



(12) 发明专利申请公开说明书

[2] 申请号 92110880.X

[51] Int.Cl⁵

B01J 31/04

[43] 公开日 1993年4月14日

[22] 申请日 92.8.21

[30] 优先权

[32] 91.8.23 [33] US [31] 749,332

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 M·W·福克纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

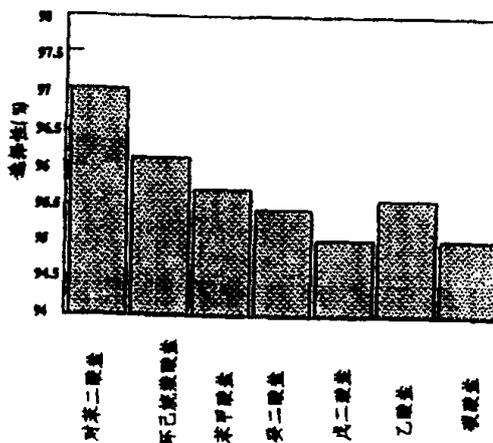
C07C 29/10

说明书页数: 27 附图页数: 1

[54] 发明名称 高选择性单亚烷基二醇催化剂

[57] 摘要

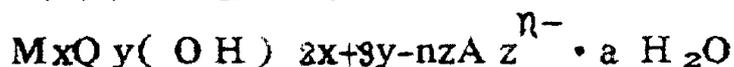
本发明涉及用水解相应环氧化物法生产单亚烷基二醇的高选择性多相水滑石型催化剂,也涉及用大有机阴离子间隔基制备这类催化剂的方法,以及生产单亚烷基二醇的工艺。



<07>

1、制备单亚烷基二醇的工艺，包括

(a) 制备下式的水滑石型组成：



其中M为至少一种二价金属阳离子，Q为至少一种三价金属阳离子，A为至少一种有 n^- 价的大有机阴离子间隔基，a是正数，M、Q和A如此存在，使得 x/y 为等于或大于1的数，z的值大于零， $2x+3y-nz$ 是正数，该组成有多层结构，A处于组成中阴离子位置；

(b) 将步骤(a)的组成与含有金属化物阴离子的溶液接触，从而使组成的阴离子位置上至少部分大有机阴离子间隔基被金属阴离子取代；以及

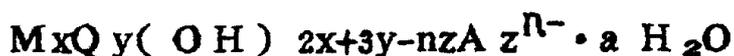
(c) 在有步骤(b)的金属化物取代之组成存在下，将环氧化物与水反应，形成单亚烷基二醇。

2、权利要求1的工艺，其中所说的大有机阴离子间隔基选自对苯二酸盐、苯甲酸盐、环己烷羧酸盐、癸二酸盐、戊二酸盐、乙酸盐及它们的混合物。

3、权利要求1的工艺，其中金属化物阴离子选自钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、高铈酸盐及它们的混合物。

4、一种提高用于制备单亚烷基二醇之水滑石型催化剂选择性的方法，包括

(a) 制备下式的水滑石型组成：



其中M为至少一种二价金属阳离子，Q为至少一种三价金属阳离子，A为至少一种带 n^- 价的大有机阴离子间隔基，M、Q和A如此存在，使得 X/y 是等于或大于1的数， z 的值大于0， $2X + 3y - nz$ 是正数，该组成有多层结构，A处于该组成中阴离子位置；和

(b) 通过将该组成与含有金属化物阴离子的溶液接触，使金属化物阴离子取代组成的阴离子位置上至少部分所说的大有机阴离子间隔基。

5、权利要求4的方法，其中步骤(a)的组成在与含有金属化物阴离子的溶液接触以前先进行焙烧。

6、权利要求4的方法，其中大有机阴离子间隔基选自对苯二酸盐、苯甲酸盐、环己烷羧酸盐、癸二酸盐、戊二酸盐、乙酸盐及其混合物。

7、权利要求4的方法，其中金属化物阴离子选自钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、高铼酸盐及其混合物。

高选择性单亚烷基二醇催化剂

本发明涉及用于生产单亚烷基二醇的高选择性多相催化剂。本发明还涉及制备该催化剂的方法和用该催化剂生产单亚烷基二醇的方法。

制备亚烷基二醇如乙二醇、丙二醇和丁二醇的工业方法包括在过量较多摩尔的水存在下液相水解相应的环氧化物(如参见Kirk-Othmer的“化学技术大全”三版第Ⅱ卷939页(1980))。水解反应通常是在中等温度如约100℃~200℃和升压下进行。一般向反应区提供每摩尔环氧化物1.5摩尔的过量水。水解反应的主要副产物包括二-二醇和聚二-醇如二亚烷基二醇、三亚烷基二醇和四亚烷基二醇。据信二-二醇和聚二-醇主要是由环氧化物与亚烷基二醇反应而形成的,因为环氧化物一般与亚烷基二醇比与水的反应活性更高。因此采用大过量的水以利于与水的反应,并获得对单亚烷基二醇工业上诱人的选择性。

由于常规工艺中采用大过量的水,从水解反应混合物中回收亚烷基二醇的能耗巨增。通常用蒸发从产品物流中除去水,剩下的含亚烷基二醇的残余物进一步用蒸馏法提纯。在保持或提高对单亚烷基二醇选择性的同时,又可减少用水量的方法能够降低能耗和成本。

为此目的,有人已经提出过多种可溶的或均相催化剂。例如,U.S. 4277632介绍了一种在含有钼或钨的催化剂存在下,用水解环氧化物生产亚烷基二醇的工艺。催化剂可以是金属钼或金属钨,或其无机

或有机化合物如其氧化物、酸类、卤化物、亚磷化物、多元酸类、碱和碱土金属化物、铵盐、酸的重金属盐和有机酸盐。在有大约1-5 倍化学计量的水存在下发生环氧化物的水解反应，不会形成相当大量的副产物如聚 二醇。反应可以在有二氧化碳存在下进行。

日本公开54/128507介绍一种用金属钨或钨化合物由环氧化物和水生产亚烷基二醇的工艺。

日本公开56/073035披露了一种在有二氧化碳和由含有至少一种选自钛、锆、钒、铌、钽和铬之元素的化合物所组成的催化剂存在下水解环氧化物的工艺。该化合物包括氧化物、硫化物、酸类、卤化物、亚磷化合物、多元酸、酸及多元酸的碱金属盐、酸及多元酸的铵盐和酸的重金属盐。

日本公开56/073036公开了一种在有二氧化碳和由含有至少一种选自铝、硅、锗、锡、铅、铁、钴和镍之元素的化合物所组成的催化剂存在下水解环氧化物的工艺。

日本公开56/92228涉及生产高纯度亚烷基二醇的工艺。公开的是一种在二氧化碳存在下从环氧化物水解产物中回收含钼或钨催化剂的蒸馏方法。该催化剂含有至少一种选自一组由钼和钨之化合物所组成的化合物，其化合物可以与至少一种选自一组由碱金属化合物、碱土金属化合物、季铵盐和季磷盐所组成的添加剂结合使用。优选的催化剂是钼酸、钼酸钠、钼酸钾、钨酸、钨酸钠和钨酸钾。碘化钾是实施例中采用的唯一的一种添加剂。相类似的公开内容可参见日本公开56/90029。

U.S 4551566公开了在水溶性钒酸盐存在下，采用邻位环氧化物与水反应生产高选择性单亚烷基二醇的方法。用该方法可以采用低水

／环氧化物比例，产生对单亚烷基二醇诱人的选择性。在所采用的反应条件下选择对钒酸盐的抗衡离子以提供水溶性钒酸盐，建议采用的阳离子有碱金属、碱土金属、季铵、铵、铜、锌和铁。US 4551566号专利也介绍了可以将钒酸盐作为盐引入反应体系或负载在载体如二氧化硅、氧化铝、沸石或粘土上。因为钒酸盐离子是水溶性的，它可以 从反应体系中消失。因此必须采用相应的方法从反应流出物中将其回收。

在US 4578524 中，环氧化物与水形成单亚烷基二醇的反应是在有可双缩合的钒酸盐和二氧化碳存在下进行的。

尽管含有水溶性盐——钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐及其它金属化物的均相催化剂已经具有对单亚烷基二醇合理的选择性，它们还是难以从水解产物中回收。因此，人们一直在寻求尽管传统上对单亚烷基二醇具有相对低的选择性但更易于从溶液中回收的金属化物的不溶性盐类。

US 4667045 公开了在具有至少一个环化亚烷基二氧部分之金属化物阴离子的有机盐存在下，由环氧化物和水生产高选择性的亚烷基二醇。特别优选的作为金属化物阴离子的金属是钒、钼和钨。

欧洲专利公开160330描述了一种在于固体载体如阴离子交换树脂上电正性配位位置相配合的金属化物阴离子存在下，由环氧化物和水制备亚烷基二醇的工艺。同样，金属钒、钼和钨的金属化物阴离子是优选的。

在制备不溶性亚烷基二醇催化剂中，人们一直注意属于水滑石—水镁铁石—磷镁铁矿类的粘土矿物。对这类矿物质的一般性描述，参见Reichle“利用热处理活化的、合成的阴离子粘土矿物之催化反应”

(《催化学杂志》94期,第547—557页(1985))。这类粘土矿物质是由彼此叠层的无数层金属或非金属氧化物和氢氧化物的所组成。在阳离子粘土中,这些矿物层带负电荷,中间层阳离子位于层间以中和结构。阴离子粘土带有正电荷的金属氧化物/氢氧化物层,该层含有位于其间的阴离子。许多阴离子粘土含有主族金属(即Mg、Zn、Al)和过渡金属(即Fe、Co、Ni、Cr)的氢氧化物。这类粘土的结构类似水镁石 $Mg(OH)_2$, 其中镁离子被羟基八面包围,由此生成的八面体共用边缘形成无数层片。某些镁被三价离子如 Al^{3+} 同晶地取代。 $Mg^{2+}/Al^{3+}/OH^-$ 层因此带有正电荷,阴离子插入层间的阴离子位置使得整个结构呈电中性。

一种天然形成的阴离子粘土是水滑石,其中碳酸盐离子处于隙间阴离子位置。水滑石具有理想的晶胞式 $Mg_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$ 。但是,水滑石中Mg/Al的比例可在1.7~4之间变化,各种其它二价和三价阳离子可以取代镁和铝。另外,阴离子可以不是碳酸盐,且可通过合成、离子交换或中和加以改变。

水滑石型化合物已经在许多申请中被采用。E P O 207707A 2 和 U S 4454244(Woltermann) 涉及利用水滑石作离子交换材料。Schaper的“稳定化的氧化镁——新型催化剂(载体)材料”(《应用催化》54期,79~90页(1989))描述了在1-戊烯双键异构化中采用水滑石。U S 4883533(Kosin等人)介绍了用于改进塑料和高弹体阻燃特性的含磷酸盐的水滑石。J P 80/64525 涉及用水滑石水解碳酸亚烃酯。U S 4530918(Sambrook 等人)介绍了将镍/铝/铜水滑石用于烃类的蒸汽转化。

U S 3796792、3879523和3879525(Miyata 等人)介绍了同时具

有阳、阴离子取代的水滑石。阴离子取代物可为 CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 和 $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

US 4458026和4476324(Reichle) 介绍了用于转化丙酮成茱基氧化物和异佛尔酮以及用于其它含羰基化合物的醇醛缩合的经热处理的水滑石。这些专利公开了使用长链脂肪族 $\alpha - \omega$ 二羧酸酯如己二酸酯和癸烷及十二烷二羧酸酯作隙间阴离子。

Reichle在“用热处理活化的合成的阴离子粘土材料之催化反应”(《催化杂志》9 4 期5 4 7 ~5 5 7 页(1985)) 一文中描述了改变水滑石型材料某些特性的效果, 以及在气相醇醛缩合、丙酮低聚及氢-氟交换中使用这些材料。Reichle指出, 水滑石中处于隙间位置内阴离子的种类影响丙酮向茱基氧化物和异佛尔酮的转化, 而隙间阴离子的大小决定层间的距离。

Miyata 等人在“新型类水滑石化合物的合成及其物化特性”(《化学通讯》8 4 3 -8 4 8 页(1973)) 涉及用于阴离子交换、分子筛和空气分离的水滑石。Miyata等人描述了层间距与诸如脱水温度、二氧化碳吸附以及隙间阴离子内碳原子数目之类特性之间的关系。

日本公开55/69525和57/106631 公开了将水滑石和其类似物用作通过碳酸亚乙酯与水反应制备1, 2-亚乙基二醇之催化剂。其类似物中镁由钙、锌、铜或镍取代, 铝由铁或铬取代, 碳酸盐被氯化物、溴化物、氟化物、硝酸盐、乙酸盐、氰酸盐、硫酸盐、铬酸盐、草酸盐、磷酸盐或亚铁氰酸盐取代, 且经过适当调整了化学计量。该公开强调, 这类水滑石型催化剂很容易从液体反应介质中分离, 在水解反应条件下(130 ~160 °C) 是稳定的。

US 4774212(Drezan) 和该人在“通过有机阴离子成柱的前体

合成异多金属化合物成柱的水滑石”（《无机化学》27期4628—4632页（1988））介绍了用于烃类汽相脱氢或氨氧化反应的水滑石的合成。这类水滑石含有作为隙间阴离子的钒、钨和钼的多氧合金属化合物，且由取代这些多氧合金属化合物到含有大的有机阴离子的水滑石结构中制得。

Dimotakis等人在《无机化学》29期2393页（1990）介绍了用溶胀剂如甘油合成含有有机阴离子的水滑石和其它层状双氢氧化物。

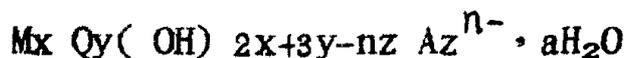
US 4967018（Soo等人）描述了用水滑石型混合金属构架组合物作催化剂，水解环氧化物成亚烷基二醇的方法。Soo等人例举了大量可以采用的金属阳离子和隙间阴离子，并公开了当隙间阴离子选自偏钒酸盐、原钒酸盐、焦钒酸氢盐、焦钒酸盐、钼酸盐和钨酸盐时，这类混合金属构架组合物对单亚烷基二醇具有特别高的选择性。

由于在工业市场上对单亚烷基二醇的需求量相对高于多亚烷基二醇，有必要在环氧化物水解中采用对单亚烷基二醇具有很高选择性的催化剂。对单亚烷基二醇之选择性仅增加百分之几，即可转化成大量具有重要意义的工业产品。因此，需要寻求新方法以提高水滑石型环氧化物水解催化剂的选择性，同时保持催化剂稳定性（即，如用沥滤法使催化剂组分的损失最低）。但是，由于目前工业上采用的许多环氧化物水解工艺是非催化的液相工艺，也需要将任何已提出的环氧化物水解催化剂改进成适用于现时的工业装备。

本发明首先涉及高选择性制备单亚烷基二醇的工艺。该工艺包括制备下式水滑石型组成： $M_x Q_y (OH)_{2x+3y-nz} A_z^{n-} \cdot aH_2O$ 其中M为至少一个二价金属阳离子，Q为至少一个三价金属阳离子 A至少一个具有n⁻价的大有机阴离子间隔基，a为一正数；M、Q和A如此存

在，使得X / Y 为等于或大于1 的数，z 的数值大于零，2x+3y-nz 为正数，该组成具有层状结构，A 位于组成的阴离子位置。该水滑石型组成与含有金属化物阴离子的溶液反应，使得阴离子位置中至少部分大的有机阴离子间隔基被金属化物阴离子取代。环氧化物和水然后在有金属化物取代的水滑石型组成存在下进行反应，以形成单亚烷基二醇。

本发明也涉及提高用于制备单亚烷基二醇的水滑石型催化剂选择性的方法，该方法包括制备下式水滑石型组成：



其中M为至少一个二价金属阳离子，Q为至少一个三价金属阳离子，A为至少一个具有n⁻价的大有机阴离子间隔基，a为正数，M、Q和A如此存在，使得X / Y 为等于或大于1 的数，z 大于零，2x+3y-nz为正数，该组成有层状结构，A处于组成中阴离子位置。通过将水滑石型组成与含有金属化物阴离子反应，使得金属化物阴离子取代成水滑石型组成中阴离子位置上至少部分大的有机阴离子间隔基。生成的水滑石型催化剂具有对单亚烷基二醇很高的选择性。

图1 为所用大的有机阴离子间隔基 对单亚烷基二醇选择性图。

本发明涉及用水滑石型催化剂以高选择性生产单亚烷基二醇的工艺，以及提高这种水滑石型催化剂选择性的方法。

本发明的水滑石型催化剂包括(I) 式化合物：



其中M为至少一种二价金属阳离子，Q为至少一种三价金属阳离子，E为至少一种选自带n⁻价的钒酸盐(偏钒酸盐、原钒酸盐、焦钒酸氢盐、焦钒酸盐)、钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐和高铼酸盐的

金属化物阴离子，E 处于催化剂中的阴离子位置，a 是正数，M、Q 和 E 如此存在，使得 $2x/y$ 为等于或大于 1 的数，z 的值大于零， $2x + 3y - nz$ 是正数，M、Q 和 E 具有如此相关的原子位置，使得该组成具有层状结构。优选的是 X/Y 为 1 ~ 1.2，较优选的为 1 ~ 6，最好为 1 ~ 4。

合适的二价阳离子 M 广泛地包括选自过渡元素和元素周期表中 II A、IIA 和 VA 族元素以及某些稀土元素中的元素。二价金属阳离子的典型例子为镁、钙、钛、钪、镨、铈、铁、钴、镍、铂、钯、铜、锌、镉、汞、锡、铅及其混合物。特别适合的二价金属阳离子是镁、镍、钴、锌、钙、钪、钛和铜。

合适的三价金属阳离子 Q 广泛地包括诸多元素，它们选自过渡元素和元素周期表中 IIIA 和 VA 族元素以及某些稀土元素和镧系元素。三价金属阳离子的典型例子是铝、镧、钛、钪、铈、钕、钇、镨、铁、铈、钴、钆、镍、金、镓、铈、钆、镧和其混合物。特别适合的三价金属阳离子是铝、铁、镨和镧。

上述列出的合适的二价和三价金属阳离子是用以说明，但不是绝对的。本领域里普通专业技术人员应知道，可以采用其它阳离子，只要在有金属化物阴离子 E 存在下，阳离子的类型和相对量 (X/Y 比) 产生具有理想的层状结构的水滑石型催化剂。在优选的水滑石催化剂中，M 为镍、Q 为铝、E 为偏钒酸盐，X/Y 为 1 ~ 6。当 M 为镍、Q 为铝、E 为钨酸盐、X/Y 为 1 ~ 6 时，形成另一优选的水滑石型催化剂。其中 M 是镍和 Q 为铝的水滑石型材料被称作水铝镍石。

选择用 M、Q 和 E 表示的部分以提供水滑石型催化剂中的层状结构。尽管不想用理论限定，但相信特殊水滑石型催化剂的阳离子部分

和金属化物阴离子部分通常应具有相类似的大小，以形成层状结构。例如，由于金属化物阴离子E一般处于水滑石型催化剂的空间层之间的阴离子位置，如果大小差别很大的金属化物阴离子出现在构架中，层状结构就可能产生碎裂。

根据本发明制备(1)式的催化剂，以提高其在环氧化物水解反应中对单亚烷基二醇的选择性。催化剂的制备从式(II)的水滑石型组成开始：



其中M为至少一种二价金属阳离子，Q为至少一种三价金属阳离子，A为至少一种带有n⁻价的大有机阴离子间隔基，a为正数，M、Q和A如此存在，使得X/Y是等于或大于1的数，z值大于零，2x+3y-nz为正数，该组成有层状结构；A处于该组成的阴离子位置上。优选的是，X/Y为1~12，更好的是1~6，最好是1~4。优选的z为使X/Z处于n~12n、更好的是n~6n、最好为n~4n之间的值。

式II中M和Q与式I中的含义相同。但是阴离子A不同于金属化物阴离子E，它是大的有机阴离子间隔基，只要其空间松密度较大，它可以是含有1~20个碳原子的任何一种有机酸。这种有机酸或其碱金属盐必须是稍溶于溶剂的，可含有一个或一个以上羧酸官能团，且有一个或一个以上磺酸官能团。由于这些官能团用加热法很容易除去，所以含有羧酸官能团的大有机阴离子间隔基是优选的。优选的大有机阴离子间隔基包括对苯二酸盐、苯甲酸盐、环己烷羧酸盐、癸二酸盐、戊二酸盐和乙酸盐。优选的是，大有机阴离子间隔基是选自由对苯二酸盐和苯甲酸盐组成的盐。对苯二酸盐是最佳的大有机阴离子

间隔基。也可以采用大有机阴离子间隔基的混合物。

通过混合(a) 二价金属阳离子M的可溶性盐和(b) 三价金属阳离子Q的可溶性盐的水溶液, 制备式II的组成。然后在大约25~35℃下将生成的阳离子溶液与(c) 阴离子A的可溶性盐水溶液混合, 剧烈搅拌若干小时以产生浆液。接着在约50~200℃、较好的在约60~75℃下将浆液加热大约18小时, 形成晶体。再将其过滤、洗涤和干燥。水滑石型组成一般以粉状回收。一般情况下, 金属阳离子向阴离子溶液的加入速度不受限制, 可随意变化。结晶温度也不重要, 尽管优选在约100℃以下。该混合步骤的关键是有效的搅拌, 以避免形成不需要的副产物。在Reichle“用热处理活化的合成的阴离子粘土材料之催化反应”(《催化杂志》94期547—557页(1985))一文中描述了制备式II水滑石型组成的方法。亦参见US 4458026, 其公开内容在此结合参考。

在Schafer的《应用催化》54期79页(1989)中介绍了制备式II水滑石型组成的另一种适合方法。如上所述采用阳离子M和Q的可溶性盐类, 但是根据该法, 为快速混合, 要将含有所需阴离子的苛性碱溶液迅速地加入到金属阴离子盐中, 从而控制混合物的PH值。该方法生产均匀的细小结晶。

根据本发明, 可采用任何二价金属阳离子M和三价金属阳离子Q的可溶性盐类。例如, 可用金属阳离子的硝酸盐、硫酸盐或卤化物制备式II的组成, 优选的是用硝酸盐, 可以其盐或酸的形式采用大有机阴离子间隔基。特别优选的是大有机阴离子间隔基的碱金属盐类。当用酸形式的大有机阴离子间隔基时, 就要制成含碱的溶液, 以便使溶液的PH值在约10或10以上。必须小心地从反应介质中排除二氧

化碳，因为碳酸盐离子作为水滑石型材料中隙间阴离子是优选的。

在制备式Ⅱ水滑石型组成中结晶步骤也起着重要作用。无此步骤，产品中通常会包括含有大量非晶形氢氧化物的浆液。合适的热处理或结晶时间对于生产具有所需层状结构的固体材料是重要的，该结构的特征在于有完好的X射线衍射图。通常，结晶温度越高、加热时间越长，则生成晶体的颗粒越大。

也可以用离子交换法由天然或合成的水滑石制备式Ⅱ的水滑石型组成。例如，在环境条件下，可以用对苯二甲酸处理水滑石约18小时，用对苯二甲酸盐阴离子取代碳酸盐阴离子。与此相类似，直接或用阴离子交换制备的水滑石卤化物类似物可与苯甲酸或其水溶性盐接触，使苯甲酸盐阴离子取代结构中的卤化物阴离子，生成式Ⅱ的水滑石型组成。较好的是用甘油或类似化合物以有助于撬开水滑石原料的层。其它种类的离子交换对本领域里的专业人员来说是显而易见的。

制备式Ⅱ水滑石组成的其它方法已由下列文献公开；它们是Itaya等人《无机化学》26期624~626页(1987)；Taylor《粘土矿物》19期591~603页(1984)；US 4476324；Bish《Bull. Minerals》103期170~175页(1980)和Miyata等人《粘土及粘土矿物》25期14~18页(1977)，这些公开内容在此结合参考。用直接合成法，一位专业人员有能力在宽的范围內改变 M^{+2}/Q^{+3} 原子比以及阴离子。

为了制备对单亚烷基二醇具有高选择性的式Ⅰ的水滑石型催化剂，可以将式Ⅱ的水滑石型组成与含有所需金属化物阴离子的溶液反应。合适的金属化物阴离子包括偏钒酸盐、正钒酸盐、焦钒酸氢盐、焦钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、高铼酸盐、铬酸盐和锰酸

盐，优选的用任何一种钒酸盐、钼酸盐或铌酸盐。优选采用超过化学计量的金属化物阴离子。有用的用于此目的的金属化物阴离子化合物包括碱金属盐、铍盐、四烷基铵盐和金属化物阴离子的其它可溶性盐。较好的是将含有金属化物阴离子的溶液加入式II水滑石型组成的水浆液中。混合物的pH值应维持在9~11内，从而使金属化物阴离子呈单体状态。

在水滑石型组成与含有金属化物阴离子溶液接触期间，水滑石型组成中处于阴离子位置上的至少部分大有机阴离子间隔基被金属化物阴离子取代。生成的金属化物阴离子取代的水滑石型组成为式I的水滑石型催化剂。

这种催化剂在用于环氧化物水解时，与用无大有机阴离子间隔基的水滑石型组成制备的水滑石型催化剂相比，具有对单亚烷基二醇更高的选择性。尤其是申请人已经发现，本发明水滑石型组成中大有机阴离子间隔基（为该催化剂的前体）作为分离组成中正电荷层的“杠杆”。由于正电荷层被进一步分离，较大的具有空间位阻的金属化物阴离子能够容易地进入结构。申请人相信，这种现象对于提高按本发明制备的水滑石型催化剂对单亚烷基二醇的选择性具有重要意义。另外，水滑石型催化剂层间增加的空间使反应物（环氧化物）更好地扩散进入且使产品（亚烷基二醇）更好地扩散出催化剂。

一般情况下，大有机阴离子间隔基的尺寸越大，则水滑石型催化剂对单亚烷基二醇的选择性越高。例如，图1是所用的大有机阴离子间隔基对单亚烷基二醇选择性的图表，所用水滑石型催化剂中M为镍、Q为铝、E是钒酸盐。图1表明，用具有较大空间松密度的大有机阴离子间隔基可生产对单亚烷基二醇具有更高选择性的水滑石型催化剂。

用碳酸盐阴离子(这是水滑石中天然存在的),则使催化剂对单亚烷基二醇具有相对低的选择性。申请人业已发现,用含大有机阴离子间隔基的水滑石型组成制备水滑石型催化剂,大大提高了该催化剂对单亚烷基二醇的选择性。

根据本发明优选实施例,式II的水滑石组成在与含金属化物阴离子的溶液接触之前,要经焙烧。焙烧在升温,较好在约300~600℃下进行约12~24小时,可在空气中、惰性气氛或真空下进行焙烧。较好的是,焙烧温度不超过约600℃,超过此温度,产生不可逆焙烧,即组成的多层结构消失,不能再生。焙烧中水和至少部分大有机阴离子间隔基被脱除,留下的是在阴离子位置上带有空位的多层材料,而该阴离子位置原先被大有机阴离子间隔基所占据。

不必焙烧式II组成,本发明涉及利用或者未焙烧或者焙烧的水滑石型组成制备所说的水滑石型催化剂。但是,在水滑石型组成与含有金属化物阴离子的溶液接触之前,通过将其焙烧常常(但不总是)可获得提高的选择性。焙烧组成可打开并暴露内部的阴离子位置,这样,进入水滑石型组成中的大部分金属化物阴离子就被放到具有催化活性的阴离子位置上。

无论该组成是否已经过焙烧,都用相同方式即通过使水滑石型组成与金属化物阴离子接触,使金属化物阴离子负载到水滑石型组成上。令人惊异的是,申请人发现,未焙烧组成常常比焙烧组成吸收更多量的金属化物阴离子。尽管如此,当焙烧组成负载上金属化物阴离子而形成水滑石型催化剂时,获得了对单亚烷基二醇更高的选择性。申请人确信,这可能部分由于这样的事实,即焙烧产生更多的表面积,而大部分水解活性出现在催化剂的边缘及其表面上或靠近表面的地方。用

未焙烧的水滑石型组成，组成中至少约25%（摩尔），较好是约50%（摩尔）的阴离子位置被金属化物阴离子占据。如果使负载过程进行相当长时间，则高达100%（摩尔）的阴离子位置可被金属化物阴离子占据。而用焙烧的水滑石型组成，至少约1%（摩尔）、较好是约5%（摩尔）或5%（摩尔）以上的阴离子位置可被金属化物阴离子占据，就可获得本发明的优良效果。更好的是，焙烧水滑石型组成中至少约10~30%（摩尔）的阴离子位置负载有金属化物阴离子。

最终干燥的水滑石型催化剂可作为多相催化剂直接使用，也可与或不与附加的粘合剂一起经造粒或挤压成更适合用于固定床反应器、流化床反应器、淤浆反应器等的大颗粒时使用。本发明某些水滑石型催化剂，例如其中阴离子为钼酸盐或钨酸盐的催化剂，在某些情况下，不加任何大量的粘合剂，制成的颗粒即具有足够的结构完整性。不过，为用本发明的其它水滑石型催化剂，如有钨酸盐作阴离子的催化剂制出有用的颗粒，一般都要用粘合剂。水滑石型催化剂也可负载在合适的载体上。在不考虑阴离子的一些应用中，用粘合剂是理想的，这对本领域普通技术人员来讲显而易见。

用各类本发明水滑石型催化剂催化水解环氧化物既可在液相也可在气相中进行。但有些水滑石型催化剂更适合于液相或气相工艺。事实上，一些水滑石型催化剂在一种工艺中比在另一种工艺中具有更好的催化活性和选择性。

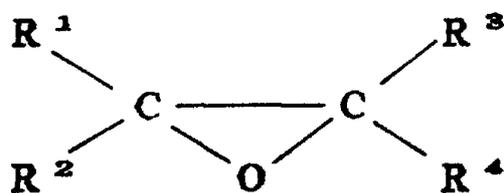
按照本发明，环氧化物和水的混合物或者以液态或者以气态与适合的水滑石型催化剂接触，以选择性地催化水解环氧化物成单亚烷基二醇。在液相水解反应情况下，反应通常在约20~250℃下、较好在约50~200℃下进行。同时，该反应可在不同的压力下进行，

在高于大气压如约2.5 ~ 10.000、较好是在约2.5 ~ 1500磅/英寸²（表压）下进行反应较方便。当然，要选择反应温度和压力以维持液相反应条件。液相反应体系的PH值也能对产生所需单亚烷基二醇产品选择性和速度起影响。一般液相反应体系的PH值约3 ~ 13，优选为约6 ~ 9。

在传统液相水解体系中，通过用水洗涤和汽提从环氧化物反应器的出料口物料中，首先回收环氧化物。富含环氧化物的物流接着经提纯和水解成二元醇。用若干个多效蒸发器除去水解流出液中的水分。除了其成本以外，环氧化物回收/精制体系和蒸发系也是耗能巨大的。

在气相工艺中，通过在环氧化物反应器出口管进行气相水解和取消环氧化物精制系统及蒸发系，可使其操作很经济。一般在较高温度、足以保持流体处于气相的压力条件和组成下进行气相水解过程，通常，反应温度在约160 ~ 290 °C、优选约180 ~ 260 °C下。反应压力从低于1个大气压至750磅/英寸²（表压）是合适的，而优选的压力为150 ~ 300磅/英寸²（表压）。当然，必须选择条件，使反应物维持在气态下。气相工艺的气时空速约为1000 ~ 16000/小时。一般优选值为2000/6000小时。

用本发明工艺，适合制备单亚烷基二醇的环氧化物有结构式：



其中R¹、R²、R³和R⁴各都代表氢原子、1 ~ 约10个碳原子（优选1 ~ 4个碳原子）的烷基、至少6个碳原子的芳基（如单环或二环芳基）、2或3个碳原子的链烯基、或3 ~ 6个碳原子的环烷基，

R^1 和 R^3 可连起来形成环状结构。可用于本发明之环氧化物的代表是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、环氧丁烷(包括环氧异丁烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷)、环氧戊烷、氧化环己烯、氧化苯乙烯等。优选的环氧化物是脂族环氧化物,如环氧乙烷或1,2-环氧丙烷。

通常,环氧化物的来源并不重要。当然,能够影响单亚烷二醇形成或使水滑石型催化剂失活的杂质应当除去。例如,在有银催化剂存在下用分子氧或含氧气体催化氧化乙烯生成的环氧乙烷一般要以高纯度进行回收,并能被适当使用而不用进行任何预处理。

也要采用充分纯净的水以提供所需质量的单亚烷二醇。一般情况下,用液相工艺,每摩尔环氧化物需用约1~40摩尔的水。为了减少能量和设备成本,一般将水解摩尔比调至约1~2.5。用稍微超过化学计量用量若干摩尔的水是理想的,以保持环氧化物向单亚烷二醇转化中的高选择性。用气相工艺,水解摩尔比为1左右,此时正处于反应条件下的水蒸汽饱和压力状态。一般选择各种条件以提供水/环氧化物为约1:10的水解摩尔比。

用液相或气相工艺,反应可在稀释气体如空气、氩气、氮气、甲烷等存在下进行,在水解环氧化物时也有二氧化碳存在。当用从烯烃环氧化制取的环氧化物时,许多情况下常常可以有高达约1.5摩尔百分含量的二氧化碳存在。二氧化碳量为约直到6%(摩尔)可以提高本发明某些水滑石型催化剂选择性,尤其是在气相水解反应中。

调整反应物的质量流量流过水滑石型催化剂,以取所需的提高反应速度和选择性。优选的是,使反应进行足够时间,以保证环氧化物最大程度转化。最大程度转化所需的时间是各种参数(包括温度、反应

物量等) 的函数, 这是本领域普通专业人员的常识范畴。

本发明的工艺既可间歇又可连续进行, 必要时可循环未消耗的反应物。对于工业生产, 优选连续工艺。

用任何传统方式如蒸馏或冷凝可以从反应器流出液中回收亚烷基二醇, 这种方法对专业人员是公知的。本发明的水滑石型催化剂为水热稳定的及固态的, 很容易从水解产品流中分离。按本发明的内容, 术语“水热稳定”是指, 在液相和气相水解的升高温度条件下, 本发明的水滑石型催化剂仍具有催化活性, 催化剂成分不会产生过多的损失(如通过浸出)。一般情况下, 当用液相工艺制备亚烷基二醇时, 与二元醇一起回收的水用一系列多效蒸发器除去, 用真空蒸馏进一步精制亚烷基二醇。气相工艺的一个优点是亚烷基二醇的回收大大简化, 因为它可用冷凝法回收。可以用任何传统方法如蒸馏进行提纯亚烷基二醇。

钒酸盐和铈酸盐是用于液相水滑石型催化剂的优选金属化物阴离子。含钒酸盐和含铈酸盐的催化剂对单亚烷基二醇具有明显的选择性提高。而且, 由于镁从镁—铝催化剂中浸出的倾向性比镍从镍—铝催化剂中的大, 所以, 含钒酸盐或铈酸盐的镍—铝催化剂优于含钒酸盐或铈酸盐的镁—铝催化剂。

本发明特别优选的实施例是一种水滑石型催化剂, 其中M为镍、Q为铝、E由水滑石型组成制备的钒酸盐或铈酸盐, 该组成中的M为镍、Q为铝、A为对苯二酸盐。当在水滑石型组成与钒酸盐或铈酸盐阴离子接触之前进行焙烧时, 则使该催化剂获得最高的选择性。镍/铝比优选约为2~4。按水滑石型催化剂重量计, 最终催化剂中钒酸盐或铈酸盐的量优选约为1~20%(wt)。

按照根据本发明可获得的提高选择性的说明，在水解环氧乙烷成单乙二醇时，以水/环氧乙烷水解摩尔比约为21-24，水滑石型催化剂（其中M为镍、Q为铝、E为根据本发明用水滑石型组成制备的钒酸盐，该组成中的M为镍、Q为铝、A为苯二酸盐）对单乙二醇的选择性的为95%以上或在反应温度120~180℃、压力约200磅/英寸²（表压）、催化剂筛目大小约10~20选择性更高，环氧乙烷100%转化。其中M为镍、Q为铝、E为根据本发明用水滑石型组成（M为镍、Q为铝、A为对苯二酸盐）制备的钨酸盐的水滑石型催化剂在相同水解反应条件下，对单乙二醇具有约96.5%的选择性。

与未催化的水解反应进行比较，（在同样反应条件下其选择性一般只有约90%）该选择性非常有利。它也适合与具有相同金属化物阴离子的水滑石型催化剂进行比较，但该催化剂是用不带有大有机阴离子间隔基的水滑石型组成制备的，例如，其中M为镍、Q为铝、E为用水滑石型组成（其中隙间阴离子是天然存在的碳酸盐）制备之钒酸盐的水滑石型催化剂对单乙二醇选择性只有约95.1%。同样，其中M为镍、Q为铝、E为由水滑石型组成（隙间阴离子是碳酸盐）制备之钨酸盐的水滑石型催化剂对单乙二醇选择性仅约95.7%。

根据本发明制备的不算优选但也有效的水滑石型催化剂是其中M为钛、Q为铝、E为钒酸盐或钼酸盐的催化剂。该水滑石型催化剂可用其中M为钛、Q为铝、A为任何一种本发明大有机阴离子间隔基的水滑石型组成制备。在于约160℃、200磅/英寸²（表压）及水/环氧乙烷的水解摩尔比约2.4:1下水解环氧乙烷形成乙二醇中，按本发明制备的该铝-钛氧代氢氧化物催化剂可获得对单乙二醇选择性约93~94%。

在用未焙烧或焙烧的水滑石型催化剂的液相工艺中，可以获得单亚烷基二醇生产的工业速率。如上所述，焙烧的水滑石型催化剂常常具有比未焙烧的催化剂更高的选择性，尤其用于液相水解工艺。重要的是，当焙烧的水滑石型催化剂出现任何选择性降低时，可用热处理使其再生，以恢复至少部分的初始量的选择性，并再用之。按本发明，上述的焙烧水合水滑石型组成的条件适合于再生那种活性已经出现降低情况的水滑石型催化剂。

对于多相气相环氧化物水解催化剂来说，高的单亚烷基二醇选择性是非常重要的。用低选择性催化剂形成的多二元醇会聚集在催化剂表面。这种聚集一般导致催化剂失活并使选择性降得更低。

提供下列非限定性实施例以进一步说明本发明。

实施例1

该实施例说明根据本发明合成水滑石型催化剂，其中M为镍、Q为铝（水铝镍石），E为用水滑石型组成制得的钒酸盐，该组成中M为镍、Q为铝、A为对苯二酸盐。

将3升烧瓶用N₂吹扫30分钟，接着装配回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、均压加料漏斗和氮气入口管。向烧瓶中装入1升脱离子水、167g低碳酸盐的氢氧化钠和75g对苯二酸。搅拌瓶中物质至溶解，再冷却至室温。

通过向脱离子水中加入169g硝酸铝和291g硝酸镍制备700ml金属盐溶液。将该金属盐溶液加入加料漏斗。将烧瓶中的物质加热至40℃并在快速搅拌同时向其中加入金属盐溶液。

在70℃下使得生成混合物老化18小时，接着冷却至室温、吸滤、用600ml脱离子洗涤以及空气干燥。然后在400℃下焙烧生

成的水滑石型组成过夜，分离微细粉末。

3.1 烧瓶接着用 N_2 吹扫30分钟，焙烧过的物料与1500 ml 脱离子水一起加到烧瓶中。PH值维持在9~11内，向烧瓶中加入122 g 偏钒酸钠，并缓慢搅拌18小时。生成的水滑石型催化剂经吸滤，用脱离子水洗滤和空气干燥。

生成的水滑石型催化剂指定为催化剂1。如下所述，它用来催化反应环氧乙烷成单乙二醇。水和环氧乙烷(约2.2摩尔水:1摩尔环氧乙烷)溶液通过直径3/8英寸及长1.6英寸的不锈钢管。管内是13.1g 催化剂1，用油浴将催化剂维持在160℃，压力为200磅/英寸²(表压)。

表1表示，用催化剂1获得的单乙二醇选择性为97.0%。

实施例2

用与实施例1中催化剂1相同的方法制备催化剂2，并用其催化反应环氧乙烷成单乙二醇，不同的是在水滑石型组成与偏钒酸钠接触以前不进行焙烧。如表1所示，催化剂2的单乙二醇选择性为95.3%。

实施例3

用与实施例1中催化剂1相同的方法制备催化剂3，并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应，不同的是用环己烷羧酸代替对苯二酸。如表1所示，催化剂3具有单乙二醇选择性96.2%。

用与催化剂3相同的制备方法制备催化剂4，不同的是取消焙烧步骤，如表1所示，催化剂4具有单乙二醇选择性95.8%。

实施例4

用与实施例1中催化剂1相同的方法，用80 g 氢氧化钠、72g 苯甲酸钠、124 g 硝酸铝、192 g 硝酸镍及30 g 偏钒酸钠制备

催化剂5，并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应。如表1所示，催化剂5具有单乙二醇选择性95.8%。

按催化剂5相同的制备方法制备催化剂6，不同的是取消焙烧步骤，如表1所示，催化剂6具有单乙二醇选择性94.9%。

实施例5

按实施例1中催化剂1相同的方法，制备催化剂7，并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应，不同的是用癸二酸代替对苯二酸。如表1所示，催化剂7有单乙二醇选择性95.5%。

按催化剂7相同的方法制备催化剂8，不同的是取消焙烧步骤，如表1所示，催化剂8有单乙二醇选择性94.0%。

实施例6

按实施例1中催化剂1相同的方法，不同的是用戊二酸代替对苯二酸，制备催化剂9，并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应，如表1所示，催化剂9具有单乙二醇选择性95.1%。

按催化剂9相同的方法制备催化剂10，不同的是不用焙烧步骤，如表1所示，催化剂10有单乙二醇选择性94.1%。

实施例7

为了比较，按实施例1相同的方法，只是在管中无任何催化剂，进行环氧乙烷成单乙二醇的非催化水解反应。

表1表明，非催化水解反应具有对单乙二醇89.0%的选择性。

实施例8

为了比较，用其中M为镍、Q为铝、隙间阴离子是碳酸盐的水滑石制备催化剂11，即一种水滑石材料，其中M为镍、Q为铝、E为钒酸盐。

3.1 烧瓶用 N_2 吹扫30分钟，接着装配回流冷凝器、温度探针、机械搅拌器、均压加料漏斗及氮气入口管。向该烧瓶装入1.1 脱离子水、1.28 g 氢氧化钠及1.06 g 碳酸钠。将瓶中物质搅拌至溶解，再冷却至室温。

通过向脱离子水中加入1.69 g 硝酸铝及291g 硝酸镍制备700ml 金属盐溶液。将该溶液装入加料漏斗。将烧瓶中的物质加热至40℃，快速搅拌下将金属盐溶液加入到烧瓶中。

将生成的混合物于70℃下老化1.8小时，接着将其冷却至室温、吸滤、用600 ml脱离子水洗涤以及空气干燥、再将生成的水滑石于420℃下焙烧过夜，分离微细粉末。

3.2 烧瓶然后用 N_2 吹扫30分钟，将焙烧过的物质与1500ml脱离子水一起加入烧瓶中，pH值维持在9~11内，向烧瓶中加入122g 偏钒酸钠，缓缓搅拌4天。生成的水滑石材料经吸滤，用脱离子水洗涤以及空气干燥。

按实施例1中催化剂1相同的方法，用催化剂1.1催化环氧乙烷成单乙二醇的反应，如表1所示，催化剂1.1有单乙二醇选择性95.1%。

表 1

催化剂	间隔基	焙烧	单乙醇选择性 (%)	反应器中钒酸盐 (mmol)	钒酸盐水滑石型催 化剂中阴离子百分数(%)	钒酸盐水滑石型催 化剂重量
1	对苯二酸盐	是	97.0	8.3	17.2	13.07
2	对苯二酸盐	否	95.3	27.5	108	10.51
3	环己烷羧酸盐	是	96.2	8.2	22	11.98
4	环己烷羧酸盐	否	95.8	20.2	79.1	10.68
5	苯甲酸盐	是	95.8	13.0	22.8	16.51
6	苯甲酸盐	否	94.9	41.7	86.8	16.20
7	癸二酸盐	是	95.5	6.5	26	7.53
8	癸二酸盐	否	94.0	25.5	74.9	12.00
9	戊二酸盐	是	95.1	9.3	13.2	19.70
10	戊二酸盐	否	94.1	18.2	97.8	12.11
11	碳酸盐	是	95.1	8.6	15.6	15.70
非催化	—	—	89.0	—	—	—

实施例9

按实施例2中催化剂2相同的方法(即不焙烧),不同的是用115g 钼酸钠代替1.22g 偏钒酸钠,制备催化剂1.2,并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应。催化剂1.2有单乙二醇选择性93.9%。

实施例10

按实施例1中催化剂1相同的方法(即经焙烧),不同的是用106g 钨酸钠代替1.22g 偏钒酸钠,制备催化剂1.3,并用其催化环氧乙烷成单乙二醇的反应。催化剂1.3有单乙二醇选择性93.9%。

实施例11

该实施例说明根据本发明之水滑石型催化剂的合成,其中M为镍、Q为铝、E为来自水滑石型组成的铈酸盐,该组成中M为镍、Q为铝、A为苯甲酸盐。

该催化剂定为催化剂1.4,并按实施例1中催化剂1相同的方法,用7.5g 氢氧化钾、3.2g 苯甲酸钠、6.3g 硝酸铝、1.17g 硝酸镍以及7.5g 铈酸钾制备之。按实施例1的方法,用催化剂1.4催化环氧乙烷成乙二醇的反应。其对单乙二醇的选择性为97.1%。

按催化剂1.4相同的制备方法不同的是水滑石型组成在其与铈酸钾接触前不经焙烧,制备催化剂1.5,其单乙二醇选择性为92.8%。

实施例12

按实施例1.1中催化剂1.4相同的制备方法,不同的是用碳酸钠代替苯甲酸钠,制备催化剂1.6并用其催化环氧乙烷成乙二醇的反应。其单乙二醇选择性94.6%。

实施例13

按实施例1.1中催化剂1.4相同的制备方法,不同的是用9.1g

钼酸钾代替 7.5g 铈酸钾，制备催化剂1 7 并用其催化环氧乙烷成乙二醇的反应。催化剂1 7 有单乙二醇选择性94.6%。

实施例1 4

该实施例说明根据本发明之水滑石型催化剂的合成，其中M是铜和镍的混合物，Q为铝、E为来自水滑石型组成的钒酸盐，该组成中M为铜与镍的混合物，Q为铝、A为苯甲酸盐。

该催化剂定为催化剂1 8，按实施例1 中催化剂1 相同的制备方法，用1 2 8 g 氢氧化钠、8 8 g 苯甲酸钠、4 7 g 硝酸铜、233g 硝酸镍、1 8 7 g 硝酸铝及1 2 2 g 偏钒酸钠制备催化剂1 8。与例1 相同用其催化环氧乙烷成乙二醇的水解反应。催化剂1 8 有单乙二醇的选择性为94.7%。

实施例1 5

该实施例说明根据本发明之水滑石型催化剂的合成，其中M是镍、Q为铜与铝的混合物，E为来自水滑石型组成的钒酸盐，所说组成中M为镍、Q为铜和铝的混合物，A为对苯二酸盐。

该催化剂定为催化剂1 9，按实施例1 中催化剂1 相同的制备方法，用8 8 g 氢氧化钠、3 4 g 对苯二酸、1 6 0 g 硝酸镍、1 2 g 硝酸铜、9 3 g 硝酸铝及4 0 g 偏钒酸钠制备。按实施例1 用催化剂19催化环氧乙烷成乙二醇的水解反应。其单乙二醇的选择性为94.6%。

实施例1 6

该实施例说明根据本发明之水滑石型催化剂的合成，其中M为镍、Q为铬、E来自水滑石型组成的钒酸盐，所说组成中M为镍、Q为铬、A为对苯二酸盐。

该催化剂定为催化剂2 0，按实施例1 中催化剂1 相同的制备方

法，用6.9 g 氢氧化钠、3.2 g 对苯二酸、1.17 g 硝酸镍、8.0 g 硝酸铬及5.0 g 偏钒酸钠制备之。用催化剂2.0 催化环氧乙烷成乙二醇的水解反应。方法与实施例1 相同，催化剂2.0 有单乙二醇的选择性为92.9%。

实施例1.7

该实施例说明本发明之水滑石型催化剂的合成，其中M为镁、Q为铝、E来自水滑石型组成的钒酸盐，该组成中M为镁、Q为铝、A为对苯二酸盐。

该催化剂定为催化剂2.1，按实施例1 中催化剂1 相同的制备方法，用7.2 g 氢氧化钠、3.3 g 对苯二酸、1.05 g 硝酸镁、7.5 g 硝酸铝及1.0 g 偏钒酸钠制备催化剂2.1，按实施例1 用其催化环氧乙烷成乙二醇的水解反应。催化剂2.1有单乙二醇的选择性为94.8%。

实施例1.8

该实施例说明本发明之水滑石型催化剂的合成，其中M为钛、Q为铝、E来自水滑石型组成的钒酸盐，该组成中M为钛、Q为铝、A为苯甲酸盐。

该催化剂定为催化剂2.2，按下述方法制备之。将2.0 g 氯化钛(I V)及2.5 g 氯化铝溶于500 ml水中的溶液加入到在1.1 被加热至70 °C的水中含有1.5 g 苯甲酸的溶液里。用加入氢氧化钠将混合物的PH值维持在5 ~5.5 内。将混合物另外搅拌1 小时，接着过滤并用水洗涤之。然后将混合物悬浮于800 ml水中，用氢氧化钠使PH值升至9 ~10，加入1.5 g 偏钒酸钠。搅拌生成的浆液1.8 小时，过滤并用水洗涤生成的水滑石型催化剂。

实施例1 9

该实施例说明本发明水滑石型催化剂的合成，其中M为钛、Q为铝、E来自水滑石型组成的钼酸盐。该组成中M为钛、Q为铝、A为苯甲酸盐。

该催化剂定为催化剂2 3，按实施例1 8中催化剂2 2相同的制备方法制备该催化剂2 3，不同的是用1 5 g 钼酸钠代替1 5 g 偏钼酸钠。

