

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/053

B01J 23/70

C07C 2/10 C07C 11/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96104199.4

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1077452C

[22] 申请日 1996.3.29 [24] 颁证日 2002.1.9

[21] 申请号 96104199.4

[30] 优先权

[32] 1995.3.29 [33] JP [31] 71803/1995

[73] 专利权人 兴亚石油株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 藤江宏一 井村晃三 松本英之
野隆之 中西和久

[56] 参考文献

EP133052 1985. 2. 13 B01J23/74

EP272970 1988. 6. 29 B01J23/74

US 2959400 1976. 5. 25 C07C3/14

US 2959400 1976. 5. 25 C07C3/14

US 4423267 1983. 12. 27 C07C2/02

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 烯烃低聚催化剂,其制备方法和用它进行
烯烃低聚的方法

[57] 摘要

一种烯烃低聚催化剂,包括选自载有硫酸根离子的氧化铝和二氧化硅、氧化铝中的至少一种氧化物。硫酸根离子在催化剂中的含量希望为氧化铝和/或二氧化硅、氧化铝以及硫酸根离子总重量的 0.3 至 60% (重量)。烯烃低聚催化剂可以通过下面的步骤方便地制备:使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝及其前体中的至少一种化合物接触,然后进行干燥和煅烧。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃低聚催化剂，包括选自载有硫酸根离子的氧化铝和二氧化硅·氧化铝中的至少一种氧化物，其中所述的催化剂通过下面的方法得到，该方法包括使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体中的至少一种化合物接触，并在 300 至 800℃ 的温度下煅烧，其中以硫酸根离子计，硫酸根离子的含量为氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝以及硫酸根离子总重量的 0.3 至 60%（重量）。

2. 如权利要求 1 所述的烯烃低聚催化剂，其特征在于将过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝两者再载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上，其中以过渡金属计，过渡金属氧化物的含量为催化剂总重量的 0.1 至 40%（重量）。

3. 如权利要求 2 所述的烯烃低聚催化剂，其特征在于过渡金属氧化物为选自氧化铁、氧化镍、氧化钴和氧化铬中的至少一种化合物。

4. 如权利要求 3 所述的烯烃低聚催化剂，其特征在于过渡金属氧化物为氧化镍。

5. 如权利要求 2 至 4 中任何一项所述的烯烃低聚催化剂，其特征在于以铝计，氧化铝的含量为催化剂总重量的 0.1 至 20%（重量）。

6. 一种用于制备含载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝的烯烃低聚催化剂的方法，包括以下步骤，使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体中的至少一种化合物接触，并在 300—800℃ 的温度下煅烧。

7. 如权利要求 6 所述的用于制备烯烃低聚催化剂的方法，其特征在于该方法还包括下面的步骤，即该含载有硫酸根离子的氧化铝

和/或二氧化硅·氧化铝的催化剂与通过煅烧能转化为氧化物的过渡金属化合物接触或者与所述的通过煅烧能转化为氧化物的过渡金属化合物和铝化合物两者接触，然后在 300—800℃ 的温度下煅烧。

8. 一种烯烃低聚的方法，包括在如权利要求 1 至 5 中任何一项所述的烯烃低聚催化剂的存在下使含烯烃的低聚反应原料进行低聚反应，其中使烯烃进行低聚反应的条件为反应温度为 0℃ 至 400℃，反应压力为 0 至 100kg/cm²-G 以及 LHSV 为 0.1 至 50hr⁻¹。

9. 如权利要求 8 所述的烯烃低聚方法，其特征在于该烯烃为至少一种含 2 至 10 个碳原子的烯烃。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的烯烃低聚方法，其特征在于含烯烃的低聚反应原料为石油加工过程中或乙烯工厂中得到的低沸点馏分。

11. 如权利要求 8 至 10 中任何一项所述的烯烃低聚方法，其特征在于使烯烃进行低聚反应以得到选自汽油、煤油和粗柴油中的一种物质。

说明书

烯烃低聚催化剂， 其制备方法和用它进行烯烃低聚的方法

本发明涉及烯烃低聚催化剂，制备该催化剂的方法以及使用该催化剂的烯烃聚合方法。更具体地，本发明涉及一种能将低级烯烃（例如由石油加工产生的低级烯烃）转化为高附加值的低聚物（例如汽油、煤油和粗柴油）的烯烃低聚催化剂，还涉及用于制备该催化剂的方法以及使用该催化剂的烯烃聚合方法。

已知的用于烯烃低聚的催化剂有固体酸类催化剂，例如固体磷酸，二氧化硅·氧化铝和沸石，以及其上载有过渡金属的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅·氧化铝或活性碳之类的催化剂（参见“Industrial Catalyst Reaction I”，Catalyst Course Vol. 8, 1985，由 Kodansha 出版，“Catalyst Reaction (3), Polymerization”，Catalyst Industrial Course Vol. 8, 1977，由 Chijinshokan 出版）。

采用以氧化铝或二氧化硅·氧化铝作为载体的催化剂的烯烃低聚方法的实例包括：如日本专利公布 No. 3489/1974 中所述的采用硫化镍载于二氧化硅、氧化铝或二氧化硅·氧化铝载体上的催化剂的方法；如日本专利公布 No. 30044/1975 中所述的采用氧化镍和硫酸钴和/或硫酸镁载于氧化铝上的催化剂的方法；如日本专利公布 No. 30046/1975 中所述的采用含有少量氧化铝、二氧化硅或二氧化硅·氧化铝的氧化镍-磷酸铝催化剂的方法；以及如日本专利公开 No. 85506/1973 中所述的采用通过使载体氧化铝、二氧化硅或二氧化硅·氧化铝荷载上能经煅烧转化成氧化镍的镍化合物以及选自 Ca、Mg、Cd、Co、Zn、Al、Fe、Zr 和 Mn 金属之一的任何硝酸盐、硫酸

盐和卤化物,或者 Ni 的硫酸盐或卤化物,然后在 300℃至 700℃进行煅烧而得到的催化剂的方法。

另外也有人提到过下面的方法:如在日本专利公开 No. 143830/1985 中所述的采用通过阳离子交换将 Ni^{2+} 阳离子引入二氧化硅·氧化铝中而成的催化剂的烯烃低聚方法;以及如日本专利公开 No. 151136/1986 中所述的采用通过用含有卤素的烷基铝化合物处理载有选自 Ni、Co、Cr 和 Pd 过渡金属(M)的氧化物的酸性氧化物(例如氧化铝、二氧化硅·氧化铝、沸石、硅藻土、二氧化硅·二氧化钛和二氧化硅·氧化镁)的组合物而得到的催化剂(其中来自铝化合物的 Al 对过渡金属 M 的原子比(Al/M)为 0.5 至 10)的 C_{2-6} 烯烃低聚方法。

另外还有一些其它的烯烃低聚方法,例如,在日本专利公布 No. 434/1993 中所述的,在温度为 150 至 400℃及压力为 30 至 100kg/cm²-G 的反应条件下,使含有 C_{4-10} 烯烃的原料与氧化铝含量为 10 至 50%(重量),表面积为 50 至 600m²/g 以及平均孔径为 10 至 100 Å 的非晶形二氧化硅·氧化铝接触的方法;在日本专利公布 No. 39412/1994 中所述的,使含有 C_{4-10} 烯烃的原料与载有 0.1 至 5.0%(重量)稀土金属的非晶形二氧化硅·氧化铝的催化剂接触的方法,以及在日本专利公开 No. 287227/1994 中所述的,在温度为 50 至 200℃、压力为 20 至 100kg/cm²-G 以及 LHSV 为 0.1 至 5.0hr⁻¹ 的反应条件下,使含有正结构的 C_4 烯烃作为其主要组分的原料经受一种反应,该反应使用将经过不低于 600℃预热处理过的二氧化硅·氧化铝用镍盐溶液浸渍让二氧化硅·氧化铝载上 3 至 15%(重量,以 Ni 计)氧化镍而制得的载氧化镍的催化剂,以得到支化度不高于 1.5 的 C_8 烯烃。

然而,由于这些常规的催化剂的具有差的二聚选择性和低的活性,它们在烯烃的低聚反应中并不总是令人满意的。另外,当烯烃低

聚物用作,例如,苯二甲酸增塑剂材料与聚合物(例如聚氯乙烯)掺合时,希望烯烃低聚物具有低的支化度,即几乎不带支链。然而,上述常用方法中不总是能成功地得到所需要的具有足够低的支化度的烯烃低聚物。

本发明是在上述已有技术的基础上而加以完成的,本发明的一个目的是提供一种能使低级烯烃以显著的高活性低聚,并具有优良的低聚度(例如二聚、三聚、四聚和五聚)选择性的烯烃低聚催化剂,以及一种还能以优良的选择性得到具有低的支化度的用作增塑剂材料的烯烃低聚物的烯烃低聚催化剂。本发明的另一个目的是提供用于制备该催化剂的方法以及使用该催化剂进行烯烃低聚的方法。

根据本发明的烯烃低聚催化剂包括其上载有硫酸根离子的选自氧化铝和二氧化硅·氧化铝中的至少一种氧化物。

烯烃低聚催化剂可以通过下面的方法得到,该方法包括使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体(例如水合氧化铝、氢氧化铝和二氧化硅·氧化铝凝胶)中的至少一种化合物接触,并在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧。

在本发明的烯烃低聚催化剂中,再将一种过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝两者载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上。

在本发明的烯烃低聚催化剂中,希望硫酸根离子的含量为氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝以及硫酸根离子总重量的 0.3 至 60% (重量),较好的为 0.5 至 45% (重量)(以硫酸根离子计)。

在烯烃低聚催化剂中,其中除硫酸根离子之外还载有过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝两者时,过渡金属氧化物的含量希望为催化剂总重量的 0.1 至 40% (重量)(以过渡金属计),而且硫酸根离子的含量如上所述。

在烯烃低聚催化剂中,其中除硫酸根离子之外还载有过渡金属

氧化物和氧化铝时,希望氧化铝的含量为催化剂总重量的 0.1 至 20%(重量)(以铝计),而且硫酸根离子的含量和过渡金属氧化物的含量如上所述。

在本发明中,过渡金属氧化物为选自氧化铁、氧化镍、氧化钴和氧化铬中的至少一种化合物,特别优选的是氧化镍。

根据本发明的用于制备烯烃低聚催化剂的方法包括使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体(例如水合氧化铝、氢氧化铝和二氧化硅·氧化铝凝胶)中的至少一种化合物接触,并在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧,从而使氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝载上硫酸根离子。

在本发明中,烯烃低聚催化剂也可以通过下面的方法制备:使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体中的至少一种化合物接触,在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧,然后使载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝与通过煅烧能转化为氧化物的过渡金属化合物接触或者与所述的通过煅烧能转化为氧化物的过渡金属化合物和铝化合物接触,并在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧。

根据本发明的烯烃低聚方法中,含烯烃的低聚反应原料在上述烯烃低聚催化剂的存在下进行低聚反应。

该烯烃优选至少一种含 2 至 10 个碳原子的烯烃。

作为含烯烃的低聚反应原料,可以采用在石油加工过程中或乙烯工厂中得到的低沸点馏分。

在本发明中,烯烃进行低聚反应的条件优选:反应温度为 0℃至 400℃,反应压力为 0 至 100kg/cm²-G 以及 LHSV(液体时空速)为 0.1 至 50hr⁻¹。

在本发明中,较好的是使烯烃进行低聚反应以得到选自汽油、煤油和粗柴油中的一种物质。

图 1 为说明氧化铝载体中硫酸根离子的含量和丁烯转化率之间关系的示意图。

根据本发明的烯烃低聚催化剂,该催化剂的制备方法和使用该催化剂进行烯烃低聚的方法详述如下。

烯烃低聚催化剂

根据本发明的烯烃低聚催化剂包括选自其上载有硫酸根离子的氧化铝和二氧化硅·氧化铝中的至少一种氧化物,硫酸根离子在催化剂中的含量希望为氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝以及硫酸根离子总重量的 0.3 至 60%(重量),较好的为 0.5 至 45%(重量)(以硫酸根离子计)。

烯烃低聚催化剂可以通过下面的方法得到:使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体(例如水合氧化铝、氢氧化铝和二氧化硅·氧化铝凝胶)中的至少一种化合物接触,并在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧。

在本发明的烯烃低聚催化剂中,如上所述硫酸根离子载在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上,因此该烯烃可以高活性进行低聚反应。作为参照,用金属硫酸盐(例如硫酸钴或硫酸镁)载于在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上的催化剂(如上述的 JP-30044/1975 和 JP-85506/1973)在烯烃低聚过程中仅显示出低的活性。

因此,本发明的催化剂(其中硫酸根离子载在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上)在烯烃低聚过程中明显地显示出高活性,而常规的催化剂(其中金属硫酸盐载在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上)仅显示出低的活性,这可从下述的发明实施例和对照例中明显看出。这就是说,本发明的烯烃低聚催化剂的作用和效果与那些常规催化剂相比由于其形态(结构)上的差异,因而基本上是不同的。对于本发明的烯烃低聚催化剂,假设当硫酸根离子载在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上时,硫酸根离子是以二齿配位体的形式被形成的,该配位体与在氧化铝

或二氧化硅·氧化铝表面存在的 Al 原子连接,形成极强的酸性部位,因此本发明的烯烃低聚催化剂显示出高的活性,虽然理由并不太清楚。

对于本发明的烯烃低聚催化剂没有特别的限制,只要是硫酸根离子本身(而不是金属硫酸盐)载在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上即可。载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝可以用对反应惰性的物质或其它无机氧化物稀释后使用。另外,可以将其它元素加入至载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝中。

在本发明中,其中将过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝再载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上的烯烃低聚催化剂也是优选的。

过渡金属氧化物为选自氧化铁、氧化镍、氧化钴和氧化铬中的至少一种金属氧化物。

其中,氧化镍、氧化钴或氧化铬是优选的,而特别优选的是氧化镍。

过渡金属氧化物的载量希望为催化剂总重量的 0.1 至 40%(重量),较好的为 1 至 30%(重量)(以过渡金属计)。

氧化铝的载量希望为催化剂总重量的 0.1 至 20%(重量),较好的为 0.3 至 15%(重量)(以铝计)。

在载有过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝的烯烃低聚催化剂中,希望所载的过渡金属氧化物、氧化铝和硫酸根离子均分别为以上所述的量。

通过使用本发明的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上载有硫酸根离子的烯烃低聚催化剂,烯烃可以如上所述地以高活性进行低聚反应,并且可以高产率地制备高附加值的低聚物(例如烯烃的二聚物、三聚物、四聚物和五聚物)。

过渡金属氧化物再载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化

硅·氧化铝上的烯烃低聚催化剂在烯烃低聚过程中显示出高的活性,并且可以选择性地制备几乎不带支链,即支化度低的低聚物。

过渡金属氧化物和氧化铝再载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上的烯烃低聚催化剂大大提高了低支化度的选择性,尤其是高温下进行的低聚反应可有低支化度的优良选择性。

在此所用的术语“支化度”是指从 α -烯烃结构的主链分支出来的烷基(甲基、乙基)链的数目。例如,对于含有8个碳原子的烯烃(即丁烯的二聚物)的支化度而言,正辛烯的为0,甲基庚烯的为1,二甲基己烯的为2,三甲基戊烯的为3。在此所用的术语“平均支化度”是指混合烯烃的支化度的平均值。

用于制备烯烃低聚催化剂的方法

在本发明中,对于用于制备含载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝的烯烃低聚催化剂的方法没有特别的限制,只要是硫酸根离子本身能载在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上即可。

然而,优选的是用下面的如前所述的方法制备烯烃低聚催化剂:使硫酸水溶液或硫酸铵水溶液与选自氧化铝、二氧化硅·氧化铝及其前体(例如水合氧化铝、氢氧化铝和二氧化硅·氧化铝凝胶)中的至少一种化合物接触,并在不会使硫酸根离子分解的温度下煅烧。更具体地说,本发明的催化剂可以通过下面的方法制备:用硫酸水溶液或硫酸铵水溶液通过浸渍、浸入、捏和等方法处理氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝,从而使氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝载上硫酸根离子,然后进行干燥和煅烧。

煅烧温度为300至800℃,较好为400至700℃。可以使用市售的氧化铝或二氧化硅·氧化铝。也可使用经硫酸水溶液或硫酸铵水溶液处理的水合氧化铝、氢氧化铝或二氧化硅·氧化铝凝胶。

还载有过渡金属氧化物的催化剂可以通过下面的方法制备:使预先载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝与能生成过

过渡金属氧化物的材料(即在惰性气体(例如氮气)或空气中通过煅烧或分解能转化为过渡金属氧化物的化合物)接触。能生成过渡金属氧化物的材料的实例包括无机盐类(例如过渡金属的硝酸盐、碳酸盐和卤化物)、有机盐类(例如过渡金属的草酸盐和乙酸盐)以及氨配盐。能生成氧化铝的材料的实例包括硝酸铝、硫酸铝和卤化铝。

为了使载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝载上过渡金属氧化物或过渡金属氧化物和氧化铝,用作为能生成过渡金属氧化物的材料的金属盐水溶液或氨配盐水溶液和作为能生成氧化铝的材料的金属盐水溶液通过通常用于催化剂制备的方法(例如浸渍、浸入、共沉积、沉积或捏和)处理含有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝,然后使经此处理的产物干燥和煅烧(分解)。在此方法中,煅烧温度是使能生成过渡金属氧化物的材料在惰性气体或空气中分解以生成过渡金属氧化物的温度,其范围通常为 300 至 800°C,较好为 400 至 700°C。过渡金属氧化物和氧化铝可以同时载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上,或者氧化铝可以在过渡金属氧化物载上之前或之后载上。然而,同时载上在经济上是有利的。如此载在载有硫酸根离子的氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上的氧化铝的形态不十分清楚,但据推测,氧化铝起着稳定过渡金属的氧化态的作用。在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上除硫酸根离子之外还载有过渡金属氧化物和氧化铝的催化剂可以在用对反应惰性的物质或其它无机氧化物稀释后使用,或者可以向催化剂中加入其它组分后使用。

较好的是,在用于烯烃低聚反应之前,在惰性气体中加热干燥硫酸根离子载在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上的催化剂和在氧化铝和/或二氧化硅·氧化铝上除硫酸根离子之外还载有过渡金属氧化物和氧化铝的催化剂。催化剂适宜于以粉末或模制品的形式(根据反应类型)使用。

烯烃低聚方法

在根据本发明的烯烃低聚方法中,在上述烯烃低聚催化剂的存在下,使含有烯烃的低聚原料进行低聚反应。

该烯烃优选至少一种含 2 至 10 个碳原子的烯烃。

在本发明中,可以是一种烯烃进行低聚反应,或者也可以是两种或两种以上的烯烃进行反应。

在此所用的烯烃为,例如,石油加工过程中或乙烯工厂中得到的低沸点馏分。尤其是可以使用在 FCC 装置中产生的烯烃馏分或在乙烯裂化器或炼焦器中产生的烯烃馏分。这些馏分可以结合使用。

在本发明中,虽然只有烯烃可以用作含烯烃的低聚原料,但较好的是该烯烃用惰性物质(例如饱和烃)稀释,因为可以抑制由反应热导致的温度升高。

本发明的烯烃低聚反应可以依照任何反应体系进行,例如分批体系、固定床体系和流化床体系。

反应温度因烯烃的反应活性而异,但通常为 0°C 至 400°C , 优选 0 至 300°C 。

根据本发明,与使用常规催化剂的情况相比,在相对较低的温度下可以获得较高的烯烃转化率。该反应可以在大气压或在减压下用任何液相方法和气相方法进行。例如,当主要使用含 3 至 4 个碳原子的烯烃时,较好的是反应温度为 0 至 300°C , 反应压力为 5 至 $100\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 。接触时间为 0.1 至 50hr^{-1} , 较好为 0.1 至 15hr^{-1} , 按 LHSV 计。

在本发明中,通过烯烃的低聚反应,可以高的产率得到高附加值的低聚物,例如汽油、煤油和粗柴油。

另外,在本发明中,可以优良的低支化度选择性得到可用作增塑剂材料的低支化度的烯烃低聚物。

根据本发明的催化剂,把稳定且价廉的固体酸氧化铝或二氧化

硅·氧化铝用作载体,因此生产成本低。另外,载在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上的硫酸根离子是稳定地存在着的,因此不会发生装置腐蚀或分离的问题。而且,当该催化剂用于烯烃低聚过程中时,可以降低装置成本和操作成本,以及由于该催化剂具有显著高的活性,可以选择性地高产率地得到高附加值的低聚物。通过使用在氧化铝或二氧化硅·氧化铝上除硫酸根离子之外还载有过渡金属氧化物(例如氧化镍)的催化剂,可以选择性地高产率地得到低支化度的烯烃。

实施例

本发明将参照下面的实施例作进一步的叙述,但是应该理解本发明决不限于这些实施例。

催化剂制备实施例 1

用蒸馏水稀释硫酸(特级化学品, >96%, 购自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 得到浓度为 14.6g/100ml 的硫酸水溶液。然后, 每 100g 市售的氧化铝载体(DC-2282, γ - Al_2O_3 , 购自 Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) 用 66ml 硫酸水溶液浸渍。浸渍溶液的量相当于氧化铝载体的吸水度。浸渍之后, 将经如此处理过的氧化铝载体在 110°C 通宵干燥, 并在空气流中 500°C 下煅烧 3 小时, 得到载有硫酸根离子的氧化铝催化剂 A。用 Leco 方法(使用 Leco Corporation 制造的 Sulfur Analyzer SC-132) 测得催化剂中硫酸根离子的含量为 3.1%(重量, 以 S 计) 以及 9.3%(重量, 以 SO_4 计)。然后, 改变硫酸水溶液的浓度并重复上面的程序, 以制备催化剂 B(硫酸根离子含量: 15.3%(重量, 以 SO_4 计))、催化剂 C(硫酸根离子含量: 41.7%(重量, 以 SO_4 计)) 和催化剂 D(硫酸根离子含量: 0.6%(重量, 以 SO_4 计))。

实施例 1—4, 对照例 1

向内径为 16mm 的固定床流动型反应器中加入 60ml 催化剂 A。向该反应器中加入组成如表 1 所示的含 C_4 烯烃的原料, 在反应

压力为 $50\text{kg/cm}^2\text{-G}$, LHSV 为 1.0hr^{-1} , 反应温度如表 2 所示的条件下进行低聚反应。同样地, 在如表 2 所示的温度条件下, 用催化剂 B、催化剂 C、催化剂 D 或不含硫酸根离子的未经反应过的氧化铝进行低聚反应。引发反应 24 小时之后得到的结果列于表 2 和图 1。

表 1

丙烷	0.5%(重量)
异丁烷	40.0%(重量)
正丁烷	12.0%(重量)
异丁烯	3.0%(重量)
1-丁烯	7.0%(重量)
2-丁烯	37.5%(重量)

表 2

	实施例							对照例
	1	2				3	4	1
催化剂	A	B				C	D	
载体	氧化铝	氧化铝				氧化铝	氧化铝	氧化铝
SO ₄ 含量(重量%)	9.3	15.3				41.7	0.6	—
反应温度(°C)	100	17	50	100	150	100	100	100
丁烯转化率(%)	93	58	79	97	100	57	53	0
二聚物选择性(%)	37	79	69	30	20	75	77	—
三聚物和四聚物选择性(%)	53	20	30	60	64	23	21	—

二聚物产率(%)	34	46	55	29	20	43	41	--
三聚物和四聚物产率(%)	49	16	24	58	64	13	11	--

图 1 图示了在 100℃ 下得到的如表 2 所示的试验结果。在该图中, 催化剂中硫酸根离子的含量[硫酸根离子的重量÷(氧化铝的重量+硫酸根离子的重量)×100(%)]作为纵坐标, 丁烯转化率作为横坐标。从表 2 和图 1 中可以明显看出, 只引入 0.6% 的硫酸根离子(实施例 4), 与不含硫酸根离子的氧化铝(对照例 1: 图 1 中的符号 ▲)相比, 丁烯的转化率从 0% 猛然增加至 53%。另外, 当硫酸根离子的含量为 0.5 至 45%(重量)时, 丁烯转化率不低于 50%, 而当硫酸根离子含量为 5 至 30%(重量)时, 不低于 80%。

即使在 150℃ 的反应温度下(实施例 2)反应持续 400 小时之后, 也没有观察到活性的减小, 且催化剂中硫酸根离子的含量与反应前相同。根据本发明, 从表 2 中可以明显看出, 即使在低温下丁烯转化率还是高的, 而且可以高产率选择性地得到低聚物。另外, 通过控制反应温度可以高产率选择性地得到二聚物(即汽油馏分)和三聚物或四聚物(即煤油馏分或粗柴油馏分)。而且, 由于所载的硫酸根离子是稳定地存在着的, 所以没有装置腐蚀的问题。

催化剂制备实施例 2

用浓度为 15%(重量, 以 SO_4 计)的硫酸水溶液浸渍氧化铁载体(N-IDS, 购自 Nissan Girdler Co., Ltd.)、氧化锌载体(N-748, 购自 Nikki Chemical Co., Ltd.)、二氧化硅载体(N-602, 购自 Nikki Chemical Co., Ltd.)和二氧化硅氧化铝载体(IS-28, 购自 Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 然后用与催化剂制备实施例 1 中的相同的方法进行干燥和煅烧, 得到催化剂 E、催化剂 F、催化剂 G 和催化剂 H, 其硫酸根离子的含量如表 3 所示。

实施例 5, 对照例 2—5

用与实施例 1 相似的方法, 采用催化剂 E(对照例 2)、催化剂 F(对照例 3)、催化剂 G(对照例 4)、催化剂 H(实施例 5)、或未处理过的不含硫酸根离子的二氧化硅氧化铝(对照例 5)在如表 3 所示的温度条件下进行低聚反应。从反应引发 24 小时后得到的结果列于表 3。

表 3

	对照例			实施例		对照例
	2	3	4	5		5
催化剂	E	F	G	H		
载体	氧化铁	氧化锌	二氧化硅	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝	
SO ₄ 含量(重量%)	16.2	8.1	2.1	15.3		—
反应温度(°C)	100	100	100	50	100	100
丁烯转化率(%)	15	7	0	50	89	36
二聚物选择性(%)	78	91	—	76	39	91
三聚物和四聚物选择性(%)	22	9	—	22	54	7
二聚物产率(%)	12	6	—	38	35	33
三聚物和四聚物产率(%)	3	1	—	11	48	3

从表 3 中可明显看出, 即使使用硫酸根离子载在氧化铁、氧化锌或二氧化硅上的催化剂, 丁烯转化率仍是低的。然而, 通过使用硫酸根离子载在二氧化硅氧化铝上的催化剂, 丁烯转化率和三聚物及四



聚物产率显著提高。而且,载有硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝即使在低的温度下仍显示出高的活性。

实施例 6 和 7, 对照例 6

用与实施例 1 相似的方法,采用催化剂 B 和催化剂 H 并使用组成如表 4 所示的含 C₈ 烯烃的材料在反应压力为 70kg/cm²-G, LHSV 为 2.0hr⁻¹条件下进行低聚反应。从反应引发 24 小时后得到的结果列于表 5,其中也列出了不含硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝(对照例 6)得到的结果。通过导入硫酸根离子,在相对较低的温度下得到了高的辛烯转化率和高的三聚物和四聚物的产率。

表 4

异辛烷	70.0%(重量)
1-辛烯	30.0%(重量)

表 5

	实施例		对照例
	6	7	6
催化剂	B	H	
载体	氧化铝	二氧化硅 氧化铝	二氧化硅 氧化铝
SO ₄ 含量(重量%)	15.3	15.3	—
反应温度(℃)	150	180	200
1-辛烯转化率(%)	70	53	41
二聚物选择性(%)	63	72	65

三聚物选择性(%)	27	16	25
二聚物和三聚物产率(%)	63	47	37

催化剂制备实施例 3

用蒸馏水稀释硫酸(特级化学品, >96%, 购自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 得到浓度为 11.2g/100ml 的硫酸水溶液。然后, 每 100g 市售的氧化铝载体(DC-2282, γ - Al_2O_3 , 购自 Mitsubishi Chemical Corporation) 用 66ml 硫酸水溶液浸渍。浸渍溶液的量相当于氧化铝载体的吸水度。浸渍之后, 将经如此处理过的氧化铝载体在 110°C 通宵干燥, 并在空气流中 500°C 下煅烧 3 小时, 得到含有硫酸根离子的氧化铝载体(硫酸根离子含量: 6.9%(重量, 以 SO_4 计))。含有硫酸根离子的氧化铝载体进一步用硝酸镍水溶液浸渍, 然后干燥并在空气流中 500°C 下煅烧 3 小时, 以制备催化剂 I, 其中 NiO 载量为 10%(重量, 以 Ni 计, 基于催化剂的总重量(含硫酸根离子的氧化铝的重量+氧化镍的重量), 基于载上氧化镍后的催化剂总重量的硫酸根离子的含量: 6.0%(重量, 以 SO_4 计))。以同样的方法制备在二氧化硅·氧化铝载体(IS-28, 购自 Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.) 上载上硫酸根离子之后进一步载上氧化镍的催化剂 J, 在未处理过的不含硫酸根离子的氧化铝(DC-2282, 购自 Mitsubishi Chemical Corporation) 上载上氧化镍的催化剂 K 和在未处理过的不含硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝上载上氧化镍的催化剂 L。

实施例 8 和 9, 对照例 7 和 8

向内径为 16mm 的固定床流动型反应器中加入 10ml 催化剂 I、J、K 或 L。向该反应器中以 3,000ml/hr 的速率加入乙烯, 在 200°C 的反应温度和大气压下进行低聚反应。引发反应 5 小时之后得到的结

果列于表 6。

表 6

	实施例		对照例	
	8	9	7	8
催化剂	I	J	K	L
载体	氧化铝	二氧化硅氧化铝	氧化铝	二氧化硅氧化铝
SO ₄ 含量(%) * 1	6.9	6.9	—	—
基于催化剂总量的 SO ₄ 含量(%) * 2	6.0	6.0	—	—
Ni 载量(%)	10	10	10	10
反应温度(°C)	200	200	200	200
乙烯转化率(%)	53	38	0.5	3
正丁烯选择性(%)	86	85		
说明 * 1 硫酸根离子的重量 ÷ (载体的重量 + 硫酸根离子重量) × 100(%) * 2 硫酸根离子的重量 ÷ (载体的重量 + 硫酸根离子重量 + 氧化镍重量) × 100(%)				

从表 6 可以明显看出,氧化镍分别载在含有硫酸根离子的氧化铝和含有硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝上的催化剂 I 和 J 在乙烯转化率和正丁烯选择性方面优于氧化镍分别载在不含硫酸根离子的氧化铝和不含硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝上的催化剂 K 和 L。
实施例 10 和 11,对照例 9 和 10

向内径为 16mm 的固定床流动型反应器中加入 60ml 组成如表 7 所示的每种催化剂。向该反应器中加入含有 79.7%(重量)丙烯的

丙烷-丙烯混合原料,在反应压力为 $60\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 和 LHSV 为 1.0hr^{-1} 的条件下进行低聚反应。引发反应 24 小时之后得到的结果列于表 7。

表 7

	实施例		对照例	
	10	11	9	10
催化剂	I	J	K	L
载体	氧化铝	二氧化硅氧化铝	氧化铝	二氧化硅氧化铝
SO_4 含量(%)*1	6.9	6.9	—	—
基于催化剂总量的 SO_4 含量(%)*2	6.0	6.0	—	—
Ni 载量(%)	10	10	10	10
反应温度($^{\circ}\text{C}$)	50	100	50	100
丙烯转化率(%)	83	62	0.6	45
C_6 烯烃选择性(%)	76	73		19
C_9 烯烃选择性(%)	17	14		36
C_6 烯烃平均支化度	0.61	0.86		1.44
*1 和 *2: 参见表 6 的说明。				

从表 7 可以明显看出,氧化镍分别载在含有硫酸根离子的氧化铝和含有硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝上的催化剂 I 和 J 在丙烯转化率和 C_6 烯烃选择性方面优于氧化镍分别载在不含硫酸根离子的氧化铝或不含硫酸根离子的二氧化硅·氧化铝上的催化剂 K 和 L。而且,通过使用催化剂 I 或 J 得到了低支化度的 C_6 烯烃。

催化剂制备实施例 4

用与催化剂制备实施例 3 中相同的方法用硝酸镍水溶液浸渍在催化剂制备实施例 3 中得到的含有 6.9%(重量)硫酸根离子的氧化铝载体,除了改变硝酸镍水溶液的浓度。然后干燥和煅烧,以得到载有氧化镍的催化剂 M 和 N。另外,将含有 6.9%(重量)硫酸根离子的氧化铝载体粉化成 100 目以下的颗粒,然后加入浓度为 1mol/l 的硝酸镍水溶液。在 35℃ 搅拌下向得到的混合物中滴加浓度为 1mol/l 的碳酸铵水溶液,将该混合物的 pH 值调至 7。然后过滤该混合物,干燥并在 500℃ 煅烧 3 小时,以制备载有 25%(重量,以 Ni 计)NiO 的催化剂 O。另外,用硝酸镍水溶液和硝酸铝水溶液的混合物浸渍含有 6.9%(重量)硫酸根离子的氧化铝载体,然后在空气中干燥并在 500℃ 煅烧 3 小时,以制备载有 8%(重量,以 Ni 计)NiO 和 3%(重量,以 Al 计)氧化铝的催化剂 P。

实施例 12—17, 对照例 11 和 12

用与实施例 10 相同的方法向固定床流动型反应器中加入 60ml 催化剂 I、M、N、O、P、L 或 K。向该反应器中加入含有组成如表 8 所示的含 C₄ 烯烃的 C₄ 馏分原料,在反应压力为 50kg/cm²-G 和 LHSV 为 1.0hr⁻¹的条件下进行丁烯的低聚反应。引发反应 24 小时之后得到的结果列于表 9 和表 10。

表 8

异丁烷	40.0%(重量)
正丁烷	12.0%(重量)
异丁烯	0.5%(重量)
1-丁烯	7.0%(重量)
2-丁烯	40.5%(重量)

表 9

	实施例					
	12			13	14	15
催化剂	I			M	N	O
载体	氧化铝			氧化铝	氧化铝	氧化铝
SO ₄ 含量(%)*1	6.9			6.9	6.9	6.9
基于催化剂总量的 SO ₄ 含量(%)*2	6.0			6.5	6.9	3.2
Ni 载量(%)	10			5	1.0	25
反应温度(°C)	50	100	150	50	50	100
丁烯转化率(%)	75	72	65	72	74	58
C ₈ 烯烃选择性(%)	82	79	80	81	78	78
C ₈ 烯烃平均支化度	1.14	1.04	1.11	1.18	1.48	1.14
*1 和 *2: 参见表 6 的说明。						

表 10

	实施例		对照例	
	16	17	11	12
催化剂	P	J	K	L
载体	氧化铝	二氧化硅 氧化铝	氧化铝	二氧化硅 氧化铝
SO ₄ 含量(%)*1	6.9	6.9	—	—

基于催化剂总量的 SO ₄ 含量(%) ^{*2}	5.4			6.0	--	--
Ni 载量(%)	8			10	10	10
Al 载量(%)	3			--	--	--
反应温度(°C)	100	150	175	100	100	100
丁烯转化率(%)	71	64	61	75	1	61
C ₈ 烯烃选择性(%)	80	81	79	80		70
C ₈ 烯烃平均支化度	1.04	1.04	1.19	1.17		1.71
^{*1} : 参见表 6 的说明。 ^{*2} : 硫酸根离子的重量 ÷ (载体重量 + 硫酸根离子的重量 + 氧化镍的重量 + 氧化铝的重量) × 100(%)						

本发明的氧化镍载在含有硫酸根离子的氧化铝或二氧化硅·氧化铝载体上的催化剂与不含硫酸根离子的氧化铝或二氧化硅·氧化铝的催化剂相比具有较高的丁烯转化率,并且选择性地得到了低支化度的 C₈ 烯烃。另外,本发明的催化剂即使在低的温度下仍显示出高的丁烯转化率,并且选择性地得到了低支化度的 C₈ 烯烃。并且证实,在高温下的低聚反应中,通过使用将含有硫酸根离子的载体进一步载上氧化铝而得到的催化剂, C₈ 烯烃的支化度大大被减小。

实施例 18

根据 Ozaki 等人的“catalyst Preparation Chemistry”(p. 207, 由 Kodansha 出版, 1980)中所述的方法通过铝酸钠和硫酸铝的中和反应制备水合氧化铝。向通过在 110°C 干燥水合氧化铝而得到的非晶形和假勃姆石水合氧化铝粉末中滴加硫酸水溶液。然后捏和该混合物,调整其中的水含量并进行挤压成形。用干燥器将成形的产品在 110°C 通宵干燥并在空气流中 550°C 下煅烧 3 小时,得到含有硫酸根

离子的 γ -氧化铝载体。该氧化铝中硫酸根离子的含量为 8.4% (重量, 以 SO_4 计)。用与制备催化剂 I 中所用的相同方法, 用硝酸镍水溶液浸渍该含有硫酸根离子的氧化铝载体, 然后在 110°C 干燥并在空气流中 500°C 下煅烧 3 小时, 得到 NiO 的载量为 10% (重量, 以 Ni 计) (基于载氧化镍之后的催化剂总量的硫酸根离子含量为 7.2% (重量, 以 SO_4 计)) 的催化剂。然后, 丁烯在与实施例 12 相同的条件下进行低聚反应。结果列于表 11。

表 11

反应温度	50°C
丁烯转化率	74%
C_8 烯烃选择性	82%
C_8 烯烃的平均支化度	1.15

对照例 13

用硝酸镍水溶液和硫酸钴水溶液的混合物浸渍氧化铝载体, 然后在空气流中 500°C 下煅烧 3 小时, 在氮气流中相同温度下静置 2 小时, 得到催化剂。 NiO 在催化剂中的含量为 1.6% (重量, 以 Ni 计), CoSO_4 在催化剂中的含量为 9.5% (重量)。使用组成如表 8 所示的含 C_4 烯烃的原料, 在与实施例 12 相同的条件下进行低聚反应。结果列于表 12。如此得到的含有硫酸基载在载体 (常规载体, 其中硫酸钴载在氧化铝载体上, 用日本专利公布 No. 30044/1975 和日本专利公开 No. 85506/1973 中的方法制备) 上的金属硫酸盐的催化剂与本发明的硫酸根离子本身 (而不是金属硫酸盐) 载在氧化铝上的催化剂 (表 9 和 10 中的实施例 12 至 16) 相比具有极低的丁烯转化率。而且, 所得到的 C_8 烯烃的平均支化度非常高。

表 12

反应温度	50°C
丁烯转化率	14%
C ₈ 烯烃选择性	93%
C ₈ 烯烃的平均支化度	1.98

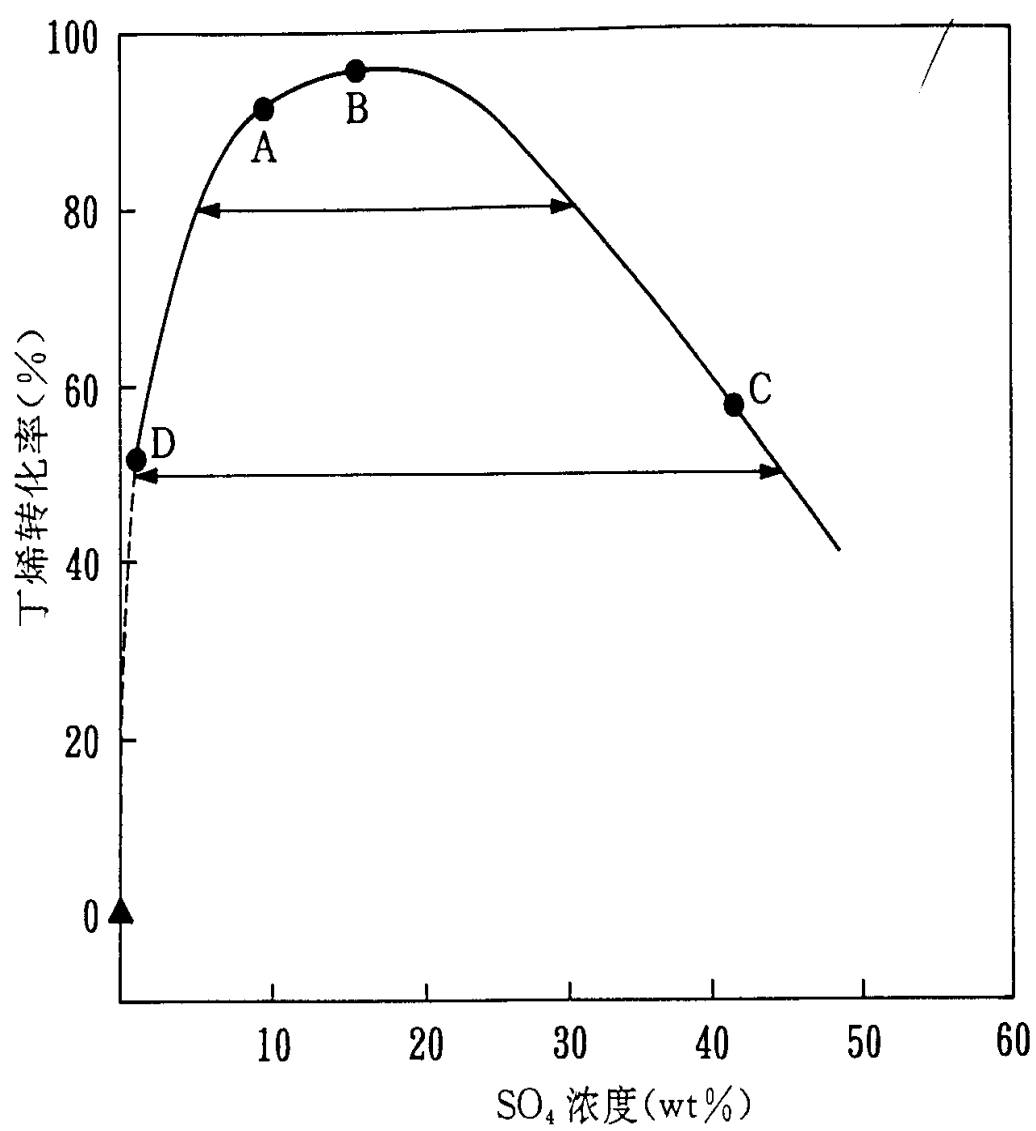


图 1