[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01J 29/90

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109595.9

[45]授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1071595C

[22]申请日 1994.8.26
[21]申请号 94109595.9
[30]优先权
[32]1993.8.27 [33]JP [31]212759/1993
[73]专利权人 三菱化学株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 渡部孝二 森 宽
[56]参考文献
GB 2151224 1985. 7.17 B01J21/16
审查员 刘克宽

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 沸石催化剂的预处理方法及用它制备醇的方法

[57]摘要

本发明公开了用作烯烃水化制备醇的催化剂的沸石的预处理方法,它包括在水 化之前使沸石与水保持接触。还公开了一种醇的生产方法,它包括在通过使沸 石与水保持接触制得的沸石催化剂存在下将烯烃水化。

ISSN1008-4274

01.02.20

权 利 要 求 书

1.一种沸石的预处理方法，所述沸石是在环己烯进行水化制备环己醇中作为催化剂使用的，所述处理方法包括:

在水化之前在 50-300℃下使沸石与水保持接触 3-1000 小时，

接触用水的重量不少于沸石重量的 0.1 倍。

2.一种制备环己醇的方法，该方法是通过使用沸石作为催化剂使环己烯进行水化的，该方法包括:

在水化前，使所说沸石在 50-300℃下与水保持接触 3-1000 小时，

使所说环己烯在沸石催化剂、氮气存在下，在 70-200℃，以水量为每摩尔所述环己烯 1-100mol 进行水化，

接触用水的重量不少于沸石重量的 0.1 倍，

水化所用的沸石催化剂的重量为所述烯烃重量的 0.01-200 倍。

3.一种由权利要求 1 所述预处理方法制得的沸石催化剂。

01.02.20

说 明 书

沸石催化剂的预处理方法及用它制备醇的方法

本发明涉及沸石催化剂的预处理方法及用它制备醇的方法。预处理的沸石催化剂可用来通过烯烃的水化制备醇类。

工业上生产醇类时，一般采用在催化剂如无机酸等的存在下均相体系中将烯烃水化的方法。近年来，有人提出在水解时用固体酸性催化剂尤其是用沸石用为催化剂来生产醇，以代替常规方法。例如：日本专利申请 57-70828(1982)，58-124723(1983)和 58-194828 (1983)。

但是，即使用沸石作催化剂也不能获得足够的催化活性，为了得到工业上令人满意的反应速率,必须提高反应温度。烯烃的水化作用通常是放热的，并且随温度的升高醇与烯烃的平衡比降低。

因此，反应温度的升高导致产物中醇浓度降低，结果，需要大笔费用来分离烯烃原料和醇产物。此外，反应温度的升高不但引起烯烃水化速率的提高，而且还通过副反应(如异构化)转化为副产物引起转化率的提高，这样便导致水化作用的选择性降低。

本发明者为解决上述问题进行了研究，发现用与水保持接触的沸石作为烯烃水化的催化剂，则水化作用可以比常规方法高得多的催化活性进行。基于上述发现，我们完成了本发明。

本发明的目的是提供沸石的预处理方法，所述沸石可用作催化剂高产率地从烯烃制得醇。本发明的另一目的是提供高产率地从烯烃生产醇的方法。

在本发明的第一个方面中,提供用作高产率地从烯烃生产醇的催

化剂的沸石的预处理方法,包括在水化作用前使沸石与水保持接触。

在本发明的第二个方面中,提供生产醇的方法,包括在沸石催化剂存在下使烯烃水化,其中沸石催化剂是使沸石与水保持接触制得的。

本发明可用的沸石的例子包括结晶硅酸铝例如丝光沸石、毛沸石、镁碱沸石和 Mobil Oil Corp. 开发的 ZSM 沸石; 含有其它诸如硼、铁、镓、钛、铜、银之类的元素的硅酸铝金属盐; 和基本上不含铝的金属硅酸盐, 如硅酸镓和硅酸硼。就沸石中可交换的阳离子体而言, 通常使用质子交换型(H-型)沸石, 但也可使用被至少一种阳离子体交换了的沸石。所述阳离子体的例子有: 碱土金属元素如 Mg, Ca 和 Sr, 稀土元素如 La 和 Ce, 第Ⅷ族元素如 Fe, Co, Ni, Ru, Pd 和 Pt, 或其它元素如 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W 和 Th.

本发明的特征在于: 上述沸石保持与水接触作为预处理。结处理的沸石是指已合成的沸石, 即煅烧沸石, 所述接触不包括在沸石合成过程中水热反应或离子交换时与水的接触。

与沸石接触的水用量可适当地选择, 只要所选用量足以产生水与沸石的满意接触便可, 但通常不少于被处理的沸石重量的 1%(重量, 下同), 优选不少于 10%, 更优选 10%至 50 倍。沸石与水的接触时间可改虑各种操作条件进行确定, 但为了取得令人满意的催化活性, 水与沸石的接触时间通常不少于 1 小时, 优选约 3-1,000 小时。沸石与水接触的温度可适当地选自工业上可行的范围。温度太低可能无法得到期望的效果, 而温度太高可能引起酸性部位或沸石结构的破坏。因此, 接触温度通常为 50-300℃, 优选 80-250℃。

至于使沸石与水之间保持接触的方法,可以采用以水为液相的方法或者水转变为为蒸气并用作气相的方法。这种接触可在常压或加压,必时时在减压下获得。当使用水作液相时,沸石被用作悬浮床或固定床。处理可连续或间歇进行, 必要时加以搅拌。

与水接触过的沸石可用适当的方法如过滤使之与水分离而回收。不必干燥，可直接用于水化。而且，用于接触处理的水可不分离，混合物可通过加入烯烃(必要时再加入水)而被水化。

烯烃水化可以沸石为催化剂用已知的方法进行。

用本发明方法处理过的沸石进行水化的烯烃最好是直链或支链烯烃或具有 2-12 个碳原子的环状烯烃。其实例包括：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、环丁烯、环戊烯、甲基环戊烯、环己烯、甲基环己烯、环辛烯、环十二烯等。本发明的沸石催化剂对于水化速率和平衡醇浓度通常都很低的环状烯烃的水化反应特别有效。

就水化条件而言，反应温度通常为 50-250℃，优选 70-200℃；反应压力最好高于在所用反应条件下保持烯烃为液相所必须的压力。反应压力可用惰性气体如氮气进行调节。反应中水的用量通常为每摩尔烯烃约 1-100mol 水。反应可在其它包括醇类、酮类、酚类等的有机溶剂存在下进行。反应可以是连续或间歇的形式，可采用任何常用的反应方法，例如搅拌型、固定床型、流化床型等反应方法。催化剂的用量(重量比)对于间歇式反应而言通常为烯烃重量的约 0.01-200 倍，优选 0.1-20 倍；对于连续反应而言，烯烃的用量通常为每公斤催化剂 0.1-10kg／hr，优选每公斤催化剂 0.3-3kg／hr，更优选每公斤催化剂 0.5-2kg／hr。

本发明的一种沸石的预处理方法，所述沸石是在环己烯进行水化制备环己醇中作为催化剂使用的，所述处理方法包括:

在水化之前在 50-300℃下使沸石与水保持接触 3-1000 小时，

本发明的一种制备环己醇的方法，该方法是通过使用沸石作为催化剂使环己烯烃进行水化的，该方法包括:

在水化前，使所说沸石在 50-300℃下与水保持接触 3-1000 小时，

接触用水的重量不少于沸石重量的 0.1 倍。

使所说环己烯在沸石催化剂、氮气存在下，在 70-200℃，以水量为每摩尔所述环己烯 1-100mol 进行水化，

接触用水的重量不少于沸石重量的 0.1 倍，

水化所用的沸石催化剂的重量为所述烯烃重量的 0.01-200 倍。

下面将参照实施例进一步说明本发明。但是，实施例仅仅是用来说明的，不应理解为对本发明范围的限定。

实施例 1

将 300g H-型结晶硅酸铝(NE. Chemcat Corp.生产，二氧化硅/氧化铝=50/1)和 350g 水投入 1 升的不锈钢压力容器中,充氮气至内

压为2kg／cm G后，于180℃处理12小时，接着过滤。

将30g环已烯、60g水和20g上面制得的沸石投入装有搅拌器的200ml高压釜中，充氮至内压为2kg／cm^2G后，于120℃和1,000转／分的搅拌下将环已烯水化1小时，用气相色谱分析反应溶液的油相和水相，算得环已醇产率为12.8%。

比较例1

按照与实施例1相同的方法进行环已烯的水化，只是不进行预处理。环已醇产率为10.8%。

实施例2

按照与实施例1相同的方法将H－型硅铁酸铝（MFI 型，NE Chemcat Corp.生产，二氧化硅／（Fe_2O_3＋氧化铝）＝50／1，Fe_2O_3／氧化铝＝1／1）预处理。用与实施例1相同的方式进行环已烯的水化，环已醇产率为13.4%。

比较例2

按照与实施例2相同的方法进行环已烯的水化，只是不进行预处理。环已醇产率为10.5%。

实施例3

将25g H－型硅酸铝（MFI 型，NE. Chemcat Corp.生产，二氧化硅／Ga_2O_3=50／1）和40g水投入100ml的不锈钢压力容器中，充氮至内压为2kg／cm^2G后，于140℃进行处理200小时。用该沸石按照与实施例1相同的方式进行环已烯的水化，环已醇产率为11.4%。

比较例3

按照实施例3的方法进行环已烯的水化，只是不进行预处理。环已醇产率为10.0%。

实施例4-7

在进行实施例3的过程中，改变处理温度和时间对H－型 ZSM-5（

NE Chemcat Corp. 生产,二氧化硅／氧化铝＝50／1）进行预处理。环己醇产率示于表1。

表 1

	处理温度 (°C)	处理时间 (hr)	环己醇产率 (%)
实施例 4	120	500	12.1
实施例 5	180	5	11.9
实施例 6	180	210	12.5
实施例 7	200	500	12.0

实施例8-11

在进行实施例3的过程中，改变处理温度和时间对H－型硅酸铝（MFI 型，NE Chemcat Corp. 生产;二氧化硅／（Fe_2O_3＋氧化铝）＝50／1，Fe_2O_3／氧化铝＝1／1）进行预处理。环己醇产率示于表2。

表 2

	处理温度 (°C)	处理时间 (hr)	环己醇产率 (%)
实施例 8	120	500	12.5
实施例 9	180	5	11.5
实施例 10	180	210	12.7
实施例 11	200	500	11.6

实施例12和13

在进行实施例3的过程中，改变处理温度和时间对H－型硅酸镓(MFI型，NE Chemcat Corp. 生产;二氧化硅／Ga_2O_3=50／1）进行预处理。环已醇产率示于表3。

表 3

	处理温度 (°C)	处理时间 (hr)	环己醇产率 (%)
实施例 12	120	500	10.7
实施例 13	140	200	11.4