

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880015688.3

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101687724A

[22] 申请日 2008.5.2

[21] 申请号 200880015688.3

[30] 优先权

[32] 2007.5.11 [33] EP [31] 07251955.6

[86] 国际申请 PCT/EP2008/055414 2008.5.2

[87] 国际公布 WO2008/138775 英 2008.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.11

[71] 申请人 英尼奥斯欧洲有限公司

地址 英国汉普郡

[72] 发明人 N·K·波特 K·斯摩尔

J·塔巴塔贝

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 韦欣华

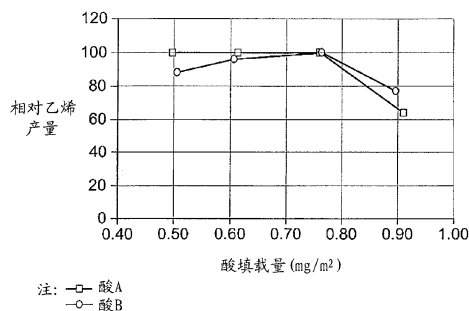
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

在负载在硅石载体上的钨硅酸上的醇脱水

[57] 摘要

本发明涉及一种脱水一种或多种醇的方法，该方法包括在一种或多种醚存在下，将一种或多种醇与负载的杂多酸催化剂进行接触，特征在于：(i) 该杂多酸是处于游离酸形式并且负载在硅石载体上的钨硅酸，(ii) 所述的负载的杂多酸催化剂的杂多酸负载量是 $0.5 - 0.9 \text{ mg/m}^2$ 催化剂载体表面积，和 (iii) 所述的方法包括使处于蒸汽相的一种或多种醇和一种或多种醚在 $200^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$ 的温度通过负载的杂多酸催化剂床。



1.一种脱水一种或多种醇的方法，该方法包括在一种或多种醚存在下，将一种或多种醇与负载的杂多酸催化剂进行接触，特征在于：

(i)该杂多酸是处于游离酸形式并且负载在硅石载体上的钨硅酸，

(ii)所述的负载的杂多酸催化剂的杂多酸负载量是 $0.5-0.9\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积，和

(iii)所述的方法包括使处于蒸汽相的一种或多种醇和一种或多种醚在 $200^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$ 的温度通过负载的杂多酸催化剂床。

2.权利要求1所要求的方法，其中所述的负载的杂多酸催化剂的杂多酸负载量是 $0.6-0.85\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积。

3.权利要求1或者权利要求2所要求的方法，其中该一种或多种醇包括乙醇和任选的丙醇。

4.前述权利要求中任何一项所要求的方法，其中步骤(iii)中的温度至少是 230°C 。

5.前述权利要求中任何一项所要求的方法，其中步骤(iii)产生了一种包含烯烃、未反应的醇和醚的产物流，并且将该未反应的醇和醚再循环到该方法中。

6.前述权利要求中任何一项所要求的方法，其中步骤(iii)是在 $5-40\text{barg}$ 的高压进行的。

7.前述权利要求中任何一项所要求的方法，其中杂多酸在载体上使用，其酸负载量是 $13-22\text{wt}\%$ 的杂多酸，基于杂多酸和载体的总重量。

8.前述权利要求中任何一项所要求的方法，其中本发明方法的供料包含小于 $60\text{wt}\%$ 的醚和至少 $30\text{wt}\%$ 的醇。

9.一种脱水一种或多种醇的方法，该方法包括在一种或多种醚存在下，将一种或多种包括乙醇和任选的丙醇的醇与负载的杂多酸催化剂进行接触，特征在于：

(i)该杂多酸是处于游离酸形式并且负载在硅石载体上的钨硅酸，

(ii)所述的负载的杂多酸催化剂的杂多酸负载量是 $0.6-0.85\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积，

(iii)所述的方法包括使处于蒸汽相的一种或多种醇和一种或多种醚在 $230^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$ 的温度范围通过负载的杂多酸催化剂床，来产生包含烯烃(脱水产物)、未反应的醇和醚的产物流，和

(iv)将步骤(iv)的产物流中未反应的醇和醚再循环到所述方法中。

在负载在硅石载体上的钨硅酸上的醇脱水

本发明涉及一种将醇脱水成相应的烯烃的方法，特别的，使用杂多酸催化剂进行该脱水。

使用广泛的多种酸催化剂来将醇催化脱水成烯烃是公知的。

例如，WO2007/003899 和 WO2007/003901 描述了用于脱水混合醇的反应性蒸馏方法。优选的催化剂是杂多酸，最优选是以基于杂多酸和载体的总重量为 30-50wt% 的负载量填充到载体上的杂多酸。对于表面积为 $315\text{m}^2/\text{g}$ 的杂多酸载体而言(典型的是 Grace 57 硅石，其是 WO2007/03899 和 WO2007/003901 中的一种优选的载体)，这个范围对应于大约 $1.4\text{-}3.2\text{mg}/\text{m}^2$ 的催化剂载体表面积的负载量。

目前已经发现，通过选择具体的催化剂负载量，在用负载的杂多酸催化剂脱水醇中可以获得明显的优势。具体的，已经令人惊讶的发现在一个相对窄的负载量范围中，获得了提高的乙烯生产率和降低的催化剂上的碳形成。

因此，在本发明的第一方面，提供了一种脱水一种或多种醇的方法，该方法包括在一种或多种醚存在下，将一种或多种醇与负载的杂多酸催化剂进行接触，特征在于：

(i) 该杂多酸是处于游离酸形式并且负载在硅石载体上的钨硅酸 (tungstosilicic acid)，

(ii) 所述的负载的杂多酸催化剂的杂多酸负载量是 $0.5\text{-}0.9\text{mg}/\text{m}^2$ 的催化剂载体表面积，和

(iii) 所述的方法包括使处于蒸汽相的一种或多种醇和一种或多种醚在 $200^\circ\text{C}\text{-}280^\circ\text{C}$ 的温度通过负载的杂多酸催化剂床。

优选，该一种或多种醇是醇的混合物，特别包含乙醇和丙醇。高级醇也可以存在，但是优选最重的醇是 C6 醇。

该一种或多种醇可以作为任何合适的包含所述醇的供料来提供。该供料还可以包含一种或多种醚，例如二乙醚、二丙醚和乙丙醚。

该供料还可以包含水，典型的水量小于 10wt%，例如 1-7wt%。

杂多酸通常具有高的分子量例如在 700-8500 的范围中，并且包括二聚络合物。

本发明中的杂多酸处于游离酸的形式(或者至少主要处于游离酸的形式, 用其来表示至少 50%所存在的杂多酸处于游离酸的形式)。

本发明方法中所用的杂多酸是处于游离酸形式并且负载在硅石载体上的钨硅酸。为了避免疑义, 这包括了它的组成类似物。

所用的杂多酸在载体上使用, 其酸负载量是 $0.5-0.9\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积。

优选该酸负载量至少是 $0.6\text{mg}/\text{m}^2$, 例如至少 $0.7\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积。

优选该酸负载量小于 $0.85\text{mg}/\text{m}^2$, 例如小于 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 催化剂载体表面积。

作为此处使用的, 催化剂载体表面积指的是根据 ASTM D 3663-03 所测量的 BET 表面积, 其测量吸附和解吸等温线上的 50 个点, 并且具有 250°C 的排气温度。

如上所述, 目前已经发现通过选择具体的催化剂负载量, 在用负载的杂多酸催化剂脱水醇中获得了明显的优势。具体的, 已经令人惊讶的发现在一个相对窄的负载量范围中, 获得了提高的乙烯生产率和降低的催化剂上的碳形成。

优选的硅石载体可以是多孔的挤出物或者粒料形式的合成硅石, 例如如 EP0704240A1 中所述。

载体适宜的是处于直径为 2-10mm, 优选 4-6mm 的粒子的形式。载体适宜的具有 $0.3-1.2\text{mL}/\text{g}$, 优选 $0.6-1.0\text{mL}/\text{g}$ 的孔体积。载体适宜的压碎强度是至少 2Kg 的力, 合适的是至少 5 Kg 的力, 优选至少 6 Kg 和更优选至少 7 Kg。所述的压碎强度基于在 CHATTILLON 测试仪上测量的每组 50 个粒子的平均值, 该仪器测量在平行板之间压碎粒子所需的最小的力。

载体适宜的具有 10-500 埃的平均孔半径(使用之前), 优选 40-180 埃的平均孔半径。

特别优选的载体的一个例子是 Grace 57 硅石。

Grace 57 硅石的容积密度是大约 $0.4\text{g}/\text{L}$, 表面积是大约 $315\text{m}^2/\text{g}$, 并因此 $0.5-0.9\text{mg}/\text{m}^2$ 的范围对应于大约 13-22wt%的杂多酸负载量, 基于杂多酸和载体的总重量。

所以, 在一种实施方案中, 用于本发明的负载的杂多酸催化剂优选

的杂多酸负载量包含 13-22wt%的杂多酸，基于杂多酸和载体的总重量，更优选包含 15-21wt%的杂多酸，基于杂多酸和载体的总重量。

为了达到最佳性能，该载体适宜的是没有外加的、可能对该系统的催化活性产生不利影响的金属或者元素。

杂多酸的合成，和如果需要，将它们浸渍到载体上，可以通过任何已知的方法来进行，例如描述在下面中的方法：EP0704240A1，EP1140703B1，WO2007/003901 和由 Huntington 纽约出版的 North, E.O.; "Organic Synthesis" 1 p.129(1978)。

如果需要，该杂多酸可以进行净化，例如通过使用合适溶剂的液/液萃取来净化，例如如 EP1140703B1 中所述。

本发明方法的反应可以在任何合适的条件下进行。

相对高的温度被用于本发明的方法中。具体的，该温度高于 200℃，小于 280℃。

在一种特别的实施方案中，该温度是至少 230℃，例如 230℃-280℃。

已经发现当本发明的催化剂在相对高的温度反应时，甚至在供料中的醚存在下，与所期望的烯烃相比，获得了相对低含量的烷烃的形成。

作为一个通用的规则，供料中的醚能够促进烷烃的形成。因此，含有乙醇而没有二乙醚存在的供料的反应产生了乙烯中相对低的乙烷的形成，反之，基本上是二乙醚和水，而没有乙醇的供料的反应仍然将产生乙烯，但是在所产生的乙烯中将导致大量的乙烷的形成。与这些结果的暗示相反，已经发现在本发明的包含一种或多种醇的供料中可以容许显著量的醚，并且与没有醚时相比，不会明显的提高烷烃的产生。

可以容许并且不会明显提高烷烃产生的醚量可以更高，但是本发明方法的供料中，通常醚与醇相对重量是小于 2: 1，特别是小于 60wt%的醚和至少 30wt%的醇。

这种对醚的容许以及减少烷烃的产生获得了明显的加工优势。首先，这产生了一种产物流，其需要较少的对处于第一位所期望的烯烃的净化，这简化了下游的加工。其次，本发明的方法通常产生一种包含期望的烯烃(脱水产物)、未反应的醇和醚的产物流，并且该未反应的醇和醚可以被再循环到该方法中，而不明显的影响产物的质量。

另外，与处于第一位的醚相比，使用相对高的温度能够提供对于烯

烃提高的选择性，使所形成的和随后需要再循环的醚的量最小。

所述反应可以在大气压或者高压进行。优选，该反应是在高压，特别是至少 5 barg，更优选至少 10 barg 的压力进行。优选该压力小于 40 barg。

该反应是在任何合适的气体时空速度进行的。优选该反应是在 1-10(mL 供料/mL 催化剂/小时)的液体时空速度(LHSV)进行的。

实施例

催化剂制备

12-钨硅酸. $x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x 是大约 24)被用作酸 A。

使用酸 A 制备催化剂，将酸 A 的样品溶解在蒸馏水中，向其中加入正磷酸，然后以期望的酸负载量所需的量加入 Grace 57 硅石(比表面积为 $310.5\text{m}^2/\text{g}$)。使每个样品浸泡 24 小时，并且在浸泡之后，排出该催化剂中多余的溶液 1 小时，然后在空气中在 105°C 干燥 16 小时。

对于 K 改变(用作对比例)而言，将酸 A 的样品溶解在蒸馏水中，向其中加入正磷酸。在另外一个容器中将 KHCO_3 溶解在水中，然后在搅拌下缓慢加入到所述的酸溶液中。(选择 KHCO_3 的量，来提供相对于每摩尔溶解在溶液中的 12-钨硅酸. $x\text{H}_2\text{O}$ 为 1 摩尔当量的钾)。在 CO_2 的形成停止之后，将上面的溶液搅拌 15 分钟。这被用作酸 B。

使用酸 B 制备催化剂，将上面的酸 B 溶液的样品以期望的酸负载量所需的量加入到 Grace 57 硅石中。使每个样品浸泡 24 小时，并且在浸泡之后，排出该催化剂中多余的溶液 1 小时，然后在空气中在 105°C 干燥 16 小时。

催化剂如下来制备：

催化剂号	酸	酸负载量(mg/m ²)
1	A	0.50
2	A	0.62
3	A	0.77
4	A	0.92
5	B	0.51
6	B	0.61
7	B	0.77
8	B	0.90
9	B	1.09

催化剂测试

大气压力测试

将催化剂在大气压下进行过筛。

将一种处于蒸汽相的在氨中包含 10% 的乙醇的供料在 210℃ 的温度通过催化剂 12 小时的时间，然后代替为在氨中包含 5% 的二乙醚(DEE) 的供料再次在 210℃ 进行 5 天的时间。然后将该供料恢复为在氨中 10% 的乙醇的供料在 210℃ 进行 12 小时，随后在 190℃ 进行最后 12 小时。整个过程中使用 1.3ml/ml/h 的液体时空速度。

高压测试

还在高压测试了几种催化剂。

高压测试所用的测试装置由 Hastelloy 固定床反应器组成，其是通过两个独立控制的加热区来电加热的。将 50ml 催化剂的加料填充到该反应器中，以使得它完全包含在加热区中。将液体通过 constametric HPLC 泵经由跟踪加热管线供给到该反应器中，作为蒸汽进入到该反应器中。将液体产物收集到捕集罐中，使气态产物通过湿球气体流量计来测量所产生的气体的体积。液体和气态样品的分析是经由用于有机成分的气液色谱法，和用于含水量的卡尔·菲歇尔(Karl Fischer)滴定法来进行的。

将处于蒸汽相的一种包含 58wt% 的乙醇、38wt% 的二乙醚(DEE) 和 4wt% 的水的供料(其代表了一种用于将醚和未反应的醇再循环的方法的供料)以 20 barg 的压力和 1-9ml/ml/h 的液体时空速度通过该反应器。在

200-260°C 的反应器入口温度进行至少 300 小时的时间的试验。

结果

大气压测试

由在氨中包含 10%乙醇的供料来生产乙烯的第一个 12 小时之后的结果表示在图 1 中, 5 天后的结果表示在图 2 中。(两个图和两个催化剂被校正到 100, 基于图 1 中的酸 A 的催化剂的最大的乙烯产量)。可以看到最佳的乙烯生产率是在本发明的酸负载量范围内观察到的, 该最佳生产率在图 2 所示的更长时间的流体上特别明显, 这表示在本发明的范围内同时提高了乙烯的生产率和降低了失活速率。

该图还表明当使用没有阳离子改性的负载的钨硅酸(酸 A)时, 催化剂的稳定性令人惊讶的提高了。具体的, 对于 0.62 和 0.77mg/m² 的 HPA 负载量, 酸 A 的催化剂没有失活到任何可测出的程度。

图 3 表示了从反应器中除去之后, 催化剂 A 的碳分析结果。在本发明的酸负载量范围内观察到降低的碳积存(lay-down), (0.5-0.9mg/m² 催化剂载体表面积之间的最小值)与图 1 和 2 相比较所示的失活速率的降低是一致的。

高压测试

图 4 中表示了三种催化剂的乙烯选择性对流体时间的结果。校正该结果来突出失活相对速率的差异。该结果与图 1-3 的大气压的这些结果是一致的。具体的, 可以看到负载量为 0.77mg/m² 的酸 A 的催化剂(催化剂 3)表现出比两种酸 B 的催化剂更低的失活作用, 无论是相同的负载量 0.77mg/m²(催化剂 7)还是更高的负载量。

本发明的催化剂还产生了一种产物, 该产物在所产生的乙烯中具有相对低的乙烷杂质。具体的, 在试验的 360 小时的整个过程中, 乙烯中的乙烷低于 500ppm。

烷烃产生对温度

图 5 表示了 6ml/ml/h 的液体时空速度所测量的催化剂 A 的乙烷产量, 并且将未反应的醇和醚在 2MPa 的高压进行再循环。供料组成是 58wt% 的乙醇、38wt% 的二乙醚(DEE)和 4wt% 的水(其代表了一种潜在的供料, 该供料用于将醚和未反应的醇再循环的方法)。

图 5 表明无论高温如何, 沿着所测试的范围, 乙烷的产量保持在 500ppm 以下, 然而, 用温度来提高乙烷的产生曾经可能是人们所预期

的。

图 5 还表明虽然供料中存在着醚，但是所生产的乙烷的量也是相当低的，然而，在供料中存在醚来提高乙烷的产量可能也曾经是人们所预期的。这将进一步在下面的实施例中进行说明。

二乙醚辅助供料的效果

如上面详述的高压测试那样进行试验，时空速度是 6ml/ml/h，压力是 2 MPa，除了下面的之外：用不同的供料在 240℃在同样的催化剂上进行三种试验，来调查供料的组成对于所产生的乙烯中的乙烷杂质的影响。

供料 1 是一种主要包含二乙醚的供料，其包含 97wt%的二乙醚和 3wt%的水。

供料 2 不具有二乙醚，而是包含 95.4wt%的乙醇和 4.6wt%的水。

供料 3 包含 58wt%的乙醇，38wt%的二乙醚(DEE)和 4wt%的水(其代表了一种潜在的供料，该供料用于使醚和未反应的醇再循环的方法)。

供料 1 导致了在乙烯中形成了 1169ppm 的乙烷，供料 2 导致了在乙烯中形成了 466ppm 的乙烷。这些结果的对比表明二乙醚的反应导致了产物乙烯中显著增加的乙烷的形成。但是，供料 3 导致了乙烯中仅仅形成了 463ppm 的乙烷，尽管该供料中存在着显著量的二乙醚。所以，与来自仅仅使用二乙醚和水(供料 1)的结果的暗示相反，这些实施例表明与没有二乙醚相比，能够容许将近 40wt%的二乙醚，而不会显著的增加乙烷的产生。

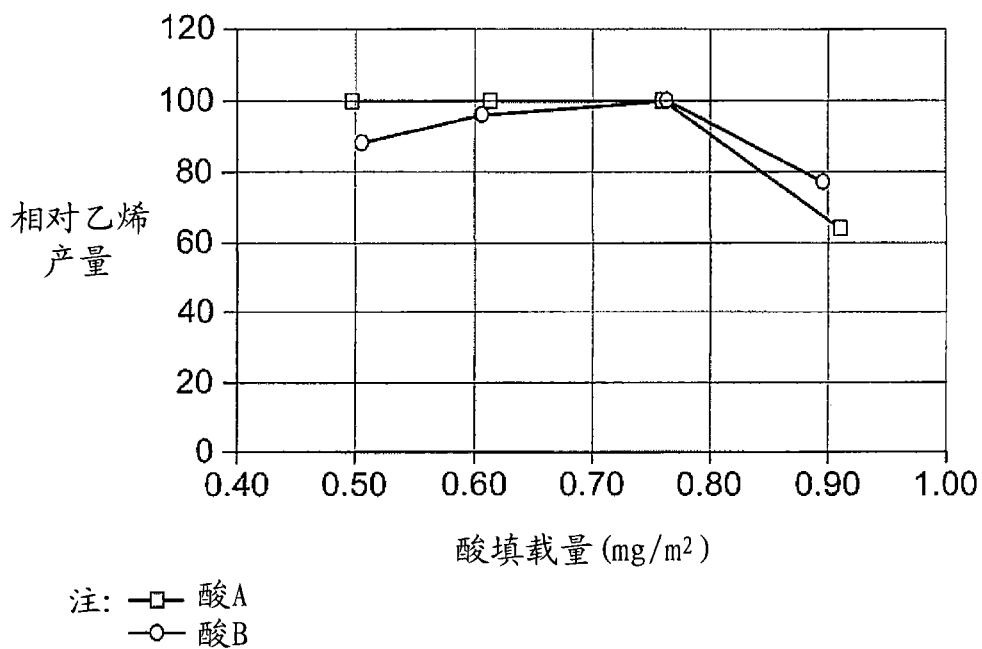


图 1

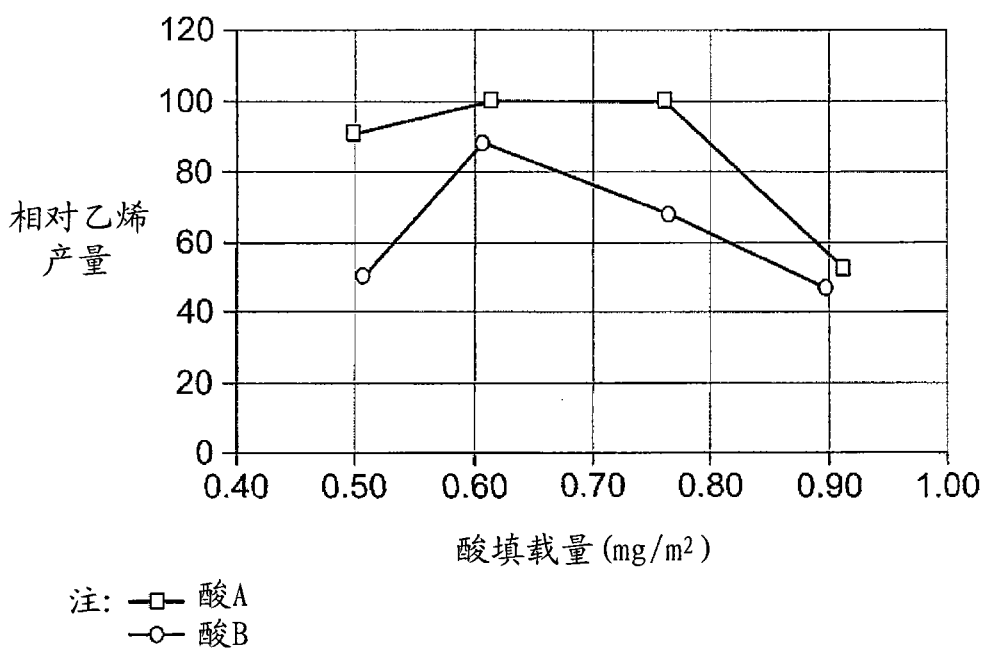


图 2

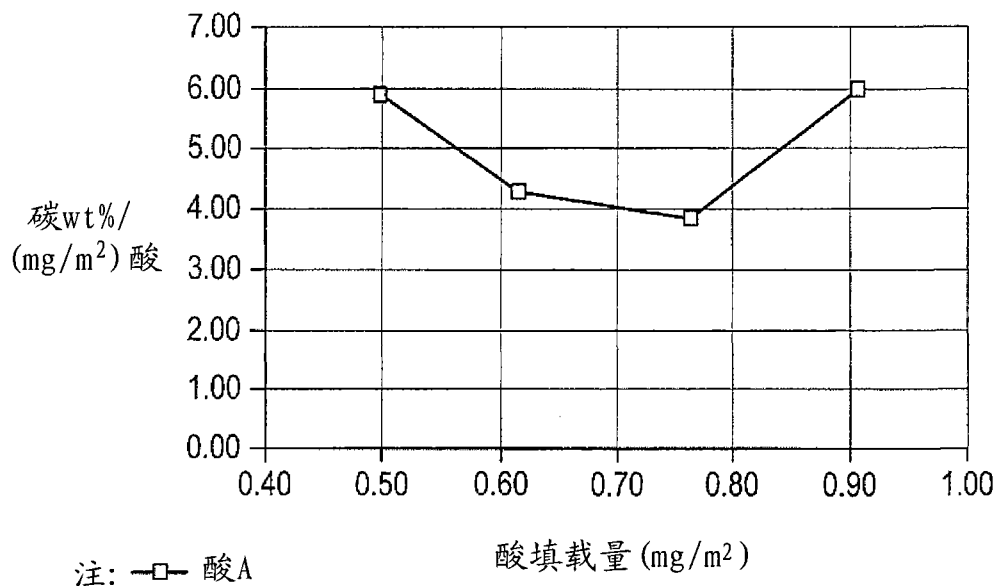
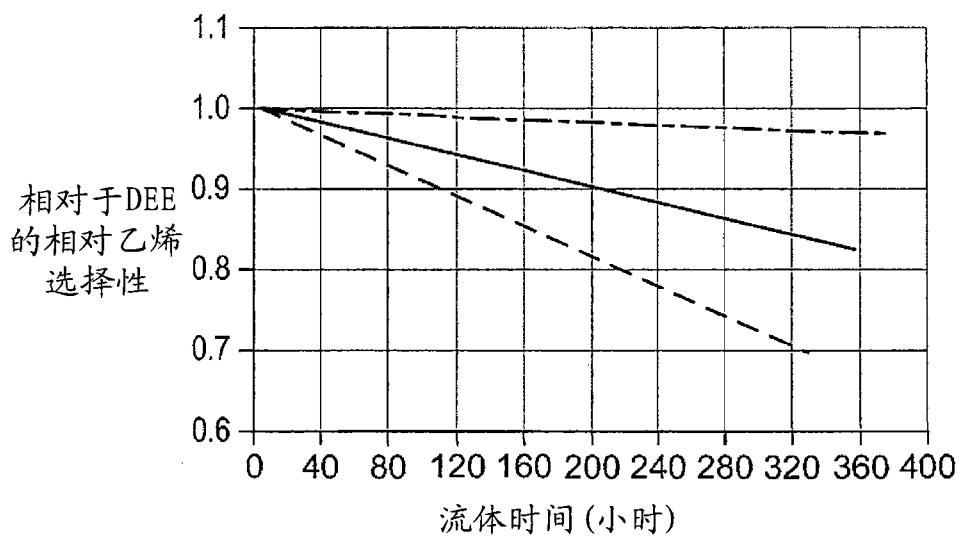
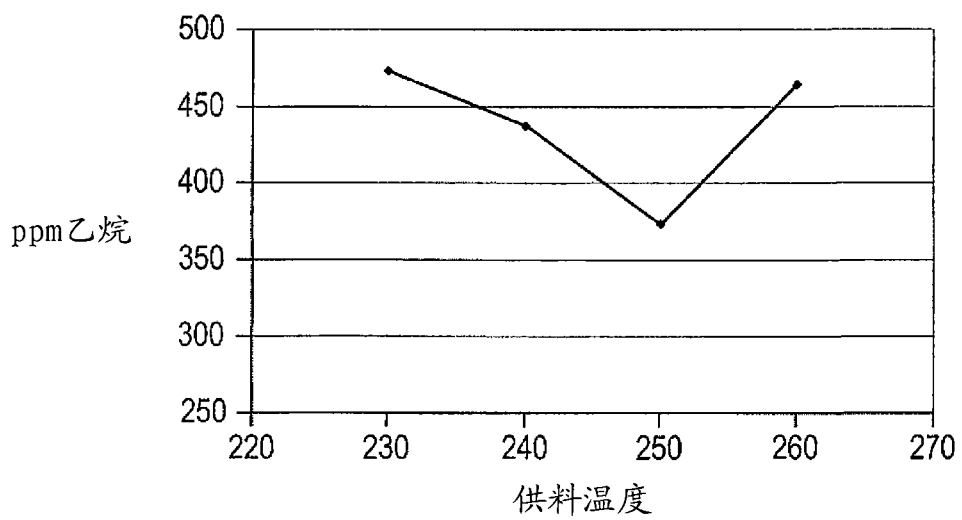


图 3



注: ——— 酸A - 0.77mg/m²
 ——— 酸B - 0.77mg/m²
 - - - 酸C - 1.07mg/m²

图 4



注: —●— 催化剂A

图 5