



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103402632 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201180053053. 4

B01J 29/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 25

B01J 29/46 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 29/48 (2006. 01)

10014193. 6 2010. 11. 02 EP

C07C 1/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/005375 2011. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02012/059191 EN 2012. 05. 10

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 A · K · 马麦多夫

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

B01J 27/16 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

通过使用 ZSM-5 基催化剂生产低碳烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及由含氧化合物原料流生产低级烯烃的方法, 使用包含 M1-M2-P/ZSM-5 的催化剂组合, 其中 M1 是一种或多种碱性组分, M2 是一种或多种选自元素周期表的 6-8 族和 Sn 的氧化还原元素以及 P 是磷, 其中所述碱性组分是在催化剂组合中形成弱路易斯碱和 / 或弱布朗斯特碱的分子实体。除此之外, 本发明涉及由包含烃类的原料流生产低级烯烃的一体化方法。

1. 生产低级烯烃、优选乙烯和丙烯的方法,包含烯烃合成步骤,其中上述低级烯烃通过将包含 M_1 - M_2 -P/ZSM-5 的催化剂组合物与包含含氧化合物的原料流接触而制得,其中

M_1 是一种或多种碱性物类,

M_2 是一种或多种选自元素周期表的 6-8 族和 Sn 的氧化还原元素以及

P 是磷,

其中所述碱性物类是在催化剂组合物中形成弱路易斯碱和 / 或弱布朗斯特碱的分子实体。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中上述碱性物类选自碱土金属、稀土元素和形成两性氧化物或氢氧化物的元素。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中上述碱性物类为选自 Mg、Ca、Sr、La 和 Zr 的元素或 Mn 的两性氧化物或氢氧化物。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法,其中上述氧化还原元素选自 Fe、Cr、W 和 Sn 或不形成两性氧化物或氢氧化物的 Mn。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项的方法,其进一步包含粘结剂,优选二氧化硅 (SiO_2)。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项的方法,其中上述碱性元素是 Ca,氧化还原元素是 Mn ; 或其中碱性元素是 Mg,氧化还原元素是 Cr。

7. 根据权利要求 1-6 中任意一项的方法,其中,含氧化合物选自二甲醚 (DME)、二乙醚、甲醇 (MeOH) 和乙醇 (EtOH)。

8. 根据权利要求 1-7 中任意一项的方法,其中,上述包含含氧化合物的原料流通过包含下述步骤的方法制备:

(i) 合成气生产步骤,其中通过将合成气生产催化剂与包含烃类 (HC)、氧 (O_2) 和二氧化碳 (CO_2) 的烃原料流接触而生产合成气组合物 ;和

(ii) 含氧化合物合成步骤,其中通过将含氧化合物合成催化剂与步骤 (i) 的合成气组合物接触生产二甲醚 (DME)、甲醇 (MeOH) 或其混合物。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中上述方法是一体式方法,其中:

将包含于步骤 (i) 产生的合成气组合物中的 CO_2 和包含于步骤 (ii) 产生的含氧化合物流中的 CO_2 分离并回收至烃原料流;

将包含于烯烃合成步骤产生的产品流中的一氧化碳 (CO) 和氢 (H_2) 分离并回收至含氧化合物合成原料流 ;和

将包含于烯烃合成步骤产生的产品流中的除低级烯烃外的反应产物、一氧化碳 (CO) 和氢 (H_2) 分离并回收至烃原料流中。

10. 根据权利要求 8 或 9 的方法,其中上述合成气生产催化剂为含 Ni 负载型催化剂,优选选自含 Ni/ Al_2O_3 催化剂 ;含 Ni/ La_2O_3 催化剂 ;含 Ni/ CeO_2 催化剂 ;含 Ni/ ZrO_2 催化剂 ;或催化剂选自含 La-Ni/ Al_2O_3 催化剂 ;含 Ce-Ni/ Al_2O_3 催化剂 ;含 La/ Al_2O_3 催化剂 ;含 Ni-Ce- ZrO_2 催化剂 ;含 Ni- ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 催化剂 ;和含 Rh- CeO_2 / ZrO_2 催化剂。

11. 根据权利要求 8-10 中任意一项的方法,其中上述含氧化合物合成催化剂是含 Cu 负载型催化剂,优选选自含 Cu/ ZnO 催化剂 ;含 Cu/ ZnO / Al_2O_3 催化剂 ;含 CuO / ZnO / Al_2O_3 催化剂 ;含 Cu/ ZnO / Cr_2O_3 催化剂 ;含 Cu/ ZrO_2 催化剂 ;含 CuO / ZnO / Al_2O_3 催化剂 ;和含 CuO / ZnO / Al_2O_3 / SiO_2 催化剂。

12. 根据权利要求 1-11 中任意一项的方法,其中,催化剂组合物在与包含含氧化化合物的原料流接触之前如下制备:

(i) 将 ZSM-5 沸石与包含 M_1 可溶盐、 M_2 可溶盐和磷酸的一种或多种溶液接触以用 M_1 、 M_2 和 P 改性所述 ZSM-5 ;和

(ii) 在含氧气氛中干燥并煅烧上述改性的 ZSM-5 沸石。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中,在 ZSM-5 沸石与包含 M_1 、 M_2 可溶盐和磷酸的一种或多种溶液接触之前,将 ZSM-5 沸石与权利要求 4 中限定的粘结剂混。

通过使用 ZSM-5- 基催化剂生产低碳烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于由氧化原料流生产低级烯烃的方法中的催化剂组合物,生产所述催化剂组合物的方法和生产低级烯烃的方法,包括将含氧原料流与本发明的催化剂组合物接触。此外,本发明涉及由包含烃类的原料流生产低级烯烃的一体化工艺。

背景技术

[0002] 已知例如 US4, 025, 575 中,使用 H-ZSM-5 沸石作为催化剂可将低碳含氧化合物转化为低级烯烃乙烯和丙烯。

[0003] US3, 911, 041 公开了使用包含至少 0.78wt-%磷掺杂的晶体结构沸石的沸石催化剂可将甲醇和 DME 转化为包含烯烃的反应产品。在 US3, 911, 041 的方法中使用的沸石可以是 ZSM-5。US3, 911, 041 进一步教导含磷沸石催化剂的活性可通过在沸石上沉降锌 (Zn) 增加。

[0004] US5, 367, 100 公开了使用包含至少 0.7wt-%磷和至少 0.97wt% 稀土元素掺杂在催化剂的结构中的 ZSM-5 基沸石催化剂将甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃的方法。上述稀土元素优选富含镧,从而催化剂中镧的含量优选在 2.5 到 3.5wt-%之间。

[0005] US4, 049, 573 公开了一些不同的含硼或镁的催化剂组合物,用于将单羟基醇和它们的醚转化为 C2-C3 烯烃和单核芳香烃的烃类混合物。

[0006] 上述现有技术中含氧化物至烯烃的催化剂具有缺点,它们对于 C2-C3 烯烃具有相对低的选择性和 / 或由于积碳沉积在催化剂表面很快失活。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是提供将含氧原料转化为烯烃的改进方法。

[0008] 相应的,本发明提供用于生产低级烯烃的方法,优选乙烯和丙烯,包含烯烃合成步骤,其中上述低级烯烃通过包含下式的催化剂组合物

[0009] $M_1-M_2-P/ZSM-5$

[0010] 与含氧原料流接触而制备,其中 M_1 是一种或多种碱性组分, M_2 是一种或多种氧化还原元素,其选自元素周期表的 6-8 族和 Sn 以及 P 是磷,其中所述碱性组分是在催化剂组合物中形成弱路易斯碱和 / 或弱布朗斯特碱的分子实体。

[0011] 在本发明的上下文中,惊奇的发现包含 ZSM-5 沸石的催化剂组合物,其用一种或多种碱性组合 (如 Mg、Ca、Sr、La 和 Zr 或 Mn 的两性氧化物或氢氧化物);一种或多种氧化还原元素 (如 Fe、Mn、Cr、W 和 Sn 或不形成两性氧化物或氢氧化物的 Mn);和磷改性特别适于将含氧化物转化为低级烯烃。例如,在含氧化物至烯烃方法中通过使用如本文描述的包含 $M_1-M_2-P/ZSM-5$ 的催化剂组合物能够显著提高 C2-C3 烯烃的总选择性。相对于基于磷酸铝硅分子筛的常规含氧化物-烯烃催化剂,本发明的催化剂更抗积碳形成和显示更稳定的催化剂性能。

[0012] 不被理论所限制,认为强酸性导致高分子量的烃类的形成,通过更多 H^+ 表面片段

或 $O-H^+$ 表面中心的更强的 H^+ 位点强力的保持反应中间体在表面与它们的连续的低聚反应。相应的,认为当催化剂酸性减少时,用于由含氧原料生产低级烯烃的 ZSM-5 催化剂获得具有至 LPG 和高分子量烃类的低选择性和抗积碳形成。表面 H^+ 质子用其它基本性能元素代替将允许消除 H^+ 质子以形成金属-沸石结构和减少沸石的酸性。

[0013] 此处使用的术语“弱碱性组分”涉及在催化剂组合物中形成弱“路易斯碱”(如能够提供一对电子的元素和因此能够与路易斯酸配位,因此形成路易斯加合物)和/或弱“布朗斯特碱”(如,能够接受来自酸的质子的元素或相应的化学物种)的分子实体。术语“弱碱”是本领域充分公知的,指在水溶液中不完全电离的碱。

[0014] 优选地,上述碱性组分选自碱土金属、稀土元素和形成两性氧化物或氢氧化物的元素中。碱土金属(或元素周期表中的 2 族元素)优选可包含于催化剂组合物中的是选自 Be、Mg、Ca、Sr 和 Ba 中和更优选自 Mg、Ca 和 Sr 中。可包含于催化剂组合物中的优选地稀土元素(如镧系元素、Sc 和 Yt 组成的组中的元素)是 La。在本发明上下文中,术语“碱性组分”也包括两性组分,例如能以碱的形式反应的分子或离子(同时能在不同的条件下以酸的形式反应)。两性组分是本领域已知的和包括金属的氧化物或氢氧化物。包含用于本方法中催化剂组合物中作为碱性组分的优选的两性组分是 Mn 的两性氧化物或氢氧化物,最优选 MnO 。

[0015] 相应的,本发明上下文中特别优选地碱性组分为选自由 Mg、Ca、Sr、La 和 Zr 组成的组中的元素或 Mn 的两性氧化物或氢氧化物。

[0016] 本发明的催化剂组合物优选包含至少 0.5wt-%、更优选至少 1wt-% 和最优选至少 2wt-% 的碱性组分和优选包含最多 12wt-%、更优选最多 10wt-% 和最优选最多 8wt-% 碱性组分。

[0017] 本文使用的术语“氧化还原元素”指具有至少两种不同价态形成不同氧化物的元素,其容易从一种价态变为另一种。本发明上下文中优选地氧化还原元素选自自由 Fe、Cr、W 和 Sn 或不形成两性氧化物或氢氧化物的 Mn(非两性 Mn)组成的组,和更优选自由 Fe 和 Cr 或非两性 Mn 组成的组。本发明的催化剂组合物优选包含至少 0.5wt-% 氧化还原元素、更优选至少 1wt-% 氧化还原元素、更优选至少 2wt-% 氧化还原元素和最优选至少 3wt-% 氧化还原元素,和优选包含最多 12wt-% 氧化还原元素、更优选最多 11wt-% 氧化还原元素和最优选最多 10wt-% 氧化还原元素。不被理论所限制,认为氧化还原元素的存在导致积碳形成的减少。

[0018] 用于本发明的方法中的催化剂组合物优选包含至少 0.5wt-% 的磷、更优选至少 1wt-% 的磷、更优选至少 2wt-% 的磷和最优选至少 3wt-% 的磷和优选包含最多 12wt-% 的磷、更优选包含最多 11wt-% 的磷和最优选包含最多 10wt-% 的磷。不被理论所限制,认为磷调节沸石的酸性,其使得获得高转化和减少催化剂焦化。

[0019] 多微孔铝硅沸石“ZSM-5”,其也称作“MFI”沸石,是本领域熟知的和能够商购获得或合成;参见如 Singh and Dutta(2003), in Handbook of zeolite science and technology, eds. Auerbach. pp21-64。

[0020] 本领域技术人员能够很容易的选择具有合适的 Si/Al 比例的 ZSM-5 沸石。当 Si/Al 比例太高时,催化活性降低。太低的 Si/Al 比例使催化剂焦化增加。优选地,ZSM-5 沸石的 Si/Al 比例至少为 20,更优选至少 30 和优选最多 150 更优选最多 80。最优选,ZSM-5 沸

石的 Si/Al 比例约为 40。

[0021] 在本发明的方法中使用的催化剂组合物可进一步包含粘结剂。二氧化硅 (SiO_2) 是优选的粘结剂, 由于当其用作含氧化物-烯烃方法中的催化剂时, 其具有化学中性。具有高酸性的粘结剂例如氧化铝 (Al_2O_3) 较少优选, 由于其可诱导芳构化, 其在含氧化物-烯烃方法中是不需要的。本发明的催化剂组合物中优选包含至少 10wt-%, 最优选至少 20wt-% 的粘结剂和优选包含最多 40wt-% 的粘结剂。

[0022] 最优选地, 上述催化剂组合物包含碱性元素 Ca, 氧化还原元素 Mn 和 SiO_2 粘结剂。在本发明进一步最优选的具体实施方式中, 催化剂组合物包含碱性元素 Mg 和氧化还原元素 Cr (没有粘结剂)。

[0023] 另一方面, 在本发明的方法中使用的催化剂组合物通过包含下述步骤的方法制备:

[0024] (i) 将 ZSM-5 沸石与包含 M_1 可溶盐的、 M_2 可溶盐和磷酸的一种或多种溶液接触以用 M_1 、 M_2 和 P 改性所述 ZSM-5; 和

[0025] (ii) 在含氧气氛下干燥并煅烧上述改性 ZSM-5 沸石

[0026] 相应的, ZSM-5 沸石与溶液接触, 其中一种或多种碱性元素 M_1 , 一种或多种氧化还原元素 M_2 和磷酸溶于其中。优选地, 上述溶液是水溶液。优选地 M_1 和 M_2 的可溶盐是硝酸盐。优选的碱性元素 M_1 的可溶盐选自 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 中。优选的氧化还原元素 M_2 的可溶盐选自 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_3WO_4 和 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 中。

[0027] 磷酸 H_3PO_4 溶液 (例如 89wt-% H_3PO_4 水溶液) 与 ZSM-5 沸石接触可沉降磷 (P)。

[0028] 上述碱性元素 M_1 、氧化还原元素 M_2 和磷 (P) 可通过将 ZSM-5 沸石与单独的溶液接触从而沉降, 其中 M_1 的可溶盐、 M_2 的可溶盐和磷酸溶于其中。可选地, 碱性元素 M_1 、氧化还原元素 M_2 和磷 (P) 可通过将 ZSM-5 沸石与不同的元素和 / 或磷依次接触而沉降, 由此在将组合物与下一元素接触前将组合物干燥以挥发溶剂。沉降完所有需要的元素后, 干燥上述获得的组合物催化剂前体)。在本发明的一个具体实施方式中, 上述催化剂前体在空气中干燥, 优选搅拌并在约 60-80°C 干燥约 8 小时。

[0029] 干燥后, 上述包含 ZSM-5 的组合物, 其中碱性元素 M_1 、氧化还原元素 M_2 和磷 (P) 沉降于其上, 在含氧气氛下灼烧, 优选在无水空气中。优选地上述催化剂前体在约 450-550°C 和约 0.1MPa 压力下灼烧 4-6 小时。最优选地上述催化剂前体在约 500°C 灼烧约 4 小时。

[0030] 当存在粘结剂时, 优选 ZSM-5 沸石与结剂混合先于 ZSM-5 沸石与包含 M_1 的可溶盐、 M_2 的可溶盐和磷酸的一种或多种溶液相接触。

[0031] 相应的, 提供用于生产低级烯烃的方法包含烯烃合成步骤, 其中通过将本发明的催化剂组合物与包含含氧化合物的原料流相接触生产所述低级烯烃。优选地, 上述含氧化物选自二甲醚 (DME)、二乙醚、甲醇 (MeOH) 和乙醇 (EtOH) 或它们的混合物中。而且混合物如 DME 和 MeOH 混合物可用作含氧化物原料流。优选地, 在本发明的“含氧化物-烯烃方法”中生产的“低级烯烃”是乙烯 (C_2H_4) 和丙烯 (C_3H_6) 的混合物。

[0032] 相应的, 本发明提供生产低级烯烃的方法, 包括下述步骤:

[0033] (i) 将 ZSM-5 沸石与包含 M_1 可溶盐的、 M_2 可溶盐和磷酸的一种或多种溶液接触以用 M_1 、 M_2 和 P 改性所述 ZSM-5;

[0034] (ii) 在含氧气氛下干燥并煅烧上述改性 ZSM-5 沸石以提供本文定义的包含

M_1 - M_2 -P/ZSM-5 的催化剂 ; 和

[0035] (iii) 将所述包含 M_1 - M_2 -P/ZSM-5 的催化剂与包含含氧化合物的原料流接触。

[0036] 本领域技术人员能够很容易确定在将含氧化合物转化为烯烃的方法中有用的方法条件 ; 参见如 Rayford G. Anthony (1978) Catalytic conversion of oxygenated compounds to low molecular weight olefins。相应的, 温度可以为约 350-500°C 和优选约 500°C。此外, 本文公开的含氧化合物 - 烯烃方法优选在约 2.0h⁻¹ 的 WHSV 和 / 或大气压下实施。

[0037] 本发明的优点是催化剂更抗积碳沉积。是否本发明的含氧化合物 - 烯烃催化剂 “ M_1 - M_2 -P/ZSM-5” 从不失活例如通过积碳沉积, 其能使用常规方法重生。在一个具体实施方式中, 上述含氧化合物 - 烯烃催化剂 (如用于本发明的含氧化合物 - 烯烃方法中或本文限定的“烯烃合成步骤”中的催化剂) 通过将催化剂在约 550-600°C 的温度下与含氧气流例如空气流接触而重生。

[0038] 在进一步的具体实施方式中, 用于本发明的含氧化合物 - 烯烃方法中的包含含氧化合物的原料流通过下述方法生产, 包括 :

[0039] (i) 合成气生产步骤, 其中通过将合成气生产催化剂与包含烃类 (HC)、氧气 (O₂) 和二氧化碳 (CO₂) 的烃原料流接触而生产合成气组合物 ; 和

[0040] (ii) 含氧化合物合成步骤, 其中通过将含氧化合物合成催化剂与步骤 (i) 的合成气组合物相接触生产二甲醚 (DME)、甲醇 (MeOH) 或其混合物。

[0041] 本文使用的, 术语“烃原料流”指包含烃的流, 其投入合成气生产步骤且其进一步包含 O₂ 和 CO₂。优选地, 上述“烃原料流”当与合成气生产催化剂接触时是气态。优选地, 包含于烃原料流中的烃类是 C1-C15 烃类 (如包含 1-15 个碳原子的烃类)。本文公开的烃类 - 烯烃方法的进一步特征相应的是合成气生产步骤表示不同步骤的联合包括部分氧化、氧化裂解和干气重整。任选的, 在合成气生产步骤产生的副产品, 例如烯烃, 可在所述合成气组合物进入含氧化合物合成步骤前分离并从生成的合成气组合物中移除。本文使用的, 术语“干气重整”指 CO₂ 转化为 CO。

[0042] 氧化干气裂解具有优点, 其中氧气存在产生放热反应并加热产物, 和干气重整时 CO₂ 的加入使 CO₂ 参与到反应中并由 CO₂ 生产 CO。

[0043] 包含在产品流中的 CO₂ 产生于合成气生产步骤、含氧化合物合成步骤和 / 或烯烃合成步骤可以回收至如烃原料流中, 其投入合成气生产步骤。包含在产品流中的 CO 和 / 或 H₂ 产生于烯烃合成步骤, 可回收至合成气组合物中, 其投入含氧化合物合成步骤。

[0044] 相应的, 在本发明的一个具体实施方式中, 涉及由烃类生产低级烯烃的一体式方法, 其中包含于合成气组合物中的 CO₂ 产生于本文定义的“合成气生产步骤”, 且包含于含氧化合物流中的 CO₂ 产生于本文定义的“含氧化合物合成步骤”, 其分离并回收至烃原料流 ; 包含于产品流中的一氧化碳 (CO) 和氢气 (H₂) 产生于本发明的“含氧化合物 - 烯烃步骤”, 其被分离并回收至含氧化合物合成原料流 ; 和除低级烯烃外的反应产品, 一氧化碳 (CO) 和氢气 (H₂) 包含于本发明的“含氧化合物 - 烯烃步骤”, 产生的产品流中, 其被分离并回收至“合成气生产步骤”的烃原料流中。优选地, 包含于含氧化合物生产步骤产生的产品中的未反应的合成气, 其被分离并回收至含氧化合物合成原料流。

[0045] 相应的, 产生于本发明的一体化方法中的基本上所有含碳副产品 (如 CO、CO₂、CH₄、

C₂H₆、C₃H₈ 和 C₄⁺ 烃类) 回收到本发明的一体化烃-烯烃方法中。因此, 本发明一体化方法的一个优点是实现高的碳效率无需使用额外的下游工艺。

[0046] 本发明的含氧化合物-烯烃方法中至乙烯和丙烯的总选择性为约 72-75 摩尔%。相应的, 烯烃-合成步骤的产品流中仅包含约 25-28 摩尔% 的副产品(除低级烯烃如乙烯和丙烯外, 包含于烯烃合成步骤产生的产品流中的产品)。这些副产品包括, 但不限于, 除低级烯烃外的烃类、CO₂、CO 和 H₂。副产品的体积约为本文上面限定的“烃原料流”的 20-35 体积%, 其投入合成气生产步骤。

[0047] 在一个具体实施方式中, 上述合成气生产催化剂为含 Ni 载体催化剂, 优选选自含 Ni/Al₂O₃ 催化剂; 含 Ni/La₂O₂ 催化剂; 含 Ni/CeO₂ 催化剂; 含 Ni/ZrO₂ 催化剂组成的组; 或催化剂选自含 La-Ni/Al₂O₃ 催化剂; 含 Ce-Ni/Al₂O₃ 催化剂; 含 La/Al₂O₃ 催化剂; 含 Ni-Ce-ZrO₂ 催化剂; 含 Ni-ZrO₂-CeO₂-TiO₂ 催化剂; 和含 Rh-CeO₂/ZrO₂ 催化剂中; 也见于 US2006/0216227、W02008/055776 和 US2008/0260628 中。

[0048] 本领域技术人员能够容易的确定在合成气生产步骤中有用的方法条件; 参见如“Hydrogen and Syngas production and purification technologies”(2010)eds. Ke Lu et al。相应的, 温度可为约 500-1200°C 和优选约 850-900°C。此外, 本文描述的合成气生产步骤优选在约 0.2-2.5MPa 的压力下实施。

[0049] 在一个具体实施方式中, 上述含氧化合物合成催化剂是含 Cu 负载催化剂, 优选选自 Cu-/ZnO- 包含催化剂; Cu-/ZnO/Al₂O₃- 包含催化剂; CuO-/ZnO/Al₂O₃- 包含催化剂; Cu-/ZnO/Cr₂O₃- 包含催化剂; Cu-/ZrO₂- 包含催化剂; CuO/ZnO/Al₂O₃- 包含催化剂; 和 CuO/ZnO/Al₂O₃/SiO₂- 包含催化剂中; 也见于 W02009/132449 中。

[0050] 本领域技术人员能够容易的确定在含氧化合物生产步骤中有用的方法条件; 见例如 W02009/132449。相应的, 温度可为约 220-320°C 和优选约 220-250°C。此外, 本文公开的上述含氧化合物生产步骤优选在约 0.5-6.5MPa, 优选在约 6MPa 的压力下实施。

附图说明

[0051] 图 1 说明了使用本发明的催化剂和方法由烃类(HC) 生产低级烯烃的整体工艺。该整体工艺具有低级烯烃的生产具有高达 100% 碳效率的优点。在该具体实施方式中, 未反应的合成气从含氧化合物合成步骤产生的含氧化合物产品中分离。

[0052] 图 2 说明了使用本发明的催化剂和方法由烃类(HC) 生产低级烯烃的整体工艺。该整体工艺具有低级烯烃的生产具有高达 100% 碳效率的优点。在该具体实施方式中, 未反应的合成气从含氧化合物合成步骤产生的含氧化合物产品中分离。其具有另外的优点, 其中在烯烃合成步骤中催化剂的性能更加急定。

实施例

[0053] 本发明将通过下述非限制性实施例更加全面的描述。

[0054] 实施例 1

[0055] Si-Ca-La-Sr-Cr-P/ZSM-5 催化剂组合物

[0056] 上述 2.28wt% Si-5wt% Ca-5wt% La-5wt% Sr-5wt% Cr-5wt% P/ZSM-5 催化剂制备如下。适量的 ZSM-5(MFI) 沸石与 SiO₂ 凝胶(40wt-% 的 SiO₂ 凝胶在水中) 混合。接

下来, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3PO_4 (89wt-% 于水中) 的水溶液加入到混合物中, 以量使得 5wt-% Ca 、5wt-% La 和 5wt-% P 在所得催化剂中。该混合物然后搅拌下在 60°C 保持 8 小时以蒸发水分。所得固体材料进一步在 120°C 干燥过夜。该干燥的固体材料接下来用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液浸渍, 使得 5wt-% Cr 和 5wt-% Sr 在所得催化剂中。上述浸渍的催化剂前体混合物然后搅拌下在 60°C 保持 8 小时以蒸发水分。该浸渍固体材料进一步在 120°C 干燥过夜和在 400°C 空气中煅烧 4 小时以获得 2.28wt-% Si -5wt-% Ca -5wt-% La -5wt-% Sr -5wt-% Cr -5wt-% P /ZSM-5 催化剂组合物。

[0057] 上述制备的 2.28wt-% Si -5wt-% Ca -5wt-% La -5wt-% Sr -5wt-% Cr -5wt-% P /ZSM-5 催化剂组合物接下来用于将 DME 转化为烯烃。因此, 0.2ml 的固体催化剂材料负载于固定床反应器中, 在变换为含氧化合物 - 包含原料流前用空气在 470°C 处理 1 小时, 上述含氧化合物 - 包含原料流由 44 摩尔%的 DME 和 56 摩尔%的 N_2 组成, 总流速 62cc/min 和温度为 470°C 。

[0058] 出口气体中烃类分布通过基础气相色谱分析测定, 此处总结于下面提供的表 1 中。计算基于 DME 全部转化的碳原子数。

[0059] 实施例 2

[0060] Fe-Mn-P/ZSM-5 催化剂组合物

[0061] 3wt-% Fe -8wt-% Mn -10wt-% P /ZSM-5 催化剂组合物使用如实施例描述的相同方法制备。简而言之, 合适量的 ZSM-5 沸石与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3PO_4 (89% 于水中) 的水溶液混合, 使得在所得催化剂中 8wt-% 的 Mn 和 10wt-% 的 P 。搅拌述混合物并在 60°C 保持 8 小时以蒸发水分。获得的固体材料进一步在 120°C 干燥过夜。上述干燥后的固体材料在 400°C 空气中煅烧 4 小时。因此, 包含的 Mn 形成催化剂组合物的碱性组分。

[0062] 上述制备的 3wt-% Fe -8wt-% Mn -10wt-% P /ZSM-5 催化剂组合物接下来用于将 DME 转化为烯烃。因此, 0.2ml 的固体催化剂材料负载于反应器中, 在变换为含氧化合物 - 包含原料流前用空气在 470°C 处理 1 小时, 上述含氧化合物 - 包含原料流由 44 摩尔%的 DME 和 56 摩尔%的 N_2 组成, 总流速 62cc/min 和温度为 470°C 。

[0063] 出口气体中烃类的分布总结于此处下面提供的表 1 中。

[0064] 实施例 3(比较)

[0065] ZSM-5 催化剂组合物

[0066] 在该实施例中, DME 转化率的实验按照实施例 1 中实施但是在非改性 ZSM-5 催化剂的存在下。需要注意的是在非改性沸石存在下乙烯的选择性非常低和在出口气体流中包含的主要低级烯烃为丙烯。

[0067] 实施例 4(比较)

[0068] Mg-P/ZSM-5 催化剂组合物

[0069] 上述 Mg-P/ZSM-5 催化剂组合物按照实施例 1 中的方法制备, 除了用 MgO 粉末制备催化剂代替 La 、 Sr 、 Mn 盐。相应的, 合适量的 MgO 粉末溶于 H_3PO_4 水溶液中, 其中加入 10g ZSM-5 沸石。接下来, 获得具有组分 4wt-% Mg -6wt-% P /ZSM-5 的催化剂。

[0070] 上述制备的 4wt-% Mg -6wt-% P /ZSM-5 催化剂组合物接下来用于将 DME 转化为烯烃。因此, 0.2ml 的固体催化剂组合物材料负载于反应器中, 在变换为含氧化合物 - 包含原料流前用空气在 470°C 处理 1 小时, 上述含氧化合物 - 包含原料流由 44 摩尔%的 DME 和 56

摩尔%的 N_2 组成,总流速 62cc/min 和温度为 470℃。

[0071] 出口气体中烃类的分布总结于此处下面提供的表 1 中。

[0072] 实施例 5(比较)

[0073] Zr-P/ZSM-5 催化剂组合物

[0074] 10g 的 ZSM-5 与 200ml 水混合。相应量的 $ZrCl_4$ 和 H_3PO_4 加入到混合物中以获得在生成的催化剂中 12wt-% Zr 和 5wt-% P。上述混悬液在 60℃搅拌 8 小时。当水蒸发后,干的原料在 120℃保持过夜和接下来在 400℃煅烧 4 小时。

[0075] 上述制备的 12wt-% Zr-5wt-% P/ZSM-5 催化剂组合物接下来用于将 DME 转化为烯烃。因此,0.5ml 的固体催化剂组合物材料负载于反应器中,在变换为含氧化合物-包含原料流前用空气在 470℃处理 1 小时,上述含氧化合物-包含原料流由 44 摩尔%的 DME 和 56 摩尔%的 N_2 组成,总流速 62cc/min 和温度为 470℃。

[0076] 出口气体中烃类的分布总结于此处下面提供的表 1 中。

[0077] 表 1:出口气体中的烃组分(摩尔%)

[0078]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3(比较)	实施例 4(比较)	实施例 5(比较)
甲烷	4.11	7.98	7.20	1.03	12.64
乙烷	0.39	0.68	0.56	0.38	0.60
乙烯	29.17	24.25	5.25	27.51	25.77
丙烷	1.83	1.98	4.30	3.91	0.92
丙烯	50.05	51.30	60.29	47.27	46.33
C4+	14.54	13.815	22.40	19.83	12.74
C2-C3 烯烃 选择性	75.3	75.5	64.12	68.8	73.8

[0079] 如表 1 中所示,发现通过使用本发明的方法 C2-C3 烯烃的总选择性可增加到至少 75 摩尔%。此外,发现催化剂性能稳定约 10 小时。常规的基于硅铝磷酸盐沸石的含氧化合物-烯烃催化剂例如 SAPO-34 已知在 2 小时内失活,其必须使用循环流化床反应器;参见如 Cai et al. (1995) Applied Catal 125:29-38。在本发明实施例中,催化剂通过与 50cc/min 的空气流在 470℃接触而重生。

[0080] 实施例 6

[0081] 使用 Si-Ca-La-Sr-Cr-P/ZSM-5 催化剂的二乙醚转化率

[0082] 实施例 6 与实施例 1 相同除了含氧化合物二乙醚用于投料中代替二甲醚(DME)。二乙醚转化率为 100 摩尔%。

[0083] 表 2:出口气体中烃的组分(摩尔%)

[0084]

	实施例 6
甲烷	3.0
乙烷	4.2
乙烯	78.5
丙烷	2.1
丙烯	5.1
C4+	7.1
C2-C3 烯烃选择性	80.5

[0085] 实施例 7-11

[0086] 使用 Ni-氧化镧催化剂制备合成气

[0087] 实施例 7

[0088] Ni-氧化镧催化剂的制备

[0089] 用于氧化裂解甲烷的 3wt-% Ni/La₂O₃ 氧化裂解催化剂制备如下: 2ml 25-40 目粒径的 La₂O₃ 粒子负载于内径 12mm 和长度 45cm 的石英反应器中。负载后的反应器在 450℃ 加入由大约 28.4% 摩擦 CH₄+11% 摩尔 O₂+17.4% 摩尔 CO₂+42.8% 摩尔 N₂ 组成的气体混合物。反应混合物处理 (小于 24 小时) 以获得稳定项的组合物, 开始注入 La₂O₃ 负载的 0.1-0.3% Ni(NO₃)₂ 水溶液。通过注入气流中以逐渐注入 La₂O₃ 负载的 Ni 盐, 因此上述 0.1-0.3% Ni(NO₃)₂ 溶液供给 La₂O₃ 载体。持续将 Ni(NO₃)₂ 注入 La₂O₃ 载体直到达到 3wt-% Ni/La₂O₃ 基准的计算量。在 Ni(NO₃)₂ 注入步骤观察到形成 NO₂, 其显示在 La₂O₃ 载体中形成 Ni 的氧化物。

[0090] 完成 Ni(NO₃)₂ 注入步骤后, 反应温度增加到 660℃ 以用包含甲烷的气体混合物 (如上) 还原 Ni-氧化物。原位制备裂化催化剂的结果开始将甲烷完全氧化为 CO₂。但是达到稳定状态条件后上述 3% Ni/La₂O₃ 催化形成 CO 和 H₂。

[0091] 实施例 8

[0092] 使用 Ni-氧化镧催化剂转化甲烷

[0093] 通过将由 28.4CH₄、17.4 摩尔% CO₂、42.8 摩尔% N₂ 和 11.0 摩尔% O₂ 组成的原料流与上述 3wt-% Ni/La₂O₃ 催化剂在 750℃ 接触生产合成气。进料的流速为 60cc/min 通过 0.5ml 催化床。流出的反应混合物组分由 28.6 摩尔% CO、36.9 摩尔% H₂、1.94 摩尔% CH₄、2.55 摩尔% CO₂、0.37 摩尔% O₂ 和 29.5 摩尔% N₂ 组成。CH₄ 转化率为 90.1 摩尔% 和 CO₂ 转化率为 78.7 摩尔%。

[0094] 实施例 9

[0095] 使用 Ni-氧化镧催化剂转化甲烷

[0096] 实施例 9 与实施例 8 相同除了使用包含乙烷的原料流。相应的, 实施例 9 的原料流由 21.8 摩尔% CO₂、39.4 摩尔% N₂、24 摩尔% CH₄、10.2 摩尔% O₂ 和 4.4 摩尔% C₂H₆ 组

成。实施例 9 的流出组分由 27.4 摩尔% CO、3.61 摩尔% CO₂、31.5 摩尔% N₂、2.01 摩尔% CH₄、34.9 摩尔% H₂、0.42 摩尔% O₂ 和 0.0005 摩尔% C₂H₆ 组成。CH₄ 转化率为 89.5 摩尔%，CO₂ 转化率为 79.3 摩尔% 和 C₂H₆ 转化率为 100 摩尔%。

[0097] 实施例 10

[0098] 使用 Ni-氧化镧催化剂转化异丁烷

[0099] 实施例 10 与实施例 8 相同,除了使用包含异丁烷和异丁烯的原料流。相应的,实施例 10 的原料流由 21.4 摩尔% CO₂、39.0 摩尔% N₂、24.4 摩尔% CH₄、10.0 摩尔% O₂、2 摩尔% iC₄H₈ 和 3 摩尔% iC₄H₁₀ 组成。实施例 10 的流出组分由 32.1 摩尔% CO、3.06 摩尔% CO₂、27.5 摩尔% N₂、3.28 摩尔% CH₄、33.5 摩尔% H₂、0.4 摩尔% O₂、0.009 摩尔% iC₄H₈ 和 0.012 摩尔% iC₄H₁₀ 组成。CH₄ 转化率为 81.0 摩尔%，CO₂ 转化率为 79.7 摩尔%、iC₄H₈ 转化率为 100 摩尔% 和 iC₄H₁₀ 转化率为 100 摩尔%。

[0100] 实施例 11

[0101] 使用 Ni-氧化镧催化剂转化轻石脑油

[0102] 在该实施例中,使用轻石脑油作为产生合成气的烃原料,使用实施例 7 中描述的催化剂。反应温度为 800℃、CO₂ 气体流速为 43cc/min,轻石脑油液体流速为 0.1cc/min。实施例 11 的流出组分由 22 摩尔% H₂、6 摩尔% CO、7 摩尔% N₂、11.9 摩尔% C₂H₄、4.19 摩尔% C₂H₆、28.6 摩尔% CH₄、7.08 摩尔% CO₂、0.38 摩尔% C₃H₆、0.48 摩尔% C₄、8.18 摩尔% 苯和 5.05 摩尔% 二甲苯组成。轻石脑油转化率为 100 摩尔%。

[0103] 实验显示催化剂性能稳定超过 5 小时。筛查催化剂 5 小时后,仅进料不含石脑油的空气通过催化剂显示形成了 CO₂。该实验显示在 5 小时内,在石脑油 +CO₂+O₂ 混合物中没有形成焦炭,其当用空气处理时能氧化为 CO₂。

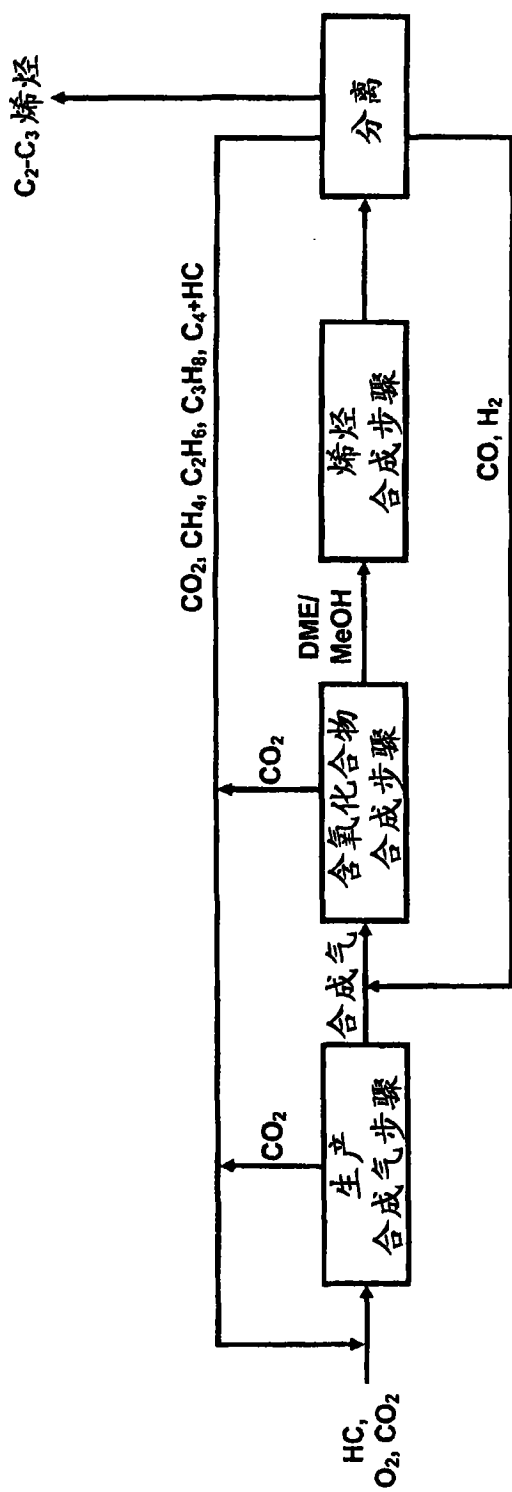


图 1

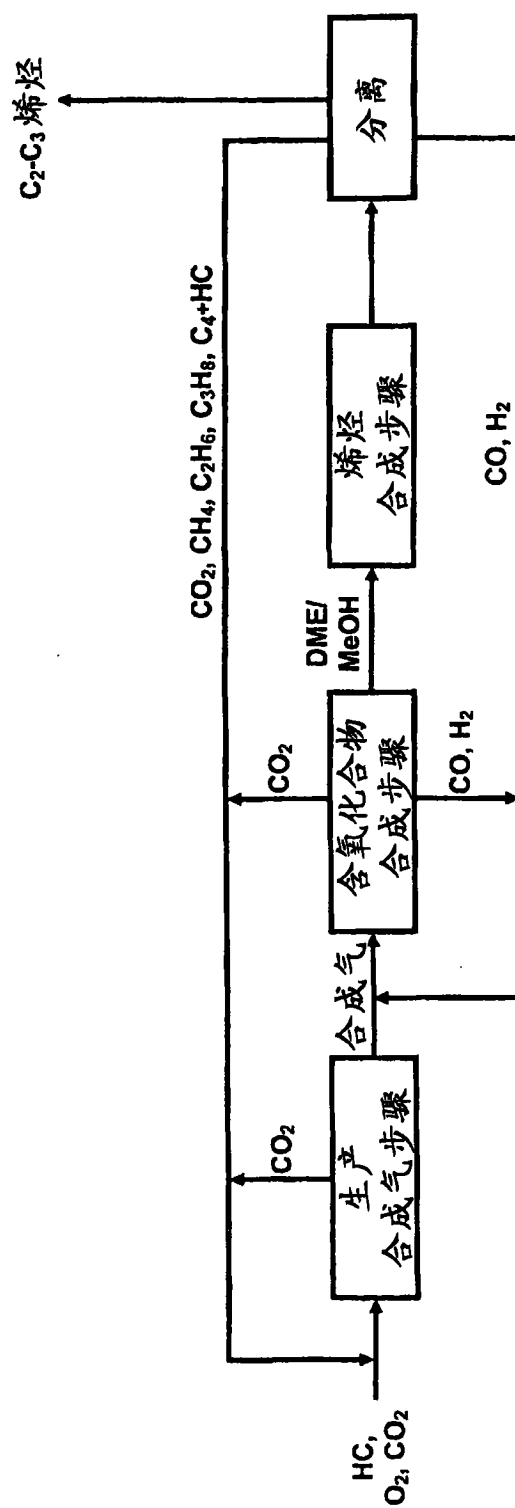


图 2