



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105102407 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201480018621.0

(22)申请日 2014.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105102407 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(30)优先权数据

13162080.9 2013.04.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/TH2014/000012 2014.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/163590 EN 2014.10.09

(73)专利权人 SCG化学有限公司

地址 泰国曼谷

(72)发明人 孔吉·苏里耶

武蒂贴·贾里瓦差拉

布鲁帕尼亚·莱克恩加姆

阿努瓦·农卡姆翁

克萨达·素蒂乌姆蓬

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C07C 11/04(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

B01J 21/10(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

C07C 6/04(2006.01)

C07C 5/333(2006.01)

(56)对比文件

US 4138326 A, 1979.02.06,

US 4956517 A, 1990.09.11,

CN 1795153 A, 2006.06.28,

CN 101023050 A, 2007.08.22,

US 2012/264990 A1, 2012.10.18,

CN 1639091 A, 2005.07.13,

CN 1852878 A, 2006.10.25,

WO 2010/111199 A2, 2010.09.30,

审查员 吴相国

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

链烷烃转化成烯烃的方法和其中使用的催化剂

(57)摘要

本发明涉及用于将链烷烃转化成烯烃的方法,包括以下步骤:(a)提供含有至少一种具有1-12个碳原子的链烷烃和至少一种具有2-12个碳原子的烯烃的烃原料;(b)提供在固体载体上含有至少一种第VIA族和/或第VIIA族过渡金属的催化剂;(c)通过使所述催化剂与至少一种还原性气体和至少一种氧化性气体接触预处理所述催化剂;和(d)将所述烃原料与预处理的催化剂在200℃至600℃,优选320℃至450℃范围的温度接触,并且涉及其中使用的催化剂。

1. 一种用于将链烷烃转化成烯烃的方法,包括以下步骤:
 - (a) 提供含有至少一种链烷烃和至少一种烯烃的烃原料;
 - (b) 提供在固体载体上含有至少一种过渡金属的催化剂;
 - (c) 通过使所述催化剂与至少一种还原性气体和至少一种氧化性气体接触预处理所述催化剂;以及
 - (d) 使所述烃原料与所预处理的催化剂在200℃至600℃范围内的温度接触,其中,至少一种所述链烷烃是甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷或它们的混合物,
所述烯烃是乙烯,
所述过渡金属是钨,
所述还原性气体是氢。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所预处理的催化剂在320℃至450℃范围内的温度接触。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一种所述链烷烃是丙烷、正丁烷、异丁烷或它们的混合物。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述烃原料中链烷烃与烯烃的重量比在0.1:1-100:1的范围内。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述烃原料中链烷烃与烯烃的重量比在0.5:1-10:1的范围内。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述催化剂包含基于所述催化剂的总重量按重量计1-15%的所述至少一种过渡金属。
7. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述催化剂包含基于所述催化剂的总重量按重量计5-10%的所述至少一种过渡金属。
8. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述固体载体是二氧化硅、氧化铝、活性炭、氧化镁、二氧化钛、钨氧化物、二氧化锆、沸石、分层双氢氧化物或它们的任何组合。
9. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述固体载体是二氧化硅和沸石的组合。
10. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述固体载体是二氧化硅和基于所述固体载体的总重量按重量计0.1-60%的沸石的组合。
11. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与所述至少一种还原性气体在200℃至700℃范围内的温度接触。
12. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与氢在200℃至700℃范围内的温度,以 0.0001h^{-1} 至 100h^{-1} 范围内的WHSV接触,持续5分钟至30小时的一段时间。
13. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与氢在300℃至600℃范围内的温度,以 0.001h^{-1} 至 10h^{-1} 范围内的WHSV接触,持续12小时至24小时的一段时间。
14. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与所述至少一种氧化性气体在200℃至700℃范围的温度接触。

15. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与空气在200℃至700℃范围的温度,以 0.0001h^{-1} 至 100h^{-1} 范围内的WHSV接触,持续5分钟至30小时的一段时间。

16. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中预处理所述催化剂包括使所述催化剂与空气在300℃至600℃范围的温度,以 0.001h^{-1} 至 10h^{-1} 范围内的WHSV接触,持续12小时至24小时的一段时间。

17. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述预处理的催化剂包含至少一种过渡金属氢化物和至少一种过渡金属氧化物的混合物。

18. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所述预处理的催化剂接触是在1巴至60巴范围内的压力进行的。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所述预处理的催化剂接触是在20巴至40巴范围内的压力进行的。

20. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所述预处理的催化剂接触是在 0.01h^{-1} 至 200h^{-1} 范围内的WHSV进行的。

21. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所述预处理的催化剂接触是在 0.05h^{-1} 至 100h^{-1} 范围内的WHSV进行的。

22. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中使所述烃原料与所述预处理的催化剂接触是在 0.1h^{-1} 至 20h^{-1} 范围内的WHSV进行的。

23. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括再生步骤(e)。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述再生步骤(e)包括使所述催化剂与至少一种氧化性气体在200℃至700℃范围内的温度接触。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述再生步骤(e)包括使所述催化剂与空气在400℃至550℃范围内的温度接触。

链烷烃转化成烯烃的方法和其中使用的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及将链烷烃转化成烯烃的方法并涉及其中使用的催化剂。

背景技术

[0002] 烯烃长期以来一直是作为石化工业的原料之需。它们在制备各种广泛的石化货物方面是有用的。丙烯是最重要的烯烃之一而其需求已经大幅度增长,主要是由于其作为生产包装材料和其它商业产品的聚丙烯的前体的用途。

[0003] 生产烯烃的方法是已知的。目前,大多数轻质烯烃如乙烯和丙烯都是在蒸汽裂化或热解烃原料如乙烷、丙烷、天然气、石油液体、石脑油和含碳材料期间生产。

[0004] 蒸汽裂化涉及到反应和气体回收系统非常复杂的组合。这也是高能耗的,并提供相对低的乙烯和丙烯的产量。已知的是,由蒸汽裂化的丙烯产率可以使用烯烃复分解(置换,metathesis)方法加以改进。

[0005] 烯烃复分解是一种已知类型的反应,其中一种或多种烯烃化合物转化成不同分子量的其它烯烃。例如,丙烯能够由包含乙烯和丁烯的原料的烯烃复分解生产。然而,这种方法会消耗具有许多其它下游用途和相对高的商业价值的乙烯和丁烯。

[0006] 轻质烯烃生产的另一种途径是链烷烃脱氢。脱氢方法会提供比蒸汽裂化更好的烯烃产率,但会呈现出快速的催化剂结焦(焦化,coking)而需要频繁昂贵的再生。此外,丙烷脱氢装置的显著资本成本通常仅在大规模丙烯生产单元(例如,通常250,000公吨/年或更多)的情况下是合理的。

[0007] 许多改善轻质烯烃产率的方法已经进行了尝试。例如,EP 1,129,056 B1描述了一种由气态链烷烃通过自热裂化生产单烯烃的方法。所述方法包括将链烷烃原料和含分子氧的气体进料至自热裂化器中,在所述自热裂化器中它们通过氧化脱氢反应而形成含有一种或多种单烯烃的产物。这种方法需要严格的操作条件,因此高能耗,低烯烃收率。

[0008] US 5,171,921描述了一种由更高级的烯烃或链烷烃或混合的烯烃和链烷烃原料通过将所述更高级的烃进料与含磷和H-ZSM-5的蒸汽活化催化剂接触而生产C2-C5烯烃的方法。这种方法要求至多达700℃的高操作温度。

[0009] US 8,258,357 B2描述了一种将脱氢单元与烯烃复分解单元组合而由含丁烷的C4原料生产烯烃的集成(整体,integrated)方法。这种方法要求相对较高的操作温度,并消耗高价值原料材料,如氢和乙烯。

[0010] 据观察,所公开的生产烯烃的方法在其如上所述的实施期间可能具有某些缺点。

发明内容

[0011] 因此,本发明的一个目的是,具体而言通过提供在温和条件下能够有效将相对低价值链烷烃转化成更高价值的烯烃的方法克服现有技术的缺点。

[0012] 以上目的通过将链烷烃转化成烯烃的方法而实现,所述方法包括以下步骤:(a)提供含至少一种具有1-12个碳原子的链烷烃和至少一种具有2-12个碳原子的烯烃的烃原料;

(b) 提供固体载体上含至少一种第VIA族和/或第VIIA族过渡金属的催化剂；(c) 通过将所述催化剂与至少一种还原性气体和至少一种氧化性气体接触而预处理所述催化剂；和(d) 将所述烃原料和所述预处理的催化剂在200℃-600℃，优选320℃-450℃范围的温度下接触。

[0013] 本发明中术语烃原料是指总的组合的进料；包括任何再循环烃流，但不包括任何非烃稀释剂，其可以连同根据一些实施方式的进料加入。

[0014] 对于本发明而言重要的是，烃原料是至少一种链烷烃和至少一种具有相同或不同碳原子数目的烯烃的混合物。所述混合物能够直接获自石油化学工艺过程，例如来自石脑油裂化工艺过程的65混合C3流或混合C4流，或能够通过将富链烷烃的流与富烯烃的流混合而获得。

[0015] 优选的是至少一种链烷烃是甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷或其混合物，更优选丙烷、正丁烷、异丁烷或其混合物。

[0016] 还优选的是至少一种烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、正戊烯或其混合物，更优选是乙烯。

[0017] 原料中至少一定量的烯烃是引发根据本发明的链烷烃转化成烯烃所必需的。至少一种烯烃还能够保持于原料中作为共进料或一旦转化引发也能够从原料中排出。

[0018] 优选烃原料中链烷烃与烯烃的重量比在0.1:1-100:1，更优选0.5:1-10:1的范围内。

[0019] 本发明中有用的催化剂在固体载体上包含至少一种第VIA族或第VIIA族过渡金属。

[0020] 优选至少一种第VIA族或第VIIA族过渡金属是钼、钨、铼或其混合物，优选是钨。

[0021] 更优选的是催化剂包含基于所述催化剂的总重量按重量计1-15%的至少一种第VIA族或第VIIA族过渡金属，最优选按重量计5-10%。

[0022] 还优选的是固体载体是二氧化硅、氧化铝、活性炭、氧化镁、二氧化钛、钨氧化物、二氧化锆、沸石、分层双氢氧化物或它们的任何组合，优选二氧化硅和沸石的组合，更优选二氧化硅和基于固体载体的总重量按重量计0.1-60%的沸石的组合。

[0023] 进一步优选沸石选自ZSM-5、X-沸石、Y-沸石、β沸石、MCM-22、镁碱沸石、菱沸石或其混合物，优选是Y-沸石。

[0024] 为了进一步提高所述方法的效率，催化剂可以与助催化剂混合或一起使用。优选催化剂与异构化催化剂混合或一起使用。异构化催化剂能够选自由氧化镁、氧化钙、氧化钪、氧化锌、水滑石以及氧化铝和氧化镁的固溶体(solid solution)组成的组。

[0025] 本发明的催化剂能够通过浸渍或部分浸渍方法制备，所述方法通常包括将固体载体与过渡金属化合物的浸渍溶液接触。浸渍条件应进行选择而达到催化剂上过渡金属的所需水平。优选的条件包括浸渍溶液中金属化合物的浓度处于 $0.1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ -5M的范围内，浸渍温度范围为20℃-200℃以及接触时间范围为1分钟-5小时。催化剂制备的其它已知方法如早期湿润法，或离子交换法等也能够使用。

[0026] 浸渍溶液包括在至少一种溶剂中的至少一种过渡金属化合物。过渡金属化合物的许多选择对于本发明都是可能的，如过渡金属的硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐。例如，用于催化剂制备步骤中的过渡金属化合物是偏钨酸铵(ammonium metatungsten)四水合物。

[0027] 本发明所选定的溶剂能够是任何能溶解或分散所选择的金属化合物的合适溶剂，

如充氧的溶剂和烃溶剂。例如,溶剂能够选自水、甲醇、乙醇和己烷。

[0028] 浸渍(或如上所述的其它制备方法)之后,金属沉积的载体优选进行干燥并随后烧结从而除去催化剂制备步骤中所用的金属化合物的水分及挥发组分。干燥条件一般包括20℃-200℃的温度和2小时-20小时的一段时间。烧结条件一般包括200℃-800℃的温度和1小时-48小时的一段时间。干燥和烧结步骤都通常在含氧气体(例如,空气或氧)的气氛下进行实施。应指出的是,干燥步骤能够与烧结步骤组合,即,烧结期间发生干燥。

[0029] 在其用于转化反应之前,所述催化剂用还原性气体和氧化性气体进行预处理。这种催化剂预处理的使用致使形成金属氢化物和金属氧化物。优选催化剂上的适量金属氢化物和金属氧化物从而使催化剂在根据本发明将链烷烃转化成烯烃中是活性的。适量的金属氢化物和金属氧化物能够通过选择催化剂预处理的适宜条件而实现。即,优选预处理的催化剂包含至少一种过渡金属氢化物和至少一种过渡金属氧化物的混合物。

[0030] 优选预处理催化剂包括将催化剂与至少一种还原性气体,优选氢,在200℃-700℃,优选300℃-600℃范围的温度下,优选以 0.0001h^{-1} - 100h^{-1} ,更优选 0.001h^{-1} - 10h^{-1} 范围内的WHSV接触,并且优选持续5分钟-30小时,更优选12小时-24小时的一段时间。

[0031] 还优选预处理催化剂包括将催化剂与至少一种氧化性气体,优选空气,在200℃-700℃,优选300℃-600℃范围的温度下,优选以 0.0001h^{-1} - 100h^{-1} ,更优选 0.001h^{-1} - 10h^{-1} 范围内的WHSV接触,并优选持续5分钟-30小时,更优选12小时-24小时的一段时间。

[0032] 正如本领域内所理解那样,WHSV是烃原料的质量流量除以催化剂床的重量并表示每小时处理的进料的当量质量。WHSV与反应器停留时间的倒数相关。

[0033] 在一个优选的实施方式中,催化剂首先与还原性气体接触并随后与氧化性气体接触。在另一个优选实施方式中,催化剂首先与氧化性气体接触并随后与还原性气体接触。

[0034] 还原性气体和氧化性气体能够可选地用稀释剂稀释。稀释剂应在所选择的催化剂预处理条件下是非反应活性的。合适的稀释剂有,例如,氮、氩、甲烷等,或其混合物。催化剂预处理可以在使用之前不久或原位发生。

[0035] 在催化剂预处理之后,预处理的催化剂随后在合适的条件下暴露于所述反应区内流动的烃原料从而开始链烷烃向烯烃的转化。

[0036] 将烃原料与预处理的催化剂接触能够连续或间歇式发生。一般而言,接触采取将烃原料连续通过反应区内的催化剂的固定床。许多进行原料/催化剂接触的其它合适系统在本领域内是已知的,而最佳选择取决于具体的原料、催化剂失活速率和其它因素。这种系统包括移动床系统、摇摆床系统和流化床系统。

[0037] 优选在步骤(d)中将烃原料和预处理的催化剂的接触在320℃-450℃范围的温度下进行。

[0038] 还优选在步骤(d)中将烃原料和预处理的催化剂接触进行于1巴-60巴,优选20巴-40巴的压力范围内。

[0039] 还进一步优选在步骤(d)中将烃原料和预处理的催化剂的接触进行于范围为 0.01h^{-1} - 200h^{-1} ,优选 0.05h^{-1} - 100h^{-1} ,更优选 0.1h^{-1} - 20h^{-1} 的WHSV。

[0040] 在以上所描述的转化条件下,烃原料通常处于反应区中的气相中。然而,转化反应也能够在于烃原料处于液相中或气相和液相的混合物中时发生。

[0041] 正常情况下在反应区的下游具有分离单元,以便分离并实现转化工艺过程的产物

的所需纯度。

[0042] 将未转化的烃原料再循环至反应区内常常对于实现比原料的平衡限制的每个单程转化率完全或至少显著更高的整体转化可以是合乎需要的。

[0043] 本发明方法采用的催化剂通常会由于在催化剂工艺中的有毒物质、焦炭、碳和/或聚合物的累积而随时间丧失其活性,因此需要再生。

[0044] 因此,优选根据本发明的方法进一步包括作为工艺过程步骤(e)的再生步骤。

[0045] 再生通常会涉及通过氧化燃烧去除催化剂表面沉积的有毒物质、焦炭、碳和/或聚合物。

[0046] 优选再生步骤(e)包括将催化剂与至少一种氧化性气体,优选空气,在200℃-700℃,优选400℃-550℃范围的温度下接触。

[0047] 令人惊讶的是,据发现,本发明的方法提供了一种改进的、更经济且有效的链烷烃转化成烯烃的方法。

[0048] 下面的实施例例证了由使用本发明的方法在链烷烃向烯烃的转化中通过显示出某些步骤和所述方法的条件的令人惊讶的效应,尤其是通过提供温和条件下能够有效将相对较低价值的链烷烃转化成更高价值的烯烃的方法而获得的优点。

[0049] 以下的实施例预想仅仅举例说明本发明。它们绝不以任何方式对本发明的范围采取限制。许多变化和修改能够作出而不脱离本发明在附加权利要求中所公开的范围。

具体实施方式

[0050] 实施例

[0051] 实施例1-6是举例说明根据本发明将链烷烃转化成烯烃的方法。

[0052] 实施例1

[0053] 3g在含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0054] 在此之后,所述催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h⁻¹下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h⁻¹下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0055] 当床温达到350℃时,含有按重量计10%的正丁烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料按照10-20cc/min、压力20巴通过所述催化剂床。

[0056] 将反应的流出物引导至GC-FID(Agilent)从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0057] 实施例2

[0058] 采用含有按重量计10%的异丁烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料进行实施例1中的相同实验。这个实验的结果如表1中所示。

[0059] 实施例3

[0060] 采用含有按重量计10%的丙烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料进行实施例1中的相同实验。这个实验的结果如表1中所示。

[0061] 实施例4

[0062] 采用含有按重量计10%的LPG(含有25wt%丙烷、25wt%异丁烷和50wt%正丁烷)和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料进行实施例1中的相同实验。这个实验的结果如表1中所示。

[0063] 实施例5

[0064] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0065] 在此之后,催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0066] 当床温达到350℃时,含有按重量计4%的正丁烯和按重量计6%的正丁烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料按照5-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0067] 将反应的流出物引导至GC-FID(Agilent)从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0068] 实施例6

[0069] 该实施例举例说明根据本发明的将链烷烃转化成烯烃的方法。

[0070] 不采用氧化镁进行实施例1中的相同实验。这个实验的结果如表1中所示。

[0071] 比较例A和B举例说明了催化剂预处理条件对本发明方法的影响。

[0072] 比较例A

[0073] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0074] 在此之后,催化剂在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度。

[0075] 当床温达到350℃时,含有按重量计10%的正丁烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料按照10-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0076] 将反应的流出物引导至GC-FID(Agilent)从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0077] 比较例B

[0078] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0079] 在此之后,催化剂在500℃的温度和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。当床温达到350℃时,含有按重量计10%的正丁烷和按重量计20%的乙烯且其余为氮的原料按照10-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0080] 将反应的流出物引导至GC-FID(Agilent)从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0081] 比较例C、D、E和F举例说明了烯烃共进料对本发明方法的影响。

[0082] 比较例C

[0083] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0084] 在此之后,催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0085] 当床温达到350℃时,含有按重量计10-20%的正丁烷而其余为氮的原料按照5-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0086] 将反应的流出物引导至GC-FID (Agilent) 从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0087] 比较例D

[0088] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0089] 在此之后,催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1290小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0090] 当床温达到350℃时,含有按重量计10-20%的乙烯而其余为氮的原料按照5-20cc/min和压力20巴通过所述催化剂床。

[0091] 将反应的流出物引导至GC-FID (Agilent) 从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0092] 比较例E

[0093] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0094] 在此之后,催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0095] 当床温达到350℃时,含有按重量计10-20%的异丁烷且其余为氮的原料按照5-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0096] 将反应的流出物引导至GC-FID (Agilent) 从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0097] 比较例F

[0098] 3g含有按重量计5%的HY-沸石和按重量计95%的二氧化硅的固体载体上含有按重量计8%的钨的催化剂与3g氧化镁混合并随后填充于管式反应器中。

[0099] 在此之后,催化剂通过在500℃和WHSV 0.30h^{-1} 下将空气流动通过催化剂床持续4小时,然后随之在400℃的温度和WHSV 0.002h^{-1} 下将按体积计10%其余为氮的氢气流动通过催化剂床持续1小时,并随后升温至550℃并保持2小时之后冷却至350℃的反应温度,从而进行预处理。

[0100] 当床温达到350℃时,含有按重量计10-20%的丙烷且其余为氮的原料按照5-20cc/min和压力20巴通过催化剂床。

[0101] 将反应的流出物引导至GC-FID(Agilent)从而测定其化学组成。流出物测定的组成用于计算链烷烃转化率和烯烃产率。这个实验的结果如表1中所示。

[0102] 表1

[0103]

实施例	进料	助 催 化剂	预处理	链烷烃转化 率 (wt%)	乙 烯 选 择 性 (wt%)	丙烯选择性 (wt%)
实施例 1	正丁烷	MgO	空气, H ₂	60	70	25

[0104]

	乙烯					
实施例 2	异丁烷 乙烯	MgO	空气, H ₂	57	82	10
实施例 3	丙烷 乙烯	MgO	空气, H ₂	40	8	80
实施例 4	LPG 乙烯	MgO	空气, H ₂	55	20	70
实施例 5	正丁烯 正丁烷 乙烯	MgO	空气, H ₂	原料中 90wt%的 C4 烃(正丁烯和正丁烷)转化成含 64wt%乙烯和 27wt%丙烯的产品流		
实施例 6	正丁烷 乙烯	无	空气, H ₂	66%	72%	25%
比较例 A	正丁烷 乙烯	MgO	H ₂	无链烷烃转化。40%的烯烃转化成 60wt%的丙烯和 40wt%的正丁烯		
比较例 B	正丁烷 乙烯	MgO	空气	无反应		
比较例 C	正丁烷	MgO	空气, H ₂	无反应		
比较例 D	乙烯	MgO	空气, H ₂	无反应		
比较例 E	异丁烷	MgO	空气, H ₂	无反应		
比较例 F	丙烷	MgO	空气, H ₂	无反应		

[0105] 表1中所示的链烷烃转化率由反应期间转化的链烷烃重量除以原料中链烷烃的总重量随后乘以100而进行计算。表1中所示的乙烯和丙烯的选择性由反应产生的乙烯或丙烯的重量除以反应产生的所有产物的重量随后乘以100而进行计算。上述说明书和权利要求书中公开的特征,单独和在其任意组合中,都可以是与其不同形式实现本发明的材料。