

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109688.4

[51]Int.Cl⁵

C07C 11/06

[45]授权公告日 1994 年 6 月 29 日

[24]颁证日 94.4.15

[21]申请号 89109688.4

[22]申请日 89.12.26

[30]优先权

[32]88.12.26[33]JP[31]328721 / 88

[32]89.10.13[33]JP[31]267553 / 89

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 安原充树 荒木信太郎 井坂俊之

[74]专利代理机构 上海专利事务所

C07C 1 / 24

代理人 吴 俊

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 丙烯的制备方法

[57]摘要

本发明涉及通过在平均孔径为 30 至 150Å、标准偏差 (σn) 为 10 至 40Å (以孔径和微孔体积的统计学计算为基准) 的 γ-氧化铝催化剂存在下将异丙醇脱水来制备高收得率和选择性的丙烯。

权 利 要 求 书

1. 制备丙烯的方法，其特征在于包括如下步骤：在 150℃—500℃温度范围内，在减压、大气压或加压下，在含至少 90%（重量） γ -氧化铝、少于 10%（重量）硅胶和高至 0.5%（重量）碱金属氧化物的平均孔径范围为 30—150 Å、标准偏差(σ_n)为 10—40 Å（以孔径和孔体积的统计学计算为标准）的弱碱性 γ -氧化铝催化剂存在下，以 0.1—20 hr⁻¹ 的液时空速(LHSV)将异丙醇加入反应器中，使异丙醇脱水。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 γ -氧化铝以催化剂层形式使用，气态丙异醇以一定方向通过催化剂层，使得满足下列式子：

$$(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2) \geq 1 \quad (I)$$

式中 M 是每小时供应的异丙醇摩尔数, mol/hr

R 是气体常数，等于 0.082 l · atm/deg · mot

T 是催化剂层的温度，K，

P 是反应压力，atm，

π 是圆周率，它等于 3.14，

γ 是横贯异丙醇流动方向的催化剂层横截面半径，cm。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 γ -氧化铝催化剂的微孔体积为至少 0.4 cc/g（以干态为准）。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述 γ -氧化铝催化剂是一种 pka 值为 +3.3 至 +6.8（由 Hammett 指示器测量）的、总酸量为直到 0.5 meq/g（干态）的弱酸性 γ -氧化铝。

说明书

丙烯的制备方法

本发明涉及丙烯的制备，更具体地说，涉及以高的收得率和选择性由异丙醇制备丙烯。

现有技术中，由丙烯制备异丙醇是众所周知的，但从来没有过由异丙醇制备丙烯的实践。然而，在由异丙苯法制备苯酚的过程中产生了过量的丙酮副产物，这种情况就要求我们考虑由丙酮氢化产生的异丙醇来制备丙烯。更具体地说，目前工业上苯酚制备的主流是异丙苯法。由异丙苯法制备苯酚包括：由苯和丙烯形成异丙苯，自动地将异丙苯氧化成氢过氧化异丙苯，在一种酸催化剂存在条件下将氢过氧化异丙苯分解成苯酚和丙酮。在对苯酚和丙酮的需求保持平衡的情况下，由异丙苯法制备苯酚是一种成本效率较好的方法。

近年来，对丙酮的需求正在下降。尽管丙酮作为制备甲基丙烯酸甲酯的起始材料的使用是丙酮的一个主要用途，但由于甲基丙烯酸甲酯的制备转向使用具有4个碳原子的化合物，结果使丙酮的需要下降。

因此，人们希望有效地使用丙酮，而不使丙酮作为副产物留下来。一种有希望的尝试是将丙酮转化为异丙醇，并将异丙醇脱水为丙烯。现在需要发展一种以前从没有人探索过的由异丙醇制备丙烯的方法。

在制备烯烃的常规方法中，在强酸诸如硫酸、磷酸、过氯酸、磷钨酸和磷钼酸存在下对醇进行脱水是众所周知的。尽管近年来烯烃的制备主要依赖于石脑油的裂解，为了使各种反应剂可用于烯烃制备和制备高纯度的烯烃，人们已提出了许多建议，通过醇的脱水来制备烯烃。例如，如在日本专利公告号40057/1984和19927/1984中所揭示的那样，通过将乙醇脱水来制备乙烯，又如在日本专利公告号23771/

1986和日本专利申请公开号26/1986 中所揭示的那样，通过叔丁醇脱水来制备高纯度异丁烯。至于在由乙醇脱水制备乙烯过程中起辅助作用的催化剂，人们提出使用固体酸催化剂，诸如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、沸石和固态磷酸，这在日本专利申请公开号34929/1989中得到了揭示。

然而，至于通过脱水使异丙醇转变为丙烯，除了上述强酸催化的脱水作用外，没有其他合适的方法。尽管那些该领域的熟练人员可能想到将常规工艺应用于将乙醇或叔丁醇脱水，由于最终产物（乙烯或异丁烯和丙烯）的性质有显著不同，因此没能提出这方面的设想。

一般来说，强酸催化剂的使用存在着问题，即所用的反应器必须是昂贵的耐腐蚀材料，并且输出的使用过的酸的处理困难。另外，一经产生的烯烃可以在强酸存在下反应，例如，它们可聚合成较高分子量的聚合物或异构化为不希望有的化合物，从而使最终烯烃的收得率下降。还有，丙烯比乙烯和异丁烯更活泼，容易聚合。这就意味着不可能将日本专利公告号40057/1984,19927/1984,23771/1986和26/1986 中揭示的方法应用于丙烯的制备。

与之相反，通过在固态酸催化剂存在下乙醇的脱水制备乙烯的方法（如日本专利申请公开号34929/1989中所揭示）具有一个优点，即由于催化剂不是腐蚀性的，因而可使用较价廉的材料制成的简易反应器。然而，二氧化硅-氧化铝、沸石和固态磷酸是强酸性的。如果气态的异丙醇在较低的温度（250至300℃）下通过装有这种强酸性的催化剂的反应器的话，多达约30%的所得丙烯被进一步催化为聚合物。显著量的高分子量聚合副产物的形成引起丙烯收得率下降。异丙醇脱水成丙烯是一个显著的吸热反应，它要求反应温度为至少250℃，而这个温度对于作为工业催化剂的上述强酸催化剂来说是不可行的。

人们知道，氧化铝催化剂对于乙醇的脱水是有效的。然而，如果

将商业上可提到的氧化铝催化剂用于异丙醇的脱水，就不能以高的收得率获取丙烯。通过将反应温度升高至450℃或更高来增加异丙醇的百分转化率是可能的。然而，获得的丙烯的收得率低，这是因为高温下脱水的同时还存在裂解反应，从而使所得到的丙烯中含有显著量的杂质。

图1 是异丙醇的转化率对催化剂平均孔径的函数图。

图2 是异丙醇的转化率对催化剂Na₂O含量的函数图。

因此，本发明的一个主要目的是为了提供一种采用简易反应器、在比常规方法低的温度下、以高的收得率和选择性、由异丙醇制备丙烯的方法，不再需要使用昂贵的耐腐蚀材料反应器。

本发明提供了一种制备丙烯的方法，它包括在催化剂存在下使异丙醇脱水的步骤。根据本发明的特点，所述催化剂是平均孔径范围为30至150 Å、标准偏差(σ_n)范围为10至40 Å(根据孔径和孔体积的统计学计算)的γ-氧化铝。

较佳的是，气态异丙醇以一定方向通过γ-氧化铝催化剂层，使得满足下列等式：

$$(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2) \geq 1 \quad (I)$$

其中M是每小时供给的异丙醇摩尔数, mol/hr

R是气体常数，它等于0.082 l.atm/deg.mol,

T是催化剂层的温度(°K)

P是反应压力,(atm)

π是圆周率，它等于3.14,

r是横贯异丙醇流动方向的催化剂层的横截面半径，单位为cm。

在本发明方法中用作起始反应剂的异丙醇可由任何众所周知的方法获得。制备异丙醇的方法并不苛刻。当采用通过合适的工艺由丙酮获得的异丙醇时，其工业效益是很大的，上述丙酮是由异丙苯法制备

苯酚时的一种副产物。

本发明的用于由异丙醇脱水制备丙烯的催化剂是一种具有特定孔分布的多孔 γ -氧化铝，即平均孔径范围为30至150 Å，较佳为40至70 Å，标准偏差(σ_n)范围为10至40 Å，较佳为10至20 Å(根据孔径和孔体积的统计学计算)。

这里所用的孔分布是孔直径($2r'$)和相应的孔体积间关系的数学式，即孔体积有微量变化(dp_v)与孔半径的微量变化(dr')之比， dp_v/dr' ，它可通过Cranston—Inkey方法在液氮温度下通过对氮气的等温吸附—解吸附曲线进行分析而确定。这里所用的孔分布也指孔呈中央平均分布的直径(平均孔径)及孔直径分布的宽度。平均孔径和意指孔径分布宽度的标准偏差(σ_n)在此被认为与孔分布等价(假定孔分布是一统计学分布)。

在以高吸得率由异丙酮制备高纯度丙烯的过程中，特定孔分布在上述范围的 γ -氧化铝催化剂是有效的。

本发明的用作催化剂的具有上述性质的 γ -氧化铝最好同时还具有下列特性。

最好 γ -氧化铝催化剂的总孔体积为至少0.4cc/g，较佳为0.5至0.8cc/g(以干态为基准)。

同时较佳的是，所述 γ -氧化铝是低碱性 γ -氧化铝，它包括至少90%(重量) γ -氧化铝、少于10%(重量)二氧化硅和直到0.5%(重量)碱金属氧化物，它最好包括至少95%(重量) γ -氧化铝、少于5%(重量)二氧化硅和直到0.3%(重量)碱金属氧化物。

较佳的还有，所述 γ -氧化铝催化剂是弱酸性 γ -氧化铝，其 pka 值为+3.3至+6.8范围内(由Hammett指示器测量)，总酸量为直到0.5meq/g(干态)。

平均孔径在上述范围的、酸性(由 pka 值表示)在上述范围的 γ

- 氧化铝催化剂对于以高收得率制备高纯度丙烯来说是有效的。

通过下列实验可明显地看出催化剂这些限制的原因。

(1) 平均孔径和催化活性之间的关系

在下列反应条件下，采用平均孔径为31至190 Å的 γ -氧化铝催化剂来进行异丙醇的脱水。结果如表A和图1所示。

反应条件

异丙醇: L H S V = 3.0 hr⁻¹

压 力: 18 kg/cm² G

催化剂层温度: 300 °C

接触时间: 约35秒

催化剂

γ -氧化铝 (Na₂O 含量, 0.05 wt %)

表 A

No	平均孔径 (Å)	异丙醇转化率 (mol %)
1	31	86.8
2	40	87.1
3	62	86.8
4	75	74.9
5	114	68.9
6	150	59.1
7	160	52.2
8	190	27.1

通过采用对数-对数图纸，异丙醇转化率与平均孔径的关系被精确地表示在图1中。

异丙醇的转化率和平均孔径之间发现三个变化步骤：当平均孔径小时，异丙醇的转化率是恒定的，但当孔径变大并超过70 Å时，转化

率开始逐渐降低，当孔径超过 $150 \text{ \AA}$ 时，所述转化率快速下降。

基于上述原因，所用的 γ -氧化铝催化剂的平均孔径设置在直到 $150 \text{ \AA}$ 或更小。另外，由于平均孔径为小于 $30 \text{ \AA}$ 的 γ -氧化铝制备是很难由目前氧化铝制备工艺方法达到的，因而所用的 γ -氧化铝催化剂的平均孔径设置在直至 $30 \text{ \AA}$ 或更大。

(2) Na_2O 含量和催化活性的关系

在下列条件下，采用具有与上述不同的 Na_2O 含量的 γ -氧化铝-催化剂来进行异丙醇的脱水。结果见表B和图2。

反应条件

异丙醇: $\text{L H S V} = 3.0 \text{ hr}^{-1}$

压力: 一个大气压

催化剂层温度 260°C

接触时间: 2秒

催化剂

γ -氧化铝

平均微孔直径: $59 \text{ \AA}$

σ_n $13 \text{ \AA}$

总孔体积: 0.56 cc/g (干态为基准)

比表面积: $267 \text{ m}^2/\text{g}$ (干态为基准)

表 B

No	Na_2O 含量 (wt %)	异丙醇转化率 (mol %)
1	0.05	94.1
2	0.26	87.3
3	0.47	51.9
4	0.55	27.5

由表 B 和图 2 可以看出，当 γ -氧化铝催化剂的 Na_2O 含量超过 0.5wt% 时，异丙醇的转化率快速下降。由于这个原因， γ -氧化铝的碱金属氧化物含量设定在直到 0.5wt%。

以特定孔分布、低碱含量和上述弱酸性为特征的本发明 γ -氧化铝催化剂可通过下列步骤获得：混合铝酸钠和硫酸铝，由混合物中析出氢氧化铝，通过洗涤、陈化、喷雾干燥、造粒、干燥和其他适当步骤来对析出物进行综合加工，从而将微孔分布和其他特性控制在所要求的条件下。

如果需要，这里所用的 γ -氧化铝可由酸处理和/或烘烤。酸处理是通过将 γ -氧化铝浸入酸中来进行的，其目的是调节催化剂的酸性。所用的酸包括盐酸、硝酸和硼酸以及羧酸（诸如乙酸、甲酸和草酸）的水溶液。所述烘烤可在 400 至 700 °C 温度下在空气或还原性气氛中通过加热催化剂来进行。

这里所用的催化剂既可呈粉末状，也可呈颗粒状。优先选用球形 γ -氧化铝催化剂，特别是呈球形，球形尺寸为载有催化剂层的圆柱反应器直径的直到 1/10、更佳为 1/10 至 1/1000，这些球形催化剂对于防止反应剂和通过反应器的产物气体的偏离和重新混合是有效的，由此保持高的异丙醇转化率和高的选择性和丙烯收得率。

这里所用的催化剂的寿命显著增长。当将普通固态酸用作异丙醇脱水的催化剂时，如果酸具有强的酸性，反应很容易发生，但也存在着缺点，即同时诱发不希望有的所得的丙烯的聚合，从而使聚合物吸附到催化剂上而使其立即丧失活性。然而，根据上述机理，按本发明具有在上述范围内的物理性能的 γ -氧化铝催化剂不存在活性的丧失。

另外，即使 γ -氧化铝催化剂的催化活性降低，它也可被再生。再生可例如通过在空气存在下烧掉碳质沉积物来进行。将用过的催化

剂加热的再生温度较佳在约300 至约600 °C 范围内，最好为400 至550 °C。

在本发明的实践中，异丙醇的脱水最好在下列条件下进行：反应温度范围为约150 至约500 °C，最佳为180 至400 °C；反应压力可为减压、大气压或增压；将反应系统保持在气相条件下是较佳的，异丙醇向反应器的供给量在0.1 至20hr⁻¹ 范围内，最好在0.5 至10hr⁻¹ 范围内（液时空速，L H S V）。

为了使反应产生的丙烯马上排出反应系统，可导入与反应剂混合的一种对脱水作用不敏感的气相物质。这种气体载体包括例如水、氮气、二氧化碳、氯气、氩气、甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。这些气相物质可能遇到在进入反应器前是液态的、但在反应条件下变成气态的那些物质。这些气体形成物质的例子包括脂族烃，诸如戊烷、己烷、庚烷、环戊烷、环己烷，以及芳族烃，诸如苯、甲苯、二甲苯、乙苯和异丙苯。

进入反应器的气相物质与异丙醇的比例应使得每摩尔异丙醇对应存在约0.05至约10mol 气相物质。从经济角度考虑，过量使用气相物质是不太好的，因为需要将大量惰性气体从丙烯和水反应产物混合物中分离出来并将其再循环至反应器，从而用于分离和再循环需要增加成本。

本发明方法有利于连续反应，反应器较佳是一种载有粉末催化剂的流化床系统或一种载有颗粒状催化剂的固定床系统。

在本发明的一个较佳实施例中，丙烯是通过以轴向使气态异丙醇通过在一圆柱反应器中的上述 γ -氧化铝催化剂层来制备的，从而满足了下列等式

$$(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2) \geq 1 \quad (I)$$

式中M是每小时供给的异丙醇摩尔数, mol/hr; R是气体常数，等于

$0.082 \text{ l} \cdot \text{atm/deg} \cdot \text{mol}$, T 是催化剂层温度, K , P 是反应压力, atm ; π 是圆周率, 等于 3.14 ; r 是横贯异丙醇流动方向的催化剂层横截面半径, cm 。

在该实施例中, 所述催化剂层最好呈具有半径 r 和轴向厚度的圆柱形薄层形态, 异丙醇向反应器供给量 (相当于 M) 为 0.1 至 20 hr^{-1} , 最好为 0.5 至 10 hr^{-1} (液时空速 $LH S V$)。反应温度 T 一般在约 150 至约 500°C 范围内, 最好为 180 至 400°C 。反应压力 P 可以是减压、大气压或增压, 尽管最好将反应系统保持在气相条件下。

借助于适当地选择 M 、 T 、 P 和 r 以使反应因子值 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 为至少 1 、较佳在 1 至 10 范围内, 可通过使异丙醇通过发生异丙醇脱水的反应器中的固态催化剂层而有效地制备丙烯。如果在这样的条件下供给异丙醇使得 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 值小于 1 , 则异丙醇的脱水速率, 即异丙醇的百分转化率变低, 那么为了达到所要求的反应速率, 必须提高反应温度, 从而牺牲了纯度和收得率。升高的反应温度不仅增加了副产物的形成, 而导致纯度下降和丙烯收得率下降, 而且还会缩短催化剂寿命。进一步说, 所述范围之外的反应参数使得反应剂和产物气体在反应器中重新混合, 从而延迟了脱水, 并趋于形成更多的副产物。

反应器对于本发明并不是关键性的, 它可从通常用于这种类型反应的那些反应器中选取。例如, 可以使用具有固定床催化剂层的管形反应器, 其中反应剂气体以轴向通过催化剂层, 具有球形催化剂颗粒的固体催化剂层的固定床系统反应器是较好的。反应剂气体的流动可以是垂直向上或垂直向下, 为了防止催化剂颗粒的跳动, 向下流是较好的。

由于异丙醇的脱水基本上是一吸热反应, 有必要以有效的方式来供给反应热量。对于绝热的固定床反应器, 一种中间热交换多级绝热

反应器是较佳的，在该反应器中，催化剂层被分成多个级，并且在邻接的级间提供有热交换器（或热源）。另一种有用的反应器是自热交换型反应器，其中使经预热的异丙醇气体通过一延伸过催化剂层的导管以和催化剂层进行热交换，从而将催化剂层加热。

有用的还有一多管热交换反应器，其中以并置方式安置许多薄反应管，并使加热介质通过管子的外部。这里所用的加热介质可以是热油或熔融的盐（ NaNO_3 和 KNO_3 的混合物）。可供选择的是，可使用一种直接加热反应器，其中将反应管置于一反应炉中，使得反应管直接由气体烧嘴加热。

在本发明的实践中，催化剂层中异丙醇的脱水被认为是遵循下列过程：异丙醇气体分子由移动相通过外部扩散迁移到 γ -氧化铝固体催化剂颗粒的外表面，然后通过微孔内扩散迁移到催化剂颗粒的内表面。异丙醇的气体分子随后被吸附到催化剂的活性位置，在那里进行脱水。这样形成的丙烯由逆向扩散迁移通过微孔，并让催化剂颗粒的外表面回到移动相。因此认为，异丙醇的脱水很大程度上取决于外部扩散和微孔内扩散。因此，通过使用具有与气体异丙醇分子在催化剂层中的外部扩散和微孔内扩散密切相关的特定孔径分布的 γ -氧化铝催化剂，可显著提高异丙醇的脱水速率。通过使异丙醇通过固体催化剂层而使反应因子 $(M \times R \times T)/(3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 为至少1（即满足等式（I）），由此增加扩散速度，可进一步促进脱水速度。

本发明的丙烯制备方法对于工业上在现有情况下有效地利用丙酮副产物是有益的，发现了消耗由异丙苯法制备苯酚过程中形成的丙酮副产物的应用。本发明构成了包含首先将丙酮转化为异丙醇和随后由脱水将异丙醇转化为丙烯的总过程的一部分，因而总而言之，丙酮被转化为丙烯，它是异丙烯合成的起始材料。除了它在异丙苯法中的应用外，丙烯另一个有希望的用途是作为聚烯烃制备的起始材料。

实例

下面给出了本发明的例子，这是为了阐明本发明，而不是对本发明的限制。

例1

一内径为25.4mm(1英寸)、大约在中央区处长度为500mm的不锈钢垂直管状反应器装载有20ml具有下列物理性能的 γ -氧化铝。

平均孔径: 69 Å

标准偏差(σ_n) 13 Å

总微孔体积: 0.66cc/g

比表面积: 275m²/g

粒度: 8—14目

酸性分布:

P K a $\leq$ 6.8:0.39meq/g

P K a $\leq$ 4.8:0.08meq/g

P K a $\leq$ 3.3:0

P K a $\leq$ 1.5:0

P K a $\leq$ -3.0:0

总酸量: 0.39meq/g

组成(干态)

Na₂O: 0.2%(重量)

Si O₂: 0.06%(重量)

Fe₂O₃: 0.02%(重量)

γ -氧化铝: 99.75%(重量)

在320 °C的反应温度和10kg-f/cm²G的压力下，从反应器的顶部以60ml/hr(L H S V 3hr⁻¹)的流速将异丙醇送入反应器。来自反应器底端的气/液混合物被分离为液体反应混合物和气体产物。反应开始

后8小时，以每小时平均量为14.4g/hr和18.8 l/hr 的速度排放液体反应混合物和气体产物。为了评价异丙醇的脱水，由气相色谱法分析液体反应混合物和气体产物，发现异丙醇转化率为98.4%，丙烯收率得为98.0%。副产物为0.4%丙酮。气体产物是纯度为99.5%的丙烯。

应该注意，异丙醇的转化率和丙烯的选择性和收得率由下列等式计算。

$$\frac{\text{异丙醇的百分转化率} = \frac{\text{单位时间反应的异丙醇摩尔数}}{\text{单位时间供给的异丙醇摩尔数}} \times 100$$

$$\frac{\text{丙烯的选择性百分数} = \frac{\text{单位时间产生的丙烯摩尔数}}{\text{单位时间反应的异丙醇摩尔数}} \times 100$$

$$\frac{\text{丙烯的百分收得率} = \frac{\text{单位时间产生的丙烯摩尔数}}{\text{单位时间供给的异丙醇摩尔数}} \times 100$$

例2 —5

重复例1 的过程，不同之处在于供给的异丙醇量和反应温度变化为表1 所示，其结果和例1 的结果一列于表1 中。

表 1

异丙醇的脱水

异丙醇

实例 序号	流速 (ml/hr)	L H S V (hr)	反应温度 (°C)	异丙醇 转化率(%)	丙烯收 得率(%)	副产物的 百分数(%)
1	60	3	320	98.4	98.0	0.4

2	40	2	320	99.6	99.3	0.3
3	60	3	300	89.5	89.0	0.2
4	40	2	300	96.7	96.3	0.2
5	40	2	290	94.2	94.0	0.1

丙酮，二异丙基醚等

例6

重复例1 的过程，不同之处在于所述催化剂改变为具有下列物理性能的 γ -氧化铝，并且以40ml/hr 的流速供给异丙醇。

γ -氧化铝催化剂

平均孔径：120 Å

标准偏差(σ_n) 24 Å

总微孔体积：0.82cc/g

比表面积：225m²/g

粒度：8—14目

酸性分布：

P K_a ≤ 6.8:0.22meq/g

P K_a ≤ 4.8:0.04meq/g

P K_a ≤ 3.3:0.02meq/g

P K_a ≤ 1.5:0

总酸量：0.22meq/g

组成(干态)

Na₂O：0.17%(重量)

Si O₂：0.06%(重量)

Fe₂O₃：0.02%(重量)

γ -氧化铝：99.75%(重量)

反应结果为：

异丙醇转化率:99.8%

丙烯收得率: 99.5%

例7

重复例6 的过程, 不同之处在于将反应温度改变为290 °C, 结果表明, 异丙醇转化率为84.8%, 丙烯收得率为78.8%。

对照例1

重复例1 的过程, 不同之处在于催化剂改变为具有下列物理性能的H- 丝光沸石, 并且在250 °C下以40ml/hr 的流速将异丙醇供应通过催化剂。

H- 丝光沸石催化剂

平均孔径: $7 \text{ \AA}$

总微孔体积: 0.42cc/g

粒度: 8—14目

酸性分布: $\text{P K a} \leq -5.6: 2.07 \text{ meq/g}$

最大酸性: $\text{P K a} \leq -5.6$

总酸量: 2.07meq/g

组成(干态):

Na_2O : 0.01%(重量)

Si O_2 : 97.5%(重量)

氧化铝: 2.5%(重量)

反应结果为: 异丙醇转化率为96.8%, 丙烯收得率为70.8%。液体反应混合物包含1.4 克油状的丙烯低聚物。所得丙烯包含许多杂质, 包括甲烷、乙烷和丙烷, 其纯度为98.5%。

例8 —10

通过与例1 基本相同的过程, 由异丙醇脱水来制备丙烯。在320 °C温度下和表2 所示的压力下, 以40ml/hr ($\text{L H S V } 2 \text{ hr}^{-1}$)的

流速供给异丙醇，使其通过与例1 相同的催化剂。其结果如表2 所示。

表 2

在变化的压力下异丙醇的脱水

	压力 (kg/cm ²)	异丙醇转化率 (%)	丙烯收得率 (%)
例8	18	93.0	91.5
例9	5	99.7	99.5
例10	大气压	100	99.9

对照例2

重复例1 的过程，不同之处在于催化剂改为具有下列物理特性的 γ -氧化铝，并且在320 °C下将异丙醇以40ml/hr 的流速通过催化剂。

γ -氧化铝催化剂

平均孔径:	190 Å
标准偏差 (σ_n)	34 Å
总微孔体积:	0.43cc/g
比表面积:	205m ² /g
粒度:	8—14目
最大酸度:	P K a = -3.0
总酸量:	0.14meq/g
组成(干态)	
Na ₂ O:	2.7%(重量)
Si O ₂ :	0.06%(重量)
Fe ₂ O ₃ :	0.02%(重量)
γ -氧化铝:	97.22%(重量)

反应结果为：异丙醇转化率为64.1%，丙烯收得率为54.2%。

例11

按照例1 的过程，将连续反应进行一段延长的时间，同时将供应的异丙醇量保持在40ml/hr 的流速下。在反应200 小时时，分析表明异丙醇转化率为99.5%，丙烯收得率为99.3%。进一步进行反应，反应500 小时，分析表明异丙醇转化率为99.3%，丙烯收得率为99.0%。

当反应时间超过500 小时时，将催化剂取出反应器，发现它有些变灰。通过一电炉中在500 °C 温度下将其加热3 小时来再生催化剂，催化剂基本上恢复到与使用前相同的白色。

再将催化剂装入反应器，在与例1 相同的条件下进行异丙醇脱水，结果是：异丙醇转化率为98.3%，丙烯收得率为98.0%。

例12—13和对照例3 —5

使用一双管反应器。一内径为25.4mm(1英寸)、长度为2m的 S U S 321不锈钢反应器或内管中装填有直径为2 至3mm 的、具有下列物理性质的、数量如表3 所示的球形 γ -氧化铝颗粒，从而形成一固体催化剂层。

γ -氧化铝催化剂

平均孔径： 58 Å

标准偏差(σ_n) 13 Å

总微孔体积： 0.52cc/g

比表面积： 254m²/g

孔径： 2—3mm ϕ

酸度分布：

P K a $\leq$ 6.8:0.32meq/g

P K a $\leq$ 4.8:0.10meq/g

P K a $\leq$ 3.3:0 meq/g

P K a $\leq$ 1.5:0 meq/g

P K a $\leq$ -3.0:0 meq/g

总酸量: 0.32meq/g

组成:(干态)

Na_2O 0.2%(重量)

Fe_2O_3 0.02%(重量)

SiO_2 0.06%(重量)

γ -氧化铝: 剩余部分

将玻璃珠放在催化剂层上以形成一气化层, 构成内管。将内管插入内径为81.1mm和长度为2m的 S U S 321外管中。内管和外管间的环形区域充填有作为传热介质的氧化铝粉末。将一多孔的烧结金属薄膜贴到外管底部, 这样就构成了双管反应器。当该双管反应器直立放置时, 氮气由底部通过烧结金属薄膜向上流入环形区域, 从而将氧化铝粉末传热介质保持在流化状态, 使得内管中的固体催化剂层的全部长度上达到均匀的温度分布。

在将反应器保持在表3 所示的温度和压力时, 将异丙醇连续地从反应器顶部送至反应器, 以使反应在如此的条件下进行, 使得反应因子 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 可能达到表3 所报道的数值。由反应器底部排出的气/液混合物被分离成液体反应混合物和气体产物。由气相色谱法分析液体反应混合物和气体产物, 以确定丙烯和其他副产物的数量, 由这些数据来计算异丙醇转化率、丙烯选择性和收得率。结果如表3 所示。

表 3

反应条件	对照例			例		
	CE3	CE4	CE5	E12	E13	
催化剂装载(ml)	20	20	100	200	400	
反应压力(kg/cm G)	20	10	20	18	18	
异丙醇供应量(ml/hr)	60	60	300	600	1200	
(MxRxT)/(3.6XPxπr ²)	0.1	0.2	0.5	1.1	2.1	
催化剂中心温度 (°C)	320	340	360	380	400	290
结果						
异丙醇转化率(mol%)	80	96	99	99	99	>99
丙烯选择性(mol%)	87	96	99	99	99	>99
丙烯收得率(mol%)	70	92	98	99	99	>99
副产物*量(mol%)	13	4	1	10	12	<1
丙烯量(mol/hr)	0.55	0.72	0.77	5.16	7.69	9.81
15.39						

*副产物包括丙酮、异丙基醚等
为了计算,异丙醇(分子量60) 的密度为0.785g/cm³

表4 表明了温度和反应因子值 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 的各种组合，它保证了异丙醇的转化率为99% 或更高(摘自表3 的数据) 。

表 4

$(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$	保证异丙醇转化率 ≥99% 的温度
0.1	360 °C
0.2	320 °C
0.5	310 °C
1.1	290 °C
2.1	290 °C

由表4 可以看出，只要反应因子 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 大于1,就可在较低的温度(290 °C) 下使异丙醇的转化率达到99% 或更高。

在异丙醇脱水的商业实践中，为了经济和得到高纯度丙烯，最好使未反应的异丙醇减至最小，从而消除将未反应异丙醇再循环至反应器的要求。这是因为，为了将未反应异丙醇再循环，额外的设备是必要的，且其操作会使成本上升。由于微量杂质与未反应异丙醇一起再循环至反应器，这些杂质会降低丙烯纯度。因而从工业角度考虑，希望异丙醇转化成丙烯的转化率为至少99% 。

保证最大转化率为至少99% 的温度低至290 °C，这一事实对于在将碳沉积减至最少的前提下将催化剂在很长的时间内保持高活性是有利的。由于当反应因子 $(M \times R \times T) / (3.6 \times P \times \pi \times r^2)$ 之值为0.5 和1.1 时，保证最大转化率为至少99% 的温度分别为310 °C 和290 °C，因此在310 °C (对照例5 情况下) 和290 °C (例12情况下) 温度下将催化剂寿命试验进行约1,500 小时。对于前者，观察到活性

显著降低，这是由其转化率由99% 减少为90% 来表明的。而对于后者，只观察到活性的少量降低，这是由转化率由99% 减少至97% 来表明的。催化剂寿命试验结束时，将催化剂取出反应器，发现沉积在催化剂上的碳的数量对前者来说为13%，但对后者来说为3%。

根据本发明的方法，可以比现有技术高的收得率和选择性由异丙醇制备丙烯。通过将丙酮转化为异丙醇和然后根据本发明以高的收得率和选择性将异丙醇转化为丙烯，使得在由异丙苯法制备苯酚过程中产生的副产物丙酮的利用成为可能。所得到的丙烯可用作制备各种有机化合物和聚烯烃的起始材料。本发明具有更大的工业价值。

尽管已描述了一些较佳实施例，根据上述构思，还可对它作出许多改进和变化。因此应该知道，在附属权项的范围中，本发明可以与具体描述不同的方式进行。

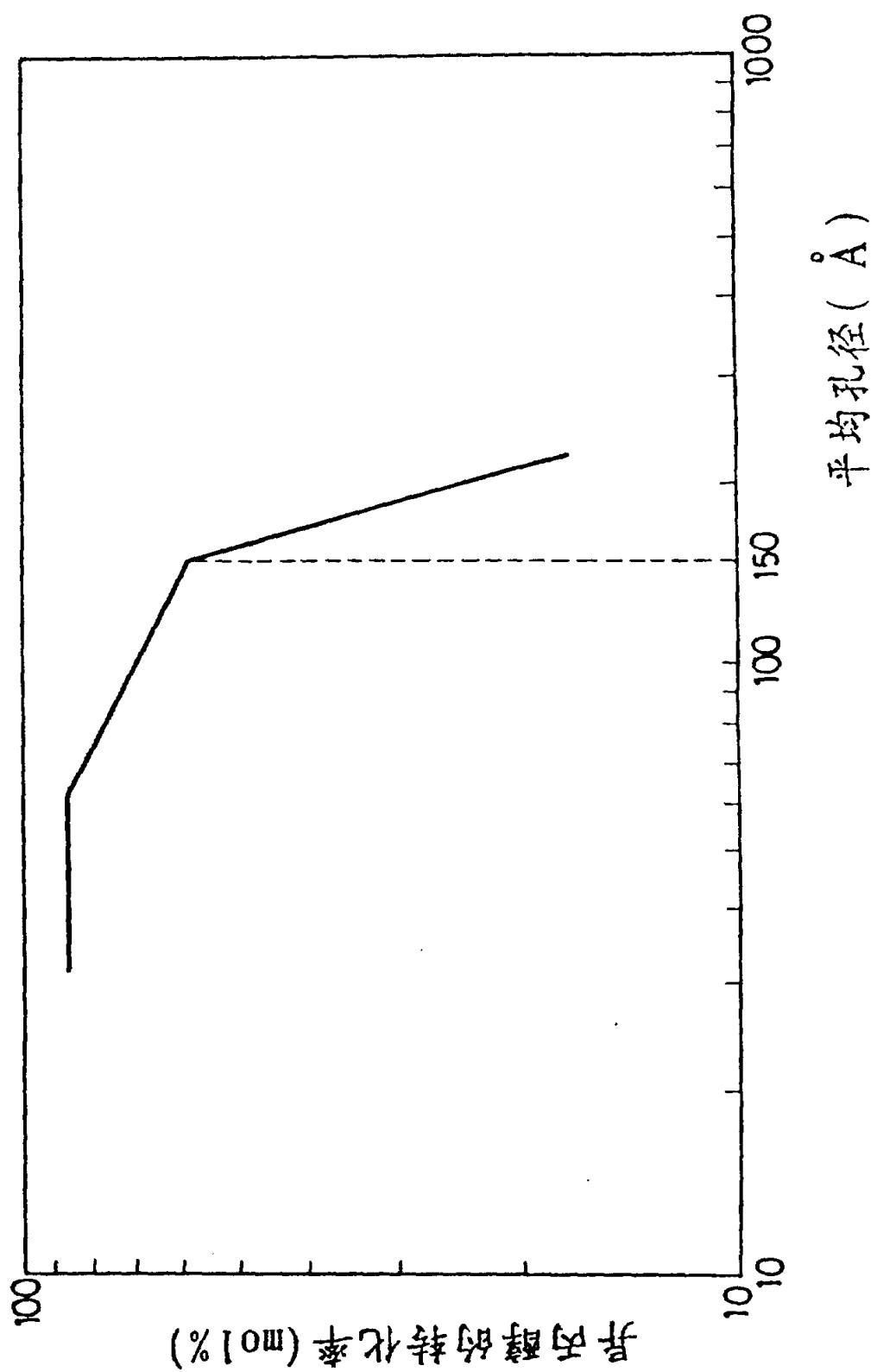


图 1

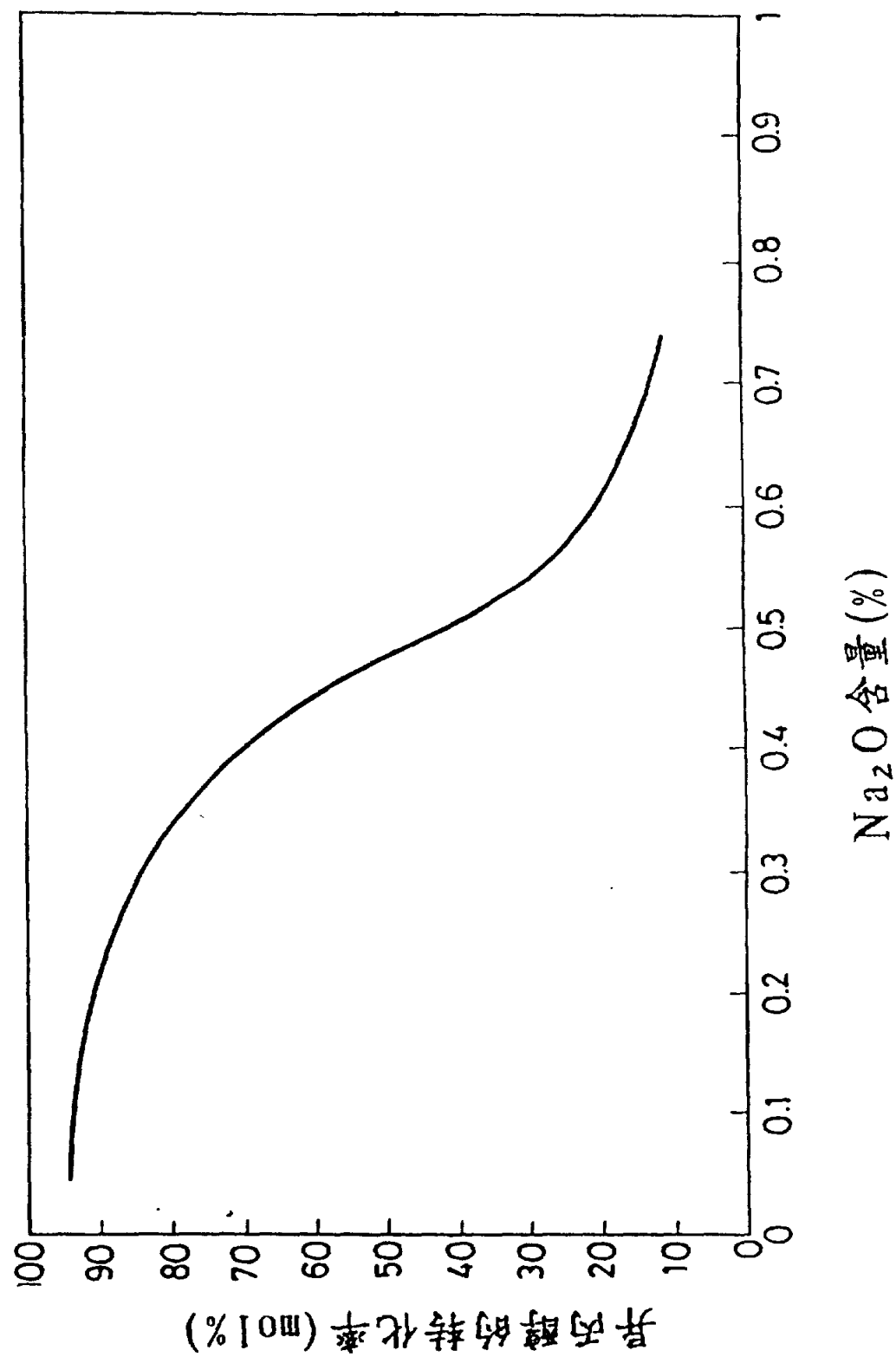


图 2