

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 1/00

B01J 29/85



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02827681.7

[43] 公开日 2005 年 5 月 18 日

[11] 公开号 CN 1617841A

[22] 申请日 2002.10.24 [21] 申请号 02827681.7

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 3 [33] EP [31] 02250030.0

[86] 国际申请 PCT/US2002/034114 2002. 10. 24

[87] 国际公布 WO2003/059849 英 2003. 7. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 29

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 F·米斯 E·范桑特

M·J·詹森 L·R·M·马滕斯

[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 4 页 说明书 36 页 附图 6 页

[54] 发明名称 酸催化剂的稳定方法

[57] 摘要

本发明涉及稳定金属铝磷酸盐分子筛和由此获得的催化剂的方法。尤其，本发明涉及用化学吸附氨处理这种分子筛的方法，其中氨可以在使用之前或期间和储存之后容易解吸。本发明还涉及将该分子筛配制为可用于由原料，优选含有含氧化合物的原料生产烯烃，优选乙烯和/或丙烯的方法的催化剂。

ISSN 1008-4274

- 1、提供稳定化金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、在使氨与金属铝磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理金属铝磷酸盐分子筛，和
 - b、保持氨与该金属铝磷酸盐分子筛化学吸附达至少 24 小时的时间。
- 2、提供活性金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、在使氨与金属铝磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理金属铝磷酸盐分子筛，
 - b、保持氨与该金属铝磷酸盐分子筛化学吸附达至少 24 小时的时间，和
 - c) 解吸该化学吸附的氨。
- 3、生产催化剂组合物的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、形成含有至少一种金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂材料和/或至少另外一种催化活性材料的混合物，以及
 - b、在使氨与该金属铝磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理该混合物。
- 4、生产催化剂组合物的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、形成其上含有至少一种具有化学吸附氨的金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂材料和/或至少另外一种催化活性材料的混合物，以形成催化剂组合物。
- 5、如前述权利要求任一项的方法，其中在氨与分子筛的化学吸附之前从分子筛的微孔结构中除去在金属铝磷酸盐分子筛的合成中使用的模板。
- 6、如权利要求 5 所要求的方法，其中在氨的化学吸附之前除去在合成中使用的全部模板。
- 7、如权利要求 1-3 任一项的方法，其中氨是氨源。
- 8、如前述权利要求任一项的方法，其中氨在 0-500℃ 的温度下

被化学吸附。

9、如权利要求5的方法，其中模板的去除在20-400℃的温度下进行。

10、如权利要求1-4任一项的方法，其中氨在超过100℃的温度下进行化学吸附。

11、如权利要求8的方法，其中温度高于200℃。

12、如前述权利要求任一项的方法，其中分子筛或催化剂组合物以批量处理。

13、如权利要求3或4任一项的方法，进一步包括在形成催化剂组合物之后解吸氨的步骤。

14、如权利要求3或4的方法，其中氨保持与分子筛化学吸附至少2小时的持续时间。

15、如权利要求14的方法，其中化学吸附氨在该持续时间之后被解吸。

16、如权利要求2或13任一项的方法，其中氨解吸在催化剂组物的生产过程中进行。

17、如权利要求2或13任一项的方法，其中氨解吸通过将氨化学吸附的分子筛或催化剂组合物引入到转化方法来实现。

18、如权利要求17所要求的方法，其中该转化方法是甲醇-烯烃转化方法。

19、稳定化金属铝磷酸盐分子筛，它包括至少一种老化金属铝磷酸盐分子筛和化学吸附氨。

20、氨用于使金属铝磷酸盐分子筛在储存和/或处理过程中稳定的用途。

21、储存金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括保持金属铝磷酸盐分子筛与氨在储存过程中以化学吸附状态接触。

22、如权利要求20的用途或如权利要求21的方法，其中储存至少7天的时间。

23、如权利要求20的用途或如权利要求21的方法，其中储存达

至少 30 天的时间。

24、保护金属铝磷酸盐分子筛不受蒸汽接触的影响的方法，该方法包括在金属铝磷酸盐分子筛与蒸汽接触的同时保持该金属铝磷酸盐分子筛与氨以化学吸附状态接触。

25、分子筛组合物，包括至少一种金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂和/或至少一种其它催化活性材料和化学吸附氨的混合物。

26、分子筛组合物，包括具有化学吸附氨的至少一种金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂和/或至少一种其它催化活性材料的混合物。

27、如前述权利要求任一项的方法，稳定化金属铝磷酸盐分子筛，分子筛组合物或用途，其中分子筛选自 SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, MCM-2, 前述每一种的含金属的形式，以及它们的混合物。

28、如前述权利要求任一项的方法，稳定化金属铝磷酸盐分子筛，分子筛组合物或用途，其中分子筛在氨的化学吸附之前已接触含氧化合物。

29、如前述权利要求任一项的方法，稳定化金属铝磷酸盐分子筛，分子筛组合物或用途，其中含氧化合物是甲醇和/或二甲醚。

30、如权利要求 29 的方法，稳定化金属铝磷酸盐分子筛，分子筛组合物或用途，其中与甲醇和/或二甲醚的接触在甲醇-烯烃转化方法中进行。

31、烃转化方法，包括以下步骤：

(a) 在如权利要求 1-18 和 27-30 任一项的方法提供或制备，或者以如权利要求 19、25 和 26 的形式的分子筛的存在下将原料引入到反应器系统中；

(b) 从反应器系统排出排放料流；和

(c) 让该排放气体通过回收系统，回收至少一种或多种转化产物。

32、如权利要求 31 的方法，其中原料包括一种或多种含氧化合物。

33、如权利要求 32 的方法，其中一种或多种含氧化合物包括甲醇。

34、如权利要求 31 - 33 任一项的方法，其中一种或多种转化产物包括一种或多种烯烃。

35、如权利要求 34 的方法，其中一种或多种烯烃包括乙烯，丙烯和它们的混合物。

36、如权利要求 31 的方法，其中原料包括一种或多种含氧化合物和氨。

37、如权利要求 36 的方法，其中一种或多种转化产物包括一种或多种烷基胺。

38、如权利要求 37 的方法，其中一种或多种烷基胺包括一种或多种甲基胺。

39、如权利要求 36 的方法，其中一种或多种含氧化合物包括甲醇。

酸催化剂的稳定方法

本发明的领域

本发明涉及在储存和处理过程中稳定金属铝磷酸盐分子筛的方法，稳定化金属铝磷酸盐分子筛和含有金属铝磷酸盐分子筛的催化剂及其在吸附和转化方法，尤其含氧化合物至烯烃转化方法中的应用。

本发明的背景

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烃原料产生了轻烯烃如乙烯和/或丙烯。在相当长的一段时间以前就已知含氧化合物，尤其醇可转化为轻烯烃。甲醇，用于轻烯烃生产的优选醇典型地由氢，一氧化碳和/或二氧化碳在甲醇反应器中在多相催化剂的存在下的催化反应来合成。优选的甲醇转化方法一般被称为甲醇-烯烃转化方法，其中甲醇在分子筛的存在下被主要被转化为乙烯和/或丙烯。

用于将甲醇转化为烯烃的一些最有效的分子筛是金属铝磷酸盐，如铝磷酸盐 (ALPO) 和硅铝磷酸盐 (SAPO)。SAPO 合成描述在 U.S. 专利 No.4,440,871 中，该专利在本文全面引入供参考。SAPO 一般通过硅源、铝源和磷源和至少一种模板剂的反应混合物的水热结晶法来合成。SAPO 分子筛的合成，其配制为 SAPO 催化剂的方法和在将烃原料转化为烯烃中的用途（尤其在原料是甲醇的情况下）在 U.S. 专利 Nos.4,499,327, 4,667,242, 4,667,243, 4,873,390, 5,095,163, 5,714,662 和 6,166,282 中示出，所有这些专利在本文全面引入供参考。

已经发现，金属铝磷酸盐分子筛如铝磷酸盐 (ALPO) 和尤其硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛对于含有湿气的大气如环境空气是相对不稳定的，当在煅烧或部分煅烧状态下时；该状态有时被称为活化状态。还已经发现，相对稳定性与在 SAPO 分子筛的生产中使用的有机模板

剂部分相关。Briend 等人, J. Phys. Chem. 1995, 99, 8270-8276 教导, 当从分子筛中去除模板和去模板的活化分子筛接触空气时 SAPO-34 失去其结晶性。然而, 提供的数据表明, 在至少短期内, 结晶性损失是可逆的。即使经过几年, 数据表明, 当使用某些模板时, 结晶性也是可逆的。

U.S.专利 No.4,681,864(Edwards 等人)论述了 SAPO-37 分子筛作为工业裂化催化剂的用途。它披露, 活化 SAPO-37 分子筛具有低劣的稳定性。然而, 稳定性能够通过使用特定活化方法来改进。根据该方法, 恰好在与所要裂化的原料接触之前, 从分子筛的芯结构中除去由 SAPO-37 的合成带来的保留有机模板。该方法要求让分子筛在催化裂化装置中接触 400 - 800°C 的温度。

U.S.专利 No.5,185,310(Degnan 等人)公开了活化硅铝磷酸盐分子筛组合物的另一方法。该方法要求将结晶硅铝磷酸盐与凝胶氧化铝和水接触, 此后将混合物加热到至少 425°C。该加热方法首先在缺氧的气体的存在下进行, 然后在氧化气体的存在下进行。加热方法的目的是提高催化剂的酸活性。该酸活性由于氧化铝和分子筛之间的密切接触而提高。

U.S.专利 No.6,051,746(Sun 等人)公开了使用改性小孔分子筛催化剂将氧化有机材料转化为烯烃的方法。该分子筛催化剂用多核芳族杂环化合物改性, 该化合物存在至少三个互连环结构, 具有至少一个氮原子作为环取代基, 其中各环具有至少 5 个环原子。

欧洲公开申请 EP-A2-0,203,005 论述了 SAPO-37 分子筛在沸石催化剂复合材料中作为工业裂化催化剂的用途。根据该文件, 如果有机模板保留在 SAPO-37 分子筛中, 直到含沸石和 SAPO-37 分子筛的催化剂复合材料在使用过程中被活化为止, 以及如果之后该催化剂保持在最小程度地接触湿气的条件下, 那么 SAPO-37 沸石复合材料的晶体结构将保持稳定。

PCT 公开 No.WO 00/74848(Jansen 等人)描述了通过在与含氧化合物原料接触之前用屏蔽物遮盖催化部位而保护硅铝磷酸盐分子筛的

催化活性的方法。该屏蔽可以通过将模板保持在分子筛的孔内，通过使用含碳材料，或通过使用无水气体或液体环境来实现。

PCT公开 No.WO 00/75072(Fung 等人)公开了解决有关与保护分子筛，以避免由于与湿气接触或由于物理接触导致的破坏的问题的方法。该方法在有效从微孔结构中除去一部分模板的条件下热处理含模板的分子筛和冷却加热的分子筛，以留下可有效遮盖微孔结构内的催化部位的一定量的模板或其降解产物。

PCT公开 No.WO 00/74846(Jansen 等人)公开了保持硅铝磷酸盐分子筛的催化活性的方法，该方法包括在缺氧环境中在有效提供超过使用非缺氧环境获得的积分催化剂寿命的积分催化剂寿命的条件下加热含模板的硅铝磷酸盐。

U.S.专利 No.6,051,745(Wu 等人)涉及克服焦炭过量产生的问题，当在氧化烃类至烯烃的转化中使用硅铝磷酸盐作为催化剂时，发生了该情况。所提出的解决办法是使用氮化硅铝磷酸盐。氮化通过硅铝磷酸盐与氨在高温，典型地超过 700℃下反应来获得。氮化反应基本是不可逆的，并且不可逆地破坏了分子筛的酸性部位，当酸性 OH 基团在氮化过程中被转化为 NH₂ 基团时。

U.S.专利 No.4,861,938(Lewis 等人)公开了用于转化原料的方法。在用于该方法的催化剂的生产中使用的基质材料可以在催化剂生产之前通过接触氨来调节。

U.S.专利 No.5,248,647(Barger)描述了硅铝磷酸盐分子筛水热处理的方法。该方法需要在超过 700℃的温度下进行处理，以便破坏大量的酸部位，同时保持大部分的初始结晶度。在该文件中还公开了用于测定分子筛酸性的试验方法。该试验方法需要将氨吸附到分子筛上，随后在 300 - 600℃的温度范围内解吸和滴定解吸的氨。

从本文所述的公开物可以看出，当接触含湿气的环境时，许多金属铝磷酸盐分子筛表现了缩短的催化寿命。该催化寿命的损失在一些情况下是不可逆的，并且能够在非常短的时间内发生。本质上，该催化寿命的损失归因于酸催化部位的数目的损失。另外，在生产之后的

储存和处理过程中在老化时具有不可逆的分子筛结晶度和孔隙率的损失。

因此希望开发处理金属铝磷酸盐分子筛和含有这些分子筛的催化剂的方法，该方法确保了这些材料的催化性能和物理性能，如孔隙率和结晶度在储存和处理之后得到保留。

本发明的概述

本发明提供了用于制备稳定化金属铝磷酸盐分子筛和含有金属铝磷酸盐分子筛的催化剂的方法，及其在吸附和转化方法，尤其含氧化合物至烯烃，尤其轻烯烃转化中的用途。在本发明的上下文中，在整个说明书中提到了金属铝磷酸盐分子筛；在本说明书中使用的该术语包括如上下文所述的铝磷酸盐（ALPO）和硅铝磷酸盐（SAPO）分子筛以及这些分子筛的衍生物。

在一个实施方案中，本发明涉及提供稳定化金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 在使氨与金属铝磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理金属铝磷酸盐分子筛，和
- b) 保持氨与该金属铝磷酸盐分子筛化学吸附达至少 24 小时的时间。

在另一个实施方案中，本发明涉及提供活性金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 在使氨与金属铝磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理金属铝磷酸盐分子筛，
- b) 保持氨与该金属铝磷酸盐分子筛化学吸附达至少 24 小时的时间，和
- c) 解吸该化学吸附的氨。

在另一个实施方案中，本发明提供了生产催化剂组合物的方法，该方法包括形成含有至少一种硅铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂材料和/或至少另外一种催化活性材料的混合物，以及在使氨与该金属铝

磷酸盐分子筛化学吸附的条件下用氨源处理该混合物。

在又一个实施方案中，本发明提供了生产催化剂组合物的方法，该方法包括，形成其上含有至少一种具有化学吸附的氨的金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂材料和/或至少另外一种催化活性材料的混合物，以形成催化剂组合物。

在又一个实施方案中，本发明提供了稳定化金属铝磷酸盐分子筛，它包括至少一种老化金属铝磷酸盐分子筛和化学吸附的氨。

在再一个实施方案中，本发明提供了分子筛组合物，包括至少一种金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂和/或至少另外一种催化活性材料和化学吸附氨的混合物。

在另一个实施方案中，本发明提供了其上含有至少一种具有化学吸附的氨的金属铝磷酸盐分子筛与至少一种粘结剂和/或至少一种其它催化活性材料的混合物的分子筛组合物。

本发明还提供了氨用于在储存和/或处理过程中稳定金属铝磷酸盐分子筛的用途。

在另一个实施方案中，本发明提供了储存金属铝磷酸盐分子筛的方法，该方法包括在储存过程中保持金属铝磷酸盐分子筛与氨以化学吸附状态接触。

用以上实施方案制备或在以上实施方案和本发明的详细叙述中所述的金属铝磷酸盐分子筛和含有这些分子筛的组合物可用于吸附方法和烃转化方法。

因此，本发明还提供了包括下列步骤的烃转化方法：

- a) 在如本发明的任何一个实施方案制备或描述的金属铝磷酸盐分子筛的存在下将原料引入到反应器系统中；
- b) 从反应器系统排出排放料流；和
- c) 让该排放气体通过回收系统，回收至少一种或多种转化产物。

在该实施方案中，本发明优选涉及在本发明的金属铝磷酸盐分子筛和催化剂组合物的任意一种的存在下生产烯烃或烷基胺的方法。

附图简述

通过参照本发明的详细描述，并结合以下附图可以更好地理解本发明，其中：

- 图 1 显示了适于用氨处理金属铝磷酸盐分子筛的动态气体体积吸附装置；

- 图 2 显示了在不同的 NH_3 处理之后的 SAPO-34 分子筛随老化时间而变的甲醇吸附能力；

- 图 3 显示了在各种老化时间之后的 SAPO-34 分子筛的甲醇转化；

- 图 4 显示了在各种老化时间之后的 NH_3 处理的 SAPO-34 分子筛的甲醇转化；

- 图 5 显示了用和未用 NH_3 处理的老化对于 SAPO-34 分子筛的 XRD 图形的影响；和

- 图 6 显示了举例说明的用 NH_3 处理的 SAPO-34 老化期间和之后的保护和酸性再生的 DRIFTS 红外光谱。

本发明的详细描述

序文

本发明主要涉及稳定化金属铝磷酸盐分子筛的方法。已经发现，用氨处理金属铝磷酸盐分子筛，使得氨被化学吸附，可以获得在接触湿气过程中耐降解的稳定化金属铝磷酸盐。通过该方法，提供了处理的金属铝磷酸盐分子筛材料和催化剂组合物，它们在储存中即使在长期接触环境大气或蒸汽之后也保持大部分（如果不是全部的话）的初始吸附、催化和/或物理性能。不受任何特定理论的制约，据信，氨以可逆方式与金属铝磷酸盐分子筛内的布朗斯台德酸部位反应，在这种情况下，保护它们在储存和处理过程中不受湿气的攻击。

氨的化学吸附

本发明的一个重要方面是氨与金属铝磷酸盐分子筛的酸催化部位

的化学吸附。如上所述，在氯化条件下用氨处理这些分子筛在本领域中是已知的。氯化导致了在分子筛的酸部位和氨或其它氮源之间的不可逆化学反应。氯化反应基本上是不可逆的，并不可逆地破坏了分子筛的酸性部位，因为酸性 OH 基团在氯化方法过程中被转化为 NH_2 基团。这与根据本发明的化学吸附方法相反，后者是化学吸附方法，其中在气态或液态的分子和固体表面之间形成了弱化学键。由于该弱键合，该方法在施加热时是可逆的。在本发明的意义上，氨是以气态或液态存在的分子，以及固体表面是金属铝磷酸盐分子筛。

化学吸附方法

优选地，在氨的化学吸附之前，将金属铝磷酸盐分子筛活化。该活化方法的主要作用是除去在分子筛的合成中使用的、仍然存在于分子筛之内或之上的挥发性化合物和模板。可以设想，在本发明的方法中，分子筛可以部分活化。所谓部分活化是指一定比例的模板或模板的副产物在化学吸附之前不除去。优选的是，除去基本上所有的模板。活化使用如以下所述的普通煅烧技术和条件来达到。典型煅烧温度是大约 400 到大约 1,000 $^{\circ}\text{C}$ ，优选大约 500 到大约 800 $^{\circ}\text{C}$ ，最优选大约 550 $^{\circ}\text{C}$ 到大约 700 $^{\circ}\text{C}$ ，优选在煅烧环境如空气、氮气、氦气、烟道气（氧贫乏的燃烧产物），或它们的任何混合物中。

活化分子筛可以用氨在各种条件下化学吸附。选择这些条件，以确保氨与至少分子筛的布朗斯台德酸部位化学吸附。氨以液态或气态化学吸附。优选地，它以气态化学吸附。在一个实施方案中，将活化分子筛引入到能使分子筛脱气的处理容器中。这典型地通过利用真空，优选同时施加热来达到。典型地，分子筛可以在真空下在 10 - 600 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 20 - 300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下脱气。在一个可供选择的实施方案中，该分子筛如活化那样处理，不用脱气。

可以将氨引入到含有脱气分子筛或活化分子筛的处理容器内。氨可以用或不用惰性载气如干燥氮气或类似气体来引入。当在气体混合物中使用氨时，氨在混合物中的分压不是重要的。优选地，该氨以超过

与分子筛内的至少布朗斯台德酸部位反应所需的量存在。氨可以在环境温度或高温下引入。重要的是，选择温度，使得氨不与分子筛在氨化条件下反应。可以通过使用分析技术如本文所述的红外技术观测氨的化学吸附和解吸来测定对于任何既定分子筛的适合温度。如果所使用的温度导致了与氨进行不可逆反应（这可以通过这些技术来测定），那么应该选择更低的反应温度。氨可以与分子筛在低于 500℃，理想地低于 450℃，优选低于 300℃的温度；理想地在 0 - 500℃或 10 - 450℃，优选 20 - 300℃或 20 - 450℃，最优选 100 - 250℃的温度范围下反应。已经发现，如果化学吸附反应在优选超过 100℃，更优选超过 150℃，最优选超过 200℃的温度下进行，那么是特别有效的。氨最初可以在低温，例如低于 100℃下引入，然后可以在反应过程中将该温度升高到超过该温度。完成化学吸附过程所需的确切时间取决于存在于分子筛中的酸度。酸度可以通过本领域已知的试验方法如氨 TPD 来测定。化学吸附的时间和/或氨的用量和/或化学吸附的温度可以用来确保足够的氨被化学吸附。还可以通过采取系列吸附和解吸实验以测定在什么条件下可以获得完全化学吸附来测定任何既定分子筛的最佳条件。一旦测定，这些条件可以在化学吸附方法中使用。在这一点上，可以使用氨 TPD 试验方法和红外光谱法。典型地，当使用气体氨和用分子筛的脱气样品进行化学吸附时，该化学吸附方法在超过 100℃的温度下在接触氨 30 分钟之后完成。在超过 100℃的温度下，基本上是布朗斯台德酸部位与氨化学吸附；在低于 100℃的温度下，包括布朗斯台德酸部位和非布朗斯台德酸酸部位的其它部位可以与氨化学吸附。

可以设想，与氨的化学吸附方法可以用包括金属铝磷酸盐分子筛的组合物和尤其催化剂组合物来进行。在该实施方案中，包括金属铝磷酸盐分子筛和其它材料例如催化剂组分的组合物与氨在导致氨与分子筛化学吸附的条件下接触。这种与氨的接触可以通过将氨引入到在生产催化剂组合物中使用的煅烧装置的端区中来达到。该区典型地处于低于煅烧温度的温度下，因为催化剂在引入到储存鼓桶之前被冷却。

在该实施方案和其它实施方案中，氨可以在惰性气体如氮的存在下引入。

当在环境条件下储存时，包括化学吸附氨的分子筛是稳定的。该分子筛在高达 300℃，优选高达 250℃，更优选高达 200℃ 的温度下在水蒸气的存在下也是稳定的。所谓稳定是指与当在相同条件下储存或接触相同的条件时的非化学吸附分子筛相比，该化学吸附分子筛的催化活性很少降低。包括化学吸附氨的分子筛可以在化学吸附状态保持长时间，典型地至少 24 小时，并且对于任何储存或处理时间来说可以超过 24 小时。在一个实施方案中，分子筛在化学吸附状态保持至少 36 小时，优选至少 48 小时和最优选至少 72 小时。理想地，它在使用之前在该状态保持尽可能长的时间。在一个实施方案中，分子筛保持在该化学吸附状态，直到它在生产催化剂组合物中使用为止。在另一个实施方案中，它在作为催化剂或催化剂组合物的一部分引入到催化反应中之前保持在化学吸附状态。在该实施方案中，优选的催化反应是甲醇-烯烃转化方法。

在本发明的范围内还可以设想，该化学吸附方法可以用用过的金属铝磷酸盐分子筛或用过的包括金属铝磷酸盐分子筛的催化剂组合物进行。在转化方法，如甲醇-烯烃转化过程中，必要的是，在紧急情况或计划停产和维修周期关闭反应器。当发生这种情况下，通常有必要从反应器中去除用过的催化剂和将它投入到暂时储存器中，通常处于惰性氛围下。有时去除是不必要的或不希望的，催化剂本身保持在装置(plant)内。在两种情形下，该催化剂存在由于老化效应而失去其催化活性和/或其它性能的风险。另外，在关闭和启动过程中，反应器可以处于产生大量高温蒸汽，即过热蒸汽的条件下，这对于含金属铝磷酸盐分子筛的催化剂是特别有害的。已经发现，本发明的氨化学吸附方法在保护金属铝磷酸盐分子筛材料，不受存在于甲醇-烯烃转化方法中的蒸汽的作用中是特别有效的。在该实施方案中，当从甲醇-烯烃转化装置去除催化剂时，用过的催化剂可以用氨化学吸附来处理；当氨化学吸附的催化剂能够再引入到装置中时，氨被解吸。在可供选择的

实施方案中，用过的催化剂在停工期间或之后在该装置内处理。在一个特别优选的实施方案中，用过的催化剂与氨在该装置内在超过蒸汽显著降解金属铝磷酸盐分子筛的那些温度的温度下接触氨。在甲醇-烯烃转化方法中，可以在 100 - 350℃ 的温度范围内发生显著的蒸汽破坏。应该避免更高的温度，因为在这些条件下，在反应器中可以发生不希望有的氯化反应。

解吸条件

在氨化学吸附状态中的金属铝磷酸盐分子筛可以通过氨的解吸来再生。这可以通过在超过 200℃，优选超过 400℃，最优选超过 600℃ 的温度下加热氨化学吸附的金属铝磷酸盐分子筛来达到。该解吸可以使用马弗炉或类似炉来实现。它还可以通过使用与在分子筛或含有该分子筛的催化剂组合物的生产中用于煅烧的设备相同的设备来实现。在一个实施方案中，氨可以在配制催化剂的生产过程中在喷雾干燥条件下去除。在另一个实施方案中，氨可以在将氨化学吸附的金属铝磷酸盐分子筛引入到催化转化方法如甲醇-烯烃转化方法时就地脱除。这可以通过将氨化学吸附的金属铝磷酸盐分子筛引入到装置的再生单元中来达到。

老化分子筛

在本发明的意义上，老化金属铝磷酸盐分子筛是作为催化剂合成或配制的金属铝磷酸盐分子筛，它在合成之后已储存了很长时间。所谓很长时间是指超过 24 小时，优选超过 36 小时，更优选超过 48 小时，最优选超过 72 小时的时间。在另一个实施方案中，老化金属铝磷酸盐分子筛是已经在催化方法中使用和已经从该方法中脱除或暂时保持在非最佳工艺条件下如在停工期间的金属铝磷酸盐分子筛。老化期可以是在环境条件下或在高温下，可以在惰性气氛或真空下进行，例如在密封容器如储存桶或在分子筛或含有金属铝磷酸盐分子筛的催化剂组合物生产之后的金属铝磷酸盐分子筛保存设施中。在本发明的意义上，

老化金属铝磷酸盐典型地以大量，即批量状态存在。所谓批量状态是指大批材料或包括该金属铝磷酸盐的催化剂的形式。典型地，批量样品具有大于 1kg，优选大于 10kg 和最优选大于 50kg 的批量大小。老化可以在除了化学吸附氨以外的情性气体的存在下进行。在本发明中，可以利用迄今对于金属铝磷酸盐分子筛储存是不能接受的（尤其因为其湿气含量）的情性气体等级。这些气体可以具有低纯度和质量，例如它们可以含有高于正常水平的杂质如氧和/或湿气。

金属铝磷酸盐酸性和红外线分析

金属铝磷酸盐分子筛材料如硅铝磷酸盐分子筛包括三维微孔晶体骨架结构，并在红外线分析中显示了特别理想的布朗斯台德酸 OH 基团光谱，当适当去除模板材料时。布朗斯台德酸 OH 基团能够方便地用漫反射红外（DRIFTS）光谱分析来表征。这些基团能够在 IR 光谱的 4000cm^{-1} 到 3400cm^{-1} 范围内发现。然而，在适当去除模板时显示了理想的催化活性的硅铝磷酸盐分子筛含有具有波数为大约 3630cm^{-1} 到大约 3580cm^{-1} 的在 IR 中的一个或多个带的布朗斯台德酸 OH 基团，其中非布朗斯台德 OH 基团如 Al-OH, P-OH 和/或 Si-OH 大量位于大约 4000cm^{-1} 到大约 3630cm^{-1} 的范围内。非布朗斯台德 OH 基团还典型地位于分子筛的外表面或表现内部缺陷的分子筛内的区域中。

为了保持催化剂活性，即保持酸催化部位，本发明提供了一种方法，包括使氨与布朗斯台德酸部位化学吸附。该化学吸附可以通过使用 DRIFTS 来观测和监控。当氨被化学吸附时，与布朗斯台德酸部位有关的红外吸收带的强度降低，而当氨被完全化学吸附时，被在 2300cm^{-1} 到 3500cm^{-1} 之间的低波数下的一系列新红外吸收带所替代。当化学吸附的氨随后通过解吸来去除时，这些特征性红外吸收强度降低，最终消失，而初始布朗斯台德酸吸收带重新出现在更高波数下。恢复的布朗斯台德酸红外吸收带的强度与在氨化学吸附之前观测到的带大致相当。该红外特性是本发明的方法的典型特征，是测定分子筛的酸部位和尤其布朗斯台德酸部位已通过氨化学吸附被保护和通过氨

的解吸被恢复的良好方法。

金属铝磷酸盐分子筛长期接触暴露于环境气氛导致了催化活性的损失。测定该活性及其损失的一种适合的方法是测定在合成和活化之后的分子筛的甲醇吸附能力 (MAC) 和在一定储存期之后监控随时间变化的该能力。理想地, MAC 应该保持尽可能高, 达到分子筛在转化方法如甲醇-烯烃转化方法中使用的程度。对于就地活化的分子筛催化剂, 即在将分子筛引入到转化方法时去除模板, 在活化和与原料实际接触之间的时间足够短, 使得初始甲醇吸附能力基本等于在原料接触时的甲醇吸附能力。在普通储存条件下, 例如在惰性气氛下, 正常不能达到这种程度, 因为催化剂由于湿气的攻击而进行性降解。在本发明中, 化学吸附的氨可有效保持分子筛的甲醇吸收性能, 该性能高于不用氨化学吸附获得的那些。MAC 的测量可以在本发明中用来证明由氨的化学吸附带来的有效稳定。氨化学吸附的使用导致了在储存之后的改进 MAC 值。根据本发明, 优选的是, 在氨解吸之后的 MAC 是在氨化学吸附之前的初始 MAC 的至少 15%, 优选至少 40%, 更优选至少 60%, 最优选至少 80%。测量甲醇吸附能力的技术对于本领域的普通技术人员来说是已知的。

分子筛及其催化剂

可以在本发明中使用的金属铝磷酸盐分子筛已经详细描述在许多出版物中, 例如包括 U.S. 专利 No.4,567,029 (MeAPO, 其中 Me 是 Mg, Mn, Zn 或 Co), U.S. 专利 No.4,440,871(SAPO), 欧洲专利申请 EP-A-0 159 624 (ELAPSO, 其中 El 是 As, Be, B, Cr, Co, Ga, Ge, Fe, Li, Mg, Mn, Ti 或 Zn), U.S. 专利 No.4,554,143(FeAPO), U.S. 专利 No.4,822,478, 4,683,217, 4,744,885(FeAPSO), EP-A-0 158 975 和 U.S. 专利 No.4,935,216(ZnAPSO), EP-A-0 161 489(CoAPSO), EP-A-0 158 976 (ELAPO, 其中 EL 是 Co, Fe, Mg, Mn, Ti 或 Zn), U.S. 专利 No.4,310,440(AlPO_4), EP-A-0 158 350(SENAPSO), U.S. 专利 No.4,973,460(LiAPSO), U.S. 专利 No.4,789,535(LiAPO), U.S. 专利

No.4,992,250(GeAPSO), U.S.专利 No.4,888,167(GeAPO), U.S.专利 No.5,057,295(BAPSO), U.S.专利 No.4,738,837(CrAPSO), U.S.专利 Nos.4,759,919 和 4,851,106(CrAPO), U.S.专利 No.4,758,419, 4,882,038, 5,434,326 和 5,478,787(MgAPSO), U.S.专利 No.4,554,143(FeAPO), U.S.专利 No.4,894,213(AsAPSO), U.S.专利 No.4,913,888(AsAPO), U.S.专利 Nos.4,686,092, 4,846,956 和 4,793,833(MnAPSO), U.S.专利 Nos.5,345,011 和 6,156,931(MnAPO), U.S.专利 No.4,737,353(BeAPSO), U.S.专利 No.4,940,570(BeAPO), U.S.专利 Nos.4,801,309, 4,684,617 和 4,880,520(TiAPSO), U.S.专利 Nos.4,500,651, 4,551,236 和 4,605,492(TiAPO), U.S.专利 Nos.4,824,554, 4,744,970(CoAPSO), U.S.专利 No.4,735,806(GaAPSO), EP-A-0 293 937(QAPSO, 其中 Q 是氧化物骨架单元[QO₂], 以及 U.S.专利 Nos.4,567,029, 4,686,093, 4,781,814, 4,793,984, 4,801,364, 4,853,197, 4,917,876, 4,952,384, 4,956,164, 4,956,165, 4,973,785, 5,241,093, 5,493,066 和 5,675,050 中, 所有这些专利在本文全面引入供参考。

其它金属铝磷酸盐分子筛包括在 EP-0 888 187 B1(微孔结晶金属磷酸盐, SAPO₄ (UIO-6)), U.S.专利 No.6,004,898 (分子筛和碱土金属), 2000 年 2 月 24 日提出的 U.S.专利申请序号 09/511,943 (联合烃助催化剂), 2001 年 9 月 7 日公开的 PCT WO 01/64340(含钪分子筛), 以及 R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, 纽约(1992)中所述的那些分子筛, 所有这些文献在本文全面引入供参考。

最优选分子筛是 SAPO 分子筛和金属取代 SAPO 分子筛。在一个实施方案中, 该金属是元素周期表的 IA 族碱金属, 元素周期表的 IIA 族的碱土金属, IIIB 族的稀土金属, 包括镧系金属: 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铕, 钆, 铽, 镱, 镱, 铟和镳; 和元素周期表的钪或钇, 元素周期表的 IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB 和 IB 族的过渡金属, 或这些金属物质的任意混合物。在一个优选的实施方案中, 该

金属选自 Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn 和 Zr, 以及它们的混合物。

该金属铝磷酸盐分子筛可以用按无水基准的以下经验式来表示:



其中 R 表示至少一种模板剂, 优选有机模板剂; m 是 R 的摩尔数/摩尔 $(M_xAl_yP_z)O_2$ 和 m 具有 0 - 1, 优选 0 - 0.5 和最优选 0 - 0.3 的值; x, y 和 z 表示作为四面体氧化物的 Al, P 和 M 的摩尔分数, 其中 M 是选自元素周期表的 IA, IIA, IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB 族和镧系元素之一中的金属, 优选, M 选自 Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn 和 Zr 中的一种。在一个实施方案中, m 大于或等于 0.2, 以及 x, y 和 z 大于或等于 0.01。在另一个实施方案中, m 大于 0.1 到大约 1, x 大于 0 到大约 0.25, y 是 0.4 - 0.5, 和 z 是 0.25 - 0.5, 更优选 m 是 0.15 - 0.7, x 是 0.01 - 0.2, y 是 0.4 - 0.5, 和 z 是 0.3 - 0.5。

本发明的 SAPO 和 ALPO 分子筛的非限制性例子包括 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, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, ALPO-46, 以及它们的含金属的分子筛的一种或混合物。更优选的分子筛包括 SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-56, ALPO-18 和 ALPO-34 中的一种或混合物, 还更优选 SAPO-18, SAPO-34, ALPO-34 和 ALPO-18, 以及它们的含金属的分子筛中的一种或混合物, 最优选 SAPO-34 和 ALPO-18, 以及它们的含金属的分子筛中的一种或混合物。

本文使用的术语混合物与结合物同义, 并且被认为是具有不同比例的两种或多种组分的物质的组合物, 不管其物理状态如何。尤其, 它包括了物理混合物以及至少两种不同分子筛结构的共生物; 例如在 PCT 公开 No. WO 98/15496 和在 2001 年 8 月 7 日提出的共同待审查

U.S.序号 09/924,016 中所述的那些。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体结构相的共生材料。在另一个实施方案中，分子筛包括至少一种 AEI 和 CHA 骨架类型的共生相。例如，SAPO-18，ALPO-18 和 RUW-18 具有 AEI 骨架类型，而 SAPO-34 具有 CHA 骨架类型。在进一步的实施方案中，分子筛包括共生材料和非共生材料的混合物。

本发明的稳定方法可以用于尤其对湿气接触不稳定的金属铝磷酸盐分子筛，例如以吗啉为模板的 SAPO-34，并且还可以用来稳定对湿气相对不敏感分子筛如双模板（DPA 和 TEAOH）SAPO-34 材料，它们在长期老化过程中或在接触蒸汽时会受到显著影响。

分子筛合成

一般，金属铝磷酸盐分子筛通过铝源、磷源、硅源的一种或多种，模板剂和含金属的化合物的水热结晶法来合成。一般，将硅源、铝源和磷源，任选与一种或多种模板剂和/或一种或多种含金属的化合物的混合物投入到任选用惰性塑料如聚四氟乙烯衬里的密封压力容器内，在结晶压力和温度下加热，直到形成晶体材料为止，然后通过过滤，离心和/或离心来回收。

在分子筛的典型合成中，将含磷、铝和/或硅的组分任选与碱金属在溶剂如水中与一种或多种模板剂一起混合，优选同时搅拌和/或用结晶材料接种，以形成合成混合物，然后如在 U.S.专利 Nos. 4,440,871, 4,861,743, 5,096,684 和 5,126,308 中所述的压力和温度的结晶条件下加热，所有这些专利在本文全面引入供参考。

优选的模板剂或模板是四乙基铵化合物，如氢氧化四乙基铵（TEAOH），磷酸四乙基铵，氟化四乙基铵，溴化四乙基铵，氯化四乙基铵和乙酸四乙基铵。最优选的模板剂是氢氧化四乙基铵及其盐，尤其当生产硅铝磷酸盐分子筛时。在一个实施方案中，上述模板剂的任何两种或多种的混合物与硅源、铝源和磷源的一种或多种结合使用。

用于本发明的其它适合的金属铝磷酸盐分子筛可以如在以下文献

中所述制备: U.S.专利 No.5,879,655 (控制模板剂与磷的比率), U.S.专利 No.6,005,155 (使用没有盐的改性剂), U.S.专利 No.5,475,182 (酸萃取), U.S.专利 No.5,962,762 (用过渡金属处理), U.S.专利 Nos.5,925,586 和 6,153,552 (磷改性), U.S.专利 No.5,925,800 (整体担载), U.S.专利 No.5,932,512 (氟处理), U.S.专利 No.6,046,373 (电磁波处理或改性), U.S.专利 No.6,051,746 (多核芳族改性剂), U.S.专利 No.6,225,254 (加热模板), 2001年5月25日公开的 PCT WO 01/36329 (表面活性剂合成), 2001年4月12日公开的 PCT WO 01/25151 (分段加酸), 2001年8月23日公开的 PCT WO 01/60746 (硅油), 2001年8月15日提出的 U.S.专利申请序号 09/929,949 (冷却分子筛), 2000年7月13日提出的 U.S.专利申请序号 09/615,526 (包括铜的金属浸渍), 2000年9月28日提出的 U.S.专利申请 No.09/672,469 (导电性微型过滤器), 以及 2001年1月4日提出的 U.S.专利申请序号 09/754,812 (冷冻干燥分子筛), 所有这些文献在本文全面引入供参考。

在一个优选的实施方案中, 当在分子筛的合成中使用模板剂时, 优选的是, 该模板剂在结晶之后通过许多公知技术, 例如热处理如煅烧来基本上去除, 优选完全去除。煅烧包括让含有模板剂的分子筛与气体, 优选含有任何需要浓度的氧的气体在足以部分或完全分解和氧化该模板剂的高温下接触。

在一个实施方案中, 分子筛具有低于 0.65, 优选低于 0.40, 更优选低于 0.32, 最优选低于 0.20 的 Si/Al 比率。

制备分子筛催化剂组合物的方法

一旦合成分子筛, 该分子筛然后可以进行处理, 以便化学吸附氨, 然后配制成分子筛催化剂组合物。或者, 在氨化学吸附之前, 可以将活化或未活化的所合成的金属铝磷酸盐分子筛配制成催化剂组合物。在任何一种情况下, 金属铝磷酸盐分子筛可以与粘结剂和/或基质材料合并, 以形成分子筛催化剂组合物或配制的分子筛催化剂组合物。用公知技术如喷雾干燥, 造粒, 挤出等将该配制的分子筛催化剂组合物

形成有用形状和大小的颗粒。

有许多不同的粘结剂可用于形成分子筛催化剂组合物。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/或其它无机氧化物溶胶。一种优选的含氧化铝的溶胶是水合氯化铝。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基质组分。例如，氧化铝溶胶在热处理之后被转化为氧化铝基质。

水合氯化铝，含有氯抗衡离子的羟基化铝型溶胶具有 $Al_mO_n(OH)_oCl_p \cdot x(H_2O)$ 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 $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$ ，如在 G.M. Wolterman 等人, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 76, 105-144 页 (1993) 中所述，该文献在本文引入供参考。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非限制性氧化铝材料的实例如碱式氢氧化铝， 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。

在另一个实施方案中，粘结剂是氧化铝溶胶，主要包括氧化铝，任选包括一些硅。在又一个实施方案中，粘结剂是通过用酸，优选不含卤素的酸处理氧化铝水合物如假勃姆石制成的胶溶氧化铝，以制备溶胶或铝离子溶液。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 The PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania 获得的 Nyacol。

有或无化学吸附的氨的金属铝磷酸盐分子筛可以与一种或多种基质材料合并。基质材料一般可有效降低总催化剂成本，用作有助于例如在再生过程中保护催化剂组合物不受热的影响的热穴，使催化剂组合物密实，增加催化剂强度如压碎强度和抗磨性，以及在特定方法中控制转化速率。

基质材料的非限制性实例包括下列的一种或多种：稀土金属，金属氧化物包括二氧化钛，氧化锆，氧化镁，氧化钪，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。在一个实施方案中，基质材料，优选任何一种粘土进行公知改性方法如煅烧和/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，最优选基质材料是高岭土。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 ，D90 粒度分布小于大约 1 μm 。

在一个实施方案中，粘结剂，有或无化学吸附氨的分子筛和基质材料在液体的存在下合并，形成分子筛催化剂组合物，其中粘结剂的量是大约 2 到大约 30wt%，优选大约 5 到大约 20wt%，更优选大约 7 到大约 15wt%，基于粘结剂，分子筛和基质材料的总重量，不包括液体（在煅烧之后）。

在另一个实施方案中，在形成分子筛催化剂组合物中使用的粘结剂与基质材料的重量比是 0:1 到 1:15，优选 1:15 到 1:5，更优选 1:10 到 1:4，最优选 1:6 到 1:5。已经发现，较高的分子筛含量，较低的基质含量提高了分子筛催化剂组合物性能，然而，较低的分子筛含量，较高的基质含量改进了组合物的耐磨性。

在将有或无化学吸附氨的分子筛和基质材料任选与粘结剂在液体中合并以形成淤浆时，需要混合，优选严格的混合来产生含有分子筛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/或酯类的一种或混合物。最优选的液体是水。在一个实施方案中，对该淤浆进行胶体研磨达足以获得所需淤浆质地(slurry texture)，亚粒度和/或亚粒度分布的时间。在本发明，金属铝磷酸盐分子筛（其包括化学吸附的氨）的使用对催化剂配制过程是有益的，因为化学吸附的氨保护了分子筛使其免受配制过程中水的使用的有害影响。

有和无化学吸附氨的分子筛和基质材料和任选的粘结剂是在相同或不同的液体中，可以任意次序，一起，同时，按序或这些方式的结合来合并。在优选的实施方案中，使用相同的液体，优选水。分子筛、基质材料和任选的粘结剂作为固体，基本干燥形式或干燥形式，或作为淤浆一起或独立地在液体中合并。如果固体作为干燥或基本干燥的固体一起添加，优选添加有限和/或控制量的液体。

在一个实施方案中，将有或无化学吸附氨的分子筛、粘结剂和基质材料的淤浆混合或研磨，获得分子筛催化剂组合物的亚微粒子的充分均匀的淤浆，然后加入生产分子筛催化剂组合物的成型装置。在一个优选的实施方案中，成型装置是喷雾干燥器。典型地，成型装置保持在足以从淤浆和所得分子筛催化剂组合物中除去大部分液体的温度下。当以这种方式形成时，所得催化剂组合物呈现微球形。如果化学吸附氨在喷雾干燥之前存在，如果需要，它可以在喷雾干燥过程中通过选择适当温度来脱除，以确保氨被解吸。另外，可以选择喷雾干燥条件，以确保化学吸附氨基本保留在喷雾干燥材料内。

当使用喷雾干燥器作为成型装置时，一般，分子筛和基质材料和任选的粘结剂的淤浆共同加入平均进口温度为 200 - 550℃和总出口温度为 100 到大约 225℃的具有干燥气体的喷雾干燥室。在一个实施方案中，喷雾干燥形成的催化剂组合物的平均直径为大约 40 到大约 300μm，优选大约 50 到大约 200μm，和最优选大约 65 到大约 90μm。如果需要，可以选择喷雾干燥器的平均进口和/或出口温度，以便能在喷雾干燥过程中发生化学吸附氨的解吸。

在喷雾干燥过程中，让淤浆通过将淤浆分配为小液滴的喷嘴，将

气溶胶喷雾收集到干燥室。雾化通过迫使该淤浆通过具有 100psia 到 1000psia (690kPaa 到 6895kPaa) 的压降的单个喷嘴或多个喷嘴来实现。在另一个实施方案中, 该淤浆与雾化流体如空气, 蒸汽, 烟道气或任何其它适合气体一起共同加入单一喷嘴或多个喷嘴。

在又一个实施方案中, 上述淤浆进入将淤浆分配为小液滴的旋转轮的周缘, 液滴尺寸通过许多因素来控制, 包括淤浆粘度, 淤浆的表面张力, 流速, 压力和温度, 喷嘴的形状和尺寸, 或轮子的旋转速度。这些液滴然后在通过喷雾干燥器的同向流或逆流空气中干燥, 以形成基本干燥或干燥的分子筛催化剂组合物, 更具体地说, 粉料形式的分子筛。

一般, 通过淤浆的固体含量来一定程度地控制粉料的粒度。然而, 催化剂组合物的粒度及其球形特性的控制可通过改变淤浆进料性能和雾化条件来控制。

在 2000 年 7 月 17 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/617,714 中描述了形成分子筛催化剂组合物的其它方法 (使用再循环分子筛催化剂组合物的喷雾干燥), 该专利申请在本文引入供参考。

在另一个实施方案中, 配制的分子筛催化剂组合物含有大约 1 到大约 99wt%, 更优选大约 5 到大约 90wt%, 最优选大约 10 到大约 80wt% 的分子筛, 基于分子筛催化剂组合物的总重量。

在另一个实施方案中, 按粘结剂、分子筛和基质材料的总重量计, 在喷雾干燥分子筛催化剂组合物之中或之上的粘结剂的重量百分率是大约 2 到大约 30wt%, 优选大约 5 到大约 20wt%, 更优选大约 7 到大约 15wt%。

一旦分子筛催化剂组合物以基本干的状态或干燥状态形成, 为了进一步硬化和/或活化所形成的催化剂组合物, 通常在高温下进行热处理, 如煅烧。普通煅烧环境是一般包括少量水蒸气的空气。典型的煅烧温度是大约 400 到大约 1,000°C, 优选大约 500 到大约 800°C, 最优选大约 550 到大约 700°C, 优选在煅烧环境, 如空气, 氮气, 氩气, 烟道气 (氧贫乏的燃烧产物), 或它们的任意混合物中。在该煅烧过程

中，如果存在的化学吸附氨可以通过解吸从金属铝磷酸盐中脱除。

在一个实施方案中，配制的分子筛催化剂组合物的煅烧在许多公知设备中进行，包括回转式煅烧炉，流化床煅烧炉，间歇式炉等。煅烧时间典型地取决于分子筛催化剂的硬化度和温度。

在一个优选的实施方案中，分子筛催化剂组合物在大约 600 到大约 700°C 的温度下在氮气中加热。加热进行一般 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。

用于活化分子筛催化剂组合物的其它方法例如描述在 U.S. 专利 No.5,185,310 (将凝胶氧化铝的分子筛和水加热到 450°C)，2000 年 12 月 14 日公开的 PCT WO 00/75072 (加热到留下适量的模板)，和 2000 年 4 月 26 日提出的 U.S. 申请序号 09/558,774 (分子筛的再生) 中，所有这些文献在本文引入供参考。

除了金属铝磷酸盐分子筛以外，本发明的催化剂组合物可以包括一种或几种其它催化活性材料。本发明包括用氨处理含有一种或几种金属铝磷酸盐分子筛和其它催化活性材料的催化剂组合物。在一个实施方案中，一种或几种金属铝磷酸盐分子筛与在以下所述的催化活性分子筛的非限制性实例的一种或多种结合使用： β 沸石 (U.S. 专利 No.3,308,069)，ZSM-5 (U.S. 专利 No.3,702,886, 4,797,267 和 5,783,321)，ZSM-11 (U.S. 专利 No.3,709,979)，ZSM-12 (U.S. 专利 No.3,832,449)，ZSM-12 和 ZSM-38 (U.S. 专利 No.3,948,758)，ZSM-22 (U.S. 专利 No.5,336,478)，ZSM-23 (U.S. 专利 No.4,076,842)，ZSM-34 (U.S. 专利 No.4,086,186)，ZSM-35 (U.S. 专利 No.4,016,245)，ZSM-48 (U.S. 专利 No.4,397,827)，ZSM-58 (U.S. 专利 No.4,698,217)，MCM-1 (U.S. 专利 No.4,639,358)，MCM-2 (U.S. 专利 No.4,673,559)，MCM-3 (U.S. 专利 No.4,632,811)，MCM-4 (U.S. 专利 No.4,664,897)，MCM-5 (U.S. 专利 No.4,639,357)，MCM-9 (U.S. 专利 No.4,880,611)，MCM-10 (U.S. 专利 No.4,623,527)，MCM-14 (U.S. 专利 No.4,619,818)，MCM-22 (U.S. 专利 No.4,954,325)，MCM-41 (U.S. 专利 No.5,098,684)，M-41S (U.S.

专利 No.5,102,643), MCM-48(U.S.专利 No.5,198,203), MCM-49(U.S.专利 No.5,236,575), MCM-56(U.S.专利 No.5,362,697), ALPO-11(U.S.专利 No.4,310,440), 钛铝硅酸盐(TASO), TASO-45(EP-A-0 229 295), 硼硅酸盐 (U.S.专利 No.4,254,297), 钛铝磷酸盐 (TAPO) (U.S.专利 No.4,500,651), ZSM-5 和 ZSM-11 的混合物 (U.S.专利 No.4,229,424), ECR-18 (U.S.专利 No.5,278,345)。

在另一个实施方案中, 该金属铝磷酸盐可以结合于另一分子筛, 如在以下出版物中公开的那样: SAPO-34 与 ALPO-5 的结合物 (U.S.专利 No.5,972,203), 1998 年 12 月 23 日公开的 PCT WO 98/57743 (分子筛和费托催化剂), U.S.专利 No.6,300,535 (结合 MFI 的沸石), 以及中孔分子筛 (U.S.专利 Nos.6,284,696, 5,098,684, 5,102,643 和 5,108,725), 所有这些文献在本文全面引入供参考。

在又一个实施方案中, 金属铝磷酸盐分子筛可以与金属催化剂, 例如费托催化剂结合使用。

使用分子筛催化剂组合物的方法

具有化学吸附氮或在解吸化学吸附氮之后的本发明的分子筛催化剂和组合物可用于多种方法, 包括: 裂化, 加氢裂化, 异构化, 聚合, 重整, 氢化, 脱氢, 脱蜡, 加氢脱蜡, 吸附, 烷基化, 烷基转移, 脱烷基, 氢化开环, 歧化, 低聚, 脱氢环化和它们的结合。

本发明的优选方法包括涉及含有一种或多种含氧化合物的原料转化为一种或多种烯烃的方法以及涉及氮和一种或多种含氧化合物转化为烷基胺和尤其甲基胺的方法。

在本发明的方法的一个优选实施方案中, 该原料含有一种或多种含氧化合物, 更具体地说, 一种或多种含有至少一个氧原子的有机化合物。在本发明的方法的最优选的实施方案中, 原料中的含氧化合物是一种或多种醇, 优选其中醇的脂族结构部分具有 1-20 个碳原子, 优选 1-10 个碳原子, 最优选 1-4 个碳原子的脂族醇。在本发明的方法中用作原料的醇包括低级直链和支链脂族醇和它们的不饱和对应

物。

含氧化合物的非限制性实例包括甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，甲基乙基醚，二甲醚，二乙醚，二异丙基醚，甲醛，碳酸二甲酯，二甲基酮，乙酸，和它们的混合物。

在最优选的实施方案中，原料选自甲醇，乙醇，二甲醚，二乙醚或它们的混合物中的一种或多种，更优选甲醇和二甲醚，最优选甲醇。

在该最优选的实施方案中，原料，优选一种或多种含氧化合物的原料在分子筛催化剂组合物的存在下转化为具有 2-6 个碳原子，优选 2-4 个碳原子的烯烃。最优选的是，单独或作为混合物的烯烃由含有含氧化合物，优选醇，最优选甲醇的原料转化为优选的烯烃乙烯和/或丙烯。

最优选的方法一般被称为气体-烯烃转化方法 (GTO)，或者甲醇-烯烃转化方法 (MTO)。在 MTO 方法中，通常，氧化原料，最优选含甲醇的原料在分子筛催化剂组合物的存在下转化为一种或多种烯烃，优选和主要是乙烯和/或丙烯，常常被称为轻烯烃。

在用于转化原料，优选含有一种或多种含氧化合物的原料的方法的一个实施方案中，以所生产的烃的总重量为基准计，烯烃的产量超过 50wt%，优选超过 60wt%，更优选超过 70wt%。

在一个实施方案中，原料含有一种或多种稀释剂，典型地用来降低原料的浓度，并且一般不与原料或分子筛催化剂组合物反应。稀释剂的非限制性实例包括氩气，氦气，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。

稀释剂水以液体或蒸汽形式，或以它们的混合物使用。稀释剂要么直接加入到进入反应器的原料中，要么直接加入到反应器中，要么与分子筛催化剂组合物一起添加。在一个实施方案中，原料中的稀释剂的量是大约 1 到大约 99mol%，优选大约 1 到大约 80mol%，更优选大约 5 到大约 50mol%，最优选大约 5 到大约 25mol%，基于原料

和稀释剂的总摩尔数。在一个实施方案中，将其它烃类直接或间接加入到原料中，它们包括烯烃，链烷烃，芳族化合物（例如参看 U.S. 专利 No.4,677,242，芳族化合物的添加）或它们的混合物，优选丙烯，丁烯，戊烯，和具有 ≥ 4 个碳原子的其它烃类，或它们的混合物。

用于在本发明的分子筛催化剂组合物的存在下转化原料，尤其含有一种或多种含氧化合物的原料的方法用在反应器内的反应方法进行，其中该方法是固定床方法，流化床方法（包括湍动床方法），优选连续流化床方法，最优选连续高速流化床方法。

该反应方法能够在各种催化反应器如具有偶联在一起的密相床或固定床区和/或快速流化床反应区的混合反应器，循环流化床反应器，提升管反应器等中进行。适合的普通反应器类型例如描述在 U.S. 专利 No.4,076,796，U.S. 专利 No.6,287,522（双提升管）和 Fluidization Engineering, D.Kunii 和 O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, 纽约, 1977 中，所有这些文献在本文全面引入供参考。

优选的反应器类型是概括地描述在 Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, 48-59 页, F.A.Zenz 和 D.F. Othmo, Reinhold Publishing Corporation, 纽约, 1960, U.S. 专利 No.6,166,282（快速流化床反应器），以及 200 年 5 月 3 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/564,613（多提升管反应器）中的提升管反应器，所有这些文献在本文全面引入供参考。

在一个优选的实施方案中，流化床方法或高流速流化床方法包括反应器系统，再生系统和回收系统。

反应器系统优选是流化床反应器系统，具有在一个或多个提升管反应器内的第一反应区和在至少一个分离容器内的第二反应区（优选包含一个或多个旋流分离器）。在一个实施方案中，该一个或多个提升管反应器和分离容器在单一反应容器内含有。将新鲜原料，优选含有一种或多种含氧化合物与任选的一种或多种稀释剂的原料加入其中引入了分子筛催化剂组合物或其焦化变型的该一个或多个提升管反应器。在一个实施方案中，分子筛催化剂组合物或其焦化变型与液体或

气体或它们的混合物接触，之后引入到提升管反应器中，优选该液体是水或甲醇，以及该气体是惰性气体如氮。

在一个实施方案中，单独或与蒸汽原料联合加入反应器系统的新鲜原料的量是 0.1 到大约 85wt%，优选大约 1 到大约 75wt%，更优选大约 5 到大约 65wt%，基于包括其中含有的任何稀释剂的原料的总重量。液体和蒸汽原料优选具有相同组成，或含有不同比例的相同或不同原料与相同或不同的稀释剂。

进入反应器系统的原料优选在第一反应区中被部分或完全转化为与焦化分子筛催化剂组合物一起进入分离容器的气体排放物。在优选的实施方案中，在分离容器内的旋流分离器被设计成在分离区内从含有一种或多种烯烃的气体排放物中分离分子筛催化剂组合物，优选焦化分子筛催化剂组合物。旋流分离器是优选的，然而在分离容器内的重力效应也可从气体排放物中分离催化剂组合物。用于从气体排放物中分离催化剂组合物的其它方法包括使用板、罩、弯管等。

在分离系统的一个实施方案中，分离系统包括分离容器，典型地，分离容器的下部是汽提区。在汽提区中，焦化分子筛催化剂组合物与气体，优选蒸汽、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢或惰性气体如氩气的一种或混合物，优选蒸汽接触，以便从焦化分子筛催化剂组合物中回收吸附的烃类，然后引入到再生系统。在另一个实施方案中，汽提区是在与分离容器独立的容器中和气体以 1 到大约 $20,000\text{h}^{-1}$ 的气体时空速度 (GHSV) (按气体体积/焦化分子筛催化剂组合物的体积计)，优选在 250 到大约 750°C ，理想地大约 350 到大约 650°C 的高温下在焦化分子筛催化剂组合物上通过。

在转化方法，更具体地在反应器系统内使用的转化温度为大约 200°C 到大约 1000°C ，优选大约 250°C 到大约 800°C ，更优选大约 250°C 到大约 750°C ，还更优选大约 300°C 到大约 650°C ，进一步优选大约 350°C 到大约 600°C ，最优选大约 350°C 到大约 550°C 。

在转化方法，更具体地在反应器系统内使用的转化压力在包括自生压力的宽范围内变化。转化压力以除了其中的任何稀释剂以外的原

料的分压为基础。典型地,在该方法中使用的转化压力是大约 0.1kPaa 到大约 5MPaa,优选大约 5kPaa 到大约 1MPaa,和最优选大约 20kPaa 到大约 500kPaa。

重量时空速度 (WHSV),尤其在反应区内在分子筛催化剂组合物的存在下转化含有一种或多种含氧化合物的原料的方法中的重量时空速度被定义为反应区的除了任何稀释剂以外的原料的总重量/小时/反应区的分子筛催化剂组合物中的分子筛的重量。WHSV 保持在足以使催化剂组合物在反应器内处于流化态的水平下。

典型地, WHSV 是大约 1 到大约 5000hr⁻¹, 优选大约 2 到大约 3000hr⁻¹, 更优选大约 5 到大约 1500hr⁻¹, 以及最优选大约 10 到大约 1000hr⁻¹。在一个优选实施方案中, WHSV 大于 20hr⁻¹; 优选, 用于转化含有甲醇和二甲醚的原料的 WHSV 是大约 20 到大约 300hr⁻¹。

在反应器系统内的包括稀释剂和反应产物的原料的表观气体速度 (SGV) 优选足以流化在反应器的反应区内的分子筛催化剂组合物。在该方法中, 尤其在反应器系统内, 更尤其在提升管反应器内的 SGV 是至少 0.1 米/秒 (m/sec), 优选高于 0.5m/sec, 更优选高于 1m/sec, 还更优选高于 2m/sec, 进一步优选高于 3m/sec, 最优选高于 4m/sec。例如参看 2000 年 11 月 8 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/708,753, 后者在本文引入供参考。

在使用硅铝磷酸盐分子筛催化剂组合物将含氧化合物转化为烯烃的方法的一个优选实施方案中, 该方法在至少 20hr⁻¹ 的 WHSV 和低于 0.016, 优选低于或等于 0.01 的温度校准归一化甲烷选择性 (TCNMS) 下操作。例如参看 U.S. 专利 No.5,952,538, 后者在本文全面引入供参考。

在使用分子筛催化剂组合物将含氧化合物如甲醇转化为一种或多种烯烃的方法的另一个实施方案中, WHSV 在大约 350 - 550°C 和 300 - 2500 的二氧化硅与 Me₂O₃ (Me 是元素周期表的 IIIA 或 VIII 族元素) 摩尔比下是 0.01 到大约 100hr⁻¹。例如参看 EP-0 642 485B1, 后者在本文全面引入供参考。

使用分子筛催化剂组合物将含氧化合物如甲醇转化为一种或多种烯烃的其它方法描述在 2001 年 4 月 5 日公开的 PCT WO 01/23500 中 (在至少 1.0 的平均催化剂原料曝露率下的丙烷还原), 该申请在本文引入供参考。

从分离容器中排出焦化分子筛催化剂组合物, 优选通过一个或多个旋流分离器, 再引入到再生系统中。再生系统包括其中焦化催化剂组合物与再生介质, 优选含氧气体在温度、压力和停留时间的一般再生条件下接触的再生器。

再生介质的非限制性实例包括氧, O_3 , SO_3 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 , 空气, 用氮气或二氧化碳稀释的空气, 氧和水 (U.S. 专利 No.6,245,703), 一氧化碳和/或氢的一种或多种。再生条件是能够将来自焦化催化剂组合物的焦炭燃烧到优选低于 0.5wt% 的水平的那些, 基于进入再生系统的焦化分子筛催化剂组合物的总重量。从再生器排出的焦化分子筛催化剂组合物形成了再生分子筛催化剂组合物。

再生温度是大约 200 到大约 1500 $^{\circ}C$, 优选大约 300 到大约 1000 $^{\circ}C$, 更优选大约 450 到大约 750 $^{\circ}C$, 最优选大约 550 到 700 $^{\circ}C$ 。再生压力是大约 15psia(103kPaa) 到大约 500psia(3448kPaa), 优选大约 20psia(138kPaa) 到大约 250psia(1724kPaa), 更优选大约 25psia(172kPaa) 到大约 150psia(1034kPaa), 最优选大约 30psia(207kPaa) 到大约 60psia(414kPaa)。

分子筛催化剂组合物在再生器中的优选停留时间是大约 1 分钟到几小时, 最优选大约 1 分钟到 100 分钟, 氧在气体中的优选量是大约 0.01 到大约 5mol%, 基于气体的总量。

在一个实施方案中, 将再生促进剂, 典型地含金属的化合物如铂, 钯等直接或间接加入到再生器中, 例如与焦化催化剂组合物一起。还有, 在另一个实施方案中, 如在 U.S. 专利 No.6,245,703 中所述, 将新鲜分子筛催化剂组合物加入到含有氧和水的再生介质的再生器中, 该专利在本文全面引入供参考。

在一个实施方案中, 来自再生器的焦化分子筛催化剂组合物的一

部分直接返回到一个或多个提升管反应器中，或通过与原料预接触，或与新鲜分子筛催化剂组合物接触，或与再生分子筛催化剂组合物或下述冷却的再生分子筛催化剂组合物接触而间接地返回。

焦炭的燃烧是放热反应，在一个实施方案中，再生系统内的温度通过本领域中的各种技术来控制，包括将冷却气体加入再生器容器，以间歇、连续或半连续方式，或这些方式的组合来操作。优选的技术包括从再生系统中排出再生分子筛催化剂组合物和将该再生分子筛催化剂组合物通入形成冷却的再生分子筛催化剂组合物的催化剂冷却器。在一个实施方案中，该催化剂冷却器是位于再生系统内部或外部的换热器。

在一个实施方案中，以连续循环将冷却器再生分子筛催化剂组合物返回到再生器，或者（参看 2000 年 6 月 6 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/587,766），以连续循环让一部分的冷却再生分子筛催化剂组合物返回到再生器容器，而另一部分的冷却再生分子筛催化剂组合物直接或间接返回到提升管反应器，或一部分的再生分子筛催化剂组合物或冷却的再生分子筛催化剂组合物与气体排放物内的副产物接触（2000 年 8 月 24 日公开的 PCT WO 00/49106），以上提到的文献全部在本文全面引入供参考。在另一个实施方案中，如在 2001 年 2 月 16 日提出的 U.S. 专利申请序号 09/785,122 中所述，将与醇，优选乙醇，1-丙醇，1-丁醇或它们的混合物接触的再生分子筛催化剂组合物引入到反应器系统中，该申请在本文全面引入供参考。

用于操作再生系统的其它方法公开在 U.S. 专利 No.6,290,916（控制湿度）中，后者在本文全面引入供参考。

从再生系统，优选从催化剂冷却器排出的再生分子筛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。在另一个实施方案中，从再生系统排出的再生分子筛催化剂组合物直接返回到提升管反应器，任选在通过催化剂冷却器之后。在另一个实施方案中，半连续或连续的载体，如惰性气体，原料蒸汽，蒸汽或类似物促进再

生分子筛催化剂组合物引入到反应器系统，优选一个或多个提升管反应器中。

通过控制再生分子筛催化剂组合物或冷却的再生分子筛催化剂组合物从再生系统到反应器系统的流速，保持在进入反应器的分子筛催化剂组合物上的最佳焦炭含量。在 Michael Louge, *Experimental Techniques, Circulating Fluidized Beds*, Grace, Avidan and Knowlton, eds., Blackie, 1997(336-337)中描述了用于控制分子筛催化剂组合物的流速的许多技术，该文献在本文中引入供参考。

在分子筛催化剂组合物上的焦炭含量通过在转化方法的某个点取分子筛催化剂组合物和测定其碳含量来测定。在再生之后的分子筛催化剂组合物上的焦炭的典型含量是 0.01 到大约 15wt%，优选大约 0.1 到大约 10wt%，更优选大约 0.2 到大约 5wt%，最优选大约 0.3 到大约 2wt%，基于分子筛的总重量，而非分子筛催化剂组合物的总重量。

在一个优选的实施方案中，新鲜分子筛催化剂组合物和再生分子筛催化剂组合物和/或冷却的再生分子筛催化剂组合物的混合物含有大约 1 到 50wt%，优选大约 2 到 30wt%，更优选大约 2 到大约 20wt%，最优选大约 2 到大约 10wt%焦炭或含碳沉积物，基于分子筛催化剂组合物的混合物的总重量。例如参看 U.S.专利 No.6,023,005，该专利在本文全面引入供参考。

从分离系统排出气体排放物，再进入回收系统。现有许多公知的可用于分离烯烃和从气体排放物中提纯烯烃的回收系统，技术和程序。回收系统一般包括各种分离、分馏和/或蒸馏塔、柱、分流器或机组中的一个或多个或结合物，反应系统如乙基苯生产系统（U.S.专利 No.5,476,978）和其它衍生方法如醛、酮和酯生产系统（U.S.专利 No.5,675,041），和其它相关设备，例如各种冷凝器，换热器，制冷系统或冷却机组，压缩机，分离鼓或釜，泵等。

本发明的金属铝磷酸盐分子筛材料和催化剂组合物可以用于使用氨生产烷基胺的方法。适合的方法的实例描述在公开的欧洲专利申请 EP 0 993 867A1 和 U.S.专利 No.6,153,798(Hidaka 等人)，所述专利在

本文全面引入供参考。

为了提供对本发明（包括其代表性优点）的更好理解，提供以下实施例。

实施例-方法

动态气体体积吸附装置

用于用氨处理的该装置是如图 1 所示的动态气体体积吸附装置。

简要地说，该装置由两个校准体积，即‘死体积’和‘样品容器’组成。死体积由 Hg 压力计（A），固定步进气体量管（B），循环泵（C）和冷阱（D）组成。死体积与样品容器（E）被两个阀门隔开，通过关闭互连阀门，可以迫使单向流经样品容器。两个体积连接于使压力减低到 $\ll 0.1\text{Pa}$ 的高真空系统（旋转泵和扩散泵）。构建该装置，保持真空达几天。煅烧的 SAPO-34 样品在样品容器（E）中于 300°C 下在真空中脱气一整夜，然后 NH_3 就地与 SAPO-34 在不同温度下接触。当通过用 Hg 压力计观测压降测定压力已达到稳定值时，化学吸附完成。使用高温在大约 30 分钟之后发生了这种情况。当样品在 20°C 下处理时，由于吸附装置的体积限制，有必要进行多次注入和接触氨气；在这些条件下，当发现压力增加，化学吸附完成，指示不再有氨被化学吸附到样品上。

TGA-DTG

用通过 TC10A 微处理器控制的 Mettler TG50/TA3000 热天平记录 TGA 测量。TGA 图在氮气流（ $200\text{mL}/\text{min}$ ）下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度记录。

XRD

使用 Ni-滤过 $\text{Cu K}\alpha$ 射线，用 Philips PW 1840 粉末衍射仪（ $\lambda=0.154\text{nm}$ ）记录 X 射线衍射图。

N_2 吸附和解吸

用 Quantachrome Autosorb-1-MP 自动化气体吸附系统进行孔隙

率和表面积研究。所有样品在吸附之前在 200°C 下脱气 16 小时。气体吸附使用氮作为被吸附物在液氮温度 (77°K) 下进行。微孔体积使用 De Boer 的时间曲线 (t-plot) 方法测定, 其中重新绘制被吸附的 N₂ 的量对时间的曲线。该参数代表 N₂ 在无孔参照固体上的吸附的多层厚度。

甲醇吸附能力

甲醇吸附能力在包括石英弹簧的重量分析吸附装置中测量。在将 SAPO-34 在真空中于 200°C 下脱气之后, 将样品冷却到室温, 在室温下将甲醇蒸汽引入到系统。通过以规定时间间隔测定重量变化, 不仅测定了吸附能力, 而且测定了吸附动力学。当系统处于平衡时, 甲醇吸附能力 (MAC) 是被吸附的甲醇的量且其以在甲醇摄取之后脱水 SAPO-34 的重量增加 (以%计) 来给出。

在 MTO 过程中的甲醇转化

在不锈钢、固定床连续反应器中进行 MTO 反应(甲醇-烯烃转化)。添加作为进料的 100% 甲醇。反应在 450°C, 15psig 的反应器压力和 26g/g.hr 的 WHSV 下进行。反应产物用在线 GC 分析。甲醇转化率作为 100 - 在产物中留下的(wt% 甲醇+wt%DME)计算。

红外光谱法

用装有原位 DRIFTS 池(Spectra Tech)和 MCT 检测器的 Nicolet Nexus FTIR 光谱计记录 DRIFTS (漫反射红外傅里叶变换光谱法) 光谱。将 SAPO-34 与 KBr 混合 (95% KBr; 5% SAPO-34), 测量在真空中在 200°C 或 400°C 下在将 SAPO-34 就地脱气 15 分钟之后进行。光谱分辨率是 4cm⁻¹。纯 KBr 作为参照物试验。

实施例 1-SAPO-34 的制备

SAPO-34 在吗啉 (R) 作为模板剂的存在下结晶。制备以下摩尔

比组成的混合物:

0.6 SiO₂/Al₂O₃/P₂O₅/3R/50 H₂O

将 80.1g 的 Condea Pural SB 与 422.0g 的去离子水混合, 以形成淤浆。向该淤浆添加 135.6g 的磷酸 (85%)。这些添加在搅拌下进行, 以形成均匀混合物。向该均匀混合物添加 53.2g 的 Ludox AS40, 随后在混合的同时添加 157.2g 的吗啉 (R), 以形成均匀混合物。向该均匀混合物添加 1.97g 的含有 8.68wt% 菱沸石晶体的接种淤浆。

将该均匀混合物在没有搅拌的情况下在 1L 不锈钢高压釜内结晶。在 6 小时内将该混合物加热到 175°C, 并在该温度下保持 48 小时。这样提供了结晶分子筛的淤浆。该淤浆均匀分配在 2 个 1L 瓶中, 通过离心从母液中分离出晶体。在各瓶内的固体进一步用 850ml 去离子水洗涤 4 次。最后洗涤水的导电率是 ~40μS/cm。固体在 120°C 下干燥过夜。获得了基于初始合成混合物重量的 15.2% 晶体。

实施例 2 - SAPO-34 用 NH₃ 的处理和老化

无水氨 (等级 3.6) 作为液化气体由 Praxair 供应, 硝酸钾 p.a. 由 Acros organics 供应。

SAPO-34 在改性之前活化 (煅烧)。煅烧在马弗炉中在 625°C 下在环境空气下进行 4 小时 (加热速度: 5°C/min)。将煅烧的 SAPO-34 转移到动态气体体积吸附装置中, 在真空和 300°C 下脱气一整夜。NH₃ 与 SAPO-34 在不同温度下就地接触 30 分钟, 获得不同氨载量。用体积测量法测定改性度。

SAPO-34 的老化

进行和未进行氨化学吸附的 SAPO-34 在含湿气的气氛 (90% 相对湿度) 中水合 (老化) 少于 1 天到 100 天的时间。用饱和 KNO₃ 溶液在干燥器 (exciccator) 中建立 90% 相对湿度。

老化 SAPO-34 的脱水和氨化学吸附

在老化之后，将 SAPO-34 样品在马弗炉内于 625℃和环境空气下脱水 4 小时（加热速度：5℃/min），同时，如果存在的任何化学吸附氨被解吸，然后表征和测试样品。

试验结果

甲醇吸附能力

图 2 显示了随老化时间而变的在不同 NH₃ 处理之后的甲醇吸附能力（◆母体 SAPO-34；●在老化处理之前用 NH₃ 在 20℃下处理的 SAPO-34；▲在老化处理之前用 NH₃ 在 150℃下处理的 SAPO-34；和 ■ 在老化处理之前在 210℃下用 NH₃ 处理的 SAPO-34）。

甲醇吸附能力作为重量百分数给出；它是在甲醇吸收之后煅烧 SAPO-34 增加的重量百分数。该数据清晰显示，未处理 SAPO-34 随着老化而快速地丧失其甲醇吸附能力。在 20℃下的氨化学吸附处理显示了在老化时甲醇吸附能力的显著改进。150℃和 210℃处理的样品显示了在长时间之后的 SAPO-34 稳定性维持能力的显著改进。

老化对于甲醇转化的效应

图 3 显示了在各种老化期之后的没有进行氨化学吸附的 SAPO-34 的甲醇转化率（■母体 SAPO-34，未老化；▲SAPO-34，老化 3 天；◆SAPO-34，老化 7 天）。图 4 显示了在各种长时间老化之后的氨化学吸附 SAPO-34 的甲醇转化率（在 210℃下处理）（■母体 SAPO-34，未老化；▲SAPO-34，用 NH₃ 处理，老化 3 天；◆SAPO-34，用 NH₃ 处理，老化 6 天；●SAPO-34，用 NH₃ 处理，老化 7 天；X SAPO-34，用 NH₃ 处理，老化 100 天）。

图 3 清晰显示了老化如何对 SAPO-34 的 MTO 性能具有有害作用，在仅 7 天老化之后就失去了全部活性。

这与在图 4 中显示的数据相反，后者证明，即使在长时间老化（>100 天）之后，NH₃ 处理的样品保持了催化活性。

由 N₂ 吸附等温线计算的孔体积数据

在下表中提供了孔体积数据:

样品	微孔体积(mL/g)
母体 SAPO-34, 未老化	0.249
母体 SAPO-34, 老化 7 天	0.006
SAPO-34, 在 210℃ 下用 NH ₃ 处理, 老化 7 天	0.257
SAPO-34, 在 20℃ 下用 NH ₃ 处理, 老化 7 天	0.111

该数据证明, NH₃ 处理对于老化时的催化剂孔隙率具有积极效应。在 210℃ 下的处理对于保持孔隙率特别有效。

SAPO-34 样品的 XRD 图

图 5 证明了老化对处理和未处理 SAPO-34 催化剂的结晶性的效应 (a=母体 SAPO-34, 未老化; b=母体 SAPO-34, 22 天老化; c=SAPO-34, 用 NH₃ 在 20℃ 下处理, 22 天老化; 和 d=SAPO-34, 用 NH₃ 在 210℃ 下处理, 22 天老化)。该图显示, 不用 NH₃ 处理, 在仅 22 天老化之后晶体结构完全失去。然而, 用 NH₃ 处理, 晶体结构在老化时得到保留。

IR 光谱

图 6 证明了氨化学吸附和解吸对于活化 SAPO-34 分子筛的作用。该图显示, 在氨化学吸附之后, 在大约 3650cm⁻¹ 的布朗斯台德酸带被在 3500cm⁻¹ 和 2300cm⁻¹ 之间的系列新 IR 带替代。该图还显示, 这些带在氨化学吸附分子筛的老化期间保留和在氨从老化分子筛上解吸之后, 初始布朗斯台德酸带返回, 指示布朗斯台德酸部位在分子筛中再生。

实施例 3-蒸汽老化

使用在实施例 1 中提供的一般工序制备 SAPO-34 分子筛。另外, 还使用二丙基胺 (DPA) 和氢氧化四乙基铵 (TEAOH) 的混合模板剂制备样品。所得 SAPO-34 材料通过煅烧来活化, 以除去基本上所有的

有机模板和使用上述方法在 210°C 下用氨化学吸附。这些材料被称为吗啉模板材料的 SAPO-34 (M) 和双模板材料的 SAPO-34 (D)。

这些 SAPO-34 材料的氨化学吸附样品和未处理样品在 SS Teflon 衬里的高压釜内接触蒸汽，该高压釜在 110°C 在自生压力下保持多达 30 小时。

在蒸汽处理之前和之后的样品使用 DRIFTS, XRD, 甲醇吸收和甲醇转化来表征。视需要，在化学吸附氨解吸之后还使用以上提供的一般工序评价各样品在甲醇转化中的效力。

SAPO-34(M)

在蒸汽处理时，未处理 SAPO-34 在仅 25 小时之后就显示布朗斯台德酸红外谱带几乎完全消失。然而，用氨处理的 SAPO-34(M) 样品在 25 小时的蒸汽处理之后保持了布朗斯台德酸红外谱带；该谱带在化学吸附氨解吸之后重现。

XRD 证明，在蒸汽处理下，未处理母体 SAPO-34(M) 在 25 小时内几乎完全丧失了结晶性，这与用氨处理的 SAPO-34(M) 样品相反，后者在氨解吸之后显示结晶性基本没有明显损失。

在蒸汽处理 25 小时之后，未处理母体 SAPO-34(M) 显示了仅 0.11 的在 25 小时时的甲醇吸收指数，而氨化学吸附 SAPO-34 (M) 样品显示了 0.89 的甲醇吸收指数。

这些结果证明，具有化学吸附氨的 SAPO-34(M) 样品具有显著的耐由蒸汽攻击引起的水解的性能。

SAPO-34(D)

在下表中提供了 SAPO-34(D) 样品的甲醇转化率数据：

样品 1 = 没有蒸汽老化的未处理 SAPO-34(D)

样品 2 = 在 110°C 下蒸汽老化 25 小时的未处理 SAPO-34(D)

样品 3 = 在 110°C 下蒸汽老化 25 小时和化学吸附氨解吸之后的氨化学吸附 SAPO-34(D)

综合选择性							
样品	CH ₄	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷	C4+总量	烯烃总量
1	0.84	32.12	0.81	41.43	2.58	22.22	73.56
2	1.25	28.85	0.80	38.89	6.13	24.08	67.75
3	1.10	31.84	0.93	40.40	4.37	21.36	72.22

该数据说明，当使用未处理 SAPO-34(D)作为 MTO 催化剂时，蒸汽老化对烯烃收率具有不利影响；另外，蒸汽老化还导致了不希望有的丙烷的产量增加。虽然氨化学吸附 SAPO-34(D)没有与未处理新鲜母体 SAPO-34(D)相同的性能，但它显著优于未处理老化样品。所有这些 SAPO-34(D)样品在接触蒸汽之后结晶性基本没有损失，这与蒸汽对以吗啉为模板的材料的作用相反。另外，虽然 XRD 数据指示样品 2 的结晶性没有明显损失，但甲醇转化率数据显然证明，该样品在蒸汽老化时损失了大量的催化活性。

虽然参照特定实施方案描述了本发明，但本领域的那些普通技术人员会认识到，本发明本身提供了这里不必要举例说明的各种变型。例如，还可以计划使用本文所述的分子筛作为吸收剂，吸附剂，气体分离剂，洗涤剂，水纯化剂，以及其它各种用途如农业和园艺。

图1

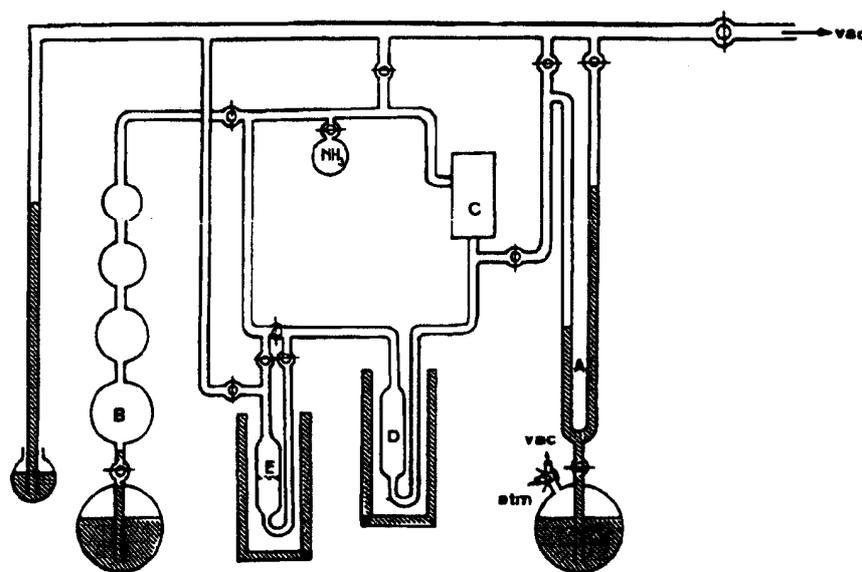


图2

老化SAP0-34的MeOH吸附能力

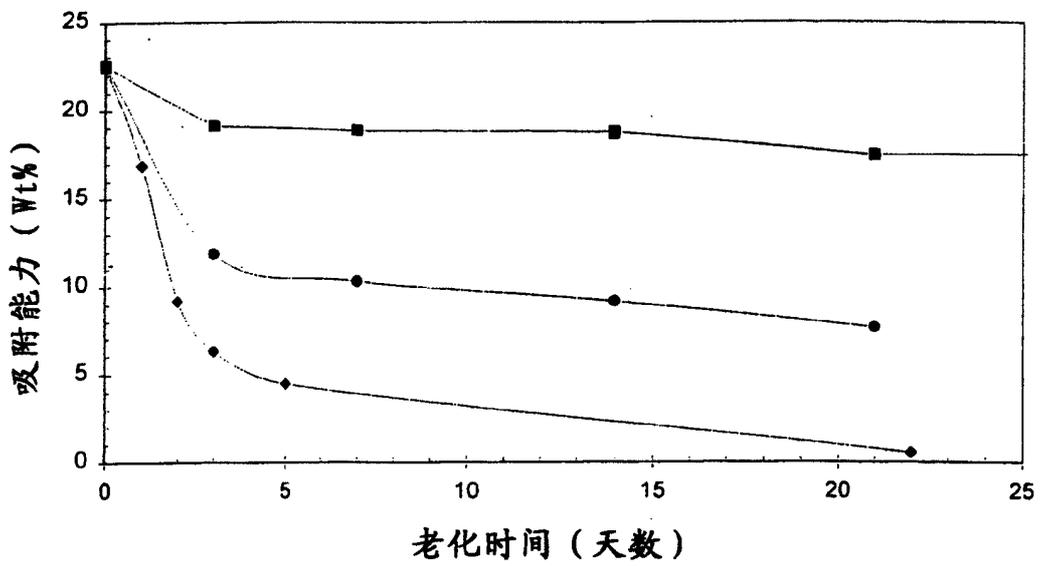


图 3

SAPO-34的转化: 老化的效应

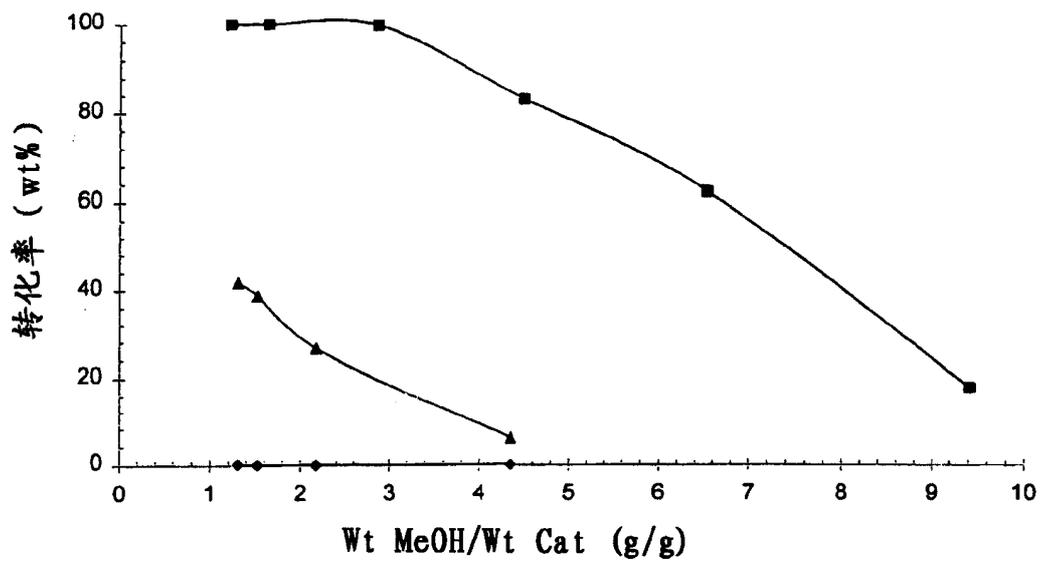


图 4

NH₃处理 (210℃) 的SAPO-34的MeOH转化: 老化的效应

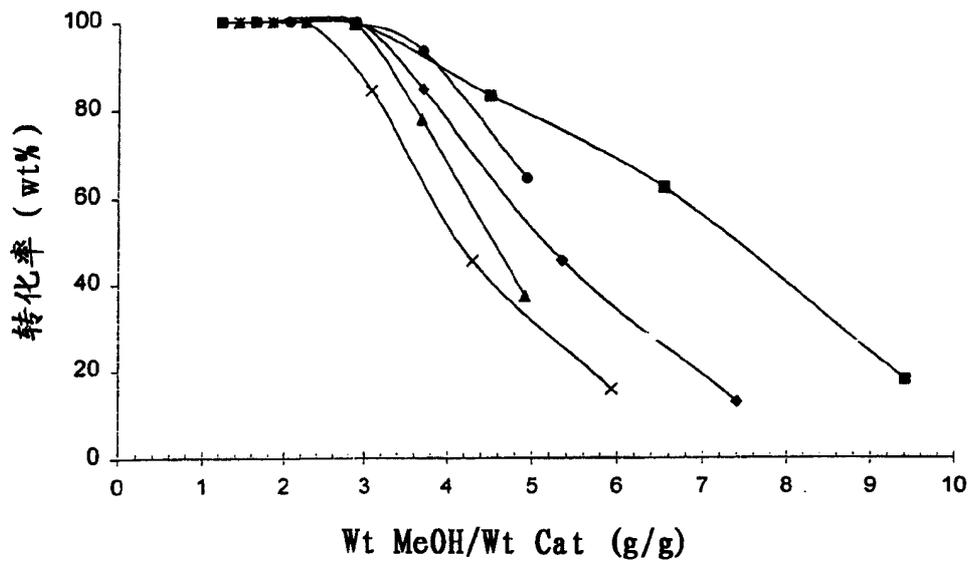


图5

SAPO-34的XRD

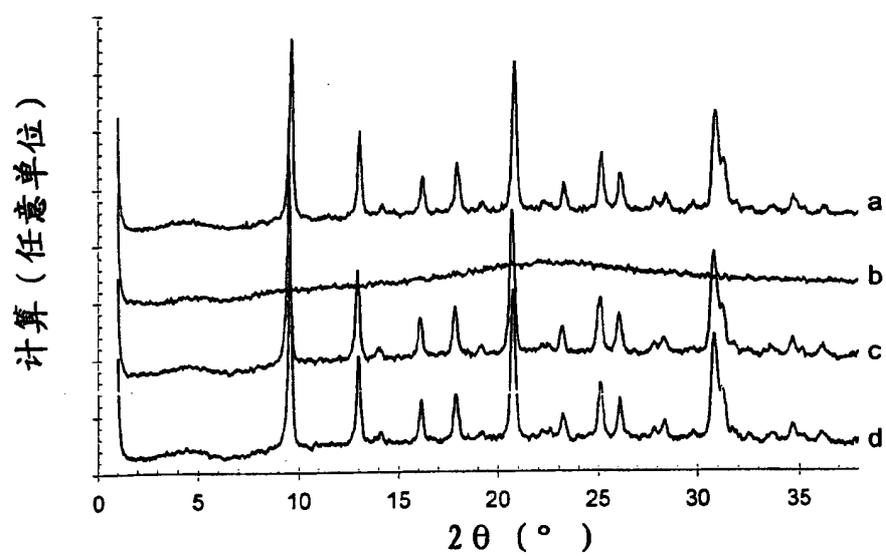


图6

用 NH_3 在 210°C 下处理的SAPO-34的原位DRIFTS:
在老化过程中和之后的酸性的保护和再生

