



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102131752 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200980132858. 0

代理人 钟晶 李昆岐

(22) 申请日 2009. 08. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C07C 6/04* (2006. 01)

2008-219626 2008. 08. 28 JP

*C07C 11/06* (2006. 01)

*C07B 61/00* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/064934 2009. 08. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02010/024319 JA 2010. 03. 04

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高井敏浩 池永裕一 小谷诚

宫添智

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

烯炔制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种烯炔的制造方法, 其为基于同种或不同种的烯炔彼此之间的复分解反应来制造烯炔的方法, 其抑制由原料烯炔中所包含的微量的含杂原子化合物等杂质导致的复分解催化剂活性的降低, 稳定且高效地制造烯炔。作为解决该课题的手段, 本发明的烯炔制造方法的特征在于, 向共存有包含选自钨、钼和铼组成的组中的至少一种金属元素的复分解催化剂与包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂的反应器内, 供给包含一种以上的超过 0 重量 ppm 且 10 重量 ppm 以下的含杂原子化合物的原料烯炔, 进行同种或不同种的烯炔彼此之间的复分解反应。

1. 一种烯烃制造方法,其特征在于,

向共存有包含选自钨、钼和铈组成的组中的至少一种金属元素的复分解催化剂与包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂的反应器内,供给包含一种以上的超过 0 重量 ppm 且 10 重量 ppm 以下的含杂原子化合物的原料烯烃,进行同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应,获得不同结构的烯烃。

2. 根据权利要求 1 所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述含杂原子化合物为含氧化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述含氧化合物为醇类、醚类或酮类。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述含氧化合物为丙醇、丁醇或丙酮。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述含杂原子化合物的浓度为 0.1~1 重量 ppm。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的烯烃制造方法,其特征在于,以空塔速度 0.01~2.0m/秒向反应器内供给所述原料烯烃的气体。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述复分解催化剂包含钨。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的烯烃制造方法,其特征在于,包括在 500℃ 以上对所述复分解催化剂和所述异构化催化剂进行再生处理的工序。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的烯烃制造方法,其特征在于,所述原料烯烃包含乙烯和正丁烯,所述复分解反应包括乙烯与 2-丁烯的复分解反应,所获得的烯烃包含丙烯。

## 烯烃制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应来制造烯烃的方法。

### 背景技术

[0002] 同种或不同种的烯烃彼此反应而得到不同结构的烯烃的复分解反应,由于例如可以使从石脑油裂解炉以某一定的比例生产的乙烯、丙烯、丁烯类相互转换,应对烯烃需要结构的变化,因此,可带来很大的利益。

[0003] 近年来,基于复分解反应来制造烯烃的方法经历了种种改良。例如在专利文献 1 中公开有基于乙烯与 2-丁烯的复分解反应来制造丙烯的方法,通过使用包含在二氧化硅载体上负载有氧化钨的  $WO_3/SiO_2$  催化剂和氧化镁催化剂的混合催化剂,从而提高转化率。另外,在专利文献 2 中公开有基于乙烯与正丁烯的复分解反应来制造丙烯的方法,通过使少量的氢与包含复分解催化剂和助催化剂的混合催化剂共存,即使在低温度区域,复分解反应也以充分的工业化反应速度进行。

[0004] 然而,复分解反应中使用的催化剂(以下也记作“复分解催化剂”)的活性虽然因反应条件、所使用的原料烯烃、催化剂的种类等而程度有所不同,但是均存在随着时间经过而降低的问题。特别是由于原料烯烃中的杂质导致的催化剂中毒等,使得催化活性迅速降低。例如,已知如非专利文献 1 中所记载的那样,由于原料烯烃中包含的少量的水、醇、酮、醚这样的含氧化合物、硫醇、噻吩这样的含硫化合物等杂质导致的催化剂中毒,或者在反应中副产生的重质副产物 (heavy by-product) 堆积于催化剂上的焦化 (coking) 等,催化活性随着时间经过而降低。

[0005] 针对这些问题,可尝试通过如下方法来维持催化活性:预先通过蒸馏、加氢、萃取或者吸附这样的各种操作将原料烯烃中的杂质充分去除;或者定期地实施催化剂的再生处理,即在高温下使包含氧气的气体在反应器内部流通,将附着于催化剂上的毒性物质或重质产物燃烧去除。

[0006] 复分解催化剂尤其对于由杂质导致的中毒极其脆弱,存在极微量的杂质就会使其活性迅速失去。因此,需要彻底实施原料烯烃的提纯,去除原料烯烃中的杂质。通常,基于吸附的提纯方法对于去除微量的杂质是有效的。该提纯方法具体如下:使未提纯的原料烯烃在填充有被称作吸附剂的吸附性能高的无机材料的吸附提纯塔内通过来进行提纯。在专利文献 3 中记载了:通过将氧化镁用于原料烯烃中包含的组成不明的极微量的杂质的去除,复分解催化剂活性显著提高。

[0007] 由于吸附剂的性能与催化剂同样地也随着时间经过而降低,因此通过定期地在高温下使包含氧气的气体流通从而将吸附物质燃烧去除,或者通过使氮气等惰性气体流通从而使吸附物质从催化剂脱附的再生处理,从而实现性能的维持。

[0008] 然而,存在有如下的问题:由于再生处理不充分、或吸附剂随时间经过而劣化,导致极其微量的杂质未被吸附去除而被送入复分解反应器,结果这些杂质使催化剂中毒从而导致复分解催化剂活性显著降低。对此,虽然可以通过增加吸附剂的更换频率、或增设吸附

提纯塔等来应对,但是均会导致成本的大幅度增加。

[0009] 作为其它的对应策略,可考虑到以下方法:通过加快包括复分解反应工序和催化剂再生处理工序的运行周期,并且提高再生处理温度来缩短再生处理所需要的时间,从而频繁地重复进行短期但催化活性高的运行。然而,尤其是氧化镁等异构化催化剂,如果在高温下进行再生处理,那么表面积大幅地减少。催化剂的表面积是决定催化性能的因素之一,越大则催化性能越优异。因此,如果因高温下的再生处理而导致催化剂的表面积减少,结果会引起更进一步的催化活性的降低。因此,需要上述那样的在高温下再生处理的方法是不现实的。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:美国专利第 4,575,575 号说明书

[0013] 专利文献 2:国际公开第 2006/093058 号小册子

[0014] 专利文献 3:美国专利第 3,658,929 号说明书

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献 1:Applied Industrial Catalysis(应用工业催化)卷 3, p. 220

## 发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明的目的在于提供一种烯烃制造方法,其为基于同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应来制造烯烃的方法,其抑制由原料烯烃中所包含的微量的含杂原子化合物等杂质导致的复分解催化剂活性的降低,稳定且高效地制造烯烃。

[0019] 解决课题的技术方案

[0020] 我们进行了深入研究,结果发现:在同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应中,通过使复分解催化剂与包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂共存,从而抑制由原料烯烃中包含的微量的含杂原子化合物等杂质引起的复分解催化剂活性的降低,其结果,能够长期稳定且高效地制造烯烃。通过将原料烯烃的气体的空塔速度设定为 0.01 ~ 2.0m/ 秒的范围内,该效果会更加显著。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明的烯烃制造方法,即使在原料烯烃中存在着微量的含杂原子化合物等杂质,也可长期稳定地维持复分解催化剂的活性,因此不需要用于原料烯烃提纯的吸附提纯塔等特别的设备,可在安全上、工艺上及经济上极具优势地制造烯烃。进一步,由于包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂具有高的热稳定性,因此可提高催化剂再生处理温度。其结果,便可缩短催化剂再生处理时间,进而可加快复分解反应工序与催化剂再生处理工序的周期,可高效地制造烯烃。

## 具体实施方式

[0023] 本发明的烯烃制造方法的特征在于,向共存有复分解催化剂与包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂的反应器内供给包含一种以上的超过 0 重量 ppm 且 10 重量 ppm 以下的含杂原子化合物的原料烯烃,进行同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应,制

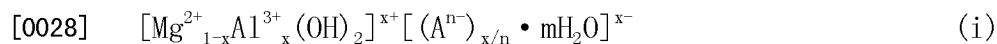
造不同结构的烯烃。

[0024] 通常,在用于烯烃制造方法的原料烯烃中,作为杂质,含有一种以上的上述范围内那样的微量的含杂原子化合物。一般而言,如果这样的杂质存在于原料烯烃中,就会引起复分解催化剂活性的降低,难以长期稳定的制造烯烃。因此,既有的烯烃制造方法中,为了抑制复分解催化剂活性的降低,长期稳定地制造烯烃,在同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应中需要去除原料烯烃中的杂质的工序,需要吸附提纯塔等特别设备。

[0025] 而本发明的烯烃制造方法在同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应中,通过使复分解催化剂与包含水滑石烧成体或氧化钼的异构化催化剂共存,从而即使在原料烯烃中含有微量的含杂原子化合物等杂质,也可抑制复分解催化剂的劣化,可长期稳定维持复分解反应活性。结果,通过同种或不同种的烯烃彼此之间的复分解反应可稳定而高效地制造不同结构的烯烃。

[0026] 本发明所使用的复分解催化剂是指,含有至少一种以上的选自钨、钼和铼组成的组中的金属元素的复分解催化剂。其中特别优选包含钨的复分解催化剂。钨、钼、铼的结构没有限制,例如可使用氧化物、硫化物或氢氧化物等。其中,优选  $WO_3$ 、 $MoO_3$  或  $Re_2O_7$  等氧化物,进一步优选  $WO_3$ 。另外,也可将这些氧化物、硫化物或氢氧化物等负载于被称作载体的无机化合物来使用。关于载体的种类也没有限制,可使用例如二氧化硅、氧化铝或氧化钛等。其中优选使用二氧化硅。负载方法可使用本领域技术人员之间属于公知的方法,没有特别限制。就相对于载体的金属元素的负载量而言,例如,在氧化物的情况下,换算成氧化物,只要为 0.01 重量%~50 重量%的范围即可,进一步优选为 0.1 重量%~20 重量%的范围。

[0027] 在本发明中,水滑石烧成体是指,通过在 300℃ 以上将由如下所示的式 (i) 表示的、作为镁与铝的层状双氢氧化物的水滑石烧成从而获得的  $MgO \cdot Al_2O_3$  固溶体。



[0029] 在式 (i) 中, A 为各种阴离子, n 为阴离子 A 的价数, x 通常为 0.20 ~ 0.33 的范围。m 因脱水的程度而大大不同,但是通常表示 0 ~ 4 左右的整数。

[0030] 作为阴离子 A,可以列举出例如碳酸离子、硫酸离子、氢氧化物离子、氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子等。

[0031] 作为水滑石烧成体的确认手段,可以举出例如粉末 X 射线衍射法 (XRD)。水滑石烧成体在与氧化镁相同的衍射角度显示宽的峰。另一方面,如果对水滑石烧成体浸渍于水中一夜之后、以 100℃ 左右干燥后的物质进行 XRD 测定,那么显示归属于水滑石的衍射峰。

[0032] 本发明所使用的异构化催化剂为包含所述水滑石烧成体或氧化钼的异构化催化剂。作为所述异构化催化剂,可直接使用水滑石烧成体或氧化钼,也可使用将水滑石烧成体或氧化钼负载于被称作载体的无机化合物上的物质。为了获得水滑石烧成体或氧化钼,可使用本领域技术人员之间属于公知的方法。例如可使用:在通过沉淀法或共沉淀法生成了氢氧化钼或水滑石之后在高温下分解的方法,在高温下将市售的乙酸钼、硝酸钼、碳酸钼等分解的方法。负载方法也可使用本领域技术人员之间属于公知的方法。任一种方法均不限制本发明。关于载体的种类也没有限制,可使用例如二氧化硅、氧化铝或氧化钛等。

[0033] 复分解催化剂及异构化催化剂(以下将两催化剂合并简记作“催化剂”),其形状没有限制,另外其大小亦只要根据反应器的大小来选定即可。另外,催化剂的成型方法,也可使用本领域技术人员之间属于公知的方法,没有特别限制。

[0034] 可将复分解催化剂及异构化催化剂物理混合,也可制成在 1 个载体上负载有复分解催化剂及异构化催化剂的结构。复分解催化剂与异构化催化剂在全部催化剂中所占的构成比率没有特别限制,但如果异构化催化剂的重量相对于全部催化剂重量为 50% 以上,那么存在复分解反应高效进行的倾向。

[0035] 复分解反应的温度通常为 25 ~ 500°C 的范围,优选为 100 ~ 400°C 的范围,进一步优选为 200 ~ 350°C 的范围。如果复分解反应的温度为所述范围内,那么由于原料烯烃中包含的含杂原子化合物等杂质吸附于催化剂上的吸附量减少,因此存在抑制催化剂的劣化、复分解反应活性长期持续的倾向。特别是如果反应温度高,那么该倾向便更显著。复分解反应的压力通常为 0.1 ~ 20MPaG 的范围,优选为 0.1 ~ 10MPaG 的范围。

[0036] 另外,所使用的催化剂的量没有特别限制,但是例如在使用固定床流通装置进行复分解反应的情况下,如果由每单位时间的原料烯烃总供给量(重量)除以复分解催化剂的重的量的值表示,即由 WHSV 表示,那么优选为 1 ~ 500h<sup>-1</sup> 的范围,进一步优选为 1 ~ 250h<sup>-1</sup> 的范围。

[0037] 复分解反应的反应形式虽然没有限制,但是特别优选气相流通式反应。作为催化剂的填充方式,可采用固定床、流化床、悬浮床等各种方式,通过任一种的方式来实施。

[0038] 作为复分解反应的预处理,优选通过在氮气那样的惰性气体流通下在高温下将催化剂烧成而将附着于催化剂的水、二氧化碳、有机物等脱附去除之后,使用一氧化碳、氢气这样的还原性气体来进行还原处理,从而将催化剂活化。这些预处理方法可使用本领域技术人员之间属于公知的方法,没有特别限制。

[0039] 本发明的烯烃制造方法可在上述的复分解反应之后包括如下工序:在 500°C 以上对所述复分解催化剂和所述异构化催化剂进行再生处理。催化剂再生处理温度优选为 500 ~ 700°C,进一步优选为 500 ~ 600°C。如果催化剂再生处理温度为所述范围内,那么可缩短催化剂再生时间,结果,可高效地制造烯烃。

[0040] 作为上述催化剂再生处理的方法,可以举出例如如下方法:为了在短时间内将在反应中附着于催化剂的毒性物质或重质副产物燃烧去除,在 500°C 以上的温度使包含氧气的流通。催化剂再生处理的方法可使用本领域技术人员之间属于公知的方法,任一种方法均不限制本发明。

[0041] 作为本发明所使用的原料烯烃的种类,没有特别限制,但是优选低级烯烃。作为这样的烯烃的实例,可以列举出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-戊烯、2-己烯、4-甲基-2-戊烯、3-甲基-1-丁烯等。在本发明中它们可单独或者组合使用。例如,可由将乙烯和 2-丁烯组合的原料烯烃制造丙烯,可由将乙烯和 2-戊烯组合的原料烯烃获得丙烯和 1-丁烯,可由将乙烯和 2-己烯组合的原料烯烃获得丙烯和 1-戊烯,可由将乙烯和 2-甲基-2-丁烯组合的原料烯烃获得丙烯和异丁烯,可由将乙烯和 4-甲基-2-戊烯组合的原料烯烃获得丙烯和 3-甲基-1-丁烯。由于该复分解反应为可逆反应,因此在上述例示列举的反应中,通过选定反应条件,可由上述的生成烯烃制造原料烯烃。

[0042] 这样,由于在复分解反应中使用烯烃作为反应原料,因此从生产效率的观点考虑,优选在原料烯烃中不含有作为饱和烃化合物的甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷等,但是由于存在烷类也不会阻碍复分解反应,因此在原料烯烃中含有这些烷类也没有关系。

[0043] 将二种以上的烯烃作为原料而通过复分解反应来制造新的烯烃的情况下,原料中所含有的烯烃的量(摩尔比)并无特别限制,但是在二种以上的烯烃之中含有乙烯的情况下,优选原料烯烃中所含有的乙烯的含有率比其它的烯烃过剩。例如,在由乙烯和 2-丁烯获得丙烯的反应的情况下,乙烯相对于正丁烯(1-丁烯和 2-丁烯的合计)的摩尔比(乙烯/正丁烯)通常设定为 1~50 的范围内,优选设定为 1~5 左右的范围内。该比如果过小,则丁烯彼此之间的反应优先,另外该比如果过大,那么为了回收未反应乙烯,需要过多的设备和能量。

[0044] 本发明的烯烃制造方法特别优选:所述原料烯烃包含乙烯和正丁烯,所述复分解反应包括乙烯与 2-丁烯的复分解反应,所获得的烯烃包含丙烯。本发明的烯烃制造方法中,如果在所述原料烯烃中含有乙烯和正丁烯,那么可通过乙烯与 2-丁烯的复分解反应来高效地获得丙烯。

[0045] 作为正丁烯,可以是对于通过与乙烯的复分解反应来生成丙烯而言必需的 2-丁烯,也可以是在上述异构化催化剂作用下在反应器内异构化为 2-丁烯的 1-丁烯。另外,也可使用包含正丁烯的 C4 混合物来替代正丁烯。在本发明中,C4 混合物是指混合有 2 种以上的 C4 烯烃、C4 链烷烃等 C4 化合物的混合物,其含有正丁烯作为必需成分。作为 C4 混合物的一个实例,可以列举出 C4 烯烃和 C4 链烷烃混合存在的 C4 抽余油等。作为所述 C4 烯烃,在正丁烯(1-丁烯,2-丁烯)以外,可以举出异丁烯。作为所述 C4 链烷烃,可以列举出正丁烷、异丁烷。

[0046] 相对于 C4 混合物总重量的正丁烯(1-丁烯和 2-丁烯的合计)重量优选为 10%以上,进一步优选为 20%以上。正丁烷、异丁烷这样的 C4 链烷烃虽然由于不参与复分解反应而可以任意的比例含有,但是相对于 C4 混合物总重量的丁烷(正丁烷与异丁烷的合计)重量优选为 90%以下,进一步优选为 80%以下。异丁烯虽然通过与共存的 1-丁烯、2-丁烯的复分解反应生成副产物,但是只要不是极端高的浓度,也可包含于 C4 混合物中。相对于 C4 混合物总重量的异丁烯重量优选为 30%以下,进一步优选为 20%以下。另外,C4 混合物优选通过萃取或加氢将丁二烯那样的二烯类、进一步将三烯类充分地去除。

[0047] 对于复分解反应而言,理想的是在原料烯烃中完全不含可成为催化剂毒物的含氧化合物、含硫化合物或其它的含杂原子化合物等杂质。然而,实际上,从工艺上及经济上的观点考虑,获得这样的原料烯烃是非常困难的。

[0048] 在本发明中,可使用包含一种以上的超过 0 重量 ppm 且 10 重量 ppm 以下的含杂原子化合物的原料烯烃。作为所述含杂原子化合物,可以列举出含氧化合物、含硫化合物等。原料烯烃中的含杂原子化合物的浓度为超过 0 重量 ppm 且 10 重量 ppm 以下,优选为超过 0 重量 ppm 且 3 重量 ppm 以下,进一步优选为超过 0.1 重量 ppm 且 1 重量 ppm 以下。如果所述浓度范围内的含杂原子化合物等杂质包含于原料烯烃中,通常复分解催化剂活性显著降低。然而,本发明在复分解反应中,通过在复分解催化剂以外同时使用包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂,可抑制由原料烯烃中包含的极微量的含杂原子化合物等杂质带来的复分解催化剂活性的显著降低。

[0049] 作为可包含于原料烯烃中的含氧化合物,可以列举出例如水、二氧化碳、或甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇(IPA)、正丁醇、异丁醇或叔丁醇(TBA)这样的醇类、丙酮或甲乙酮(MEK)这样的酮类、乙醛所代表的醛类、以及二甲基醚(DME)、乙醚(DEE)、叔戊基甲基醚

(TAME)、甲基叔丁基醚 (MTBE) 或乙基叔丁基醚 (ETBE) 这样的醚类,但是不限于它们。特别是丙醇、丁醇、丙酮这样的含氧化合物,由于包含于原料烯烃的可能性高且极性大,因此容易吸附于催化剂,因而给催化活性带来的影响大。

[0050] 作为可包含于原料烯烃中的含硫化合物,可以列举出例如羰基硫 (COS)、硫化氢、二硫化碳、甲基硫醇、乙基硫醇、二甲基硫醚 (DMS)、二甲基二硫醚 (DMDS)、二乙基二硫醚 (DEDS)、甲基乙基硫醚 (MES) 或噻吩等,但是不限于它们。

[0051] 作为可包含于原料烯烃中的其它的含杂原子化合物,可以列举出例如氨、磷化氢或砷化氢等,但是不限于它们。

[0052] 就原料烯烃中的上述含杂原子化合物的浓度的定量方法而言,可根据各化合物来使用各种公知方法。例如,作为 DME 及 MTBE 的浓度的定量方法,使用 GC-MS (气相色谱质谱联用仪)。作为水的浓度的定量方法,可以举出卡尔·费歇尔法。另外作为丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、IPA、TBA 的浓度的定量方法,可以列举出例如使一定量的原料烯烃通过水,使这些杂质吸收在水中,进行浓缩,然后使用 FID-GC 来分析的方法,但是均不限于这些。

[0053] 即使在这些含杂原子化合物存在于原料烯烃中的情况下,在复分解反应中,通过在复分解催化剂以外还同时使用包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂,可以抑制催化剂的劣化,可长期维持复分解催化剂活性。

[0054] 另外,在原料烯烃中,不仅可含有复分解反应中所使用的烯烃,就是含有甲烷、乙烷或丙烷这样的链烷烃、除了复分解反应中所使用的烯烃以外的烯烃、以及氢、氮也是可以的。

[0055] 在本发明中,优选以空塔速度 0.01 ~ 2.0m/秒向反应器内供给所述原料烯烃的气体,进一步优选以 0.014 ~ 1.5m/秒向反应器内进行供给。

[0056] 本发明的空塔速度,如果以在固定床反应装置而且可实现平推流的流动的情况下为代表进行说明,那么就是原料烯烃的气体通过反应装置内的复分解催化剂及异构化催化剂时的线速度,由下式 (1) 表示。

[0057] [数 1]

$$U_{avg}(\text{m/秒}) = F_v / [\pi \times (D_i/2)^2] \quad (1)$$

[0059]  $U_{avg}$ : 空塔速度 (m/秒)

[0060]  $F_v$ : 原料烯烃的供给量 ( $\text{m}^3/\text{秒}$ )

[0061]  $D_i$ : 反应装置的内径 (m)

[0062] 我们已经在日本特愿 2007-118891 中提出了如下方法:通过在反应体系内添加微量的氢,并且如上述那样将空塔速度设定为高速区域,从而在将乙烷、丙烷这样的链烷烃的副产生抑制于最小限度的同时,抑制复分解催化剂活性降低,但是该方法也没有避免因加氢而副产生微量的链烷烃。

[0063] 在本发明的复分解反应中,通过在复分解催化剂以外同时使用包含水滑石烧成体或氧化钨的异构化催化剂,可以抑制催化剂的劣化,可长期维持复分解催化剂活性。因此,不必为了抑制复分解催化剂活性的降低而在反应体系内添加微量的氢,可抑制因氢的添加而导致副产生出乙烷、丙烷这样的链烷烃。进一步,如果将原料烯烃的气体的空塔速度如上述那样设定为高速区域,那么在反应器内的扩散效果的作用下原料烯烃中的含杂原子化合物等杂质吸附于催化剂的吸附量减少。其结果,催化剂的劣化被抑制,复分解催化剂活性长



期持续,可稳定且高效地制造烯烃。

[0064] 实施例

[0065] 以下,基于实施例进一步具体说明本发明,但是本发明不受限于这些实施例。

[0066] [ 实施例 1]

[0067] ( 复分解催化剂 )

[0068] 将偏钨酸铵浸渍负载于  $\text{SiO}_2$  载体 ( 富士 Silysia 化学株式会社, CARiACT-Q10 成型品 ) 之后,在  $550^\circ\text{C}$  空气烧成 5 小时而获得了  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 。将所获得的  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  粉碎分级为  $150 \sim 500 \mu\text{m}$  的大小,用作复分解催化剂。

[0069] ( 异构化催化剂 )

[0070] 将水滑石烧成体 ( 协和化学工业株式会社, KW-2000 ) 的粉末压缩成型之后,粉碎分级为  $150 \sim 500 \mu\text{m}$  的大小,用作异构化催化剂。

[0071] ( 反应器 )

[0072] 使用内径 8mm、长度 420mm 的不锈钢管作为反应器。

[0073] 将所述复分解催化剂 ( $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ) 1.2g 和所述异构化催化剂 (水滑石烧成体 (协和化学工业株式会社, KW-2000)) 3.38g 填充于所述反应器的中心而形成催化剂层。在反应器的上部及下部填充氧化铝球,将催化剂层固定。

[0074] ( 丙烯的制造 )

[0075] 将乙烯及 C4 混合物供给于所述反应器,进行复分解反应而制造了丙烯。以下进行详细说明。

[0076] 作为所述乙烯,使用住友精化株式会社制的高纯度乙烯 (纯度 99.9% 以上);作为所述 C4 混合物,使用三井化学株式会社的产品。通过 FID-GC 分析所得的 C4 混合物的主要组成如下。另外, C4 混合物中的微量杂质如表 1 所示。

[0077] C4 混合物的主要组成

[0078] 正丁烯 (1- 丁烯和 2- 丁烯的合计) :50 重量%

[0079] 丁烷 ( 异丁烷与正丁烷的合计) :36 重量%

[0080] 异丁烯 :13 重量%

[0081] 首先,对于所述反应器内,一边使氮气流通一边升温至  $500^\circ\text{C}$ ,在  $500^\circ\text{C}$  使氢气流通 2 小时,还原了催化剂之后,降温至作为反应温度的  $300^\circ\text{C}$ 。

[0082] 接着,将乙烯及 C4 混合物供给于所述反应器内,在反应温度  $300^\circ\text{C}$ 、反应压力 3.5MPaG 的条件下进行了复分解反应。控制乙烯及 C4 混合物的每单位时间的供给量 (重量),使乙烯与正丁烯 (1- 丁烯和 2- 丁烯的合计) 的摩尔比 ( 乙烯 / 正丁烯 ) 为 1.5,且重时空速 WHSV 为  $20\text{h}^{-1}$ 。需要说明的是,重时空速 WHSV 为由乙烯和正丁烯的每单位时间的供给量 (重量) 与复分解催化剂 ( $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ) 使用量的比所表示的值。

[0083] 在反应温度  $300^\circ\text{C}$ 、反应压力 3.5MPaG 条件下的原料烯烃的总供给量 ( $F_v$ ) 为  $3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$ 。根据反应器内径 ( $D_i$ ) 及原料烯烃的总供给量 ( $F_v$ ),由上述的式 (1) 求出的反应器内的空塔速度 ( $U_{\text{avg}}$ ) 为  $0.0065\text{m}/\text{秒}$ 。

[0084] 反应开始 2 小时后及 20 小时后的正丁烯转化率依次为 70.4%、70.5%,均表示平衡值,即使在反应开始 40 小时后也显示为高达 59.7% 的值。在任一种情况下主要生成物都为丙烯。结果示于表 2。需要说明的是,正丁烯转化率根据反应所消耗的正丁烯的比例来算

出。

[0085] [表 1]

[0086] 微量杂质浓度的分析结果

[0087]

C4 混合物中的微量杂质	浓度 (重量 ppm)
二甲基醚 (DME)	N. D.
甲基叔丁基醚 (MTBE)	N. D.
丙酮	0.2
甲醇	N. D.
乙醇	N. D.
正丙醇	N. D.
异丙醇 (IPA)	0.7
正丁醇	N. D.
叔丁醇 (TBA)	N. D.

[0088] (注) N. D. 表示没有检测出峰。

[0089] (微量杂质浓度的分析方法)

[0090] 就 C4 混合物中的微量杂质浓度而言, 根据各化合物, 如以下那样分析。

[0091] 水的浓度虽然通过卡尔·费歇尔法进行了分析, 但没有检测出。

[0092] 醚类的二甲基醚 (DME) 及甲基叔丁基醚 (MTBE) 的浓度通过 GC-MS 来分析。另一方面, 酮类的丙酮、醇类的甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇 (IPA)、正丁醇、叔丁醇 (TBA) 的浓度通过使 C4 混合物 100g 通过水, 从而使酮类、醇类吸收在水中, 进行浓缩之后, 通过 FID-GC 分析。

[0093] 分析的结果为: 关于丙酮及异丙醇 (IPA) 确认出峰的存在; 丙酮的浓度为 0.2 重量 ppm, IPA 的浓度为 0.7 重量 ppm。关于其它的杂质, 没有检测出峰。

[0094] [实施例 2]

[0095] 通过在硝酸钇水溶液中滴加氨水而获得了沉淀物。将所获得的沉淀物过滤、洗涤之后, 在 500°C 烧成 3 小时, 制备了氧化钇 ( $Y_2O_3$ )。

[0096] 通过将所述制备好的氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 用作异构化催化剂, 使其在催化剂层含有 4.8g, 除此以外, 与实施例 1 同样地操作, 形成反应器, 进行复分解反应而制造了丙烯。

[0097] 反应开始 2 小时后及 20 小时后的正丁烯转化率依次为 70.3%、70.4%, 均表示平衡值, 即使在反应开始 40 小时后也显示为高达 64.3% 的值。结果示于表 2。

[0098] [比较例 1]

[0099] 通过将氧化镁 (MgO, 协和化学工业株式会社, KM-150) 用作异构化催化剂, 使其在

催化剂层中含有 4.8g,除此以外,与实施例 1 同样地操作,形成反应器,进行复分解反应而制造了丙烯。

[0100] 反应开始 2 小时后的正丁烯转化率虽然为 70.5%,但是在 20 小时之后降低至 29.4%,在反应开始 40 小时后完全没有显示出活性。结果示于表 2。

[0101] [参考例 1]

[0102] 用过量的  $\gamma$ -氧化铝(住友化学, NKHD-24)对与实施例 1 中所使用的 C4 混合物相同的 C4 混合物进行预处理提纯,除此以外,与比较例 1 同样地操作,进行复分解反应而制造了丙烯。需要说明的是,分析提纯后的 C4 混合物,结果为:没有检测出提纯之前所确认的丙酮及异丙醇(IPA)的峰。

[0103] 反应开始 2 小时之后,20 小时后以及 40 小时后的正丁烯转化率依次为 70.5%、70.4%、70.5%,均表示平衡值。结果示于表 2。该结果表明:如果彻底地去除 C4 混合物中的微量杂质,那么复分解催化剂活性显著改善,换言之,表明在此次所使用的 C4 混合物中存在微量杂质。

[0104] [表 2]

[0105]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	参考例 1
异构化催化剂的种类	水滑石烧成体	$Y_2O_3$	MgO	MgO
异构化催化剂的合计使用量(g)	3.38	4.80	4.80	4.80
原料烯烃的提纯处理	没有	没有	没有	有
反应 2 小时后的转化率(%)	70.4	70.3	70.5	70.5
反应 20 小时后的转化率(%)	70.5	70.4	29.4	70.4
反应 40 小时后的转化率(%)	59.7	64.3	0	70.5

[0106] [实施例 3]

[0107] (复分解催化剂)

[0108] 对由与实施例 1 同样的方法制备的  $WO_3/SiO_2$ ,不进行粉碎分级,用作复分解催化剂。

[0109] (异构化催化剂)

[0110] 将水滑石烧成体(本公司制)压片成型,用作异构化催化剂。

[0111] (反应器)

[0112] 作为反应器,使用外径 48.6mm、内径 41.2mm、长度 2m 的 SUS 制圆筒状反应器。

[0113] 将所述复分解催化剂( $WO_3/SiO_2$ )180g 和所述异构化催化剂(水滑石烧成体(本公司制))610g 填充于所述反应器的中心而形成催化剂层。在反应器的上部及下部填充氧化铝球,将催化剂层固定。此时的催化剂层高为约 1m。

[0114] (丙烯的制造)

[0115] 将乙烯及 C4 混合物供给于所述反应器,进行复分解反应而制造了丙烯。以下进行详细说明。

[0116] 首先,在常压下,一边从所述反应器的上部使氮气流通,一边升温至 550℃,保持约 10 小时。接着,在同一温度使氢气和氮气流通 3 小时而还原了催化剂之后,降温至作为反应温度的 300℃。

[0117] 接着通过将反应器内保压于 2.7MPaG,从而在反应温度 300℃开始反应。

[0118] 所述反应气体由乙烯及 C4 混合物构成,在 C4 混合物中,除 2-丁烯(包括顺式体、反式体)、1-丁烯以外,包含有异丁烯、异丁烷、正丁烷。典型的 C4 混合物的组成为包含有 50 ~ 60 重量%的正丁烯(2-丁烯与 1-丁烯的合计)。

[0119] 分别以 2.1kg/小时、4.7kg/小时的速度,将乙烯及 C4 混合物供给于反应器内。在反应温度 300℃、反应压力 2.7MPaG 条件下的原料烯烃的总供给量(Fv)为  $7.6 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{秒}$ 。如果用由乙烯和正丁烯的所述供给速度之和与复分解催化剂( $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ )使用量的比所表示的重时空速 WHSV 来表示,那么为  $24\text{h}^{-1}$ 。另外,根据反应器内径(Di)及原料烯烃的总供给量(Fv),由上述的式(1)求出的反应器内的空塔速度(Uavg)为 0.055m/秒。

[0120] 反应开始 24 小时后的正丁烯转化率为 71%。进一步继续进行反应,结果,反应开始 500 小时后的正丁烯转化率为 60%。结果示于表 3。需要说明的是,在相同时刻对反应器入口及反应器出口的气体取样,用 FID-GC 来分析,由入口气体中的正丁烯(2-丁烯与 1-丁烯的合计)浓度和出口气体中的正丁烯(2-丁烯与 1-丁烯的合计)浓度算出反应所消耗的正丁烯的比例,从而获得了正丁烯转化率。

[0121] [实施例 4]

[0122] 将由与实施例 2 同样的方法制备的氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )挤出成型,作为异构化催化剂,在催化剂层中使用 670g,除此以外,与实施例 3 同样地操作,进行复分解反应,制造了丙烯。

[0123] 反应开始 24 小时后的正丁烯转化率为 70.3%。进一步继续进行反应,结果,反应开始 500 小时后的正丁烯转化率为 58.7%。结果示于表 3。

[0124] [比较例 2]

[0125] 作为异构化催化剂,使用将氧化镁(MgO,协和化学工业株式会社, KM ~ 150)压片成型而成的物质,来替代水滑石烧成体(本公司制),在催化剂层中使用 790g,除此以外,与实施例 3 同样地操作,进行复分解反应,制造了丙烯。

[0126] 虽然反应开始 24 小时后的丁烯转化率为 70%,但是反应开始 500 小时后的丁烯转化率降低至 40%。结果示于表 3。

[0127] [表 3]

[0128]

	实施例 3	实施例 4	比较例 2
异构化催化剂的种类	水滑石烧成体	$\text{Y}_2\text{O}_3$	MgO
异构化催化剂的使用量(g)	610	670	790

原料烯烃的提纯处理	没有	没有	没有
反应 20 小时后的转化率 (%)	71.0	70.3	70.0
反应 500 小时后的转化率 (%)	60.0	58.7	40.0

[0129] [ 催化剂再生时的催化剂的热稳定性的评价 ]

[0130] 通过催化剂的比表面积保持率 (%) 评价了催化剂再生时的催化剂的热稳定性。显示出 : 比表面积保持率 (%) 的值越高, 则催化剂再生时的催化剂的热稳定性越高。比表面积保持率 (%) 为 600℃ 烧成后的催化剂的比表面积除以 500℃ 烧成后的催化剂的比表面积而获得的值。500℃ 或 600℃ 烧成后的催化剂的比表面积, 如以下那样求出。首先, 在 500℃ 或 600℃ 将催化剂空气烧成 24 小时。到达各温度为止的升温速度为 5℃ /min, 以 2 升 / 分钟的速度使空气流通。在烧成结束之后冷却至室温, 通过氮气吸附法进行了比表面积测定。

[0131] ( 评价 1 )

[0132] 使用水滑石烧成体 ( 协和化学工业株式会社, KW-2000 ) 作为催化剂, 按如上所述评价了催化剂再生时的催化剂的热稳定性。结果示于表 4。

[0133] ( 评价 2 )

[0134] 使用由实施例 2 制备的氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 作为催化剂, 按如上所述评价了催化剂再生时的催化剂的热稳定性。结果示于表 4。

[0135] ( 评价 3 )

[0136] 通过使用氧化镁 ( $MgO$ , 协和化学工业株式会社, KM-150) 作为催化剂, 如上述那样评价了催化剂再生时的催化剂的热稳定性。结果示于表 4。氧化镁 ( $MgO$ ) 的比表面积保持率为 46%, 明显低于使用水滑石烧成体时的值。

[0137] [ 表 4 ]

[0138]

	评价 1	评价 2	评价 3
异构化催化剂的种类	水滑石烧成体	$Y_2O_3$	$MgO$
500℃ /24h 烧成后的比表面积 ( $m^2/g$ )	207	58	93
600℃ /24h 烧成后的比表面积 ( $m^2/g$ )	193	51	43
比表面积保持率 (%)	93	88	46