



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101868434 B

(45) 授权公告日 2014.05.14

(21) 申请号 200880113431.1

C07C 11/02(2006.01)

(22) 申请日 2008.09.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10-2007-0108494 2007.10.26 KR

WO 2007005075 A1, 2007.01.11,

US 4564642 A, 1986.01.14,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.04.26

审查员 张靖

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2008/005606 2008.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/054616 EN 2009.04.30

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田

(72) 发明人 全基元 李闰祖 裴钟昱 朴朝用

(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 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C07C 11/06(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

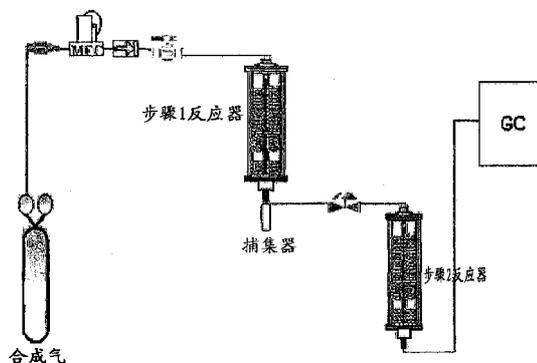
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

使用双顺序床反应器由合成气生产轻烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过顺序两步工艺由合成气生产轻烯烃的方法,包括在铁催化剂的存在下通过费-托反应由合成气制备烯烃化合物,接着在沸石催化剂存在下裂解该烯烃化合物,与常规工艺相比,该方法具有显著改善的总体上对C₂-C₄轻烯烃、尤其是对丙烯的选择性和转化率。



1. 用于由合成气生产轻烯烃的顺序两步方法,包括:

第一步,在铁催化剂的存在下于 200-400°C 和 5-25atm 以及 500-8,000GHSV 的流速的条件下进行合成气的费-托反应以生成包含重烯烃的烃化合物;以及

第二步,在沸石催化剂存在下,在 300-700°C 和 0.1-5atm 条件下裂解重烯烃化合物以生产 C₂-C₄ 轻烯烃,其中铁催化剂包含 60-95wt% 的铁;其中铁催化剂进一步包含 0.01-0.1mol 的选自铜、锰、铬、钒和锌的金属,基于 1mol 铁;其中沸石催化剂为包含 80-6,000 摩尔 SiO₂ 的 ZSM-5 沸石催化剂,基于 1mol Al₂O₃。

2. 根据权利要求 1 的制备方法,其中第一步中生成的烃化合物包含 50-90 碳 mol% 的烯烃化合物。

3. 根据权利要求 1 的制备方法,其中沸石催化剂包含 0.01-10wt% 的磷 (P)、镧 (La) 或其混合物,基于沸石。

4. 根据权利要求 1 的制备方法,其中在第二步中,基于 1 重量份的烃化合物,还加入 0.01-1 重量份的水。

5. 根据权利要求 1 的制备方法,其中生成的 C₂-C₄ 轻烯烃具有 30-65 碳 mol% 的选择性,丙烯选择性为 10-35 碳 mol%。

使用双顺序床反应器由合成气生产轻烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过顺序两步工艺由合成气生产轻烯烃的方法,包括在铁催化剂的存在下通过费-托反应由合成气制备烯烃化合物,并在沸石催化剂存在下裂解该烯烃化合物,与常规工艺相比,该方法具有显著改善的对 C₂-C₄ 轻烯烃、尤其是丙烯的选择性和转化率。

背景技术

[0002] 通常,轻烯烃通过接触裂解方法生产,其中将石脑油(一种通过石油常压蒸馏获得的汽油组分)在 750-850°C 下热裂解,从而生产石油化工的基本原料,包括乙烯、丙烯、苯等。

[0003] 特别是,乙烯和丙烯用于多种领域。具体地说,由于其高反应性,乙烯用于生产多种有用的材料,包括氯乙烯、聚乙烯、乙酸、合成涂料等。丙烯由液化石油气获得,作为原材料用于生产叠合汽油和其他石油化工产品,包括异丙醇、丙酮、环氧丙烷、丙二醇、烯丙醇、丙三醇、丙烯腈、苯酚丙酮、十二烷基苯等。另外,它还用于通过加聚反应生产聚丙烯,其用于制备合成纤维。

[0004] 因此,非常需要开发具有高产率和高选择性的轻烯烃生产方法。

[0005] 一种常用的改善轻烯烃选择性的技术是在更高的反应温度下提高热裂解反应。然而,在升高的反应温度下,催化剂显示出较差的长期稳定性和进料转化率。并且,高温运行会引起催化剂上加速产生焦炭,最终导致较低的催化活性和较低的原材料进料速率。这些因素会限制以高产率生产乙烯和丙烯。另一种改善轻烯烃选择性的方法是加入化学组分来改变催化剂的活性。一个这样的例子是通过加入磷来改变 ZSM-5 催化剂的裂解活性以将初级裂解产品转化为 C₂-C₄ 轻烯烃。

[0006] 目前,许多研究小组正积极致力于通过裂解反应生产轻烯烃的工作。

[0007] 韩国专利公开 No. 2002-7006467 公开了一种用于通过常规流体催化裂解 (FCC) 工艺生产轻烯烃的高效催化剂复合物。对烯烃具有选择性的催化剂组合物通过用含有 10wt% P₂O₅ 的化合物处理沸石催化剂而得到。

[0008] 韩国专利公开 2000-7012182 公开了一种用于选择性生产 C₂-C₄ 轻烯烃的裂解方法。首先,柴油和渣油进料在基于沸石的 FCC 工艺中转化得到包括石脑油沸程物流的低沸点产品。然后,所述产品根据沸点进行分馏,仅将石脑油沸程的物流转入第二步骤。将来自第二步反应的产品进行汽提而高选择性地得到 C₂-C₄ 轻烯烃。目前应用的接触裂解工艺的原理是在预热的进料和被加热的催化剂之间,为裂解反应提供流体接触(流体接触)。流体接触技术需要汽提工艺以除去焦炭和其他烃材料,这是由于它们会在裂解过程中粘附在催化剂粒子上,并导致催化活性和选择性降低。

[0009] 美国未审专利申请 No. 2006/0116544 A1 公开了一种用于以高选择性和高产率生产烯烃的催化剂,其中将包含含有稀土元素的 pentasil 型沸石的催化剂用于改善催化裂解中轻烯烃的选择性。

[0010] 美国专利 No. 5, 026, 936 公开了一种使用两步反应器改善丙烯选择性的方法。在第一步中,通过催化裂解由烃进料以高产率生产丙烯、乙烯和丁烷。从产物流中分离出丙烯后,将乙烯和丁烯在第二步中进行进一步处理,以通过烯烃复分解反应生产丙烯。

[0011] 美国未审专利申请 No. 2007/0083071 公开了一种在固定床或流化床反应器中运行以生产轻烯烃的基于沸石的方法。在周期性地或连续地向催化裂解反应器提供催化剂的同时,将烃进料和物流供应到反应器中以进行裂解。根据沸点将产物进行分离,回收 C₂-C₃ 链烷烃进行热裂解,以生产 C₂-C₃ 烯烃。将 C₄ 或更高级烃与原料一起循环到催化裂解步骤。

[0012] 美国专利 No. 6, 106, 697 和 6, 258, 257 公开了改善轻烯烃产率的两步方法。在第一步中,柴油或渣油(残油)在含有大孔沸石催化剂的 FCC 单元中反应生成烃混合物。在第二步中,所述烃经过反应区、汽提区和催化剂再生区以改善 C₂-C₄ 烯烃的选择性。

[0013] 在前述技术中,FCC 工艺用于轻烯烃生产,并且轻烯烃的选择性通过循环不需要的产品或处理分离轻烯烃后的产物流得到改善。然而,裂解反应对多种催化剂和工艺参数如反应温度、催化剂活性和接触时间等敏感,这需要精确控制以最优优化这些参数来选择性地生产乙烯和丙烯。

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 因为生产轻烯烃的常规方法很复杂,且包含分离过程,所以本发明的目的是开发一种通过顺序两步催化反应以改善的选择性和转化率生产轻烯烃的简化方法。

[0016] 技术方案

[0017] 本发明提供一种用于由合成气生产轻烯烃的顺序两步方法,包括第一步:在铁催化剂存在下,在 200-400°C、5-25atm、500-8000GHSV 的进料流速条件下进行合成气的费-托反应,以生成尽可能多的烯烃化合物,以及第二步:在沸石催化剂存在下,在 300-700°C, 0.1-5atm 条件下裂解烯烃化合物以生成 C₂-C₄ 轻烯烃。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明提供了一种使用顺序两步催化反应器由合成气生产轻烯烃的方法。该方法能用于多种工业领域,因为它提供了较高的转化率和对 C₂-C₄ 轻烯烃、尤其是丙烯的选择性。

附图说明

[0020] 本发明的上述和其他特点将参照附图中表示的某些实例性实施方式进行详细描述,它们在下文中仅以举例的方式给出,因此不限制本发明,其中:

[0021] 图 1 示意性地表示依据本发明的两步催化反应器。它包括用于费-托反应的步骤 1 反应器和用于烯烃裂解的步骤 2 反应器。在各个反应器下方安装了捕集器。

具体实施方式

[0022] 下文中将详细参考本发明的多种实施方式,其实例在附图中说明并在下文中描述。尽管本发明结合实例性实施方式进行描述,但可以理解的是所述描述并未意图将本发明限制于那些实例性实施方式。相反,本发明不仅涵盖了所述实例性实施方式,还包括可包

括在由附带的权利要求定义的本发明主旨和范围内的各种替代、变化、等同物和其他实施方式。

[0023] 本发明涉及一种通过顺序两步工艺由合成气生产轻烯烃的方法,包括在铁催化剂的存在下通过费-托反应由合成气制备烃化合物,以及在沸石催化剂的存在下裂解所述烃化合物,与常规工艺相比,甚至不需要额外的分离过程就具有显著改善的对 C₂-C₄ 轻烯烃、尤其是丙烯的选择性和转化率。

[0024] 在进行费-托反应以将合成气转化为烃的第一步中,将含有铜和其他过渡金属以及钾的铁催化剂用于使总烃中重烯烃的比例最大化,并防止甲烷的产生。该反应在相对高的温度下进行,从而提高合成气的转化率和烯烃的产率。可改变反应条件例如压力和流速来改善烯烃的选择性和产率。

[0025] 在第二步的烯烃裂解中,将具有优异的反应活性和对轻烯烃的高选择性的高硅沸石催化剂用作催化剂来保证高丙烯选择性和防止焦炭生成的良好催化剂稳定性,所述催化剂尤其是 ZSM-5 催化剂,其具有对丙烯良好的选择性、对焦炭生成的高耐性、低酸密度和高 Si/Al 比。

[0026] 参照图 1,详细描述该两步催化反应方法。将两个反应器顺序连接。催化剂填充在步骤 1 反应器中。在该反应器外部连接加热器以便能够控制温度。在该反应器下方装配捕集器来存储烃产物。通过管道,该捕集器与步骤 2 反应器相连。在步骤 1 反应器和步骤 2 反应器之间,安装背压调节器 (BPR) 来控制每一反应器的压力。将捕集器连接至其他区域的管线可用电热丝进行加热来防止冷凝。步骤 2 反应器结构上与步骤 1 反应器相同。来自捕集器的管线与 GC (气相色谱) 相连以确定反应进程。

[0027] 下文中详细描述根据本发明的由合成气生产轻烯烃的方法。

[0028] 在第一步中,在铁催化剂的存在下通过费-托反应由合成气生产烃化合物。

[0029] 该铁催化剂可以为相关领域中常用的催化剂,且没有特别的限制。可使用包含 60-95wt% 铁的铁的催化剂。如果铁含量低于 60wt%, 反应活性和烯烃产率可能降低。相反,如果铁超过 95wt%, 甲烷和链烷烃的生成将增加。因此,优选保持上述范围。并且,该铁催化剂可以包含基于 1mol 铁的 0.01-0.1mol 选自铜、锰、铬、钒和锌的金属作为助催化剂组分。如果助催化剂组分含量低于 0.01mol, 甲烷和链烷烃的生成会增加;相反,如果助催化剂组分含量高于 0.1mol, 反应活性和烯烃产率会降低。因此,优选保持上述范围。

[0030] 此外,氧化物如氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化钛等可用作载体,并将催化剂用含钾化合物处理以改善烯烃选择性并抑制甲烷生成。该含钾化合物可以为相关领域中常用的化合物。它可以是硝酸钾、碳酸钾等,基于 1mol 铁,使用量可以为 0.01-0.2mol。

[0031] 该铁催化剂可以在使用前通过在 350-450°C 和常压于氢气气氛中还原 1-24 小时而活化。该活化是相关领域中常用的,上述条件对于有效还原是推荐使用的。

[0032] 对于合成气,可以使用 1 : 1-3 (v/v)、优选 1 : 1.5-2.5 的一氧化碳和氢气的混合物。如果氢气的体积比例小于 1, 转化率会降低;相反,如果氢气的体积比例高于 3, 甲烷和链烷烃的生成会增加。因此,优选保持上述范围。

[0033] 该反应在 200-400 °C, 优选 250-350 °C, 和 5-25atm, 优选 10-20atm, 以及 500-8,000GHSV, 优选 1,000-6,000GHSV 的流速的条件下进行。如果反应温度低于 200°C, 转化率和烯烃产率会降低。相反,如果反应温度高于 400°C, 催化剂会很快失活。如果反应压

力低于 5atm, 转化率会降低。相反, 如果反应压力高于 25atm, 链烷烃的产生会增加。如果流速低于 500GHSV, 生产率会降低。并且, 如果流速超过 8,000GHSV, 转化率会降低。因此, 优选保持上述范围。

[0034] 这样生成的烯烃具有 50-90 碳 mol% 的选择性。对甲烷的选择性维持在不高于 30 碳 mol% 的水平, 优选不高于 20 碳 mol%。

[0035] 对于反应器, 可使用相关领域中常用的反应器。具体地说, 可使用固定床反应器、流化床反应器或浆料反应器。

[0036] 在第一步中, 合成气通过费-托反应转化为烃化合物。生成的烃化合物包括不饱和和烯烃化合物和饱和链烷烃化合物。所有生成的烃化合物转移至第二步, 在其中进行连续裂解, 不存在额外的纯化步骤。在所述烃化合物中, 只有烯烃发生反应。在这个阶段, 控制反应温度以促进烯烃的选择性裂解。链烷烃在更高的温度下发生反应, 典型地为 750-900°C。第一步中生成的烃化合物包括低沸点的烃和高沸点的烃。具有低沸点的烃化合物为气体形式, 并可被转移至第二反应器。但是, 具有高沸点的烃应当充分加热。通过控制捕集器的温度, 具有高沸点的烃也以气体形式转移至步骤 2 反应器。第二反应器中的裂解反应有利于低分子量烃的形成。为了提高 C₂-C₄ 轻烯烃的产率, 优选的是第一步中生成的所有烃都被转移至步骤 2 反应器以进行裂解。为此目的, 捕集器的温度维持在 140-200°C。

[0037] 接下来, 所述烃化合物在沸石催化剂的存在下裂解以制备 C₂-C₄ 轻烯烃。

[0038] 该沸石催化剂可为相关领域中常用的催化剂。可以使用天然的或合成的沸石, 无特别限制。但尤其是可以使用具有 MFI 结构的 ZSM-5。特别地, 可以使用对于 1mol 的 Al₂O₃ 包含 80-6,000mol、优选 120-4000mol 的 SiO₂ 的催化剂。如果 SiO₂ 含量低于 80 摩尔当量, 由于增加的酸密度和催化剂的反应性, 活跃地发生氢迁移反应。结果, 对链烷烃和芳族化合物的选择性增加而同时烯烃选择性降低。而如果 SiO₂ 含量高于 6,000 摩尔当量, 由于反应活性位点数量的减少, 烯烃裂解不会在需要的程度上发生。因此, 优选保持上述范围。

[0039] 酸特性例如酸强度、沸石密度可通过用含磷 (P) 化合物例如磷酸、磷酸铵 [(NH₄)H₂PO₄ 或 (NH₄)₂HPO₄] 等处理沸石来改变, 以改善烯烃选择性并提高沸石催化剂的水热稳定性。通过用含镧化合物例如硝酸镧、氯化镧等处理可进一步控制酸性能并改善沸石的水热稳定性。基于沸石, 该磷或镧化合物的使用量可以为 0.01-10wt%。优选地, 基于沸石, 该磷化合物的使用量可以为 0.01-2.5wt%, 该镧化合物的使用量可以为 0.01-10wt%。

[0040] 该含磷沸石可通过下述方法制备: 首先用磷化合物浸渍沸石, 接着在 100-120°C 下干燥, 然后在 400-700°C 下烘焙 5-12 小时。该含磷且含镧沸石可通过再用镧化合物浸渍含磷沸石, 接着将其在 100-120°C 下干燥, 然后在 400-700°C 下烘焙 5-12 小时来制备。

[0041] 沸石的水热稳定性是催化剂开发的重要因素。费-托反应过程中生成的水和为避免焦炭形成而在反应过程中临时加入的水是可能影响水热稳定性的水的两个主要来源。特别是, 在高温下水会将铝从沸石骨架中脱除 (脱铝), 导致酸性位点的永久损失。

[0042] 如果在第二步中使用水, 基于 1 重量份的烃化合物, 水的用量为 0.01-1 重量份。如果水的用量低于 0.01 重量份, 催化剂会由于焦炭的产生而失活。相反, 如果水的用量高于 1 重量份, 则会发生脱铝作用, 从而导致催化剂的永久失活。因此, 优选保持上述范围。

[0043] 该反应在 300-700°C, 优选 400-600°C, 在 0.1-5atm 和 1,500-30,000GHSV 的流速的条件下进行。如果反应温度低于 300°C, 烯烃原料会不发生反应, 从而导致乙烯和丙烯产

率降低。相反,如果反应温度高于 700°C,焦炭的生成会在烯烃裂解过程中加速,从而导致催化剂活性很快降低,这最终要求降低原料供给速率。此外,不需要的副产物如氢气、饱和烃和芳烃的形成增加将会抑制需要的烯烃如乙烯和丙烯的形成。当反应压力低于 0.1atm 时,转化率降低。当反应压力高于 5atm 时,焦炭生成会增加。因此,优选保持上述反应压力范围。类似地,在低于 1,500GHSV 的较低流速下,烯烃选择性降低,在高于 30,000GHSV 的较高流速下,转化率会降低。因此,优选保持上述进料流速范围。

[0044] 因而,在最优反应条件下得到的产品具有 30-65 碳 mol% 的 C2-C4 轻烯烃选择性和 10-35 碳 mol% 的丙烯选择性。

[0045] 发明模式

[0046] 下文中参考实施例详细描述本发明。然而,本发明不受实施例的限制。

[0047] 铁催化剂的制备

[0048] 制备例 1

[0049] 通过将 51.4g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.02g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 15.88g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250ml 水中制备金属水溶液,将该水溶液用碳酸钠水溶液在 70°C 下以 100ml/h 的速率滴定,同时搅拌。该碳酸钠溶液是通过将 25.58g Na_2CO_3 溶于 250ml 水而制备的。在同样的温度下搅拌 2 小时后,将溶液冷却至室温 (20°C)。将通过冷却形成的沉淀用 70°C 的水洗涤 3 次,在 110°C 下干燥 12 小时,并在 500°C 下烘焙 6 小时,得到 Fe-Cu- Al_2O_3 催化剂。

[0050] 制备例 2

[0051] 在制备基于 100 重量份铁包含 6 重量份铜和 16 重量份氧化铝的催化剂后,按照与制备例 1 相同的方法,使用硝酸钾作为钾前体制备包含 6 重量份钾的 K/Fe-Cu- Al_2O_3 催化剂。

[0052] 制备例 3

[0053] 使用硝酸钾作为钾前体,按照与制备例 1 相同的方法制备基于 100 重量份铁包含 6 重量份钾的 Fe-K 催化剂。

[0054] 制备例 4

[0055] 按照与制备例 1 相同的方法制备只含铁的催化剂。

[0056] 沸石催化剂的制备

[0057] 制备例 5

[0058] ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$, 摩尔比) 沸石催化剂

[0059] 制备例 6

[0060] 由制备例 5 的沸石催化剂制备进一步包含磷的 P/ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$, 摩尔比) 催化剂。

[0061] 制备例 7

[0062] 由制备例 5 的沸石催化剂制备进一步包含 0.25wt% 磷和 1.1wt% 镧 (La) 的 0.25wt% P/1.1wt% La/ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$, 摩尔比) 催化剂。

[0063] 制备例 8

[0064] ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$, 摩尔比) 沸石催化剂

[0065] 实施例:由合成气制备轻烯烃

[0066] 实施例 1

[0067] 将制备例 2 的铁催化剂装入步骤 1 反应器,并通过在常压和 450℃下于氢气气氛中活化 12 小时而还原。然后在 300℃和 10atm 的条件下,CO/H₂ 比为 2 的合成气以 6000GHSV 的流速流动以制备烃化合物。将生成的烃化合物转移至捕集器,且将捕集器维持在 120℃。将生成的烃化合物紧接着转移至填充有制备例 5 的沸石催化剂的步骤 2 反应器中,并通过在 500℃和常压下裂解制备轻烯烃。

[0068] 制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于下表 1 中。

[0069] 实施例 2

[0070] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将步骤 2 反应器的温度变为 400℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0071] 实施例 3

[0072] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将步骤 2 反应器的温度变为 600℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0073] 实施例 4

[0074] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中捕集器的温度变为 200℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0075] 实施例 5

[0076] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中捕集器的温度变为 180℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0077] 实施例 6

[0078] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中捕集器的温度变为 160℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0079] 实施例 7

[0080] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中捕集器的温度变为 140℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0081] 实施例 8

[0082] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用制备例 6 的沸石催化剂。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0083] 实施例 9

[0084] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用制备例 7 的沸石催化剂。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0085] 实施例 10

[0086] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用水,基于第一步的合成气,水的使用量为 H₂O/CO = 0.5(摩尔比)。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0087] 实施例 11

[0088] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第二步中的压力变为 3atm。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0089] 实施例 12

[0090] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中的流速变为 2,000GHSV。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0091] 实施例 13

[0092] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第一步中的温度变为 275℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0093] 对比例 1

[0094] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,将第二步中的温度变为 300℃。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0095] 对比例 2

[0096] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,仅使用制备烃化合物的第一步。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0097] 对比例 3

[0098] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用制备例 3 的沸石催化剂。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0099] 对比例 4

[0100] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用制备例 4 的沸石催化剂。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0101] 对比例 5

[0102] 按照与实施例 1 相同的方法制备轻烯烃,在第二步中使用制备例 8 的沸石催化剂。制备的轻烯烃的选择性和转化率汇总于表 1 中。

[0103] 表 1

[0104]

| | 转化率 (%) | 选择性 (%) | |
|--------|---------|---------------------------------------|------|
| | | 轻烯烃 (C ₂ -C ₄) | 丙烯 |
| 实施例 1 | 95.5 | 39.0 | 18.7 |
| 实施例 2 | 95.6 | 32.8 | 13.8 |
| 实施例 3 | 77.1 | 29.8 | 15.4 |
| 实施例 4 | 95.2 | 62.3 | 29.5 |
| 实施例 5 | 95.4 | 55.2 | 26.9 |
| 实施例 6 | 95.4 | 46.1 | 22.2 |
| 实施例 7 | 95.2 | 42.0 | 20.1 |
| 实施例 8 | 92.6 | 42.6 | 20.6 |
| 实施例 9 | 96.4 | 44.0 | 21.1 |
| 实施例 10 | 95.4 | 37.1 | 19.5 |
| 实施例 11 | 95.6 | 35.2 | 16.8 |
| 实施例 12 | 97.5 | 43.5 | 20.4 |
| 实施例 13 | 65.1 | 42.2 | 21.6 |
| 对比例 1 | 95.6 | 23.1 | 7.1 |
| 对比例 2 | 95.4 | 23.4 | 8.9 |
| 对比例 3 | 45.1 | 11.4 | 5.7 |
| 对比例 4 | 37.2 | 6.8 | 3.9 |
| 对比例 5 | 95.3 | 23.4 | 11.4 |

[0105] 如表 1 所示, 实施例 1-13 中轻烯烃和丙烯的选择性高于对比例。

[0106] 本发明通过参考优选的实施方式进行了详细的描述, 然而, 本领域技术人员应当理解的是, 在不偏离本发明原则和主旨的情况下, 可以对这些实施方式进行修改, 其范围定义在附带的权利要求和它们的等同方式中。

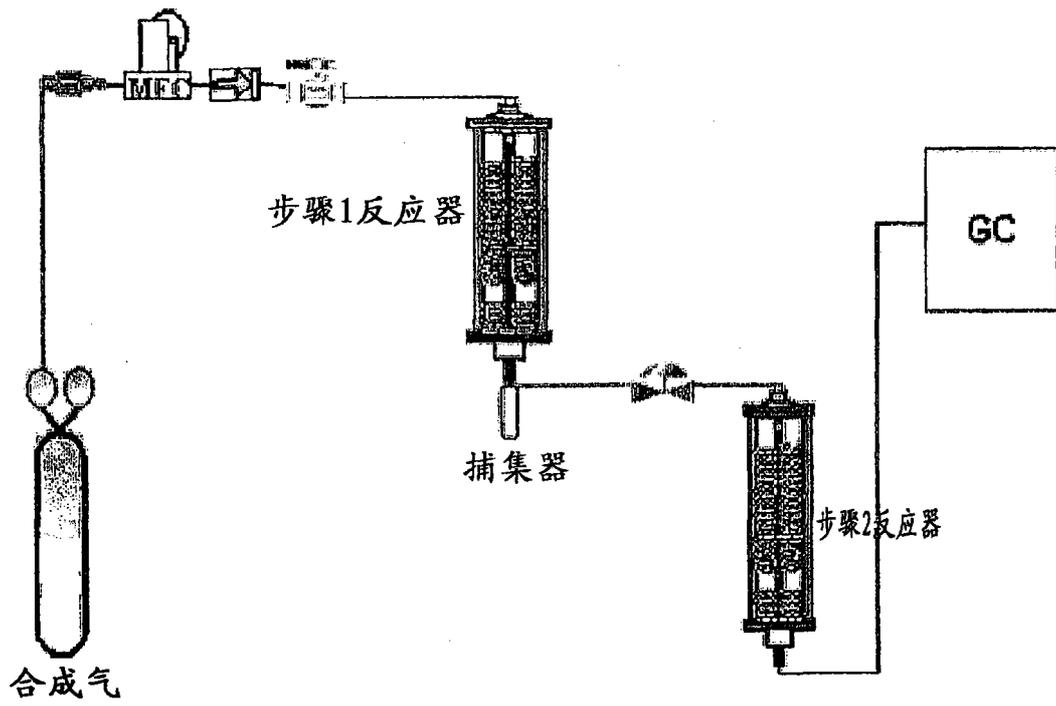


图 1