



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107573216 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710817359.1	C07C 69/14(2006.01)
(22)申请日 2017.09.12	C07C 69/78(2006.01)
(71)申请人 沈阳化工大学	C07C 69/38(2006.01)
地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发 区11号	C07C 69/44(2006.01)
(72)发明人 石磊 高炜哲	C07C 303/28(2006.01)
(74)专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司 21205	C07C 309/66(2006.01)
代理人 张志刚	C07C 309/73(2006.01)
(51) Int. Cl.	C07C 313/04(2006.01)
C07C 31/08(2006.01)	C07C 319/14(2006.01)
C07C 29/149(2006.01)	C07C 321/28(2006.01)
C07C 29/00(2006.01)	C07C 327/22(2006.01)
C07C 67/08(2006.01)	
C07C 69/06(2006.01)	

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

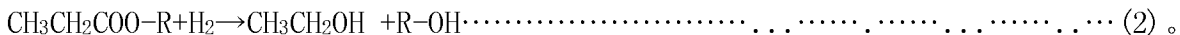
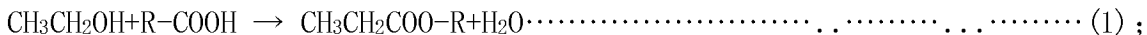
(54)发明名称

一种无水乙醇的合成方法

(57)摘要

一种无水乙醇的合成方法,涉及一种乙醇的合成方法,该方法以低品质含水乙醇和各种有机酸为原料,在一定温度条件下,以固体酸为催化剂,高转化率地得到酯类。酯类难溶于水,于水易于分离。经过精馏后的酯通过加氢反应得到对应的无水乙醇以及其他醇类。我们的主要产物无水乙醇是由低品质乙醇和有机酸高转化率合成的酯类物质经过加氢制得,初始原料低品质乙醇和有机酸廉价易得,目前已具备制备酯类物质的成熟技术,因此该合成无水乙醇的途径具有一定的实验基础和工业经济效益。该方法合成无水乙醇,整个流程操作简单,对反应设备无特殊要求,副反应少,目标产物收率高,产品无水乙醇附加值高,具有良好的应用前景,适合工业化生产。

1. 一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述方法为一种由低品质含水乙醇与有机酸间接合成无水乙醇的方法,该方法以一定比例乙醇和有机酸为原料,在一定温度和压力下,以固体酸为催化剂,反应生成酯类,然后再由铜基催化剂或贵金属催化剂加氢制备无水乙醇和无水其他醇;包含两步,第一步如方程式(1)所示,乙醇和有机酸反应生成酯类;第二步如方程式(2)所示,酯类加氢反应生成无水乙醇和无水其他醇;



2. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述有机酸种类为羧酸、磺酸、亚磺酸、硫酸。

3. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述固体酸催化剂为硫酸锆、硫酸铁、硫酸钛、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、树脂酸类催化剂,比如D009-B、NKC-9、A-15、DA330、杂多酸催化剂。

4. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述杂多酸催化剂采用等体积浸渍法制备,以活性炭、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、SBA-15和MCM-41中的至少一种作为载体。

5. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述负载型杂多酸催化剂包括杂多酸和用于负载杂多酸的载体,杂多酸选自磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸和硅钼酸中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述负载型杂多酸催化剂中杂多酸占负载型杂多酸催化剂总重量更进一步优选为5~40%。

7. 根据权利要求1所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述Cu基催化剂包括Cu/ZnO、Cu/Cr₂O₃、Cu/Al₂O₃、Cu/CeO₂,贵金属催化剂包括Pt、Pd、Rh或将其负载在载体上,比如: TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 。

8. 根据权利要求7所述的一种无水乙醇的合成方法,其特征在于,所述Cu基催化剂用共沉和浸渍的方法制备,贵金属催化剂为Pt、Pd、Rh。

一种无水乙醇的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙醇的合成方法,特别是涉及一种无水乙醇的合成方法。

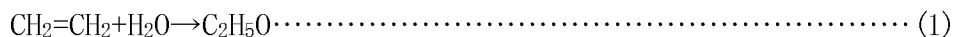
背景技术

[0002] 乙醇(Ethanol,简称为EtOH),俗称酒精。乙醇在常温、常压下是一种易燃、易挥发的无色透明液体,低毒性,不可直接饮用,具有特殊香味,并略带刺激。乙醇是大宗化工原料,由乙醇出发可以生产许多高附加值的化工产品如乙酸乙酯、乙醇胺和乙烯等,乙醇可用作燃料添加剂,还可以制取染料、涂料、洗涤剂等产品的原料。另外乙醇在化工、食品、国防、医药、印染等工业领域也有着广泛的应用。有机酸是一些具有酸性的有机化合物,是有机合成、工农业生产和医药工业的重要原料。常见的有机酸分为羧酸(R-COOH,如:甲酸、乙酸、苯甲酸、丙二酸、己二酸等)、磺酸(R-SO₃H,如:甲磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸等)、亚磺酸(R-SOOH,如:甲基亚磺酸、乙基亚磺酸、丙基亚磺酸等)、硫羧酸(R-COSH,如:硫醇、硫酚、硫代乙酸等)。

[0003] 目前,乙醇的合成方法主要有,粮食发酵法、乙烯水合法、合成气制乙醇法、其他间接合成气制乙醇方法、乙酸加氢制乙醇法等。

[0004] 1)生物发酵法:发酵法是传统的生产方法,耗费粮食多,成本高,废渣、废水治理困难。随着国际粮价的持续走高及粮食短缺的日益加剧,各国政府也相继叫停了粮食发酵的项目。

[0005] 2)乙烯水合法:在催化剂存在条件下,乙烯与水直接反应,生成乙醇。反应方程式如下:



乙烯水合法为目前工业上乙醇的主要生产方法,水合法又分为间接水合法和直接水合法两种。间接水合法也称硫酸酯法,反应分两步进行。先生成硫酸酯,第二步是硫酸酯水解得乙醇,同时生成副产物乙醚。直接水合法由乙烯和水在磷酸催化剂存在下高温、高压水合制得。本法流程简单、腐蚀性小,不需特殊钢材,副产乙醚量少,但要求乙烯纯度高,耗电量较大。

[0006] 3)合成气制乙醇法:指合成气(CO + H₂)在催化剂存在条件下转化为C₁-C₆低碳醇混合物,以乙醇产物为主。IFP-Idemitsu工艺以Cu-Co作为催化剂生产C₁-C₇混合醇,其中低碳醇质量分数占20-70%。鲁奇公司Octamix工艺采用改性后的甲醇催化剂,加入不同氧化物助剂如Cr、Ce、La、Mn等,产物主要为甲醇,其次为乙醇产物。意大利Snam公司与丹麦Topsoe公司开发的MAS工艺,采用Zn-Cr催化剂建成中试15 kt/a的示范装置。合成气制乙醇催化剂一般分为铈基、改性铜基、改性费托合成基催化剂。

[0007] 4)其他间接合成气制乙醇方法:Iglesiaetal.报道一条由二甲醚(DME)在无水条件下高效羰基化制备乙酸甲酯(MAc)的路线。在此基础上,日本学者Tsubaki采用两段催化剂,第一段为DME羰基化制MAc催化剂,第二段为MAc加氢催化剂,其中乙醇收率可以达到46.3%。理论上,乙酸甲酯加氢制乙醇方法,乙醇最高选择性仅为66.7%。

[0008] 5) 乙酸加氢制乙醇法: 乙酸直接加氢工艺的优点是可省去酯化步骤, 工艺流程短。但存在以下几方面的缺点: ①加氢催化剂昂贵; ②乙酸转化率低, 设备材质要求高; ③产品分离能耗高。发明内容

本发明的目的在于提供一种无水乙醇的合成方法, 本发明的目的在于提供了一种合成无水乙醇的方法, 本发明采用低品质(含水或者其他有机物)乙醇和有机酸为原料, 先在固体酸催化剂的作用下生成酯类, 再通过Cu基或贵金属催化剂加氢制得无水乙醇。加氢反应原料不含水, 反应效率高, 能源基本没有浪费。该路径工艺简单, 原料来源方便, 副产物仅有水, 同时反应后处理简便对于环境的污染较小。为大规模的工业化生产提供了一种新的思路和方法。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种无水乙醇的合成方法, 所述方法为一种由低品质含水乙醇与有机酸间接合成无水乙醇的方法, 该方法以一定比例乙醇和有机酸为原料, 在一定温度和压力下, 以固体酸为催化剂, 反应生成酯类, 然后再由铜基催化剂或贵金属催化剂加氢制备无水乙醇和无水其他醇; 包含两步, 第一步如方程式(1)所示, 乙醇和有机酸反应生成酯类; 第二步如方程式(2)所示, 酯类加氢反应生成无水乙醇和无水其他醇;



(2)。

[0010] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述有机酸种类为羧酸、磺酸、亚磺酸、硫羧酸。

[0011] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述固体酸催化剂为硫酸锆、硫酸铁、硫酸钛、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、树脂酸类催化剂, 比如D009-B、NKC-9、A-15、DA330、杂多酸催化剂。

[0012] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述杂多酸催化剂采用等体积浸渍法制备, 以活性炭、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、SBA-15和MCM-41中的至少一种作为载体。

[0013] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述负载型杂多酸催化剂包括杂多酸和用于负载杂多酸的载体, 杂多酸选自磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸和硅钼酸中的一种或多种。

[0014] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述负载型杂多酸催化剂中杂多酸占负载型杂多酸催化剂总重量更进一步优选为5~40%。

[0015] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述Cu基催化剂包括Cu/ZnO、Cu/Cr₂O₃、Cu/Al₂O₃、Cu/CeO₂, 贵金属催化剂包括Pt、Pd、Rh或将其负载在载体上, 比如: TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、CeO₂。

[0016] 所述的一种无水乙醇的合成方法, 所述Cu基催化剂用共沉和浸渍的方法制备, 贵金属催化剂为Pt、Pd、Rh。

[0017] 本发明的优点与效果是:

本发明开辟了全新的无水乙醇与无水其他醇的合成路径, 同时也是低品质(含水及其他有机物)乙醇和其他有机酸提纯精炼无水醇类的方法。目的在于保护由乙醇通过间接法合成无水乙醇及由含水或其他有机物的低品质乙醇精制提纯制备无水乙醇; 同时适合含水及其他有机物的有机酸制备无水高品质其他醇。

[0018] 第一步是由乙醇在固体酸体系下与有机酸通过酯化反应得到酯类(如甲酸乙酯、

乙酸乙酯、丙酸乙酯等),乙醇和有机酸可以含水及其他有机物,对原料纯度没有要求。反应得到的酯类大都微溶于水或不溶于水,两者产物极易分离,可以通过静止分离,基本无能量消耗;得到的酯类通过加氢反应,直接得到无水乙醇和无水其他醇,没有任何副产物,整个过程实现了由乙醇到无水乙醇的转化以及低品质乙醇的提炼提纯。本发明制备了适合酯化和加氢两步反应的高效固体催化剂。该反应路径产物单一,原料简单易得,产物收率高且无需高压反应条件就能够进行。本发明最终将低品质乙醇转变为无水乙醇,符合目前国内无水乙醇需求量大的现状,并且无水乙醇较乙醇有更广阔的需求,可以作为汽油添加剂,因此具有良好的应用前景。而且该方法所需原料低品质乙醇与有机酸廉价易得,且整个流程操作简单,同时该方法不产生任何污染环境的化学物质,属于环境友好型的工艺路径。

[0019] 本发明酯化步骤采用硫酸锆、硫酸铁、硫酸钛、树脂酸类催化剂、负载型杂多酸为催化剂,以乙醇和有机酸为原料,高转化率生成酯类。加氢步骤采用Cu基或贵金属催化剂,将酯类转化为乙醇。整个反应过程通过消耗低品质乙醇来获得无水乙醇,产物简单,副反应较少,所得产物无水乙醇的选择性较高。

附图说明

[0020] 图1为本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0022] 本发明所采用的固体酸催化剂为硫酸锆、硫酸铁、硫酸钛、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、树脂酸类催化剂(比如D009-B、NKC-9、A-15、DA330等)、杂多酸等催化剂。Cu基催化剂包括Cu/ZnO、Cu/Cr₂O₃、Cu/Al₂O₃、Cu/CeO₂等,贵金属催化剂包括Pt、Pd、Rh或将其负载在载体上,比如:TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CeO₂等。

[0023] 在优选实施方案中,其中酯化反应所述杂多酸催化剂采用等体积浸渍法制备,以活性炭、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、SBA-15和MCM-41中的至少一种作为载体。

[0024] 在优选实施方案中,所述负载型杂多酸催化剂包括杂多酸和用于负载杂多酸的载体,杂多酸选自磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸和硅钼酸中的一种或多种。

[0025] 在优选实施方案中,所述负载型杂多酸催化剂中杂多酸占所述负载型杂多酸催化剂总重量更进一步优选为5~40%。

[0026] 在优选实施方案中,所述酯化反应温度为90~110 °C。

[0027] 在优选实施方案中,Cu基催化剂可用共沉和浸渍的方法制备,贵金属催化剂可为Pt、Pd、Rh等。

[0028] 在优先实施方案中,所述加氢反应温度为200~350 °C。

[0029] 具体实例

在本发明中,产物是通过气相色谱和质谱联用仪分析进行检测和确定的。通过气-质谱联用分析检测,确定了反应后的混合物组成简单,仅为乙醇、有机酸和酯类。

[0030] 实施例1

在2.5 L反应釜中加入1000 g乙醇,1200 g有机酸和50 g催化剂,催化剂为固体酸硫酸钛。在室温条件下直接加入催化剂,进行加热升温反应,反应釜搅拌速度500 转/分,反应温

度98 °C,反应时间4 h,有机酸分别为甲酸、乙酸、苯甲酸、丙二酸、己二酸、甲磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲基亚磺酸、乙基亚磺酸、丙基亚磺酸、硫醇、硫酚、硫代乙酸。反应结果如表1所示。

表1 硫酸钛在98°C时对乙醇和有机酸反应活性及产物收率的影响

有机酸种类	乙醇转化率 (%)	有机酸转化率 (%)	酯类收率 (%)
甲酸	98.56	97.42	98.67
乙酸	97.52	96.87	97.62
苯甲酸	92.65	91.46	92.54
丙二酸	89.58	88.67	89.73
己二酸	89.64	88.37	88.98
甲磺酸	95.67	94.82	95.77
苯磺酸	93.58	92.54	93.61
十二烷基苯磺酸	84.59	83.62	84.26
甲基亚磺酸	90.58	89.65	90.47
乙基亚磺酸	88.54	87.46	85.71
丙基亚磺酸	86.59	85.34	86.42
硫醇	87.64	86.72	87.49
硫酚	86.57	85.92	86.86
硫代乙酸	84.96	83.87	84.72

从表1的反应数据可知,不同有机酸在98 °C,催化剂为固体酸硫酸钛时,目标反应产物酯类的收率大致随碳链长度的增加呈下降趋势,其中乙酸甲酯收率最高,为98.67 %。

[0032] 实施例2

在2.5 L反应釜中加入1000 g乙醇,1200 g甲磺酸和50 g催化剂,催化剂为硫酸锆、硫酸铁、硫酸钛、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、树脂酸类催化剂(比如D009-B、NKC-9、A-15、DA330等)、杂多酸催化剂。在室温条件下直接加入催化剂,进行加热升温反应,反应釜搅拌速度500 转/分,反应温度为98 °C,反应时间4 h,反应结果如表2所示。

表 2.不同催化剂在 98℃时对甲磺酸乙醇反应活性及产物收率的影响

催化剂种类	甲磺酸转化率 (%)	乙醇转化率 (%)	甲磺酸乙酯收率 (%)
硫酸钴	93.56	94.21	94.39
硫酸铁	91.68	92.84	82.79
硫酸钛	94.82	95.67	95.77
SO ₃ ²⁻ /ZrO ₂	87.49	88.57	88.63
SO ₃ ²⁻ /Fe ₂ O ₃	88.56	89.74	89.68
SO ₃ ²⁻ /Al ₂ O ₃	85.31	86.27	86.43
SO ₃ ²⁻ /TiO ₂	88.9	90.03	89.96
D009-B	78.54	79.61	79.74
NKC-9	81.59	82.65	82.81
A-15	80.24	81.36	81.40
DA330	79.68	80.42	80.51
磷钨酸	77.25	78.56	78.62
硅钨酸	76.89	78.25	78.10
钼钨酸	78.26	79.34	79.45

[0033] 从表2反应数据可知,乙醇1000 g,甲磺酸1200 g,催化剂质量为50 g,在98 ℃时不同催化剂对甲磺酸乙酯的收率影响较大,其中催化剂为固体酸催化剂硫酸钛时甲磺酸乙酯的收率最大,为75.47%。

[0034] 实施例3

在2.5 L反应釜中加入1000 g乙醇,1200 g有机酸和50 g催化剂,催化剂为硫酸钛。在室温条件下直接加入催化剂,进行加热升温反应,反应釜搅拌速度500 转/分,反应温度分别为78 ℃、88℃、98℃、108℃、118℃、128℃反应时间4 h,反应结果如表3所示。

表 3.硫酸钛催化剂对不同反应温度条件下反应活性及产物收率的影响

反应温度 (℃)	甲磺酸转化率 (%)	乙醇转化率 (%)	甲磺酸乙酯收率 (%)
78	93.36	93.42	93.56
88	93.24	94.51	94.38
98	94.82	95.67	95.77
108	93.27	94.36	94.56
118	92.65	93.67	93.16
128	91.28	92.57	92.43

[0035] 从表3反应数据可知,以硫酸钛为催化剂,乙醇1000 g,甲磺酸1200 g,催化剂质量为50 g,反应4 h,随着温度的增高,产物甲磺酸乙酯的收率先升高后降低,在98 ℃时收率

最高,为95.77%。温度再升高后,甲磺酸和乙醇的转化率还有甲磺酸乙酯的收率均降低。故反应温度在98 °C比较适宜。

[0036] 实施例4

在固定床反应管中,装入自制的铜基催化剂Cu/ZnO、Cu/Cr₂O₃、Cu/Al₂O₃、Cu/CeO₂或贵金属催化剂Pt、Pd、Rh。利用恒流泵将甲磺酸乙酯泵入到反应器中,通入氢气。在确保不漏气的条件下,进行加热升温反应,反应压力2.0 MPa,反应温度220 °C,反应时间200h,液体质量空速为0.5 h⁻¹反应结果如表4所示。

表 4.不同铜基催化剂对甲磺酸乙酯加氢反应活性及产物收率的影响

催化剂种类	甲磺酸乙酯转化率 (%)	乙醇收率 (%)
Cu/ZnO	89.65	92.56
Cu/Cr ₂ O ₃	86.35	89.62
Cu/Al ₂ O ₃	90.36	93.85
Cu/CeO ₂	87.29	90.34
Pt	85.54	88.72
Pd	86.29	89.74
Rh	85.47	88.24

[0037] 从表4的反应数据可知,在使用不同铜基催化剂及贵金属催化剂时,反应温度220 °C,反应时间200 h,液体质量空速为0.5 h⁻¹,压力2.0 MPa时,不同种类催化剂对目标产物乙醇收率的影响,其中用Cu/Al₂O₃做催化剂时,乙醇的收率最大,为93.85 %。

[0038] 实施例5

在固定床反应管中,装入自制的铜基催化剂为Cu/Al₂O₃。利用恒流泵将甲磺酸乙酯泵入到反应器中,通入氢气。在确保不漏气的条件下,进行加热升温反应,进行加热升温反应,反应压力2.0 MPa,反应时间为200 h,液体质量空速为0.5 h⁻¹,反应温度分别为220 °C、230 °C、240 °C、250 °C、260 °C反应结果如表5所示。

表 5.以 Cu/Al₂O₃ 做催化剂时在不同反应温度条件下反应活性及产物收率的影响

反应温度 (°C)	甲磺酸乙酯转化率 (%)	乙醇收率 (%)
220	90.36	93.85
230	91.58	94.57
240	92.47	95.68
250	91.56	94.26
260	90.37	93.86

[0039] 从表5反应数据可知,以Cu/Al₂O₃为催化剂,压力2.0 MPa下反应200 h,液体空速为

0.5 h⁻¹,随着温度的增高,产物乙醇的收率先升高后降低,在240 °C时收率最高,为95.68%。温度再升高后,甲磺酸乙酯的转化率以及乙醇的收率下降。故反应温度在240 °C比较适宜。

[0040] 实施例6

在固定床反应管中,装入自制的铜基催化剂为Cu/Al₂O₃。利用恒流泵将甲磺酸乙酯泵入到反应器中,通入氢气。在确保不漏气的条件下,进行加热升温反应,进行加热升温反应,反应压力2.0 MPa,反应温度分别为240 °C,液体空速为0.5 h⁻¹,反应时间分别为2 h、5 h、200 h、500 h、1000 h、2000 h、5000 h反应结果如表6所示。

表 6. Cu/Al₂O₃ 催化剂在不同反应时间条件下对反应活性及产物选择性的影响

反应时间 (h)	甲磺酸乙酯转化率 (%)	乙醇收率 (%)
2	47.58	50.69
5	92.58	95.75
200	92.47	95.68
500	92.85	95.37
1000	91.57	94.96
2000	92.18	95.34
5000	92.43	95.48

[0041] 从表6反应数据可知,在使用Cu/Al₂O₃催化剂时,2.0 MPa压力、温度240 °C,液体空速为0.5 h⁻¹时,反应时间在5 h时甲磺酸乙酯的转化率及乙醇的收率达到平衡,由反应数据可见该催化剂在长时间的反应过程中基本未失活,催化剂稳定性高。

[0042] 实施例7

在固定床反应管中,装入自制的铜基催化剂为Cu/Al₂O₃。利用恒流泵将甲磺酸乙酯泵入到反应器中,通入氢气。在确保不漏气的条件下,进行加热升温反应,进行加热升温反应,反应温度为240 °C,反应时间为200 h,液体空速为0.5 h⁻¹,反应压力分别为1.0 MPa、2.0 MPa、3.0 MPa、4.0 MPa、反应结果如表7所示。

表 7. Cu/Al₂O₃ 催化剂在不同反应压力条件下对反应活性及产物选择性的影响

反应压力 (MPa)	甲磺酸乙酯转化率 (%)	乙醇收率 (%)
1.0	90.25	93.72
2.0	92.47	95.68
3.0	90.68	94.12
4.0	88.36	91.29

[0043] 从表7反应数据可知,在使用Cu/Al₂O₃催化剂时,反应时间200 h,温度240 °C,液体

空速为 0.5 h^{-1} 时,反应压力在 2.0 MPa 时甲磺酸乙酯的转化率及乙醇的收率达到最大值,压力继续升高,甲磺酸乙酯的转化率以及乙醇的收率呈下降趋势,故反应压力为 2.0 MPa 比较适宜。此时乙醇的收率为 95.68% 。

[0044] 实施例8

在固定床反应管中,装入自制的铜基催化剂为 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。利用恒流泵将甲磺酸乙酯泵入到反应器中,通入氢气。在确保不漏气的条件下,进行加热升温反应,进行加热升温反应,反应温度分别为 $240\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 200 h ,反应压力为 2.0 MPa ,反应液体空速分别为 0.5 h^{-1} 、 0.6 h^{-1} 、 0.7 h^{-1} 、 0.8 h^{-1} 、 0.9 h^{-1} 、 1.0 h^{-1} 反应结果如表8所示。

表8 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在不同反应液体空速条件下对反应活性及产物选择性的影响

液体空速 (h^{-1})	甲磺酸乙酯转化率 (%)	乙醇收率 (%)
0.5	92.47	95.68
0.6	93.58	96.39
0.7	92.36	95.48
0.8	91.52	94.37
0.9	90.62	93.42
1.0	89.78	92.61

[0045] 从表8反应数据可知,在使用 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时, 2.0 MPa 压力、温度 $240\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 200 h ,反应液体空速为 0.7 h^{-1} 时甲磺酸乙酯的转化率及乙醇的收率达到最大值,故反应液体空速为 0.6 h^{-1} 比较适宜。此时乙醇的收率为 96.39% 。

以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

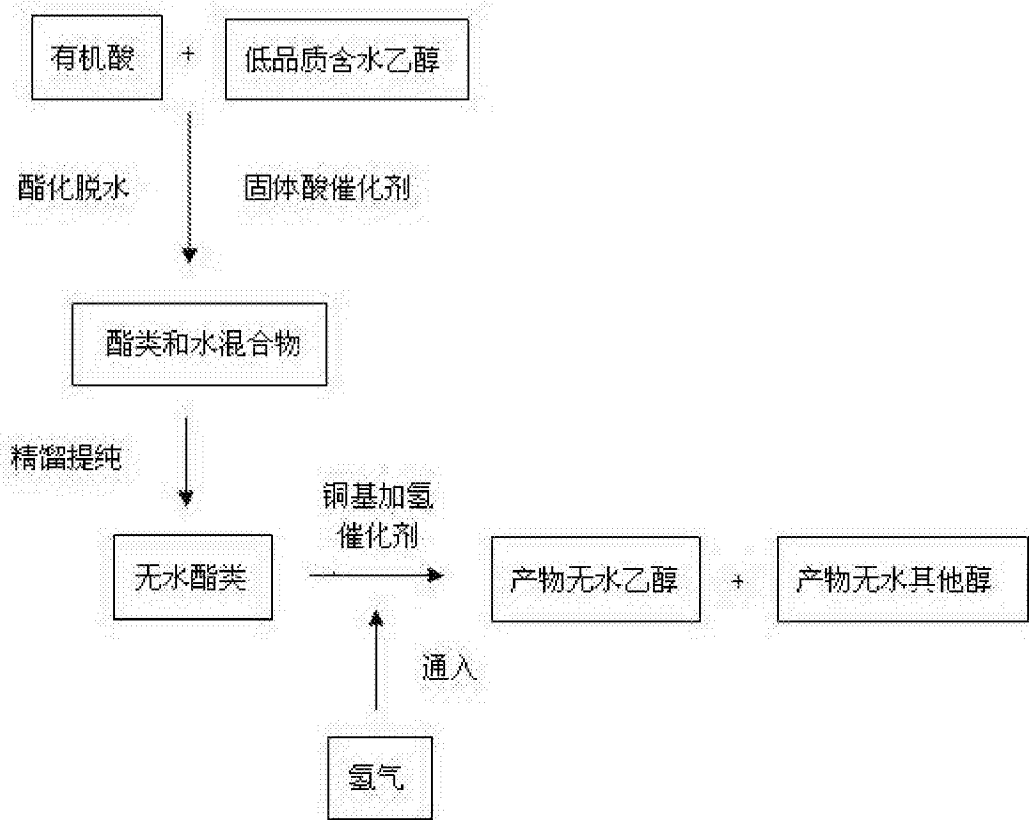


图1