

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610019149.X

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1884232A

[22] 申请日 2006.5.26

[21] 申请号 200610019149.X

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 刘立建 杜娇娇

[74] 专利代理机构 武汉华旭知识产权事务所

代理人 刘 荣

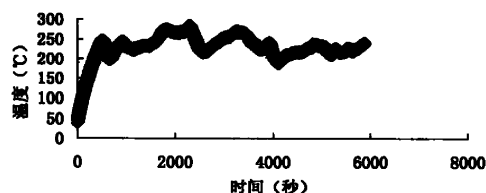
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种乙醇催化脱水制取乙烯的微波化学方法

[57] 摘要

本发明公开了一种将乙醇催化脱水制取乙烯的微波化学方法。该方法是使乙醇在微波辐照下经脱水催化剂催化脱水生成乙烯。其中乙醇脱水生成乙烯的反应温度为 120℃ 至 300℃，所用微波频率为 300MHz 至 300GHz，微波功率为 1 瓦/毫升催化剂至 100 瓦/毫升催化剂，所用的原料乙醇的浓度从 80% 到 100%，采用的催化剂为分子结构符合通式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ，式中 n 为正整数的磷酸、焦磷酸、多聚磷酸，或为它们的乙酯，这些磷化合物可以单独使用，也可以混合使用它们之中的两种或多种成分的组合。该方法具有能量消耗低和产品纯度高等特点，可降低从乙醇制取乙烯的生产成本，并可实现连续化，便于大规模应用。



- 1、一种乙醇催化脱水制取乙烯的微波化学方法，其特征是：使乙醇在微波辐照下经脱水催化剂催化脱水生成乙烯。
- 2、根据权利要求1所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是：所用微波频率为300MHz至300GHz，微波功率为1瓦/毫升催化剂至100瓦/毫升催化剂，在微波辐照下乙醇经催化脱水生成乙烯既可以批次进行也可以连续进行，在批次反应时乙醇与所用催化剂的质量比为1:10至1:2，在连续反应时收集到的乙烯与所用催化剂体积比至少为1,000:1。
- 3、根据权利要求2所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是采用具体步骤如下：在反应器中加入催化剂后置入微波反应器中，启动微波反应器将催化剂加热，待其冷至室温后导入原料乙醇，经微波辐照温度达到120℃时即有乙烯气体放出，继续辐照至温度上升到200℃-300℃，即有大量乙烯气体放出。
- 4、根据权利要求2所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是采用具体步骤如下：在反应器中加入催化剂和原料乙醇后置入微波反应器中，采用微波辐照至释放出乙烯气体，维持相同的微波功率继续辐照至不再有乙烯气体释放或维持相同的微波功率继续辐照一段时间后再逐渐将微波功率升高后继续辐照至乙烯气体不再释放。
- 5、根据权利要求2所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是采用具体步骤如下：在配有滴液漏斗的反应器中加入催化剂后置入微波反应器中，启动微波反应器将催化剂加热，待其冷至室温后导入原料乙醇，经微波辐照温度达到120℃时即有乙烯气体放出，然后将微波功率维持在相同强度，同时通过滴液漏斗按1小时⁻¹至6小时⁻¹空速导入原料乙醇，反应持续进行并始终保持稳定地释放乙烯气体。
- 6、根据权利要求2所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是采用具体步骤如下：在配有乙醇气体导入管反应器中加入催化剂，将催化剂微波加热至微沸后，通过乙醇气体导入管加入预热至80℃~250℃之间的乙醇气体，维持相同的微波辐照功率导入乙醇气体，可连续、稳定地释放乙烯气体。
- 7、根据权利要求1或2或3或4或5或6所述的制取乙烯的微波化学方法，其特征是：原料乙醇的质量百分比浓度为80%到100%，原料乙醇可以液体的形

式导入,也可以气体的形式导入,以气体形式导入时,气体温度在 80℃至 250℃之间。

- 8、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 所述的制取乙烯的微波化学方法,其特征是:乙醇脱水生成乙烯的反应温度为 120℃至 300℃。
- 9、根据权利要求 8 所述的制取乙烯的微波化学方法,其特征是:反应温度可以通过调节微波功率、改变乙醇导入速率或/和使用微波负载的方法进行控制。
- 10、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 所述的制取乙烯的微波化学方法,其特征是:所采用的催化剂为分子结构符合通式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, 式中 n 为正整数的磷酸、焦磷酸、多聚磷酸,或为它们的乙酯,这些磷化合物可以单独使用,也可以混合使用它们之中的两种或多种成分的组合。
- 11、根据权利要求 9 所述的制取乙烯的微波化学方法,其特征是:通式为 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 的各类磷酸分子的乙酯可以预先制取、也可以在反应过程中与原料乙醇发生酯化反应生成。

一种乙醇催化脱水制取乙烯的微波化学方法

技术领域

本发明涉及一种将乙醇催化脱水制备乙烯的方法，属于有机合成领域。

背景技术

乙烯是多种重要化工产品(如环氧乙烷、乙二醇、醋酸、聚乙烯、聚氯乙烯等)的基础原料，目前主要从石油制取。由于石油资源不可再生，渐趋枯竭，因而利用可再生的生物质资源发展生物能源和生物化工成为当前乃至今后经济发展的必然趋势。乙醇既可以植物性淀粉也可以木质纤维素为原料经发酵获得，原料来源广泛、充足，可满足大规模生物质化工产业发展的需要。因此，从乙醇脱水制取乙烯具有部分或全部替代从石油获取乙烯的巨大潜力。实际上，印度、巴西和巴基斯坦等一些石油资源匮乏的国家一直沿用此法生产乙烯。

目前工业上乙醇催化脱水制乙烯所用催化剂为载于焦炭的磷酸和活性氧化铝，如现有文献 O. Winter and M.-T. Eng: Hydrocarbon Processing, 1976, 55(11):125; Y.L. Wu, S.J. Marwil: US4, 234, 752(1980)所记载的。但采用这两种催化剂使乙醇脱水时的反应温度一般为 360~420°C，因此能耗较高。

发明内容

本发明的目的是提供一种低能耗的将乙醇催化脱水制备乙烯的方法，该方法与现有技术相比不仅节能，而且反应时间短、所用脱水催化剂可以长时间使用。

实现本发明目的的技术方案是使乙醇在微波辐照下经脱水催化剂催化脱水生成乙烯。其中所用微波频率为 300MHz 至 300GHz，微波功率为 1 瓦/毫升催化剂至 100 瓦/毫升催化剂，在微波辐照下乙醇经催化脱水生成乙烯既可以批次进行也可以连续进行，在批次反应时乙醇与所用催化剂的质量比为 1: 10 至 1: 2，在连续反应时收集到的乙烯与所用催化剂体积比至少为 1, 000:1。

而且，在微波辐照下乙醇经催化脱水生成乙烯可采用如下四种具体步骤：

一是在反应器中加入催化剂后置入微波反应器中，启动微波反应器将催化剂加热，待其冷至室温后导入原料乙醇，经微波辐照温度达到 120°C 时即有乙烯气体放出，继续辐照至温度上升到 200°C-300°C，即有大量乙烯气体放出。

二是在反应器中加入催化剂和原料乙醇后置入微波反应器中，采用微波辐照

至释放出乙烯气体，维持相同的微波功率继续辐照至不再有乙烯气体释放或维持相同的微波功率继续辐照一段时间后再逐渐将微波功率升高后继续辐照至乙烯气体不再释放。

三是在配有滴液漏斗的反应器中加入催化剂后置入微波反应器中，启动微波反应器将催化剂加热，待其冷至室温后导入原料乙醇，经微波辐照温度达到 120℃ 时即有乙烯气体放出，然后将微波功率维持在相同强度，同时通过滴液漏斗按 1 小时⁻¹ 至 6 小时⁻¹ 空速导入原料乙醇，反应持续进行并始终保持稳定地释放乙烯气体。

四是在配有乙醇气体导入管反应器中加入催化剂，将催化剂微波加热至微沸后，通过乙醇气体导入管加入预热至 80℃~300℃ 之间的乙醇气体，维持相同的微波辐照功率导入乙醇气体，可连续、稳定地释放乙烯气体。

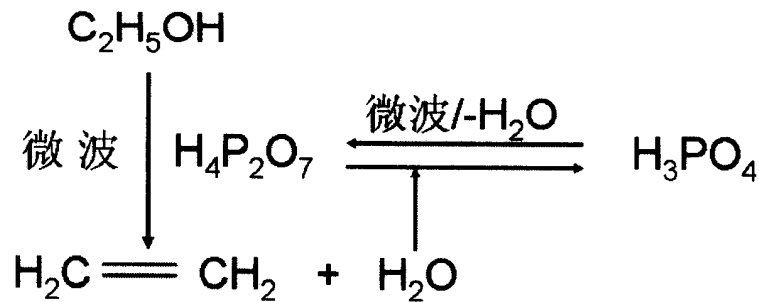
而且，该方法中所用的原料乙醇的质量百分比浓度从 80% 到 100%，原料乙醇可以液体的形式导入，也可以气体的形式导入，以气体形式导入时，气体温度在 80℃ 至 250℃ 之间。

该方法中所采用的催化剂为分子结构符合通式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ，式中 n 为正整数的磷酸、焦磷酸、多聚磷酸，或为它们的乙酯，这些磷化合物可以单独使用，也可以混合使用它们之中的两种或多种成分的组合。其中通式为 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 的各类磷酸分子的乙酯可以预先制取、也可以在反应过程中与原料乙醇发生酯化反应生成。

该方法中乙醇脱水生成乙烯的反应温度为 120℃ 至 300℃。反应温度可以通过调节微波功率、改变乙醇导入速率或/和使用微波负载的方法进行控制。

由上述技术方案可知，本发明的一个显著特征是使乙醇的催化脱水反应在微波辐照下进行，微波是一种为化学反应供给能量的特殊方式，可以显著加快反应速率，因此本发明能通过缩短反应时间达到节能的目的。

又因本发明选用了分子结构通式为 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ，式中 n 为正整数的磷酸、焦磷酸、多聚磷酸，以及它们的乙酯等含磷化合物作为乙醇的脱水催化剂。这些磷化合物可以单独使用，也可以通过它们之间两种或多种成分的组合混合使用。这些磷化合物在水分子作用下可以实现相互转变，且它们的相互转变在微波辐照条件下的乙醇脱水过程中可以循环进行。下面反应式是以焦磷酸催化下乙醇脱水时焦磷酸与磷酸的相互转变循环过程为例进行具体说明。



本发明选用的其它磷化合物也都具有类似的循环转变过程。本发明选用的磷化合物同时兼具脱水 and 催化两种功能。由于这些磷化合物在反应条件下甚为稳定，而从乙醇分子中脱出的水分子在反应条件下或以气体状态存在与生成的乙烯分子一起逸出，或参与磷化合物的转变循环，不至使磷化合物丧失脱水催化活性，因而这一类脱水催化剂可以长时间使用。所以本发明的催化剂可循环利用，特别节约成本。

而且采用本发明方法使乙醇发生脱水反应时，会伴随着发生轻度分解、碳化或聚合反应，所生成的副产物与磷化合物所形成的复合物或混合物同样具有脱水催化作用。

另外，乙醇和这些磷化合物都能强烈吸收微波，被吸收的微波能进一步转化成了反应所需要的能量，由于这种吸收和转化过程的效率远远高于常规加热方法的能量传递和转化，因此微波辐照条件下进行乙醇的催化脱水反应能获得更好的反应效果。

采用本发明方法时，由于乙醇脱水生成乙烯的反应同时受到温度和微波辐照功率双重因素的影响，甚至在 120°C 条件下乙醇就可以脱水生成乙烯，在 200°C 时乙醇转化成乙烯的脱水反应可以稳定进行，并可实现连续化，因此既能耗低又适宜在工业上规模应用。

当本发明采用连续式反应时，微波辐照功率控制在 1-100 瓦/毫升磷化合物。乙醇可以通过插入到脱水催化剂液面以下的导管加到反应装置中，也可以先将乙醇在微波辐照下气化并预热至 80-300°C 后导入反应体系。乙醇的气化与预热系统与脱水反应系统共用一套微波反应装置。反应温度可以通过调节微波功率、改变乙醇导入速率或/和使用微波负载等方法进行控制。

经实验证明采用本发明方法，乙醇对乙烯的转化率可达到 99%，脱水产物经

水洗和干燥后可得纯度 99.5% 的乙烯。与乙醇制备乙烯现有工业方法相比较，本发明方法将反应温度从高于 300°C 降到 200°C 及以下，乙醇空速从 0.6 小时⁻¹ 提高到 1 小时⁻¹ 至 6 小时⁻¹。因而使生产能耗大幅度降低、设备效率显著提高。

附图说明

图 1 为多聚磷酸催化乙醇脱水生成乙烯的温度曲线图。

图 2 为连续式乙醇脱水时的温度曲线图。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明做进一步详细说明。

实施例一：

在配有测温探头、乙醇导入管和乙烯导出管的 1000 毫升玻璃反应瓶中加入 400 毫升 85% 磷酸后置入微波反应器中，微波频率为 300MHz 启动微波反应器并在 5 分钟内将磷酸加热至微沸。待其冷至室温后导入 50 毫升 (0.859 摩尔) 无水乙醇 ($d^{20}=0.79$)，经 10 瓦/毫升磷酸强度的微波辐照 1 分钟温度达到 120°C 时即有气体放出。该气体可燃、不溶于水并可使紫色酸性高锰酸钾溶液迅速褪色，表明其为乙烯气体。辐照 3 分钟时温度上升到 200°C，并有大量乙烯气体放出。经气相色谱方法鉴定乙烯气体纯度达到 99.5%。激烈的脱水反应共约进行 4 分钟，释放乙烯平均速率 5 毫升/秒。

实施例二：

在配有测温探头和乙烯导出管的 1000 毫升玻璃反应瓶中加入 400 毫升 85% 磷酸后置入微波反应器中，控制微波辐照的功率和时间使磷酸逐步脱水生成多聚磷酸。磷酸脱水反应进行时，体系温度逐渐上升。当温度升至 150°C 时生成的多聚磷酸可使滤纸轻微炭化（过程变化见下表）。停止微波辐照。

微波功率 (瓦/毫升磷酸)	时间 (min)	温度 (°C)	现象
7	2	84	微沸，器壁上有水雾，温度计上凝结水珠
7	2	126	剧烈沸腾，器壁上有水珠
10	1	150	剧烈沸腾，有气体逸出，瓶壁上有水珠，使纸微炭化

生成的多聚磷酸静止自然冷至 36℃，加入 100 毫升 95%的乙醇，混合均匀。该混合物在频率为 2450MHz、15 瓦/毫升磷酸（按投料量计算）强度的微波辐照下升温至 120℃即有乙烯气体释放出来。图 1 显示了前 10 分钟的升温曲线。气体释放从开始至结束共 9 分钟，平均释放速率 7 毫升/秒。

实施例三：

在配有测温探头和乙烯导出管的 1000 毫升玻璃反应瓶中加入 400 毫升磷酸三乙酯[质量含量 96%、比重 (D^{20})=1.07]和 200 毫升 80%的工业乙醇后置入微波反应器中，采用频率为 300GHz、20 瓦/毫升磷酸三乙酯强度的微波辐照，4 分钟后即有乙烯气体释放出，平均释放速率 2 毫升/秒。

实施例四：

在配有测温探头和乙烯导出管的玻璃反应瓶中加入 80 毫升焦磷酸（质量含量 99%）和 20 毫升（0.343 摩尔）无水乙醇 (D^{20} =0.79)，在 1 瓦/毫升焦磷酸强度、频率为 915MHz 的微波下辐照 3 分钟，再逐渐将微波功率升到 8 瓦/毫升焦磷酸后继续辐照至乙烯气体不再释放时停止反应。

实施例五：

在配有测温探头和乙烯导出管的 1000 毫升玻璃反应瓶中加入 100 毫升质量百分比含量为 115%的多聚磷酸和 40 毫升（0.687 摩尔）无水乙醇 (D^{20} =0.79)，调整微波功率使反应混合物在微波辐照下逐渐升温至有乙烯气体释放出，并维持相同的微波功率继续辐照至不再有乙烯气体释放。共收集到乙烯气体 1500 毫升，收率为 97%。

实施例六-八：

按实施例五步骤，分别采用 60%、80%和 105%的多聚磷酸作为脱水催化剂，均可收集到 1500 毫升左右的乙烯气体。

实施例九：

在配有测温探头、滴液漏斗和乙烯导出管的 100 毫升玻璃反应瓶中加入 40 毫升 85%磷酸后置入微波反应器中，启动微波反应器并在 5 分钟内将磷酸加热至微沸。待其冷至室温后导入 5 毫升（0.086 摩尔）无水乙醇 (d^{20} =0.79)，经 10 瓦/毫升磷酸强度的微波辐照 1 分钟温度达到 120℃时即有气体放出。将微波功率维持在相同强度，同时通过滴液漏斗按 6 小时⁻¹空速导入无水乙醇 (D^{20} =0.79)，反

应直到 10 小时以后仍能正常进行并始终保持稳定地释放乙烯气体。乙醇脱水时的温度并不恒定，而是在 180-300°C 之间波动。前一个小时的温度曲线如图 2 所示。反应温度可以通过加入微波负载的方法进行控制。

实施例十：

在配有测温探头、乙醇气体导入管和乙烯导出管的 100 毫升玻璃反应瓶中分别加入 10 毫升 85%磷酸、15 毫升焦磷酸（99%）和 15 毫升多聚磷酸（80%）。将混酸经 6 瓦/毫升磷酸强度的微波加热至微沸后，通过乙醇气体导入管加入预热至 80-250°C 的乙醇气体。维持相同的微波辐照功率导入乙醇气体，可连续、稳定地释放乙烯气体，时间可延续到 20 小时以上。反应进行到 10 小时以后时，催化剂混合物颜色逐渐发黄，并有少量沉淀物，但反应仍在正常继续进行。消耗无水乙醇（ $d^{20}=0.79$ ）12 千克时停止反应，共收集乙烯气体 4500 升。以乙烯计，催化剂效率达到 1: 100, 000（体积比）。

实施例十一：

在配有测温探头、滴液漏斗和乙烯导出管的 100 毫升玻璃反应瓶中加入 40 毫升 85%磷酸，分别经 3、6、9 瓦/毫升磷酸强度的微波辐照 2、2、1 分钟至磷酸脱水物可使滤纸微炭化。在 9 瓦/毫升磷酸强度的微波辐照下通过滴液漏斗连续加入 80%工业乙醇时可持续、稳定地释放出乙烯气体。

通过上述实施例可知，本发明在微波辐照下使乙醇连续通过经微波辐照预热到 120-300°C 的脱水催化剂时，乙醇即刻发生脱水反应生成乙烯。液体乙醇空速 4-6 小时⁻¹，乙醇对乙烯的转化率达到 99%，脱水产物经水洗和干燥后可得纯度 99.5%的乙烯。

微波辐照功率控制在 1-100 瓦/毫升磷酸左右。乙醇可以通过插入到脱水催化剂液面以下的导管加到反应装置中，也可以先将乙醇在微波辐照下气化并预热至 150-200°C 后导入反应体系。导入乙醇气体时，乙醇的气化与预热系统与脱水反应系统共用一套微波反应装置。反应温度可以通过调节微波功率、改变乙醇导入速率和使用微波负载等方法进行控制。

本发明选用的脱水催化剂为磷酸、焦磷酸、多聚磷酸和它们的乙酯或是它们之中两种或多种成分的混合物。脱水反应过程中产生的副产物对这些磷化合物的脱水催化作用没有负面影响。

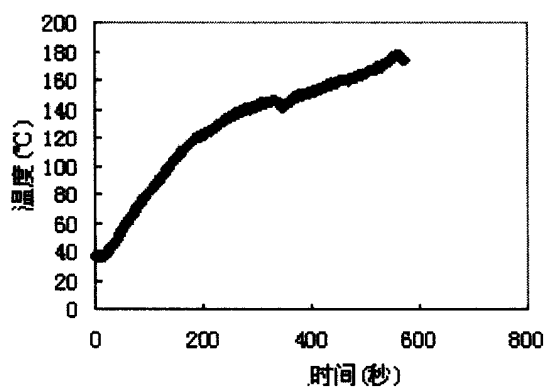


图1

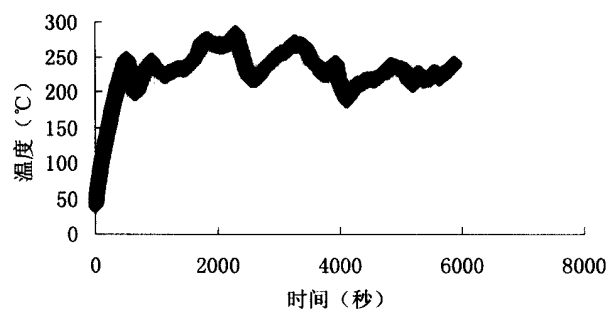


图2