[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1095703A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120508.5

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1994 年 11 月 30 日

C07C 6／04

[22]申请日 93.10.18

[30]优先权

[32]92.10.19[33]NL[31]9201810

[71]申请人 DSM有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 P·C·范希姆 R·范哈迪费尔德

J·昂克 H·C·A·古森斯

[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 5／25 B01J 8／02

B01D 3／00

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 一种烯烃或烯烃混合物的转化方法

[57]摘要

本发明涉及一种在同时进行置换和异构化反应的蒸馏塔中烯烃或烯烃混合物的转化方法。本发明的特征在于在塔的顶部进行置换反应，在底部进行结合的置换和异构化反应。钝化催化剂的再活化通过用烯烃处理，接着用含氧气体处理以及再用含氮气体处理来进行。

权 利 要 求 书

1、 在同时进行置换和异构化反应的蒸馏塔中烯烃或烯烃混合物的转化方法，其特征在于在该塔的顶部发生置换反应而在其底部进行结合的置换和异构化反应。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于蒸馏塔的底部装填有可提供异构化反应和置换反应的双功能催化剂。

3、根据权利要求2的方法，其特征在于使用硅—铝载体上的氧化铼或氧化钼作为双功能催化剂。

4、根据权利要求1的方法，其特征在于置换催化剂的浆液或溶液被装在蒸馏塔的顶部，其中所说顶部装有惰性填料。

5、根据权利要求1—4的任意一个的方法， 其特征在于烯烃中烯烃混合物在所说的底部上面一点引入蒸馏塔。

6、根据权利要求1—5的任意一个的方法， 其特征在于烯烃混合物含有丁烯、戊烯或己烯。

7、根据权利要求1—6的任意一个的方法， 其特征在于烯烃混合物还含有乙烯。

8、根据权利要求1—7的任意一个的方法， 其特征在于所说的催化剂周期性地进行再活化，其包括连续地用C_2—C_4烯烃处理，用含氧气体处理和用含氮气体处理。

9、根据权利要求8的方法，其特征在于所说再活化用乙烯进行。

10、根据权利要求8—9的方法，其特征在于用烯烃的再活化是在50—200℃温度下进行的。

11、根据权利要求1—10的方法， 其特征在于蒸馏塔底部的产

物用低级α烯烃进行共置换。

12、根据权利要求11的方法，其特征在于使用的低级α烯烃是乙烯。

说　　明　　书

一种烯烃或烯烃混合物的转化方法

本发明涉及一种烯烃或烯烃混合物的转化方法，该转化在蒸馏塔中，通过置换反应和异构化反应的发生来进行。

这种方法描述在EP—A—304，515中，在该专利说明书中，通过使置换反应和双键异构化结合将烯烃转化成其它的烯烃。

在此和下文中，置换反应可以认为是一种这样的(催化)反应，其中被交换的烯烃中的双键以形成等摩尔量新烯烃为结果。在这种趋向平衡的反应中，可得到在所有可能化合中包含的烯烃的亚烷基碎片的非常近似的统计分布。

在此和下文中，可以认为异构化是烯烃中双键的(催化)置换。而且，这种类型的反应一般趋于平衡。

通过这两种反应的结合，有可能将烯烃转化成乙烯和丙烯(它们是聚合物化学中最期望的单体)和较高级的线性烯烃。

在这种化合方法中，使用了两个单独的催化剂用于进行置换或异构化反应；这个方法已有描述，尤其是在NL—C—184，270中。也可使用具有结合两个活性的一种催化剂，其例子在US—A—4，180，524中给出。

这种方法的缺点是最终这种反应达到平衡并且不能导致最大可能地形成所希望的产物乙烯和丙烯，因此仅得到中等产率。

如在EP—A—304，515中给出的，解决的办法是在反应蒸馏塔中完成该方法。在反应过程中，通过使用反应产物的物理分离，可将期望的产物乙烯和丙烯从平衡中提取出来。从而得到增加的乙烯

和丙烯产率。

申请人已发现即使乙烯和丙烯的这个增加的产率也是相对较低，从而在经济上无吸引力；并且其原料的转化程度也是很低的。为了增加乙烯和丙烯的产率并改善转化率，已经发现可通过使用蒸馏塔来达到此目的，其中，在蒸馏塔的顶部进行置换反应，而在其底部进行结合的置换和异构化反应。

在这种情况下，最好使将要在该塔中处理的烯烃或烯烃混合物在所说的底部上面一点进料。另外，如果该进料直接引入，它将首先与异构化催化剂接触，这将导致C_1一碎片的损失；而这些碎片是产生乙烯和丙烯所需要的。

另外，可在与下流蒸馏置换／异构化反应器相结合的蒸馏置换反应器中进行该方法； 其结果是在反应器中可选择不同操作条件[象在下游反应器中的低压(当然还有低温)]。

象使用这种反应蒸馏塔的其它类型的过程也是已知的。关于这一点的更多的资料，例如，可参见EP—A—461，855。 根据将要处理的烯烃或烯烃混合物和主要产物的物理性质，本领域的熟练人员可决定某些参数(例如顶部和底部的直径、高度、回流比、 传递单元的数量)。

根据本发明方法的所应用的催化剂本身是已知的。例如，用于置换反应的催化剂的量是很大的。用于此目的的该催化剂体系的大部分可从元素周期表4—10族的过渡金属元素衍生得到(根据最新的IUPAC命名法)；它们可以均相以及非均相形式使用。

均相置换催化剂的例子是$ReCL_5$或$W(CO)_6$， 其可与或不与助催化剂(例如，象$EtALCL_2$或$Ph_2C=W(CO)_5$)结合使用。

在本发明的具体形式中，蒸馏塔的顶部用惰性填料[如拉西环(Raschig Ring)，弧鞍形填料(Berl Saddle)等]装填，置换催化剂将以惰性溶剂(如芳烃，象卤代苯或甲苯)中的溶液形式提供。另一种可能性是以在适当分散剂中的浆液形式提供催化剂。含有置换催化剂的溶液或分散体被装在蒸馏塔的顶部，然后滴流到蒸馏塔中。可以从顶部的底段或甚至从底部的底段从塔中除去该催化剂，这取决于底部中所用的催化剂类型(在底部进行结合的置换反应和异构化反应)。溶剂和分散剂的选择必须是这样的，即对塔的顶部进行的蒸馏不挥发，而且又可从其底部除去。置换催化剂可作为活性物质沉积在结构物质(结构填料)上。

作为浆液或以填料床形式使用的非均相置换催化剂的活性相主要利用载体金属氧化物(MoO_3, Re_2O_7或WO_3)，或与或不与增加活性的成分如四烷基锡和四烷基铅结合。该载体物质也是重要的：载体的质子酸(Bronsted acid)强度越高，反应速度越高。在大多数情况下，这种催化剂的酸性质也引起双键的异构化，在已经发表的置换文献中已指出了应如何避免这种付反应发生(J.C.Mol, J.Mol.Cat. 46, 1988, 第151—156页)。

双键异构化通常是在有固体酸或固体碱的存在下进行的。固体酸的实例如硅—铝，γ—氧化铝，等等：固体碱的例子如载钠氧化铝，含铯浮石等等。

根据本发明，除置换反应外，也需要异构化反应在蒸馏塔的底部发生，在该段优选使用双功能催化剂，如一种可提供置换反应和异构化反应的催化剂。提到的这种催化剂的具体例子可使用硅铝载体上的Re_2O_7或MoO_3制备。当然，使用置换和异构化催化剂的物理

混合也是可行的。

根据本发明，该方法特别适用于丁烯、戊烯和／或己烯，尤其是含丁烯物流的转化。特别是，在由含C_4烃物流（由炼油加工过程或蒸汽裂解产生的）制备MTBE（甲基叔丁基醚）中，可得到大量的称之为C_4—残余液—2的物流，其中含有大量的丁烯；现在不出售或裂解这种物流，而可使用本发明的方法进行加工，从而得到高产率的乙烯和丙烯。从反应蒸馏塔底部卸料得到的较重烃可再使用，例如作为裂解过程原料，从而得到较高的总原料效率。

一般情况下，可从置换和异构化化学得知本发明所进行的过程的条件。

例如，其温度范围将在0至250℃（尤其是10到180℃）之间，其压力一般将高于大气压力，优选在0.2和5.0MP。之间。

一个该过程的成功操作的优选条件是在反应系统和进料中没有水、氧或极性组分（如胺或醇）；它们的存在将引起催化剂活性的极大降低。

申请人发现当目的是增加丙烯产率时，上面提到的烯烃或烯烃混合物的转化率可通过加入额外的烯烃、特别是乙烯来改善。

当固定床形式中使用非均相置换和异构化催化剂时，催化剂的颗粒大小优选地应在200μm和10mm之间。在蒸馏塔的顶部（置换段）所用的催化剂的量以及在蒸馏塔底部（置换＋异构化段）所用的催化剂的量将与所说催化剂的催化活性目标转化率／选择性有关。熟练人员可容易地确定该过程的最佳条件。本申请人已发现通过不期望的支反应和副反应有时出现置换活性的降低，这个钝化作用通过使用文献中已知的对这种催化剂的再活化方法不能消除。由Amigues

所述的方法[烃加工(Hydrocarbon Processing)，1990年10月，第79—80页]是：例如，空气处理(在550℃)接着在氮气中活化(在550℃)已证明是不切实际的：这样处理的催化剂没有显示出多大活性。在较高温度(直到800℃)用空气，燃后在550℃氮气中处理这种钝化催化剂的努力也是无价值的：在这样处理后，该催化剂仍显示不出较高的活性。不想声称对这个问题的解释有什么科学意义，这可以归因于这样的事实，即这种反应蒸馏塔中的结合的置换和异构化导致比习用的方法更多的副产物。

因此，本发明的目的也在于提供一种转化烯烃或烯烃混合物的方法，其中所说的问题已得到解决。

申请人发现所说催化剂，或用于本发明反应蒸馏塔中结合的置换和异构化反应中的催化剂混合物可通过连续地经过用C_2—C_4烯烃(较好用乙烯或丙烯)处理，用含氧气体处理和用含氮气体处理来再活化。

令人惊奇地发现，当根据本发明，在反应蒸馏塔中进行置换和异构化过程，并以本发明的特殊方法周期性地再活化所说催化剂时，结果得到了相对于原料烯烃的具有较高乙烯和丙烯产率的、在经济上具有吸引力的方法。

另外，由于该催化剂可适当的再活化，因此免去了从反应器中更换催化剂的花费。

在从0.1—1.0MPa压力和从50—200℃温度下，用C_2—C4烯烃预处理得到的催化剂，接着可再用Amigues方法有效地再活化。

钝化的均相置换催化剂或浆液状置换催化剂的再活化也可通过分离处理在蒸馏塔外进行，从而避免了蒸馏塔内成分的周期性再活

化。

使蒸馏塔底部物流与低级α—烯烃，较好地与乙烯或丙烯，最好与乙烯进行共置换是有利的。由于这种烯烃化、尤其是这种乙烯化的结果，反应器底部物流的较高沸点烯烃(多数为内烯烃)可转化成较低级的α—烯烃。

对于这种烯烃化过程的条件，一般与置换反应的条件一样。所需的较低级α—烯烃可取自蒸馏塔顶部物流。为避免将要处理的烯烃的显著的自置换，可使用从底部物流得到的相对于较高沸点烯烃的多余烯烃(尤其是乙烯)。一般，可使用的低级α—烯烃与高级α—烯烃的摩尔比至少为2。

将通过下面的实施例和对照试验说明本发明，而不是就此限制本发明。

实施例I

使用具有8×10^{-2}m内径，2.5m高的反应蒸馏塔， 在塔内用25块塔盘等分。塔盘8用作进料塔盘。塔的顶部(塔盘1—11)含有置换催化剂，即载有5.0wt%氧化钼的氧化硅，塔的底部(塔盘13—25)含有1:1的上述置换催化剂与异构化催化剂(即载有3.5wt%氧化钉的氧化硅)的混合物；这两种催化剂均具有约1.5mm的平均直径；塔盘12有意地保持空的，以便用于分离的目的。每一个催化剂塔盘含有约100克的催化剂。该蒸馏塔用8.5公斤／小时的60%(摩尔)的丁烯－1和40%(摩尔)的丁烯－2的混合物进料。顶部压力设为3.0MPa；在稳定状态下顶部温度是397K；底部温度是430K。分析后发现丁烯的转化率为37.3%；乙烯的产率是197.6克／小时，丙烯的产率是902. 1克／小时，其选择性分别为12.5和38.0%(摩尔)。 底部物流主要含

有C_5和C_6烯烃，分别相应于36.4和12.9%(摩尔)的选择性。

对照试验A

使用与实施例I相同的方案，但所有催化剂塔盘(1—11和13—25)含有实施例I中使用的1:1置换和异构化催化剂的混合物。顶部温度是405K；底部温度是424K。分析后发现丁烯的转化率仅为24.7%。乙烯产率是63.7克／小时，丙烯产率是710.2克／小时， 相应的选择性分别6.1和44.5%(摩尔)。底部物流主要含有C_5和C_6烯烃，其选择性分别为42.0和7.2%。

实施例II

除了在塔盘12引入进料外，重复实施例I。底部温度是429K，顶部温度398K。证明丁烯转化率是35%；乙烯产率是148.7克／小时，丙烯产率911.6克／小时。其相应的选择性分别为9.9和40.8%(摩尔)。底部物流中C_5和C_6一烯烃的选择性分别为37.9和11.1%(摩尔)。

对照试验B

除了在塔盘12引入进料外，重复对照试验A。顶部温度是404K；底部温度是425K。丁烯转化率是25%(摩尔)； 乙烯和丙烯产率分别是61.6和714.0克／小时。其相应的选择性分别是5.9和44.9%(摩尔)。底部物流含有的C_5和C_6一烯烃的选择性分别为41.8和7.2%(摩尔)。

以上表明通过使用本发明的方法可使乙烯和丙烯的转化率以及产率获得极大的增加。