

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880013276.6

[51] Int. Cl.

C07C 6/04 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月17日

[11] 公开号 CN 101675015A

[22] 申请日 2008.4.18

[21] 申请号 200880013276.6

[30] 优先权

[32] 2007.4.27 [33] JP [31] 118891/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/057578 2008.4.18

[87] 国际公布 WO2008/136280 日 2008.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.10.23

[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

藤井繁昭

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 雒纯丹

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

[54] 发明名称

烯烃的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及通过复分解反应制造烯烃的方法，其特征在于，在氢气的存在下将烯烃导入催化剂层来制造与该导入的烯烃结构不同的烯烃，该催化剂层具有含选自钨、钼、铼、铌、钽及钒中的至少一种金属元素的催化剂和含有包含选自元素周期表第IA族(碱金属)、第IIA族(碱土金属)、第IIB族及第IIIA族中的至少一种金属元素的碱性化合物的助催化剂，其中，将流过上述催化剂层的气体的空塔速度设定在0.01~2.0米/秒的范围内。根据本发明，通过氢气的共存，可以在大幅度提高复分解反应催化剂活性情况下，抑制副反应生成链烷烃。

1. 一种通过复分解反应制造烯烃的方法，在氢气的存在下将烯烃导入催化剂层来制造与该导入的烯烃结构不同的烯烃，该催化剂层具有含选自钨、钼、铌、铈、钽及钒中的至少一种金属元素的催化剂和含有包含选自元素周期表第 IA 族（碱金属）、第 IIA 族（碱土金属）、第 IIB 族及第 IIIA 族中的至少一种金属元素的碱性化合物的助催化剂，其特征在于，

将流过上述催化剂层的气体的空塔速度设定在 0.01~2.0 米/秒的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的通过复分解反应制造烯烃的方法，其特征在于，在进行上述复分解反应的气体中，使氢气共存，同时，该氢气的量相对于所导入的全部气体的气体配合比率（100 容量%中）在 0.05~10.0 容量%范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的通过复分解反应制造烯烃的方法，其特征在于，该复分解反应的反应温度在 100~500℃的范围内。

烯烃的制造方法

技术领域

本发明涉及在氢气的共存下,通过复分解反应将导入的烯烃高效地转化为其它烯烃的烯烃制造方法。

背景技术

通过石脑油裂解制造烃化合物时,必然会按一定的比率生成乙烯、丙烯、丁烯等各种烯烃。这样生成的烯烃的生成比率不一定和烯烃的需求比率相一致,因此有必要将通过石脑油裂解生成的烯烃类进行转化,以符合对烯烃类的需求。在这样的烯烃类转化中利用复分解反应。该复分解反应是使同种或不同种类的烯烃相互反应而提供不同结构的烯烃的反应,是可以使通过石脑油裂解生成的烯烃类,对应于所需烯烃结构的变化而进行转化的极为重要的技术。

关于这样的烯烃的复分解反应本身,1931年发现在725℃这样的高温下可在无催化剂下进行,但认识到该复分解反应的工业价值是在作为催化剂发现将钼、钨、铼等金属的氧化物负载在高表面积载体上而形成的催化剂之后。使用这种催化剂的复分解反应的最初例子是通过使用在 γ -氧化铝上负载氧化钼而形成的催化剂的丙烯之间的复分解反应生成乙烯和2-丁烯,是由Phillips公司于1964年开发的。

因为这种复分解反应是可逆反应,所以存在平衡组成。例如,在进行由乙烯和2-丁烯得到丙烯的复分解反应时,平衡组成是温度越低丙烯的生成率越高。根据这种情况已研究了通过改进催化剂来降低反应温度。其中,Phillips公司开发了将在二氧化硅上负载氧化钨形成的催化剂和作为助催化剂的氧化镁进行组合的方法,现在作为Lummus公司的丙烯制造工艺为人所知。

更详细来说,在美国专利USP4,575,575号说明书(专利文献1)及Journal of Molecular Catalysis(《分子催化期刊》)第28卷第117页(1985年)(非专利文献1)中报导了,使用二氧化硅负载氧化钨的催化剂,在330℃下实施乙烯和2-丁烯的复分解反应时丁烯转化率仅仅是31%,与此相对,组合使用氧

化镁作为助催化剂时转化率提高到了 67%以上。

另外,在美国专利 USP4,754,098 号说明书(专利文献 2)中报导了,在同样的 330℃下的复分解反应中,如果使用在 γ -氧化铝上负载氧化镁而形成的催化剂则丁烯转化率提高到 75%,另外,在美国专利 USP4,684,760 号专利说明书(专利文献 3)中报导了,如果使用在 γ -氧化铝上负载氧化镁和氢氧化锂而形成的助催化剂则即使在更低的 270℃温度下丁烯的转化率也能保持在 74%。

但是,即使是上述文献中记载的反应温度,例如专利文献 3 中记载的 270℃的反应温度,在实际的工业化工工艺中为了实现 270℃的反应温度,需要加热炉等设备,人们还期待将复分解反应的反应温度降低到可进行更简单的蒸汽加热的温度,例如 200℃左右的温度。

作为解决这些问题的方法,我们已经发现,在组合使用在二氧化硅上负载氧化钨所形成的催化剂和在 γ -氧化铝上负载氧化镁单质或氢氧化钠而形成的助催化剂的反应中,通过少量氢的共存,大幅度提高了催化剂活性(专利文献 4)。根据该方法,可以获得如下所述的极大效果:通过降低反应温度可以大幅度地提高丙烯的选择率、进而可通过将反应温度设置为同一温度时可以长期稳定地制造丙烯等。

但是,在该反应中虽然是少量但必须共存氢气,该共存的氢和乙烯或丙烯产生不希望的反应,其结果是留下了导致副产出乙烷及丙烷这样的应进行改进的问题。例如由该副反应副产的丙烷导致生成的丙烯纯度降低,另外乙烷的副产成为向反应器中再循环未反应的乙烯时体系内发生乙烷浓缩、蓄积这样的工艺性问题的原因。

另一方面,日本特公昭 48-16482 号公报(专利文献 5)、特公昭 57-13532 号公报(专利文献 6)中记载有在单独使用在氧化铝上负载氧化钨及氧化铈而形成的催化剂的反应中使氢共存的复分解反应,但是未述及因氢化而生成副产物成问题,也未述及空塔速度。

专利文献 1: 美国专利 USP4,575,575 号说明书

专利文献 2: 美国专利 USP4,754,098 号说明书

专利文献 3: 美国专利 USP4,684,760 号说明书

专利文献 4: 国际专利申请 WO2006/093058 号说明书

专利文献 5: 日本特公昭 48-16482 号公报

专利文献 6: 日本特公昭 57-13532 号公报

非专利文献 1: Journal of Molecular Catalysis (《分子催化期刊》) 第 28 卷第 117 页 (1985 年)

发明内容

本发明的目的是提供在使氢气共存进行的复分解反应中, 抑制副产出链烷烃、高效地制造烯烃类的方法。

本发明的通过复分解反应制造烯烃的方法为, 在氢气的存在下将烯烃导入催化剂层来制造与该导入的烯烃结构不同的烯烃的方法, 该催化剂层具有含选自钨、钼、铼、铌、钽及钒中的至少一种金属元素的催化剂和含有包含选自元素周期表第 IA 族 (碱金属)、第 IIA 族 (碱土类金属)、第 IIB 族及第 IIIA 族中的至少一种金属元素的碱性化合物的助催化剂,

其特征在于, 将流过上述催化剂层的气体的空塔速度设定在 0.01~2.0 米/秒的范围内。

在复分解反应中, 对于催化剂层中的空塔速度, 为了充分地保证与催化剂的接触时间, 一般设定为 0.001 米/秒左右, 但是已知在这样的低速下, 共存的氢气和烯烃借由催化剂进行反应, 容易生成链烷烃。于是, 对于通过复分解反应进行的烯烃变换, 与催化剂接触的时间为短时间就足够了, 在本发明中, 使流过催化剂层的气体的空塔速度处于 0.01~2.0 米/秒的范围内这样的极高速度, 进行催化剂与烯烃的接触, 从而抵制了链烷烃等副产物的生成, 可以高效地制造目标烯烃。具体来说, 例如在乙烯和 2-丁烯的复分解反应中, 通过将流过催化剂层的气体的空塔速度设定在 0.01~2.0 米/秒的范围内, 可以高效地生成作为目标产物的丙烯, 同时可以降低由该反应副产的乙烷或丙烷等链烷烃的副产量。

根据本发明的烯烃制造方法, 由于将流过气体的空塔速度设定较高, 因此, 原料烯烃及氢气和复分解反应催化剂的接触时间变短。结果, 虽然烯烃进行重组反应, 但烯烃的氢化反应不易进行, 因此在本反应中可以抑制不希望有的链烷烃的生成。

附图说明

图 1 是表示实施例 1、实施例 2、比较例 3 及比较例 5 中反应器内的空塔速度和链烷烃生成中使用的氢消耗量的关系的曲线图。

具体实施方式

以下对本发明的通过复分解反应制造烯烃的方法进行具体说明。

在本发明的利用复分解反应制造烯烃的方法中,组合使用催化剂和助催化剂。

在本发明中,作为催化剂,使用含有选自钨、钼、铼、铌、钽及钒中的至少一种金属元素的催化剂。在这些金属元素中,钨、钼、铼的活性比较高,特别是通过使用钨可以制备具有高活性的催化剂。

对于使用上述金属的催化剂,可以以金属的氧化物、金属的硫化物、金属的氢氧化物等形式进行使用。这些物质可以单独使用或组合使用。特别是对于本发明,可以将这些金属化合物负载在载体上进行使用。使用上述催化剂的复分解反应优选按固定床流通反应方式实施,在这种固定床流通反应中可以将劣化的催化剂进行再煅烧而再生,因此特别优选将上述金属的氧化物用于催化剂。

作为负载上述催化剂的载体,优选使用表面积大的载体,通常使用表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上的载体。如果这种载体显示酸性则会进行烯烃的低聚反应,因此优选使用不显示酸性的化合物作为载体。

作为这种载体的例子,可以列举二氧化硅、 γ -氧化铝、氧化钛等。在这些载体中优选使用表面积大的二氧化硅作为载体。使用二氧化硅作为载体时,相对于载体的金属负载量按氧化物换算优选在 0.01~50 重量%的范围内,进一步特别优选在 0.1~20 重量%的范围内。

对于向这种载体上负载金属化合物(催化剂)的方法,可以采用各种方法。例如,在金属的硝酸盐或氢氧化物、钨、钼、铼的情况下,可以通过以下方式制备:使用它们的多酸、同多酸、及多酸的铵盐、同多酸的铵盐作为原料物质,在它们的水溶液中浸渍载体后,使溶液蒸发干固,在氧气氛下和 300°C 以上的温度下进行煅烧。

作为此处使用的载体,可以直接使用市售载体,也可以通过使对应的金属盐成为碱性而得到氢氧化物,将氢氧化物进行煅烧而形成氧化物来制备。

另外,由对应的金属盐制备载体时,也可以采用使形成催化剂的金属盐共存,同时进行载体合成和催化剂金属化合物的负载的共沉淀法。

对于这样得到的载体,一般是成型为例如球状、圆柱状、挤出状、粉碎状等各种形状后进行使用。这种成型体的大小只要是能填充到复分解反应的反应器中的大小即可,通常设定在0.01~100mm的范围内。

在本发明中,将上述催化剂与助催化剂同时使用。作为本发明中使用的助催化剂的例子,可以列举属于周期表第IA族(碱金属)、IIA族(碱土金属)、IIB族及IIIA族的金属元素的化合物。这些化合物可以单独使用或组合使用。在上述周期表各族所包含的金属中,优选使用锂、钠、钾、铯、镁、钙、锶、钡、锌、钇。

在上述的美国专利USP4,575,575号说明书、美国专利USP4,754,098号说明书、美国专利USP4,684,760号说明书(申请人Phillips公司)中,虽然记载了作为助催化剂使用氧化镁作为必需成分,但是在本发明中,作为助催化剂,并不一定需要使用氧化镁作为必需成分,从复分解反应的催化剂活性方面考虑也可以使用锂、钠、钾等金属化合物代替氧化镁或与氧化镁同时使用。这些物质可以单独或组合使用。

这些助催化剂可以以氧化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐这样的固体状态使用,而且这些金属化合物中还可以含有其它金属元素。作为这种含有其它金属元素的助催化剂的例子,可以列举作为铝和镁的层状双氢氧化物的水滑石、对该水滑石进行煅烧而得到的氧化铝和氧化镁的固溶体。而且也可以将这些金属氧化物、双氢氧化物、复合氧化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐负载在具有大表面积的载体上进行使用。

按上述方式将助催化剂负载在载体上进行使用时,如果使用的载体显示酸性,则烯烃容易进行低聚反应,因此此处使用的载体最好是负载助催化剂后也不显示酸性的物质。

作为能够适合用作这种助催化剂的载体的成分的例子,可以列举 γ -氧化铝、氧化锆、氧化钛。这些成分可以单独或组合使用。此时载体的表面积优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

另外,在本发明中从作为助催化剂的载体表面积大的角度考虑,也可以使

用氧化镁。而且也可以组合使用上述金属氧化物和氧化镁。由于其中 γ -氧化铝的化学稳定性高，因此，优选组合使用 γ -氧化铝和氧化镁，而且也可以使用氧化铝和氧化镁的复合氧化物。

将助催化剂负载在上述载体上使用时，助催化剂金属相对于载体的负载量换算为氧化物时通常设定在0.01~50重量%的范围内，更优选设定在0.1~20重量%的范围内。

作为用于负载助催化剂的载体，可以直接使用市售产品，也可以将通过公知方法使对应的金属盐成为碱性而得到的氢氧化物煅烧形成氧化物由此而制得。

对于将形成上述助催化剂的金属化合物中的氧化物负载在载体上的方法，可采用公知方法。例如，将载体浸渍于金属的硝酸盐的水溶液或水悬浮液、金属的氢氧化物的水溶液或水悬浮液中，然后使溶液蒸发干固，在空气气氛中于300℃以上的温度下进行煅烧，由此而制得。

另外，由对应的金属盐制备载体时，也可以采用使形成助催化剂的金属盐和形成载体的金属盐共存，同时进行载体合成和助催化剂金属化合物的负载的共沉淀法。

通过上述这样的方法制备的助催化剂或助催化剂的载体形状没有特别的限制，但是通常是成型为球状、圆柱状、挤出状、破碎状等各种形状后进行使用。另外，该成型体的大小只要是能够填充到复分解反应的反应器中的大小即可，通常设定在0.01mm~100mm的范围内。

还有，对于本发明的复分解反应，也可以使作为复分解反应催化剂的选自钨、钼、铼、铌、钽及钒中的金属元素和作为助催化剂的选自周期表第IA族（碱金属）、第IIA族（碱土金属）、第IIB族及第IIIA族中的金属元素共存，同时负载到上述载体上。

相对于本发明的复分解反应的催化剂，助催化剂的量（复分解反应的助催化剂/催化剂的量（重量比））通常设定在0.1~20的范围内。如果该值低于上述范围，则本发明的复分解反应中微量添加的氢气的添加效果不容易体现，另外，如果高于上述范围，则由于复分解反应的催化剂量相对于所使用的催化剂和助催化剂的合计量降低，使得催化剂活性明显降低。

对于本发明来说,复分解催化剂中所含的水分、二氧化碳、一氧化碳、二烯类、硫醇化合物、醇类、羧酸化合物等使复分解催化剂的活性显著降低。因此作为原料成分使用的烯烃类含有上述那样的使催化活性降低的成分时,优选在与复分解反应催化剂接触前通过例如蒸馏、吸附、萃取、洗涤等方法充分对原料烯烃进行精制。但是,如果进行过度精制,则原料精制需要很大费用,因此优选考虑复分解催化剂的活性持续性和原料精制所需成本来进行原料烯烃的精制。

另外,对于引入到反应装置中的氮气、氢气等成分,也最好尽可能地使用不含杂质的成分。

按上述方式制备的催化剂及助催化剂通常被填充到筒状反应器中,此时反应器的上部及下部填充了 α -氧化铝球等,防止催化剂及助催化剂从反应器中央泄漏出来。

反应器中填充的催化剂及助催化剂有时含有少量水分。这种水分使复分解反应的催化剂活性显著降低,因此最好在与原料烯烃接触前除去这种水分,例如可以在反应器中填充催化剂及助催化剂后,将氮气、氮气、氩气、氩气等惰性气体通常加热到 300°C 以上的温度,通常使其流通10分钟以上,由此可以除去附着在催化剂、助催化剂、载体、 α -氧化铝球等上的水分。

这样在加热下使惰性气体流通后,通常使还原性气体在加热下流通,从而进行使催化剂活化的还原处理。作为此时使用的还原性气体,可以列举一氧化碳气、氢气等。通常将这种还原性气体加热到 300°C 以上,流通10分钟以上。在本发明的通过复分解反应制造烯烃的方法中,是在少量氢气存在下进行烯烃的重组反应,因此即使复分解反应装置中残留少量氢气,这种残留氢气也不会使复分解反应的反应收率的显著下降。

在本发明中,通过使经过上述这种前处理的复分解反应催化剂及助催化剂与烯烃接触,进行烯烃的重组。

对于复分解反应,使用烯烃作为原料物质。此处使用的烯烃可以相同也可以不同。对于本发明的利用复分解反应制造烯烃的方法,可以使用通过石脑油裂解生成的烯烃混合物。

本发明的复分解反应中可使用的烯烃是低级烯烃,作为这种烯烃的例子,

有乙烯、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。在本发明中这些烯烃可以单独或组合使用。

例如，可以由乙烯和 2-丁烯组合的原料烯烃来制造丙烯，可以由乙烯和 2-戊烯组合的原料烯烃得到丙烯和 1-丁烯，可以由乙烯和 2-己烯组合的原料烯烃得到丙烯和 1-戊烯，可以由乙烯和 2-甲基-2-丁烯组合的原料烯烃得到丙烯和异丁烯，可以由乙烯和 4-甲基-2-戊烯组合的原料烯烃得到丙烯和 3-甲基-1-丁烯。由于该复分解反应是可逆反应，因此在上述举例列举的反应中，也可以通过选择反应条件，由上述生成的烯烃制造原料烯烃。

以两种以上的烯烃作为原料通过复分解反应来制造新的烯烃时，原料中所含的烯烃的摩尔比没有特别的限制，但是两种以上的烯烃中含有乙烯时，优选原料烯烃中所含的乙烯的含有率相对于其它烯烃过剩。例如，在由乙烯和 2-丁烯得到丙烯的反应情况下，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）通常设定在 1~50 的范围内，优选设定在 1~5 左右的范围内。如果该比值过小，则丁烯之间的反应优先进行，另外如果该比值过大，则为了回收未反应乙烯需要大量设备和能量。

对于本发明的使用复分解反应的烯烃制造方法来说，可以通过固定床、流动床、悬浮床、塔板式固定床之类的各种方式使复分解催化剂和原料烯烃进行接触。

例如，对于该反应在固定床流通装置中填充催化剂时，可以按 Journal of Molecular Catalysis（《分子催化期刊》）第 28 卷第 117 页（1985 年）中记载的那样，将催化剂和助催化剂进行物理混合并填充，也可以从接近原料供给方向的部位开始，按助催化剂、催化剂的顺序进行填充。而且，也可以列举将这些方法进行组合的方法。

在本发明的使用复分解反应的烯烃制造方法中，将流过催化剂层的气体的空塔速度设定在 0.01~2.0 米/秒的范围内。而且，优选将流过该催化剂层内的气体的空塔速度的下限值设定为 0.014 米/秒，上限值设定为 1.5 米/秒，在该范围内进行复分解反应。

关于此处的空塔速度，如果将以工业规模进行复分解反应时催化剂容易分离的固定床反应装置中能够实现柱塞流流动的情况作为代表进行说明，将此时

反应装置的内径作为 D_i (m)、将原料的供给量作为 F_v (m^3/s)，则空塔速度 (U_{avg}) 可用下式 (1) 表示。

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

即，该空塔速度 (U_{avg}) 是气体 (原料气体) 通过复分解反应催化剂及助催化剂时的流速。

在以往进行的复分解反应中，为了使催化剂和原料烯烃进行更切实地接触，空塔速度被设定为低速，因此原料烯烃和复分解催化剂及助催化剂的接触时间比较长。因而在氢气共存的情况下，可想到还会进行烯烃的加氢反应，链烷烃类的生成率提高到了不能忽略的程度。

另一方面，即使大幅度缩短原料烯烃与复分解催化剂及助催化剂的接触时间，烯烃重组反应完成再与催化剂接触只会导致因烯烃加氢而生成链烷烃。由于这种原因，本发明中的空塔速度下限如上述那样被设定为与以往技术相比非常高的速度。另外，空塔速度的上限值表示用于完成复分解反应的原料烯烃和催化剂的接触时间的最短接触时间，如果使空塔速度高到该值以上，则复分解反应不能充分进行。

对于上述空塔速度，相对于总催化剂重量 (复分解催化剂和助催化剂的总重量) 每小时原料供给量 (WHSV: 1/小时) 通常处于 $0.1 \sim 50h^{-1}$ 的范围，优选处于 $0.5 \sim 30h^{-1}$ 的范围内是有效的。如果该原料供给量 (WHSV) 低于上述下限，则与复分解催化剂及助催化剂的接触时间变长，链烷烃的副产量变大，另外如果高于上述上限，则复分解反应不能充分进行。

在本发明中，将原料烯烃导入复分解反应器中，优选与该原料烯烃一起共存有少量氢气。此处添加的氢气被设定为在所供给的气体总容量 (原料烯烃和氢气的总容量) 中通常在 $0.05 \sim 10$ 容量%，优选在 $0.08 \sim 5$ 容量% 的范围内。通过这样导入少量氢气，可以长时间地保持复分解催化剂的活性，但是如果脱离上述范围以少量添加氢气，则不能体现添加氢气的效果。另外，如果超出上述范围以多量添加氢气，则未反应氢的分离工序的负担变大。还有，即使按如上所述量导入氢气，也未发现链烷烃的副产量显著增加，而能够长时间地保持复分解催化剂的催化剂活性。这样复分解催化剂的活性不容易降低，因此，可以认为即使空塔速度设定在上述范围内也能够进行有效的复分解反应。

这种氢气通常是以气体状进行连续提供,但也可以是在复分解反应开始时添加氢气,然后在反应中停止提供氢气,经过某一定时间后再提供氢气的间歇式提供。

另外,对于本发明来说,可以使原料烯烃和氢气与复分解催化剂及助催化剂接触,将所生成的轻沸馏分和氢气一起回收,这样也可以将从塔顶回收的氢气重新提供到塔内。

这样至少在用氮气置换在催化剂的还原处理中使用的氢气时所残留的氢被向反应器中导入,那么在最初阶段可能会出现添加氢的效果,但是在不提供新的氢的情况下,复分解催化剂的活性逐渐降低,逐步等同于不添加氢气时的反应结果。因此,进行本发明的利用复分解反应的烯烃制造方法时,通过向反应体系连续地供给一定量的氢气,可以长时间地稳定地持续使用复分解催化剂和助催化剂。

反应温度通常为 100~500℃,优选为 130~350℃的范围。如果反应温度过低至极端,则反应速度降低,反应生成物的生产性降低。另一方面如果反应温度过高至极端,则副反应等进行,链烷烃等副产物的生成量增大,同时促使催化剂老化。

在本发明中,通常将作为原料使用的烯烃及氢气预热到 100~300℃左右的温度,然后通常以气体状态将烯烃导入到填充了复分解催化剂和助催化剂的反应装置中。

上述这种温度条件下的反应压力能够以减压、加压及常压中的任意一种状态进行实施。从反应效率(每单位体积的反应效率)的角度考虑,通常为 0.1~200 大气压,优选为 0.5~100 大气压。通过处于上述范围内,复分解反应可以顺利地进行,但是如果压力过高,则变成需要能够耐高压的反应装置的状况等,从设备上来说是不利的。

在本发明的利用复分解反应的烯烃制造方法中,不需要特殊反应溶剂、稀释气体等存在,但是也可以在反应体系内存在对催化剂及原料显示惰性的溶剂或气体。具体来说,作为稀释剂也可存在上述甲烷、乙烷、丙烷及丁烷等烷烃、氮气及氦气等惰性气体。而且为了进行反应控制等目的,在反应体系中也可以存在这样的成分。

按上述方式进行复分解反应后,从上述催化剂、原料烯烃、氢气等中分离回收反应生成物。即,可以通过蒸馏、萃取、吸附之类的公知方法从反应混合物中分离作为目标生成物的烯烃,另外,也可以回收未反应原料,向反应体系中再循环使用。

本发明的利用复分解反应的烯烃制造方法可以在液相、气相、气-液混合相中的任一种形态下进行实施,但是从反应效率角度考虑,优选在气相反应中实施。

对于本发明的烯烃制造方法而言,为了保持生成的烯烃的生产量,可以将两个以上的反应器并列放置,使用加热的空气或氮气稀释的空气对在一个反应器中的催化剂及助催化剂进行再生期间,在残留的反应器中通过复分解反应进行制造烯烃。这种方式通常被称为旋转木马方式,在本发明中通过该旋转木马方式可以更有效地制造烯烃。另外在反应器为3个时,也可以采取将其它的两个反应器串联而减少生产量变动的方法。另外,按移动床流通反应方式或移动床反应方式进行实施时,可以从反应器中连接或间断地取出部分或全部催化剂,并补充相应部分,从而保持一定的活性。

对于本发明的利用复分解反应的烯烃制造方法,复分解催化剂及助催化剂随时间的经过其催化活性会降低。发生这样的催化活性降低的催化剂可以进行催化剂再生而恢复催化剂的活性。一般是用氮气吹扫吸附的烯烃,然后在300℃以上的温度下用空气或氮气稀释的空气氧化,金属为钨、钼时,之后再用氢气或一氧化碳等还原性气体进行还原处理,从而可以使催化剂重新活化。

实施例

以下通过实施例对本发明进行说明,但是该发明绝不局限于这些实施例。

[实施例1]

将偏钨酸铵(Aldrich公司制)8.3g溶解在1升蒸馏水中,在该溶液中投入富士硅化学(富士シリシア)社制造的硅胶Q-10(表面积 $300\text{m}^2/\text{g}$,细孔容积 $1\text{ml}/\text{g}$, $150\sim 500\mu\text{m}$)50g使其悬浮,在室温下搅拌30分钟后,用蒸发器馏去水。

在空气气氛中和550℃下对获得的白色固体进行煅烧6小时。将得到的煅烧体作为催化剂WQ-10。

另外，由于氧化镁（协和化学（株）制，キョーワマグ 150（注册商标））是微粉状，因此用油压式压力器在 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下保持 3 分钟，从而进行压缩成型，将其粉碎后，分级形成 $150\sim 500\mu\text{m}$ 的粒径。

将这样制备的 12g 催化剂 WQ-10 和 48g 氧化镁进行物理混合，填充到外径 18mm，内径（Di）16mm，长 1000mm 的 SUS 制管子的中心部分，在该管子的上部及下部填充 α -氧化铝球，形成复分解反应的反应器。

此时的催化剂层高为 0.5m。

反应前按以下步骤实施预处理。从反应器上部按 100 毫升/分钟的流量流通常压氮气，升温到 500°C 并保持 1 小时。接着，以 20 毫升/分钟的流量导入常压氢气和以 80 毫升/分钟的流量导入氮气，与上述同样在 500°C 的温度下流通 30 分钟，然后一边再以 100 毫升/分钟的流量流通氮气，一边在 500°C 下保持 2 小时，然后一边流通氮气一边降温至 300°C 。

预先用 γ -氧化铝（住友化学（株）制造的 NKHD-24）对液化 1-丁烯（纯度 99%，三井化学（株）制）进行吸附处理除去杂质，从而准备氧化铝吸附处理的液化 1-丁烯。

预处理完成后，按照换算为 25°C ，常压下的流速分别为 1.87 升/分钟、31.6 毫升/分钟的速度提供乙烯及氢，调节背压阀使反应器内的压力达到 3.5MPa。

然后，将经过上述精制的液化 1-丁烯以 2.88 克/分钟的速度提供到配制于复分解反应器前面的预热器（ 200°C ）中，将通过预热器而气化的 1-丁烯气和乙烯、氢一起提供到反应器中，从而开始反应。

此时反应器内（ 300°C ，3.5MPa）的原料供给量（Fv）为 $2.87\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ 。如果用原料供给重量（g/h）相对于总催化剂重量（g）的供给比例 WHSV 表示，则该条件可表示为 5h^{-1} ，另外原料中的氢浓度相当于 1 容量%，另外由复分解反应器内径（Di）和原料供给量（Fv）按下式求出的反应器内空塔速度（Uavg）为 0.014 米/秒。

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

对于经过背压阀达到常压状态的反应生成物进行自动采样，用气相色谱对此得到的样品进行在线分析。

结果，根据反应开始 3 小时后的组成，从所供给的 1-丁烯量中减去出口气

体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及 1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为 70%。

此时基于丁烯的丙烯选择率为 88%，另外生成了少量的戊烯和己烯。

此时供给的氢气的 2 成被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且虽然此后继续进行 40 小时的反应，但丁烯转化率未见降低。

这样在空塔速度为 0.014 米/秒的条件下，通过添加 1 容量%的氢，使反应活性的持续性得到了飞跃性地延长，同时添加的氢气可以大副度地抑制链烷烃的副产。

〔比较例 1〕

在实施例 1 中，将催化剂 WQ-10 0.6g 和氧化镁 2.4g 进行物理混合，将催化剂填充到外径 18mm，内径 (Di) 16mm，长 400mm 的 SUS 制复分解反应装置中，按同样方法进行预处理。

以 0.145 克/分钟的速度流通氧化铝吸附处理的液化 1-丁烯，按照换算为 25℃，常压下的流速为 87 毫升/分钟的速度流通乙烯，停止提供氢气，除此以外，按相同方式在 3.5MPa，300℃ 下进行加压流通反应。

如果用原料供给重量 (g/h) 相对于总催化剂重量 (g) 的供给比例 WHSV 表示，则该条件可表示为 $5h^{-1}$ ，另外原料中的氢气浓度为 0 容量%，另外由反应器内径 (Di) 和原料供给量 (Fv) 按上述式 (1) 求出的反应器内空塔速度 (Uavg) 为 0.0007 米/秒。

对于经过背压阀达到常压状态的反应生成物进行自动采样，用气相色谱对由此得到的样品进行在线分析。

基于反应开始第 1 小时的组成分析结果，从所供给的 1-丁烯量中减去出口气体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及 1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为 70%。此时基于丁烯的丙烯选择率为 88%，另外生成了少量的戊烯和己烯。

此时虽未发现乙烷及丙烷的副产，但反应开始后 10 小时丁烯的转化率降低到了 0%。

〔比较例 2〕

在比较例 1 中，将 6g WQ-10 和 24g 氧化镁填充到外径 18mm，内径 (Di) 16mm，长 700mm 的 SUS 制管子中而形成原料精制器，将该原料精制器设置在预热器的前方，进行氮气加热、氢还原、再一次进行氮气加热后，降温至室

温。使1-丁烯流过原料精制器内，从而完全吸附除去丁烯中的丁二烯等杂质，除此以外，按与比较例1相同的方式进行反应。

对于经过背压阀达到常压状态的反应生成物进行自动采样，用气相色谱对由此得到的样品进行在线分析。

基于反应开始第1小时的组成分析结果，从所供给的1-丁烯量中减去出口气体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为70%。此时基于丁烯的丙烯选择率为88%，另外生成了少量的戊烯和己烯。此时未发现乙烷及丙烷的副产，另外反应开始后20小时丁烯的转化率完全没有变化。

这样由比较例2的结果可以看出，虽然如果彻底除去原料丁烯中的使催化剂中毒的物质则催化剂的活性维持时间延长，但是，彻底的除去方法在工业上过分花费成本。

在本发明中，使用 γ -氧化铝进行作为原料的1-丁烯的精制，然后使用该精制的1-丁烯作为原料，但是如果提高作为原料使用的1-丁烯的精制精度，则可以长时间地保持复分解催化剂的活性时间。但是，这种原料成分的精制花费较大成本，通过使用本发明的实施例1中实施的用 γ -氧化铝对1-丁烯进行处理那样的处理方法处理过的原料，可以在工业上充足合算的情况下进行复分解反应。

〔比较例3〕

在比较例1中，将向复分解反应装置的氢气供给量改变为换算成25℃，常压下的流速为1.5毫升/分钟，即，使氢气的供给量相对于反应原料添加1容量%进行反应，除此以外，按相同方式进行操作。

根据反应开始3小时后的组成，从所供给的1-丁烯量中减去出口气体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为70%。此时基于丁烯的丙烯选择率为88%，另外生成了少量的戊烯和己烯。此时所提供的氢的90%被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且此后虽然继续进行了20小时的反应，但丁烯转化率未见降低。

〔比较例4〕

在比较例3中，以0.7毫升/分钟的速度向反应器中添加氢气，即，相对于反应原料添加0.5容量%进行反应，除此以外，按相同方式进行操作。根据反

应开始 3 小时后的组成, 从所供给的 1-丁烯量中减去出口气体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及 1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为 70%。

此时基于丁烯的丙烯选择率为 88%, 另外生成了少量的戊烯和己烯。此时所提供的氢气的 90% 被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且此后虽然继续进行了 20 小时的反应, 但丁烯转化率未见降低。

这样, 如果向反应中添加氢, 则即使使用未完全除去丁二烯的原料, 也可以改善反应活性的保持性, 但是所添加的氢导致并发链烷烃的副产, 这不能仅通过调节氢量而避免。

〔比较例 5〕

在比较例 1 中, 将催化剂 WQ-10 的使用量设定为 1.2g, 将氧化镁的使用量设定为 4.8g, 并且使作为原料的液化 1-丁烯以供给量为 0.29 克/分钟的比例进行流通, 使乙烯及氢按照换算为 25°C, 常压下的流速分别为 180 毫升/分钟、3 毫升/分钟的速度进行流通, 除此以外, 按同样方式在 3.5MPa, 300°C 下进行加压流通反应。

如果用原料供给重量 (g/h) 相对于总催化剂重量 (g) 的供给比例 WHSV 表示, 则该条件可表示为 $5h^{-1}$, 另外原料中的氢浓度为 1 容量%, 另外由反应器内径 (D_i) 和原料供给量 (F_v) 按上述式 (1) 求出的反应器内空塔速度 (U_{avg}) 为 0.0014 米/秒。

根据反应开始 3 小时后的组成, 从所供给的 1-丁烯量中减去出口气体中的反-2-丁烯、顺-2-丁烯及 1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为 70%。此时基于丁烯的丙烯选择率为 88%, 另外生成了少量的戊烯和己烯。此时所提供的氢气的 88% 被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且此后虽然继续进行了 20 小时的反应, 但丁烯转化率未见降低。这样, 即使将空塔速度提高到 0.0014 米/秒, 也可以得到同样的反应活性及活性保持性, 但基本上不能确认添加的氢气产生的对链烷烃副产的抑制效果。

〔实施例 2〕

分别成型按与实施例 1 中所记载方法相同的方法制备的 WO_3/SiO_2 和氧化镁。将该 WO_3/SiO_2 成型品 180g 和氧化镁成型品 550g 进行物理混合, 填充到外径 48.6mm, 内径 41.2mm, 长 2m 的 SUS 制圆筒状反应器中, 再在其上部

填充氧化镁成型品 240g。在反应器的上部及下部填充氧化铝球，固定催化剂层。此时的催化剂层高度为约 1m。

在常压下，从反应器上部按 10.2 升/分钟的流量流通氮气，升温到 550℃ 并保持约 10 小时。接着，在同一温度下使氢气以 1.5 升/分钟的流量、氮气以 14.7 升/分钟的流量流通 3 小时还原催化剂后，一边再以 10.2 升/分钟的流量流通氮气，一边在 550℃ 下保持 24 小时，然后一边流通氮气一边降温至反应温度 300℃。

接着，从氮气切换到反应气体，通过调节背压阀使反应器内保持压力为 2.7MPa，开始反应。

反应气体由乙烯、具有 4 个碳原子的物质的混合物（以下也记为“C4 混合物”）及氢气构成。C4 混合物中含有 2-丁烯（包括顺式体、反式体）、1-丁烯，除此以外还含有异丁烯、异丁烷、正丁烷。典型的 C4 混合物组成包含 50~60 重量%的作为 2-丁烯和 1-丁烯合计的正丁烯。

分别以 2.1kg/小时、4.7 kg/小时的速度供给乙烯及 C4 混合物，按换算为 25℃，常压下的流速为 40 升/小时的速度供给氢。在 300℃，2.7MPa 下的原料总供给量 (F_v) 为 $7.6 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{秒}$ 。如果用总原料供给重量 (g/h) 相对于总催化剂重量 (g) 的供给比例 WHSV 表示，则该条件可表示为 7h^{-1} ，另外总原料中的氢浓度相当于 1 容量%，另外由复分解反应器内径 (D_i) 和原料总供给量 (F_v) 按上述式 (1) 求出的反应器内空塔速度 (U_{avg}) 为 0.055 米/秒。

从在背压阀前方分支的取样线路上对生成气体进行取样，使用气相色谱进行定期分析。

结果，根据反应开始 24 小时后的组成，从所供给的 C4 混合物中的 1-丁烯和 2-丁烯的合计量中减去出口气体中的 2-丁烯及 1-丁烯的合计量而得到的丁烯转化率为 68.5%。此时供给的氢的 2 成被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且继续进行反应后，在反应开始 500 小时后丁烯转化率为 58%。

〔实施例 3〕

在实施例 2 中，将向复分解反应器的氢气供给量改为换算成 25℃，常压下的流速为 12 升/小时，即，将相对于总原料供给量的氢气供给量改为 0.3 容量%，除此之外，按相同方式进行操作。

反应开始 24 小时后的丁烯转化率为 68.5%。此时供给的氢气 2 成被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且继续进行反应后,在反应开始 500 小时后丁烯转化率为 53%。

[实施例 4]

在实施例 2 中,将氧化镁成型品改换成对水滑石进行煅烧而得到的氧化镁·氧化铝固溶体 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 成型品(本公司制),除此之外,按相同方式进行操作。

反应开始 24 小时后的丁烯转化率为 71%。此时供给的氢的 2 成被消耗在乙烷及丙烷的副产上。而且继续进行反应后,在反应开始 500 小时后丁烯转化率为 65%。

[比较例 6]

在实施例 2 中,除不添加氢外按同样方法进行实验。

反应开始 24 小时后的丁烯转化率为 70%,但是反应开始 500 小时后丁烯转化率降至 40%。

由实施例 2~4 及比较例 6 的结果可知,在空塔速度为 0.055 米/秒的条件下,通过添加氢使反应活性的持续性得到了显著延长,同时所添加的氢也能对链烷烃的副产大幅度抑制。

工业实用性

根据本发明的方法,在氢气的存在下将烯烃导入具有含选自钨、钼、铈、铌、钽及钒中的至少一种金属元素的催化剂和含有包含选自元素周期表第 IA 族(碱金属)、第 IIA 族(碱土金属)、第 IIB 族及第 IIIA 族中的至少一种金属元素的碱性化合物的助催化剂的催化剂层,通过制造与该导入的烯烃结构不同的烯烃的复分解反应来制造不同的烯烃,在该制造方法中,通过将流过上述催化剂层的气体的空塔速度设定在 0.01~2.0 米/秒的范围内,能够抑制生成链烷烃的副反应,同时也可以以高收率来制造目标烯烃。

因此,根据本发明,例如在想要获得丙烯的情况下,可以抑制使丙烯纯度降低的丙烷的生成,另外,回收未反应的乙烯时浓缩、积存在体系内的乙烯量少,因此作为副产物的乙烷这样的链烷烃的分离不需要大量能量,可以以安全上、工艺上及经济上的显著优势生产烯烃类。

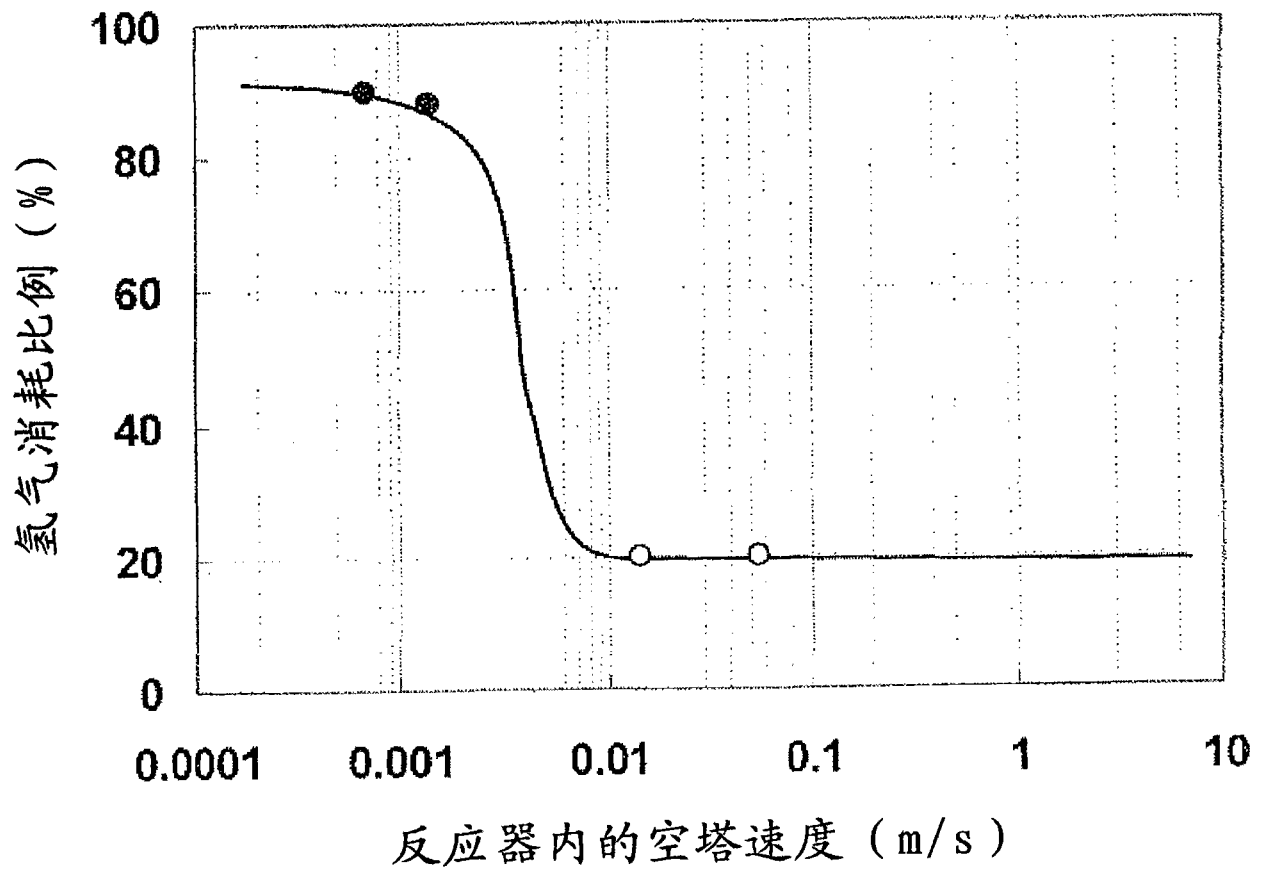


图 1