_2$ 、 $PO_2$  和  $SiO_2$  四面体单元的骨架结构。其无水基经验化学组成可用下面分子式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应每摩尔  $(M_nwAl_xP_ySi_z)O_2$  的“R”的摩尔数，其值为 0~0.3 左右；“w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的元素锰、铝、磷和硅的摩尔分数。摩尔分数

“w”、“x”、“y”和“z”一般限定在下面组成值或点给出的范围内：

摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
A	0.60	0.38	0.02
B	0.38	0.60	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

w, x, y 和 z 的可能值如下：

摩 尔 分 数

点

	- x	y	( z + w )
a	0.55	0.43	0.02
b	0.43	0.55	0.02
c	0.10	0.55	0.35
d	0.55	0.10	0.35

该专利公开在第 13 页描述了结晶或无定形铝磷酸盐作为磷源或铝源的应用，并在第 14 页说明了使用所说结晶加速结晶的过程的特点。实施例 54~56 和 59~62 介绍用所说结晶制备 MnAPSO 产品。

美国专利申请

序列号

600,174,

1984.4.10,

申请,

欧洲专利公开

0 161 489,

1985.11.21.

公布

1984.4.13. 申请的美国专利申请

600,174中的 $C_0APSO$  分子筛具有 $C_0O_2$ 、 $AlO_2$ 、 $PO_2$ 和 $SiO_2$ 四面体单元的三维微孔骨架结构,其无水基经验化学组成可用以下的分子式表示:



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂;“m”表示对应于每摩尔 $(C_0wAl_xPyS_1z)O_2$ 的“R”的摩尔数,其值为 $0 \sim 0.3$ 左右;“w”、“x”、“y”、和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的钴、铝、磷和硅的摩尔分数,每个分数值至少为 $0.01$ ,一般处于下表限定的组成值或点的范围内:

点	摩 尔 分 数		
	x	y	( z + w )
A	0.60	0.38	0.02
B	0.38	0.60	0.02
C	0.01	0.60	0.39
D	0.01	0.01	0.98
E	0.60	0.01	0.39

在 $C_0APSO$  分子筛的一个较优选的子类中,上述分子式中的“w”、“x”、“y”和

“ z ” 处于下表限定的组成值和点的范围内：

摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
a	0·55	0·43	0·02
b	0·43	0·55	0·02
c	0·10	0·55	0·35
d	0·55	0·10	0·35

该欧洲专利公开在第 1 3 页描述了用结晶或无定形铝磷酸盐作磷源和铝源的应用，并在第 1 4 页说明向反应混合物引入晶种可加速结晶过程。实施例 1 1、1 2、1 3、9 3 和 9 7~1 0 3 描述了晶种的使用。

美国专利

599,771

599,776

599,807

599,809

599,811

599,812

599,813

600,166

600,171

皆为

1984.4.13.

美国专利 4,567,028 公布的 MeAPO 分子筛是结晶微孔铝磷酸盐，其中替代金属是两种或多种二价金属混合物中的一种，这些二价金属选自镁、锰、锌和钴的组合。该组合物这一新奇类别的成员具有  $M O_2^2$ 、 $AlO_2$  和  $P O_2$  四面体单元的三维微孔结晶骨架结构，其基本无水基经验化学组成如下：



其中“ R ”表示存在于结晶内部孔系中的至少一种有机模板剂；“ m ”表示对应每摩尔  $(M_xAl_yP_z)O_2$  的“ R ”的摩尔数，其值为 0~0·3，在每种情况下的最大值取决于模

申请  
欧洲专利公开  
0 1' 76,  
1985.10.13  
公布

板剂分子的大小及涉及的具体金属铝磷酸盐孔体系可能占有的空隙体积；“y”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的金属“M”（即，镁，锰，铈和钴）、铝和磷的摩尔数，所说的摩尔分数表示下表中的“x”、“y”和“z”值。

摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
A	0.01	0.60	0.39
B	0.01	0.39	0.60
C	0.35	0.05	0.60
D	0.35	0.60	0.05

合成时，上述分子式中“m”的最小值是0.02。在本发明金属铝磷酸盐的一个较优选子类中，上面分子式中“x”、“y”和“z”值表示下表中的“x”、“y”和“z”值。

摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
a	0.01	0.52	0.47
b	0.01	0.39	0.60
c	0.25	0.15	0.60
d	0.25	0.40	0.35

合成组合物可在空气中 350 °C 下经受较长时间煅烧即至少 2 小时，而不会变成无定形状态。

该欧洲专利公开在第 14 和 15 页描述了结晶和无定形铝磷酸盐用作磷源和铝源，并在第 15 页说，向反应混合物中引入晶种可加速结晶过程。实施例 8 公布了结晶晶种的引入。

“ELAPO”分子筛是一类结晶分子筛，其中至少有一种能形成三维微孔骨架的元素生成了  $AlO_2$ 、 $PO_2$  和  $MO_2$  四面体氧化物单元的结晶骨架结构，这里“ $MO_2$ ”表示以电荷为“ $n$ ”的四面体氧化物单元“ $MO_2$ ”存在的至少一种不同（Al 或 P 以外的）元素，这里的“ $n$ ”可以是 -3、-2、-1、0 或 +1。这一新奇类别分子筛组合物的成员具有  $AlO_2$ 、 $PO_2$  和  $MO_2$  四面体单元的结晶骨架结构，其无水基经验化学组成由以下分子式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应于每摩尔  $(M_xAl_yP_z)O_2$  的“R”的摩尔数；“M”表示能形成四面体氧化物骨架结构的至少一种元素；“x”、“y”和“z”分别以四面体

欧洲专利申请  
85104386.9,  
1985.4.11  
申请(欧洲专利  
公开  
0158976,  
1985.10.13  
公布)和  
欧洲专利申请  
85104388.5,  
1985.4.11  
申请(欧洲专利  
公开  
158348,  
1985.10.16  
公布)

氧化物形式存在的“M”、铝和磷的摩尔分数。“M”至少是一种不同元素( $M_1$ )，它可使分子筛除 $AlO_2$ 和 $PO_2$ 外，还含有至少一种骨架四面体单元。“M”由砷、铍、硼、铬、镓、锗和锂构成的组合中选取的至少一种元素，而当“M”表示两种元素时，第二种元素可以是上面提到的一种元素，和/或是由钴、铁、镁、锰、钛和锌构成的组合中选取的至少一种元素。

ELAPO 分子筛在这里一般是用字头缩写“ELAPO”来表示以便指明 $AlO_2$ 、 $PO_2$ 和 $MO_2$ 四面体氧化物中的元素“M”。该类别内的实际成员的标注方法是将缩写中的“EL”用以 $MO_2$ 四面体单元形式存在的元素来代替。

当“M”代表两种元素时，“M”也可以是由钴、铁、镁、锰、钛和锌构成的组合中选出的至少一种元素。例如，在每种情况下，“M”包括至少一个第一组合中的元素，例如砷、铍等。当两种或更多种元素存在时，如前所述，第二种或更多种元素可以选自第一元素组合和/或第二元素组合。

ELAPO 分子筛含有 $AlO_2$ 、 $PO_2$ 和 $MO_2$ 四面体单元的结晶三维微孔骨架结构，其无水基经验化学组成用以下分子式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应于每摩尔 $(M_xAl_yP_z)O_2$ 的“R”的摩尔数，其值为 $0 \sim 0.3$ 左右；“M”表示能形成骨架四面体氧化物的至少一种元素，这里“M”是由砷、铍、硼、铬、镓、锆和锂构成的组合中选出的至少一种元素。当“M”包括一附加元素时，元素“M”可以是由钴、铁、镁、锰、钛和锌构成的组合中选出的至少一种元素。

元素“M”、铝和磷的相对含量用以下经验化学式表示（无水基）：



其中“x”、“y”和“z”表示所说“M”

铝和磷的摩尔分数。每个“M”单独的摩尔分数（当M表示两种或更多种元素， $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 等时）可以记作“ $x_1$ ”、“ $x_2$ ”、“ $x_3$ ”等，这里的“ $x_1$ ”、“ $x_2$ ”、“ $x_3$ ”等表示前文规定的M元素， $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 等各自的摩尔分数。“ $x_1$ ”、“ $x_2$ ”、“ $x_3$ ”等的值取下文为“x”限定的值，那里，“ $x_1$ ”+“ $x_2$ ”+“ $x_3$ ”……=“x”，而且 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 等各自的大小至少为0.01。

ELAPO 分子筛具有  $M O_2$ 、 $A l O_2$  和  $P O_2$  四面体单元的结晶三维微孔骨架结构，其无水基经验化学组成用以下分子式表示：



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂；“m”表示对应每摩尔  $(M_x A l_y P_z) O_2$  的“R”的摩尔数，其值为  $0 \sim 0.3$  左右，“M”表示按下文定义的能形成骨架四面体氧化物的至少一种不同（铝或磷以外的）元素，“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的“M”、铝和磷的摩尔分数；所说摩尔分数“x”、“y”和“z”一般限制在下表中“x”、“y”和“z”值的范围内

#### 摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
A	0.02	0.60	0.38
B	0.02	0.38	0.60
C	0.39	0.01	0.60
D	0.98	0.01	0.01
E	0.39	0.60	0.01

在该发明 ELAPO 一个较优选子类中，上述分子式中“x”、“y”和“z”值在下表

“x”、“y”和“z”值的范围内：

摩 尔 分 数

点

	x	y	( z + w )
a	0.02	0.60	0.39
b	0.02	0.38	0.60
c	0.39	0.01	0.60
d	0.60	0.01	0.39
e	0.60	0.39	0.01
f	0.39	0.60	0.01

美国专利 NO.  
4, 310, 440

ALPO 是基本的和最简的结晶铝磷酸盐。每种都具有骨架结构，其化学组成按氧化物摩尔比表示如下：



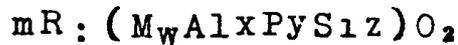
每种所说骨架结构都是微孔型的，其中的孔大小均匀，公称直径范围是大约 3 ~ 大约 10 Å 之间。在 4.6 Torr 和 24 °C 时，其结晶内部对水的吸附容量至少为 3.5% (重量)，水的吸附和脱附完全可逆，且在含水及脱水状态都保持同样的基本骨架拓扑学结构。

美国专利申请  
600, 168,  
600, 181,  
600, 182

SENAPSO 是五元和六元分子筛，它含有至少由两个元素构成的骨架结构，它们具有“ $\text{M O}_4^{2-}$ ”四面体氧化物单元和具有  $\text{AlO}_2$ ， $\text{P O}_2^+$  和  $\text{SiO}_2$  四面体氧化物单元，其中“n”

600, 183,  
欧洲专利公开  
0, 158 350,  
1985. 10. 16  
公布

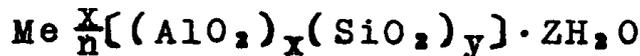
是-3, -2, -1, 0或+1, 该分子筛的  
无水基化学组成可用以下分子式表示:



其中“R”表示存在于结晶内部孔体系中的至少一种有机模板剂; “m”表示每摩尔 $(M_wAl_xPySi_z)O_2$ 对应的“R”的摩尔数, 其值为0~0.3左右; “M”表示由砷、铍、硼、铬、钴、镓、锗、铁、锂、镁、锰、钛、钒和锌构成的组合物中选出的至少两种元素; “n”的定义如前所述; “w”、“x”、“y”和“z”分别表示以四面体氧化物形式存在的元素“M”、铝、磷和硅的摩尔分数。各自的值至少为0.01。

该欧洲专利公开在第14~15页, 概括地描述了向反应混合物引入晶种以生成需要的产品。

沸石分子筛可由以下通用分子式表示:



式中Me是金属阳离子,  $x/n$ 是价态为n的可交换金属阳离子数目, x是以铝盐形式结合的铝离子的数目, y是硅的原子数, z是水分子的数目, 除去水后可产生特征孔及通道体系。比值 $z/x$ 是1~5的数, 通常是1~2。

典型的分子筛是菱沸石、八面沸石插晶菱沸石、林德A型、水钙沸石、羊毛沸石、方钠石、林德x型和林德y型、方沸石、钠菱沸石、交沸石、插晶菱沸石、丝光沸石、柱沸石、片沸石、辉沸石、钡沸石、

中沸石、钠沸石、钙沸石、杆沸石、锶沸石、浊沸石、钙十字石、ZSM (如 ZSM-5 注 2, ZSM-20 注 3, ZSM-12 注 4, ZSM-34 注 5 等) 以及  $\beta$  型注 6 等。可用于实现本发明典型适宜分子筛如下:

注 2: 见美国专利 3 207 886。

注 3: 见美国专利 3 972 983。

注 4: 见美国专利 3 832 449。

注 5: 见美国专利 4 079 095。

注 6: 见美国专利 3 308 069 和美国再颁专利 2 834 1。

沸石-A, AgX, AgY, AlHY, 烷基铵 X 和 Y, BAX, BaY, BeY, Ca-A, Ca-类八面沸石, Ca-HX, Ca-X, Ca-Y, CdX, CdY, CeY, CoA, CoX, CoY, CrY, CsL, CsX, CsY, Cu-X, Cu-Y, Cu-二乙基铵 Y, Cu-乙基铵 Y, Fe-X, Fe-Y, IAX 类, IAY 类, IAY 类, HY, KL, KX, KY, L, La-X, La-Y, LiA, LiX, LiY, LZ-10, LZ-210, MgHY, MgNa, MgNH<sub>4</sub>Y, MgX, MgY, MnX, MnY, Na-A, Na-类八面沸石, Na-L, Na-X, Na-Y, NH<sub>4</sub>L, NH<sub>4</sub>X, NH<sub>4</sub>Y, Ni-A, Ni-X, Ni-Y,  $\Omega$ , PdY, 磷酸盐, Pt, 稀土 X, 稀土 Y, RbX, RhY, SrX, SrY, 水蒸汽稳定化或超稳定化的 Y, 四甲基铵 Y, TlX, 三乙基铵 Y, X, Y, Y-82, ZK-5, Zn-丝光沸石, Zn-X, An-Y, ZSM 类, 超型分子筛等。在本发明中适用的其它沸石 CMSC 包括在美国专利 4, 613, 720 中描述的那些硼处理的铝硅酸盐。其它 NZMS 包括硅石分子筛, 例如美国专利 4, 061, 724 中描述的硅沸石。

适用于本发明的 CMSM 的平均孔直径。用唐纳德·W·布雷克著，纽约威利父子出版公司 1974 年出版的“沸石分子筛”一书中介绍的方法，测出在约  $3 \text{ \AA}$  ~ 约  $15 \text{ \AA}$  范围内。这一平均直径称做平均有效直径。当原料和所需产品的分子比较小，如有机化合物的每个分子含 1 ~ 约 10 个，最好是 1 ~ 约 4 个碳原子时，CMSM 最好是含有小孔。适用于本发明的小孔 CMSM 规定为应含有至少一部分孔，最好是一大部分孔，其平均有效孔径的特征是，具有对氧的吸附能力（用给定吸附质分子的标准 McBain-Baker 重量吸附法测定氧的动力学直径约为  $0.346 \text{ nm}$ ），而对异丁烷（平均动力学直径约为  $0.5 \text{ nm}$ ）吸附可以忽略；如果平均有效直径的特征是能吸附氙（平均动力学直径约为  $0.4 \text{ nm}$ ）而对异丁烷吸附可忽略则更好；最好是能吸附正己烷（平均动力学直径约为  $0.43 \text{ nm}$ ）而对异丁烷的吸附可以忽略。给定吸附质的吸附可忽略，是指吸附量小于 CMSM 重量的 3%，能吸附是指吸附质的吸附量大于 CMSM 重量的 3%。本发明某些适用的 CMSM 含有平均有效直径在约  $3 \text{ \AA}$  ~ 约  $5 \text{ \AA}$  之间的孔。

适用于本发明的 CMSM 可并入固体组合物中，最好是固体粒子中，其中催化剂存在的量能有效加速所希望的化学转化。在一实施例中，固体粒子含有对催化作用有效量的催化剂和基体材料，该材料最好是至少一种填充料或/和粘结剂，以使固体组合物具备所希望的一种或多种性质，例如所希望的催化剂稀释度、机械强度等。这些基体材料在某种程度上是多孔性的，并且常常具有加速生成非所需产品的非选择性催化活性，且对加速希望的化学转化可能有效也可能无效。例如，基体材料中的酸性位可以加速非选择性化学转化。填充料和粘结剂这类基体材料包括，例如，合成和天然形成物，金属氧化物，粘土，氧化硅，氧化铝，氧化硅—氧化铝，氧化硅—氧化镁，氧化硅—氧化锆，氧化硅—氧化钪，氧化硅—氧化铍，氧化硅—氧化钛，氧化硅—氧化钒，氧化硅—氧化铝—氧化锆以及它们的混合物等等。

固体组合物如固体粒子中，希望含有约 1%~约 99% (重量) 的 C M S C，含约 5%~约 90% 较好，含约 10%~约 80% 更好；还希望含有约 1%~约 90% (重量) 的基体材料，含约 5%~约 90% 较好，含约 10%~约 80% 更好。

含 C M S C 和基体材料的固体组合物，如固体粒子的制备，用该技术领域熟知的常规方法进行，因此，这里不再详细讨论。某些制备方法在前面以参考方法结合到本发明中的专利和专利申请，以及美国专利 3, 140, 253 和再颁专利 R E 27, 639 中作了说明。使用和/或部分使用制备固体组合物的这些方法得到的催化剂都属于本发明的范围。

在一实施例中，该固体组合物的至少一种组分，最好是一部分基体材料组分，在原料/固体组合物接触之前进行接触，以得到更有效的固体组合物。在一具体实施例中，至少一部分基体材料 (或基体材料的母体) 在该基体材料加入固体组合物之前进行接触。例如，如果该基体材料含有在原料/固体组合物接触过程中可导致非选择性化学转化的酸性位，该基体材料最好单独地和与 C M S C 分开地，与一碱性成分如氨等接触，氨的用量要能至少有效中和一部分被接触基体材料上的酸性位，能中和大部分则更好，最好是基本上完全中和。中和过程中应该小心谨慎，避免酸性位的再生。进行这种接触后，再用常规方法将基体材料和 C M S C 结合到固体组合物中去。

该实施例有重大优点。例如，基体材料可单独地在 C M S C 存在下可能容许的更剧烈的条件下进行接触。另外，可用相当便宜的碱性物质如氨与基体材料接触，而不需担心会损害不在场的 C M S C。当然，这种接触应该以不损害被接触的基体材料、最终组合物和希望的

化学转化的方式进行。

含有CMSC的固体粒子可有任意大小，只要有适合本发明的功能。如果不用固体粒子的固定床，则为了有效利用催化剂，该固体粒子尺寸最好比用于加速同一化学转化的固定床固体粒子小。希望固体粒子最大断面尺寸，例如直径处于大约 $1\mu\text{m}$ ~大约 $500\mu\text{m}$ 区间，更希望处于大约 $25\mu\text{m}$ ~大约 $200\mu\text{m}$ 区间。

作为固体粒子制备过程的一部分，可将固体粒子进行喷雾干燥，以制成固体粒子或固体粒子的前体。用这种喷雾干燥的另一好处是，这一步骤的条件可以控制，以使产品固体粒子具有希望的粒子尺寸和尺寸范围。该固体粒子制造过程中使用的喷雾干燥法，也是人们熟知的常规方法，因此这里无需详细讨论。

非沸石分子筛或简称NZMS在实践本发明过程中特别有用。在NZMS中，SAPO特别有用。在美国专利4,440,871的实施例38中详细描述的SAPO-17和SAPO-34是特别优良的催化剂，可加速含一个碳原子的分子，如甲烷、甲醇、甲基卤化物等的反应，生成每个分子含直至6个碳原子、更可能是4个碳原子的产品，如乙烯、丙烯、丁烯等。近来，SAPO-34是最受偏爱的。

虽然本发明的方法可在固体粒子/浆液的存在下进行，但倾向于固体粒子以流化状态或固定床而存在，更倾向于以流化状态，例如以固体粒子的流化床状态而存在。利用流化态固体粒子可改善过程控制，特别是温度和催化活性控制和/或生成所需产品选择性的控制。

实现本发明得到的化学转化或反应可能差别很大，这取决于，例如，所用原料和催化剂以及所用原料/催化剂的接触条件。基本上，

能够被C M S C催化并在浆态体系中进行的任何化学转化或反应，都可以在实施本发明时进行。可以实现的反应实例包括裂化；歧化；由非烯烃原料生产烯烃；烯烃相互转化；丁间醇醛，如醛—醛，酮—酮，醛—酮，以及醛或酮—芳烃的缩合反应；缩合反应生产环内酰胺；异戊二烯生产；烷基化（芳烃，如苯，甲苯和苯酚烷基化）；异构化（二甲苯异构化）。一种特别受偏爱的化学转化或反应是，由非烯烃原料、特别是含杂脂肪化合物的原料生产烯烃。

基本上任何每个分子含有1~6个左右碳原子的原料或原料组合都可用于本发明。本反应体系特别适用于每个分子含1~6个左右碳原子的有机原料，最好是含有碳和氢组成的分子，更好是含有至少一种其它元素的分子。所指其它元素最好由氧、硫、卤素、氮、磷及它们的混合物构成的组合中选取，以氧最为合适。

本发明对转化分子较小的原料，即含具有较小动力学直径分子的原料特别适用。因此，该原料每个分子含有1~6个左右，最好是1~4个左右的碳原子。杂脂肪化合物是用于本发明最适合的原料，特别是当生产轻质烯烃，即每个分子含2~6个左右、最好是2~4个碳原子的烯烃的时候。当轻质烯烃是所需产品时，最好是这种烯烃是作为主要烃产品进行生产，即50摩尔%以上的烃产品是轻质烯烃。“杂脂肪化合物”这一术语在这里用来概括醇、卤化物、硫醇、硫化物、胺、醚和羰基化合物（醛，酮，羧酸等）。脂肪烃基这一部分较好是含1~10个左右碳原子，最好是含1~4个碳原子。适用的反应物是包括：低级直链或支链烷醇、它们的非饱和对应物以及氮、卤素和硫的类似物。适用的杂脂肪化合物的代表包括：甲醇；甲基硫醇；二甲硫；甲胺；二甲醚；乙醇；乙基硫醇；氯乙烷；二乙醚；甲乙醚；

甲醛；丙酮；乙酸；正烷基胺；含具有3~6个碳原子正烷基的正烷基卤和正烷基硫化物；及它们的混合物。例如，在一实施例中，轻质烯烃是需要的产品，原料最好是从甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚及它们的混合物构成的组合中选取，其中甲醇特别合适。

在某些情况下，希望原料/固体组合物的接触条件是使接触温度超过原料的临界温度。换言之，在某些实施例中，原料最好在原料/固体混合物接触条件下处于超临界状态。当原料每个分子含1~4个左右碳原子时，使原料处于临界状态特别有用。

由原料/固体混合物接触得到的一种或多种产品，当然取决于诸如所用原料、催化剂和接触条件。所需产品最好是有机物。但应当注意，即使在所企求的主要产品为有机物的情况下，必要的因此也是希望的反应副产品也可能是无机物。甲醇转化为轻质烯烃和水即是一例。一种或多种有机产品最可能是含碳和氢的分子。在一实施例中，希望所需产品每个分子含1~6个左右的碳原子，含1~4个左右的碳原子则更好。所需的一种或多种产品，最好具有可使该产品能从CMSC的孔道中除去或逃脱的动力学直径。

除原料外，如果需要和/或对整个过程有利，可与原料一起使用一种稀释剂。这种稀释剂可于原料/固体混合物接触之前与原料混合或结合，或者可与原料分别引入反应区。最好在接触时，原料和稀释剂基本连续地加到反应区。这些稀释剂的作用最好是缓和原料化学转化反应的速度（也可能是程度），并有利温度控制。

可用于本直接方法的典型稀释剂是氨、氫、氮、一氧化碳、二氧化碳、氢、水、烃类以及它们的混合物。如果需要，稀释剂最好选自由氨、氫、氮、一氧化碳、二氧化碳、氢、水以及它们的混合物构成

的组合，而以水、氮以及它们的混合物，特别是水效果更好。如果有稀释剂存在，其用量可在很大范围内变化，取决于所涉及的具体应用。例如，稀释剂用量可能是原料摩尔数的大约 0.1% 或更少直至大约 99% 或更多。

本发明方法的原料/固体组合物接触步骤经常使得 CMS C 至少部分损失起码一种所希望的性能，例如，催化性能。固体组合物最好与再生介质接触，以基本保持或改善催化剂加速所需的化学转化的效能。例如，在原料/固体组合物接触过程中，由于在 CMS C 和/或固体组合物孔道或其它部分，形成碳沉积物或这种沉积物的前体而使催化剂效能降低。在一具体实施例中，再生介质的作用是减小存在于 CMS C 孔道的分子的平均动力学直径。最好使这些分子的动力学直径的减小程度，能足以容许得到的分子离开或排出催化剂孔道，由此为所需化学转化提供更多的孔和/或孔体积。催化剂的再生，可用例如，在含氧气氛中进行氧化，以除去碳沉积物的方法。

在一具体实施例中，催化剂和/或固体组合物，特别是催化剂，包含至少一种能有效增进再生介质作用的成分。例如，催化剂可含有能有效加速碳沉积物氧化的至少一种金属成分。当然，这种金属组分应当对希望的化学转化无重大不利影响。具体的附加催化剂成分取决于涉及的具体的使用要求。这种附加成分包括过渡金属，如镍、钴、铁、锰、铜等；铂族金属如铂、钯、铑等；以及稀土金属如铈、镧等，以及它们的混合物。如果使用附加金属成分，希望该成分用量较少，最好按重量计相当于所用催化剂的约 1 ppm ~ 约 20% (以元素金属计算)。

除了催化剂的氧化再生外，还原介质也能用来再生催化剂。最好

选自氢、一氧化碳及它们的混合物构成的组合的这种还原介质，特别是氢，可例如用来与催化剂孔道中的例如碳沉积物前体进行反应，生成较小动力学直径的分子，以使产生的分子逸出催化剂孔道。在一具体实施例中，还原介质是氢，和催化剂含有能在还原再生条件下有效加速存在于催化剂上，例如孔道中分子的加氢过程的至少一种成分，最好是金属成分。

在一实施例中，这种再生固体组合物在重新用于原料/固体组合物接触步骤之前，经受一种或多种处理或接触，以调整再生的固体组合物使其效能增加，例如提高原料/固体组合物接触步骤中对所需一种或多种产品的选择性。例如，再生的固体组合物可在比进行固体组合物/再生介质接触时更高的温度下和/或在水蒸汽（基本上不含原料）存在下进行接触，以提高原料/固体组合物接触的效果，所用水蒸汽量是应使再生固体组合物的调整过程有效地进行。在该接触过程所用水蒸汽量，最好多于通常将固体组合物或固体粒子由催化剂再生区转移到反应区的水蒸汽用量（如果用到水蒸汽的话）。在一用水蒸汽为稀释剂进行原料/固体组合物接触步骤的具体实施例中，在原料/固体组合物接触前，最好在比再生温度高的条件让稀释水蒸汽与固体组合物接触，以对固体粒子加以调性。这种高温/水蒸汽接触往往使固体组合物、特别是固体组合物的基体材料，在某种程度上失活，并能改善固体组合物对需要的一种或多种产品的选择性。最好是高温和水蒸汽都使用。应该仔细控制这一接触，以避免对CMSC的永久或不可逆破坏。

在一实施例中，再生固体组合物的接触在至少一种成分的存在下进行，该成分的用量可使再生固体组合物的调性过程有效地进行，以

提高原料/固体组合物接触的效果。该成分可以是无机物或有机物，最好是有机化合物。这种有机物最好含碳和氢，更希望含至少一种其它元素，如卤素、氮、氧、磷、硫以及它们的混合物。该成分最好不能进入CMSC的孔道，例如，该成分可以是二苄基苯，二苯醚等以及它们的混合物，特别是CMSC孔的平均有效直径较小，即约5 Å或更小时。

在一具体实施例中，这一成分是碱性的，更希望其分子由于诸如大小和/或形状等原因，不能进入CMSC孔道的碱性成分。这种碱性成分最好是不增加或能降低基体材料不希望的催化活性，而不显著影响CMSC希望的催化活性。该碱性材料最好选自由吡啶、吡啶衍生物、喹啉、喹啉衍生物及它们的混合物构成的组合，特别是当使用优选的具有较小有效直径的CMSC时。一种或多种碱性成分的用量可在很大范围内变化，只要这些成分对提高固体组合物的效能有作用。这种碱性成分的含量最好在大约0.01%~大约20%，更希望在大约0.1%~大约15%（以固体组合物重量计）。

在另一实施例中，让再生固体组合物与一种进料物质，最好是非原料或产品，在能使进料物质进行化学转化，并能调整该再生固体组合物至有利状态的条件下进行接触，以增进在原料/固体组合物接触时的效果。该进料物质的这种化学转化最好能选择性地使再生固体组合物中的基体材料失活。该进料物质/固体组合物的接触，最好在基本没有原料和希望产品的情况下进行。进料物质及其转化得到的一种或多种产品，进料物质/再生固体组合物接触的条件，应当对CMSC、原料和希望产品以及原料/固体组合物的接触没有明显的不利影响。该进料物质最好选自那些基本不能进入CMSC孔道的物质。一类特

别适合的进料物质是烃类，其中石蜡烃更为合适。所用烃类每个分子中希望含大约 3~大约 20 个，最好是含大约 7~大约 20 个碳原子。进料物质/再生固体组合物的接触，希望能在固体组合物上有效生成碳沉淀物或这种碳沉积物的前体的条件下进行。更希望在进料物质/再生固体组合物接触之后，再生固体组合物含有大约 0.5%~大约 20% (重量) 的这种沉积物和/或这种沉积物的前体。在一具体实施例中，原料物质/再生固体组合物的接触是在使烃例如石蜡烃裂解的条件下进行。这些条件最好包括大约 200°C~大约 600°C 的温度。

上面提到的关于对再生固体组合物进行一种或多种处理或接触，以调整再生固体组合物至有利状态，使其在原料/固体组合物接触步骤中效能得以提高的实施例，可有效地用来在最初原料/固体组合物接触之前，对未用过的或最初的固体组合物进行接触。因此对未用的或最初的固体组合物进行调整，使其在原料/固体组合物接触步骤中有更好效果的这种处理和接触，亦属于本发明的范围。

原料/固体组合物的这种直接接触步骤，可在单个反应区或多个串连或并连反应区进行。在用旋风分离器等固/气分离装置，将所需一种或多种产品从固体组合物中分离以后，各种技术，如蒸馏、吸附等可用来回吸或净化这些产品。

原料/固体组合物进行接触时的条件可在很大范围变化，取决于，例如，使用的具体原料和 CMS C，以及具体的一种或多种产品。本发明的方法特别适用于原料/固体组合物接触温度超过大约 200°C，超过约 300°C 则更好，压力高于约 10 磅/吋<sup>2</sup> (表压)，超过 50 磅/吋<sup>2</sup> (表压) 则更好。如果欲由每个分子含 1~4 个左右碳

原子的原料生产轻质烯烃，原料/固体组合物的接触温度最好在大约 200°C~大约 600°C 或者大约 700°C，在大约 350°C~大约 550°C 更好，在大约 400°C~大约 500°C 则还要好。压力最好低于大约 1500 磅/吋<sup>2</sup>（表压）。

以下给出一些非限制性实施例以更好地阐述本发明  
实施例 1~4

将记作基料 A 和基料 B 的两种基体材料，进行一般的喷雾干燥，使其进入平均粒子大小为大约 150~200 μm 的固体粒子中。基料 A 由 15%（重量）氧化铝粘接剂和 85%（重量）高岭土填充剂组成。基料 B 由 25%（重量）氧化铝粘接剂和 75%（重量）高岭土填充剂组成。

在实施例 1~4 中使用的实验设备如下：

反应器是外径为 1 吋的不锈钢流化床反应器，其顶部有一扩展的分离段。反应器内壁予光涂以硅酸钠，以使反应器本身的催化活性尽可能低。根据需要，反应器中装入基料 A 或基料 B。反应器温度用 Techne SBL2-D 流化沙浴控制，反应器置于沙浴中。用一计量泵打入分析纯甲醇。用加热带将甲醇在通反应器的进料管线中蒸发并预热。甲醇流量用定期测量接在泵吸入管线上的计量管中液位变化的时间来测量。还使用一个小型转子流量计校核甲醇的流量。

氮稀释剂由高压气瓶供给，在反应器前与甲醇混合。当吡啶代替甲醇引入反应器时，氮仍然以能保持基体材料处于流化状态的流量供给反应器。氮气流量用一 Veriflow 控制器控制，用一转子流量计测量。

反应器中的压力用一装在反应器出口的 Grove 压力调节器控制。反应器出口以后压力降至约 5 磅/吋<sup>2</sup>（表压），以避免在取样管中

冷凝。有水蒸汽夹套的管线由反应器通向色谱仪，然后通到用以测量气体流量的涡轮流量计。管件和其它可能冷却的部位进行电加热或保温，以免水或重质产品在取样管线中冷凝。该气体然后进入冷凝器，通过一湿式流量计再放空排入通风橱。

再生过程用一套低功率 A S C O 电磁开关阀控制，而电磁阀又受 1 IBM 程控器 ( P C ) 驱动的 ISAAC 数据测量和控制系统控制。

在基本不变的温度、压力和甲醇与氮的进料流速条件下，进行了有两个实验的短系列实验。实验开始大约两分钟时，停止向反应器供应甲醇，用吡啶代替甲醇，经过一短暂时间后，再向反应器供甲醇（不加吡啶）。

第二个有两个实验的短系列实验基本重复第一个系列实验，只是用了道化学公司以商品名 Dowtherm A 出售的主要含二苯醚的材料来代替吡啶。

在第一系列实验的每个实验中，体系的操作，通常使甲醇生成二甲醚以外产品的长期转化率达 7 - 8 % ( 未经吡啶替代 ) 。而在吡啶接触后恢复甲醇进料时，甲醇的转化率立即下降到 3 % 以下。但，随实验的继续，甲醇转化率逐渐恢复到差不多原来的水平。在第二系列实验中，用二苯醚处理可使甲醇转化率由大约 5 . 6 % 下降到大约 4 . 8 % 。

如果不把本发明局限于任何操作理论和机理，可以假定吡啶被吸附在基体材料的表面。在实验过程中，吡啶逐渐脱附，使基体材料的活泼酸性位再度暴露。二苯醚的大分子也可在基体材料表面吸附和解吸。在降低基体材料的占优势的非选择性催化活性方面，吡啶比二苯醚更有效，因为它呈碱性，能对基体材料的酸性位进行化学中和。

当含有这种基体材料的固体粒子中有小孔 C M S C 时，使用这些调整剂特别有利。调整剂的分子有一定大小，例如，其动力学直径可使调整剂基本上不进入 C M S C 的孔道。因此，调整剂能有效降低基体材料的占优势的非选择性催化活性，而对 C M S C 无显著影响。整体上，固体粒子对加速原料如甲醇所希望的化学转化具有更好的选择性。

由于基质材料往往在原料接触的初期活性最高，因此希望在进行这种接触之前，让固体粒子与有效量的调整剂接触。当调整的固体粒子与原料接触时，固体粒子常常逐渐失活。这种逐渐失活可以继续调节基体材料的非选择性催化活性，虽然调整剂可能逐渐离去，例如从固体粒子上脱附。在一实施例中，调整剂加进原料/固体粒子一个或多个接触区，最好在接触过程中以基本连续地方式加入，以使结合于（例如吸附于）固体上的调整剂保持在某一水平，最好是处于基本稳定状态的水平。当然，固体颗粒与调整剂的接触可在原料接触之前进行，而且还可将调整剂加入到原料/固体粒子接触区。具体使用的调整剂及其用量，以及使用调整剂的最佳方法，将根据遇到的具体用途来选择。

### 实施例 5

本实施例阐述改进含 C M S C 和基体材料总体催化性能的一种附加方法。

制备第一种由 50%（重量）的 S A P O - 3 4 结晶和 50%（重量）的水形成的浆液，并进行连续搅拌。

在另一容器中，制备高岭土和氧化铝的水相浆液。向这第二种浆液中通入氨气进行鼓泡直至氧化铝和高岭土中基本上所有的酸性位都

被中和。将第一种浆液加进第二种浆液以形成混合浆液，并将其搅拌 10 分钟。然后将混合浆液进行研磨以得到基本均匀的粒子分布。

然后将经研磨的泥浆进行喷雾干燥，以制备具有平均粒度为  $70\ \mu\text{m}$  左右的粒子。将经喷雾干燥后的粒子在  $600^\circ\text{C}$ ，氮气气氛中煅烧 2 小时。

选择第一种和第二种浆液的组成，使得最终粒子含有 60%（重量）的 SAPO-34、23%（重量）的高岭土和 17%（重量）的氧化铝。

在前面阐述的设备中，对固体粒子的甲醇转化能力进行了测试。这些固体粒子对轻质烯烃的总选择性，比含有未经氨接触基体材料的类似固体粒子有所改善。

这一改善固体粒子性能的方法是有利的，因为可使用任何合适的碱性物质。换句话说，由于在碱性物质/基体材料接触过程中不存在 CMS C，因此无需选择不影响催化剂孔道的材料。当然，所选的碱性物质应当对基体材料、最终固体粒子或希望的原料转化不产生有害影响。而且，应小心谨慎，防止基体材料中的酸性位在其被中和后会再生。在一实施例中，用中和基体材料酸性位的方法制得的固体粒子，在原料/固体粒子接触之前和/或接触过程中与一种或多种调整剂进行有利地接触。

### 实施例 6

本实施例阐述进一步的附加方法，用以改善含 CMS C 和基体材料的总体催化性能。

除不用氨接触外，其它按实施例 5 的方法制得的固体粒子被用来，在能有效裂解部分十二烷并在固体粒子上生成碳沉积物的条件下，与

十二烷接触。此接触过程一直延续到固体粒子含大约 2% (重量) 的碳沉积物。

在前面描述的设备中测量这些含有碳沉积物的固体粒子对甲醇的转化能力。这些固体粒子对轻质烯烃的总选择性比不含碳沉积物的类似固体粒子有一定改善。

### 实施例 7

建造了一工业规模的流化床反应体系，每天由甲醇生产 5000 桶混合的乙烯和丙烯。该体系包括三个并联的反应器容器。每个反应器容器装有许多旋风分离器，以便将气体由容纳催化剂的反应器容器中除去。该体系还包括一个普通的产品处理/分离系统，以回收产品并将其净化到希望的程度。

向每个反应器容器供料的系统，有一个单独的水蒸汽入口。水蒸汽基本上连续地加到每个容器中。每个容器还有装有阀门的甲醇和空气入口各一个。控制甲醇和空气入口阀，使每一时刻进入每个反应器容器的只有甲醇和空气中的一种。

每个反应器容器按如下反应/再生循环进行操作。将组成与实施例 5 中制备的固体粒子类似的固体粒子装入反应器容器中，并加热至 500°C。将吡啶与水蒸汽混合并通入容器中，持续时间要足以中和固体粒子基体材料中的大部分酸性位。将被蒸发和预热的甲醇通入容器（与吡啶和水蒸汽稀释剂一起）以制备轻质烯烃，烯烃通过旋风分离器由容器离去。在整个循环中，催化剂保持在约 500°C 的温度和大约 80 磅/吋<sup>2</sup>（表压）的压力下。过一段时间后，停止甲醇和吡啶进料，并用水蒸汽吹洗含甲醇的容器。吹洗后，向反应器容器中通空气流以再生催化剂。催化剂得到所希望的再生后，停止进空气，并

用水蒸汽吹洗含空气的容器。在这一时刻循环又开始了。循环操作的时间顺序应使任何时刻都有至少 2 个反应器容器操作在反应状态。

该循环操作在由甲醇生产乙烯和丙烯特别是生产乙烯时很有效。

虽然结合具体实施例和方案对本发明作了阐述，但应理解到，该发明并不限于这些范围，它可在下述权利要求范围内以多种方式实施。