



(10) 申请公布号 CN 117980344 A

(43) 申请公布日 2024.05.03

(21) 申请号 202280059786.7

M·P·麦克丹尼尔

(22) 申请日 2022.09.12

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

(30) 优先权数据

63/243,228 2021.09.13 US

专利代理师 王永伟

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.04

(51) Int.Cl.

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/076299 2022.09.12

B01D 21/26 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/039581 EN 2023.03.16

(71) 申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国德克萨斯州

申请人 牧羊人化学公司

(72) 发明人 M·斯科特 E·默克

C·A·克鲁兹 M·D·雷夫维克

权利要求书5页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

水力旋流器对用于烯烃聚合的催化剂体系组分的修改

(57) 摘要

公开了用于修改催化剂体系组分的方法,其中将含有流体和从1重量%至15重量%催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中,从所述水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流,以及将所述底流料流喷雾干燥以形成经修改的催化剂组分。通常,所述进料混合物中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm、或小于或等于10 μm的颗粒尺寸。

1. 一种方法,其包括:

(i) 将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;

(ii) 从所述水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流;以及

(iii) 喷雾干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分。

2. 一种方法,其包括:

(I) 将含有流体和从1重量%至15重量%的具有从1.05至2.0g/cc的湿颗粒密度的催化剂体系组分的进料混合物以从2至20ft/sec (0.6至6.1m/sec) 的线速度引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;以及

(II) 从所述水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流。

3. 如权利要求2所述的方法,其进一步包括喷雾干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

4. 一种方法,其包括:

(a) 将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;

(b) 从所述第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流;

(c) 将所述第一溢流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中;以及

(d) 从所述第二水力旋流器排出含有从0.05重量%至2.5重量%固体的第二溢流料流和含有从0.5重量%至15重量%固体的第二底流料流。

5. 如权利要求4所述的方法,其进一步包括喷雾干燥所述第一底流料流和/或所述第二底流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

6. 一种方法,其包括:

(a) 将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;

(b) 从所述第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流;

(c) 将所述第一底流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中;以及

(d) 从所述第二水力旋流器排出含有从0.1重量%至15重量%固体的第二溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第二底流料流。

7. 如权利要求6所述的方法,其进一步包括喷雾干燥所述第二溢流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述流体包含水。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述流体包含醇化合物、酮化合物、醛化合物、醚化合物或它们的组合。

10. 如权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述流体包含烃化合物。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的方法,其中:

进入所述水力旋流器的所述入口(或所述第一水力旋流器的第一入口,或所述第二水力旋流器的第二入口)的所述进料混合物(或所述第一溢流料流,或所述第一底流料流)的温度在从10°C至80°C、从15°C至60°C、从15°C至40°C,或从20°C至45°C的范围内;和/或

进入所述水力旋流器的所述入口(或所述第一水力旋流器的第一入口,或所述第二水力旋流器的第二入口)的所述进料混合物(或所述第一溢流料流,或所述第一底流料流)的线速度在从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)、从5至20ft/sec(1.5至6.1m/sec)、从5至15ft/sec(1.5至4.6m/sec)、从7至14ft/sec(2.1至4.3m/sec),或从8至12ft/sec(2.4至3.7m/sec)范围内。

12. 如权利要求1至11中任一项所述的方法,其进一步包括以下步骤:

a) 确定所述进料混合物中所述催化剂体系组分的颗粒尺寸特征,以及b) 基于所述颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数;以及/或者

A) 确定所述底流料流(或所述第一底流料流,或所述第二底流料流)中和/或所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中的所述催化剂体系组分的颗粒尺寸特征;以及B) 基于所述颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数。

13. 如权利要求1至12中任一项所述的方法,其中:

所述溢流料流(或所述第一溢流料流)含有从0.1重量%至3重量%固体、从0.3重量%至2重量%固体、从0.5重量%至4重量%固体,或从0.5重量%至2重量%固体;并且

所述底流料流(或所述第一底流料流)含有从10重量%至30重量%固体、从10重量%至20重量%固体、从15重量%至40重量%固体,或从15重量%至30重量%固体。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中:

所述进料混合物含有所述流体和从2重量%至14重量%、从2重量%至12重量%、从3重量%至15重量%、从3重量%至12重量%、从4重量%至12重量%、从4重量%至10重量%,或从4重量%至8重量%的所述催化剂体系组分;并且/或者

所述进料混合物中的所述催化剂体系组分具有在从4至8、从4至7、从4至6.5、从4至6,或从4.5至6.5范围内的d50/d5比率;并且/或者

所述进料混合物中的所述催化剂体系组分具有在从8至20、从8至18、从8至16、从8.5至18,或从8.5至16范围内的d95/d5比率。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的方法,其中所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中的所述催化剂体系组分具有在从3至35 μm 、从3至18 μm 、从3至15 μm 、从3至12 μm 、从4至30 μm 、从4至15 μm 、从5至15 μm ,或从6至12 μm 的范围内的d50平均颗粒尺寸。

16. 如权利要求1至15中任一项所述的方法,其中:

所述进料混合物中具有小于或等于20 μm 、或小于或等于15 μm 、或小于或等于10 μm 、或小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量在从5重量%至16重量%、从6重量%至18重量%、从6重量%至12重量%、从7重量%至20重量%、从7重量%至15重量%,或从8重量%至14重量%的范围内;并且/或者

所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $10\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量在从30重量%至95重量%、从30重量%至88重量%、从35重量%至95重量%、从35重量%至90重量%、从40重量%至95重量%,或从40重量%至85重量%的范围内。

17. 如权利要求1至15中任一项所述的方法,其中:

所述进料混合物中具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量在从5重量%至16重量%、从6重量%至18重量%、从6重量%至12重量%、从7重量%至20重量%、从7重量%至15重量%,或从8重量%至14重量%的范围内;并且/或者

所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量在从30重量%至95重量%、从30重量%至88重量%、从35重量%至95重量%、从35重量%至90重量%、从40重量%至95重量%,或从40重量%至85重量%的范围内。

18. 如权利要求1至17中任一项所述的方法,其中:

所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 0.3 至 5mL/g 、从 0.5 至 5mL/g 、从 0.3 至 3mL/g 、从 0.5 至 2mL/g 、从 0.5 至 1.8mL/g ,或从 0.7 至 1.6mL/g 的范围内的孔体积(总);并且/或者

所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 50 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、从 100 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 、从 100 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、从 150 至 $500\text{m}^2/\text{g}$,或从 200 至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET表面积;并且/或者

所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 1.05 至 2.0g/cc 、从 1.05 至 1.5g/cc 、从 1.2 至 2.0g/cc 、从 1.2 至 1.8g/cc 、从 1.2 至 1.6g/cc 、从 1.3 至 1.9g/cc 、从 1.3 至 1.7g/cc ,或从 1.3 至 1.5g/cc 的范围内的湿颗粒密度。

19. 如权利要求1至18中任一项所述的方法,其中:

所述底流料流中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量(或所述经修改的催化剂组分的量)小于或等于4重量%、小于或等于3重量%、小于或等于2.5重量%、小于或等于2重量%,或小于或等于1.5重量%;或者

所述底流料流中具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量(或所述经修改的催化剂组分的量)小于或等于4重量%、小于或等于3重量%、小于或等于2.5重量%、小于或等于2重量%、或小于或等于1.5重量%。

20. 如权利要求1至19中任一项所述的方法,其中所述进料混合物中(或所述底流料流中)的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 20 至 $200\mu\text{m}$ 、从 20 至 $150\mu\text{m}$ 、从 20 至 $60\mu\text{m}$ 、从 20 至 $50\mu\text{m}$ 、从 25 至 $140\mu\text{m}$ 、从 25 至 $60\mu\text{m}$ 、从 25 至 $50\mu\text{m}$ 、从 30 至 $145\mu\text{m}$ 、从 30 至 $45\mu\text{m}$ 、从 35 至 $150\mu\text{m}$ 、从 35 至 $100\mu\text{m}$,或从 35 至 $50\mu\text{m}$ 的范围内的 d_{50} 平均颗粒尺寸。

21. 如权利要求1至20中任一项所述的方法,其中:

所述底流料流中的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 1.5 至 3.6 、从 1.5 至 3.3 、从 1.8 至 3.6 、从 2 至 3.5 ,或从 2 至 3.3 范围内的 d_{50}/d_5 比率;并且/或者

所述底流料流中的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有在从 3 至 7.5 、从 3 至 7 、从 3.5 至 7.5 、从 3.5 至 7 、从 4 至 7.5 ,或从 4 至 7 范围内的 d_{95}/d_5 比率。

22. 一种催化剂组分,其特征在於:

- i) 在从1.05至2.0g/cc范围内的湿颗粒密度;
- ii) 在从50至1000m²/g范围内的BET表面积;
- iii) 在从20至200µm范围内的d50平均颗粒尺寸;
- iv) 在从1.5至3.6范围内的d50/d5比率;以及
- v) 在从3至7.5范围内的d95/d5比率;

其中所述催化剂组分的小于或等于4重量%具有小于或等于20µm的颗粒尺寸。

23. 如权利要求22所述的催化剂组分,其中:

所述催化剂组分具有在从0.3至5mL/g、从0.5至5mL/g、从0.3至3mL/g、从0.5至2mL/g、从0.5至1.8mL/g,或从0.7至1.6mL/g的范围内的孔体积(总);并且/或者

所述BET表面积在从100至700m²/g、从100至400m²/g、从150至500m²/g,或从200至450m²/g的范围内;并且/或者

所述湿颗粒密度在从1.05至1.5g/cc、从1.2至2.0g/cc、从1.2至1.8g/cc、从1.2至1.6g/cc、从1.3至1.9g/cc、从1.3至1.7g/cc,或从1.3至1.5g/cc的范围内。

24. 如权利要求22或23的催化剂组分,其中所述d50平均颗粒尺寸在从20至150µm、从20至60µm、从20至50µm、从25至140µm、从25至60µm、从25至50µm、从30至145µm、从30至45µm、从35至150µm、从35至100µm,或从35至50µm的范围内。

25. 如权利要求22至24中任一项所述的催化剂组分,其中:

所述d50/d5比率在从1.5至3.3、从1.8至3.6、从2至3.5,或从2至3.3的范围内;并且/或者

所述d95/d5比率在从3至7、从3.5至7.5、从3.5至7、从4至7.5,或从4至7的范围内。

26. 如权利要求22至25中任一项所述的催化剂组分,其中所述催化剂组分的小于或等于3重量%、小于或等于2.5重量%、小于或等于2重量%、或小于或等于1.5重量%具有小于或等于20µm的颗粒尺寸。

27. 如权利要求22至26中任一项所述的催化剂组分,其中所述催化剂组分的小于或等于4重量%、小于或等于3重量%、小于或等于2.5重量%、小于或等于2重量%、或小于或等于1.5重量%具有小于或等于10µm的颗粒尺寸。

28. 如权利要求1至27中任一项所述的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分,或所述催化剂组分)包含固体氧化物、经化学处理的固体氧化物、沸石,或它们的任何组合。

29. 如权利要求1至27中任一项所述的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分,或所述催化剂组分)包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、氟化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅包覆的氧化铝、氟化氯化二氧化硅包覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅包覆的氧化铝,或它们的任何组合。

30. 如权利要求1至27中任一项所述的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分,或所述催化剂组分)包含铬/二氧化硅催化剂、铬/二氧化硅-二氧化钛催化剂、铬/二氧化硅-二氧化钛-氧化镁催化剂、铬/二氧化硅-氧化铝催化剂、铬/二氧化硅包覆的氧化铝催化剂、铬/铝磷酸盐催化剂、铬/氧化铝催化剂、铬/氧化铝硼酸盐催化剂、

铬/硫酸化氧化铝催化剂、铬/氟化氧化铝催化剂、铬/氟化二氧化硅-氧化铝催化剂、铬/氟化二氧化硅包覆的氧化铝催化剂,或它们的任何组合。

31. 一种用于修改催化剂体系组分的系统,所述系统包括:

(a) 水力旋流器,所述水力旋流器被配置为将含有流体和从1重量%至15重量%的所述催化剂体系组分的进料混合物分离成(1)溢流料流和(2)含有从10重量%至40重量%的所述催化剂体系组分的底流料流,其中所述进料混合物中的所述催化剂体系组分的第一量具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,并且其中所述底流料流中的所述催化剂体系组分的第二量具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,并且其中所述第二量比所述第一量小至少50%;以及

(b) 喷雾干燥器,所述喷雾干燥器被配置为干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分。

32. 如权利要求31所述的系统,其中:

所述第一量是所述进料混合物中具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量;

所述第二量是所述底流料流中具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量;并且

所述第二量比所述第一量小至少50%。

33. 如权利要求31或32所述的系统,其中所述第二量比所述第一量小至少55%、至少60%、至少70%、至少80%或至少90%。

34. 如权利要求31至33中任一项所述的系统,其进一步包括用于确定所述第一量和所述第二量的颗粒尺寸分析仪。

35. 如权利要求31至34中任一项所述的系统,其进一步包括用于通过调整水力旋流器加工参数来控制所述底流料流中所述催化剂体系组分的所述第二量的控制器。

水力旋流器对用于烯烃聚合的催化剂体系组分的修改

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请于2022年9月12日作为PCT国际专利申请提交并且要求于2021年9月13日提交的美国临时专利申请号63/243,228的权益和优先权,该美国临时专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及用于使用一个或多个水力旋流器修改催化剂体系组分的颗粒尺寸分布的方法。

背景技术

[0004] 催化剂组合物中使用的催化剂体系组分(诸如茂金属、齐格勒-纳塔和铬催化剂组合物)的不合适的颗粒尺寸特征可导致在环管淤浆反应器和流化床反应器中基于烯烃的聚合期间的操作困难,以及所得烯烃聚合物的不良且不一致的性质。开发克服这些缺点的用于修改催化剂体系组分的方法将是有益的。因此,本发明总体上针对这些目的。

发明内容

[0005] 提供本发明内容是为了以简化形式介绍所挑选的将在以下具体实施方式中进一步描述的概念。本发明内容并不旨在标识所要求保护的主题的必需或必要的特征。本发明内容也不旨在用于限制所要求保护的主题的范围。

[0006] 与本发明的一方面一致的第一方法可包括(i)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,(ii)从水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%的固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流,以及(iii)喷雾干燥底流料流以形成经修改的催化剂组分。

[0007] 在本发明的另一个方面,第二方法可包括(I)将含有流体和从1重量%至15重量%的具有从1.05至2.0g/cc的湿颗粒密度的催化剂体系组分的进料混合物以从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)的线速度引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,以及(II)从水力旋流器排出含有从0.1至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流。

[0008] 根据本发明的又一个方面的第三方法可包括(a)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,(b)从第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流,(c)将第一溢流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中,以及(d)从第二水力旋流器排出含有从0.05重量%至2.5重量%固体的第二溢流料流和含有从0.5重量%至15重量%固体的第二底流料流。

[0009] 在与本发明一致的再一个方面,第四方法可包括(a)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,(b)从第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流,(c)将第一底流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中,以及(d)从第二水力旋流器排出含有从0.1重量%至15重量%固体的第二溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第二底流料流。

[0010] 本文还提供了经修改的催化剂组分,并且在一些方面,此类组合物可具有或者特征可在于i)从1.05至2.0g/cc范围内的湿颗粒密度,ii)从50至1000 m^2/g 范围内的BET表面积,iii)从20至200 μm 范围内的d50平均颗粒尺寸,iv)从1.5至3.6范围内的d50/d5比率,以及v)从3至7.5范围内的d95/d5比率,并且其中经修改的催化剂组分的小于或等于4重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸。

[0011] 进一步地,本文还公开了用于修改催化剂体系组分的系统,并且代表性的系统可包括(a)水力旋流器,该水力旋流器被配置为将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物分离成(1)溢流料流和(2)含有从10重量%至40重量%的催化剂体系组分的底流料流,其中进料混合物中的催化剂体系组分的第一量具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,并且其中底流料流中的催化剂体系组分的第二量具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,并且其中第二量比第一量小至少50%,以及(b)喷雾干燥器,该喷雾干燥器被配置为干燥底流料流以形成经修改的催化剂组分。

[0012] 前述发明内容和以下具体实施方式二者都提供了实例并且仅是说明性的。因此,前述发明内容和以下具体实施方式不应被视为限制性的。进一步地,除了本文阐述的那些特征或变型之外,还可提供特征或变型。例如,某些方面可针对具体实施方式中描述的各种特征组合和子组合。

附图说明

[0013] 以下附图构成本说明书的一部分,并且被包括以进一步说明本发明的某些方面。通过参考这些附图中的一个或多个并结合具体实施方式和实例可以更好地理解本发明。

[0014] 图1至图4呈现与本发明的方面一致的用于修改催化剂组分的方法的示意性流程图。

[0015] 虽然本文公开的发明易产生各种修改和替代形式,但是在附图中仅通过举例示出几个特定方面,并且在下文对其进行了详细描述。附图以及这些特定方面的详细描述不意图以任何方式限制本发明概念或所附权利要求的宽度或范围。相反,提供附图和详细描述是为了对本领域普通技术人员说明本发明的概念,并且使得此类人员能够获得和使用本发明的概念。

[0016] 定义

[0017] 为了更清楚地定义本文所使用的术语,提供了以下定义。除非另有指明,否则以下定义适用于本公开。如果术语在本公开中使用,但在本文中并没有具体定义,则可以应用IUPAC Compendium of Chemical Terminology,第2版(1997)中的定义,只要该定义不与在本文中应用的任何其他公开内容或定义相冲突,或者不会使该定义所应用于的任何权利要

求不确定或不成立。如果以引用方式并入本文中的任何文件所提供的任何定义或用法与本文所提供的定义或用法相冲突,那么以本文所提供的定义或用法为准。

[0018] 本文中,主题的特征被描述为使得在特定方面内,可以设想不同特征的组合。对于本文公开的每个方面和每个特征,在明确描述或未明确描述特定组合的情况下考虑了不会不利地影响本文所述的催化剂、组合物、系统或方法的所有组合。另外,除非另有明确叙述,否则本文所公开的任何方面或特征可以组合以描述与本公开一致的本发明催化剂、组合物、系统或方法。

[0019] 通常,元素族使用Chemical and Engineering News,63 (5),27,1985中公布的元素周期表版本中指示的编号方案指示。在一些情况下,一族元素可使用分配给该族的通用名称来指示;例如,碱金属用第1族元素指示,碱土金属用第2族元素指示,过渡金属用第3-12族元素指示,以及卤素或卤化物用第17族元素指示。

[0020] 无论何时在本说明书和权利要求中使用,术语“烃”均是指仅包含碳和氢的化合物,无论是饱和的还是不饱和的。其他标识符可被用于指示烃中特定基团的存在(例如,卤代烃指示存在一个或多个置换烃中的等效数目的氢原子的卤素原子)。烃的非限制性实例包括烷烃(直链的、支链的和环状的)、烯属烃(烯烃)和芳族化合物以及其他化合物。在本文中,环状的化合物和芳族化合物包括稠环化合物,如双环化合物和多环化合物。

[0021] 对于本文所公开的任何特定化合物或基团,除非另有说明,否则所呈现的任何名称或结构(一般或具体)旨在涵盖所有可由特定的一组取代基产生的构象异构体、位置异构体、立体异构体及其混合物。除非另有指明,否则名称或结构(通用或特定)还包括所有对映异构体、非对映异构体和其他光学异构体(如果有的话),无论是对映异构体还是外消旋形式,以及立体异构体的混合物,如本领域技术人员所知的。例如,对戊烷的一般提及包括正戊烷、2-甲基丁烷和2,2-二甲基丙烷;以及对丁基的一般提及包括正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。

[0022] 除非另有说明,否则术语“接触”和“组合”在本文中用于描述其中材料或组分以任何顺序、以任何方式和任何时间长度接触或组合在一起的系统、组合物和方法。例如,可以将材料或组分共混、混合、浆化、溶解、反应、处理、浸渍、复合,或者以其他方式接触或以某种其他方式或通过任何合适的方法或技术组合。

[0023] 如本文所用的“BET表面积”意指如根据ASTM D1993-91由氮吸附Brunauer, Emmett, and Teller (BET)方法确定,并且如在例如Brunauer, S., Emmett, P.H. 和Teller, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers,” J. Am. Chem. Soc., 60, 3, 第309-319页中所描述的表面积。

[0024] 在本公开中,虽然组合物/组分、系统和方法按照“包含”各种特征、组分或步骤来描述,但除非另外说明,否则组合物/组分、系统和方法也可以“基本上由该各种特征、组分或步骤组成”或“由该各种特征、组分或步骤组成”。

[0025] 术语“一个/种”和“该/所述”旨在包括复数替代物,例如至少一个。例如,除非另有说明,否则“流体”、“催化剂体系组分”等的公开内容意在涵盖一种流体、催化剂体系组分等,或多于一种流体、催化剂体系组分等的混合物或组合。

[0026] 本文公开了各种数值范围。当公开或要求保护任何类型的范围时,除非另有说明,否则意图是单独公开或要求保护此类范围可合理涵盖的每个可能的数字,包括所述范围的

端点以及其中涵盖的任何子范围和子范围的组合。作为代表性实例,本公开叙述了催化剂体系组分可具有在某些范围内的湿颗粒密度。湿颗粒密度可以在从1.05至2.0g/cc的范围内的公开内容的意图是叙述湿颗粒密度可以是该范围内的任何密度,并且例如可包括从1.05至2.0g/cc的任何范围或范围的组合,诸如从1.05至1.5g/cc、从1.2至2.0g/cc、从1.2至1.8g/cc、从1.2至1.6g/cc、从1.3至1.9g/cc、从1.3至1.7g/cc或从1.3至1.5g/cc等。同样,本文公开的所有其他范围应以类似于此实例的方式解释。

[0027] 一般来讲,量、大小、配方、参数、范围或其他数量或特征为“约”或“大约”的,无论是否明确说明如此。无论是否被术语“约”或“大约”修饰,权利要求包括数量或特征的等同物。

[0028] 颗粒尺寸分布的特征在于dX,诸如d5、d10、d50、d90、d95等的测量值,其中数字“X”是当颗粒的累积百分比达到X%时的对应颗粒尺寸。因此,d50是当颗粒的累积百分比为50%时的尺寸。测量值d50也称为中值颗粒尺寸。例如,d50=40 μ m的样品意指50%的颗粒大于40 μ m并且50%的样品颗粒小于40 μ m。类似地,d5=3 μ m的样品意指95%的颗粒大于3 μ m并且5%的颗粒小于3 μ m。分布的跨度被定义为(d90-d10)/d50。

[0029] 尽管在本发明的实践或测试中可使用与本文描述的那些方法、装置和材料相似或等效的任何方法、装置和材料,但是本文描述了典型的方法、装置和材料。

[0030] 本文提及的所有出版物和专利均通过引用方式以其整体并入本文以用于描述和公开例如在出版物和专利中描述的构建体和方法,这些构建体和方法可以与目前描述的发明结合使用。

具体实施方式

[0031] 本发明整体涉及使用一个或多个水力旋流器来修改催化剂体系组分的颗粒尺寸分布。催化剂体系组分可与其他组分一起使用,以形成用于在各种反应器类型(包括流化床气相和环管淤浆反应器)中使烯烃诸如乙烯聚合的催化剂体系(例如茂金属,齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta),或铬催化剂体系)。

[0032] 在用于生产基于乙烯的聚合物的环管淤浆方法中,较小的催化剂颗粒尺寸的益处通常包括较低的凝胶、增加碰撞和传质的可能性的较大的表面积、较低的盐化速度、较大的潜在反应器质量固体、较长的反应器停留时间、较高的活性和更有效的净化能力。然而,使用超小颗粒尺寸(细粒)存在显著的缺点,特别是固体氧化物(或活化剂,或催化剂)活化和转移到反应器中的困难,下游粉末/绒毛转移的问题(因为较小的催化剂颗粒通常制得较小的聚合物颗粒),以及由于细颗粒的较大表面积导致的较高淤浆粘度。当催化剂或催化剂组分含有显著量的直径为20 μ m(或10 μ m)或更小的细粒时,这些缺点尤其明显。

[0033] 因此,本发明的一个目的是修改催化剂体系组分的颗粒尺寸分布,使得在水力旋流器加工后仅有少量细粒残留在经修改的催化剂组分中。如果需要,水力旋流器加工的进一步目的可以是使催化剂体系组分的非常大的颗粒的量最小化,因为非常大的颗粒也可能是有问题的。

[0034] 此外,还据信催化剂体系组分的颗粒尺寸分布也可显著影响聚合物性质,诸如聚合物分子量分布,密度和流变性质。例如,更宽的颗粒尺寸分布可导致更大的聚合物不均匀性。通过控制催化剂组合中使用的催化剂体系组分的颗粒尺寸分布,可以产生更一致的

聚合物颗粒尺寸(呈粉末或绒毛形式),由此产生具有改进的聚合物性质的更均匀的乙烯聚合物,同时还使凝胶最小化。

[0035] 在本文中,使用水力旋流器去除催化剂体系组分的非常小的颗粒或细粒。然而,与总体颗粒尺寸分布的粗略修改不同,本发明的方法有效地截短了颗粒尺寸分布,极大地减少了细颗粒的量,并且在水力旋流器加工之后,特别是在使用水作为颗粒载体时,导致d5颗粒尺寸的惊人增加。此外并且出乎意料地,当使用高度多孔的催化剂体系组分时,实现了这些益处,该催化剂体系组分由于它们的孔隙度而具有比它们的骨架密度可能暗示的浮力的更大的浮力,并且具有非常接近水的密度的湿颗粒密度值(包括孔体积)。

[0036] 用于修改催化剂体系组分的方法

[0037] 本文公开了用于使用一个或多个水力旋流器修改催化剂体系组分的各种方法。第一方法可包括(i)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,(ii)从水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流,以及(iii)喷雾干燥底流料流以形成经修改的催化剂组分。第二方法可包括(I)将含有流体和从1重量%至15重量%的具有从1.05至2.0g/cc的湿颗粒密度的催化剂体系组分的进料混合物以从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)的线速度引入到水力旋流器的入口,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,以及(II)从水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流。湿颗粒密度是在水中的颗粒密度并且通过以下等式确定:湿颗粒密度=(1+PV)/(PV+1/骨架密度),其中PV是催化剂体系组分的孔体积。在一些方面,第二方法可进一步包括喷雾干燥底流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。附加地或替代地,如果期望,第一方法和第二方法可进一步包括喷雾干燥溢流料流的步骤。

[0038] 现在参考图1,其部分地图示了本文公开的第一方法和第二方法。在图1的方法100中,将进料混合物105引入到水力旋流器120的入口中,并且从水力旋流器120排出的是溢流料流125和底流料流130。尽管未在图1中示出,但底流料流130可以被输送到喷雾干燥器以形成(干燥的)经修改的催化剂组分。任选地,底流料流130可以被输送到罐或其他容器中,与一种或多种其他材料组合,并且然后被喷雾干燥。图2是图1的并行变型,其中进料混合物被分流并进料到并行操作的两个水力旋流器的相应入口中。在图2的方法200中,进料混合物205被分成第一进料料流210和第二进料料流215,它们被引入到第一水力旋流器220A和第二水力旋流器220B的相应入口中。从第一水力旋流器220A排出的是第一溢流料流225A和第一底流料流230A,并且同样地,从第二水力旋流器220B排出的是第二溢流料流225B和第二底流料流230B。尽管在图2中两个水力旋流器并行操作,但是可以设想到三个或四个或更多个水力旋流器可以被类似地并行配置。如果期望,可以将第一底流料流230A和第二底流料流230B一起或分开输送到喷雾干燥器以形成(干燥的)经修改的催化剂组分。还任选地,可以将第一底流料流230A和/或第二底流料流230B输送到罐或其他容器中,与一种或多种其他材料组合,并且然后喷雾干燥。

[0039] 第三方法可包括(a)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至

20重量%具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸, (b) 从第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流, (c) 将第一溢流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中, 以及 (d) 从第二水力旋流器排出含有从0.05重量%至2.5重量%固体的第二溢流料流和含有从0.5重量%至15重量%固体的第二底流料流。任选地, 第三方法可进一步包括喷雾干燥第一底流料流, 或第二底流料流, 或第一底流料流和第二底流料流两者以形成经修改的催化剂组分的步骤。附加地或替代地, 如果期望, 第三方法可进一步包括喷雾干燥第二溢流料流的步骤。

[0040] 图3中图示了第三方法300的示意图, 其中进料混合物305被引入到第一水力旋流器320的入口中, 并且从第一水力旋流器320排出的是第一溢流料流325和第一底流料流330。第一溢流料流325被引入到第二水力旋流器340的入口中, 并且从第二水力旋流器340排出的是第二溢流料流345和第二底流料流350。任选地, 可以将图3中的第一底流料流330和/或第二底流料流350喷雾干燥以形成(干燥的)经修改的催化剂组分, 或者可以将第一底流料流330和/或第二底流料流350与一种或多种其他材料组合, 并且然后喷雾干燥。

[0041] 第四方法可包括 (a) 将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中, 其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸, (b) 从第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流, (c) 将第一底流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中, 以及 (d) 从第二水力旋流器排出含有从0.1重量%至15重量%固体的第二溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第二底流料流。任选地, 第四方法可进一步包括喷雾干燥第二溢流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤, 并且附加地或替代地, 如果期望, 第四方法可进一步包括喷雾干燥第一溢流料流和/或第二底流料流的步骤。

[0042] 还任选地, 第四方法可进一步包括在步骤(c) 和第二水力旋流器的第二入口之前稀释第一底流料流的步骤。例如, 可以设想到在进入第二水力旋流器的第二入口之前稀释到从1重量%至15重量%范围内的固体含量, 并且其他合适的非限制性范围包括从2重量%至12重量%、从3重量%至12重量%或从4重量%至8重量%。

[0043] 图4中图示了第四方法400的示意图, 其中进料混合物405被引入到第一水力旋流器420的入口中, 并且从第一水力旋流器420排出的是第一溢流料流425和第一底流料流430。第一底流料流430被引入到第二水力旋流器440的入口中, 并且从第二水力旋流器440排出的是第二溢流料流445和第二底流料流450。任选地, 可以将图4中的第二溢流料流445喷雾干燥以形成(干燥的)经修改的催化剂组分, 或者可以将第二溢流料流445与一种或多种其他材料组合并且然后喷雾干燥, 并且还任选地, 可以在第一底流料流430进入第二水力旋流器440之前对该第一底流料流进行稀释。

[0044] 通常, 第一方法, 第二方法, 第三方法和第四方法的特征(例如, 流体、流体中催化剂体系组分的量、催化剂体系组分的特性、溢流料流和底流料流的特性, 以及水力旋流器操作的条件等) 在本文中被独立地描述, 并且这些特征可以以任何组合进行组合以进一步描述所公开的方法。此外, 除非另有说明, 否则额外的工艺步骤可以在本文公开的方法中的任何方法中的任一步骤之前、期间以及/或者之后执行, 并且可以不受限制地并且以任何组合被使用以进一步描述这些方法。此外, 根据所公开的方法生产的任何经修改的催化剂组分

都在本公开的范围之内并且涵盖在本文中。

[0045] 在第一方法、第二方法、第三方法和第四方法中的每一者中,可以在任何喷雾干燥步骤之前执行浓缩固体(增加固体重量%)的任选步骤。此外,第一方法,第二方法,第三方法和第四方法中的任一者可以用一个附加水力旋流器(或多个附加水力旋流器)串行地进行。附加地或替代地,第一方法、第二方法、第三方法和第四方法中的任一者可以用一个附加水力旋流器(或多个附加水力旋流器)并行地执行——例如,可以将进料混合物分流并进料到并行操作的两个水力旋流器的相应入口中(如图2中代表性地示出)。

[0046] 在第一方法、第二方法、第三方法和第四方法中的每一者中,可以执行喷雾干燥的步骤。可以使用其他合适的干燥选项来代替喷雾干燥,并且干燥步骤可涵盖宽范围的干燥时间、干燥温度和干燥压力(包括低于大气压的压力)。因此,在本发明的一方面,本文所公开的任何方法或任何系统中的喷雾干燥步骤的公开内容可替代地包括任何合适的干燥技术,诸如盘式干燥、旋转干燥、流化床干燥等,但不限于此。同样,在本发明的一方面,本文所公开的任何方法或任何系统中的喷雾干燥器的用途的公开内容可替代地包括任何合适的干燥设备,诸如盘式干燥器、旋转干燥器、流化床干燥器等,但不限于此。

[0047] 现在参考第一方法,第二方法,第三方法和第四方法中的第一步骤,将含有流体和从1重量%至15重量%催化剂体系组分的进料混合物(其可以是淤浆)引入到水力旋流器的入口中(或引入到第一水力旋流器的第一入口中)。任何合适的流体和催化剂体系组分都可以存在于进料混合物中。代表性的催化剂体系组分在下文进一步讨论。关于进料混合物的流体组分,在一方面,流体可以包含水(或基本上由水组成,或由水组成)。例如,水可以是流体的至少80重量%,诸如流体的至少85重量%、至少90重量%、至少95重量%、至少98重量%或至少99重量%。任选地,当水用作流体时,任何合适的表面活性剂都可以以从大于零直到5重量%、直到4重量%、直到3重量%、直到2重量%或直到1重量%的任何量添加到水中。虽然不希望受理论束缚,但少量的表面活性剂的添加可降低表面张力并影响水力旋流器中的颗粒分离或分布成相应的底流料流和溢流料流。

[0048] 在另一个方面,流体可包含有机含氧化合物,其非限制性实例可包括醇化合物、酮化合物、醛化合物或醚化合物,以及它们的任何组合。在又一个方面,流体可包含水和有机含氧化合物的混合物;例如,流体可包含水和醇化合物的混合物。在再一个方面,流体可包含烃化合物,诸如烷烃化合物或芳族化合物。可单独或组合用作流体的烷烃和芳烃的例示性实例可包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯等。

[0049] 进料混合物的固体含量通常在从1重量%至15重量%的范围内,因此进料混合物含有流体(例如,水)和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分(基于进料混合物的总重量)。更通常地,进料混合物包含流体和在一些方面从2重量%至14重量%、从2重量%至12重量%、从3重量%至15重量%或从3重量%至12重量%的固体(催化剂体系组分),以及其他方面从4重量%至12重量%、从4重量%至10重量%或从4重量%至8重量%的固体(催化剂体系组分)。

[0050] 进料混合物中的催化剂体系组分可以通过基于其颗粒尺寸分布(PSD)的各种特征来表征。例如,在一方面,进料混合物中具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以在从4重量%至20重量%,替代地从5重量%至16重量%,替代地从6重量%至18重量%,替代地从6重量%至12重量%,替代地从7重量%至20重量%,替代地从7重量%至15

重量%或者替代地从8重量%至14重量%的范围内。在另一个方面,进料混合物中具有小于或等于15 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以在从4重量%至20重量%;替代地,从5重量%至16重量%;替代地,从6重量%至18重量%;替代地,从6重量%至12重量%;替代地,从7重量%至20重量%;替代地,从7重量%至15重量%;或者替代地,从8重量%至14重量%的范围内。在又一个方面,进料混合物中具有小于或等于10 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以在从4重量%至20重量%;替代地,从5重量%至16重量%;替代地,从6重量%至18重量%;替代地,从6重量%至12重量%;替代地,从7重量%至20重量%;替代地,从7重量%至15重量%;或者替代地,从8重量%至14重量%的范围内。在再一个方面,进料混合物中具有小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以在从4重量%至20重量%;替代地,从5重量%至16重量%,替代地,从6重量%至18重量%;替代地,从6重量%至12重量%;替代地,从7重量%至20重量%;替代地,从7重量%至15重量%;或者替代地,从8重量%至14重量%的范围内。

[0051] 尽管不限于此,但进料混合物中的催化剂体系组分通常可以具有从4至8,诸如从4至7、从4至6.5、从4至6,或从4.5至6.5等的d50/d5比率。附加地或替代地,进料混合物中的催化剂体系组分通常可具有从8至20(诸如从8至18、从8至16、从8.5至18,或从8.5至16等,但不限于此)的d95/d5比率。

[0052] 通常,由于催化剂体系组分的高孔隙度,催化剂体系组分具有相对低的湿颗粒密度,因此湿颗粒密度可显著不同于催化剂体系组分的骨架密度(没有孔隙度)。如本文所公开的,湿颗粒密度是在水中的颗粒密度并且通过以下等式确定:湿颗粒密度 = $(1+PV)/(PV+1/\text{骨架密度})$,其中PV是催化剂体系组分的孔体积。催化剂体系组分的湿颗粒密度可以在一方面在从1.05至2.0g/cc的范围内,在另一个方面在从1.05至1.5g/cc或从1.2至2.0g/cc的范围内,在另一个方面在从1.2至1.8g/cc或从1.2至1.6g/cc的范围内,在又一个方面在从1.3至1.9g/cc或从1.3至1.7g/cc的范围内,并且在再一个方面在从1.3至1.5g/cc的范围内。

[0053] 催化剂体系组分可具有如本领域技术人员将认为可用于通常用于基于烯烃的聚合工艺中的催化剂体系组分的任何合适的孔体积和BET表面积特征。催化剂体系组分的孔体积(总)可在0.3至5mL/g的范围内;因此,孔体积的例示性非限制性范围包括从0.5至5mL/g、从0.3至3mL/g、0.5至2mL/g、从0.5至1.8mL/g或从0.7至1.6mL/g等。催化剂体系组分的BET表面积可在50至1000m²/g的范围内;因此,BET表面积的例示性非限制性范围包括从100至700m²/g、从100至400m²/g、从150至500m²/g或从200至450m²/g等。

[0054] 现在参考第一方法和第二方法中的第一步骤,可以以任何合适的线速度将含有流体(例如水)和催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中。尽管不限于此,但此线速度可在从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)的范围内。更通常,进入水力旋流器入口的进料混合物的线速度在从5至20ft/sec(1.5至6.1m/sec)的,诸如从5至15ft/sec(1.5至4.6m/sec)、从7至14ft/sec(2.1至4.3m/sec)或从8至12ft/sec(2.4至3.7m/sec)等的范围内。对于在第三方法和第四方法中进入第一水力旋流器的第一入口的进料混合物,对于在第三方法中进入第二水力旋流器的第二入口的第一溢流料流,以及对于在第四方法中进入第二水力旋流器的第二入口的第一底流料流,2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)的范围和落在此范围内的范围也是合适的线速度。

[0055] 在这些方法中,除了流体在整个方法中保持为液体的温度之外,在水力旋流器加工期间使用的温度没有特别限制。在某些方面,进入水力旋流器的入口的进料混合物的温度(或进入第一水力旋流器的第一入口的进料混合物的温度,或进入第二水力旋流器的第二入口的第一溢流料流的温度,或进入第二水力旋流器的第二入口的第一底流料流的温度)可以落在从10°C至80°C,诸如从15°C至60°C、从15°C至40°C或从20°C至45°C等的范围内。这些温度范围还意在涵盖方法在落在相应温度范围内的一系列不同温度下而不是在单个固定温度下进行的情况,其中至少一个温度在所叙述的范围内。

[0056] 在第一方法和第二方法的第二步骤中,从水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流,而在第三方法和第四方法的第二步骤中,从第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流。在一些方面,溢流料流(或第一溢流料流)可以含有从0.1重量%至3重量%固体或从0.3重量%至2重量%固体,而在其他方面,溢流料流(或第一溢流料流)可以含有从0.5重量%至4重量%固体或从0.5重量%至2重量%固体。同样,在一些方面,底流料流(或第一底流料流)可以含有从10重量%至30重量%固体或从10重量%至20重量%固体,而在其他方面,底流料流(或第一底流料流)可以含有从15重量%至40重量%固体或从15重量%至30重量%固体。

[0057] 除了对离开水力旋流器(或离开第一水力旋流器)的料流的固体含量的影响之外,正在离开的料流的颗粒尺寸分布已经从进入水力旋流器的进料混合物中的催化剂体系组分的颗粒尺寸分布显著地修改。例如,在一方面,溢流料流(或第一溢流料流)中具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可在从30重量%至95重量%;替代地,从30重量%至88重量%;替代地,从35重量%至95重量%;替代地,从35重量%至90重量%;替代地,从40重量%至95重量%;或者替代地,从40重量%至85重量%的范围内。在另一个方面,溢流料流(或第一溢流料流)中具有小于或等于15 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可在从30重量%至95重量%;替代地,从30重量%至88重量%;替代地,从35重量%至95重量%;替代地,从35重量%至90重量%;替代地,从40重量%至95重量%;或者替代地,从40重量%至85重量%的范围内。在又一个方面,溢流料流(或第一溢流料流)中具有小于或等于10 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可在从30重量%至95重量%;替代地,从30重量%至88重量%;替代地,从35重量%至95重量%;替代地,从35重量%至90重量%;替代地,从40重量%至95重量%;或者替代地,从40重量%至85重量%的范围内。在再一个方面,溢流料流(或第一溢流料流)中具有小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可在从30重量%至95重量%;替代地,从30重量%至88重量%;替代地,从35重量%至95重量%;替代地,从35重量%至90重量%;替代地,从40重量%至95重量%;或者替代地,从40重量%至85重量%的范围内。

[0058] 尽管不限于此,但溢流料流(或第一溢流料流)中的催化剂体系组分的特征可在于d50平均颗粒尺寸在从3至35 μm ,诸如从3至18 μm 、从3至15 μm 、从3至12 μm 、从4至30 μm 、从4至15 μm 、从5至15 μm 或从6至12 μm 等的范围内。

[0059] 现在参考底流料流,在一方面,底流料流(或第一底流料流)中具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等

于1.5重量%。在另一个方面,底流料流(或第一底流料流)中具有小于或等于15 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。在又一个方面,底流料流(或第一底流料流)中具有小于或等于10 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。在再一个方面,底流料流(或第一底流料流)中具有小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。最小量可以是大于零的任何量,诸如至少0.05重量%、至少0.1重量%或至少0.5重量%。

[0060] 底流料流(或第一底流料流)中的催化剂体系组分的特征还可进一步在于从1.5至3.6,诸如从1.5至3.3、从1.8至3.6、从2至3.5,或从2至3.3等的d50/d5比率。附加地或替代地,底流料流(或第一底流料流)中的催化剂体系组分通常可具有从3至7.5(诸如从3至7、从3.5至7.5、从3.5至7、从4至7.5,或从4至7等,但不限于此)的d95/d5比率。

[0061] 进料混合物和底流料流(或第一底流料流)中的催化剂体系组分的d50平均颗粒尺寸通常非常相似,并且可以独立地落在从20至200 μm 的范围内。进料混合物和底流料流(或第一底流料流)中催化剂体系组分的d50平均颗粒尺寸的其他合适范围可独立地包括从20至150 μm 、从20至60 μm 、从20至50 μm 、从25至140 μm 、从25至60 μm 、从25至50 μm 、从30至145 μm 、从30至45 μm 、从35至150 μm 、从35至100 μm ,或从35至50 μm 等。

[0062] 现在参考第三方法,其中在步骤(c)中将第一溢流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中,并且在步骤(d)中,从第二水力旋流器排出含有从0.05重量%至2.5重量%固体的第二溢流料流和含有从0.5重量%至15重量%固体的第二底流料流。这些步骤可以以类似于第三方法的步骤(a)和步骤(b)的方式执行。在一些方面,第二溢流料流可以含有从0.05重量%至2重量%固体或从0.05重量%至1重量%固体,而在其他方面,第二溢流料流可以含有从0.1重量%至2.5重量%固体或从0.5重量%至2.5重量%固体。同样,在一些方面,第二底流料流含有从0.5重量%至12重量%固体或从0.5重量%至10重量%固体,而在其他方面,第二底流料流可以含有从1重量%至15重量%固体或从3重量%至15重量%固体。

[0063] 现在参考第四方法,其中在步骤(c)中将第一底流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中,并且在步骤(d)中,从第二水力旋流器排出含有从0.1重量%至15重量%固体的第二溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第二底流料流。这些步骤可以以类似于第四方法的步骤(a)和步骤(b)的方式执行。在一些方面,第二溢流料流可以含有从0.1重量%至10重量%固体或从0.1重量%至5重量%固体,而在其他方面,第二溢流料流可以含有从0.5重量%至15重量%固体或从3重量%至12重量%固体。同样,在一些方面,第二底流料流可以含有从10重量%至30重量%固体或从10重量%至25重量%固体,而在其他方面,第二底流料流可以含有从15重量%至40重量%固体或从20重量%至40重量%固体。

[0064] 与本发明的方面一致,第一方法和第二方法中的底流料流可被喷雾干燥,第三方法中的第一底流料流和/或第二底流料流可被喷雾干燥,并且第四方法中的第二溢流料流可被喷雾干燥,得到经修改的催化剂组分。通常,喷雾干燥可用于通过将含有固体的湿料流

喷雾到含有热干燥气体(通常为空气)的装置中来将相应的湿料流(例如固体淤浆)转化成干燥的颗粒状或粉末形式,其中残余流体(例如,水)从颗粒状固体中蒸发。

[0065] 在喷雾干燥过程中,进料料流可以以液滴的形式喷雾到干燥室中,并与大量的热气体接触,该热气体直接接触湿固体。典型的气体入口温度在从95°C至约800°C,或从约100°C至约500°C的范围内,但不限于此。代表性的出口温度可以在从80°C至200°C的范围内。相对于进入喷雾干燥器中的固体流,气体流可以是顺流、逆流或混合流。在干燥后,分离气体料流和干燥的经修改的催化剂组分的颗粒。如果需要,可以在过滤器收集器或旋流器中去除细粒。干燥的经修改的催化剂组分可以具有自由流动的颗粒状固体的形式。

[0066] 进入喷雾干燥器的初始进料可经受雾化过程,该雾化过程可采用例如高压喷嘴、双流体喷嘴或高速离心盘。高压喷嘴通过在高压下迫使固体淤浆通过小的喷嘴孔而导致雾化,该喷嘴孔的大小可取决于淤浆中固体的期望压力和颗粒尺寸以及其他因素。在长期操作期间,可能会导致喷嘴孔磨损和堵塞;因此,定期维护可对确保正确的雾化有益。双流体喷嘴具有相对低的操作压力的优点,并且通常可以在进料料流为稠或高固体淤浆时使用,该稠或高固体淤浆在高压喷嘴系统中不能很好地工作。雾化流体可以是蒸汽或空气。

[0067] 高速离心盘通过使淤浆与快速旋转盘接触而使湿淤浆雾化。可以改变盘直径和盘速度(例如,3,000rpm及以上)以产生用于干燥的合适液滴尺寸。有益地,盘雾化比在喷嘴系统中经受更少的磨损和堵塞。盘旋转可以由任何合适的马达或技术驱动。

[0068] 不管雾化过程如何,喷雾干燥过程可被配置成维持催化剂组分的大致球形性质。在许多情况下可以维持固体材料的平均颗粒尺寸,并且通常,平均颗粒尺寸取决于雾化过程、进料料流的固体含量、进料料流粘度和进料速率以及其他因素。同样,可以基于喷雾干燥器的操作条件,诸如液滴尺寸、入口气体温度和空气湍流以及其他因素来控制干燥的经修改的催化剂组分的堆积密度。

[0069] 气体料流(例如空气)和液滴在干燥室中的混合可以例如使用气体和固体的顺流(例如卧式或立式喷雾干燥器)或气体和固体的逆流来实现。在后一种情况下,向上的气流可以将细料携带到室的顶部以便容易去除。混合流喷雾干燥器将逆流和顺流干燥相组合,具有复杂的流型(flow pattern)和高湍流以实现有效的热和质量传递。

[0070] 喷雾干燥的益处可以是催化剂组分在干燥室中与高温的接触时间短。因此,除了平均颗粒尺寸之外,喷雾干燥工艺可以被配置为产生具有与起始材料(即,在喷雾干燥之前)相当的表面积和孔体积的干燥颗粒。

[0071] 任选地,反馈控制可以被并入到这些方法中。例如,第一方法、第二方法、第三方法和第四方法可进一步包括以下步骤:a)确定进料混合物中催化剂体系组分的颗粒尺寸特征,以及b)基于颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数。可以使用过程中颗粒尺寸分析技术和/或使用离线颗粒尺寸分析技术来确定颗粒尺寸特征。所监测的颗粒尺寸特征没有特别限制,并且颗粒尺寸特征的代表性实例包括d50平均颗粒尺寸、d50/d5比率、d95/d5比率、具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量、具有小于或等于15 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量、具有小于或等于10 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量、具有小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量等,以及它们的任何组合。

[0072] 同样,可基于颗粒尺寸特征调整的水力旋流器加工参数没有特别限制,并且代表性实例包括相应进料混合物或料流的线速度、相应进料混合物或料流的温度、相应进料混

合物或料流中催化剂体系组分的量(重量%固体)等,以及它们的任何组合。

[0073] 在一些方面,可以将另一种反馈控制并入到这些方法中,并且在这些方面,该方法可进一步包括以下步骤:A)确定底流料流中(或第一底流料流中,或第二底流料流中)和/或溢流料流中(或第一溢流料流中,或第二溢流料流中)的催化剂体系组分的颗粒尺寸特征,以及B)基于颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数。如上文,单独或以任何组合监测的颗粒尺寸特征可以是 d_{50} 平均颗粒尺寸、 d_{50}/d_5 比率、 d_{95}/d_5 比率,和/或具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $10\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $5\mu\text{m}$)的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量。同样,可基于颗粒尺寸特征单独或以任何组合调整的水力旋流器加工参数可以是相应进料混合物或料流的线速度、相应进料混合物或料流的温度,和/或相应进料混合物或料流中催化剂体系组分的量(重量%固体)。

[0074] 在本文中,第一方法、第二方法、第三方法和第四方法的特征可在于分离效率,分离效率被定义为进料混合物中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或在相关方面,小于或等于 $10\mu\text{m}$)的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量减去底流料流中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或在相关方面,小于或等于 $10\mu\text{m}$)的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量,然后将该差值除以进料混合物中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或在相关方面,小于或等于 $10\mu\text{m}$)的颗粒尺寸的催化剂体系组分的量。作为实例,如果进料混合物中的81b(基于1001b)具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或在相关方面,小于或等于 $10\mu\text{m}$)的颗粒尺寸,并且底流料流中的11b具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或在相关方面,小于或等于 $10\mu\text{m}$)的颗粒尺寸,那么分离效率等于 $(8-1)/8$,其换算为88%。

[0075] 通常,第一方法、第二方法、第三方法和第四方法的分离效率可独立地落在从80%至98%,诸如从80%至95%、从80%至92%、从82%至95%、从82%至92%、从85%至98%、从85%至95%,或从85%-92%等的范围内。

[0076] 催化剂体系组分

[0077] 通常,任何合适的催化剂体系组分都可用于第一方法、第二方法、第三方法和第四方法中。在一方面,催化剂体系组分可以包含固体氧化物,该固体氧化物可以含有氧和一种或多种选自元素周期表的第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15族的元素,或者包含氧和一种或多种选自镧系或锕系元素的元素(参见:Hawley's Condensed Chemical Dictionary,第11版,John Wiley&Sons,1995;Cotton,F.A.,Wilkinson,G.,Murillo,C.A.和Bochmann,M.,Advanced Inorganic Chemistry,第6版,Wiley-Interscience,1999)。例如,固体氧化物可以包含氧和一种或多种选自Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn和Zr的元素。可用作催化剂体系组分的固体氧化物材料或化合物的例示性实例可以包括但不限于 Al_2O_3 、 B_2O_3 、BeO、 Bi_2O_3 、CdO、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、CuO、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 MoO_3 、NiO、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、SrO、 ThO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、ZnO、 ZrO_2 等,包括它们的混合氧化物以及它们的组合。

[0078] 固体氧化物可以涵盖氧化物材料,诸如二氧化硅、氧化铝或二氧化钛、它们的“混合氧化物”化合物(诸如二氧化硅-二氧化钛)以及多于一种固体氧化物材料的组合或混合物。混合氧化物(诸如二氧化硅-二氧化钛)可以是单一化学相或多种化学相,其中多于一种金属与氧组合形成固体氧化物。可以用作固体氧化物的混合氧化物的实例包括但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、铝酸锌、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、磷酸铝(aluminum

phosphate)、铝磷酸盐(aluminophosphate)、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆等或它们的组合。在一些方面,催化剂体系组分可以包含二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅等或它们的任何组合。本文中涵盖了二氧化硅包覆的氧化铝;此类氧化物材料描述于例如美国专利号7,884,163和9,023,959中。

[0079] 混合氧化物中每种氧化物的百分比可根据各自的氧化物材料而变化。作为实例,二氧化硅-氧化铝(或二氧化硅包覆的氧化铝)通常具有从5重量%至95重量%的氧化铝含量。根据一个方面,二氧化硅-氧化铝(或二氧化硅包覆的氧化铝)的氧化铝含量可为从5重量%氧化铝至50重量%的氧化铝,或者从8重量%至30重量%的氧化铝。在另一个方面,可使用高氧化铝含量的二氧化硅-氧化铝(或二氧化硅包覆的氧化铝),其中这些材料的氧化铝含量通常在从60重量%氧化铝至90重量%氧化铝,或者从65重量%氧化铝至80重量%氧化铝的范围内。

[0080] 在一个方面,固体氧化物可包括二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、铝酸锌、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、磷酸铝、铝磷酸盐、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆或它们的组合;替代地,二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、氧化铝、氧化铝硼酸盐或它们的任何组合;替代地,二氧化硅;替代地,二氧化硅-氧化铝;替代地,二氧化硅包覆的氧化铝;替代地,二氧化硅-二氧化钛;替代地,二氧化硅-氧化锆;替代地,氧化铝-二氧化钛;替代地,氧化铝-氧化锆;替代地,铝酸锌;替代地,氧化铝-氧化硼;替代地,二氧化硅-氧化硼;替代地,磷酸铝;替代地,铝磷酸盐;替代地,铝磷酸盐-二氧化硅;或替代地,二氧化钛-氧化锆。

[0081] 在另一个方面,固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钽、氧化锶(stania)、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物,或它们的任何混合物。在又一个方面,固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或其组合;替代地,二氧化硅;替代地,氧化铝;替代地,二氧化钛;替代地,氧化锆;替代地,氧化镁;替代地,氧化硼;或者替代地,氧化锌。在再一个方面,固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化钼、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、铝酸锌、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆等,或它们的任何组合。

[0082] 与本发明的某些方面一致,催化剂体系组分可包含经化学处理的固体氧化物,并且其中经化学处理的固体氧化物包括用吸电子性阴离子(本文所公开的任何吸电子性阴离子)处理的固体氧化物(本文所公开的任何固体氧化物)。被用于处理固体氧化物的吸电子的组分可为在处理(与没有用至少一种吸电子的阴离子处理的固体氧化物相比)增加固体氧化物的路易斯(Lewis)或布朗斯台德酸度(Bronsted acidity)的任何组分。根据一方面,吸电子组分可以是衍生自以下的吸电子阴离子:盐、酸或充当该阴离子的来源或前体的其他化合物(诸如挥发性有机化合物)。吸电子阴离子的实例可以包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸

根、三氟甲烷磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根、钨酸根、钼酸根等,包括它们的混合物和组合。另外,还可以采用充当这些吸电子阴离子的来源的其他离子或非离子化合物。

[0083] 在本文提供的一些方面,设想到吸电子阴离子可以是或可以包括氟离子、氯离子、溴离子、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根或硫酸根等或它们的任何组合。在其他方面,吸电子阴离子可以包括硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲烷磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根等或它们的组合。然而,在其他方面,吸电子的阴离子可包括氟离子和/或硫酸根。

[0084] 基于经化学处理的固体氧化物的重量,经化学处理的固体氧化物一般可含有从1重量%至30重量%的吸电子的阴离子。在本文提供的特定方面,基于经化学处理的固体氧化物的总重量,经化学处理的固体氧化物可以含有从1重量%至20重量%、从2重量%至20重量%、从3重量%至20重量%、从2重量%至15重量%、从1重量%至10重量%、从2重量%至10重量%或从3重量%至10重量%的吸电子阴离子。

[0085] 在一方面,经化学处理的固体氧化物可包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅包覆的氧化铝、氟化氯化二氧化硅包覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅包覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅包覆的氧化铝等,以及它们的任何混合物或组合。

[0086] 在另一个方面,在本文所述的方法中用作催化剂体系组分的经化学处理的固体氧化物可以是或可包括氟化固体氧化物和/或硫酸化固体氧化物,其非限制性实例可包括氟化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-包覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅-包覆的氧化铝等,以及它们的组合。关于经化学处理的固体氧化物的附加信息可以在例如美国专利号7,294,599、7,601,665、7,884,163、8,309,485、8,623,973和8,703,886中找到。

[0087] 在特定方面,催化剂体系组分可以包含经化学处理的固体氧化物,诸如氟化二氧化硅包覆的氧化铝或硫酸化氧化铝,其以含有流体(例如,水)和催化剂体系组分的进料混合物的从1重量%至15重量%被引入到水力旋流器的入口中;含有从10重量%至40重量%固体的底流料流从水力旋流器中被排出,并且然后被喷雾干燥从而形成经修改的经化学处理的固体氧化物。

[0088] 在另一个特定方面,催化剂体系组分可以包含固体氧化物,诸如二氧化硅包覆的氧化铝或氧化铝,其以含有流体(例如,水)和催化剂体系组分的进料混合物的从1重量%至15重量%被引入到水力旋流器的入口中;含有从10重量%至40重量%固体的底流料流从水力旋流器中被排出,并且然后被喷雾干燥从而形成经修改的固体氧化物。然后,此经修改的固体氧化物被化学处理(例如,氟化或硫酸化)从而形成经修改的经化学处理的固体氧化物。如果经化学处理的固体氧化物上的阴离子化学处理剂可溶于流体(例如,水)中(这由于水力旋流器加工而可能导致化学处理剂的量(重量%)的降低),则在水力旋流器加工之后对固体氧化物进行化学处理可能是有利的。

[0089] 在又一个特定方面,催化剂体系组分(或经修改的催化剂组分)可包含氟化二氧化硅包覆的氧化铝,其可含有从1重量%至20重量%F(或从2重量%至10重量%F)、从0.5重

量%至10重量%Zn(或从1重量%至5重量%Zn)和从0.2重量%至2重量%B(或从0.2重量%至1.5重量%B)。

[0090] 与本发明的其他方面一致,催化剂体系组分可以包含沸石。可使用任何合适的沸石,例如,大孔沸石和中孔沸石。大孔沸石通常具有从约7 Å至约12 Å范围内的平均孔径,并且大孔沸石的非限制性实例包括L-沸石、Y-沸石、丝光沸石、 ω -沸石、 β -沸石等。中孔沸石常常具有在从约5 Å至约7 Å范围内的平均孔径。可使用沸石载体的组合。

[0091] 可以使用的沸石的另外的代表性实例包括例如ZSM-5沸石、ZSM-11沸石、EU-1沸石、ZSM-23沸石、ZSM-57沸石、ALPO4-11沸石、ALPO4-41沸石、镁碱沸石骨架型沸石等或它们的任何组合。

[0092] 在本文公开的方法中,沸石可以与载体基质(或粘结剂)结合,该载体基质(或粘结剂)的非限制性实例可以包括二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硼、二氧化钛、氧化锆、各种粘土等,包括它们的混合氧化物以及它们的混合物。例如,催化剂体系组分可包含粘结剂,该粘结剂包括氧化铝、二氧化硅、它们的混合氧化物或它们的混合物。可以使用本领域已知的任何方法将沸石与粘结剂结合。虽然不限于此,但催化剂体系组分可包含沸石和从3重量%至35重量%的粘结剂;替代地,从5重量%至30重量%的粘结剂;或者替代地,从10重量%至30重量%的粘结剂。这些重量百分比基于催化剂体系组分的总重量。

[0093] 在另一个方面,催化剂体系组分(或经修改的催化剂体系组分)可以包含具有可交换阳离子和能够膨胀的层的粘土矿物。典型的粘土矿物包括但不限于可离子交换的层状铝硅酸盐诸如经柱化粘土。粘土材料涵盖处于其天然状态或已经通过润湿、离子交换或柱化用各种离子处理的材料。通常,粘土材料可包括已经与大阳离子(包括多核、带高电荷的金属络合物阳离子)离子交换的粘土。然而,粘土材料还涵盖已与简单盐进行离子交换的粘土,该盐包括但不限于具有诸如卤根、乙酸根、硫酸根、硝酸根或亚硝酸根的配体的Al(III)、Fe(II)、Fe(III)和Zn(II)的盐。

[0094] 催化剂体系组分(或经修改的催化剂体系组分)可以包含经柱化粘土,经柱化粘土用于指已经与大的、通常多核的、带高电荷的金属络合物阳离子进行离子交换的粘土材料。此类离子的实例包括但不限于可具有诸如7+的电荷的Keggin离子、各种多金属氧酸根和其他大离子。因此,术语柱化是指其中将粘土材料的可交换阳离子用大的、带高电荷的离子诸如Keggin离子置换的交换反应。这些聚合物阳离子然后被固定在粘土的夹层内,并且在煅烧时被转化为金属氧化物“柱”,从而有效地将粘土层支撑为柱状结构。因此,一旦粘土被干燥和煅烧以在粘土层之间产生支撑柱,则膨胀的晶格结构得以维持并且孔隙率得到增强。所得孔的形状和尺寸可根据所使用的柱化材料和母体粘土材料而变化。柱化和经柱化粘土的实例可见于T.J.Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M.Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S.Whittington和A.Jacobson编辑)第3章,第55-99页, Academic Press, Inc., (1972); 美国专利号4,452,910,美国专利号5,376,611和美国专利号4,060,480。

[0095] 用于柱化的合适的粘土矿物包括但不限于水铝英石(allophane)、蒙脱石(smectite)、双八面体(Al)和三八面体(Mg)以及它们的衍生物,诸如蒙脱石(膨润土)、绿脱石、锂蒙脱石或锂皂石;埃洛石;蛭石;云母;氟云母;绿泥石;混合层粘土;纤维粘土,包括但不限于海泡石、绿坡缕石和坡缕石;蛇纹石粘土;伊利石;锂皂石;皂石,以及它们的任何组

合。在一方面,经柱化粘土包括膨润土或蒙脱石;膨润土的主要成分为蒙脱石。

[0096] 本发明还涵盖催化剂体系组分,其进一步包括负载在固体氧化物、经化学处理的固体氧化物或沸石(或结合的沸石)上的铬、钒、钛、锆、钨或它们的组合,或其他合适的过渡金属。因此,催化剂体系组分可包括负载型催化剂,诸如铬催化剂(例如,负载型铬催化剂),齐格勒-纳塔催化剂(例如,负载型钛催化剂)或茂金属催化剂(例如,负载型锆或钨催化剂)。

[0097] 含有负载在固体氧化物载体上的铬的催化剂体系组分的代表性实例包括但不限于铬/二氧化硅、铬/二氧化硅-二氧化钛、铬/二氧化硅-氧化锆、铬/二氧化硅-二氧化钛-氧化镁、铬/二氧化硅-氧化铝、铬/二氧化硅包覆的氧化铝、铬/铝磷酸盐、铬/氧化铝、铬/硼酸铝等,或它们的任何组合。在一方面,例如,催化剂体系组分可包含铬/二氧化硅,而在另一个方面,催化剂体系组分可包含铬/二氧化硅-二氧化钛,并且在又一个方面,催化剂体系组分可包含铬/二氧化硅-氧化铝和/或铬/二氧化硅包覆的氧化铝。在其中催化剂体系组分包含铬/二氧化硅-二氧化钛(或铬/二氧化硅-氧化锆)的情况下,基于相应催化剂体系组分的总重量,可以存在任何合适量的钛(或锆),包括从0.1重量%至20重量%、从0.5重量%至15重量%、从1重量%至10重量%、或从1重量%至6重量%的钛(或锆)。

[0098] 含有负载在经化学处理的固体氧化物上的铬的催化剂体系组分的代表性实例包括但不限于铬/硫酸化氧化铝、铬/氟化氧化铝、铬/氟化二氧化硅-氧化铝、铬/氟化二氧化硅包覆的氧化铝等,以及它们的组合。

[0099] 虽然没有特别限制,但在此类负载型铬催化剂体系组分上存在的铬的量通常可在从0.01重量%至20重量%的范围内。在一些方面,催化剂体系组分含有从0.01重量%至10重量%、从0.05重量%至15重量%、从0.1重量%至15重量%,或从0.2重量%至10重量%铬,而在其他方面,催化剂体系组分含有从0.1重量%至5重量%、从0.5重量%至5重量%,或从0.5重量%至2.5重量%铬。这些量基于催化剂体系组分的总重量。

[0100] 催化剂体系组分可以具有任何合适的形状或形式,并且这可以取决于意欲使用催化剂体系组分的工艺的类型(例如,固定床对比流化床)。例示性非限制性的形状和形式包括粉末、圆形或球形(例如,球体)、椭圆形、珠、颗粒体(例如,规则和/或不规则)等,以及它们的任何组合。

[0101] 经修改的催化剂组分

[0102] 本发明的第一方法、第二方法、第三方法和第四方法的结果可以是经修改的催化剂组分。经修改的催化剂组分可以是以上公开的任何类型的催化剂体系组分;因此,经修改的催化剂组分可包括固体氧化物(例如,二氧化硅或二氧化硅包覆的氧化铝)、经化学处理的固体氧化物(例如,氟化二氧化硅包覆的氧化铝)、沸石(例如,结合的沸石)、负载型过渡金属催化剂(例如,负载型铬催化剂诸如铬/二氧化硅、齐格勒-纳塔催化剂、负载型茂金属催化剂)等,以及它们的任何组合。

[0103] 同样,经修改的催化剂组分可具有与催化剂体系组分(在进入水力旋流器之前)相同的湿颗粒密度(例如,在从1.05至2.0g/cc的范围内,或在该范围内的任何范围内)、相同的BET表面积(例如,在从50至1000m²/g的范围内,或在该范围内的任何范围内),和相同的孔体积(例如,在从0.3至5mL/g的范围内,或在该范围内的任何范围内)。

[0104] 然而,在第一方法、第二方法、第三方法和第四方法中的过程步骤之后,催化剂体

系组分的颗粒尺寸分布已经被修改。例如,在一方面,具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的经修改的催化剂组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。在另一个方面,具有小于或等于 $15\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的经修改催化剂组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。在又一个方面,具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的经修改催化剂组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。在再一个方面,具有小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的经修改催化剂组分的量可以小于或等于4重量%;替代地,小于或等于3重量%;替代地,小于或等于2.5重量%;替代地,小于或等于2重量%;或者替代地,小于或等于1.5重量%。最小量可以是大于零的任何量,诸如至少0.05重量%、至少0.1重量%或至少0.5重量%。

[0105] 经修改的催化剂组分的特征还可进一步在于从1.5至3.6,诸如从1.5至3.3、从1.8至3.6、从2至3.5,或从2至3.3等的 d_{50}/d_5 比率。附加地或替代地,经修改的催化剂组分通常可具有从3至7.5(诸如从3至7、从3.5至7.5、从3.5至7、从4至7.5,或从4至7等,但不限于此)的 d_{95}/d_5 比率。

[0106] 经修改催化剂组分的 d_{50} 平均颗粒尺寸可以落在从20至 $200\mu\text{m}$ 的范围内。经修改的催化剂组分的 d_{50} 平均颗粒尺寸的其他合适范围可包括从20至 $150\mu\text{m}$ 、从20至 $60\mu\text{m}$ 、从20至 $50\mu\text{m}$ 、从25至 $140\mu\text{m}$ 、从25至 $60\mu\text{m}$ 、从25至 $50\mu\text{m}$ 、从30至 $145\mu\text{m}$ 、从30至 $45\mu\text{m}$ 、从35至 $150\mu\text{m}$ 、从35至 $100\mu\text{m}$,或从35至 $50\mu\text{m}$ 等。

[0107] 用于修改催化剂体系组分的系统

[0108] 本文提供了用于修改催化剂体系组分的系统。一种这样的系统可包括(a)水力旋流器,该水力旋流器被配置为将含有流体(例如,水)和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物分离成(1)溢流料流和(2)含有从10重量%至40重量%的催化剂体系组分的底流料流,其中进料混合物中的催化剂体系组分的第一量具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$)的颗粒尺寸,并且其中底流料流中的催化剂体系组分的第二量具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$)的颗粒尺寸,并且其中第二量比第一量小至少50%,以及(b)喷雾干燥器,该喷雾干燥器被配置为干燥底流料流以形成经修改的催化剂组分。此系统的特征可以与本文上文针对第一方法所述的那些特征相同,该特征诸如催化剂体系组分的选择,流体的选择,进料混合物中的催化剂体系组分的量(重量%),喷雾干燥选项,以及进料混合物、溢流料流和底流料流中催化剂体系组分的颗粒尺寸特征等。

[0109] 通常,水力旋流器被配置为使底流料流中的催化剂体系组分(具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$)的颗粒尺寸)的第二量与进料混合物中的催化剂体系组分(具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ (或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$)的颗粒尺寸)的第一量相比减少至少50%。在一些方面,该减少为至少55%,至少60%,至少70%,至少80%或至少90%。

[0110] 任选地,用于修改催化剂体系组分的此系统可进一步包括用于确定第一量和第二量的颗粒尺寸分析仪。还任选地,此系统可进一步包括用于通过调整水力旋流器加工参数来控制底流料流中的催化剂体系组分(具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸)的第二量的控制器。尽管不限于此,但可以基于第二量调整的水力旋流器加工参数可以是

进入水力旋流器的进料混合物的线速度、进料混合物的温度,和/或进料混合物中催化剂体系组分的量(重量%固体)。

[0111] 实施例

[0112] 本发明由以下实施例进一步说明,这些实施例不应被解释为以任何方式对本发明的范围施加限制。在不脱离本发明的精神或所附权利要求书的范围的情况下,在阅读了本文的描述之后,本领域普通技术人员可以想到各种其他方面、修改及其等同物。

[0113] BET表面积可使用如ASTM D1993-91中所述的Brunauer等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938) 的BET氮吸附法确定。总孔隙体积可根据Halsey, G. D., *J. Chem. Phys.* (1948), 16, 第931页确定。颗粒尺寸分布根据ISO 13320经由过激光衍射确定。

[0114] 表I总结了实施例1-4的水力旋流器实验,其中将含有水和从4重量%至8重量%催化剂体系组分的进料混合物以从8至13ft/sec (2.4至4.0m/sec) 的线速度进料到水力旋流器的入口中。所有实验均在室温(通常在21-32°C范围内)下进行。实施例1至3的催化剂体系组分是具有430m²/g的BET表面积、1.2mL/g的孔体积和约1.45g/cc的湿颗粒密度的二氧化硅包覆的氧化铝。实施例4的进料混合物中的催化剂体系组分是氟化二氧化硅包覆的氧化铝(约4重量%F)。实施例1至4的进料混合物中催化剂体系组分的颗粒尺寸分布总结于表I中。值得注意的是,这些催化剂体系组分的约4-8重量%被认为是“细粒”并且具有小于10μm的颗粒尺寸。收率基于底流料流中催化剂体系组分的磅数(1b)/进料混合物中催化剂体系组分的1b。

[0115] 水力旋流器是顶点直径为1/8英寸(3.18mm)的KREBS® PC-1水力旋流器和0.281英寸(7.12mm)涡流探测器。对于实施例1至4,含有0.8重量%至2重量%固体的溢流料流从水力旋流器的顶部被排出,并且溢流料流含有绝大部分的非常小的颗粒:d50在7-12μm的范围内,并且所述催化剂体系组分的40-85重量%具有小于10μm的颗粒尺寸。底流料流含有20-30重量%固体并从水力旋流器的底部被排出。底流料流中的“经修改的”催化剂体系组分具有经截短的颗粒尺寸分布:仅0.1-2.2重量%的经修改催化剂组分被认为是“细粒”并且具有小于10μm的颗粒尺寸。底流料流中经修改的催化剂组分的颗粒尺寸分布与进料混合物中催化剂体系组分的原始颗粒尺寸分布相比的显著差异也可以从d50/d5和d95/d5的比率中明显看出。在进料混合物中,催化剂体系组分的d50/d5和d95/d5的比率分别为4-5.3和8-10.3,而底流料流中经修改的催化剂组分的d50/d5和d95/d5的比率分别为2-3和3.9-6。最终结果是令人惊讶地有效除去了大部分小于10μm的非常小的颗粒,形成了具有非常少的细粒且d5颗粒尺寸大幅增加的经修改的催化剂组分。

[0116] 参考表I中的实施例5,实施例5的进料料流是来自实施例2的溢流料流的样品。目的是经由第二通道通过水力旋流器(或通过串联的第二水力旋流器)从溢流料流回收另外可能损失的附加量的催化剂体系组分。实施例5的进料料流含有水和1重量%的d50为7.4μm的催化剂体系组分,并在室温(和8-13ft/sec (2.4-4.0m/sec) 的线速度)下被进料到水力旋流器的入口。实施例5的溢流料流含有0.7重量%固体,并且底流料流含有1.7重量%固体。有益地,第二水力旋流器从溢流料流中回收附加量的催化剂体系组分并提高了总收率。这有效地将实施例2的总收率从85%提高到92.5%。实施例2的细粒材料的总损失降低至约7-8重量%。

[0117] 使含有实施例1至3的经修改的催化剂组分的底流料流在750-1000°F (399-538°C)

范围和约60Hz下经受中试装置喷雾干燥。使用小的雾化器,这不幸地增加了细粒并使d50从表I中的值降低了约10 μm 。据信,更大规模的喷雾干燥设备操作不会显著影响颗粒尺寸。

[0118] 表II总结了实施例6至11的水力旋流器实验,其使用二氧化硅包覆的氧化铝并且与实施例1至3类似地进行。实施例6使用与实施例1至3中的相同的水力旋流器,进料速率在8-13ft/sec (2.4-4.0m/sec) 线速度范围内,并且进料入口压力为60psig (414kPa)。实施例7使用顶点直径为3/16英寸 (4.76mm) 的Krebs Gmax水力旋流器和9/32英寸 (7.14mm) 涡流探测器。对于实施例7,进料速率为3.5ft/sec (1.1m/sec),并且进料入口压力为35psig (241kPa)。实施例8使用顶点直径为1/2英寸 (12.7mm) 的Compatible Components Corporation不锈钢水力旋流器和5/8英寸 (15.8mm) 涡流探测器。对于实施例8,进料速率为13.7ft/sec (4.2m/sec),并且进料入口压力为60psig (414kPa)。实施例9使用顶点直径为3/8英寸 (9.53mm) 的Compatible Components Corporation不锈钢水力旋流器和5/8英寸 (15.8mm) 涡流探测器。对于实施例9,进料速率为13.2ft/sec (4.0m/sec),并且进料入口压力为60psig (414kPa)。实施例10至11使用顶点直径为7/16英寸 (11.1mm) 的Compatible Components Corporation不锈钢水力旋流器和5/8英寸 (15.8mm) 涡流探测器。对于实施例10,进料速率为10.4ft/sec (3.2m/sec),并且进料入口压力为35psig (241kPa),而对于实施例11,进料速率为13.2ft/sec (4.0m/sec),并且进料入口压力为60psig (414kPa)。

[0119] 通常,实施例6和9至11证明了使用较大的顶点和较高的压力和进料速率导致较小的粗材料损失。实施例7至8例示了其中底流料流中的“经修改的”催化剂体系组分含有超过4重量%的颗粒尺寸小于10 μm 的颗粒 (6.8-7.2重量%) 的实验。有趣的是,实施例7至8的经修改的催化剂体系组分的d50/d5比率 (4.5-4.7) 和d95/d5比率 (9.8-10) 远高于实施例6和9至11,其中经修改的催化剂体系组分的d50/d5比率和d95/d5比率分别为2.3-3.3和4.5-7。

[0120] 表III总结了实施例12至13的水力旋流器实验,其类似于实施例5使用来自第一水力旋流器的代表性溢流料流作为进料混合物,以便从溢流料流中回收另外可能损失的附加量的催化剂体系组分。实施例12使用顶点直径为3/8英寸 (9.52mm) 的Compatible Components Corporation不锈钢水力旋流器和5/8英寸 (15.8mm) 涡流探测器,并且实施例13使用顶点直径为1/4英寸 (6.35mm) 的Compatible Components Corporation不锈钢水力旋流器和5/8英寸 (15.8mm) 涡流探测器。对于实施例12,进料速率为12.9ft/sec (3.9m/sec),并且进料入口压力为60psig (414kPa),而对于实施例13,进料速率为11.5ft/sec (3.5m/sec),并且进料入口压力为45psig (310kPa)。可以将来自实施例12至13的底流料流与来自第一水力旋流器的底流料流组合以提高期望催化剂组分 (例如,具有大于10 μm 的颗粒尺寸) 的总收率。

[0121]

表 I. 实施例 1-5 的概述

实施例	收率%	描述	<10 μm (重量%)	d5 (μm)	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	d95 (μm)
1	84%	进料	4.8	10.3	17.0	43.7	72.4	85.8
		底流	1.2	16.6	22.4	43.1	68.8	80.6
		溢流	79.8	4.2	4.7	7.5	11.8	13.6
2	85%	进料	5.4	9.5	15.7	42.0	68.9	81.3
		底流	2.1	14.7	20.5	43.0	71.6	85.6
		溢流	82.9	4.2	4.7	7.3	11.3	12.9
3	87%	进料	6.2	8.8	14.2	41.3	68.4	79.9
		底流	2.2	14.2	19.8	42.5	70.5	83.8
		溢流	82.1	4.2	4.8	7.4	11.4	13.0
4	81%	进料	7.8	7.5	12.2	39.6	66.3	77.2
		底流	0.1	21.1	26.1	44.3	70.8	84.2
		溢流	41.8	4.0	4.8	11.7	24.6	29.7
5	52.3%	进料	81.1	4.3	4.8	7.4	11.6	13.5
		底流	64.5	5.0	5.7	8.8	13.9	16.2
		溢流	92.5	3.9	4.4	6.4	9.5	10.7

[0122]

表 I. 实施例 1-5 的概述(续)

实施例	描述	固体 (重量%)	跨度	d90/d10	d95/d5	d50/d5
1	进料	4.7	1.27	4.26	8.30	4.23
	底流	24.0	1.08	3.08	4.86	2.60
	溢流	0.9	-	-	-	-
2	进料	5.4	1.27	4.39	8.55	4.42
	底流	24.7	1.19	3.50	5.84	2.93
	溢流	1.0	-	-	-	-
3	进料	5.0	1.31	4.82	9.13	4.72
	底流	25.8	1.19	3.57	5.89	2.99
	溢流	0.8	-	-	-	-
4	进料	7.4	1.36	5.44	10.30	5.29
	底流	25.3	1.01	2.71	3.99	2.10
	溢流	1.8	-	-	-	-
5	进料	1.0	0.92	2.41	3.18	1.74
	底流	1.7	0.93	2.42	3.21	1.75
	溢流	0.7	-	-	-	-

[0123]

表 II. 实施例 6-11 的概述

实施例	描述	<10 μm (重量%)	d5 (μm)	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	d95 (μm)
6	进料	9.9	6.5	10.0	36.6	65.6	79.1
	底流	0.6	18.1	23.1	42.3	69.5	82.9
	溢流	59.0	4.0	4.7	8.9	16.4	19.5
7	进料	13.3	5.5	8.0	34.5	64.2	77.7
	底流	6.8	8.2	13.2	38.3	67.2	81.0
	溢流	45.7	3.8	4.5	11.2	39.5	51.6
8	进料	14.7	5.2	7.5	32.7	62.2	76.2
	底流	7.2	7.8	12.6	35.8	64.0	77.8
	溢流	61.7	3.6	4.2	8.2	25.0	34.8
9	进料	14.7	5.2	7.5	33.0	63.1	77.2
	底流	1.4	16.6	21.4	39.3	65.8	79.2
	溢流	53.7	3.7	4.4	9.4	22.6	29.7
10	进料	15.1	5.1	7.3	32.7	62.9	77.2
	底流	3.6	12.3	18.2	39.0	66.3	80.0
	溢流	55.0	3.7	4.4	9.2	23.9	32.3
11	进料	15.1	5.1	7.3	32.7	62.9	77.2
	底流	3.8	11.8	17.3	38.4	65.9	79.7
	溢流	61.5	3.7	4.3	8.4	20.8	28.5

[0124]

表 II. 实施例 6-11 的概述(续)

实施例	描述	固体 (重量%)	跨度	d90/d10	d95/d5	d50/d5
6	进料	5.5	1.52	6.25	12.10	5.60
	底流	24.8	1.09	3.01	4.58	2.34
	溢流	1.2	-	-	-	-
7	进料	4.7	1.63	7.99	14.20	6.31
	底流	15.7	1.41	5.08	9.88	4.67
	溢流	1.4	-	-	-	-
8	进料	5.0	1.67	8.33	14.62	6.28
	底流	11.9	1.43	5.07	9.94	4.58
	溢流	1.5	-	-	-	-
9	进料	5.0	1.77	8.46	14.85	6.35
	底流	23.4	1.13	3.08	4.78	2.37
	溢流	1.7	-	-	-	-
10	进料	5.0	1.70	8.62	15.11	6.40
	底流	15.6	1.23	3.65	6.52	3.18
	溢流	1.6	-	-	-	-
11	进料	5.0	1.70	8.62	15.11	6.40
	底流	16.9	1.26	3.80	6.73	3.24
	溢流	1.5	-	-	-	-

[0125]

表 III. 实施例 12-13 的概述

实施例	描述	<10 μm (重量%)	d5 (μm)	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	d95 (μm)	固体 (重量%)
12	进料	42.2	3.8	4.6	11.8	32.4	42.8	2.1
	底流	12.3	5.5	8.7	22.5	47.7	60.2	10.8
	溢流	68.3	3.6	4.2	7.8	14.9	17.9	1.4
13	进料	42.4	3.8	4.6	11.8	32.4	42.7	2.3
	底流	3.7	11.8	15.4	29.6	54.2	66.3	20.7
	溢流	57.8	3.7	4.3	8.9	17.7	21.3	1.8

[0126] 上文参考许多方面和特定实施例描述了本发明。根据以上详述,本领域技术人员将想到许多变化。所有此类明显变化都在所附权利要求书的全部预期范围内。本发明的其

他方面可包括但不限于以下方面(方面被描述为“包括”,但替代地,可“基本上由……组成”或“由……组成”):

[0127] 方面1.一种方法,其包括:(i)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到水力旋流器的入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;(ii)从所述水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流;以及(iii)喷雾干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分。

[0128] 方面2.一种方法,其包括:(I)将含有流体和从1重量%至15重量%的具有从1.05至2.0g/cc的湿颗粒密度的催化剂体系组分的进料混合物以从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)的线速度引入到水力旋流器的入口,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸,以及(II)从所述水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的底流料流。

[0129] 方面3.如方面2所限定的方法,其进一步包括喷雾干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

[0130] 方面4.一种方法,其包括:(a)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;(b)从所述第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流;(c)将所述第一溢流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中;以及(d)从所述第二水力旋流器排出含有从0.05重量%至2.5重量%固体的第二溢流料流和含有从0.5重量%至15重量%固体的第二底流料流。

[0131] 方面5.如方面4所限定的方法,其进一步包括喷雾干燥所述第一底流料流和/或所述第二底流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

[0132] 方面6.一种方法,其包括:(a)将含有流体和从1重量%至15重量%的催化剂体系组分的进料混合物引入到第一水力旋流器的第一入口中,其中所述催化剂体系组分的从4重量%至20重量%具有小于或等于20 μm 的颗粒尺寸;(b)从所述第一水力旋流器排出含有从0.1重量%至5重量%固体的第一溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第一底流料流;(c)将所述第一底流料流引入到第二水力旋流器的第二入口中;以及(d)从所述第二水力旋流器排出含有从0.1重量%至15重量%固体的第二溢流料流和含有从10重量%至40重量%固体的第二底流料流。

[0133] 方面7.如方面6所限定的方法,其进一步包括喷雾干燥所述第二溢流料流以形成经修改的催化剂组分的步骤。

[0134] 方面8.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含水。

[0135] 方面9.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含有机含氧化合物。

[0136] 方面10.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含水和有机含氧化合物的混合物,例如水和醇化合物的混合物。

[0137] 方面11.如方面9或10所限定的方法,其中所述有机含氧化合物包括醇化合物、酮化合物、醛化合物、醚化合物或它们的组合。

[0138] 方面12.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含烃化合物。

[0139] 方面13.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含烷烃化合物。

[0140] 方面14.如方面1至7中任一项所限定的方法,其中所述流体包含芳族化合物。

[0141] 方面15.如前述方面中任一项所限定的方法,其中进入所述水力旋流器的所述入口(或所述第一水力旋流器的第一入口,或所述第二水力旋流器的第二入口)的所述进料混合物(或所述料流)的温度是任何合适的温度或本文所公开的任何温度,例如从10°C至80°C、从15°C至60°C、从15°C至40°C或从20°C至45°C。

[0142] 方面16.如前述方面中任一项所限定的方法,其中进入所述水力旋流器的所述入口(或所述第一水力旋流器的第一入口,或所述第二水力旋流器的第二入口)的所述进料混合物(或所述料流)的线速度是任何合适的线速度或本文所公开的任何范围内的线速度,例如从2至20ft/sec(0.6至6.1m/sec)、从5至20ft/sec(1.5至6.1m/sec)、从5至15ft/sec(1.5至4.6m/sec)、从7至14ft/sec(2.1至4.3m/sec)或从8至12ft/sec(2.4至3.7m/sec)。

[0143] 方面17.如前述方面中任一项所限定的方法,其进一步包括以下步骤:a)确定所述进料混合物中所述催化剂体系组分的颗粒尺寸特征(例如,使用过程中或离线颗粒尺寸分析);以及b)基于所述颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数。

[0144] 方面18.如前述方面中任一项所限定的方法,其进一步包括以下步骤:A)确定所述底流料流(或所述第一底流料流,或所述第二底流料流)中和/或所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中的所述催化剂体系组分的颗粒尺寸特征;以及B)基于所述颗粒尺寸特征调整水力旋流器加工参数。

[0145] 方面19.如方面17或18所限定的方法,其中所述水力旋流器加工参数包括所述线速度、所述温度、所述进料混合物中所述催化剂体系组分的量(重量%固体)或它们的任何组合。

[0146] 方面20.如方面17至19中任一项所限定的方法,其中所述颗粒尺寸特征包括具有小于或等于20 μm 、小于或等于15 μm 、小于或等于10 μm 、或小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的量,d50平均颗粒尺寸,d50/d5比率,d95/d5比率,或它们的任何组合。

[0147] 方面21.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述方法的分离效率为任何合适的分离效率或在本文所公开的任何范围内,例如从80%至98%、从80%至95%、从80%至92%、从82%至95%、从82%至92%、从85%至98%、从85%至95%或从85%至92%的分离效率。

[0148] 方面22.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述进料混合物含有所述流体和任何合适量或在本文所公开的任何范围内,例如从2重量%至14重量%、从2重量%至12重量%、从3重量%至15重量%、从3重量%至12重量%、从4重量%至12重量%、从4重量%至10重量%,或从4重量%至8重量%的量的所述催化剂体系组分(%固体)。

[0149] 方面23.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述进料混合物中具有小于或等于20 μm 、或小于或等于15 μm 、或小于或等于10 μm 、或小于或等于5 μm 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的所述量为任何合适的量或在本文所公开的任何范围内,例如从5重量%至16重量%、从6重量%至18重量%、从6重量%至12重量%、从7重量%至20重量%、从7重量%至15重量%或从8重量%至14重量%的量。

[0150] 方面24.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中具有小于或等于20 μm 、或小于或等于15 μm 、或小于或等于10 μm

m、或小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的所述量是任何合适的量或在本文所公开的任何范围内,例如从30重量%至95重量%、从30重量%至88重量%、从35重量%至95重量%、从35重量%至90重量%、从40重量%至95重量%或从40重量%至85重量%的量。

[0151] 方面25.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述溢流料流(或所述第一溢流料流,或所述第二溢流料流)中的所述催化剂体系组分具有任何合适的 d_{50} 平均颗粒尺寸或在本文所公开的任何范围内,例如从3至 $35\mu\text{m}$ 、从3至 $18\mu\text{m}$ 、从3至 $15\mu\text{m}$ 、从3至 $12\mu\text{m}$ 、从4至 $30\mu\text{m}$ 、从4至 $15\mu\text{m}$ 、从5至 $15\mu\text{m}$,或从6至 $12\mu\text{m}$ 的 d_{50} 平均颗粒尺寸。

[0152] 方面26.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述进料混合物中的所述催化剂体系组分具有任何合适的 d_{50}/d_5 比率或在本文所公开的任何范围内,例如从4至8、从4至7、从4至6.5、从4至6,或从4.5至6.5的 d_{50}/d_5 比率。

[0153] 方面27.如前述方面中任一项所限定的方法,其中所述进料混合物中的所述催化剂体系组分具有任何合适的 d_{95}/d_5 比率或在本文所公开的任何范围内,例如从8至20、从8至18、从8至16、从8.5至18或从8.5至16的 d_{95}/d_5 比率。

[0154] 方面28.一种经修改的催化剂组分(组合物),其特征在于:i)在从1.05至 $2.0\text{g}/\text{cc}$ 范围内的湿颗粒密度;ii)在从50至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积;iii)在从20至 $200\mu\text{m}$ 范围内的 d_{50} 平均颗粒尺寸;iv)在从1.5至3.6范围内的 d_{50}/d_5 比率;以及v)在从3至7.5范围内的 d_{95}/d_5 比率;其中所述经修改的催化剂组分的小于或等于4重量%具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。

[0155] 方面29.如前述方面中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的孔体积(总)或在本文所公开的任何范围内,例如,从0.3至 $5\text{mL}/\text{g}$ 、从0.5至 $5\text{mL}/\text{g}$ 、从0.3至 $3\text{mL}/\text{g}$ 、从0.5至 $2\text{mL}/\text{g}$ 、从0.5至 $1.8\text{mL}/\text{g}$ 或从0.7至 $1.6\text{mL}/\text{g}$ 的孔体积(总)。

[0156] 方面30.如前述方面中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的BET表面积或在本文所公开的任何范围内,例如,从50至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、从100至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 、从100至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、从150至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或从200至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0157] 方面31.如前述方面中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的湿颗粒密度或在本文所公开的任何范围内,例如从1.05至 $2.0\text{g}/\text{cc}$ 、从1.05至 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 、从1.2至 $2.0\text{g}/\text{cc}$ 、从1.2至 $1.8\text{g}/\text{cc}$ 、从1.2至 $1.6\text{g}/\text{cc}$ 、从1.3至 $1.9\text{g}/\text{cc}$ 、从1.3至 $1.7\text{g}/\text{cc}$ 或从1.3至 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 的湿颗粒密度。

[0158] 方面32.如前述方面中任一项所限定的方法或组分,其中所述底流料流中具有小于或等于 $20\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $15\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $10\mu\text{m}$ 、或小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的所述催化剂体系组分的所述量(或所述经修改的催化剂组分的所述量)是任何合适的量或在本文所公开的任何范围内,例如小于或等于4重量%、小于或等于3重量%、小于或等于2.5重量%、小于或等于2重量%,或小于或等于1.5重量%的量。

[0159] 方面33.如前述方面中任一项所限定的方法或组分,其中所述进料混合物中(或所述底流料流中)的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的 d_{50} 平均颗粒尺寸或在本文所公开的任何范围内,例如从20至 $200\mu\text{m}$ 、从20至 $150\mu\text{m}$ 、从20至 $60\mu\text{m}$ 、从20至 $50\mu\text{m}$ 、从25至 $140\mu\text{m}$ 、从25至 $60\mu\text{m}$ 、从25至 $50\mu\text{m}$ 、从30至 $145\mu\text{m}$ 、从30至 $45\mu\text{m}$ 、从35至

150 μm 、从35至100 μm 或从35至50 μm 的d50平均颗粒尺寸。

[0160] 方面34. 如前述方面中任一项所限定的方法或组分, 其中所述底流料流中的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的d50/d5比率或在本文所公开的任何范围内, 例如从1.5至3.6、从1.5至3.3、从1.8至3.6、从2至3.5, 或从2至3.3的d50/d5比率。

[0161] 方面35. 如前述方面中任一项所限定的方法或组分, 其中所述底流料流中的所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)具有任何合适的d95/d5比率或在本文所公开的任何范围内, 例如从3至7.5、从3至7、从3.5至7.5、从3.5至7、从4至7.5, 或从4至7的d95/d5比率。

[0162] 方面36. 如方面1至35中任一项所限定的方法或组分, 其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含任何合适的固体氧化物或本文所公开的任何固体氧化物, 例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、铝酸锌、氧化铝-氧化硼、硼酸铝、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆或它们的任何组合。

[0163] 方面37. 如方面1至35中任一项所限定的方法或组分, 其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅包覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、氧化铝、硼酸铝或它们的任何组合。

[0164] 方面38. 如方面1至35中任一项所限定的方法或组分, 其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含经化学处理的固体氧化物, 所述经化学处理的固体氧化物包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物(例如, 如上文, 诸如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钇、铝磷酸盐、氧化锆、二氧化钛、氧化钪或氧化锡)。

[0165] 方面39. 如方面38所限定的方法或组分, 其中吸电子阴离子包括硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根、钨酸根、钼酸根或它们的任何组合。

[0166] 方面40. 如方面38或39所限定的方法或组分, 其中基于所述经化学处理的固体氧化物的总重量, 所述经化学处理的固体氧化物含有从1重量%至30重量%、从2重量%至20重量%、从2重量%至15重量%、从2重量%至10重量%, 或从3重量%至10重量%的所述吸电子阴离子。

[0167] 方面41. 如方面1至35中任一项所限定的方法或组分, 其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含经化学处理的固体氧化物, 所述经化学处理的固体氧化物包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅包覆的氧化铝、氟化氯化二氧化硅包覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅包覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅包覆的氧化铝或它们的任何组合。

[0168] 方面42. 如方面1至35中任一项所限定的方法或组分, 其中所述催化剂体系组分

(或所述经修改的催化剂组分)包含沸石。

[0169] 方面43.如方面1至35中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含中孔沸石,大孔沸石或它们的组合。

[0170] 方面44.如方面42或43所限定的方法或组分,其中所述沸石包括ZSM-5沸石、ZSM-11沸石、EU-1沸石、ZSM-23沸石、ZSM-57沸石、ALPO4-11沸石、ALPO4-41沸石、镁碱沸石骨架型(Ferrierite framework type)沸石或它们的组合。

[0171] 方面45.如方面1至35中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含L-沸石、Y-沸石、丝光沸石、 ω 沸石和/或 β 沸石。

[0172] 方面46.如方面42至45中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含所述沸石和任何合适量的粘结剂或在本文所公开的任何范围内,例如基于相应催化剂体系组分的重量从3重量%至35重量%,或从5重量%至30重量%的量的粘结剂。

[0173] 方面47.如方面1至46中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)进一步包含负载在所述固体氧化物、所述经化学处理的固体氧化物或所述沸石(或结合的沸石(bound zeolite))上的铬、钒、钛、锆、铈或它们的组合。

[0174] 方面48.如方面1至35中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含铬/二氧化硅催化剂、铬/二氧化硅-二氧化钛催化剂、铬/二氧化硅-二氧化钛-氧化镁催化剂、铬/二氧化硅-氧化铝催化剂、铬/二氧化硅包覆的氧化铝催化剂、铬/铝磷酸盐催化剂、铬/氧化铝催化剂、铬/氧化铝硼酸盐催化剂或它们的任何组合。

[0175] 方面49.如方面1至35中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)包含铬/硫酸化氧化铝催化剂、铬/氟化氧化铝催化剂、铬/氟化二氧化硅-氧化铝催化剂、铬/氟化二氧化硅包覆的氧化铝催化剂或它们的任何组合。

[0176] 方面50.如方面47至49中任一项所限定的方法或组分,其中所述催化剂体系组分(或所述经修改的催化剂组分)含有任何合适量的铬或在本文所公开的任何范围内,例如基于所述相应催化剂体系组分的重量从0.01重量%至20重量%、从0.01重量%至10重量%、从0.05重量%至15重量%、从0.1重量%至15重量%、从0.2重量%至10重量%、从0.1重量%至5重量%、从0.5重量%至5重量%或从0.5重量%至2.5重量%的量的铬。

[0177] 方面51.一种用于修改催化剂体系组分的系统,所述系统包括:(a)水力旋流器,所述水力旋流器被配置为将含有流体(例如,水)和从1重量%至15重量%的所述催化剂体系组分的进料混合物分离成(1)溢流料流和(2)含有从10重量%至40重量%的所述催化剂体系组分的底流料流,其中所述进料混合物中的所述催化剂体系组分的第一量具有小于或等于20 μm (或小于或等于15 μm 、10 μm 或5 μm)的颗粒尺寸,并且其中所述底流料流中的所述催化剂体系组分的第二量具有小于或等于20 μm (或小于或等于15 μm 、10 μm 或5 μm)的颗粒尺寸,并且其中所述第二量比所述第一量小至少50%;以及(b)喷雾干燥器,所述喷雾干燥器被配置为干燥所述底流料流以形成经修改的催化剂组分。

[0178] 方面52.如方面51所限定的系统,其进一步包括用于确定所述第一量和所述第二量的颗粒尺寸分析仪。

[0179] 方面53.如方面51或52所限定的系统,其进一步包括用于通过调整水力旋流器加

工参数来控制所述底流料流中的所述催化剂体系组分(具有小于或等于 $20\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸)的所述第二量的控制器。

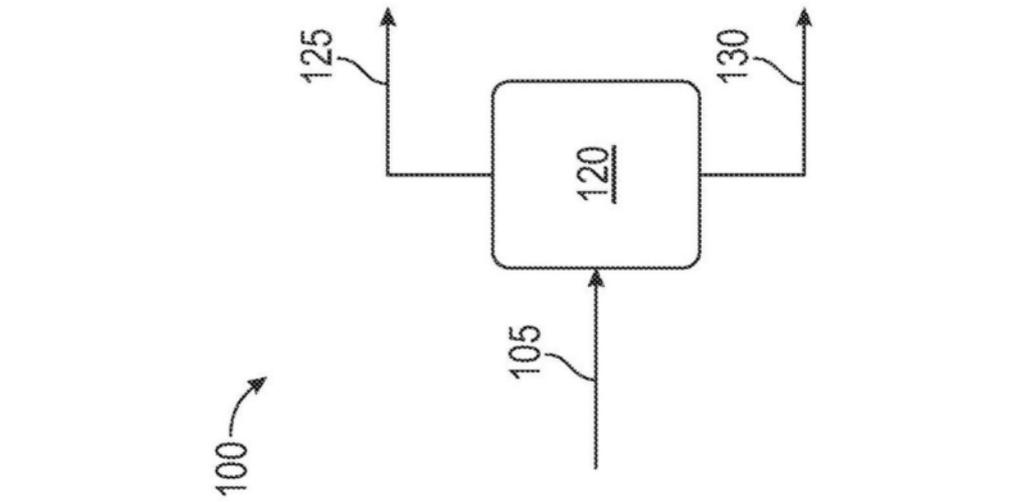


图1

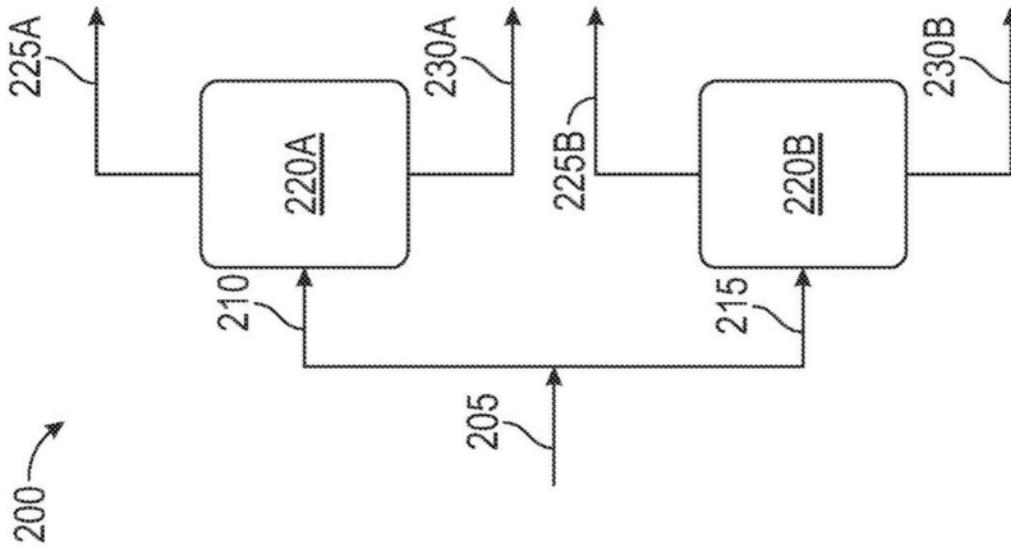


图2

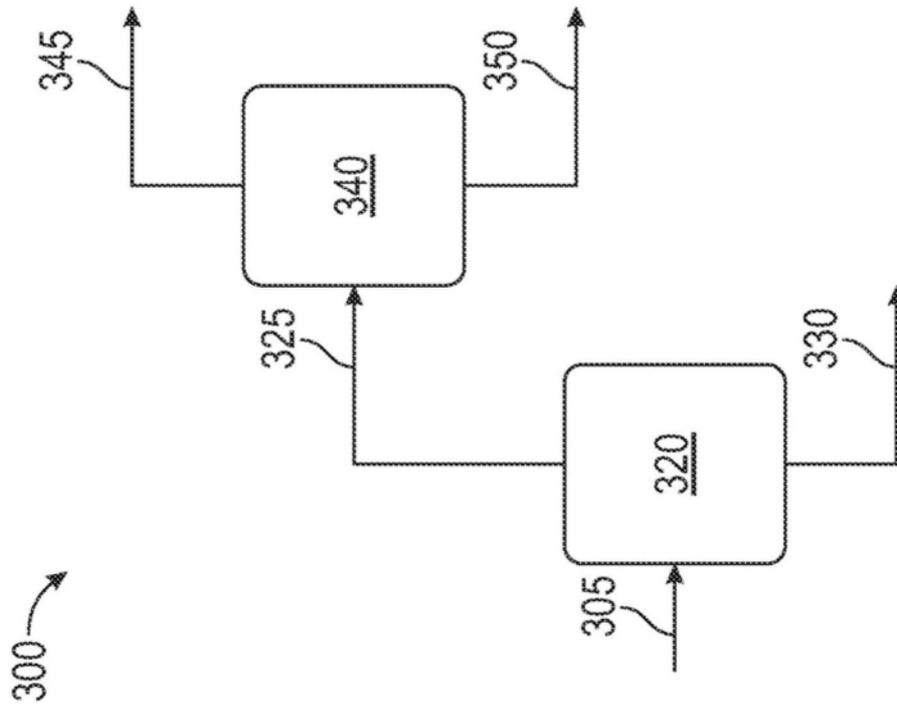


图3

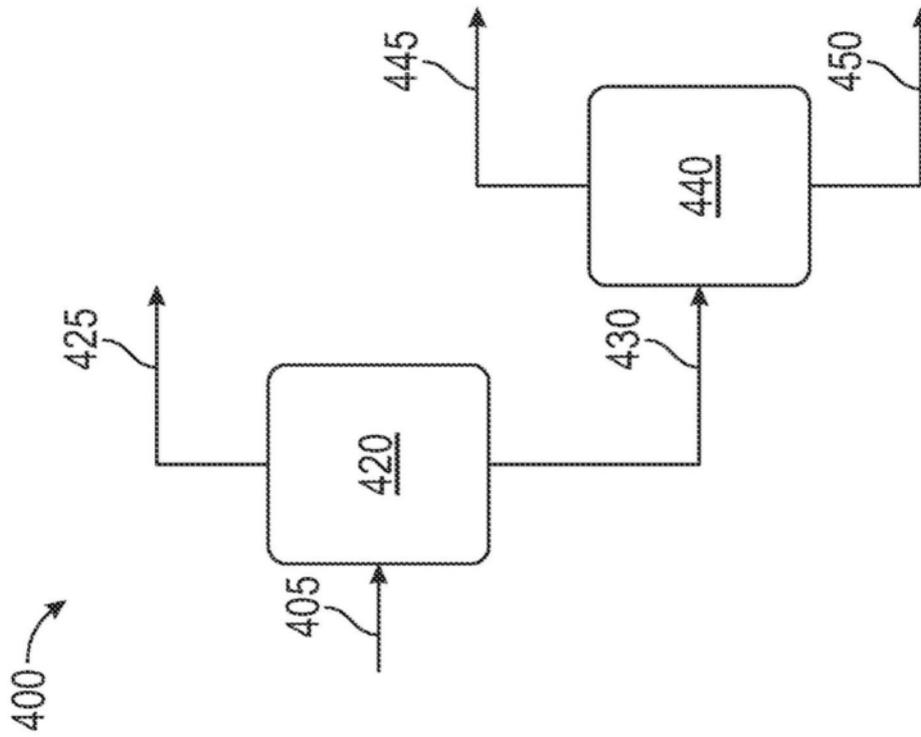


图4