

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00802040. X

[43]公开日 2002年6月5日

[11]公开号 CN 1352627A

[22]申请日 2000.9.21 [21]申请号 00802040. X

[30]优先权

[32]1999.9.23 [33]US [31]09/401,078

[86]国际申请 PCT/US00/25901 2000.9.21

[87]国际公布 WO01/21561 英 2001.3.29

[85]进入国家阶段日期 2001.5.23

[71]申请人 埃克森美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72]发明人 S·H·布朗 R·希纳

W·A·威伯

[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 刘金辉

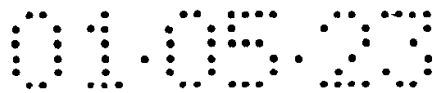
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 将甲醇或二甲醚转化为烯烃的方法

[57]摘要

本发明提供一种将甲醇或二甲醚转化为含 C₂ ~ C₄ 烯烃产物的方法,该方法包括使含有甲醇或二甲醚的物料与含沸石的催化剂相接触的步骤,其中沸石具有 10 环相交通道,如 ZSM-5,且当在 120℃ 和 2,2-二甲基丁烷的压力为 60 千(8kPa)下测定时沸石对 2,2-二甲基丁烷的扩散参数小于 100 秒⁻¹。接触步骤是在 370 ~ 480℃、甲醇分压为 30 ~ 150psia 且甲醇的单程转化率小于 95% 下进行的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

1. 一种将甲醇或二甲醚转化为含 $C_2 \sim C_4$ 烯烃产物的方法，该方法包括使含有甲醇或二甲醚的物料与含沸石的催化剂相接触的步骤，接触步骤是在 $370 \sim 480^\circ\text{C}$ 、甲醇分压为 $30 \sim 150\text{psia}$ 下进行的，其中沸石具有 10 环相交通道，当在 120°C 和 2,2-二甲基丁烷的压力为 60 毛 (8kPa) 下测定时沸石对 2,2-二甲基丁烷的扩散参数小于 100秒^{-1} 。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂的扩散参数为约 $0.1 \sim 30 \text{秒}^{-1}$ 。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述接触步骤在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、甲醇分压为 $60 \sim 120\text{psia}$ 下进行。

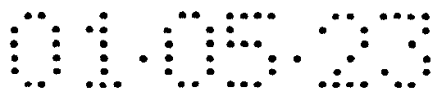
4. 权利要求 1 的方法，其中所述接触步骤的进行使得甲醇的单程转化率小于 95%。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述甲醇的单程转化率为 $25 \sim 90\%$ 。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂含有磷的氧化物。

7. 权利要求 1 的方法，其中以元素态为基准计，所述催化剂含有约 $0.05 \sim 20$ 重量%的磷氧化物。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石为 ZSM-5 或 ZSM-11。



说 明 书

将甲醇或二甲醚转化为烯烃的方法

发明领域

本发明涉及一种将甲醇和/或二甲醚转化为烯烃，特别是富含乙烯和丙烯的轻质烯烃的方法。

发明背景

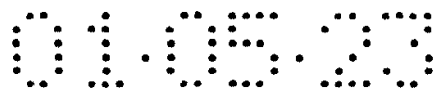
在许多应用中，人们越来越需要轻质烯烃，特别是乙烯和丙烯，这使得除了传统的来源原油之外，希望开发烯烃的新来源。这样一种其它的来源形式是甲醇和/或二甲醚，其可以经某些沸石催化剂催化转化为含烯烃的烃类混合物。

例如 USP 3911041 公开了通过在 300 ~ 700℃ 的温度下使甲醇与结晶硅铝酸盐沸石催化剂接触，可将甲醇转化为 C₂ ~ C₄ 烯烃，其中结晶硅铝酸盐沸石催化剂的约束因子 (Constraint Index) 为 1 ~ 12，如 ZSM-5，并且它含有结合在沸石晶体结构中的至少约 0.78 重量% 磷。

USP 4049573 和 4088706 公开了通过在 250 ~ 700℃ 和 0.2 ~ 30 大气压下使甲醇与结晶硅铝酸盐沸石催化剂接触，可将甲醇转化为富含 C₂ ~ C₃ 烯烃和单核芳族化合物，特别是对-二甲苯的烃类混合物，其中结晶硅铝酸盐沸石催化剂的约束因子为 1 ~ 12，并且它通过单独或者结合加入硼或镁的氧化物，或者进一步结合加入磷氧化物而被改性。

USP 4480145 公开了通过使用大晶体形式的沸石和沸石孔隙的硅石“装填”降低沸石的扩散性，可提高甲醇经 ZSM-5 催化转化的乙烯产率。该专利还公开了通过在 180 ~ 820℃ 下汽蒸沸石降低其 α 活性至 6 ~ 10，可提高沸石的循环寿命和甲醇转化活性。该专利中使用的反应条件为温度 260 ~ 400℃，压力 1 ~ 10 大气压。

USP 4849573 公开了在 350 ~ 700℃ 和 1 ~ 100 大气压下将甲醇转化为烃类时，使用约束因子为 1 ~ 12 且二氧化硅/氧化铝摩尔比为 298 ~



2000 的沸石，可提高轻质烯烃的产率。

USP 4499314 公开了加入各种促进剂，包括芳族化合物如甲苯，促进了甲醇经沸石向烃类的转化，沸石例如为 ZSM-5，其孔径足以允许促进剂的吸附和扩散。特别地，'314 专利教导，由促进剂的加入所导致的转化率提高可以允许使用较低苛刻性要求的条件，特别是较低的温度，这提高了低级烯烃的产率(第 4 栏，17~22 行)。由此在该专利的实施例 1 中，加入甲苯作为促进剂将获得完全甲醇转化所需的温度由 295℃ 降低至 288℃，同时将乙烯的产率由 11 重量% 提高至 18 重量%。在'314 专利的实施例中，甲醇原料被水和氮气稀释，由此使得甲醇的分压小于 2psia。

在本领域中，'314 专利是目前预期的代表性方向，即在甲醇经沸石如 ZSM-5 的转化中，总的选择性随甲醇分压的提高而降低，乙烯的选择性随温度的提高而降低。因此使乙烯选择性最大化的尝试便集中在低温即低于 350℃ 及低甲醇分压即低于大气压操作的系统上。然而不幸的是，在低甲醇分压下操作必然降低单程乙烯产率，由此也就降低了方法的总效率。

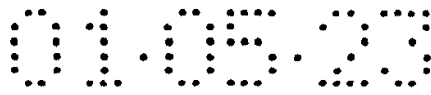
出人意料的是，现已发现通过在扩散性能降低的催化剂中使用具有 10 环相交通道的沸石如 ZSM-5，并通过在很窄范围内，但相对较高的温度和压力条件下操作，可以将甲醇以高选择性和高 C₂~C₄ 烯烃产率转化，特别是转化成乙烯。

发明概述

本发明涉及一种将甲醇或二甲醚转化为含 C₂~C₄ 烯烃产物的方法，该方法包括使含有甲醇或二甲醚的物料与含沸石的催化剂相接触的步骤，接触步骤是在 370~480℃、甲醇分压为 30~150psia 下进行的，其中沸石具有 10 环相交通道，当在 120℃ 和 2,2-二甲基丁烷的压力为 60 毛 (8kPa) 下测定时沸石对 2,2-二甲基丁烷的扩散参数小于 100 秒⁻¹。

优选地，催化剂的扩散参数为约 0.1~30 秒⁻¹。

优选地，接触步骤的操作应使得甲醇的单程转化率为 25~90%。



优选地，催化剂含有磷的氧化物。

优选地，以元素态为基准计，催化剂含有约 0.05 ~ 20 重量%，更优选约 1 ~ 10 重量%的所述磷氧化物。

优选地，沸石为 ZSM-5。

发明详述

本发明提供一种用含沸石的催化剂将甲醇或二甲醚选择性转化为 $C_2 \sim C_4$ 烯烃，特别是乙烯的方法，其中沸石具有 10 环相交通道，且当在 120℃ 和 2,2-二甲基丁烷的压力为 60 毛 (8kPa) 下测定时沸石对 2,2-二甲基丁烷的扩散参数小于 30 秒^{-1} ，优选 $0.2 \sim 10 \text{ 秒}^{-1}$ 。

这里所用的特定多孔结晶物质的扩散参数定义为 $D/r^2 \times 10^6$ ，其中 D 为扩散系数 ($\text{cm}^2/\text{秒}$)， r 为晶体半径 (cm)。所需的扩散参数可由吸附测定得到，条件是假定扩散过程由平面片模型 (plane sheet model) 来描述。由此对于给定的吸附物负载 Q 来说， Q/Q_0 值数学上与 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 有关，其中 Q_0 为平衡吸附物负载， t 为达到吸附物负载 Q 所需的时间 (秒)。平面片模型的图解说明由 J.Crank 在 "The Mathematics of Diffusion" 中给出，Oxford University Press, Ely House, London, 1967。

本发明方法中所用的催化剂含有具有 10 环相交通道的沸石。适宜的沸石包括 ZSM-5 和 ZSM-11，特别优选的是 ZSM-5。ZSM-5 沸石及其一般的制备方法公开于 USP 3702886 中，这里将该专利的公开内容引为参考。ZSM-11 沸石及其一般的制备方法公开于 USP 3709979 中，这里将该专利的公开内容引为参考。

通常制备的含 ZSM-5 和 ZSM-11 的催化剂，其对于 2,2-二甲基丁烷的扩散参数大大超过 30 秒^{-1} ，典型地超过 1000 秒^{-1} 。然而本发明催化剂所需的扩散性能可由多种前述公开的合成方法获得。获得本发明催化剂所需扩散性能的一种方法是强烈汽蒸催化剂，使得催化剂的微孔体积受控地减小至不小于未汽蒸催化剂的 50%，优选 50 ~ 90%。微孔体积的减小是通过在 90℃ 和 75 毛正己烷压力下，测定汽蒸前后催

化剂的正己烷吸附量得到。进行汽蒸的温度至少为约 850℃，优选约 950~1075℃，最优选约 1000~1050℃，时间约 10 分钟至 10 小时，优选 30 分钟至 5 小时。

为使微孔体积和扩散参数进行所需的受控减小，优选可以在汽蒸之前将催化剂与磷改性剂混合。基于最终催化剂的重量，以元素态为基准计的磷改性剂的量可以为约 0.05~20 重量%，优选约 1~10 重量%。

将磷改性剂结合入本发明的催化剂中通常可以通过 USP4356338, 5110776 和 5231064 所公开的方法实现，这里将其全部内容引为参考。用含磷化合物进行处理可很容易地通过下述实现，即将多孔结晶物质自身或者和粘合剂或基质材料一起，与适宜磷化合物的溶液相接触，然后干燥并煅烧，以使磷转变成其氧化物形式。与含磷化合物的接触通常在约 25~125℃ 下进行约 15 分钟至 20 小时。磷在接触混合物中的浓度可以为约 0.01~30 重量%。

可使用的代表性含磷化合物包括下述通式所表示的衍生物： PX_3 、 RPX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(XO)_3PO$ 、 $(XO)_3P$ 、 $R_3P=O$ 、 $R_3P=S$ 、 RPO_2 、 RPS_2 、 $RP(O)(OX)_2$ 、 $RP(S)(SX)_2$ 、 $R_2P(O)OX$ 、 $R_2P(S)SX$ 、 $RP(OX)_2$ 、 $RP(SX)_2$ 、 $ROP(OX)_2$ 、 $RSP(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSP(SR)_2$ 和 $(RO)_2POP(OR)_2$ ，其中 R 为烷基或芳基如苯基，X 为氢、R 或卤素。这些化合物包括伯化合物 RPH_2 ，仲化合物 R_2PH ，叔化合物 R_3P ，磷如丁基磷，叔磷氧化物 R_3PO ，如三丁基氧化磷，叔磷硫化物 R_3PS ，伯化合物 $RP(O)(OX)_2$ ，仲化合物 $R_2P(O)OX$ ，磷酸如苯磷酸，相应的硫衍生物如 $RP(S)(SX)_2$ 和 $R_2P(S)SX$ ，磷酸酯如磷酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)H$ ，烷基磷酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)R$ ，和二烷基次磷酸烷基酯 $(RO)P(O)R_2$ ；三价磷酸 R_2POX ，如二乙基三价磷酸，伯化合物 $(RO)P(OX)_2$ ，仲化合物 $(RO)_2POX$ ，和叔化合物 $(RO)_3P$ ，亚磷酸盐及其酯，如单丙酯，二烷基亚磷酸（phosphinite）烷基酯 $(RO)PR_2$ ，和烷基亚磷酸二烷基酯 $(RO)_2PR$ 。也可以使用相应的硫衍生物，包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 和 $(RS)_2PR$ 。亚磷酸酯的实例包括亚磷酸三甲酯、亚磷

酸三乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸丁酯，和焦亚磷酸酯如焦亚磷酸四乙酯。在所述化合物中烷基优选含 1~4 个碳原子。

其它适宜的含磷化合物包括磷酸氢铵，磷的卤化物如三氯化磷、三溴化磷和三碘化磷，二氯磷酸的烷基酯 (alkyl phosphorodichloridite) $(RO)PCl_2$ ，一氯磷酸的二烷基酯 $(RO)_2PCl$ ，二烷基氯化磷 (dialkylphosphinochloridite) R_2PCl ，烷基氯化磷酸烷基酯 (alkyl alkylphosphonochloridate) $(RO)(R)P(O)Cl$ ，二烷基氯化磷 (dialkyl phosphinochloridate) $R_2P(O)Cl$ ，和 $RP(O)Cl_2$ 。可使用的相应硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 和 $R_2P(S)Cl$ 。

特定的含磷化合物包括磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、二苯基氯化磷、亚磷酸三甲酯、三氯化磷、磷酸、苯基氯化磷、磷酸三甲酯、三价磷酸的二苯酯、次磷酸二苯酯、氯硫代磷酸二乙酯 (diethylchlorothiophosphate)、酸式磷酸甲酯 (methyl acid phosphate) 和其它醇- P_2O_5 反应产物。

当与含磷化合物接触后，可将催化剂干燥并煅烧，以使磷转变为氧化物形式。煅烧可以在惰性气氛下进行，或者在氧存在下进行，例如在约 150~750℃ 下在空气下进行，优选约 300~500℃，煅烧时间至少为 1 小时，优选 3~5 小时。

可将本发明方法中使用的沸石与各种耐该方法中所用温度和其它条件的粘合剂或基质材料结合使用。这些材料包括活性的和非活性的材料，如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物如氧化铝。后者既可以是天然形式存在的，也可以是包括二氧化硅和金属氧化物混合物的胶状沉淀物或凝胶形式。使用活性材料倾向于改变催化剂的转化性能和/或选择性，因此通常不优选使用。适宜地，非活性材料用作稀释剂，在给定的方法中控制转化的量，以使得可经济地并顺序地得到产物，而不使用其它方式以控制反应速率。这些材料可以被结合入天然存在的粘土，如膨润土和高岭土中，以提高催化剂在工业操作条件下的破碎强度。所述的这些材料，即粘土和氧化物等，用作催化剂的粘合剂。

希望提供具有良好破碎强度的催化剂，因为在工业使用中希望防止催化剂破碎成粉末状物质。使用这些粘土和/或氧化物粘合剂，通常其目的仅仅是提高催化剂的破碎强度。

可以与多孔结晶物质复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土族，这些族包括亚膨润土（subbentonite）和高岭土，它们通常以Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土或其它形式公知，其中其主要矿物组分是多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠石或蠕陶土。这些粘土可以以原始开采状态使用，或者首先进行煅烧、酸处理或化学改性。

除上述材料外，多孔结晶物质还可以与多孔基质材料复合使用，这些多孔基质材料例如为二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛，以及三元复合物如二氧化硅-氧化铝-氧化钪、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁、二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

沸石和无机氧化物的相对比例可在很大范围内变化，前者的含量可以是复合物的约1~90重量%，通常，特别是当复合物以珠粒的形式制备时，前者的含量为约2~80重量%。

优选地，粘合剂材料包括二氧化硅或高岭土。

制备二氧化硅粘接的沸石如ZSM-5的方法公开于USP 4582815、5053374和5182242中。用二氧化硅粘合剂粘接ZSM-5的一种特定方法包括挤出法。

多孔结晶物质可以以流化床催化剂的形式与粘合剂结合使用。这种流化床催化剂可含有作为其粘合剂的粘土，并可通过喷雾-干燥的方法形成，制得粒径为20~200微米的催化剂粒子。

用于本发明中的催化剂优选具有非常低的酸活性。用公开于Journal of Catalysis, 第61卷, 第395页(1980)中的酸活性 α 测试, 本发明催化剂的 α 值优选为小于10, 更优选小于5, 尤其是低于1。优选地, 用于本发明方法中的催化剂, 其特征是通常具有高的湿热稳定性, 使得在1大气压蒸汽、1025℃下对催化剂汽蒸45分钟后, 当

在 1 大气压、430℃ 和 0.5WHSV，优选在 1WHSV，最优选在 2WHSV 下与甲醇接触时，催化剂具有的甲醇转化活性至少为 50%。

本发明的方法优选在移动或流化催化剂床中进行，且连续地氧化再生。这样便可通过改变强度 (severity) 和/或再生频率来连续地控制焦化负载的程度。

本发明方法进行的条件是，温度 360~480℃，甲醇分压 30~150psia，甲醇的单程转化率小于 95%。优选条件是，温度 400~450℃，甲醇分压 60~120psia，甲醇的单程转化率为 25~90%。

任何含至少 60 重量% 甲醇的甲醇物料均可用来提供本发明方法所用的甲醇。基本上为纯的甲醇，例如工业级的无水甲醇，是非常适合的。也可以使用通常含 12~20 重量% 水的粗甲醇或甚至更稀溶液。然而，不需要作为稀释剂的水存在来降低甲醇的分压，并且通常这是不优选的。痕量的 (小于 1 重量%) 非芳族有机杂质，如高级醇、醛或其它氧合的化合物，对于本发明的转化反应几乎无影响，可存在于甲醇物料中。代替甲醇或者是除甲醇之外，物料可含有二甲基醚。

原料中还可含有临界直径小于沸石催化剂孔径且在所述方法的条件下可被甲醇和/或二甲基醚烷基化的芳族化合物。适宜的芳族化合物包括苯、甲苯、二甲苯类、C₉+重整物料流、轻质重整油、全程重整油或其任何蒸馏馏分、炼焦石脑油或其任何蒸馏馏分、FCC 石脑油或其任何蒸馏馏分以及衍生自煤的芳族化合物。当甲苯构成芳族化合物的一些或全部时，本发明方法除制得轻质烯烃外，还制得含高比例对位异构体的二甲苯。

当存在芳族化合物时，甲醇和/或二甲基醚与芳族化合物的摩尔比通常大于 5:1，优选为 5:1 至 150:1。

本发明方法将甲醇和/或二甲基醚转化为轻质烯烃物流，其中乙烯占 C₂~C₄ 烯烃的 30 重量% 以上，典型地为 40 重量% 以上，并且其中乙烯占 C₂ 组分的 90 重量% 以上，优选 95 重量% 以上。

现参考下述实施例及附图对本发明作更详细的说明，其中：

图 1 是实施例 1 的方法中，乙烯选择性对甲醇分压的图；

图 2 是实施例 1 和实施例 2(对比)的方法中总的烯烃选择性对甲醇分压的对比图;

图 3 是实施例 4 的方法中在不同温度下,总的烯烃选择性对甲醇分压的图。

在实施例中,在下流式固定床单元中进行实验,其中带有 1/8'' O.D. 内石英温度计套管的 18''、1/2'' O.D. 石英反应器位于 10'' 单区炉内的中央。甲醇和芳族化合物原料由 Aldrich 获得并直接使用。蒸馏水为自制的。用两个高压正位移泵引入物料。芳族化合物和甲醇以所需的摩尔比混合并由一个泵输送。第二个泵用来输送蒸馏水。用 1/16'' O.D. 管将每一原料输送至一个单一的 250-cc 蒸发器中,蒸发器带有热指示(heat-traced)并保持在 220℃。蒸发的物料从蒸发器经反应器流入一个 300cc 的产物反混容器中,经配有 60-m DBWax 柱子和 FID 检测器的在线 GC,流入到保持在室温下的产物收集罐中。产生的任何气体流经产物收集罐并最终经过一湿测试仪。所有在 GC 取样分析上游的物料和产物管线均使用加热指示将温度保持在 200℃ 以上。用 Grove Loader 控制单元的反压。用在线总产物 GC 测定产物的组成。

用计算机控制的(Vista/Fortran) duPont 951 热重分析仪测定微孔体积(正己烷)。在 90℃ 下测定等温线,在 75 毛正己烷压力下测定吸附值。在 TA 2950 热重分析仪上进行扩散测定,所述热重分析仪配有热分析 2000 控制器、气体开关附件和自动取样变换装置。在 120℃、60 毛 2,2-二甲基丁烷压力下进行扩散测定,数据以吸收值对时间的平方根作图。

实施例 1

该实施例使用 FCC 添加剂型催化剂,该催化剂含二氧化硅:氧化铝摩尔比为 450:1 的 ZSM-5,粘合剂与沸石的重量比为 60:40,并含约 4 重量%的 P。催化剂已事先在 870℃ (1600°F) 下汽蒸 4 小时,使得催化剂的 α 值为约 1,扩散参数为 26,正己烷吸附值为 38mg/g。使用该催化剂在 430℃ 以及 15、90、120 和 170psia 下转化甲醇。表 1 中列出

了在甲醇转化率为约 70% 下，在每一条件下的乙烯、丙烯、C4+和总的烯烃选择性。图 1 中给出了乙烯选择性对压力的作图。

表 1

压力, psia	15	90	120	170
温度, °C	430	430	430	430
ZSM-5 d/r2	26	26	26	26
甲醇转化率	70%	70%	70%	70%
选择性, HC 的重量%				
乙烯	10	19	19	15
丙烯	24	15	15	12
C4+	31	27	26	20
总计	65	61	60	47

表 1 和图 1 中所列的结果是出人意料的，它说明虽然总的烯烃选择性仅降低 10%，但通过使反应器压力由 15 增加至 90psia 甲醇，乙烯的选择性却增加了 60% 以上。在不过度损失总的烯烃选择性下乙烯选择性的这种意想不到的提高持续至甲醇分压为约 150psia，但是当甲醇的分压达到 170psia 时，可以看出烯烃的选择性和乙烯的选择性均显著降低。这些结果非常重要，因为随着反应器压力的增大，乙烯以逐渐降低的成本产出。

实施例 2(对比)

将含有 65 重量% 二氧化硅与氧化铝的摩尔比为 55:1 的 ZSM-5 和 35 重量% 氧化铝粘合剂的 ZSM-5 挤出物催化剂在 787°C 下汽蒸 45 分钟，使得汽蒸的催化剂的 α 值为约 4，扩散参数为 1900，正己烷吸附值为 35mg/g。在 430°C 及 15 和 90psia 甲醇分压下，用汽蒸的催化剂进行甲醇的转化。表 2 中列出了在甲醇转化率为约 70% 下，在每一条件下的乙烯、丙烯、C4+和总的烯烃选择性。

表 2

压力, psia	15	90
温度, °C	430	430
ZSM-5 d/r2	1900	1900
甲醇转化率	70	70
选择性, HC 的重量%		
乙烯	2	4
丙烯	25	7
C4 + 烯烃	46	6
其它的 HC	27	83
总的烯烃	73	17

表 2 所列的结果同本领域普通技术人员所预期的一样, 即使用具有通常扩散性能的 ZSM-5 催化剂, 增加压力将显著地降低总的烯烃选择性, 而不能提高乙烯的选择性。

图 2 是对于实施例 1 和 2 的催化剂, 用乙烯选择性对压力作图, 该图显示了意想不到的结果, 即在 430°C 下, 烯烃选择性对压力的曲线是强烈依赖于 ZSM-5 扩散参数的一个函数。

实施例 3(对比)

将磷酸、高岭土和 450:1 二氧化硅/氧化铝 ZSM-5 在水中形成浆液并喷雾干燥, 制得流化床催化剂。将该催化剂在空气中于 510°C 下煅烧。最终催化剂含 40 重量%的 ZSM-5 和 4.5 重量%的磷。然后将该催化剂在 1050°C (1920°F) 下汽蒸 0.75 小时, 处理后催化剂的 α 值为约 1, 扩散参数为 0.5, 正己烷吸附值为 31mg/g。在 480°C、15psia 下和 330°C、15psia 下, 使用该催化剂对甲醇进行转化。表 3 中列出了在甲醇转化率为约 70% 下, 在每一条件下的乙烯、丙烯、C4+和总的烯烃选择性。

表 3

压力, psia	15	15
温度, °C	330	480
ZSM-5 d/r2	26	26
甲醇转化率	70	70
选择性, HC 的重量%		
乙烯	26	8
丙烯	21	30
C4 + 烯烃	27	42
其它的 HC	26	20
总的烯烃	74	80

表 3 中的数据显示, 即使使用扩散参数低的 ZSM-5 催化剂, 在低甲醇分压下的乙烯选择性也随着温度的升高而显著降低。相反, 按照本发明现已出人意料地发现, 将低扩散参数 ZSM-5、高温和高压结合起来, 可意想不到地获得良好的乙烯和丙烯选择性。

实施例 4

该实施例使用商品可得的 FCC 添加剂型催化剂, 该催化剂含二氧化硅:氧化铝摩尔比为 26:1 的 ZSM-5, 粘合剂与沸石的重量比为 75:25, 并含约 3 重量%的 P。催化剂已事先在 790°C (1450°F) 下汽蒸 4 小时, 使得催化剂的 α 值为约 3, 扩散参数为 25, 正己烷吸附值为 25mg/g。在不同的温度和压力下使用该催化剂对 90 重量% 甲醇和 10 重量% 甲苯的混合物(甲醇:甲苯摩尔比 26:1)进行转化。

图 3 中显示了在甲苯转化率为约 70% 下, 每一条件下总的烯烃选择性。从图 3 中可以看出, 在有甲苯一同进料的情况下, 在所有的测试温度下, 在甲醇分压为 15psia 以内, 总的烯烃选择性不随压力而变, 然后在甲醇分压到 170psia 以内, 总的烯烃选择性随压力升高而降低,

在 430℃ 下的下降不如 320℃ 下显著。

表 4 列出了在不断升高的压力和恒定温度 320℃ 下，乙烯、丙烯和 C4+ 烯烃的选择性。可以看出，在这一较低的温度下，即使存在一同进料的甲苯，乙烯和丙烯的选择性也随着压力的增加而迅速降低。

表 4

压力, psia	15	90	170
温度, °C	320	320	320
ZSM-5 d/r2	26	26	26
甲醇转化率	70	70	70
Pdt 选择性, HC 的重量%			
乙烯	23	14	4
丙烯	16	7	3
C4 + 烯烃	25	16	3
其它的 HC	36	67	90
总的烯烃	64	37	10

实施例 5

在 430℃ 和甲醇分压 90psia 下，使用实施例 1 的催化剂对甲醇进行转化。结果列于表 5 中。

实施例 6

将磷酸、高岭土和 450:1 二氧化硅/氧化铝 ZSM-5 在水中形成浆液并喷雾干燥，制得流化床催化剂。将该催化剂在空气中于 510℃ 下煅烧。最终催化剂含 40 重量%的 ZSM-5 和 4.5 重量%的磷。然后将该催化剂在 1050℃ (1920°F) 下汽蒸 0.75 小时，处理后催化剂的 α 值为约 1，扩散参数为 0.5，正己烷吸附值为 31mg/g。在 430℃ 和 90psia 下，使用该催化剂对甲醇进行转化。表 5 中列出了烃类产物的选择性。

表 5

实施例	5	6	6
压力, psia	90	90	90
温度, °C	430	430	430
ZSM-5 d/r2	26	0.5	0.5
甲醇转化率	80	80	99
选择性, HC 的重量%			
乙烯	17	20	17
丙烯	15	18	12
对二甲苯和对乙基甲苯	7	8	10
其它	61	54	61
总的化学物质	39	46	39

表 5 中的实施例对于商业化来说是很具有吸引力的。实施例 6 使用经选择的 (selectivated) ZSM-5 催化剂, 在很具吸引力的方法条件下制得大量的石油化学品。所制得的多数其它烃类可很方便地转化为高辛烷值汽油。实施例 5 制得的汽油较多, 化学品较少, 但却使用了价格低廉的催化剂。

实施例 7(对比)

在 480°C 和 15psia 下, 使用实施例 6 的催化剂将甲醇转化为烃类。表 6 中列出了在甲醇转化率为约 80% 下轻质烯烃的选择性。

实施例 8(对比)

在 480°C 和 15psia 下, 使用一种商品可得的含 65 重量% ZSM-5 的催化剂将甲醇转化为烃类, 该催化剂已在 790°C (1450°F) 下汽蒸 1 小时, 其 α 值为约 4, 扩散参数为 1883, 正己烷吸附值为 62mg/g。表 6 中列出了在甲醇转化率为约 80% 下轻质烯烃的选择性。

表 6

实施例	7	8
压力, psia	15	15
温度, °C	480	480
ZSM-5 d/r2	0.5	1900
烯烃选择性, HC 的重量%		
乙烯	7	4
丙烯	31	29
C4 +	43	45
总计	81	78

表 6 中所记录的结果证实, 在典型的甲醇转化为烯烃的条件下, 使用 d/r2 值变化范围很大的催化剂, 由甲醇转化得到的产物也不会有明显的不同。表 2、4 和 6 中所记录的实施例结果证实, 提高压力通常导致轻质烯烃选择性的显著降低。表 1 中所记录的实施例 1 的结果是新的并且是意想不到的。与所有现有技术的教导相反, 在 120psia 以内随着压力的提高, 乙烯和丙烯的选择性并没有损失, 并且烯烃的比例出人意料地显著改变, 这种改变有利于所需的乙烯产物。

说明书附图

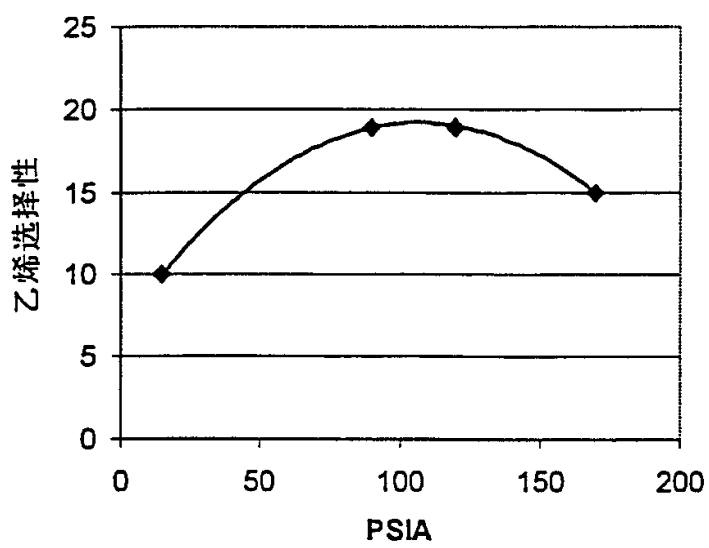


图 1

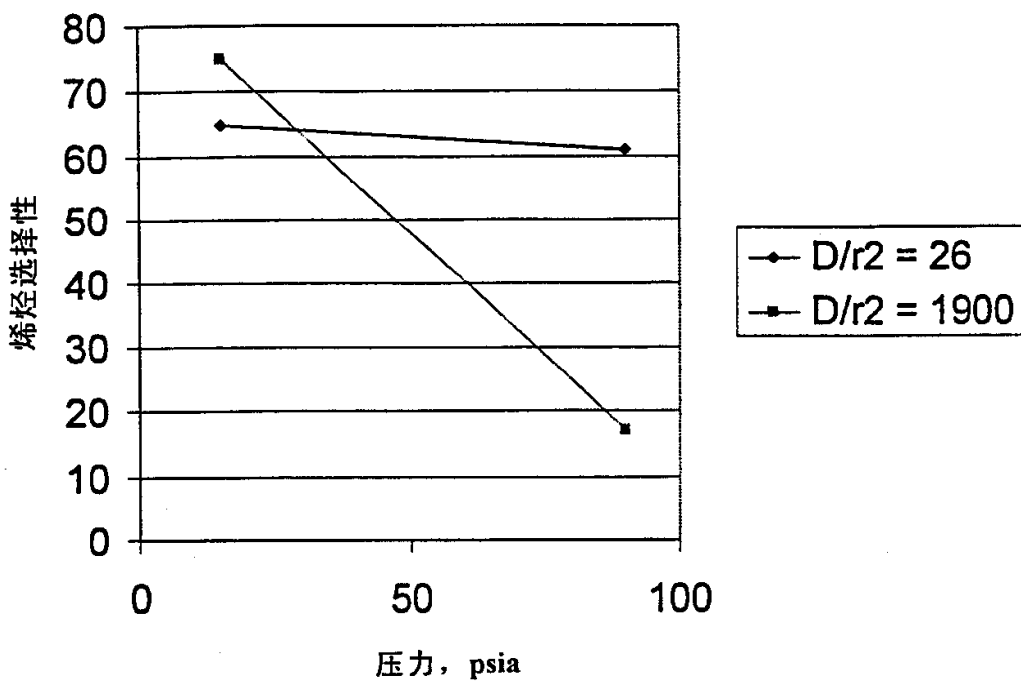


图 2

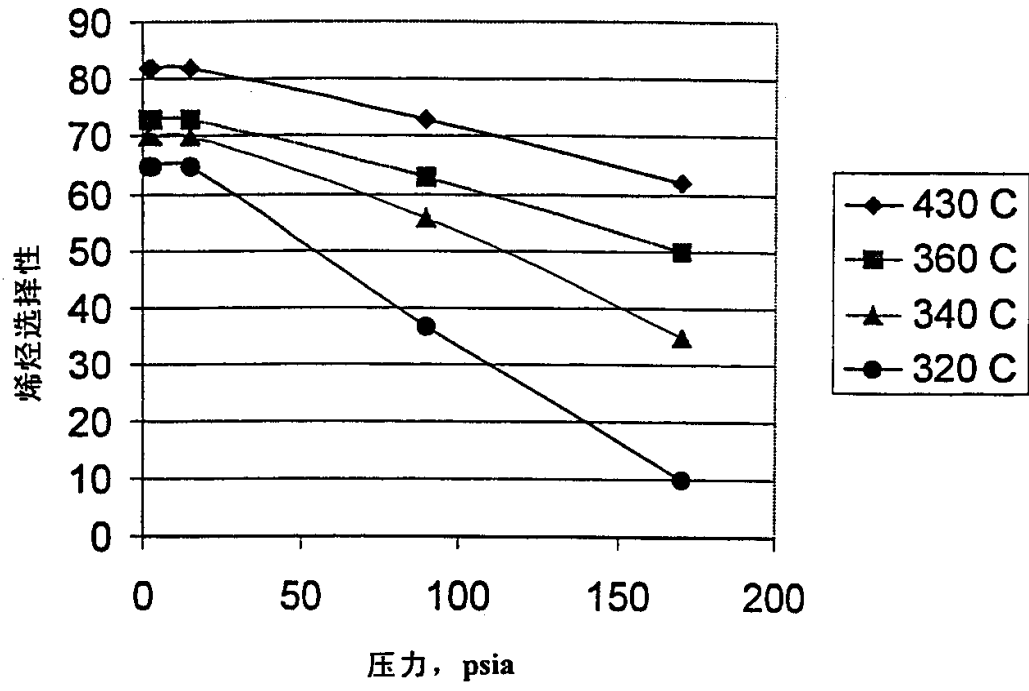


图 3