



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101765574 A

(43) 申请公布日 2010. 06. 30

(21) 申请号 200880017028. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 05. 27

C07C 2/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/931, 891 2007. 05. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/064922 2008. 05. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02008/148113 EN 2008. 12. 04

(71) 申请人 GRT 公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 迈克尔·J·韦斯

(74) 专利代理机构 北京科龙寰宇知识产权代理

有限责任公司 11139

代理人 孙皓晨 费碧华

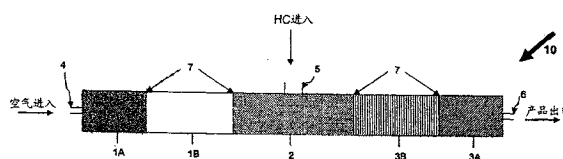
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

使卤化氢可逆性俘获与释放相结合的区域反应器

## (57) 摘要

提供使烃原料转化成较高级烃类的改进方法和区域反应器。该反应器中的第一区含有能够释放卤化氢 (HX) 的材料和碳-碳偶联催化剂; 第二区最初是空的或含有卤化和 / 或卤氧化催化剂; 而第三区含有碳-碳偶联催化剂和能够俘获 HX 的材料。将空气和氧引入第一区, 将原料引入第二区, 并且在第三区产生产物。在反应过程中所生产的 HX 在区 1 和区 3 进行可逆的俘获和释放。



1. 一种用于将烃原料转化成一种或多种产物的反应器,它包括:

该反应器中有限定多个区的一个或多个空心的容器,其中,第一区含有能够释放卤化氢的材料和偶联催化剂;第二区与该第一区相连,而第三区与该第二区相连并且含有碳-碳偶联催化剂以及一种能够俘获卤化氢的材料。

2. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该反应器包括一个单一的容器,并且第一区位于该容器的第一端,第二区位于该容器的中间,而第三区位于该容器的第二端,其中,气体可以从第一区流到第二区再从第二区流到第三区。

3. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,第一区位于第一容器中,第二区位于第二容器中,而第三区位于第三容器中,其中,气体可以从第一区流到第二区,再从第二区流到第三区。

4. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,能够释放卤化氢的材料位于第一区的第一亚区中;第一区中的碳-碳偶联催化剂位于第一区的第二亚区中;第三区中的偶联催化剂位于第三区的第一亚区中;而能够释放卤化氢的材料位于第三区的第二亚区中。

5. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该能够释放卤化氢的材料包括部分卤化的烯烃类。

6. 如权利要求 5 所述的反应器,其中,这些部分卤化的烯烃每个分子具有 10-100 个碳原子。

7. 如权利要求 5 所述的反应器,其中,这些部分卤化的烯烃每个分子具有 15-80 个碳原子。

8. 如权利要求 5 所述的反应器,其中,这些部分卤化的烯烃每个分子具有 20-50 个碳原子。

9. 如权利要求 5 所述的反应器,其中,这些部分卤化的烯烃包括部分卤化的 1-十二烯、1,12-十二碳二烯、和 / 或 1-二十烷。

10. 如权利要求 5 所述的反应器,其中,所述能够后释放卤化氢的材料包括部分卤化的有机聚合物类。

11. 如权利要求 10 所述的反应器,其中,这些有机聚合物选自部分卤化的聚乙炔、经部分脱氢的和部分卤化的聚乙烯、经部分脱氢的和部分卤化的聚丙烯、以及它们的混合物。

12. 如权利要求 10 所述的反应器,其中,所述部分卤化的有机聚合物包括部分卤化的聚丁二烯。

13. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该能够俘获卤化氢的材料包括每个分子具有 10-100 个碳原子的烯烃类。

14. 如权利要求 13 所述的反应器,其中,这些烯烃每个分子具有 15-80 个碳原子。

15. 如权利要求 13 所述的反应器,其中,这些烯烃每个分子具有 20-50 个碳原子。

16. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该能够俘获卤化氢的材料包括不饱和有机聚合物类。

17. 如权利要求 16 所述的反应器,其中,这些不饱和有机聚合物选自聚乙炔、经部分脱氢的聚乙烯、经部分脱氢的聚丙烯、以及它们的混合物。

18. 如权利要求 16 所述的反应器,其中,所述不饱和有机聚合物包括聚丁二烯。

19. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该第二区含有卤化和 / 或卤氧化催化剂。

20. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该卤化和 / 或卤氧化催化剂包括氧化铜。
21. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该卤化和 / 或卤氧化催化剂包括卤化铜。
22. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该卤化铜包括溴化铜或氯化铜。
23. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该偶联催化剂包括微孔材料。
24. 如权利要求 23 所述的反应器,其中,该微孔材料包括加载型或非加载型沸石类。
25. 如权利要求 24 所述的反应器,其中,所述沸石包括掺杂型沸石类。
26. 如权利要求 24 所述的反应器,其中,所述沸石包括 ZSM-5 型沸石类。
27. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,所有三个区都位于单一的空心容器内部,并且相邻的区通过其中具有至少一个开口的分隔件而分离。
28. 如权利要求 1 所述的反应器,其中,该分隔件包括筛网。
29. 一种用于将烃原料转化成较高级烃类的反应器,它包括:  
具有第一区、第二区、和第三区的空心容器,其中,第一区含有部分卤化的烯烃和 / 或部分卤化的不饱和的有机聚合物以及 ZSM-5 沸石;第二区与第一区相连,并且含有金属氧化物;而第三区与第二区相连,并且含有微孔偶联催化剂和中-长链烯烃和 / 或不饱和有机聚合物。
30. 如权利要求 29 所述的反应器,其中,所述金属氧化物包括氧化铜。
31. 如权利要求 29 所述的反应器,其中,该微孔偶联催化剂包括 ZSM-5 沸石。
32. 如权利要求 29 所述的反应器,其中,所述部分卤化的烯烃和 / 或部分卤化的不饱和有机聚合物位于第一区的第一亚区中;所述 ZSM-5 沸石位于第一区的第二亚区中;所述微孔偶联催化剂位于第三区的第一亚区中;并且所述中-长链烯烃和 / 或不饱和有机聚合物位于第三区的第二亚区中。
33. 将烃原料转化成较高级烃类的方法,它包括:  
加热在空气或氧中能够释放 HX 的材料形成卤化氢的第一气流;  
使烃原料与该 HX 的第一气流在空气或氧中反应形成烷基卤化物;  
使这些烷基卤化物在第二碳-碳偶联催化剂的存在下反应形成较高级烃类以及 HX 的第二气流;并且  
使 HX 的第二气流与能够俘获 HX 的材料反应来俘获该 HX 的第二气流。
34. 如权利要求 33 所述的方法,进一步包括使该第一偶联催化剂和该第二偶联催化剂除焦。
35. 如权利要求 33 所述的方法,其中,该能够释放 HX 的材料包括部分卤化的烯烃类。
36. 如权利要求 33 所述的方法,其中,所述烯烃每分子具有 10-100 个碳原子。
37. 如权利要求 33 所述的方法,其中,该能够释放 HX 的材料包括部分卤化的有机聚合物。
38. 如权利要求 33 所述的方法,其中,所述部分卤化的有机聚合物选自部分卤化的聚乙炔、聚丁二烯、经部分脱氢和部分卤化的聚乙烯、经部分脱氢和部分卤化的聚丙烯以及它们的混合物。
39. 如权利要求 33 所述的方法,其中,该能够俘获 HX 的材料包括每分子具有 10-100 个碳原子的烯烃。
40. 如权利要求 33 所述的方法,其中,该能够俘获 HX 的材料包括不饱和有机聚合物。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中,所述有机聚合物选自聚乙炔、聚丁二烯、经部分脱氢的聚乙烯、经部分脱氢的聚丙烯、以及它们的混合物。

42. 将烃原料转化成较高级烃类的方法,它包括:

- (a) 在空气或氧中加热能够释放 HX 的材料形成卤化氢以及一种能够俘获 HX 的材料;
- (b) 使烃原料与步骤 (a) 中形成的 HX 在空气或氧中反应形成烷基卤化物;
- (c) 使所述烷基卤化物在偶联催化剂的存在下反应形成较高级烃类以及附加的 HX ;并

且

(d) 用能够俘获 HX 的材料反应性地俘获步骤 (c) 中形成的 HX 而形成能够释放 HX 的材料。

43. 如权利要求 42 所述的方法,进一步包括该偶联催化剂的结焦和除焦步骤。

## 使卤化氢可逆性俘获与释放相结合的区域反应器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将烃原料转化成较高级烃的一种方法和装置。

### 背景技术

[0002] 美国专利号 6, 525, 230 披露了将烷类转化成醇类和 / 或醚类的一种方法, 以及由一个空心的、非隔离而内部限定了第一区、第二区和第三区的区域反应器。在其第一实施方案中, 空气或氧与金属溴化物在第一区中反应以提供溴; 溴与一种或多种烷在第二区中反应以形成烷基溴化物; 并且这些烷基溴化物与金属氧化物在第三区反应以形成相应的产物。来自第三区的金属溴化物通过容器输送到第一区, 而来自第一区的金属氧化物再循环至第三区。其第二实施方案与该第一实施方案的区别在于金属氧化物通过容器从第一区输送到第三区, 而金属溴化物从第三区再循环至第一区。其第三实施方案中, 经过容器的气流被逆转以将金属氧化物转化回金属溴化物并且将金属溴化物转化回金属氧化物。

### 发明内容

[0003] 本发明提供了将烃原料转化成一种或多种较高级烃类的改进的区域反应器和一种生产方法。在一个实施方案中, 一个改进的区域反应器包括具有第一区、第二区、以及第三区的容器, 其中该第一区含有能够释放卤化氢 (HX) 的材料和碳-碳偶联催化剂; 该第二区最初是空的 (但不是大气环境) 或含有卤化和 / 或卤氧化催化剂; 而该第三区含有碳-碳偶联催化剂和能够俘获 HX 的材料。气体可以分别流过第一区、第二区、和第三区。优选地, 在第一区、第二区和第三区各自配置一个气体进口和 / 或出口, 包括在第二区中用于引入气态烃原料的一个进口。

[0004] 在本发明的另一个方面, 一种将烃原料转化成较高级烃的改进方法包括, 在空气或氧存在下, 通过加热能够释放 HX 的材料以形成 HX; 根据需要, 可将碳-碳偶联催化剂除焦; 使烃原料与 HX 在空气或氧的存在下反应以形成烷基卤化物; 使这些烷基卤化物在碳-碳偶联催化剂的存在下反应以形成较高级烃和 HX (以及并不希望生成的焦炭); 并且通过使 HX 与能够俘获 HX 的材料反应以俘获 HX。优选将该方法重复多次, 其中 HX 可交替释放和俘获, 而偶联催化剂的结焦和除焦也交替进行。在一个实施方案中, HX 是通过将部分卤化的烯烃或聚烯烃脱卤化氢而释放, 并且通过使烯烃或聚烯烃加卤化氢而将其俘获。

### 附图说明

[0005] 当结合附图理解时, 本发明以上这些方面和其他方面及其特征将变得更加清晰, 其中:

[0006] 图 1 是根据本发明的一个实施方案的区域反应器的示意图。

[0007] 图 2 是根据本发明的另一个实施方案的改进区域反应器的第二区示意图。

## 具体实施方式

[0008] 本发明提供将烃原料转化成一种或多种有用的产物,即“较高级的烃”的方法和改进的区域反应器。总体上,该方法包括通过在空气或氧中加热能够释放 HX 的材料,以形成卤化氢的第一气流或第一分量;通过使烃原料与该 HX 的第一气流在空气或氧中反应以形成烷基卤化物;通过使这些烷基卤化物在第二碳-碳偶联催化剂的存在下反应以形成较高级的烃和卤化物的第二气流或第二分量;并且通过使 HX 的第二气流与能够俘获 HX 的材料反应以俘获该 HX 的第二气流。

[0009] 在图 1A 和 1B 中示意性地描述了改进的区域反应器的一个实施方案的操作模式和总体特征。以总体上空心的容器的形式存在的区域反应器 10,包括第一区 1,该第一区 1 进一步细分成两个亚区 1A 和 1B;第二区 2;以及第三区 3,该第三区 3 进一步细分成亚区 3A 和亚区 3B。

[0010] 如以下所描述的,最初,区 1A 含有能够释放 HX 的材料。区 1B 含有碳-碳偶联催化剂,该催化剂催化碳-碳键形成以及较高级烃的生成。虽然并不受理论束缚,但是相信碳-碳键形成是经由烷基卤化物分子的分子间的、以及可能甚至是分子内的复分解反应而进行。如以下所描述的,在图中,在区 1B 中的催化剂已被焦炭覆盖和/或浸渍。但当反应器为它的初始运转进行装填时,并不存在焦炭。区 2 或者是空的或者含有一种卤化和/或卤氧化催化剂或催化反应剂。区 3B 也含有碳-碳偶联催化剂,而区 3A 含有能够俘获 HX 的材料。

[0011] 在反应器的左端的第一开口或进口 4 使空气或氧进入容器。反应器中间的第二开口或进口 5 可以使气态的烃原料加入,而在容器的右端的第三开口或进口 6 使产品可以排出。此外,各个区和亚区在允许气流进入相邻的区的边界 7 处相遇。在一个实施方案中,容器内部无隔断,并且相连的区和亚区彼此没有物理分隔。在一个实施方案中,相连的区和亚区是通过筛网,或通过壁或其他分隔件而分离,该分隔件具有置于其中的至少一个敞口从而允许气体从一个区或亚区流到下一个区或亚区。各种加热器和/或冷却器(没有示出)直接地或间接地热偶连于容器,从而使得每个区和亚区的温度控制变得容易。

[0012] 如图 1A 所示,最初,反应器从左到右运行,空气或氧通过气体进口 4 进入区 1A,使得其中所含的原料释放气态的 HX。加热的空气或氧以及来自区 1A 的 HX 进入区 1B 并且与碳-碳偶联催化剂接触。空气或氧与先前积存在催化剂之中或之上的任何焦炭反应并且将它转化成  $\text{CO}_2$ 。在过量的空气或氧的存在下,所形成的任何 CO 也将转化为  $\text{CO}_2$ 。

[0013] 在区 2 中,气态的烃原料经过第二气体进口 5 进入容器,并且使其在空气或氧以及优选的一种卤化和/或卤氧化催化剂或催化反应剂的存在下与 HX 反应。这导致了一种或多种烷基卤化物(RX)和蒸气的形成,这些卤化物和蒸气连同存在的任何 HX 一起被带到了区 3B。那里,这些烷基卤化物在碳-碳偶联催化剂的存在下反应而转化成较高级烃和 HX。该反应还可能(实际一般都会)导致焦炭的形成,其中焦炭颗粒作为涂层沉积在碳-碳偶联催化剂上和/或沉积在催化剂的间隙中。所形成的 HX 然后与能够俘获它的材料在区 3A 中反应。气态烃产物、 $\text{CO}_2$ 、残留的空气(或它的贫氧成分)、以及可能的其他种类通过第三口 6 带出反应器容器,并且可以收集、分离并且纯化、进一步反应、和/或以一些其他的方式进行处理。

[0014] 图 1B 表示准备用于从右到左的逆向运行的区域反应器。反应器 10 仍然含有区

1-3 和亚区 1A、1B、3B 和 3A,但现在,当在空气或氧中加热时,区 3A 中的材料是能够释放 HX 的(即当反应器正向运行时它们已经被氢卤化)。相似地,区 3B 中的催化剂现在是被焦炭包覆和/或浸渍的,而区 1B 中的催化剂具有少许焦炭或无焦炭(理想状态)。区 1A 中的材料是准备与 HX 反应的,并且由此俘获而储存 HX。空气或氧通过区 3A 中的第三入口 6 进入,并且使其中所含的材料释放 HX,其中 HX 连同空气或氧一起流入区 3B。空气或氧气氧化已经沉积在碳-碳偶联催化剂上的焦炭。使 HX 和空气或氧顺流到达区 2,在那里,它们与烃原料反应以形成烷基卤化物和蒸气,烷基卤化物和蒸气进入区 1B。这些烷基卤化物在碳-碳偶联催化剂的存在下在区 1B 中反应,并且形成烃产物、HX、以及焦炭,焦炭沉积在催化剂之上和/或之中。HX、CO<sub>2</sub>、空气或它们的成分、蒸气、以及可能的其他气体然后进入区 1A,并且 HX 与其中所含的材料反应并且被它俘获。产品和残留的气体通过第一口 4 离开。反应器按正向再次准备运行。通过正向和逆向之间循环,反应器可以连续地运行。

[0015] 在另一个实施方案中,气态反应物流一直保持在相同的方向,并且反应区是稳定的。然而,固体是连续再生的。由于耗尽了在区 1A 中所含的卤化物,固体从那个区以恒定的速率排出,并且输送到区 3A。相似地,完全再生的固体不断地从区 3A 排出并且输送回区 1A。在区 1A 与 3A 之间的固体输送通过重力、气动输送、和其他机械方式(例如传送机)、或这些方法的组合而变得便捷。以相似的方式,在区 1B 中再生的碳-碳偶联催化剂不断地排出并且输送到区 3B,并且将焦化的碳-碳偶联催化剂从区 3B 输送到 1B 用于再生。偶联催化剂的输送通过重力、气动输送、其他机械方式、或这些方法的组合而变得容易。

[0016] 如在这里和权利要求里所用的,关于一种化合物、催化剂或其他材料的单数或复数,并不旨在将该物质限制在具体的分子量数或质量数,也不旨在限制物质的具体的不同类型数,除非另外指出。例如,“较高级的烃”可以包括占优势的一种化合物,或确切存在的一种化合物(例如大量的异辛烷),或者可以是两种或多种不同的化合物(例如,丁烷、苯、丙烯等)。相似地,“烯烃类”是指占大多数的单一烯烃,或者可以是两种或多种不同的烯烃;“沸石类”是指占大多数的一种沸石,或者可以是多种不同的沸石等。

[0017] 很多烃原料都可考虑用于本发明的实践。非限制性实例包括一种或多种轻质烷类和/或烯烃类,例如,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯;天然气;以及烃类的其他混合物。在大多数实施方案中,原料将在性质上基本是脂肪类的。某些炼油厂加工生产的轻质烃流(称作“轻尾气”,典型地是 C1-C3 的烃混合物),它们可以在添加或不添加甲烷的情况下使用。总之,原料是作为一种气体而加入反应器的。

[0018] 区域反应器的产品-一种或多种“较高级烃”-将取决于原料、碳-碳偶联催化剂、以及反应器条件,例如气体流速(它影响反应器停留时间)、温度、和压力。在此所用的术语“较高级烃”是指具有较高碳数目(每个分子中有较多碳原子数)的烃,和/或与烃原料的一种或多种成分相比有较高键级的烃。例如,如果原料是纯甲烷(碳数目 1,键级 1),最终生产的较高级烃可能是乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、更高级的烷类和烯烃类、还可能是炔类、和/或芳香族化合物。如果原料是纯乙烷(碳数 1;键级 1),所得的较高级烃可能是丙烷(碳数 3;键级 1)、乙烯(碳数 2,键级 2)等。如果原料是天然气-典型的轻质烃类,其中有占优势的甲烷、与少量的乙烷、丙烷和丁烷,以及甚至少量的更长的烃,例如戊烷、己烷等的混合物,生成的较高级烃可能包括一种或多种 C2 或更高的烷类,例如乙烷、丙烷、丁烷、C5+ 烃类、以及其他轻质挥发油;烯烃类,例如乙烯、丙烯、丁烯等;和/或芳香族烃类。

[0019] 某些类型的较高级烃类是特别期望的,包括“汽油范围”的烃类,例如 C4-C12 的烷类、更优选 C5-C10 的烷类,有或没有烯属的和 / 或芳香族的成分。具有高芳香族含量而苯含量较低的 C5+ 烷类作为汽油或汽油掺合剂是特别可取的。其他所希望的产物包括芳香族化合物 - 苯、甲苯、二甲苯 (尤其是对二甲苯)、均三甲苯等 - 以及尤其是苯含量低的芳香族化合物。在一个实施方案中,产物主要包括苯、或富苯的芳香族化合物。在另一个实施方案中,产物主要包括甲苯、或富甲苯的芳香族化合物。在一个实施方案中,产物的芳香族含量通过将非芳香的成分再循环至固体反应器而富集。在饱和的脂肪族化合物的情况下,这要求再溴化作用,接着在一种偶联催化剂的存在下进行碳 - 碳偶联,而在此处所描述的偶联催化剂的存在下烯属化合物可以直接偶联。

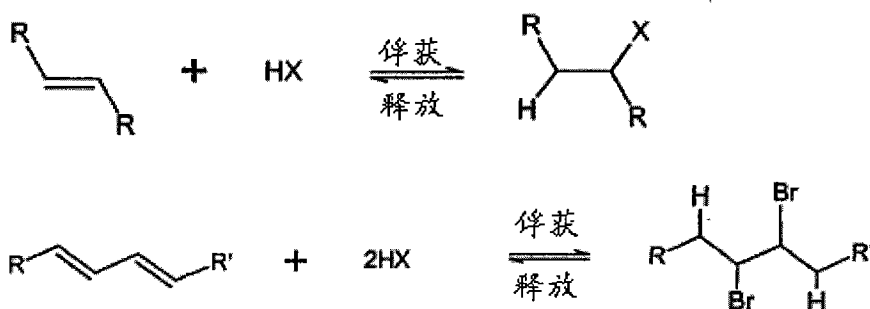
[0020] 有代表性的卤化氢 (HX) 包括溴化氢 (HBr) 和氯化氢 (HCl)。还考虑到可以使用氟化氢 (HF) 和碘化氢 (HI),但不一定有等效的结果。与使用氟相关联的一些问题可以通过使用 HF 的稀释流 (例如用氦气、氮气或其他稀释剂携带 HF 气体) 而可能得到解决。然而,可以预期,由于氟 - 碳键的强度大,烷基氟化物将需要更强的反应条件实现偶联并形成较高级烃。相似地,与 HI 相关联的问题 (例如某些碘反应的吸热性质) 可以通过在较高级温度和 / 或压力下进行卤化和 / 或偶联反应而可能得到解决。优选使用 HBr 或 HCl, HBr 是最优选的。

[0021] 许多材料能够可逆地俘获和释放 HX,并且特别是 HCl 和 HBr。作为第一实例,这类材料包括中长链的烯烃类,即每个分子具有 10-100、优选 15-80、更优选 20-50 个碳原子的烯烃类。总体上,这类烯烃每个分子将具有一个以上的碳 - 碳双键。非限制性的特定的实例包括 1-十二烯、1,12-十二碳二烯、以及 1-二十烷。不饱和烯烃经过与 HX 的加成反应以形成部分卤化的烯烃或烷烃,并且由此“反应性地俘获”HX。当加热该材料时,它们会释放 HX 并且复原至烯烃。

[0022] 作为第二实例,不饱和的有机聚合物可以俘获 HX 以形成部分卤化的有机聚合物,这些有机聚合物然后可以释放 HX。非限制性实例包括聚乙炔、经部分脱氢的聚乙烯、经部分脱氢的聚丙烯、以及它们的混合物。聚乙烯和聚丙烯可以根据本领域的普通技术人员所熟知的方法,例如通过卤化反应接着再脱卤化氢而脱氢。聚丁二烯是可以用于俘获并且然后释放 HX 的不饱和有机聚合物的另一个实例。

[0023] 烯烃和不饱和有机聚合物通过与 HX 反应来俘获 HX 以形成部分卤化的化合物。在空气或氧存在下,通过加热这些材料该反应可以逆向进行。以下反应式是该基本方案的非限制性实例:

[0024]



[0025] 在一个实施方案中,不饱和材料携载于载体上,例如硅石、钛,或耐热的、无机的、



总体上惰性的类似材料。作为一个实例,将硅石球粒与聚乙烯混合,将混合物加热到聚乙烯的玻璃化转变温度,这样聚乙烯便包覆在硅石粒料上,然后将卤素加到这些球粒中并且使该组合物暴露于紫外光下,由此该聚合物发生卤化反应。

[0026] 在区 2 中,烷基卤化物是通过使烃原料与 HX 和 O<sub>2</sub> 反应(卤氧化反应),和/或通过使烷基卤化物与 X<sub>2</sub> 反应(卤化反应)而形成的。UV 光和/或热可以推进该反应。在一个优选的实施方案中,该反应是在一种卤化和/或卤氧化催化剂或催化反应剂的存在下发生的。非限制性实例包括金属氧化物类,例如氧化铜(CuO),和金属卤化物类,例如 CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub> 等。可以使用多种催化剂的混合物。催化的材料可以是加载的或不加载的。

[0027] 在图 1 中,催化剂遍布整个区 2。在图 2 所示的另一个实施方案中,卤化和/或卤氧化催化剂是限制在区 2 的下游和上游区域 8 的,留下一个空的中心区域 9。

[0028] 在区 1B 和区 3B 中,碳-碳偶联催化剂用于使烷基卤化物转化成较高级烃类变得容易。在此所用的术语“碳-碳偶联催化剂”是指能够催化碳-碳键形成的一种材料,可包括“真正的”催化剂,据推测这种催化剂是在机械学的水平上参与到反应中的,其在过程中不被消耗;也包括“催化反应剂”,所述催化反应剂在反应过程中会被化学转化,但它们可以经由再生反应回复到它们的原始形式。例如,在碳-碳偶联反应过程中,其催化反应剂中的氧原子便由卤原子代替了,但在随后的再生步骤中它又被再生(即卤素再被氧取代),例如通过将空气或氧经过该已发生转化的催化反应剂材料而使其再生。碳-碳偶联催化剂还可以称作“低聚反应”催化剂,或简称为“偶联催化剂”。

[0029] 偶联催化剂的非限制性实例包括非结晶的铝硅酸盐类(无定形的固体酸)、钨/氧化锆超酸、硫酸化的锆、磷酸铝类例如 SAPO-34 以及其骨架取代的类似物(例如用 Ni 或 Mn 取代)、沸石,例如 ZSM-5 和其离子交换的类似物,以及骨架取代的 ZSM-5(用 Ti、Fe、Ti+Fe、B 或 Ga 取代),以及其他微孔矿石。催化剂可以是天然的或合成的、掺杂的或未掺杂的、负载的或非负载的。

[0030] 用于生产室温液态烃类的优选催化剂包括其所含 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比例小于 300 : 1、优选小于 100 : 1、最优选为 30 : 1 或更小的离子交换的 ZSM-5。优选的交换离子的非限制性实例包括 Ag、Ba、Bi、Ca、Fe、Li、Mg、Sr、K、Na、Rb、Mn、Co、Ni、Cu、Ru、Pb、Pd、Pt 和 Ce 的离子。这些离子可以作为纯盐或作为盐的混合物而交换。掺杂的沸石的制备以及它们作为碳-碳偶联催化剂的用途,在专利公开号 2005/0171393 A1 中的 4-5 页描述过,该专利通过引用它的全文结合于本文中。

[0031] 沸石可从各种来源获取,包括 Zeolyst International (Valley Forge, PA)。具体实例包括掺杂的 ZSM-5 和掺杂的丝光沸石(其中,例如钙和/或镁是掺杂剂)。在本发明的一个实施方案中,使用其 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之比为 30 的 Mn 交换的 ZSM-5 作为偶联催化剂。在一定工艺条件下,用它可以生产选择性预先设定的液体烃产物。

[0032] 产品分布可以通过改变沸石或其他催化剂的特性向有利于形成更多的芳香族含量、或较少的芳香族含量、汽油等级材料方面变换。可预期孔径大小和酸度对反应很重要。酸度可以用于控制产品的链长度和官能度,而孔径大小可以控制链长度和官能度。具有特定孔径的沸石可以选择性地生产苯、甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、混合的二甲苯、乙苯、苯乙烯、直链的烷基苯、和/或其他芳香族产物。也可以预期孔径大小会影响非芳香族产物的形成。

[0033] 在本发明的不同的方面,空气和氧是用于完成所希望的结果,例如,除焦、卤氧化、HX 释放、催化反应剂再生等。本文中的术语“空气或氧”,可理解为包括大量基于氧的或含氧的气流的任何一种。非限制性实例包括普通的空气、纯的氧气(O<sub>2</sub>)、含有较小量的其他气态成分的氧气、在载气(例如氦)中稀释的氧气流、富氧的空气等。

[0034] 为了使 HX 俘获或释放、催化剂除焦、卤化和 / 或卤氧化、以及形成产物的不同步骤变得容易,反应器中的不同的区是在合适的压力和温度下运行的,同时考虑了原料、催化剂、气体流速、以及所希望的产物。在一个实施方案中,反应器是在(或稍微大于)大气压力下运行的。将区 1A 或 3A 加热到从 0 到 500°C、优选 100 到 400°C、更优选 200 到 300°C 的温度从而使 HX 释放变得容易。将区 3A 或区 1A 加热到稍微较低的温度,例如 0 到 400°C、优选 100 到 300°C、更优选 150 到 250°C,从而使 HX 俘获变得容易。偶联催化剂的除焦是通过将区 1B 或 3B 加热到较高级温度,例如约 500°C 而变得容易。烃原料的卤化和 / 或卤氧化发生在区 2,将该区加热到 150 到 600°C、优选 400 到 600°C、更优选 450 到 515°C 的温度。产物形成(碳-碳偶联)是通过将区 3B 或 1B 加热到 150 到 600°C、优选 275 到 425°C 的温度而变得容易。有很多可替代的实施方案来实施本发明。例如,代替限定三个区的单一容器,区域反应器可以包括三个分离的容器,各自限定一个分离的区,1、2、或 3。作为另一个实例,某些反应器的设计提供了改进热传递的可能性。因此,反应器可以配置为一系列的小管(内径小于 6 英寸,优从 2 到 4 英寸)。作为一个第三实例,代替串联构型,这些管可以并联安排,并且附在一个较大的容器内,合适的热传递流体在其中循环。此外,可以有空气或另一种惰性气体定向越过这些管束表面,从而使冷却和 / 或加热变得容易。

[0035] 在一些应用中,其中从区 2 排除的物料必须在进入产品形成(复分解)区(区 1B 或 3B)之前进行冷却,则可以使用预冷器。在一个实施方案中,预冷器包括空气冷却的管束或附在一个壳内的多个管子,该壳内有合适的热传递流体在这些管周围循环。使用预冷器可以减少复分解区中所需的反应器容量。在复分解过程中除热的要求可以很强地影响反应器的设计。

[0036] 另一个替代方案是在反应器自身内部使用惰性的热载体。例如,可以加入过量的烷原料以分散热,由此使反应器形成填充床构型而不是管-壳布局。使用内部的热载体可以使反应器绝热地运行。也可以使用容易从反应产物流中分离出来的惰性流作为此构型中的热载体。绝热填充床方案预期可以显著地降低反应器成本。

[0037] 在本发明的另一个实施方案中,区域反应器与用 ZSM-5 沸石或能使汽油范围的烃类生成变得容易的其他材料填充的后反应器床联合使用的。例如,区域反应器可以用于形成轻质烯烃,这些烯烃然后进料到沸石床,从而使轻质烯烃偶联成汽油范围内的烃类变得容易。

[0038] 很多构建材料可以用于增加区域反应器的寿命。非限制性实例包括哈司特镍基合金、富铝和富铬的金属合金,钛、锆、钼和镍金属以及它们的合金,包覆的硅石、氧化铝、以及氧化锆的金属,以及传导热的陶瓷材料例如碳化硅。反应器容器还可以由绝缘的、抗腐蚀的材料构成,例如铝、硅石、和锆,或各自有抗腐蚀的内衬。但不一定用耐温的材料,例如聚四氟乙烯。在一些条件下,容器可以等温地运行,其中由热转移流体提供加热和 / 或冷却,而这些热转移流体,由以上列出的不同类型的热传导材料制成的管路来输送。此外,反应器也可以绝热地运行。

[0039] 实施例

[0040] 以下是本发明的非限制性实施例。

[0041] 能够释放并俘获 HBr 的材料的制备

[0042] 试剂 A 和 B

[0043] 高表面积 ( $> 300\text{m}^2/\text{g}$ ) 硅石粒料, 通过混合粒料和聚乙烯并将其加热到高于聚乙烯的玻璃化转变温度的温度而使聚乙烯包覆粒料。将溴加入粒料并且将组合物暴露与 UV 光下, 导致聚合物的溴化作用。将材料的一半进行分离并且加热到  $225^\circ\text{C}$ , 从而释放 HBr, 由此形成能够俘获 HBr 的材料, 即试剂 A。材料的另一半, 即试剂 B, 用作能够释放 HBr 的材料。

[0044] 试剂 C 和 D

[0045] 一种吸附剂的形成。高表面积 ( $> 300\text{m}^2/\text{g}$ ) 硅石粒料通过混合粒料和聚乙烯, 并且将其加热到高于聚乙烯的玻璃化转变温度的温度而使聚乙烯包覆粒料。将氯加入粒料并且将组合物暴露于 UV 光下, 导致聚合物的氯化作用。将材料的一半进行分离并且加热到  $225^\circ\text{C}$ , 从而释放 HCl。材料的另一半不作处理, 用作含 HCl 的吸附剂。

[0046] 实施例 1

[0047] 如图 1 所示的区域反应器是用以下材料装填的:

[0048] 区 1A : 试剂 B。

[0049] 区 1B : ZSM-5 偶联催化剂。

[0050] 区 2 : 氧化铜催化剂。

[0051] 区 3B : ZSM-5 偶联催化剂。

[0052] 区 3A : 试剂 A。

[0053] 在步骤 1 中, 空气在  $225^\circ\text{C}$  的温度下经过区 1A, 试剂 B 转化成试剂 A, 并且释放 HBr。来自区 1A 的空气和 HBr 在  $500^\circ\text{C}$  的温度下首先进入区 1B (在随后的运行中, 这将再生 (除焦) 偶联催化剂), 并且然后进入区 2, 天然气在这里在  $400^\circ\text{C}$  被溴氧化。区 2 的产物在  $400^\circ\text{C}$  经过区 3B 中的偶联催化剂, 生产较高级烃和 HBr。在区 3A 中, HBr 是在  $150^\circ\text{C}$  的温度下用试剂 A 俘获的 (试剂 A 转化为试剂 B)。

[0054] 在步骤 2 中, 空气在  $225^\circ\text{C}$  的温度下经过区 3A, 试剂 B 转化成试剂 A, 并且释放 HBr。来自区 3A 的空气和 HBr 在  $500^\circ\text{C}$  的温度下进入 3B, 再生 (除焦) 偶联催化剂。在区 2 中, 天然气在  $400^\circ\text{C}$  被溴氧化。区 2 的产物在  $400^\circ\text{C}$  经过区 1B 的偶联催化剂, 生产较高级烃和 HBr。在区 A 中, HBr 是在  $150^\circ\text{C}$  的温度下用试剂 A 俘获的 (试剂 A 转化为试剂 B)。

[0055] 实施例 2

[0056] 实施例 1 的烃产物在  $350$  到  $450^\circ\text{C}$  的温度经过 ZSM-5 催化剂, 从而改变产物的平均分子量。

[0057] 实施例 3

[0058] 按照实施例 1 的程序, 但使用氧化钨和氧化锆的混合物 (WZA) 代替 ZSM-5, 作为碳-碳偶联催化剂。

[0059] 实施例 4

[0060] 实施例 3 的烃产物在  $350$  到  $450^\circ\text{C}$  的温度经过 ZSM-5 催化剂, 从而改变产物的平均分子量。

[0061] 实例 5

[0062] 如图 1 所示的区域反应器是用以下材料装填的：

[0063] 区 1A :试剂 D。

[0064] 区 1B :ZSM-5 偶联催化剂。

[0065] 区 2 :氧化铜催化剂。

[0066] 区 3B :ZSM-5 偶联催化剂。

[0067] 区 3A :试剂 C。

[0068] 在步骤 1 中,空气在 225℃ 的温度下经过区 1A,试剂 D 转化成试剂 C,并且释放 HCl。来自区 A 的空气和 HCl 在 500℃ 的温度下进入区 1B(在随后的运行中,这将再生(除焦)偶联催化剂),并且然后进入区 2,天然气在这里在 400℃ 被氯氧化。区 2 的产物在 400℃ 经过区 3B 中的偶联催化剂,生产较高级烃和 HCl。在区 3A 中,HCl 是在 150℃ 的温度下用试剂 C 俘获的(试剂 C 转化为试剂 D)。

[0069] 在步骤 2 中,空气在 225℃ 的温度下经过区 3A,试剂 D 转化成试剂 C,并且释放 HCl。来自区 3A 的空气和 HCl 在 500℃ 的温度下进入区 3B,再生(除焦)偶联催化剂。在区 2 中,天然气在 400℃ 被溴氧化。区 2 的产物在 400℃ 经过区 1B 中的偶联催化剂,生产较高级烃和 HCl。在区 1A 中,HCl 是在 150℃ 的温度下用试剂 C 俘获的(试剂 C 转化为试剂 D)。

[0070] 实例 6

[0071] 实例 5 的烃产物在 350 到 450℃ 的温度下经过 ZSM-5 催化剂,从而改变产物的平均分子量。

[0072] 实例 7

[0073] 按照实例 5 的程序,但使用氧化钨和氧化锆的混合物(WZA)代替 ZSM-5,作为碳-碳偶联催化剂。

[0074] 实例 8

[0075] 实例 7 的烃产物在 350 到 450℃ 的温度下经过 ZSM-5 催化剂,从而改变产物的平均分子量。

[0076] 本发明已经参考不同的实施方案、图、以及实例进行描述,但并非限制于此。本领域的普通技术人员将理解的是,本发明可以按多种方式进行更改而不脱离本发明,本发明仅由附属的权利要求书以及它的等效物来限定。

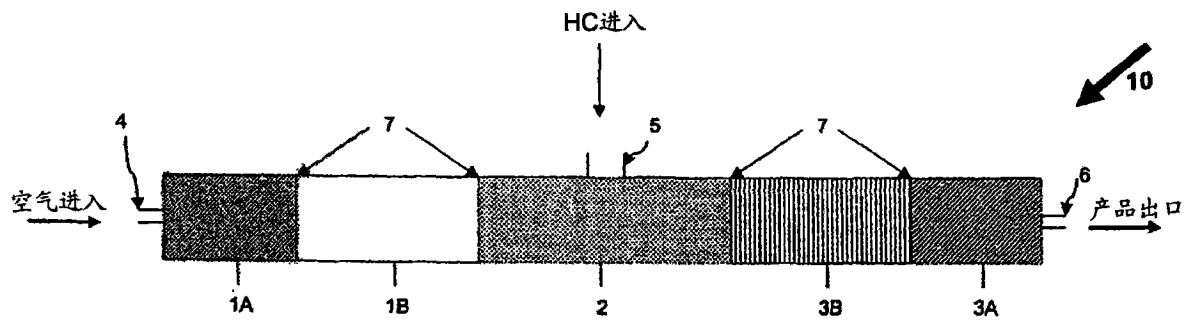


图 1A

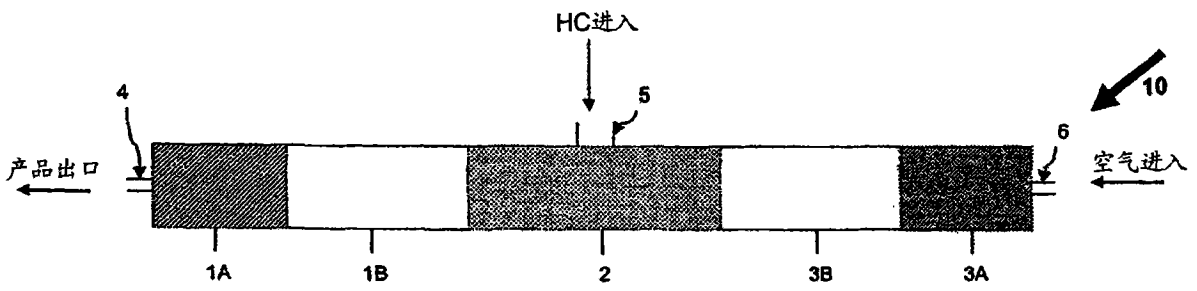


图 1B

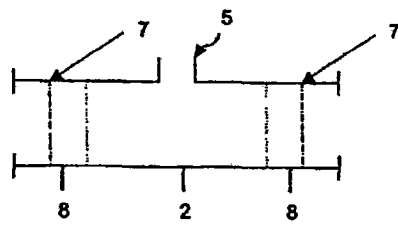


图 2