



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102371158 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 14

(21) 申请号 201010261471. X

(22) 申请日 2010. 08. 23

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72) 发明人 缪晓春 郑育元 杨斌 汪国军

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

*B01J 23/888* (2006. 01)

*B01J 23/887* (2006. 01)

*C07C 57/055* (2006. 01)

*C07C 51/235* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

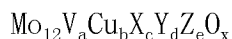
(54) 发明名称

氧化法制丙烯酸催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由丙烯醛氧化制备丙烯酸催化剂及其制备方法,主要解决现有技术中丙烯酸选择性较低的问题。本发明通过采用以选自SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或TiO<sub>2</sub>中的至少一种为载体,含有由下列通式表示的活性组分:Mo<sub>12</sub>V<sub>a</sub>Cu<sub>b</sub>X<sub>c</sub>Y<sub>d</sub>Z<sub>e</sub>O<sub>x</sub>其中X为选自W、Cr、Sn、Nb中的至少一种;Y为选自Fe、Bi、Co、Ni、Sb、Ce、La、Zr、Sr中的至少一种;Z为选自碱金属或碱土金属中的至少一种,催化剂制备过程中加入至少一种有机酸的技术方案较好地解决了这些问题,可用于丙烯醛氧化生产丙烯酸。

1. 一种氧化法制丙烯酸催化剂,以选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  中的至少一种为载体,活性组份由下列通式表示:



式中 X 为选自 W、Cr、Sn、Nb 中的至少一种;

Y 为选自 Fe、Bi、Co、Ni、Sb、Ce、La、Zr、Sr 中的至少一种;

Z 为选自碱金属或碱土金属中的至少一种;

a 的取值范围为 1.0 ~ 10.0;

b 的取值范围为 0.5 ~ 8.0;

c 的取值范围为 0.8 ~ 11.0;

d 的取值范围为 0.5 ~ 6.0;

e 的取值范围为 0.5 ~ 5.0;

x 为满足其它元素化合价所需的氧原子总数;

催化剂中载体的用量为催化剂重量的 5 ~ 40%;

催化剂制备过程中加入至少一种有机酸。

2. 根据权利要求 1 所述的氧化法制丙烯酸催化剂,其特征在于 a 的取值范围为 2.0 ~ 7.0;b 的取值范围为 1.2 ~ 5.5;c 的取值范围为 1.0 ~ 7.2;d 的取值范围为 0.8 ~ 4.8;e 的取值范围为 0.7 ~ 3.6。

3. 根据权利要求 1 所述的氧化法制丙烯酸催化剂,其特征在于制备过程中加入的有机酸选自草酸、马来酸和柠檬酸中的至少一种。

4. 权利要求 1 所述的氧化法制丙烯酸催化剂制备方法,包括以下步骤:

a) 将所需量的钼酸铵溶解在水中,然后将所需量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  中的至少一种载体加入形成溶液 I;

b) 将所需量的偏钒酸铵及所需量的有机酸溶解在水中形成溶液 II;

c) 将所需量的金属盐溶解在水中形成溶液 III;

d) 在搅拌下,将溶液 II 和溶液 III 分别加入溶液 I 形成催化剂浆料;

e) 浆料通过喷雾成型或蒸发大部分水分后挤出成型得到催化剂前体,催化剂前体通过 400 ~ 550°C 焙烧得到催化剂成品。

5. 根据权利要求书 5 所述的氧化法制丙烯酸催化剂的制备方法,其特征在于催化剂制备过程中有机酸的加入量占催化剂重量的 2 ~ 10%。

## 氧化法制丙烯酸催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化法制丙烯酸催化剂及其制备方法,特别是关于丙烯醛氧化制取丙烯酸催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 烯烃的选择氧化制备  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和醛及不饱和酸是重要的化工过程,其中由丙烯醛制丙烯酸的生产使用一种活性组分含有 Mo、V 的催化剂。催化剂的改进主要是从催化剂的活性、选择性及稳定性方面进行的,如在活性组份中加入过渡金属以提高活性,增加产物的单收;加入稀土元素改善氧化还原能力,提高催化剂稳定性;加入 Fe、Co、Ni 等元素以抑制 Mo 的升华,稳定催化剂活性组分,提高催化剂的使用寿命等。

[0003] 对于丙烯醛选择氧化已有很多专利报道:

[0004] US Pat7220698B2 通过催化剂制备过程中加入一种微量的催化剂毒物,来控制催化剂反应床层热点,抑制催化剂的热降解,提高催化剂稳定性。丙烯醛转化率达 98.8%,而且长时间保持稳定。US Pat7378367B2 介绍了一种丙烯酸催化剂,丙烯酸收率高达 95.1%,且具有很好的稳定性,使用过程中反应器温升小。US Pat7456129B2 通过控制载体酸强度来改善催化剂性能,丙烯醛转化率 98.9%,丙烯酸选择性 95.1%。

[0005] CN1183088C 介绍一种催化剂制备方法,通过选择特定的制备原料,丙烯醛转化率高达 99.6%,丙烯酸选择性高达 96.0%,丙烯酸收率高达 95.2%。

[0006] 综上所述,现有文献中均存在丙烯酸选择性低和丙烯酸收率较低的问题。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术丙烯酸选择性较低,丙烯酸收率较低的问题,提供一种新的丙烯醛氧化制丙烯酸的催化剂。该催化剂用于丙烯醛选择氧化生产丙烯酸反应,具有丙烯酸选择性高、丙烯酸收率高的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一所用的催化剂相对应的制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种氧化法制丙烯酸催化剂,以选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  中的至少一种为载体,活性组份由下列通式表示:

[0009]  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Cu}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_x$

[0010] 式中 X 为选自 W、Cr、Sn、Nb 中的至少一种;

[0011] Y 为选自 Fe、Bi、Co、Ni、Sb、Ce、La、Zr、Sr 中的至少一种;

[0012] Z 为选自碱金属或碱土金属中的至少一种;

[0013] a 的取值范围为 1.0 ~ 10.0;

[0014] b 的取值范围为 0.5 ~ 8.0;

[0015] c 的取值范围为 0.8 ~ 11.0;

[0016] d 的取值范围为 0.5 ~ 6.0;

[0017] e 的取值范围为 0.5 ~ 5.0;

[0018] x 为满足其它元素化合价所需的氧原子总数；

[0019] 催化剂中载体的用量为催化剂重量的 5 ~ 40%；

[0020] 催化剂制备过程中加入至少一种有机酸。

[0021] 上述技术方案中, a 的取值范围为 2.0 ~ 7.0 ; b 的取值范围为 1.2 ~ 5.5 ; c 的取值范围为 1.0 ~ 7.2 ; d 的取值范围为 0.8 ~ 4.8 ; e 的取值范围为 0.7 ~ 3.6 ; 制备过程中加入草酸、马来酸和柠檬酸中的至少一种。

[0022] 为解决技术问题之二本发明采用的技术方案如下: 一种氧化法制丙烯酸催化剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0023] a) 将所需量的钼酸铵溶解在水中, 然后将所需量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  中的至少一种载体加入形成溶液 I ;

[0024] b) 将所需量的偏钒酸铵及所需量的有机酸溶解在水中形成溶液 II ;

[0025] c) 将所需量的金属盐溶解在水中形成溶液 III ;

[0026] d) 在搅拌下, 将溶液 II 和溶液 III 分别加入溶液 I 形成催化剂浆料;

[0027] e) 浆料通过喷雾成型或蒸发大部分水分后挤出成型得到催化剂前体, 催化剂前体通过 400 ~ 550°C 焙烧得到催化剂成品。

[0028] 上述技术方案中, 催化剂制备过程中有机酸的加入量占催化剂重量的 2 ~ 10%。

[0029] 本发明由于在催化剂制备过程中加入了一种有机酸, 该化合物在焙烧分解过程中影响了催化剂金属氧化还原程度及催化剂成品表面积、孔分布等物性参数从而改善了催化剂的反应性能。使用本发明的催化剂用于丙烯选择氧化制备丙烯醛, 在反应温度为 280°C、反应空速为 1400 小时<sup>-1</sup>的条件下, 其丙烯醛转化率可达 99.6%、丙烯酸选择性可达 99.1%, 产物丙烯酸收率可达 97.7%, 取得了较好的技术效果。

[0030] 在以下给出的实施例中, 对催化剂的考察评价条件为:

[0031] 反应器: 固定床反应器, 内径 25.4 毫米, 反应器长度 750 毫米

[0032] 催化剂填装量: 150 克

[0033] 反应温度: 280°C

[0034] 反应时间: 4 小时

[0035] 原料比: 丙烯醛 / 空气 / 水蒸汽 = 15.8/50.9/33.3

[0036] 反应空速: 1400 小时<sup>-1</sup>

[0037] 反应产物用 0°C 稀酸吸收, 用气相色谱分析产物。并计算碳平衡, 当碳平衡在 (95 ~ 105)% 时为有效数据。

[0038] 丙烯醛转化率、产物收率和选择性的定义为:

[0039]

$$\text{丙烯醛转化率 (\%)} = 1 - \frac{\text{未反应丙烯醛 } C \text{ 摩尔数}}{\text{所有产物 } C \text{ 摩尔数 (包括未反应丙烯醛)}} \times 100\%$$

[0040]

$$\text{某产物收率 (\%)} = \frac{\text{生成某产物 } C \text{ 摩尔数}}{\text{所有产物 } C \text{ 摩尔数 (包括未反应丙烯醛)}} \times 100\%$$

[0041]

$$\text{某产物选择性 (\%)} = \frac{\text{某产物收率}}{\text{丙烯醛转化率}} \times 100\%$$

[0042] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

[0043] 【比较例 1】

[0044] 将 100 克  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入到 100 克 70℃ 的温水中, 搅拌使其全部溶解, 加入 64.4 克 40% (wt.) 的硅溶胶和 12.7 克  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$  制成物料 A。

[0045] 将 28.5 克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入 20 克的 70℃ 热水中, 搅拌溶解后再加入 34.2 克  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、12.0 克  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、1.6 克 KOH 搅拌溶解后制成物料 B。

[0046] 在 50 克水中加入 25.8 克  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  形成物料 C。

[0047] 将物料 B 和 C 先后在快速搅拌下滴加于物料 A 中, 形成催化剂浆料, 并在 80℃ 下搅拌老化 2 小时, 浆料 120℃ 烘干去除大部分水分后挤出成型, 得到  $\phi 3.5 \times 3.5\text{mm}$  的圆柱状物, 然后高温焙烧得到催化剂成品, 焙烧温度为 480℃, 按上述考评条件, 反应考评结果列于表 2。

[0048] 【实施例 1】

[0049] 将 100 克  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入到 100 克 70℃ 的温水中, 搅拌使其全部溶解, 加入 68.6 克 40% (wt.) 的硅溶胶、63.3 克 20% (wt.) 的铝溶胶和 16.6 克  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$  制成物料 A。

[0050] 将 32.8 克  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入 20 克的 70℃ 热水中, 搅拌溶解后再加入 26.3 克  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、31.9 克  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、64.1 克、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、9.2 克  $\text{CsNO}_3$ 、3.3 克 KOH 溶解后制成物料 B。

[0051] 在 50 克水中加入 18.7 克  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  及 20.5 克马来酸形成物料 C。

[0052] 将物料 B 和 C 先后在快速搅拌下滴加于物料 A 中, 形成催化剂浆料, 并在 80℃ 下搅拌老化 2 小时, 浆料 120℃ 烘干去除大部分水分后挤出成型, 得到  $\phi 3.5 \times 3.5\text{mm}$  的圆柱状物, 然后高温焙烧得到催化剂成品, 焙烧温度为 480℃。

[0053] 【实施例 2 ~ 11】

[0054] 按实施例 1 的各个步骤制得催化剂, 只是改变催化剂制备条件, 加入有机酸的品种及用量, 具体结果列于表 1, 在上述相同的评价条件下, 反应考评结果列于表 2。

[0055] 表 1 催化剂

[0056]

	催化剂组成	有机酸	
		种类	用量/g
比较例 1	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.7}\text{Cu}_{3.0}\text{W}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Sr}_{1.2}\text{K}_{0.5}+16\%\text{SiO}_2$		
实施例 1	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.4}\text{Cu}_{2.8}\text{W}_{1.3}\text{Bi}_{2.8}\text{Ce}_{1.6}\text{Zr}_{1.3}\text{Cs}_{1.0}\text{K}_{0.7}+13\%\text{SiO}_2+6\%\text{Al}_2\text{O}_3$	马来酸	20.5
实施例 2	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.2}\text{Cu}_{2.3}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{1.6}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_{1.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Rb}_{0.8}\text{K}_{0.7}\text{Sr}_{0.8}+13\%\text{SiO}_2+6\%\text{Al}_2\text{O}_3+4\%\text{TiO}_2$	柠檬酸	19.7
实施例 3	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.1}\text{Cu}_{3.1}\text{Bi}_{2.8}\text{Nb}_{2.4}\text{Ce}_{1.7}\text{La}_{1.2}\text{Zr}_{1.1}\text{Ba}_{0.6}\text{Rb}_{0.8}\text{Cs}_{1.2}\text{Sr}_{1.1}+12\%\text{SiO}_2+6\%\text{Al}_2\text{O}_3$	草酸	22.4
实施例 4	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.3}\text{Cu}_{2.0}\text{W}_{1.8}\text{Fe}_{3.5}\text{Cr}_{2.1}\text{Nb}_{2.4}\text{Ce}_{1.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Ni}_{2.0}\text{Ba}_{0.3}\text{Rb}_{0.8}\text{Cs}_{1.0}+10\%\text{SiO}_2+5\%\text{TiO}_2$	马来酸	17.4
实施例 5	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.6}\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Nb}_{2.4}\text{Sb}_{3.06}\text{La}_{1.2}\text{Zr}_{1.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Ca}_{1.6}\text{Cs}_{1.0}\text{K}_{0.5}\text{Sr}_{1.3}+6\%\text{Al}_2\text{O}_3+2\%\text{TiO}_2$	柠檬酸	15.8
实施例 6	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.9}\text{Cu}_{3.3}\text{W}_{1.7}\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{3.1}\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}_{3.0}\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{0.6}\text{Rb}_{0.9}\text{K}_{0.6}+15\%\text{SiO}_2+10\%\text{TiO}_2$	柠檬酸	24.0
实施例 7	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.8}\text{Cu}_{1.8}\text{Fe}_{3.2}\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.7}\text{Nb}_{2.4}\text{Sb}_{3.0}\text{Zr}_{0.9}\text{Rb}_{0.8}\text{Cs}_{0.7}+13\%\text{SiO}_2+7\%\text{Al}_2\text{O}_3$	草酸	19.7
实施例 8	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.9}\text{Cu}_{2.3}\text{W}_{2.1}\text{Bi}_{3.1}\text{Fe}_{2.7}\text{Nb}_{2.4}\text{Sb}_{3.0}\text{Ce}_{1.6}\text{Zr}_{1.1}\text{Sr}_{2.0}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cs}_{0.9}+18\%\text{SiO}_2$	马来酸	15.8
实施例 9	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.7}\text{Cu}_{2.1}\text{W}_{1.9}\text{Fe}_{3.2}\text{K}_{0.7}\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}_{3.0}\text{La}_{1.6}\text{Zr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Cs}_{1.0}+11\%\text{SiO}_2+7\%\text{TiO}_2$	柠檬酸	18.2
实施例 10	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.1}\text{Cu}_{2.7}\text{Bi}_{2.3}\text{Cr}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{Ce}_{1.6}\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.9}\text{Rb}_{0.8}+20\%\text{SiO}_2+3\%\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$	草酸	11.7
实施例 11	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{Cu}_{3.9}\text{W}_{2.0}\text{Fe}_{1.9}\text{Sn}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{Sb}_{3.0}\text{Ce}_{1.6}\text{Zr}_{0.8}\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.7}+10\%\text{SiO}_2+8\%\text{Al}_2\text{O}_3$	马来酸	12.5

[0057] 表 2 实施例考察结果

[0058]

	丙烯酸收率 (%)	丙烯酸选择性 (%)	丙烯醛转化率 (%)
比较例 1	95.8	98.0	97.8
实施例 1	96.4	98.9	97.5
实施例 2	97.3	98.7	98.6
实施例 3	97.7	98.5	99.2
实施例 4	94.7	96.1	98.5
实施例 5	93.9	97.0	96.8
实施例 6	96.4	96.8	99.6
实施例 7	96.6	98.2	98.4

实施例 8	96.7	97.7	99.0
实施例 9	96.9	98.4	98.5
实施例 10	96.5	99.1	97.4
实施例 11	97.2	98.9	98.3