

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804761.6

[51] Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1298427C

[22] 申请日 2003.2.10 [21] 申请号 03804761.6

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 28 [33] US [31] 60/360,963

[32] 2002. 3. 20 [33] US [31] 60/366,012

[32] 2002. 4. 22 [33] US [31] 60/374,697

[32] 2002. 8. 9 [33] US [31] 10/215,511

[86] 国际申请 PCT/US2003/004153 2003.2.10

[87] 国际公布 WO2003/074176 英 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.27

[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 D·雷文 J·C·瓦图里

[56] 参考文献

US4465889A 1984.8.14

WO0069796A 2000.11.23

WO0205952A 2002.1.24

WO9829370A 1998.7.9

审查员 张麦红

[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

代理人 邓 毅

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

分子筛组合物,含有该组合物的催化剂以及它们的制备方法和在转化方法中的应用

[57] 摘要

本发明涉及催化剂组合物,制备该组合物的方法及其在原料,优选氧化原料转化为一种或多种烯烃,优选乙烯和/或丙烯的方法中的应用。该催化剂组合物包括分子筛和至少一种 4 族金属的氧化物,任选还有元素周期表的 2 族和 3 族的至少一种金属氧化物。

1、催化剂组合物，其通过将包含分子筛的第一种颗粒与包含至少一种选自元素周期表的 4 族中的金属的氧化物的第二种颗粒物理混合而制备，其中所述第二种颗粒为干燥或煅烧的状态且具有至少 0.03mg/m^2 金属氧化物的在 100°C 下的二氧化碳吸收率。

2、权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述第二种颗粒具有至少 0.035mg/m^2 金属氧化物的在 100°C 下的二氧化碳吸收率。

3、权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述第二种颗粒具有少于 10mg/m^2 金属氧化物的在 100°C 下的二氧化碳吸收率。

4、权利要求 1 的催化剂组合物，其中 4 族金属氧化物包括氧化锆。

5、权利要求 1 的催化剂组合物，其还包括选自元素周期表的 2 族和 3 族中的金属的氧化物。

6、权利要求 5 的催化剂组合物，其中 2 族和/或 3 族金属氧化物包括选自氧化钙、氧化钡、氧化镧、氧化钇和氧化铈中的一种或多种氧化物。

7、权利要求 1 的催化剂组合物，其还包括不同于所述金属氧化物的粘结剂和基质材料的至少一种。

8、权利要求 1 的催化剂组合物，其中分子筛包括 CHA 骨架类型分子筛和/或 AEI 骨架类型分子筛。

9、权利要求 1 的催化剂组合物，其中分子筛包括铝磷酸盐或硅铝磷酸盐。

10、权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述第二种颗粒通过使所述 4 族金属氧化物的水合前体从含有所述金属离子的溶液中沉淀下来，在至少 80°C 的温度下水热处理该水合前体达至多 10 天和然后在 $400 - 900^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧该水合前体来生产。

11、权利要求 10 的催化剂组合物，其中所述 4 族金属氧化物来源是水合氧化锆。

12、将包含含氧化合物的原料转化为一种或多种烯烃的方法，其中该方法在权利要求 1-11 的任一项的催化剂组合物的存在下进行。

分子筛组合物，含有该组合物的催化剂
以及它们的制备方法和在转化方法中的应用

本发明涉及分子筛组合物和含有该组合物的催化剂，这些组合物和催化剂的合成方法以及这些组合物和催化剂在生产烯烃的转化方法中的用途。

烯烃传统上通过催化或蒸汽裂化方法由石油原料来生产。这些裂化方法，尤其蒸汽裂化由各种类型的烃原料获得了轻烯烃，如乙烯和/或丙烯。乙烯和丙烯是可以用于制备塑料和其他化合物的各种方法的重要石化产品。

在石油化学工业中，已知含氧化合物，尤其醇可转化为轻烯烃有一段时间了。优选用于轻烯烃生产的醇是甲醇和优选用于将含甲醇的原料转化为轻烯烃，主要乙烯和/或丙烯的方法包括让该原料与分子筛催化剂组合物接触。

已知有许多不同类型的分子筛可将含有含氧化合物的原料转化为一种或多种烯烃。例如，U.S.专利 No.5,367,100 描述了沸石 ZSM-5 用于将甲醇转化为烯烃的用途；U.S.专利 No.4,062,905 论述了使用结晶硅铝酸盐沸石，例如沸石 T、ZK5、毛沸石和菱沸石将甲醇和其他含氧化合物转化为乙烯和丙烯的方法；U.S.专利 No.4,079,095 描述了 ZSM-34 用于将甲醇转化为烃产物如乙烯和丙烯的用途；和 U.S.专利 No.4,310,440 描述了使用结晶铝磷酸盐（常常表示为 AlPO_4 ）由醇生产轻烯烃的方法。

用于将甲醇转化为烯烃的一些最有用的分子筛是硅铝磷酸盐（SAPO）分子筛。硅铝磷酸盐分子筛含有 $[\text{SiO}_2]$ ， $[\text{AlO}_2]$ ，和 $[\text{PO}_4]$ 共角四面体单元的三维微孔结晶骨架结构。SAPO 分子筛的合成，其配制为催化剂的方法及其将原料转化为烯烃的应用（尤其在原料是甲醇的情况下）公开在 U.S.专利 Nos.4,499,327，4,677,242，4,677,243，

4,873,390, 5,095,163, 5,714,662 和 6,166,282 中, 所有这些在本文全面引入供参考。

当在甲醇-烯烃转化中使用时, 大多数分子筛(包括 SAPO 分子筛)遭受了快速的焦化和因此需要频繁再生, 典型地包括让催化剂接触高温和蒸汽环境。结果, 目前的甲醇转化催化剂往往具有有限的有效寿命, 因此需要提供尤其当在甲醇-烯烃转化中使用时显示了提高的寿命的分子筛催化剂组合物。

U.S.专利 No.4,465,889 描述了用于将甲醇、二甲醚或它们的混合物转化为富含异-C₄组分的烃产物的包括用钪、锆或钛金属氧化物浸渍的硅酸盐分子筛的催化剂组合物。

U.S.专利 No.6,180,828 论述了改性分子筛用于由甲醇和氨生产甲胺的用途, 其中例如将硅铝磷酸盐分子筛与一种或多种改性剂, 如氧化锆, 二氧化钛, 氧化钇, 蒙脱石或高岭石合并。

U.S.专利 No.5,417,949 涉及使用分子筛和金属氧化物粘结剂将含氧排放物中的有害氧化氮类转化为氮和水的方法, 其中优选的粘结剂是二氧化钛和分子筛是硅铝酸盐。

EP-A-312981 公开了使用包括担载于含二氧化硅的载体材料上的包埋在无机耐火基质材料中的沸石和铍、镁、钙、锶、钡或镧的至少一种氧化物, 优选氧化镁的物理混合物的催化剂组合物裂化含钒的烃原料流的方法。

Kang 和 Ihui, “通过亚甲基化学方法的位于 Ni-SAPO-34 结晶催化剂外表面上的酸位点数目减小的效应”(Effects of decrease in number of acid sites located on the external surface of Ni-SAPO-34 crystalline catalyst by the methanochemical method), Catalysis Letters 53, pages 171-176(1998)披露, 在用 Ni-SAPO-34 的甲醇-乙烯转化中, 通过用担载于微球形无孔二氧化硅上的 MgO、CaO、BaO 或 Cs₂O 研磨催化剂, 能够提高形状选择性和减少焦炭形成, 其中 BaO 是最优选的。

国际公开 No.WO 98/29370 公开了在含有选自镧系元素、铈系元

素、铈、钇、4族金属、5族金属或它们的混合物中的金属的小孔非沸石分子筛上的含氧化合物-烯烃转化。

在一个方面，本发明属于包括分子筛和至少一种选自元素周期表的4族中的金属的氧化物的催化剂组合物，其中所述金属氧化物在100℃下具有至少0.03，一般至少0.035mg/m²金属氧化物的二氧化碳吸收率。

优选地，该催化剂组合物还包括与所述金属氧化物不同的粘结剂和基质材料的至少一种。

该催化剂组合物还可以包括选自元素周期表的2族和3族中的金属的氧化物。在一个实施方案中，4族金属氧化物包括氧化锆和2族和/或3族金属氧化物包括选自氧化钙、氧化钡、氧化镧、氧化钇和氧化铈中的一种或多种氧化物。

优选地，分子筛适宜包括硅铝磷酸盐。

在另一个方面，本发明属于包括活性4族金属氧化物和2族和/或3族金属氧化物，粘结剂，基质材料和硅铝磷酸盐分子筛的分子筛催化剂组合物。

在又一个方面，本发明属于制备催化剂组合物的方法，该方法包括物理混合含有分子筛的第一种颗粒与含有4族金属氧化物且具有至少0.03mg/m²的金属氧化物颗粒的二氧化碳吸收率（100℃）的第二种颗粒。

优选地，所述第二种颗粒通过使所述4族金属氧化物的水合前体从含有所述金属离子的溶液中沉淀下来，在至少80℃的温度下水热处理水合前体达至多10天和然后在400-900℃的温度下煅烧该水合前体来生产。

在另一个方面，本发明涉及通过在含有分子筛和具有至少0.03mg/m²的金属氧化物的二氧化碳吸收率（100℃）的活性4族金属氧化物的催化剂组合物的存在下将原料，如含氧化合物，适宜地是醇，例如甲醇转化为一种或多种烯烃的方法。

在又一个方面，本发明涉及在包括分子筛、粘结剂、基质材料和

不同于粘结剂和基质材料的金属氧化物的混合物的分子筛催化剂组合物的存在下将原料转化为一种或多种烯烃的方法。

在一个实施方案中，该催化剂组合物具有大于 1，如大于 1.5 的使用寿命增加指数 (LEI)。LEI 在本文中被定义为催化剂组合物的使用寿命与没有活性金属氧化物的相同催化剂组合物的使用寿命的比率。

本发明涉及分子筛催化剂组合物及其在烃原料，尤其氧化原料-烯烃的转化中的用途。已经发现，将分子筛与一种或多种活性金属氧化物合并获得了当用于将原料如含氧化合物，更尤其甲醇转化为烯烃时具有更长使用寿命的催化剂组合物。另外，所得催化剂组合物往往获得了更大量的所需低级烯烃，尤其丙烯，和更少量的不想要的乙烷和丙烷与其他不希望有的化合物，如醛类和酮类，特别是乙醛。

优选的活性金属氧化物是具有使用在“化学和物理 CRC 手册 (CRC Handbook of Chemistry and Physics)”，第 78 版，CRC Press, Boca Raton, Florida(1997)中所述的 IUPAC 格式的元素周期表的 4 族金属（例如锆和铪）的那些。在一些情况下，已发现，当该催化剂组合物还含有至少一种选自元素周期表的 2 族和/或 3 族中的金属的氧化物时，获得了改进的结果。

分子筛

分子筛已被国际沸石结构联合委员会 (Structure Commission of the International Zeolite Association) 按照沸石命名 IUPAC 委员会 (IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature) 的规定进行了分类。按照该分类，骨架型沸石和已经确定结构的沸石类分子筛被给予三个字母代码，并且描述在“Atlas 沸石骨架类型” (*Atlas of Zeolite Framework Types*)，第 5 版，Elsevier, London, England(2001)中，该文献在本文中全面引入供参考。

优选分子筛，尤其用于将含有含氧化合物的原料转化为烯烃的分子筛的非限制性例子包括 AEL, AFY, AEI, BEA, CHA, EDI, FAU, FER, GIS, LTA, LTL, MER, MFI, MOR, MTT, MWW, TAM 和 TON。在一个优选的实施方案中，在本发明的催化剂组合物中使用

的分子筛具有 AEI 拓扑结构或 CHA 拓扑结构，或它们的结合，最优选 CHA 拓扑结构。

结晶分子筛材料具有共角 $[\text{TO}_4]$ 四面体的三维、四面连接骨架结构，其中 T 是任何四面体配位阳离子，如 $[\text{SiO}_4]$ ， $[\text{AlO}_4]$ ，和/或 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元。可用于这里的分子筛适合包括含有 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元（即铝磷酸盐(AIPO)分子筛），或 $[\text{SiO}_4]$ ， $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元（即硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛）的骨架结构。最优选，可用于这里的分子筛是硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛或取代，优选金属取代 SAPO 分子筛。适合的金属取代基的实例是元素周期表的 1 族的碱金属，元素周期表的 2 族的碱土金属，元素周期表的 3 族的稀土金属，包括镧系元素：镧，铈，镨，钕，钐，铕，钆，铽，镱和镥；和铪或钇，元素周期表的 4-12 族的过渡金属，或任何这些金属物质的混合物。

优选地，这里使用的分子筛具有由 $[\text{TO}_4]$ 四面体的 8 元环规定的孔体系和具有小于 $5\text{\AA}$ ，比如 $3\text{\AA}$ 到 $5\text{\AA}$ ，例如 $3\text{\AA}$ 到 $4.5\text{\AA}$ ，尤其 $3.5\text{\AA}$ 到 $4.2\text{\AA}$ 的平均孔径。

可在这里使用的 SAPO 和 AIPO 分子筛的非限制性实例包括 SAPO-5，SAPO-8，SAPO-11，SAPO-16，SAPO-17，SAPO-18，SAPO-20，SAPO-31，SAPO-34，SAPO-35，SAPO-36，SAPO-37，SAPO-40，SAPO-41，SAPO-42，SAPO-44 (U.S.专利 No.6,162,415)，SAPO-47，SAPO-56，AIPO-5，AIPO-11，AIPO-18，AIPO-31，AIPO-34，AIPO-36，AIPO-37，AIPO-46，以及它们的含金属的分子筛中的一种或混合物。在这些当中，特别有用的分子筛是 SAPO-18，SAPO-34，SAPO-35，SAPO-44，SAPO-56，AIPO-18 和 AIPO-34 以及它们的含金属的衍生物中的一种或混合物，比如 SAPO-18，SAPO-34，AIPO-34 和 AIPO-18，以及它们的含金属的衍生物中的一种或混合物，尤其 SAPO-34 和 AIPO-18，以及它们的含金属的衍生物中的一种或混合物。

在一个实施方案中，分子筛是在一种分子筛组合物内具有两种或多种不同晶相的共生材料。尤其，共生分子筛描述在 U.S.专利申请公

开 No. 2002-0165089 和 1998 年 4 月 16 日公开的国际公开号 WO 98/15496 中,二者在这里全面引入供参考。例如,SAPO-18, AIPO-18 和 RUW-18 具有 AEI 骨架类型,而 SAPO-34 具有 CHA 骨架类型。因此,本文使用的分子筛可以包括至少一种 AEI 和 CHA 骨架类型的共生相,尤其其中 CHA 骨架类型与 AEI 骨架类型的比率(通过在 U.S. 专利申请公开 No. 2002-0165089 中披露的 DIFFaX 方法测定)大于 1:1。

优选地,在分子筛是硅铝磷酸盐的情况下,该分子筛具有小于或等于 0.65,比如 0.65-0.10,优选 0.40-0.10,更优选 0.32-0.10,和最优选 0.32-0.15 的 Si/Al 比率。

活性金属氧化物

在这里有用的活性金属氧化物是不同于典型粘结剂和/或基质材料的那些金属氧化物,当与分子筛结合使用时,在催化转化方法中提供了益处。优选的活性金属氧化物是具有 4 族金属,比如锆和/或铪的那些金属氧化物,它们可以单独或与 2 族(例如镁、钙、锶和钡)和/或 3 族金属(包括镧系和钪系元素)氧化物(例如钇,铈和镧)结合使用。最优选的活性 4 族金属氧化物是锆金属氧化物,它可以单独或与氧化钙、氧化钡、氧化镧和/或氧化钇结合使用。一般,硅、铝的氧化物,以及它们的混合物不是优选的。

尤其,活性金属氧化物是不同于典型粘结剂和/或基质材料的那些金属氧化物,当其与分子筛一起在催化剂组合物中使用时,可有效延长催化剂组合物的使用寿命,尤其在包括甲醇的原料至一种或多种烯烃的转化方法中。催化剂寿命延长的量化通过如用以下等式定义的使用寿命增加指数(LEI)来测定:

$$LEI = \frac{\text{与活性金属氧化物结合的催化剂的使用寿命}}{\text{催化剂的使用寿命}}$$

其中在相同方法中在相同条件下催化剂或催化剂组合物的使用寿命是

直到由催化剂组合物带来的原料的转化率下降到某种规定水平，例如 10% 以下为止的每 g 催化剂组合物处理的原料的累积量。无活性金属氧化物对催化剂组合物的使用寿命具有很小的作用到没有作用，或者会缩短催化剂组合物的使用寿命，因此具有小于或等于 1 的 LEI。因此，本发明的活性金属氧化物是不同于典型粘结剂和/或基质材料的那些金属氧化物，当其与分子筛结合使用时，提供了具有大于 1 的 LEI 的分子筛催化剂组合物。按照定义，未与活性金属氧化物结合的分 子筛催化剂组合物具有等于 1.0 的 LEI。

已经发现，通过同时引入活性金属氧化物与分子筛，能够获得具有大于 1 到 20，比如 1.5 - 10 的 LEI 的催化剂组合物。典型地，根据本发明的催化剂组合物显示了大于 1.1，例如 1.2 - 15，更尤其大于 1.3，比如大于 1.5，比如大于 1.7，比如大于 2 的 LEI 值。

尤其，可在这里使用的金属氧化物具有在 100°C 下至少 0.03mg/m² 的金属氧化物颗粒，比如至少 0.035mg/m² 的金属氧化物的二氧化碳吸收率。虽然金属氧化物的二氧化碳吸收率的上限不是重要的，但这里使用的金属氧化物通常在 100°C 下具有低于 10mg/m² 的金属氧化物，比如低于 5mg/m² 的金属氧化物的二氧化碳吸收率。典型地，这里使用的金属氧化物具有 0.04-0.2mg/m² 的金属氧化物的二氧化碳吸收率。

为了测定金属氧化物的二氧化碳吸收率，采用下列工序。通过在流动空气中将样品加热到 200 - 500°C，直到获得恒定重量，即“干重”为止来将金属氧化物的样品脱水。然后将样品温度降低到 100°C，让二氧化碳在样品上连续或以脉冲方式通过，再次直到获得恒定重量为止。按 mg/mg 的样品（以样品的干重为基准）计的样品的重量的增加是吸收的二氧化碳的量。

在以下报道的实施例中，在环境压力下使用 Metteler TGA/SDTA 851 热解重量分析系统来测定二氧化碳吸收率。金属氧化物样品在达到 500°C 的流动空气中脱水 1 小时。然后在流动氦气中将样品的温度降低到 100°C。在样品于所需吸收温度下在流动氦气中平衡之后，样品接触 20 次独立脉冲（大约 12 秒钟/脉冲）的含有 10wt% 二氧化碳和

其余物是氨气的气体混合物。在吸收气体的各次脉冲之后，金属氧化物样品用流动氨气吹洗 3 分钟。按 mg/mg 吸收剂计（以在 500℃ 下处理之后的吸收剂重量为基准）的样品的重量的增加是吸收的二氧化碳的量。样品的表面积按照作为 ASTM D 3663 公开的 Brunauer, Emmett 和 Teller(BET)的方法来测定，以提供按 mg 二氧化碳/m² 金属氧化物计的二氧化碳吸收率。

适宜的是，该活性金属氧化物具有大于 10m²/g，比如大于 10m²/g 到 300m²/g 的 BET 表面积。优选，该活性金属氧化物具有至少 20m²/g，比如 20m²/g 到 250m²/g 的 BET 表面积。更优选，该活性金属氧化物具有至少 25m²/g，比如 25 - 200m²/g 的 BET 表面积。在一个优选的实施方案中，该活性金属氧化物包括具有大于 20m²/g，比如大于 25m²/g 和尤其大于 30m²/g 的 BET 表面积。

该活性金属氧化物能够使用各种方法来制备。优选的是，由活性金属氧化物前体，比如金属盐，如卤化物，硝酸盐，硫酸盐或乙酸盐来制备活性金属氧化物。其他适合的金属氧化物来源包括在煅烧过程中形成金属氧化物的化合物，比如氯氧化物和硝酸盐。醇盐也是适合的 4 族金属氧化物的来源，例如正丙醇锆。优选的 4 族金属氧化物来源是水合氧化锆。术语水合氧化锆用来表示包括经由桥连氧原子以共价键连接于其他锆原子的锆原子，并进一步包括可利用的羟基的材料。

在一个实施方案中，水合氧化锆在包括至少 80℃，优选至少 100℃ 的温度的条件下进行水热处理。水热处理典型地在高于大气压的密封容器内进行。然而，优选的处理方式包括使用在回流条件下的敞口容器。水合 4 族金属氧化物在液体介质中的搅拌（例如通过回流液体和/或搅拌的作用）促进了水合氧化物与液体介质的有效相互作用。水合氧化物与液体介质的接触的持续时间适宜是至少 1 小时，比如至少 8 小时。用于该处理的液体介质一般具有大约 6 或更高，比如 8 或更高的 pH。适合的液体介质的非限制性实例包括水，氢氧化物溶液（包括 NH₄⁺，Na⁺，K⁺，Mg²⁺和 Ca²⁺的氢氧化物），碳酸盐和碳酸氢盐溶液（包括 NH₄⁺，Na⁺，K⁺，Mg²⁺和 Ca²⁺的碳酸盐和碳酸氢盐），吡啶

及其衍生物，和烷基/羟基胺。

在另一个实施方案中，该活性金属氧化物例如通过让包括 4 族金属离子源的液体溶液，例如水溶液经受足以引起固体氧化物材料的水合前体沉淀的条件，例如通过将沉淀剂加入到该溶液中来制备。适当的是，沉淀通过在 7 以上的 pH 下进行。例如，沉淀剂可以是碱比如氢氧化钠或氢氧化铵。

当要制备 4 族金属氧化物与 2 族和/或 3 族金属氧化物的混合物时，能够将含有 4 族金属离子源的第一液体溶液与含有 2 族和/或 3 族金属离子源的第二液体溶液合并。该两种溶液的合并能够在足以引起混合氧化物材料的水合前体作为固体从该溶液中共沉淀下来的条件下进行。另外，4 族金属的离子源和 2 族和/或 3 族金属的离子源可以合并成单一溶液。该溶液然后可以经受足以引起水合前体共沉淀为固体混合氧化物材料的条件，比如通过将沉淀剂加入到该溶液中。

在沉淀过程中溶液保持的温度一般低于 200℃，例如 0℃到低于 200℃。沉淀用的一个特定温度范围是 20℃到 100℃。所得凝胶然后优选在至少 80℃，优选至少 100℃的温度下水热处理。水热处理一般在大气压下进行。在一个实施方案中，凝胶进行水热处理长达 10 天，比如长达 5 天，例如长达 3 天。

然后例如通过过滤或离心回收金属氧化物的水合前体，再洗涤和干燥。所得材料然后能够比如在氧化气氛中，在至少 400℃，比如至少 500℃，例如 600 - 900℃，尤其 650 - 800℃的温度下煅烧，从而形成活性金属氧化物或活性混合金属氧化物。煅烧时间典型地是至多 48 小时，比如 0.5 - 24 小时，例如 1.0 - 10 小时。在一个实施方案中，煅烧在大约 700℃下进行 1 - 3 小时。

在另一个实施方案中，4 族金属氧化物和 2 族和/或 3 族金属氧化物单独制备，然后一起接触，形成混合金属氧化物，然后与分子筛接触。例如，4 族金属氧化物能够在引入 2 族和/或 3 族金属氧化物之前与分子筛接触，或者，2 族和/或 3 族金属氧化物能够在引入 4 族金属氧化物之前与分子筛接触。

在催化剂组合物包括4族金属氧化物和3族金属氧化物的情况下，4族金属氧化物与3族金属氧化物的摩尔比可以是1000:1到1:1，比如500:1到2:1，优选100:1到3:1，更优选75:1到5:1，基于4族和3族金属氧化物的总摩尔数。另外，该催化剂组合物能够含有1-25wt%，优选1-20wt%，更优选1-15wt%的3族金属，基于混合金属氧化物的总重量，尤其在3族金属氧化物是镧或钇金属氧化物和4族金属氧化物是锆金属氧化物的情况下。

在该催化剂组合物包括4族金属氧化物和2族金属氧化物的情况下，4族金属氧化物与2族金属氧化物的摩尔比可以是1000:1到1:2，比如500:1到2:3，优选100:1到1:1，更优选50:1到2:1，基于4族和2族金属氧化物的总摩尔数。另外，该催化剂组合物能够含有1-25wt%，优选1-20wt%，更优选1-15wt%的2族金属，基于混合金属氧化物的总重量，尤其在2族金属氧化物是氧化钙和4族金属氧化物是锆金属氧化物的情况下。

催化剂组合物

本发明的催化剂组合物包括前面所述的任何一种分子筛和一种或多种的上述活性金属氧化物，任选的不同于活性金属氧化物的粘结剂和/或基质材料。典型地，在催化剂组合物中的分子筛与活性金属氧化物的重量比是5-800wt%，优选10-600wt%，更优选20-500wt%，最优选30-400wt%。

具有许多不同的可用于形成本发明的催化剂组合物的粘结剂。可单独或结合使用的粘结剂的非限制性实例包括各种类型的水合氧化铝，二氧化硅，和/或其他无机氧化物溶胶。一种优选的含氧化铝的溶胶是水合氯化铝(aluminum chlorhydrol)。无机氧化物溶胶象胶水一样起作用，将合成分子筛和其它材料如基质粘结在一起，尤其在热处理之后。在加热时，无机氧化物溶胶（优选具有低粘度）被转化为无机氧化物粘结剂组分。例如，氧化铝溶胶在热处理之后被转化为氧化铝粘结剂。

水合氯化铝，含有氯抗衡离子的羟基化铝基溶胶具有 $\text{Al}_m\text{O}_n(\text{OH})_o\text{Cl}_p \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ 的通式，其中 m 是 1-20， n 是 1-8， o 是 5-40， p 是 2-15，和 x 是 0-30。在一个实施方案中，粘结剂是 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\text{Cl}_7 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ ，如在 G.M. Wolterman 等人, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 76, 105-144 页 (1993) 中所述。在另一个实施方案中，一种或多种粘结剂与一种或多种其它氧化铝材料如碱式氢氧化铝， γ -氧化铝，勃姆石，水铝石，和传统氧化铝如 α -氧化铝， β -氧化铝， γ -氧化铝， δ -氧化铝， ϵ -氧化铝， κ -氧化铝， ρ -氧化铝，氢氧化铝，如三水铝石，三羟铝石，新三水氧化铝，doyelite 和它们的混合物结合使用。

商购胶态氧化铝溶胶的非限制性实例包括可从 Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois 获得的 Nalco 8676 和可从 Nyacol Nano Technologies, Inc., Ashland, Massachusetts 获得的 Nyacol AL20DW。

在该催化剂组合物含有基质材料的情况下，它优选不同于活性金属氧化物和任何粘结剂。基质材料一般可有效降低总催化剂成本，用作在再生过程中的热穴，使催化剂组合物密实，提高催化剂物理性能如压碎强度和抗磨性。

可在这里使用的基质材料的非限制性实例包括一种或多种非活性金属氧化物，包括氧化铍，石英，二氧化硅或溶胶，以及它们的混合物，例如二氧化硅-氧化镁，二氧化硅-氧化锆，二氧化硅-二氧化钛，二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化铝-氧化钪。在一个实施方案中，基质材料是天然粘土如来自蒙脱石和高岭土家族的那些。这些天然粘土包括 sabbentonites 和例如被称为 Dixie, McNamee, Georgia 和 Florida 粘土的那些高岭土。其它基质材料的非限制性实例包括：埃洛石 (halloysite)，高岭石，地开石，珍珠陶土，或蠕陶土。基质材料，比如粘土可以进行公知改性方法比如煅烧和/或酸处理和/或化学处理。

在一个优选的实施方案中，基质材料是粘土或粘土类组合物，优选具有低铁或二氧化钛含量的粘土或粘土类组合物，最优选是高岭土。已发现，高岭土形成了可泵送的高固体含量淤浆，它具有低新生表面积，以及由于其小片状体结构而容易一起压紧。基质材料，最优选高

岭土的优选平均粒度是大约 0.1 到大约 0.6 μm , D_{90} 粒度分布小于大约 1 μm 。

在该催化剂组合物含有粘结剂或基质材料的情况下, 该催化剂组合物典型地含有 1 - 80wt%, 优选大约 5 - 60wt%, 更优选 5 - 50wt% 的分子筛, 基于催化剂组合物的总重量。

在该催化剂组合物含有粘结剂和基质材料的情况下, 粘结剂与基质材料的重量比是 1:15 到 1:5, 比如 1:10 到 1:4, 尤其 1:6 到 1:5。粘结剂的量典型地是大约 2 到大约 30wt%, 比如大约 5 到大约 20wt%, 尤其大约 7 到大约 15wt%, 基于粘结剂, 分子筛和基质材料的总重量。

该催化剂组合物典型地具有 0.5g/cc - 5g/cc, 比如 0.6g/cc - 5g/cc, 例如 0.7g/cc - 4g/cc, 尤其 0.8g/cc - 3g/cc 的密度。

催化剂组合物配制料

在催化剂组合物的制备中, 首先合成分子筛, 然后与活性金属氧化物优选以基本干、干燥过或煅烧的状态物理混合。最优选, 分子筛和活性金属氧化物以其煅烧状态物理混合。能够用本领域已知的任何方法, 比如用混合研磨机, 圆筒混合机, 螺条/桨式共混机, 捏合机或类似物混合来获得充分的物理混合。在分子筛和金属氧化物之间的化学反应是不必要的, 并且一般是不优选的。

在该催化剂组合物含有基质和/或粘结剂的情况下, 适宜首先将该分子筛与基质和/或粘结剂一起配制成催化剂前体, 然后将该活性金属氧化物与该配制的前体合并。活性金属氧化物能够作为非担载颗粒添加, 或能够与载体, 比如粘结剂或基质材料一起添加。所得催化剂组合物然后能够通过公知技术比如喷雾干燥、造粒、挤出等成型为有用的形状和粒度的颗粒。

在一个实施方案中, 该分子筛组合物和基质材料, 任选的粘结剂与液体合并, 形成淤浆, 然后混合, 获得含有该分子筛组合物的基本均匀的混合物。适合液体的非限制性实例包括水, 醇, 酮类, 醛类, 和/或酯类。最优选的液体是水。然后将分子筛组合物、粘结剂和基质

材料的淤浆加入成型装置，比如喷雾干燥器，将该催化剂组合物成型为所需形状，例如微球体。

一旦分子筛催化剂组合物以基本干的或干燥状态成型，为了进一步硬化和/或活化成型的催化剂组合物，通常进行热处理比如煅烧。典型煅烧温度是 400 - 1,000°C，优选 500 - 800°C 和更优选 550 - 700°C。典型煅烧环境是空气（可以包括少量的水蒸气），氮，氧，烟道气（缺氧的燃烧产物），或它们的任意混合物。

在一个优选的实施方案中，该催化剂组合物在氮气中在 600 - 700°C 的温度加热通常 30 分钟到 15 小时，优选 1 小时到大约 10 小时，更优选大约 1 小时到大约 5 小时，最优选大约 2 小时到大约 4 小时的时间。

催化剂组合物的应用

上述催化剂组合物可用于多种多样的方法，包括：裂化，例如石脑油原料裂化为轻烯烃（U.S.专利 No.6,300,537）或高分子量（MW）烃类裂化为低 MW 烃类；加氢裂化，例如，重油和/或环状原料的加氢裂化；异构化，例如芳族化合物比如二甲苯的异构化；聚合，例如生产聚合物产物的一种或多种烯烃的聚合；重整；氢化；脱氢；脱蜡，例如去除直链石蜡的烃类的脱蜡；吸附，例如用于分离其异构体的烷基芳族化合物的吸附；烷基化，例如芳族烃类如苯和烷基苯的烷基化；烷基转移，例如芳族和多烷基芳族烃类的混合物的烷基转移；脱烷基化；氢化开环；歧化，例如制备苯和二甲苯类的甲苯的歧化；低聚，例如直链和支链烯烃的低聚；和脱氢环化。

优选的方法包括将石脑油转化为多芳族混合物的方法；将轻烯烃转化为汽油、馏分油和润滑剂的方法；将含氧化合物转化为烯烃的方法；将轻质链烷烃转化为烯烃和/或芳族化合物的方法；和将不饱和烃类（乙烯和/或乙炔）转化为醛类，以便转化为醇类、酸类和酯类的方法。

本发明的最优选的方法是将原料转化为一种或多种烯烃的方法。

典型地，该原料含有一种或多种含脂族结构部分的化合物，优选一种或多种含氧化合物，使得脂族结构部分含有 1 到大约 50 个碳原子，优选 1-20 个碳原子，更优选 1-10 个碳原子，最优选 1-4 个碳原子。

适合的含脂族结构部分的化合物的非限制性实例包括醇类比如甲醇和乙醇，烷基硫醇比如甲基硫醇和乙基硫醇，烷基硫醚如二甲硫醚，烷基胺比如甲胺，烷基醚比如二甲醚，二乙醚和甲基乙基醚，烷基卤化物比如甲基氯和乙基氯，烷基酮类比如二甲基酮，醛类，和各种酸类比如乙酸。优选地，该原料包括甲醇，乙醇，二甲醚，二乙醚或它们的混合物，更优选甲醇和/或二甲醚，最优选甲醇。

使用上述各种原料，尤其含有含氧化合物的原料，比如醇，本发明的催化剂组合物可有效地将该原料主要转化为一种或多种烯烃。所生产的烯烃典型地具有 2-30 个碳原子，优选 2-8 个碳原子，更优选 2-6 个碳原子，还更优选 2-4 个碳原子，最优选乙烯和/或丙烯。

典型地，本发明的催化剂组合物可有效地将含有一种或多种含氧化合物的原料转化为含有超过 50wt%，典型地超过 60wt%，比如超过 70wt%，优选超过 80wt% 的烯烃的产物，基于该产物中的烃的总重量。而且，基于产物中的烃的总重量，所生产的乙烯和/或丙烯的量典型地高于 40wt%，例如高于 50wt%，优选高于 65wt%，更优选高于 78wt%。典型地，基于所生产的烃产物的总重量，按 wt% 计的所生产的乙烯的量高于 20wt%，比如高于 30wt%，例如高于 40wt%。另外，基于所生产的烃产物的总重量，按 wt% 计的所生产的丙烯的量高于 20wt%，比如高于 25wt%，例如高于 30wt%，优选高于 35wt%。

使用本发明的催化剂组合物用于将包括甲醇和二甲醚的原料转化为乙烯和丙烯时，已发现，与在相同转化条件下，但不用活化金属氧化物组分的类似催化剂组合物相比，乙烷和丙烷的产生量可以减少超过 10%，比如超过 20%，例如超过 30%，尤其 30-40%。

除了含氧化合物组分比如甲醇以外，该原料可以含有一种或多种稀释剂，它们一般不与原料或分子筛催化剂组合物反应，典型地用来降低原料的浓度。稀释剂的非限制性实例包括氦气，氘气，氮气，一

氧化碳，二氧化碳，水，基本非反应性链烷烃类（尤其链烷烃如甲烷，乙烷，和丙烷），基本非反应性芳族化合物和它们的混合物。最优选的稀释剂是水和氮，其中水是特别优选的。

本发明方法能够在宽温度范围，比如 200℃到 1000℃，例如 250℃到 800℃，包括 250℃到 750℃，适宜 300℃到 650℃，优选 350℃到 600℃和更优选 350℃到 550℃的范围内进行。

类似地，该方法能够在包括自生压力的宽压力范围内进行。典型地，在该方法中使用的除了其中的任何稀释剂以外的原料的分压是 0.1kPaa 到 5MPaa，优选 5kPaa 到 1MPaa，和更优选 20kPaa 到 500kPaa。

重量时空速度（WHSV）被定义为除了任何稀释剂以外的原料的总重量/小时/催化剂组合物中的分子筛的重量，能够是 1 到 5000hr⁻¹，优选 2 到 3000hr⁻¹，更优选 5 到 1500hr⁻¹，以及最优选 10 到 1000hr⁻¹。在一个实施方案中，WHSV 是至少 20hr⁻¹；在原料含有甲醇和二甲醚的情况下，WHSV 是 20 到 300hr⁻¹。

本发明的方法适宜作为固定床方法进行，或更通常作为流化床方法（包括湍动床方法），比如连续流化床方法，尤其连续高流速流化床方法进行。

在一个实施方案中，该方法作为使用反应器系统、再生系统和回收系统的流化床方法进行。在这种方法中，新鲜原料，任选的一种或多种稀释剂与分子筛催化剂组合物一起加入反应器系统的一个或多个提升管反应器。该原料在提升管反应器中转化为气体排放物，与焦化催化剂组合物一起进入反应器系统中的分离容器内。焦化催化剂组合物与气体排放物在分离容器内分离，一般借助旋流分离器，然后加入汽提区，通常在分离容器的下部。在汽提区，焦化催化剂组合物与气体，如蒸汽、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢和/或惰性气体比如氮气，优选蒸汽接触，以便从焦化催化剂组合物中回收吸附的烃类，然后引入到再生系统中。

在再生系统中，焦化催化剂组合物与再生介质，优选含氧气体在

能够燃烧焦化催化剂组合物的焦炭，优选达到基于进入再生系统的焦化分子筛催化剂组合物的总重量的 0.5wt%以下的水平的再生条件下接触。例如，再生条件可以包括 450 - 750℃，优选 550 - 700℃的温度。

从再生系统排出的再生催化剂组合物与新鲜分子筛催化剂组合物和/或再循环分子筛催化剂组合物和/或原料和/或新鲜气体或液体合并，再返回到提升管反应器中。

气体排放物从分离系统中排出，再进入回收系统，用于分离和纯化气体排放物中的轻烯烃，尤其乙烯和丙烯。

在一个实施方案中，本发明的方法形成了由烃原料，尤其甲烷和/或乙烷生产轻烯烃的综合方法的一部分。该方法的第一步是将气体原料，优选与水流一起加入合成气生产区，从而生产出合成气流，一般包括二氧化碳、一氧化碳和氢。然后通过多相催化剂，一般铜基催化剂在 150 - 450℃的温度和 5MPa - 10MPa 的压力下接触，将合成气流转化为含有含氧化合物的料流。在纯化之后，含有含氧化合物的料流能够用作上述用于生产轻烯烃，比如乙烯和/或丙烯的方法中的原料。该综合方法的非限制性实例描述在 EP-B-0 933 345 中，后者在本文全面引入供参考。

在任选与上述综合方法结合的另一个更完全的综合方法中，所生产的烯烃进入用于生产各种聚烯烃的一种或多种聚合方法中。

为了更好地理解本发明，包括它的代表性优点，提供了以下实施例。

在实施例中，LEI 被定义为含有活性金属氧化物的分子筛催化剂组合物的使用寿命与没有金属氧化物的相同分子筛（被定义为具有 1 的 LEI）的使用寿命的比率。为了测定 LEI，使用寿命被定义为直到转化率下降到其初始值的大约 10% 为止的每 g 分子筛所转化的含氧化物（优选转化为一种或多种烯烃）的累积量。如果转化率到试验结束时没有下降到其初始值的 10%，根据在试验中的最后两个数据点之间的转化率下降速度通过线性外推法来估算使用寿命。

“主要烯烃”是对乙烯和丙烯的选择性的总和。比率“ $C_2=C_3$ ”是对

试验加权(weighted)的乙烯与丙烯选择性的比率。“C₃ 纯度”通过将丙烯选择性除以丙烯和丙烷选择性的总和来计算。甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、C₄和 C₅+的选择性是对试验加权的平均选择性。注意，C₅+仅由 C₅、C₆和 C₇组成。在表中，选择性值的总和不等于 100%，因为众所周知，这些值没有对焦炭进行校准。

实施例 A

分子筛的制备

使命名为 MSA 的硅铝磷酸盐分子筛 SAPO-34 在作为有机结构定向剂或模板剂的氢氧化四乙基铵 (R1) 和二丙基胺 (R2) 的存在下结晶。通过首先将一定量的 Condea Pural SB 与去离子水混合来制备下列摩尔比组成的混合物，从而形成淤浆：

0.2 SiO₂/Al₂O₃/P₂O₅/0.9R1/1.5R2/50H₂O

向该淤浆添加一定量的磷酸(85%)。这些添加在搅拌的同时进行，从而形成均匀的混合物。向该均匀混合物添加 Ludox AS40(40% SiO₂)，随后在混合的同时添加 R1，形成均匀混合物。向该均匀混合物添加 R2，所得混合物然后在不锈钢高压釜内通过在 170℃下加热 40 小时在搅拌下结晶。这样提供结晶分子筛的淤浆。然后通过过滤从母液中分离晶体。然后将分子筛晶体与粘结剂和基质材料混合，再通过喷雾干燥成形为颗粒。

实施例 B

转化方法

所提供的全部转化率数据使用由位于加热炉内的加入有汽化甲醇的不锈钢反应器(1/4 英寸(0.64cm)外径)组成的微流反应器获得。反应器保持在 475℃的温度和 25psig(172.4kPag)的压力下。甲醇的流速应使得按重量计的甲醇的流速/g 分子筛(还称为重量时空速度(WHSV))是 100h⁻¹。收集从反应器排出的产物气体，使用气相色谱法分析。催化剂加量是 50mg 和催化剂床用石英稀释，以便将反应器内的过热点减到最少。

实施例 1

在搅拌下，将 1kg $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 3.0L 蒸馏水中。制备含有 400g 浓 NH_4OH 和 3.0L 蒸馏水的另一溶液。将两种溶液加热到 60℃。使用喷嘴混合将该两种加热溶液以 50ml/min 的速度合并。通过添加浓氢氧化铵将最终复合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱（100℃）中达 72 小时。通过过滤来回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85℃ 下干燥一整夜。将该产物的一部分在流动空气中在 700℃ 下煅烧 3 小时，获得活性氧化锆材料。

实施例 2

在搅拌下，将 500g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 84g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 3.0L 蒸馏水中。制备含有 260g 浓 NH_4OH 和 3.0L 蒸馏水的另一溶液。将两种溶液加热到 60℃，再使用喷嘴混合以 50ml/min 的速度合并，从而形成最终混合物，即淤浆。通过添加浓氢氧化铵将最终混合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱（100℃）中达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85℃ 下干燥一整夜。将该产物的一部分在流动空气中在 700℃ 下煅烧 3 小时，形成含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 10wt% La（镧）的活性混合金属氧化物。

实施例 3

在搅拌下，将 50g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 300ml 蒸馏水中。制备含有 4.2g 浓 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 300ml 蒸馏水的另一溶液。在搅拌下将这两种溶液合并成最终混合物。通过添加浓氢氧化铵(28.9g)将最终混合物，即淤浆的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱（100℃）中达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85℃ 下干燥一整夜。将该所得产物的一部分在流动空气中在 700℃ 下煅烧 3 小时，形成含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 5wt% La 的活性混合金属氧化物。

实施例 4

在搅拌下，将 500g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 70g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在

3.0L 蒸馏水中。制备含有 260g 浓 NH_4OH 和 3.0L 蒸馏水的另一溶液。将两种溶液加热到 60°C ，然后使用喷嘴混合以 50ml/min 的速度合并，从而形成最终混合物。通过添加浓氢氧化铵将最终混合物，即淤浆的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱 (100°C) 中达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85°C 下干燥一整夜。将所得产物的一部分在流动空气中在 700°C 下煅烧 3 小时，形成含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 10wt% Y(钇) 的活性混合金属氧化物。

实施例 5

在搅拌下，将 500g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 56g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 3000ml 蒸馏水中。制备含有 260g 浓 NH_4OH 和 3000ml 蒸馏水的另一溶液。在搅拌下将该两种溶液合并。通过添加浓氢氧化铵(160g)将最终复合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱 (100°C) 中达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85°C 下干燥一整夜。将该产物的一部分在流动空气中在 700°C 下煅烧 3 小时，形成含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 5wt% Ca(钙) 的活性混合金属氧化物。

实施例 6

在搅拌下将 70g 的 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1$) 溶解在 400ml 蒸馏水中。制备含有 12.8g CeSO_4 和 300ml 蒸馏水的另一溶液。在搅拌下将该两种溶液合并。通过添加浓氢氧化铵(64.3g)将最终复合物的 pH 调至大约 8。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱 (100°C) 中达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85°C 下干燥一整夜。将该产物的一部分在流动空气中在 700°C 下煅烧 3 小时，形成含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 5wt% Ce 的活性混合金属氧化物。

实施例 7

在搅拌下，将 5g $\text{HfOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100ml 蒸馏水中。通过添加浓氢氧化铵(4.5g)将最终复合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒

入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱（100℃）中达 72 小时。通过过滤来回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85℃下干燥一整夜。将该催化剂的一部分在流动空气中在 700℃下煅烧 3 小时，获得活性氧化铪。

实施例 8

在搅拌下，将 5g $\text{HfOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 0.62g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100ml 蒸馏水中。通过添加浓氢氧化铵(3.5g)将最终复合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆倒入聚丙烯瓶内，放入蒸汽箱（100℃）中达 72 小时。通过过滤来回收所形成的产物，用过量水洗涤，和在 85℃下干燥一整夜。将该催化剂的一部分在流动空气中在 700℃下煅烧 3 小时，获得含有基于混合金属氧化物的最终重量的标称 5wt% La 的活性混合金属氧化物。

实施例 9

在环境压力下使用 Mettler TGA/SDTA 851 热解重量分析系统测定实施例 1-8 的氧化物的二氧化碳吸收率。金属氧化物样品首先在达到大约 500℃的流动空气中脱水 1 小时，此后在 100℃下测定二氧化碳的吸收率。样品的表面积按照 Brunauer, Emmett 和 Teller 的方法(BET)来测定，以获得在表 1 中提供的按 mg 二氧化碳/m² 金属氧化物计的二氧化碳吸收率。

表 1

实施例	催化剂干重 (mg)	CO ₂ (mg)	表面积(m ² /g)	CO ₂ 吸收率 (mg CO ₂ /m ²)
1	76	0.0980	29	0.045
2	115	0.7781	80	0.085
3	73	0.4243	89	0.065
4	97	0.3808	100	0.039
5	78	0.5399	85	0.081
6	43	0.1035	50	0.048
7	158	0.3704	25	0.094
8	164	0.7359	60	0.075

实施例 10 (对比)

在表 2 和 3 中报道了在反应器中在以上于实施例 B 中所述的条件下使用 50mg 加量的对照物实施例 A 的分子筛 MSA 的性能。

实施例 11

在本实施例中, 催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的实施例 1 的活性氧化锆组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合, 然后用石英稀释, 形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。结果表明, 将活性氧化锆加入到催化剂床中显著增加了分子筛组合物的使用寿命, 以及减少了不希望有的乙烷和丙烷的量。

实施例 12

在本实施例中, 催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 2 中所述的含有 10wt% La 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合, 然后用石英稀释, 形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。表 2 和 3 中的数据说明, 通过使用构成催化剂组合物加量的 20% 的含有 10wt% La 的活性混合金属氧化物, 分子筛的使用寿命增加了一倍, 如由其 LEI 值 2 所示。另外, 按绝对基准计, 主要烯烃净增长 1.7%, 该增长的大部分归属于 2.76% 的丙烯的增加, 弥补了 1.07% 的乙烯的少量减少。对乙烷的选择性降低 39% 和对丙烷的选择性降低 37% 表明显著减少了氢转移反应。

实施例 13

在本实施例中, 催化剂组合物由 30mg 实施例 A 的 MSA 和 20mg 的如在实施例 2 中所述的含有 10wt% La 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合, 然后用石英稀释, 形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。表 2 和 3 的数据说明, 通过使用构成催化剂组合物加量的 40% 的含有 10wt% La 的活性混合金属氧化物, SAPO-34 催化剂

组合物的使用寿命增加了 440 %。该催化剂加料的选择性的趋势与在实施例 8 中看到的那些相似。

实施例 14

在本实施例中,催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 4 中所述的含有 10wt% Y 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合,然后用石英稀释,形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。钇取代镧具有进一步增加 LEI 的效果。然而,选择性的改进不象用镧那样明显,其中按绝对基准计,主要烯烃的增加量是 1.2%。

实施例 15

在本实施例中,催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 3 中所述的含有 5wt% La 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合,然后用石英稀释,形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。可以看出,含有 5wt% La 的活性混合金属氧化物似乎具有比实施例 8 的含有 10wt% La 的活性混合金属氧化物更强的增加 LEI 的效果。

实施例 16

在本实施例中,催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 5 中所述的含有 5wt% Ca 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合,然后用石英稀释,形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了以上在实施例 B 中所述的反应器和条件下的该实验的结果。含有 5wt% 氧化钙的活性混合金属氧化物将分子筛组合物的寿命增加了 223 %。

实施例 17 (对比)

在本对比实施例中,催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 无定形二氧化硅/氧化铝,即无活性混合氧化物组成。将分子筛催化剂组合物和无活性混合金属氧化物催化剂充分混合,然后用石英

稀释，形成反应器床。在表 2 和 3 中也示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。对比实施例 17 证实了与本发明的实施例 11 比较，当使用无活性混合金属氧化物时，LEI 下降到低于 1.0 的值。另外，主要烯烃选择性损失 1.07%，乙烷和丙烷的产生没有明显减少。

实施例 18

在本实施例中，催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 6 中所述的含有 Ce 和二氧化钛的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合，然后用石英稀释，形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。活性混合金属氧化物的存在将分子筛组合物的使用寿命增加了 134%。

实施例 19

在本实施例中，催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 7 中所述的活性铪金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性金属氧化物充分混合，然后用石英稀释，形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。表 2 和 3 的数据说明，通过使用构成催化剂组合物加量的 20% 的活性铪金属氧化物，分子筛的使用寿命增加了 126%。对乙烷的选择性降低 40% 和对丙烷的选择性降低 46% 表明大大减少了氢转移反应。

实施例 20

在本实施例中，催化剂组合物由 40mg 实施例 A 的 MSA 和 10mg 的如在实施例 8 中所述的含有 5wt% La 的活性混合金属氧化物组成。将催化剂组合物和活性混合金属氧化物充分混合，然后用石英稀释，形成反应器床。在表 2 和 3 中示出了用实施例 B 的方法测试该催化剂组合物的结果。表 2 和 3 中的数据说明，通过使用构成催化剂组合物加量的 20% 的含有 5wt% La 的活性混合金属氧化物，分子筛的使用寿命增加了 150%。对乙烷的选择性降低 51% 和对丙烷的选择性降低 51% 表明显著减少了氢转移反应。

表 2

实施例	反应器床组成(wt%)	LEI	主要烯烃(%)	$C_2^=/C_3^=$	C_3 纯度(%)
10(对比)	100% MSA	1	74.65	0.92	92.7
11	80%MSA/20% ZrO_2	2.64	74.79	0.82	96.1
12	80%MSA/20%的10%La/ ZrO_2	2.03	76.34	0.84	95.6
13	60%MSA/40%的10%La/ ZrO_2	5.41	75.50	0.85	94.6
14	80%MSA/20%的10%Y/ ZrO_2	2.79	75.81	0.85	94.9
15	80%MSA/20%的5%La/ ZrO_2	4.85	75.84	0.84	94.8
16	80%MSA/20%的5%Ca/ ZrO_2	3.23	73.85	0.79	96.7
17(对比)	80%MSA/20%的 SiO_2/Al_2O_3	0.79	73.58	0.93	93.3
18	80%MSA/20%的Ce/ TiO_2	2.34	65.65	0.87	95.1
19	80%MSA/20%的HfO ₂	2.26	72.98	0.71	96.2
20	80%MSA/20%的5%La/HfO ₂	2.50	72.75	0.76	96.5

表 3

实施例	反应器床组成(wt%)	产物选择性(%)						
		CH ₄	$C_2^=$	C_2^0	$C_3^=$	C_3^0	C ₄	C ₅ +
10(对比)	100% MSA	1.51	35.82	0.95	38.83	3.05	14.50	2.12
11	80%MSA/20% ZrO_2	1.50	33.74	0.53	41.05	1.68	14.79	3.31
12	80%MSA/20%的10%La/ ZrO_2	1.31	34.75	0.58	41.59	1.93	14.96	2.46
13	60%MSA/40%的10%La/ ZrO_2	1.47	34.75	0.66	40.75	2.32	14.76	2.52
14	80%MSA/20%的10%Y/ ZrO_2	1.32	34.92	0.66	40.88	2.20	14.41	3.07
15	80%MSA/20%的5%La/ ZrO_2	1.26	34.59	0.64	41.25	2.28	14.96	2.52
16	80%MSA/20%的5%Ca/ ZrO_2	1.50	32.65	0.42	41.20	1.43	14.84	5.34
17(对比)	80%MSA/20%的 SiO_2/Al_2O_3	2.17	35.46	0.89	38.12	2.72	14.21	2.65
18	80%MSA/20%的Ce/ TiO_2	6.79	30.57	0.75	35.09	1.80	12.72	3.97
19	80%MSA/20%的HfO ₂	1.98	31.62	0.52	41.36	1.65	14.64	4.93
20	80%MSA/20%的5%La/HfO ₂	1.98	31.58	0.47	41.18	1.49	14.53	5.52