



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105102374 B

(45)授权公告日 2018.04.24

(21)申请号 201480021292.5

(22)申请日 2014.02.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105102374 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(30)优先权数据
13155521.1 2013.02.15 EP
13180643.2 2013.08.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/052843 2014.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/125038 EN 2014.08.21

(73)专利权人 英国石油化学品有限公司
地址 英国米德尔塞克斯郡

(72)发明人 T.E.克拉克 E.J.迪策尔 D.J.劳
B.L.威廉斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 王伦伟 吕彩霞

(51)Int.Cl.
C01B 39/44(2006.01)
C07C 41/09(2006.01)
C07C 51/09(2006.01)

(56)对比文件
CN 1749164 A,2006.03.22,
US 3992466 A,1976.11.16,

审查员 王甜甜

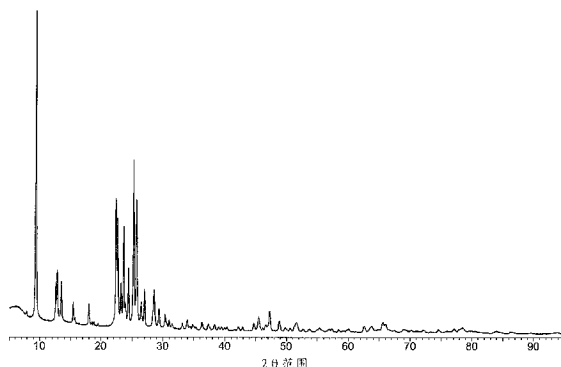
权利要求书1页 说明书20页 附图9页

(54)发明名称

脱水-水解方法及其催化剂

(57)摘要

具有FER骨架类型的结晶沸石,其中微晶在c-轴具有约500纳米(nm)或更小的尺寸,用于它们的制备的方法和用于联产乙酸和二甲醚的方法,其包括使乙酸甲酯和甲醇在包含结晶沸石的催化剂存在下接触的步骤。



1. 用于联产乙酸和二甲醚的方法,其包括使乙酸甲酯和甲醇在包含具有FER骨架类型的结晶沸石的催化剂存在下接触的步骤,其中所述沸石具有在c-轴具有500nm或更小的尺寸的微晶,并且在c-轴的尺寸与在b-轴的尺寸的比率为小于或等于3:1。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述微晶在c-轴具有350nm或更小的尺寸。

3. 根据权利要求2的方法,其中所述微晶在c-轴具有250nm或更小的尺寸。

4. 根据权利要求3的方法,其中至少70%的微晶在c-轴具有250nm或更小的尺寸。

5. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述沸石具有如由N₂吸收测量的至少0.1cm³/g的中孔体积。

6. 根据权利要求5的方法,其中如由N₂吸收测量的中孔体积为0.1-0.2cm³/g。

7. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中FER骨架类型沸石为碱金属形式。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述沸石使1mol%-60mol%的其阳离子交换容量由一种或多种碱金属的阳离子占有。

9. 根据权利要求7的方法,其中所述碱金属是铯。

10. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述沸石是镁碱沸石。

11. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述催化剂含有高熔点氧化物基料。

12. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中将水以基于至所述方法的总进料的0.1-60mol%的量添加至所述方法中。

13. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述方法以气相运行。

14. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述方法在170°C-300°C的温度下进行。

15. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述方法在大气压至30barg的压力下进行。

脱水-水解方法及其催化剂

[0001] 本发明涉及具有FER骨架类型的改进的沸石,制备它们的方法和在醇和酯的脱水-水解反应中它们的用途。

[0002] 由Structure Commission of the International Zeolite Association 根据 IUPAC Commission对沸石命名法的规则将沸石分类。根据该分类,对于已经建立结构的骨架类型沸石指定三个字母代码并描述在Atlas of Zeolite Framework Types,C.H. Baerlocher,L.B. Mccusker和D.H. Olson,第6修订版,Elsevier,Amsterdam,2007中,并且也可在C.H. Baerlocher,L.B. Mccusker Database of Zeolite Structures : www.iza-online.org中得到。

[0003] 一种已知的已经建立结构的沸石是称为FER的材料,其是结晶硅铝酸盐,其由与c-轴平行的10元环的通道组成,所述10元环的通道由与b-轴平行的8元环通道和与a-轴平行的6元通道互相连接。

[0004] 已经合成了数种具有FER骨架类型的沸石,包括镁碱沸石和ZSM-35,例如US 4,016,245和US 3,992,466、US 4,016,245描述了沸石ZSM-35的制备和在烃的催化转化中它的用途。沸石具有按照氧化物的摩尔比 $(0.3-2.5) R_2O : (0-0.8) M_2O : Al_2O_3 : >8 SiO_2$ 表达的组成,其中R是有机含氮阳离子,并且M是碱金属阳离子,并且所述沸石由指定的X-射线粉末衍射图谱表征。US 3,992,466描述了用于在包含ZSM-35结晶硅铝酸盐的催化剂存在下转化烃的方法,所述ZSM-35结晶硅铝酸盐用于在烃转化反应期间延迟催化剂老化。

[0005] 已经发现具有FER骨架类型的沸石可用于催化甲醇脱水成为二甲醚。以其氢形式的镁碱沸石催化甲醇脱水的用途描述在例如出版物US 20090326281A,“Influence of catalytic functionalities of zeolites on product selectivities in methanol conversion” Seung-Chan Baek等,Energy & Fuels,2009,23 (2),第593-598页和“Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether” Khandan, N等,Applied Catalysis: General,第349卷,第1-2期,2008年10月31日,第6-12页中。

[0006] US 6,740,783描述了用于在沸石催化剂存在下通过含水甲醇进料的脱水制备二甲醚的改进的方法,在所述沸石中氢阳离子部分地被元素周期表的第IA、IIA、IB和IIB族的金属离子或铵离子替代。

[0007] 韩国专利申请KR 2009131560A描述了在200-350℃和1-50大气压下,在基于镁碱沸石的催化剂或通过部分引入碱金属离子和/或碱土金属离子得到的催化剂存在下通过使甲醇脱水制备二甲醚。

[0008] US 6,521,783描述了一种方法,其中将乙酸、乙酸甲酯、甲醇、二甲醚和水进料至水解/脱水反应器,其含有可以相同或不同的酯水解催化剂和醇脱水催化剂。醇脱水催化剂可以选自固体酸、杂多酸、酸性沸石、二氧化钛或二氧化硅促进的氧化铝、磷酸铝或负载在二氧化硅-氧化铝上的氧化钨。酯水解催化剂可以选自酸性离子交换树脂、酸性 γ 氧化铝、氟化氧化铝、硫酸盐或钨酸盐促进的氧化锆、二氧化钛或二氧化硅促进的氧化铝、磷酸铝、负载在二氧化硅-氧化铝上的氧化钨、粘土、负载的无机酸、沸石或杂多酸。在该美国专利中

报告的实例中没有确认催化剂的性质。

[0009] WO 2011027105描述了在140-250°C的温度下,在沸石催化剂存在下由甲醇和乙酸甲酯生产乙酸和二甲醚。沸石具有包含至少一个具有10元环的通道的2维通道体系。确认为该类型的沸石包括镁碱沸石、ZSM-35和斜发沸石。

[0010] WO 9408920描述了用于含直链烯烃的有机进料的高度选择性的骨架异构化的方法,其中直链烯烃与包含ZSM-35,优选它的最大晶体尺寸不大于0.5微米的微晶ZSM-35的催化剂在异构化条件下接触以生产具有相应碳数的异烯烃。

[0011] 通常,沸石,包括具有FER骨架类型的那些,随着它们的使用的持续时间,经历催化活性的下降,其通常导致所需产物的生产率的损失。催化剂的所述失活使昂贵和耗时的再生过程成为必需以恢复催化剂的活性。因此,用于延长此类沸石催化剂的使用寿命的方法是持续的商业目标。因此,在包含具有FER骨架类型的沸石的催化剂用于醇和酯的同时的脱水-水解反应期间,并特别在它们用于通过脱水-水解转化乙酸甲酯和甲醇以联产乙酸和二甲醚期间延迟它们的老化将是非常理想的。

[0012] 现在已经发现使用具有FER骨架类型和在c-轴约500纳米 (nm) 或更小的微晶尺寸的沸石用于改进催化性能和在脱水-水解反应例如在FER型沸石催化剂存在下进行的转化甲醇和乙酸甲酯以联产乙酸和二甲醚期间延迟催化剂的老化。

[0013] 因此,本发明提供具有FER骨架类型的结晶沸石,其中微晶在c-轴具有约500纳米 (nm) 或更小的尺寸。

[0014] 本发明的FER沸石具有非常小的晶体,微晶在c-轴具有约500nm或更小的尺寸。对本领域技术人员而言将明显的是,就具有FER骨架类型的沸石的微晶而言,c-轴与10元环的通道平行,b-轴与8元环的通道平行并且a-轴与6元环的通道平行。可以使用常规技术,例如高分辨率扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 确定微晶尺寸。

[0015] 本发明的FER型沸石的微晶在c-轴具有约500 nm或更小,例如约50 nm-约500 nm的尺寸。合适地,微晶在c-轴具有约350 nm或更小,例如约50 nm约350 nm的尺寸。优选地,微晶在c-轴具有约250 nm或更小,例如约50 nm至250 nm的尺寸。

[0016] 合适地,本发明的FER型沸石主要具有在c-轴维度小于350 nm的微晶。

[0017] 在一个实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约350 nm或更小,例如约50 nm-约350 nm的尺寸,并且至少约50%,例如至少约70%的微晶在c-轴具有约250 nm或更小的尺寸。

[0018] 在另一实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约500 nm或更小,例如约50 nm-约500 nm的尺寸,并且至少约50%,例如至少约70%的微晶在c-轴具有约250 nm或更小,例如约50 nm-约250 nm的尺寸。

[0019] 合适地,微晶具有这样的尺寸使得在c-轴的尺寸与在b-轴的尺寸的比率小于或等于3:1,例如小于3:1,并合适地小于或等于2:1,例如小于2:1。然而,可以使用其它比率,例如大于或等于4:1,例如大于或等于5:1,例如5:1至11:1。在本发明的一些或全部实施方案中,在c-轴的尺寸与在b-轴的尺寸的比率为3:1至1:3,例如3:1至1:1。

[0020] 在本发明的一个实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约500 nm或更小,例如约50 nm-约500 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于或等于3:1,例如小于3:1,并优选小于或等于2:1,例如小于2:1。

[0021] 在一个实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约500 nm或更小,例如约50 nm-约500 nm,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率大于或等于5:1,例如5:1至11:1。

[0022] 在本发明的另一实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约350 nm或更小,例如约50 nm-约350 nm,优选约250 nm或更小,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于或等于3:1,例如小于3:1,并优选小于或等于2:1,例如小于2:1。

[0023] 在另一实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约500 nm或更小,例如约50 nm-约500 nm的尺寸,其至少约50%,例如至少约70%在c-轴具有约250 nm或更小,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于或等于3:1,例如小于3:1,并优选小于或等于2:1,例如小于2:1。

[0024] 在还一实施方案中,FER型沸石的微晶在c-轴具有约350 nm或更小,例如约50 nm-约350 nm的尺寸,其至少约50%,例如至少约70%在c-轴具有小于约250 nm,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于或等于3:1,例如小于3:1。

[0025] 在本发明的又一实施方案中,至少约50%,例如至少约70%的FER型沸石的微晶在c-轴具有约250 nm或更小,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于或等于2:1,例如小于2:1。

[0026] 在另一实施方案中,至少约50%,例如至少约70%的FER型沸石的微晶在c-轴具有约250 nm或更小,例如约50 nm-约250 nm的尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率等于或大于5:1,例如5:1至11:1。

[0027] 在一个实施方案中,本发明的FER骨架类型的沸石选自镁碱沸石和ZSM-35,优选镁碱沸石。

[0028] 在另一实施方案中,本发明的具有FER骨架类型的沸石为氢形式或基本上为氢形式。特别地,在本实施方案中,沸石是镁碱沸石。

[0029] 在本发明的另一实施方案中,本发明的FER型沸石为碱金属形式。因此,用至少一种碱金属交换本发明的FER型沸石(优选镁碱沸石)或本发明的FER型沸石(优选镁碱沸石)加载有至少一种碱金属。合适地,本发明的FER型沸石,优选镁碱沸石使至少1 mol%,例如1-60 mol%,例如1-50 mol%,例如5-50 mol%或10-45 mol%的它的阳离子交换容量由一种或多种碱金属的阳离子占有。为了避免疑问,“碱金属”表示元素周期表的第I族的金属,并包括Li、Na、K、Rb、Cs及其组合。特别地,碱金属是铯。因此合适地,本发明的FER型沸石可以是铯形式的镁碱沸石。特别地,镁碱沸石可以使1-50 mol%,例如5-50 mol%,例如10-45 mol%的它的阳离子交换容量由铯阳离子占有。

[0030] 碱金属含量、二氧化硅与氧化铝的摩尔比和交换度全部通过以下表达关联:

[0031] $\% \text{碱金属交换} = [\text{摩尔碱金属}] / [(\text{摩尔Al}) \times 100]$

[0032] 通过任何合适的分析技术(例如元素分析、x-射线荧光、原子吸收光谱和电感耦合等离子体分析技术)确定这些值,所述分析技术产生干的碱金属交换的沸石中存在的每种元素的量。

[0033] 图1提供本发明的小微晶镁碱沸石的X-射线衍射图谱。

[0034] 图2是本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。

[0035] 图3是市售的镁碱沸石的SEM显微照片。

- [0036] 图4是使用吡咯烷结构导向剂制备的本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0037] 图5是使用N-甲基吡咯烷结构导向剂制备的本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0038] 图6是使用哌啶结构导向剂制备的本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0039] 图7是使用哌嗪结构导向剂制备的本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0040] 图8是使用乙二胺结构导向剂制备的大微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0041] 图9提供使用吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶和哌嗪制备的本发明的小微晶镁碱沸石的X-射线衍射图谱。
- [0042] 图10提供使用氢氧化钾制备的本发明的小微晶镁碱沸石的X-射线衍射图谱。
- [0043] 图11是使用氢氧化钾和吡咯烷制备的本发明的小微晶镁碱沸石的SEM显微照片。
- [0044] 沸石是微孔性晶体结构并且经由扩散发生通过沸石的微孔的分子传输,并且据信其影响反应速率。然而,微孔性网络限制扩散,阻碍进入活性部位和限制反应速率。已经做出尝试以通过将中孔性(mesoporosity)引入到微孔结构中来提高催化效率。中孔(即2-50 nm的孔)提供改进的至微孔的进入,由此提高扩散速率并因此提高催化性能。通常,通过后合成(post-synthesis)处理沸石在沸石中引入产生的中孔性或增加的中孔性。常规蒸汽法和酸浸法或用碱性介质处理已经应用于改变沸石的各种特性。用碱性介质处理优先将硅从沸石骨架除去(脱硅),而蒸汽处理和酸浸处理导致脱铝。如上所述,如果可以改进FER骨架类型沸石中的中孔性将是有利的,因为这会导致更好的沸石孔可进入性和促进其改进的催化特性。有利地,本发明的合成后原样形式(as synthesised)的FER骨架类型沸石相比于常规的合成后原样形式的大晶体FER骨架类型沸石具有增加的中孔性。
- [0045] 因此,本发明的一些或全部实施方案中,本发明的(合成后原样形式的)FER骨架类型沸石具有如通过N₂吸收测量的至少0.1 cm³/g,例如0.1-0.2 cm³/g的中孔体积。
- [0046] 可以合适地通过形成二氧化硅、氧化铝、碱金属和饱和的含氮杂环化合物的含水合成混合物,并在搅拌条件下加热所述混合物直至硅铝酸盐结晶来制备本发明的沸石。合成混合物按照氧化物的摩尔比合适地具有以下范围内的组成:

	<u>有用的</u>	<u>优选的</u>
$R^+ / (R^+ + M^+)$	0.2 - 1.0	0.3 - 0.9
[0047] OH/SiO ₂	0.05 - 0.5	0.07 - 0.49
H ₂ O/OH ⁻	41 - 500	100 - 250
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9 - 200	12 - 60

[0048] 其中R是饱和的含氮杂环化合物,并且M是碱金属,通常是钠。在没有任何有机碱贡献的情况下仅从碱的无机来源来计算OH⁻的量。

[0049] 因此,本发明还提供用于制备本发明的结晶沸石的方法,其包括:

[0050] a) 制备包含二氧化硅、氧化铝、碱金属和饱和的含氮杂环化合物的来源的合成混合物,所述混合物具有以下组成,以摩尔计

[0051]	$R^+ / (R^+ + M^+)$	0.2 - 1.0
	OH ⁻ /SiO ₂	0.05 - 0.5
	H ₂ O/OH ⁻	41 - 500
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9 - 200

[0052] 其中R是饱和的含氮杂环化合物,并且M是碱金属;

[0053] b) 在90-200℃温度下在搅动下加热所述混合物;和

[0054] c) 回收FER型沸石。

[0055] 合适地,合成混合物不包含添加的硫酸,并且由二氧化硅、氧化铝、碱金属和饱和的含氮杂环化合物组成。

[0056] 合适地,合成混合物是碱性的,并具有大于7的pH。

[0057] 二氧化硅的来源通常为胶态二氧化硅,合适地为20-40 wt%的二氧化硅在水中的溶液,例如30 wt%的二氧化硅在水中的溶液,硅溶胶或易溶的硅胶。氧化铝来源通常为铝酸钠或氧化铝和氢氧化钠的组合。除与二氧化硅和氧化铝来源一起包含的碱金属之外,还可以使用碱金属氢氧化物。合适地,碱金属氢氧化物选自氢氧化钠和氢氧化钾。

[0058] 饱和的含氮杂环化合物在合成混合物中用作有机结构导向剂。合适地,饱和的含氮杂环化合物含有5元杂环或6元杂环,其中杂环可含有一个或多个氮原子,例如1-2个氮原子。在具有2个或更多个氮原子的化合物中,氮原子可以是邻位、间位或对位布置,合适地是对位布置。杂环可以被一个或多个烷基,例如被C₁-C₄烷基,例如甲基取代,并且合适地是N-烷基饱和的含氮杂环化合物,例如N-甲基饱和的含氮杂环化合物。

[0059] 具有5元环并含有1个氮原子的合适的饱和的含氮杂环化合物的具体实例包括吡咯烷和烷基取代的吡咯烷,例如N-甲基吡咯烷。具有6元环和包含1个氮原子的合适的饱和的含氮杂环化合物的具体实例包括哌啶。具有6元环和包含2个氮原子的合适的饱和的含氮杂环化合物的具体实例包括哌嗪。

[0060] 在一个实施方案中,可以合适地通过形成二氧化硅、氧化铝、碱金属和吡咯烷的含水合成混合物,并在搅拌条件下加热所述混合物直至硅铝酸盐结晶来制备具有FER骨架类型并且其中微晶在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸的沸石。吡咯烷可以是烷基取代的吡咯烷。合适的烷基取代的吡咯烷包括甲基取代的吡咯烷,例如N-甲基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷和2,3-二甲基吡咯烷。合成混合物按照氧化物的摩尔比具有以下范围内的组成:

		<u>有用的</u>	<u>优选的</u>
[0061]	$R^+ / (R^+ + M^+)$	0.2 - 1.0	0.3 - 0.9
	OH ⁻ /SiO ₂	0.05 - 0.5	0.07 - 0.49
	H ₂ O/OH ⁻	41 - 500	100 - 250
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9 - 200	12 - 60

[0062] 其中R是吡咯烷或烷基取代的吡咯烷,例如甲基取代的吡咯烷,例如N-甲基吡咯烷,并且M是碱金属,通常是钠。在没有任何有机碱贡献的情况下仅从碱的无机来源来计算OH⁻的量。

[0063] 本发明的还一实施方案中还提供用于制备具有FER骨架类型的结晶沸石的方法,

其中沸石微晶在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸,所述方法包括:

[0064] a) 制备包含二氧化硅、氧化铝、碱金属和吡咯烷的来源的合成混合物,所述混合物具有以下组成,以摩尔计

	$R^+ / (R^+ + M^+)$	0.2 - 1.0
[0065]	OH/SiO ₂	0.05 - 0.5
	H ₂ O/OH	41 - 500
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9 - 200

[0066] 其中R是吡咯烷或烷基取代的吡咯烷,例如甲基取代的吡咯烷,例如N-甲基吡咯烷,并且M是碱金属;

[0067] b) 在90-200°C温度下在搅动下加热所述混合物;和

[0068] c) 回收FER型沸石。

[0069] 本发明的还一实施方案中还提供用于制备具有FER骨架类型的结晶沸石的方法,其中沸石微晶在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸,所述方法包括:

[0070] a) 制备包含二氧化硅、氧化铝、碱金属和哌嗪的来源的合成混合物,所述混合物具有以下组成,以摩尔计

	$R^+ / (R^+ + M^+)$	0.2 - 1.0
[0071]	OH/SiO ₂	0.05 - 0.5
	H ₂ O/OH	41 - 500
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9 - 200

[0072] 其中R是哌嗪或烷基取代的哌嗪,并且M是碱金属;

[0073] b) 在90-200°C温度下在搅动下加热所述混合物;和

[0074] c) 回收FER型沸石。

[0075] 可以通过混合含水反应物直至获得相对均匀性来制备用于制备本发明的沸石的合成混合物。然后在搅动下,例如通过旋转、滚转(tumbling)或搅拌,并通常在压力下加热所述混合物至约90°C-约200°C,例如约130°C-约180°C,例如约130°C-约150°C的温度,直至完成结晶。结晶产物的形成可以耗费约5小时直至多达100天,例如17天或更长。持续时间取决于使用的温度,较高的温度通常需要较短的结晶周期。合适地,通过在130°C-150°C温度下加热17天或更长使合成混合物结晶。优选地,结晶在约130°C-约150°C温度下,在搅动下,例如通过旋转、滚转或搅拌进行多达约17天。

[0076] 当结晶时,可以通过将结晶产物与母液分离,例如通过在或不在搅动下冷却至室温,过滤或离心并水洗来回收结晶产物。可以在例如80°C-100°C温度下干燥结晶产物。

[0077] 合成后原样形式的干燥产物是镁碱沸石或镁碱沸石型沸石,其不含有另外的结晶沸石材料。如通过X-射线衍射确定的,FER骨架结构是存在的唯一晶相。

[0078] 因此,本发明还提供具有FER骨架类型的结晶沸石,其具有镁碱沸石的X-射线衍射图谱,并且在c-轴具有约500 nm或更小,合适地,约350 nm或更小,例如约250 nm或更小的尺寸的微晶。

[0079] 优选地,合成后原样形式的FER型沸石具有12:60,例如17:55,例如20:55的二氧化硅:氧化铝的摩尔比。可以通过数种化学分析技术的任何一种确定主体(bulk)二氧化硅与

氧化铝的摩尔比。此类技术包括X-射线荧光、原子吸收和ICP(电感耦合等离子体)。所有都将提供基本上相同的二氧化硅与氧化铝的摩尔比值。

[0080] 根据本文制备的FER沸石的晶体显示椭圆状或针状形态,其中在c-轴的尺寸很小,约500 nm或更小,并且合适地,至少70%的微晶显示约50 nm-约350 nm的c-轴尺寸,并且优选地,至少50%的微晶显示约50 nm-约250 nm的c-轴尺寸。当微晶具有椭圆状形态时,它们倾向于显示<3:1,例如<2:1的在c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率。相比之下,常规制备的FER沸石倾向于显示薄片状形态,其中在a-轴的尺寸最小,平均小于约0.2微米(200 nm),并且b-轴和c-轴的尺寸大得多,通常平均为大于约0.6微米(600 nm)至约2微米(2000 nm)。

[0081] 在本发明的一些或全部实施方案中,根据本发明的方法制备的沸石包含具有基本如下表1中所示的X-射线衍射图谱的硅铝酸盐,并具有如通过N₂吸收测量的至少0.1 cm³/g,例如0.1-0.2 cm³/g的中孔体积。

[0082] 本发明的FER型沸石适合在醇和酯的同时的脱水-水解反应中,并特别在甲醇和乙酸甲酯通过脱水-水解转化成为乙酸和二甲醚中用作催化剂。

[0083] 因此,本发明还提供用于联产乙酸和二甲醚的方法,其包括使乙酸甲酯和甲醇在包含具有FER骨架类型的结晶沸石的催化剂存在下接触的步骤,其中所述沸石具有在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸的微晶。

[0084] 作为结晶方法的结果,回收的结晶沸石在其孔内含有至少部分有机结构导向剂(饱和的含氮杂环化合物)。因此,以合适的方式处理合成后原样形式的沸石以从沸石除去有机结构导向剂,生成沸石通道的开口以用于与反应物原料接触。这通常通过在例如约500 °C-约600 °C的温度下,合适地在流动或静态空气气氛下煅烧或本质上加热含有结构导向剂的沸石以产生经煅烧的FER型沸石来完成。

[0085] 经煅烧的FER型沸石优选通过铵离子交换转化成铵形式,并然后任选地煅烧以产生为氢形式或基本为氢形式的FER型沸石。这可以通过使经煅烧的FER型沸石与铵离子来源接触一次或多次以提供铵形式的FER沸石,并在约450 °C-约600 °C,例如约500 °C-约600 °C的温度下,合适地在流动或静态空气气氛下煅烧铵形式的FER沸石来实现。

[0086] 因此,本发明还提供用于制备氢形式的FER骨架类型的沸石的方法,所述沸石具有在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸的微晶,所述方法还包括以下步骤:

[0087] d) 通过在约500 °C-约600 °C的温度下加热回收的FER型沸石除去经回收的FER型沸石中存在的至少部分饱和的含氮杂环化合物以得到经煅烧的沸石;

[0088] e) 使经煅烧的沸石与铵离子来源接触以提供铵离子交换的沸石;和

[0089] f) 在约450 °C-约600 °C温度下煅烧铵离子交换的沸石以得到氢形式的FER型沸石。

[0090] 在本发明的另一实施方案中,催化剂可以包含碱金属形式的本发明的小微晶FER型沸石。因此合适地,催化剂是本发明的FER型沸石,优选镁碱沸石,用至少一种碱金属交换所述沸石或所述沸石负载有至少一种碱金属。合适地,FER型沸石,优选镁碱沸石使至少1 mol%,例如1-60 mol%,例如1-50 mol%,例如5-50 mol%或10-45 mol%的它的阳离子交换容量由一种或多种碱金属的阳离子占有。特别地,在本实施方案中,碱金属是铯。因此合适地,催化剂可以是铯形式的本发明的镁碱沸石。特别地,镁碱沸石可以使1-50 mol%,例如5-50 mol%,例如10-45 mol%的它的阳离子交换容量由铯阳离子占有。

[0091] 可以通过由一种或多种碱金属的阳离子交换FER型沸石的至少1 mol%的阳离子可

交换部位将本发明的FER型沸石转化成为碱金属形式。可以使用任何合适的金属交换技术来进行将本发明的FER型沸石转化成为碱金属形式。合适的金属交换技术包括离子交换、浸渍和初湿法(incipient wetness)的公知技术。

[0092] 可以通过使氢或铵形式的沸石与碱金属离子来源,例如含碱金属阳离子的水溶液,例如碱金属阳离子在去离子水中的溶液接触来简单地实现由一种或多种碱金属交换本发明的FER型沸石。使沸石与碱金属(一种或多种)的水溶液接触之后,可以将沸石过滤以除去过量的金属溶液并用水洗涤沸石,然后干燥以生产使碱金属阳离子占有至少部分的其阳离子可交换部位的干沸石。

[0093] 因此本发明还提供用于制备FER骨架类型的沸石的碱金属形式的方法,所述沸石具有在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸的微晶,所述方法包括以下步骤:

[0094] A) 使本发明的氢形式或铵形式的FER型沸石与碱金属离子来源接触以提供使碱金属阳离子占有至少1 mol%的其阳离子交换容量的碱金属离子交换的沸石;

[0095] B) 洗涤并干燥碱金属离子交换的沸石以得到干沸石的碱金属形式。

[0096] 可以使用任何合适的溶剂,例如水,合适地是去离子水进行洗涤步骤。

[0097] 离子交换、洗涤和干燥步骤可以根据需要重复多次以实现所需的碱金属交换水平。

[0098] 作为对离子交换的替代,可以通过浸渍交换技术制备本发明的FER型沸石的氢或铵形式,其中将沸石用碱金属离子来源,例如含碱金属阳离子的水溶液,例如碱金属阳离子在去离子水中的溶液浸渍,以形成沸石的浆料,随后干燥所述浆料以生产使碱金属阳离子占有至少部分其阳离子可交换部位的干沸石。

[0099] 因此,本发明还提供用于制备FER骨架类型的沸石的碱金属形式的方法,所述沸石具有在c-轴具有约500 nm或更小的尺寸的微晶,所述方法包括以下步骤:

[0100] I) 使本发明的氢形式或铵形式的FER型沸石与碱金属离子来源接触以提供使碱金属阳离子占有至少1 mol%的其阳离子交换容量的碱金属交换的沸石的浆料;

[0101] II) 干燥碱金属交换的沸石以得到干沸石的碱金属形式。

[0102] 合适地,可以在例如50°C-130°C,例如50°C-100°C的温度下进行通过离子交换或浸渍制备的使碱金属离子在其上交换的沸石的干燥。干燥可以以一个或多个阶段进行。如果需要,干燥可以在真空下进行。

[0103] 当FER型沸石的铵形式用于制备加载碱金属的FER沸石时,可以在干燥之前或之后煅烧加载碱金属的铵沸石以将一些或全部剩余的铵离子转化成为氢阳离子。合适地,在干燥加载碱金属的铵沸石之后进行煅烧。可以在升高的温度,例如约450°C-约600°C,例如约500°C-约600°C的温度下,合适地在流动或静态空气气氛下进行加载碱金属的铵FER沸石的煅烧。

[0104] 任何合适的碱金属盐可用于碱金属阳离子的交换溶液。合适的碱金属盐的实例包括碱金属乙酸盐、碱金属硝酸盐、碱金属甲酸盐和碱金属氯化物。

[0105] 催化剂包含上述FER型沸石和任选地基料(binder)。

[0106] 高熔点氧化物(refractory oxide)可用作基料材料。合适的高熔点氧化物的实例为二氧化硅、氧化铝、

[0107] 硅酸铝、硅酸镁、硅酸镁铝、二氧化钛、氧化锆和粘土。优选的基料是氧化铝。

[0108] 合适地,高熔点氧化物基料可以以10 wt%-90 wt%(基于FER型沸石和基料的总干重)的量存在于催化剂中。

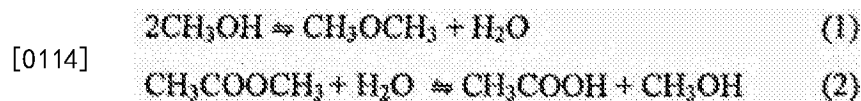
[0109] 催化剂可以以各种形式使用,例如以粉末形式或以成型体形式,例如球丸或挤出物。可以通过在基料存在下挤出本发明的FER型沸石并干燥和煅烧所得的挤出物来形成挤出物。

[0110] 包含本发明的小微晶FER型沸石的催化剂可用于催化甲醇和乙酸甲酯的混合物的同时的脱水和水解以联产乙酸和二甲醚。

[0111] 相比于包含明显较大的微晶大小的相应的FER型沸石催化剂,由本发明的非常小的FER骨架类型沸石晶体制备的催化剂以显著较慢的速率老化并显示对脱水-水解反应优异的催化活性。本发明的合成后原样形式的沸石晶体还具有明显的中孔性,其促进分子在沸石内的扩散,这通常导致改进的催化性能。

[0112] 因此,本发明还提供用于联产乙酸和二甲醚的方法,其包括使乙酸甲酯和甲醇在包含本发明的具有FER骨架类型的结晶沸石的催化剂存在下接触的步骤。

[0113] 甲醇和乙酸甲酯的脱水-水解反应可以分别由式(1)和(2)表示:



[0115] 甲醇和乙酸甲酯可以作为混合进料用于所述方法中。然而优选地,甲醇和乙酸甲酯作为分开的进料使用。

[0116] 甲醇与乙酸甲酯的摩尔比可以是任何所需的比率,但合适地,甲醇:乙酸甲酯的摩尔比为1:0.1至1:40,例如1:1至1:30,例如1:1至1:10。

[0117] 至所述方法的进料包括乙酸甲酯和甲醇,并还可以包括水。水解反应需要水作为反应物。水可以从原位产生水的脱水反应得到。然而优选地,将水添加至脱水-水解过程。水可以存在于至所述方法的甲醇和乙酸甲酯进料的之一或二者中,或者它可以作为分开的进料供应至所述方法。合适地,可以以基于至所述方法的总进料的0.1-60 mol%,例如3-40 mol%,例如5-30 mol%的量将水进料至所述方法。

[0118] 合适地,至所述方法的进料包括甲醇、乙酸甲酯和水。

[0119] 甲醇和乙酸甲酯可以作为纯进料使用。然而并取决于它们的来源,甲醇和乙酸甲酯进料的之一或二者可以包含杂质,例如丙酮。已经发现,丙酮对镁碱沸石型催化剂不利,因为在使用镁碱沸石型催化剂的脱水-水解方法中,它的存在导致催化剂的失活速率的提高,由此降低它的寿命。有利地,已经发现本发明的催化剂显示改进的对丙酮的耐受性,并因此允许其中丙酮作为杂质存在于进料(一种或多种)中的脱水-水解方法的改进的操作。

[0120] 丙酮可以以基于所述方法的总进料的多达5 mol%的量存在于至所述方法的甲醇和乙酸甲酯进料(一种或多种)的之一或二者中。合适地,丙酮以基于至所述方法的总进料的>0至5 mol%,例如0.0005-5 mol%,例如0.5-5 mol%的量存在于甲醇和乙酸甲酯进料(一种或多种)的之一或二者中。

[0121] 在本发明的方法的一种实施方案中,催化剂包含镁碱沸石,优选是其氢形式或基本上是氢形式的镁碱沸石,并且其中至所述方法的甲醇和乙酸甲酯进料的之一或二者以基于至所述方法的总进料的>0至5 mol%的量,例如0.005-5 mol%的量,例如0.5-5 mol%的量含有丙酮。

[0122] 在本发明的方法的另一实施方案中, 催化剂, 其合适地包括镁碱沸石, 使1-60mol%, 例如10-45 mol%或20-50 mol%的其阳离子可交换部位由一种或多种碱金属阳离子, 例如铯和钠的之一或二者的阳离子占有, 并且其中至所述方法的甲醇和乙酸甲酯进料的之一或二者以基于方法的总进料的 >0 至5 mol%的总量, 例如0.005-5 mol%的量, 例如0.5-5 mol%的量含有丙酮。

[0123] 因此, 所述方法可以包括使乙酸甲酯、甲醇和水与丙酮的至少一种在包含本发明的FER型沸石的催化剂存在下接触, 并且合适地, 其中所述沸石是镁碱沸石, 优选碱金属形式的镁碱沸石, 例如铯形式的镁碱沸石。

[0124] 也可以将稀释剂, 例如惰性气体, 例如氮气和氦气进料至所述方法。

[0125] 所述方法可以在反应区以气相或液相方法的形式, 例如以固定床方法或浆料相方法的形式进行。

[0126] 当所述方法以气相方法的形式运行时, 在进入反应区之前, 原料(一种或多种)可以是液相。然而, 在与沸石接触之前, 液相组分应该挥发, 例如通过使用蒸发器。

[0127] 所述方法合适地在约170°C-约300°C, 例如约190°C-约280°C或约180°C-约250°C的温度下进行。

[0128] 所述方法可以在大气压或大于大气压的压力下进行。当所述方法以液相进行时, 优选在足够保持二甲醚产物为溶液的总反应压力下运行所述方法。因此合适地, 压力可以为至少40 barg, 例如40-100 barg, 合适地40-60 barg。当所述方法以气相进行时, 合适的操作压力为大气压至30 barg, 例如2-20 barg, 例如2-15 barg或10-30 barg。

[0129] 气时空速(GHSV)合适地为500-40,000 h^{-1} , 例如1,000-25,000 h^{-1} , 例如1,000-20,000 h^{-1} , 例如1,000-15,000 h^{-1} 。

[0130] 液时空速(LHSV)合适地为0.2-20, 例如0.5-10 h^{-1} , 例如0.5-5 h^{-1} 或2-8 h^{-1} 。

[0131] 所述方法可以作为连续或间歇方法, 优选作为连续方法运行。

[0132] 甲醇和乙酸甲酯的脱水-水解的产物物流包含乙酸和二甲醚。产物物流还可以任选地包含水、未反应的甲醇和未反应的乙酸甲酯。可以通过常规纯化方法, 例如通过蒸馏从产物物流回收乙酸和二甲醚。二甲醚将通常作为蒸馏塔的塔顶馏出物回收, 并且乙酸连同任何乙酸甲酯、甲醇和水将通常作为来自塔的塔底馏分回收。可以通过进一步蒸馏将乙酸与这些组分分离。回收的二甲醚可以销售或可以用于作用于生产乙酸甲酯的至羰基化方法的原料。乙酸可以销售或可以用作其它下游方法中, 例如乙酸乙烯酯或乙酸乙酯的制造的进料。

[0133] 现在将参考以下非限制性实施例对本发明进行举例说明。

[0134] 实施例1

[0135] 本实施例举例说明根据本发明小微晶FER骨架类型沸石的制备。将0.440 g 50% m/v的氢氧化钠在去离子水中的溶液添加至56.58 g去离子水和2.153 g铝酸钠中并使用顶置式搅拌器(250-300 rpm)充分混合。在搅拌下添加11.80 g吡咯烷。添加53.58 g Ludox (W.R Grace & Co的注册商标) AS 30 (30 wt%的水中的二氧化硅)并搅拌直至形成凝胶。将凝胶装入在15 rpm下旋转的高压釜并在135°C下加热17天。使高压釜在旋转下在2小时时间段内冷却至室温, 并通过过滤使固体产物与液体分离, 用去离子水洗涤固体产物并在90°C下干燥过夜。

[0136] 然后将部分合成后原样形式的产物在550℃下煅烧16小时以从沸石的孔中除去吡咯烷。然后通过离子交换用150 mL 1M硝酸铵使15.2 g经煅烧的产物转化成为镁碱沸石的铵形式。铵交换在80℃下进行1小时并重复三次。通过过滤使离子交换的产物与液体分离,用去离子水洗涤离子交换的产物并在90℃下干燥过夜。通过在空气中在500℃下煅烧4小时使铵交换的镁碱沸石转化成为镁碱沸石的氢形式。

[0137] 将部分氢形式的镁碱沸石挤压、压碎并筛分成100-160微米的颗粒。

[0138] 表征

[0139] 将合成后原样形式的产物的X-射线衍射图谱记录在在40kV和40 mA下操作的使用Cu-K α 辐射的Bruker D8 X-射线衍射仪上。

[0140] 使用设置用于高真空的在20kv下操作的LEO 435 VP扫描电子显微镜记录扫描电子显微镜(SEM)图像。将样品用Au在溅射涂布机中预涂布45秒。

[0141] 通过在77K下,在配备有用于数据分析的Tristar 3000 v6.01软件的Micromeritics Tristar 3000装置中进行的N₂吸附确定沸石的中孔体积($V_{\text{中孔}}(\text{cm}^3/\text{g})$)。在分析之前,将沸石样品在 5×10^{-3} Torr的真空下在60℃下脱气30分钟,然后在120℃下脱气16小时。在 $p/p_0=0.01-0.05$ 压力范围内,基于公布的模型[S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309]使用BET方法和用于2 nm-100 nm孔直径的Barrett, Joyner和Halenda方法简化(reduce)所得的数据以分别产生表面积和孔径分布。使用0.35-0.5nm的拟合厚度范围,使用t-曲线(t-plot)法确定微孔体积和外表面积[B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319]。通过从总孔体积(使用单点吸附确定总孔体积; $p/p_0 > 0.98$)减去微孔体积来计算中孔体积。

[0142] 实施例1的合成后原样形式的产物的X-射出衍射图谱示于图1中,并总结在下表1中。XRD数据表明产物是镁碱沸石。镁碱沸石具有22的二氧化硅:氧化铝的摩尔比。

表1—实施例1的合成后原样形式的产物的X-射衍射图谱

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
7.77	11.37	1.5
9.33	9.48	100.0
12.50	7.08	12.8
12.73	6.95	16.9
13.39	6.61	13.2
15.35	5.77	6.9
15.63	5.67	2.1
17.90	4.95	7.0
18.39	4.82	1.2
18.73	4.74	1.5
19.37	4.58	1.0
22.31	3.98	41.5
22.58	3.94	35.2
23.09	3.85	14.1
23.54	3.78	32.5
23.82	3.73	7.3
24.29	3.66	19.0
25.17	3.54	54.0
25.65	3.47	41.0
26.36	3.38	7.9
26.90	3.31	12.2
28.48	3.13	12.2
29.27	3.05	6.2
30.25	2.95	4.3
30.91	2.89	2.7
31.38	2.85	1.5
33.07	2.71	1.9
33.89	2.64	3.0
34.29	2.61	1.2
34.75	2.58	1.7
35.26	2.54	1.0
36.26	2.48	2.5
37.29	2.41	2.0
38.31	2.35	1.6
39.00	2.31	1.2
39.43	2.28	1.0
40.31	2.24	1.0
42.16	2.14	1.4
42.85	2.11	1.3
44.70	2.03	2.4
45.47	1.99	4.4
46.58	1.95	1.9
47.23	1.92	6.2
48.79	1.86	3.2
49.78	1.83	1.1
50.58	1.80	0.9

[0143]

[0144] 通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析本实施例中制备的微晶镁碱沸石。图2是通过实施

例1的方法生产的镁碱沸石的SEM显微照片,其在10,000X放大倍率下拍摄。本发明的镁碱沸石晶体显示明确的椭圆形形态并在c-轴具有约50-约350 nm的尺寸。至少70%的微晶具有50-250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率为<3:1。

[0145] 实施例A

[0146] 本实施例的催化剂是市售的镁碱沸石(Tosoh HSZ-720NHA,SAR 17.6),其中大于90%的其晶体在c-轴具有大于250 nm的尺寸,c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率大于5:1,并且晶体显示薄片状形态。图3是在50,000X放大倍率下拍摄的该镁碱沸石的SEM显微照片。催化剂以筛分至100-160微米的颗粒的形式使用。

[0147] 实施例2- 脱水-水解反应

[0148] 本实施例举例说明在根据以上实施例1制备的催化剂存在下和在实施例A的催化剂存在下进行的甲醇和乙酸甲酯的脱水-水解。

[0149] 脱水-水解反应在有压流(pressure flow)反应器单元中进行,所述有压流反应器单元由16个相同的并联等温并流管式反应器(其类型描述在例如W02006107187中)组成。将反应器安排为4个反应器的4个区块,每个区块具有独立的温度控制。反应器管装入有20微升的催化剂颗粒。将催化剂颗粒加载到具有20微米孔径的金属烧结物上,并且剩余的反应器管填充有150微升的金刚砂。通过使用配备有两个TCD检测器和一个FID检测器的Interscience Trace气相色谱的气相色谱定期分析来自每个反应器的出口物流。

[0150] 将氮气和氦气在16,000 h⁻¹的总气时空速下引入反应器。将反应器加压至10 barg的压力并将温度调节至180℃。将50 mol%乙酸甲酯、30 mol%甲醇和20 mol%水的蒸气进料在4,000 h⁻¹的气时空速下引入反应器48小时。然后在降至180℃持续35小时的时间段之前,将反应器温度由180℃提高至220℃持续111小时。

[0151] 下表2提供在实施例2中对在220℃下进行的反应时间段测试的催化剂的失活速率。失活速率计算为每天的每种产物,二甲醚和乙酸的%时空收率(STY)损失。

表2

催化剂	%STY损失/天	
	二甲醚	乙酸
实施例A	1.4	3.7
实施例1	1.0	2.2

[0153] 如从表2中可见,本发明的非常小的微晶催化剂(实施例1)比较大的晶体尺寸的催化剂(实施例A)显示显著较低的失活速率。

[0154] 实施例3- 脱水-水解反应

[0155] 在以上实施例2中所述的装置中进行在实施例1和实施例A的催化剂存在下乙酸甲酯和甲醇的脱水-水解反应。

[0156] 将氮气和氦气在16,000 h⁻¹的总气时空速下引入反应器。将压力提高至10 barg并将反应器温度调节至180℃。将47.5 mol%乙酸甲酯、28.5 mol%甲醇、19 mol%水和5 mol%丙酮的蒸气进料在4,000 h⁻¹的气时空速下引入反应器持续35小时。然后将反应器温度由180℃提高至200℃持续71小时,然后在将温度降至180℃持续30小时的时间段之前,进一步提

高至220℃持续71小时。

[0157] 下表3提供在实施例3中为在200℃-220℃下进行的反应时间段测试的催化剂的失活速率。失活速率计算为每天的每种产物，二甲醚和乙酸的%时空收率 (STY) 损失。

表3

催化剂	%STY损失/天	
	二甲醚	乙酸
实施例A	11.8	11.8
实施例1	2.8	6.4

[0159] 表3清楚地说明在脱水-水解反应中，本发明的非常小的微晶催化剂(实施例1)胜过实施例A的较大的微晶催化剂。相比于实施例A的催化剂，本发明的催化剂在反应中显示优异的抗失活性。

[0160] 实施例4- 脱水-水解反应

[0161] 在以上实施例2中所述的装置中进行在实施例1和实施例A的催化剂存在下乙酸甲酯和甲醇的脱水-水解。

[0162] 将氮气和氢气在16,000 h⁻¹的总气时空速下引入反应器。将反应器加压至10 barg并将反应器温度调节至180℃。将72 mol%乙酸甲酯、7.5 mol%甲醇、20 mol%水和0.5 mol%丙酮的蒸气进料在4,000 h⁻¹的气时空速下引入反应器持续140小时。然后在降至180℃持续60小时的时间段之前，将反应器温度由180℃提高至210℃持续110小时，在该时间后，将温度提高至230℃持续115小时的时间段，然后降至180℃持续50小时。然后降至180℃持续25小时的时间段之前，将温度由180℃提高至250℃，并在该温度下持续100小时。

[0163] 下表4提供在实施例4中为在210℃、230℃和250℃下进行的反应时间段测试的催化剂的失活速率。失活速率计算为每天的每种产物，二甲醚和乙酸的%时空收率 (STY) 损失。

表4

催化剂	温度 (°C)	%STY损失/天	
		二甲醚	乙酸
实施例A	210	3.6	3.0
实施例1	210	0.6	0.6
实施例A	230	9.2	6.2
实施例1	230	1.5	1.6
实施例A	250	14.7	7.3
实施例1	250	5.2	4.3

[0165] 如从表4中可见,相比于实施例A中的的催化剂的较大晶体材料,本发明的微晶催化剂(实施例1)在脱水-水解反应中显示优异的抗失活性。

[0166] 实施例B-加载碱金属的镁碱沸石的制备

[0167] 由市售的铵镁碱沸石制备一系列含有9.2 mol%、18.5 mol%和37.0 mol% Cs的镁碱沸石催化剂,所述市售的铵镁碱沸石显示(i)在c-轴>500至2000 nm的晶体(如由SEM确定的)和(ii)大于3:1的c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率。

[0168] 将20 g市售的NH₄-镁碱沸石(SAR 20)、一定量的硝酸铯(Sigma Aldrich,99%纯度)和48 ml的去离子水在环境温度下一起搅拌16小时以形成浆料。将浆料在80℃温度下在真空下在250 mbar压力下干燥,然后在110℃下进一步干燥20小时以产生干固体。将固体在500℃下在静态空气气氛下煅烧3小时以产生加载铯的H-镁碱沸石,其具有如下表5中给出的镁碱沸石中由铯占有的阳离子部位的百分数。

[0169] 表5

[0170]

催化剂	Cs盐的量/(g)	由Cs占有的阳离子部位的Mo1%
A	0.49	9.2
B	0.98	18.5
C	1.97	37.0

[0171] 实施例5-加载碱金属的镁碱沸石的制备

[0172] 重复实施例1的程序以形成铵交换的镁碱沸石。如此形成的铵镁碱沸石显示镁碱沸石的X-射线衍射图谱,并且其微晶(如由SEM确定的)在c-轴显示约50-约350 nm的尺寸。至少70%的微晶具有50-250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率小于3:1。

[0173] 根据以下步骤由铵镁碱沸石制备一系列含有10.6 mol%、21.2 mol%和42.5 mol% 铯的镁碱沸石催化剂。将4 g NH₄-镁碱沸石、一定量的甲酸铯(Sigma Aldrich,98%纯度)和10 ml的去离子水在环境温度下一起搅拌16小时以形成浆料。将浆料在80℃温度下在真空下在250 mbar压力下干燥,然后在110℃下进一步干燥20小时以产生干固体。将固体在500℃下在静态空气气氛下煅烧4小时以产生加载铯的H-镁碱沸石,其具有如下表6中给出的镁碱沸石中由铯占有的阳离子部位的百分数。

[0174] 表6

[0175]

催化剂	Cs盐的量/(g)	由Cs占有的阳离子部位的Mo1%
D	0.098	10.6
E	0.195	21.2
F	0.389	42.5

[0176] 实施例6- 脱水-水解反应

[0177] 使用如以上实施例B和实施例5中制备的催化剂A-F的脱水-水解反应在有压流反应器单元中进行,所述有压流反应器单元由16个相同的并联等温并流管式反应器(其类型描述在例如W02006107187中)组成。反应器安排为4个反应器的4个区块,每个区块具有独立的温度控制。将0.015 g催化剂(以100-160微米颗粒的形式)加载到反应器内的金属烧结物(20微米孔径)上,并覆盖150微升的金刚砂。通过使用配备有两个TCD检测器和一个FID检测

器的Interscience Trace气相色谱的气相色谱定期分析来自每个反应器的出口物流。

[0178] 对于每个反应器,将氮气和氦气在 $16,000 \text{ h}^{-1}$ 的总气时空速下引入其中以提供30 barg的压力。将反应器的温度调节至 180°C 。将包含72 mol%乙酸甲酯、7.5 mol%甲醇、0.5 mol%丙酮和20 mol%水的蒸气进料(在 $4,000 \text{ h}^{-1}$ 的气时空速下)引入反应器中并在 180°C 的反应器温度下使其与催化剂接触120小时。然后反应在 250°C 的提高了的温度下持续另外113小时,然后在 180°C 的降低的温度下持续另外45小时。

[0179] 下表7提供在 250°C 下进行的反应时间段中每种催化剂A-F的失活速率。失活速率计算为每天的每种产物,二甲醚和乙酸的%时空收率(STY)损失。

表7

催化剂	%STY损失/天	
	AcOH	DME
A	9.8	10.2
D(本发明)	0.7	0.5
B	7.7	8.3
E(本发明)	0	0.2
C	2.0	3.2
F(本发明)	0	0

[0180]

[0181] 从表7清楚可见,对于名义上具有相同铯加载的催化剂A和D,相比于具有较大镁碱沸石晶体的催化剂A,包含本发明的小镁碱沸石微晶的催化剂D显示显著改进的失活速率。本发明的催化剂在提高的铯水平下还显示降低的失活速率(相比于不是本发明的催化剂)。如从表7中可见,分别相比于较大晶体催化剂B和C,催化剂E和F(本发明的镁碱沸石)提供优异得多的失活速率。

[0182] 实施例7-使用饱和的含氮杂环化合物的沸石制备

[0183] 将0.440 g 50% m/v的氢氧化钠在去离子水中的溶液添加至56.58 g去离子水和2.153 g铝酸钠中并使用顶置式搅拌器(250-300 rpm)充分混合。将如下表8中所示的量的饱和的含氮杂环化合物作为有机结构导向剂在搅拌下添加至混合物中。然后添加53.58 g Ludox AS 30(30 wt%的水中的二氧化硅)并搅拌直至形成凝胶。将凝胶转移至适配有Teflon衬垫的不锈钢高压釜(100 mL)中,并在 135°C 下的炉中旋转(15 rpm)17天。使高压釜在旋转下在2小时时间段内冷却至室温。然后将高压釜的内容物(content)过滤并将固体用去离子水洗涤并在 90°C 下干燥过夜。通过X-射线衍射(XRD)分析部分合成后原样形式的产物。使用每种不同有机结构导向剂制备的合成后原样形式的产物的X-射线衍射图谱示于图9中。在每种情况下,XRD数据均表明合成后原样形式的产物是镁碱沸石。

[0184] 将部分合成后原样形式的产物在 550°C 下煅烧16小时以从沸石的孔中除去有机结构导向剂。然后通过离子交换使用1M硝酸铵(10 mL每克沸石)将经煅烧的产物转化成为镁碱沸石的铵形式。铵交换在 80°C 下进行1小时并重复三次。通过过滤将离子交换的产物与液体分离,用去离子水洗涤产物并在 90°C 下干燥过夜。通过在空气中在 500°C 下煅烧4小时将铵交换的镁碱沸石转化成为镁碱沸石的氢形式。将部分氢形式的镁碱沸石挤压、压碎并筛

分成100-160微米的颗粒。

[0185] 沸石的中孔体积 ($V_{\text{中孔}}/\text{cm}^3/\text{g}$) 在下表9中给出。

[0186] 表8

[0187]

有机结构导向剂	分子量	摩尔	重量/g
吡咯烷	71.12	0.166	11.80
N-甲基吡咯烷	85.15	0.166	14.13
哌啶	85.15	0.166	14.13
哌嗪	86.14	0.166	14.3

[0188] 表9

[0189]

有机结构导向剂	XRD分析	$V_{\text{中孔}}(\text{cm}^3/\text{g})$
吡咯烷	FER	0.16
N-甲基吡咯烷	FER	0.17
哌啶	FER	0.11
哌嗪	FER	0.11

[0190] 图4-7是分别使用吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶和哌嗪制备的产物的SEM显微照片(100K X放大倍率)。使用吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶制备的产物生产具有椭圆形形态的镁碱沸石晶体,并且大部分晶体在c-轴具有约50-约350 nm的尺寸。至少70%的微晶具有50-250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率为<3:1。使用哌嗪制备的产物产生具有针状形态的镁碱沸石晶体,大部分,至少70%的微晶具有50-250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率为5:1或更大。

[0191] 实施例8-使用氢氧化钾的沸石制备

[0192] 重复实施例7,除了使用0.617 g的50% m/v的氢氧化钾在去离子水中的溶液代替氢氧化钠溶液。使用每种不同有机结构导向剂制备的合成后原样形式的产物的X-射线衍射图谱示于图10中。在每种情况下,XRD数据均表明合成后原样形式的产物是镁碱沸石。图11是使用吡咯烷制备的镁碱沸石产物的SEM显微照片(100K X放大倍率),其显示大部分镁碱沸石晶体(至少70%)具有50-250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率为<3:1。

[0193] 实施例C-使用i) 不饱和的含氮杂环化合物和ii) $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烷基胺的制备

[0194] 使用下表10中指定的一定量的有机结构导向剂重复实施例7的制备方法。

[0195] 表10

[0196]

有机结构导向剂	分子量	摩尔	重量/g
吡啶	79.10	0.166	13.13
吡咯	67.09	0.166	11.14
N-甲基吡咯	81.12	0.166	13.46
吡唑	68.08	0.166	11.30
咪唑	68.08	0.166	11.30

吡咯烷-2-酮	85.10	0.166	14.12
乙二胺	60.10	0.166	9.98
丙胺	59.11	0.166	9.81
丁胺	73.14	0.166	12.14
六亚甲基亚胺	99.17	0.166	16.46

[0197] 通过X-射线衍射(XRD)分析部分的每种合成后原样形式的产物。XRD分析的结果示于下表11中。

[0198] 表11

[0199]

有机结构导向剂	XRD分析
吡啶	无定形
吡咯	无定形
N-甲基吡咯	无定形
吡唑	无定形
咪唑	无定形
吡咯烷-2-酮	无定形
乙二胺	FER
丙胺	沸石混合物
丁胺	主要是ZSM-5
六亚甲基亚胺	沸石混合物

[0200] 表11中所示的XRD分析结果表明使用含氮的不饱和杂环化合物和C₃-C₄烷基胺作为有机结构导向剂不导致生成本发明的小晶体镁碱沸石。如从表11可见,使用乙二胺制备的产物的XRD数据表示合成后原样形式的产物是镁碱沸石。发现使用乙二胺结构导向剂制备的镁碱沸石的中孔体积($V_{\text{中孔}}$ cm³/g)为0.07 cm³/g。

[0201] 图8是使用乙二胺制备的产物的SEM显微照片(100K X放大倍率)。SEM显示使用乙二胺制备的镁碱沸石晶体具有薄片状形态,绝大部分(至少90%)的微晶具有大于250 nm的c-轴尺寸,并且c-轴的尺寸与b-轴的尺寸的比率大于5:1。

[0202] 实施例9- 脱水-水解反应

[0203] 在i) 在实施例7中使用吡咯烷、N-甲基吡咯烷和哌啶结构导向剂制备的催化剂和ii) 在实施例C中使用乙二胺结构导向剂制备的催化剂存在下进行乙酸甲酯和甲醇的脱水-水解反应。反应在以上实施例2中所述的装置中,使用0.015 g在实施例7和实施例C中制备的经挤压、压碎和筛分的催化剂颗粒进行。

[0204] 将氮气和氦气在16,000h⁻¹的总气时空速下引入反应器中。将压力提高至30 barg并将反应器温度调节至180℃。将72.0 mol%乙酸甲酯、7.5 mol%甲醇、20 mol%水和0.5 mol%丙酮的蒸气进料在4,000h⁻¹的气时空速下引入反应器中持续115小时的时间段。然后将温度降至180℃持续45小时的时间段之前,将反应器温度由180℃提高至230℃,并在该温度下持续90小时的时间段。然后在将温度降至180℃持续40小时的时间段之前,将反应器温度由180℃提高至250℃,并在该温度下保持120小时的时间段。然后在将温度降至180℃持续45小时的时间段之前,将反应器温度由180℃提高至270℃,并在该温度下持续105小时的时

间段。

[0205] 下表12-14提供在实施例10中为在230°C、250°C和270°C下进行的反应时间段测试的催化剂的失活速率。失活速率计算为每天的每种产物，二甲醚和乙酸的%时空收率 (STY) 损失。

表12 - 230°C下的失活速率

催化剂	有机结构导向剂	%STY损失/天	
		乙酸	二甲醚
[0206] 实施例7	吡咯烷	1.3	1.0
实施例7	N-甲基吡咯烷	1.4	0.9
实施例7	哌啶	1.3	0.6
实施例C	乙二醇	2.4	2.4

表13 - 250°C下的失活速率

催化剂	有机结构导向剂	%STY损失/天	
		乙酸	二甲醚
[0207] 实施例7	吡咯烷	1.5	1.5
实施例7	N-甲基吡咯烷	0.7	0.6
实施例7	哌啶	1.0	1.3
实施例C	乙二醇	6.2	7.8

表14 - 270°C下的失活速率

催化剂	有机结构导向剂	%STY损失/天	
		乙酸	二甲醚
[0208] 实施例7	吡咯烷	7.3	8.9
实施例7	N-甲基吡咯烷	5.3	6.1
实施例7	哌啶	6.7	8.1
实施例C	乙二醇	12.3	12.6

[0209] 如从以上表12-14清楚可见，本发明的FER型催化剂(实施例7催化剂)比实施例C中制备的大得多的晶体FER型催化剂在230°C-270°C温度范围内提供显著较低的失活速率。

[0210] 实施例D- US 3,992,466的实施例1

[0211] US 3,992,466的实施例1的制备方法涉及制备ZSM-35并且如下在缩小的规模上重复所述制备方法。'466专利的实施例1需要硫酸作为酸明矾溶液(acid alum solution)的组分。实施例1中没有指定使用的硫酸的浓度，因此本实施例D中的程序使用0.5M硫酸和18M

硫酸二者。由硅酸盐溶液、酸明矾溶液、吡咯烷和水制备反应混合物。由27.08 g Ludox HS-30 (SiO₂在水中的30 wt%溶液,用Na⁺稳定抗衡离子)和26.7 g水制备硅酸盐溶液。由2.53 g Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O、1.69 g H₂SO₄ (0.5M或18M)、5.33 g NaCl和44.7 g H₂O制备酸明矾溶液。将硅酸盐溶液和酸明矾溶液混合以形成凝胶,并在250 rpm下大力搅拌1小时。然后将6.67 g吡咯烷添加至凝胶。将凝胶分成两个相等部分,并将每部分装入具有Teflon衬垫的不锈钢高压釜。将高压釜在通过旋转的搅动下在105°C (220°F)温度下加热72小时。将固体产物过滤,用去离子水洗涤并在90°C下干燥过夜。通过XRD分析经干燥的产物并将结果在下表15中给出。

[0212] 表15

[0213]

实验号	H ₂ SO ₄ 浓度	XRD分析	产量(g)
C1314004	0.5M	无定形	4.1
C1314005	0.5M	无定形	4.5
C1314006	18M	无定形	5.0
C1314007	18M	无定形	4.3

[0214] 每种制备的产物的XRD图谱由没有明显的峰的稍微波状的几乎平坦的线组成,表示实施例1的产物在性质上是无定形的并且ZSM-35的制备已经失败。

[0215] 实施例E- US 3,992,466的实施例3

[0216] US 3,992,466的实施例3的制备方法涉及制备ZSM-35并且如下在缩小的规模上重复所述制备方法。'466专利的实施例3需要硫酸作为酸明矾溶液的组分。实施例3中没有指定使用的硫酸的浓度,因此本实施例E中的程序使用0.5M硫酸和18M硫酸二者。

[0217] 将由3.18 g Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O、2.12 g H₂SO₄ (0.5M或18M)和19.84 g H₂O制备的酸明矾溶液添加至由34.14 g Ludox HS-30 (SiO₂在水中的30 wt%溶液,用Na⁺稳定抗衡离子)和20.59 g水制备的硅酸盐溶液,并使用机械搅拌器将混合物大力搅拌15分钟成为稠凝胶。添加29.76 g水以稀释凝胶,然后添加4.96 g吡咯烷并混合成为凝胶。将凝胶分成两个相等部分,并将每部分装入具有Teflon衬垫的不锈钢高压釜。将高压釜在通过旋转的搅动下在150°C (300°F)温度下加热4天。将产物过滤,用去离子水洗涤并在90°C下干燥过夜。通过XRD分析经干燥的产物并将结果示于下表16中。

[0218] 表16

[0219]

实验号	H ₂ SO ₄ 浓度	XRD分析	产量(g)
C1314041	0.5M	无定形	5.9
C1314042	0.5M	无定形	5.8
C1314043	18M	无定形	5.8
C1314044	18M	无定形	5.4

[0220] 每种制备的产物的XRD图谱由没有明显的峰的稍微波状的几乎平坦的线组成,表示实施例3的产物在性质上是无定形的并且ZSM-35的制备已经失败。

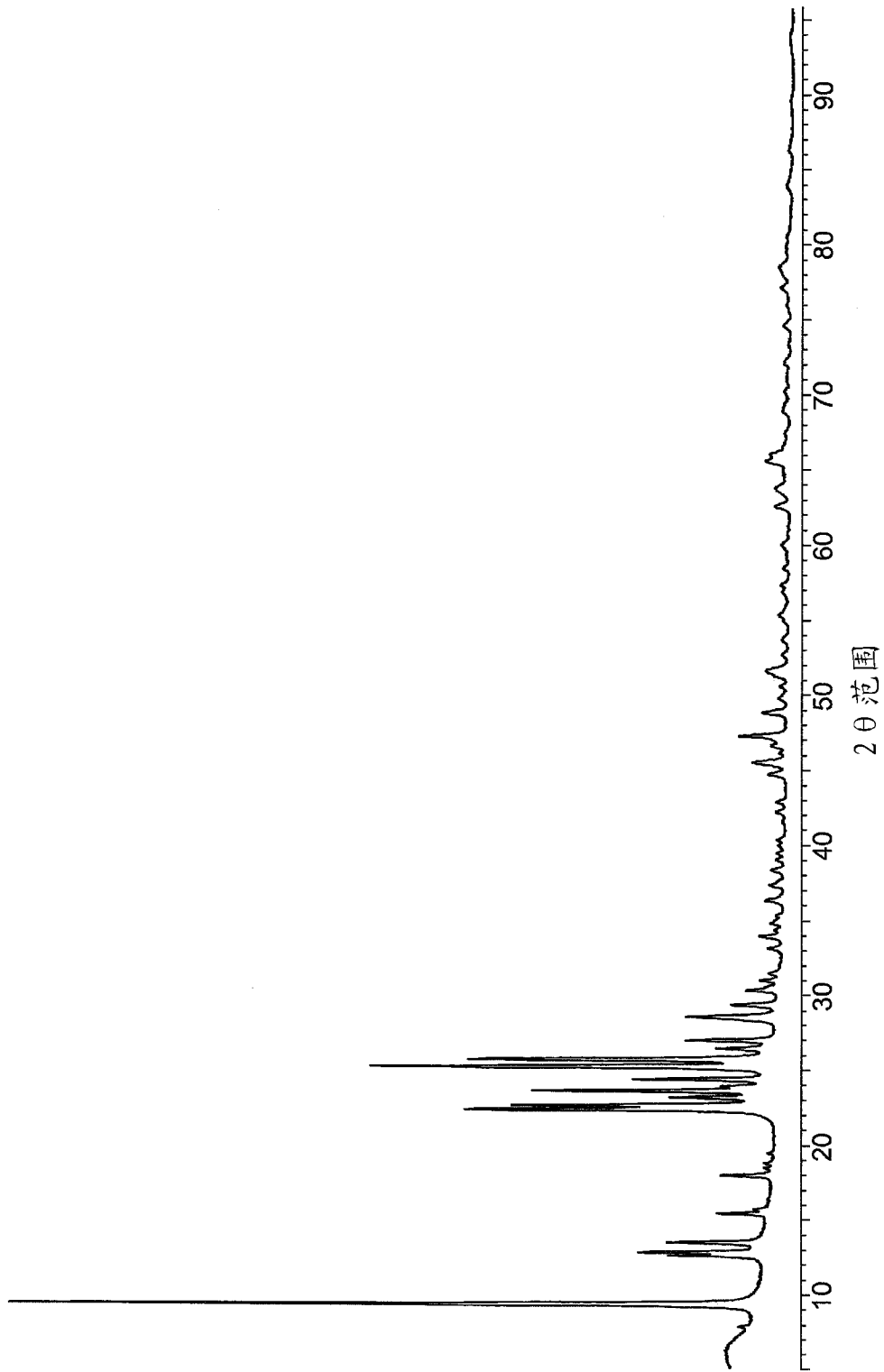


图 1

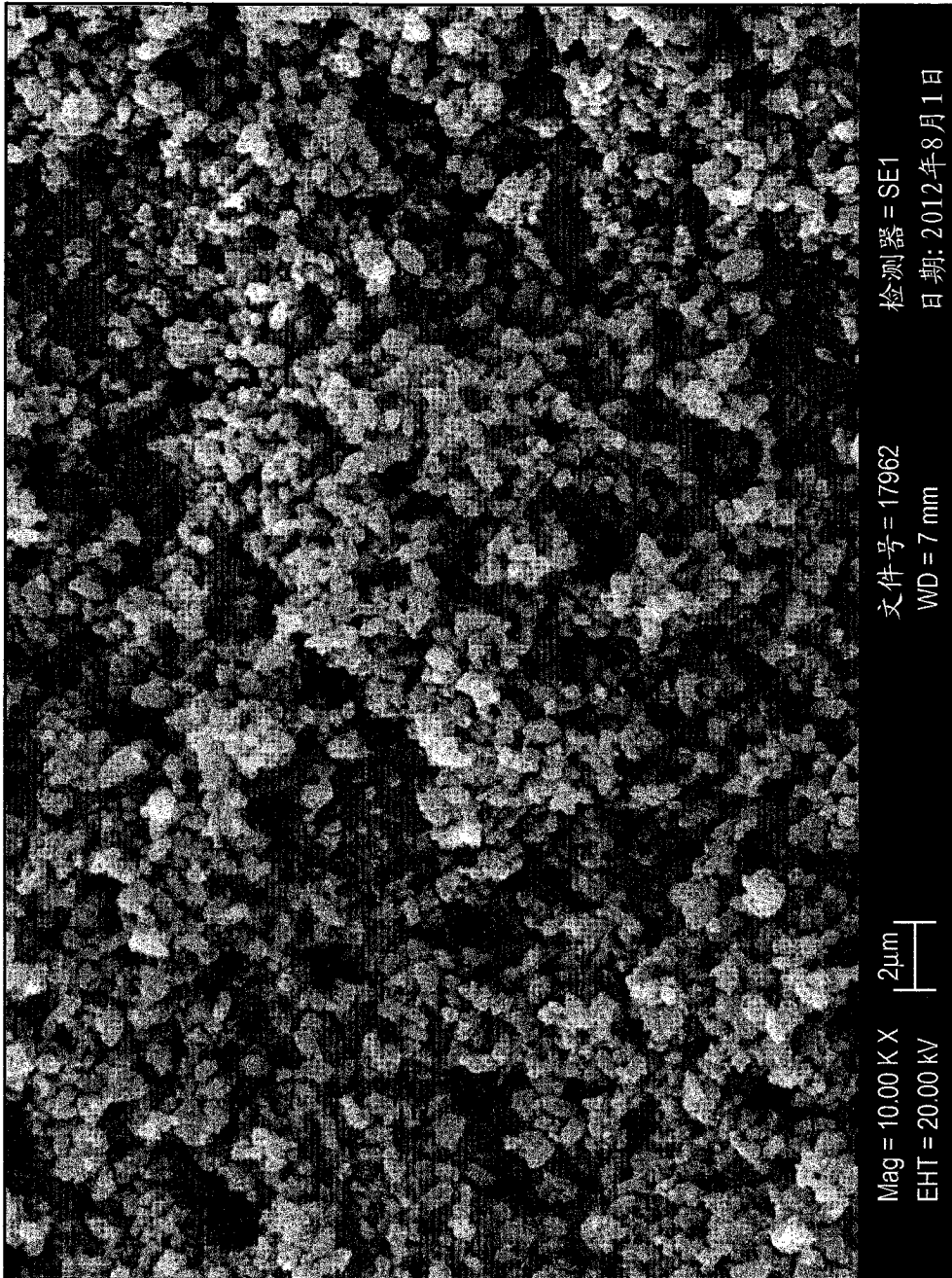


图 2



图 3

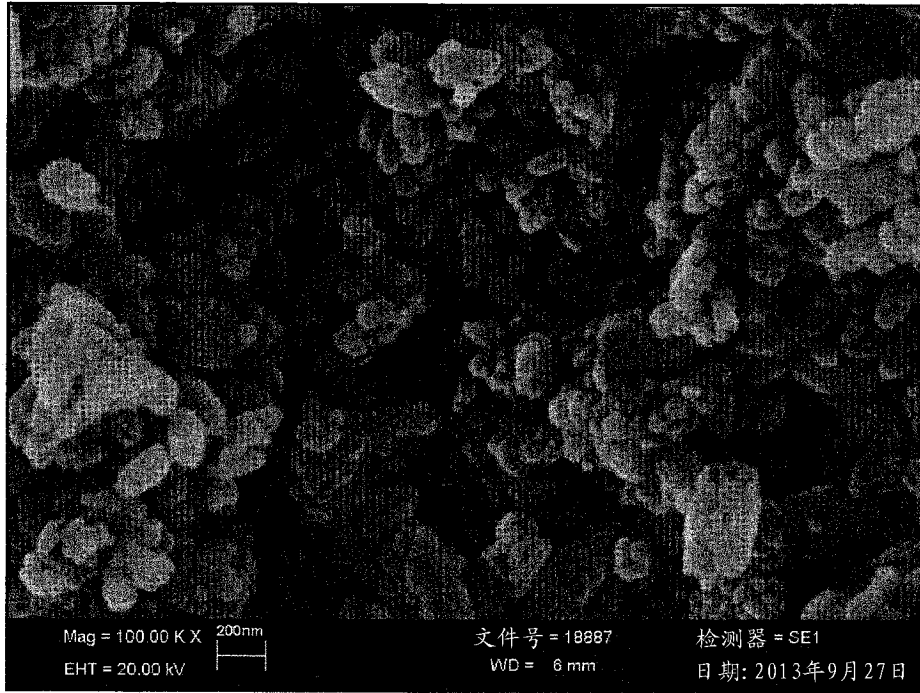


图 4

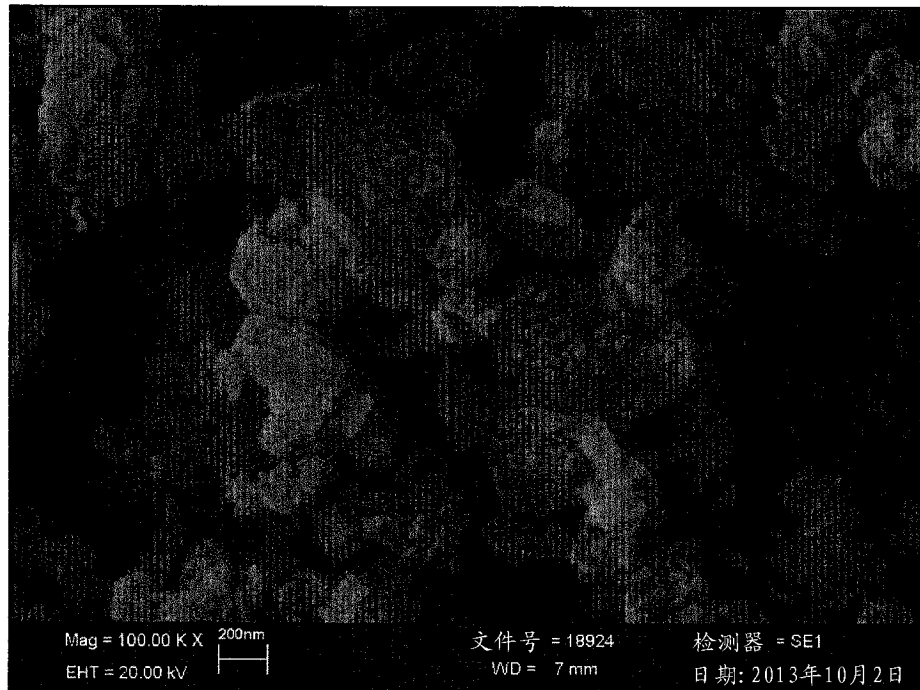


图 5

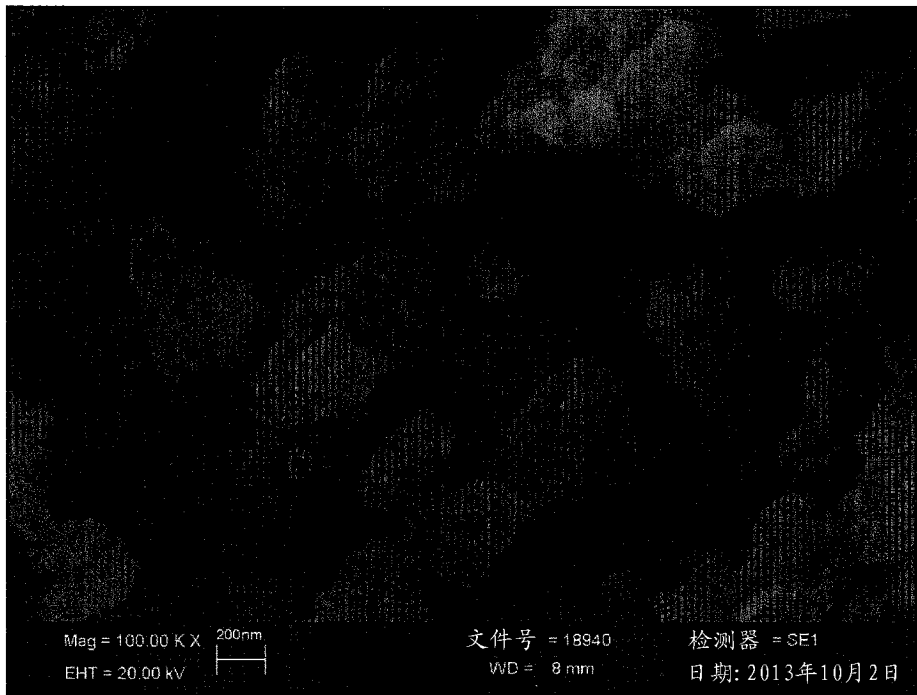


图 6

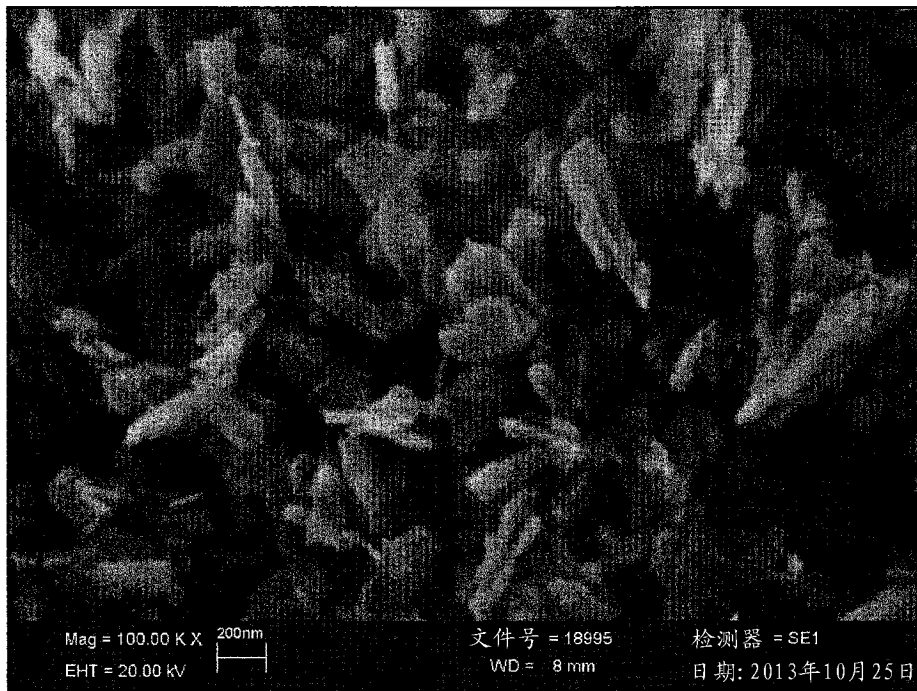


图 7

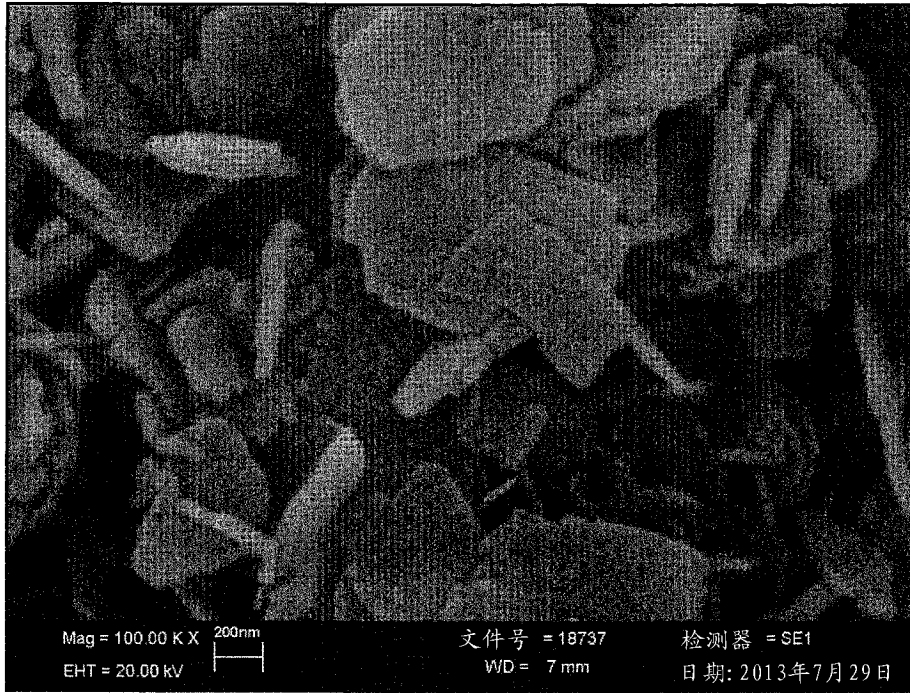


图 8

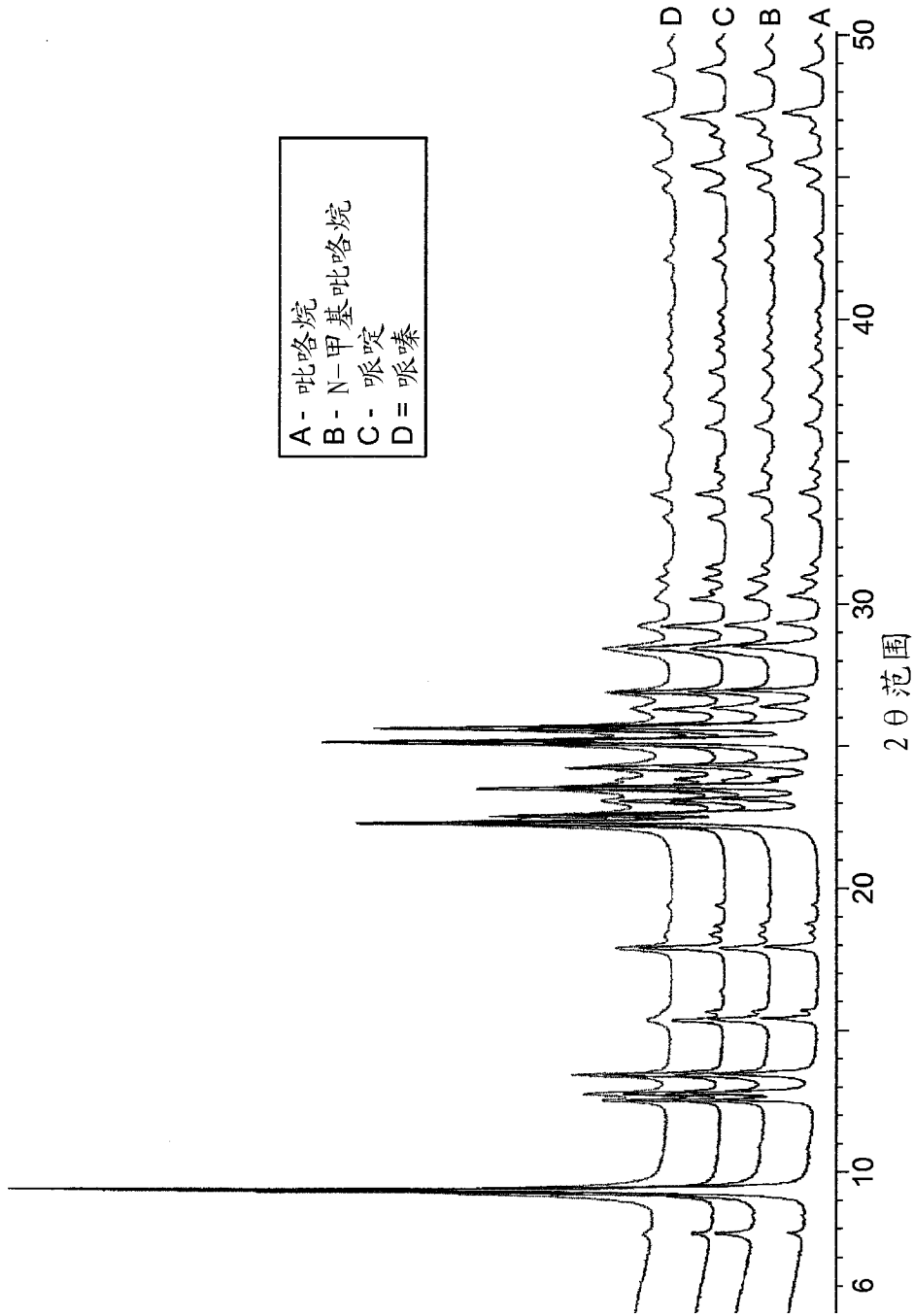


图 9

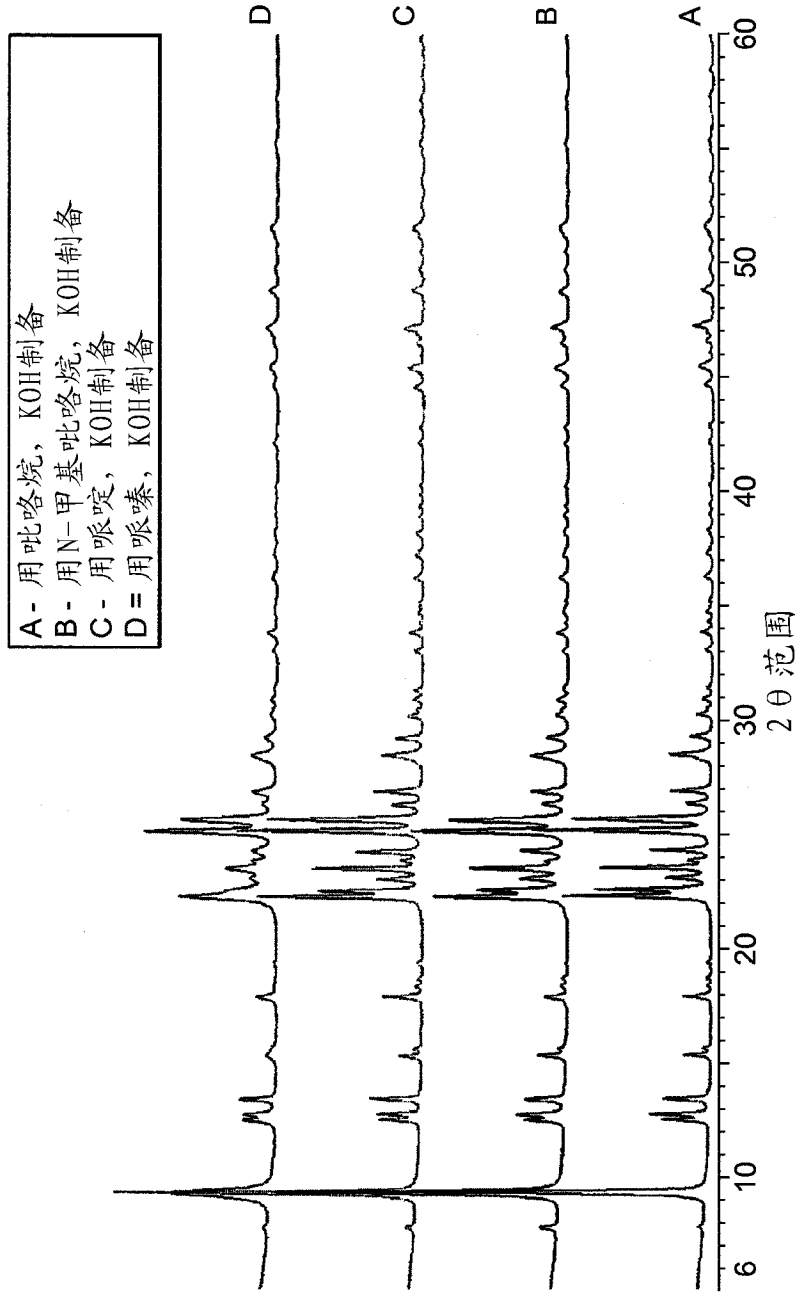


图 10

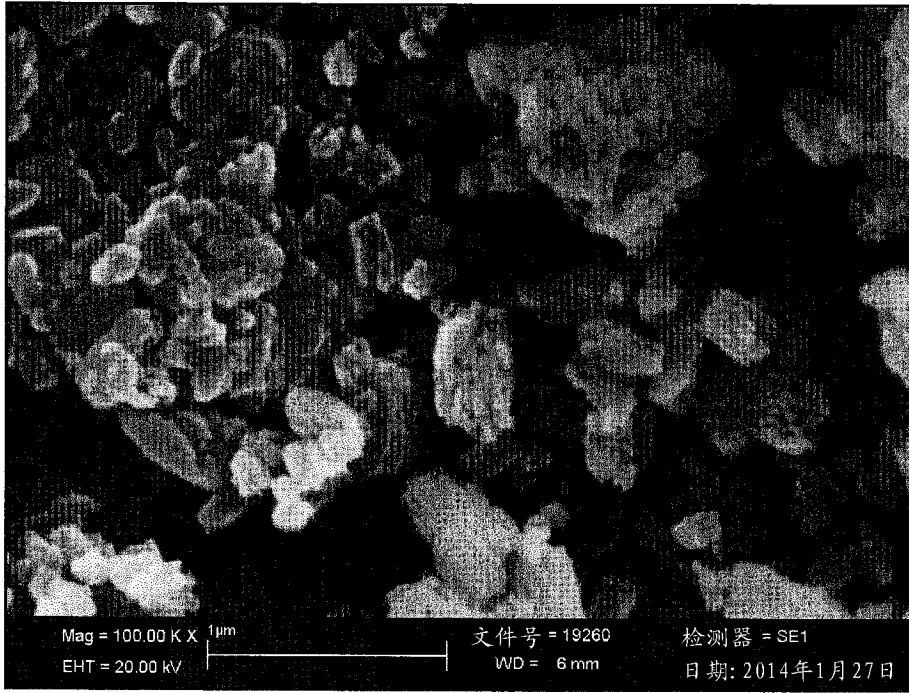


图 11