

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108541.7

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1086605C

[22] 申请日 1995.5.31

[21] 申请号 95108541.7

[30] 优先权

[32] 1994.5.31 [33] JP [31] 118228/94

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 谷本道雄 川尻达也

柚木弘己 青木幸雄

[56] 参考文献

CN1054972A 1991.10.2 C07C57/055

US4309361 1982.1.5 C07C120/14

US4710484 1987.12.1 B01J27/14

US4843055 1989.6.27 B01J21/02

US5079207 1992.6.7 B01J23/14

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 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 生产丙烯酸用的催化剂和使用该催化剂
生产丙烯酸的方法

[57] 摘要

本发明提供了以汽相催化氧化丙烯醛或含丙烯醛气体以生产丙烯酸的催化剂和通过使用这种催化剂生产丙烯酸的方法。本发明的催化剂包括(A),以Mo和V为基本组份,并且用于以汽相催化氧化丙烯醛生产丙烯酸的一种催化剂和(B),一种固体酸,其酸强度(H₀)不大于-11.93。由于这种催化剂优良的催化活性和使用寿命,可以高产率长时期稳定地生产丙烯酸。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

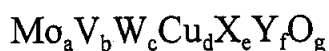
1. 一种用于通过丙烯酸醛或含丙烯醛气体与一种含分子氧的气体在气相中进行氧化反应生产丙烯酸的催化剂，该催化剂包括(A)一种复合氧化物，具有钼和钒作为基本组份，并适于通过气相催化氧化丙烯醛以生产丙烯酸，和(B)一种固态酸，其酸强度(Ho)不大于-11.93 ($\text{Ho} \leq -11.93$)，其中所述的组份(A)是由下面的通式(1)表示的一种复合氧化物：



- 其中 Mo 是钼，V 是钒，W 是钨，Cu 是铜，X 是由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中选出的至少一种元素，O 是氧，以及 a、b、c、d、e 和 g 分别为 Mo、V、W、Cu、X 和 O 的原子比，因此当 a 固定为 12 时，b 是 2 至 14 范围内的一个数，c 在 0 至 12 的范围内，d 在 0 至 6 的范围内，但不包括 0 ($0 < d \leq 6$)，e 在 0 至 3 的范围内，以及 g 是由各元素氧化状态决定的一个数，而且组份(B)选自下列至少一种：

- 15 (a) SO_4 /在元素周期表中 IV 族的一种金属氧化物、三氧化二铁、二氧化硅或三氧化二铝的过酸；
 (b) 三氧化钨、三氧化钼或钨-钼复合氧化物/二氧化锆的过酸；
 (c) 三氧化钨/二氧化锡、二氧化钛、三氧化二铁或至少两种选自锡、钛和铁元素的复合氧化物的过酸；和
 20 (d) 磷钨酸盐和/或其碱金属盐的过酸。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其中所述的组份(A)是由下面的通式(2)表示的一种复合氧化物：



- 其中 Mo 是钼，V 是钒，W 是钨，Cu 是铜，X 是由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中选出的至少一种元素，Y 是由 Ti、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、Pb 和 Bi 中选出的至少一种元素，以及 O 是氧，并且 a、b、c、d、e、f 和 g 分别为 Mo、V、W、Cu、X、Y 和 O 的原子比，因此当 a 固定为 12 时，b 是 2 至 14 范围内的一个数，c 在 0 至 12 的范围内，d 在 0 至 6 的范围内，但不包括 0 ($0 < d \leq 6$)，e 在 0 至 3 的范

围内， f 在 0 至 3 的范围内，以及 g 是由各元素氧化状态决定的一个数。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其中所述元素周期表中 IV 族的金属是选自锆、钛、锡和钍中的至少一种元素。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的催化剂，其中所述组份(B)与所
5 述作为氧化物的组份(A)的重量比在 0.1%至 30%的范围内。

5. 一种生产丙烯酸的方法，通过把丙烯醛或含丙烯醛气体在汽相中与一种含分子氧的气体进行汽相催化氧化反应来生产丙烯酸，这种方法包括在权利要求 1 至 4 中任一项所述的生产丙烯酸的催化剂存在下进行所说的反应。

生产丙烯酸用的催化剂和使用

该催化剂生产丙烯酸的方法

本发明涉及用于生产丙烯酸的一种催化剂和使用该催化剂生产丙烯酸的方法。更具体地说,涉及通过汽相催化氧化丙烯醛或含丙烯醛的气体生产丙烯酸的一种催化剂,以及在该催化剂存在的条件下通过汽相催化氧化丙烯醛或含丙烯醛的气体以生产丙烯酸的方法。

为了高效地通过汽相催化氧化丙烯醛或含丙烯醛的气体生产丙烯酸,已经提出了各种改进的催化剂。在此以前所提出的大多数催化剂,都以钼或钒作为其主要组分。例如,JP-B-44-12,129 公开的一种催化剂含有钼、钒和钨,JP-B-49-11,371 中的催化剂含有钼、钒、铜、钨和铬,JP-B-50-25,914 中的催化剂含有钼和钒,JP-B-52-85,091 中的催化剂含有钼、钒、铜和至少从铈和锆中选出的的一种。

不过,这些习用的钼-钒型催化剂,不仅在工业化生产丙烯酸的收率方面,也在催化剂的使用寿命方面存在缺陷(由于其活性迅速减小)。

开发一种生产丙烯酸的催化剂,使它有良好的活性和稳定性,并且还能高收率地和长期稳定地生产丙烯酸,一直是人们所期望的。

酸强度等级(Ho)(下文中简称为"酸强度"或有时称为"Ho")不

大于-11.93的固体酸,一般称为固体过酸(solid super acid),正象"SHOKUBAI"卷31第7号(1989),512至518页详细介绍的那样。依据该文献,过酸(super acid)定义为酸度强于100%硫酸的酸($H_o \leq -11.93$),并且在更温和的条件下,比下列称之为酸催化反应中的常用酸催化剂更合用,例如分解、异构化、烷基化、聚合、丙烯化、脱水和碳氢化合物脱氢等反应。这类过酸,特别是当与钼-钒型催化剂结合时,有效地诱发丙烯醛或含丙烯醛气体的汽相催化氧化反应,对本领域的人员来说,一直全然不知。

因此,本发明的一个目的,是提供一种以丙烯醛或含丙烯醛气体汽相催化氧化反应高收率地生产丙烯酸 of 的催化剂。

本发明的另一个目的,是提供一种允许以丙烯醛或含丙烯醛气体汽相氧化反应长期稳定地生产丙烯酸用的催化剂。

本发明的再一个目的,是提供以丙烯醛或含丙烯醛气体汽相催化氧化反应生产丙烯酸的一种催化剂,这种催化剂就催化活性和工作寿命而言是优良的,并且允许长期地高生产率地稳定地生产丙烯酸。

本发明还有一个目的,是提供一种使用上述的生产丙烯酸的催化剂高效地生产丙烯酸的方法。

上述诸目的是通过一种用于丙烯醛或含丙烯醛气体与含有分子氧的气体在汽相中进行氧化反应生产丙烯酸用的催化剂来实现的,该催化剂包含有(A),一种复合氧化物,以钼和钒为基本组份,适于汽相催化氧化丙烯醛以生产丙烯酸,以及(B),一种酸强度(H_o)不大于-11.93($H_o \leq -11.93$)的固体酸。这些目的的进一步实现,是在生产丙烯酸的汽相催化氧化反应中,通过丙烯醛或含丙烯醛气体在

汽相中与含分子氧气体进行氧化来实现的,是通过存在上述生产丙烯酸催化剂的条件下高效反应生产丙烯酸的方法实现的。

本发明者已经发现了一种催化剂组合物,它把公知的生产丙烯酸的一种催化剂—钼-钒型复合氧化物与一种酸强度不超过-11.93的固体酸相结合,与习用的催化剂比具有低温下高活性,并有优良的催化剂稳定性。本发明以这种知识为基础而完成的。

由于本发明的这种催化剂保持有高活性,促使丙烯酸生产以高收率地进行。

由于本发明的这种催化剂工作寿命方面的优越性和长期保持这一突出优点,可以允许长期稳定地生产丙烯酸。即使长期使用后,这种催化剂仍然能以其在反应的初始阶段相同的收率持续进行生产丙烯酸的反应,而没有明显地提高反应温度。

由于本发明的这种催化剂甚至在低温下仍表现出高活性,在相同生产率时,在比习用方法所需的反应温度低的条件下,仍能促使反应效率提高。

由于本发明的这种催化剂即使在高负荷运行的条件下(为了高生产率)其催化性能仍不降低,可以允许长时期高运行效率地稳定地生产丙烯酸。

使用本发明的方法,可以按工业化的规模高效而便利地生产丙烯酸。

下面详细描述本发明。

组份(A):

作为组分(A),任何熟知的含有钼和钒作为基本组份,并用来以汽相催化氧化丙烯醛生产丙烯酸的复合氧化物催化剂都可以使用。

在这些催化剂中,以下列通式(1)代表的那些催化剂有利于使用:



其中,Mo是钼,V是钒,W是钨,Cu是铜,X至少是从下组中选出的一种: Mg、Ca、Sr和Ba,而O是氧,a、b、c、d、e和g分别是Mo、V、W、Cu、X和O的原子比例,因此当a固定为12时,b是2至14之间的一个数,C在0至12的范围内,d的范围为0至6,除了0($0 < d \leq 6$) (例如0.1至6),e的范围0至3,g是由各元素的氧化状态决定的一个数。

由下列通式(2)表示的催化剂特别有利于使用:



其中,Mo为钼,V是钒,W是钨,Cu是铜,X是至少从下组中选出的一种: Mg、Ca、Sr和Ba,Y是至少从下组中选出的一种: Ti、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、Pb和Bi,而O是氧,a、b、c、d、e、f和g分别为Mo、V、W、Cu、X、Y、和O的原子数比率,因此当a固定为12时,b是2至14之间的一个数,C的范围为0至12,d的范围为0至6,除了0($0 < d \leq 6$) (例如0.1至6),e的范围0至3,f的范围0至3,而g是由各元素氧化状态决定的一个数。

这些催化剂并不因其制备方法而有所差别。它们可以用任何已知的方法制备。含有相关元素组份的化合物作为原材料不特别受其种类限制。任何含相关元素组份的氧化物或在煅烧时产生氧化物的化合物都可以用。当煅烧时产生氧化物的化合物的典型例子有:氢氧化物,金属酸,硝酸盐、碳酸盐、铵盐、乙酸盐和甲酸盐等。含有上面所列举的二种或多种元素的组份的化合物同样也可以使用。

一般说来,组份(A)的复合氧化物是通过如下方式获得的,即按

所需求的量,例如在水介质中适当地溶解作为原材料含有相关元素组份的化合物,并在介质中加热和搅拌它们,然后蒸发生成的液体混合物至干涸,然后如果必要再把生成的干混合物磨成粉。

组分(B):

如上文"SHOKUBAI"所述,已知作为组分(B)的固体过酸有两种:载有硫酸的过酸和载有氧化物的过酸。作为这些种类的典型例子,可以列举如下的过酸(1)至(7):

(1) SO_4 /在元素周期表中IV族的一种金属的氧化物的过酸:

元素周期表IV族的金属中,锆、钛、锡和铪便于使用。这些金属可以两种或多种成分混合的形式使用。这类过酸的典型例子有: SO_4 /二氧化锆, SO_4 /二氧化钛, SO_4 /二氧化锡和 SO_4 /二氧化铪。它们分别以 SO_4/ZrO_2 , SO_4/TiO_2 , SO_4/SnO_2 和 SO_4/HfO_2 表示。这些过酸除了上述的"SHOKUBAI"之外,还在诸如"Advances in Catalysis"卷37,182-191页(1990)和"Applied Catalysis",卷61,1至25页(1990)等出版物上讨论过。

下面将以锆为例解释制备这类过酸的方法。 SO_4 /锆氧化物过酸用下述方法获得:把氢氧化锆或非晶锆氧化物与一种含硫酸离子溶液,例如硫酸溶液或含水硫酸溶液混合,然后除去过量的含硫酸离子溶液,接着干燥生成的湿混合物,并在惰性气体气氛中,例如空气或氮气,在350°至800°C的温度范围内,优选400°至700°C,在大约1至10小时期间,优选2至8小时,把干燥的混合物煅烧。其他金属的过酸可以依照这个工艺制备,只是使用替代的金属的氢氧化物或非晶氧化物。

通常认为,在按上述所获得的过酸中,硫酸离子(SO_4^{2-})是连在

或被载于一金属氧化物上。这种过酸按照上述出版物"SHOKUBAI"和"Advances in Catalysis"表达成 $\text{SO}_4/\text{金属氧化物}(\text{MeOx})$ 。因此,在本发明中所用的过酸,也按这一方式表示。

(2) SO_4 /三氧化二铁过酸:

这种过酸表示成 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$,在出版物"SHOKUBAI"和"Advances in Catalysis"及"Chemistry Letters"第1259至1260页(1979)中也有论述。

这种过酸的获得,是把氢氧化铁或非晶氧化铁与含硫酸离子溶液,例如硫酸或含水硫酸溶液相混合,然后从生成的液体混合物中除去过量的含硫酸离子溶液,然后干燥该湿的混合物,在惰性气体气氛中,例如空气或氮气中,在 350°C 至 800°C 的范围,优选 400° 至 650°C ,在大约1至10小时,优选2至8小时的范围内把干燥混合物煅烧。

(3) SO_4 /二氧化硅过酸

这种过酸表示为 SO_4/SiO_2 ,在上述出版物"SHOKUBAI"和"Advances in Catalysis"中讨论过。

这种过酸用下述方法取得:将硅胶和含硫化合物,例如磺酰氯混合,然后干燥所生成的液体混合物,随后在惰性气体气氛中,例如在空气或氮气中,在 300° 至 600°C ,优选 350° - 500°C ,在大约1-10小时,优选2-8小时范围内把生成的干混合物煅烧。

(4) SO_4 /三氧化二铝过酸:

这种过酸表示为 $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$,在上述出版物"SHOKUBAI"和"Advances in Catalysis"中讨论过。

这种过酸用下述方法取得:把 γ -氧化铝或氢氧化铝与含硫酸离子溶液,例如硫酸或含水硫酸溶液相混合,去除过量的含硫酸离

子溶液,然后将生成的湿混合物干燥,随后在惰性气体气氛中,例如空气或氮气,在350°至800°C的温度范围内,优选400°至700°C,在1至10小时,优选2至8小时的范围内把干燥的混合物煅烧。

(5) 三氧化钨、三氧化钼、或钨-钼复合氧化物/二氧化锆过酸:

这些过酸表达为 WO_3/ZrO_2 , MoO_3/ZrO_2 , 和 WO_3-MoO_3/ZrO_2 , 在出版物"SHOKUBAI"、"Chemistry Letters" 和 "Advances in Catalysis", 以及在 "J. Chem. Soc., Chem. Commun" 第1059至1060页 (1988) 中也有论述。

这些过酸用下述方法获得: 在氢氧化锆或非晶形二氧化锆上沉积钨和/或钼的一种化合物, 然后在惰性气体气氛中, 例如空气或氮气, 在500°至1000°C的温度范围内, 优选650°至850°C, 在大约1至10小时, 优选2至8小时范围内把生成的复合物煅烧。

所要沉积的三氧化钨、三氧化钼或钨-钼复合氧化物的用量, 一般在1%至40%重量的范围, 以锆氧化物的用量为基计。

(6) 三氧化钨/二氧化锡、二氧化钛、三氧化二铁或至少从锡、钛和铁中选出的二种元素的复合氧化物过酸:

这些过酸表示为 WO_3/SnO_2 , WO_3/TiO_2 , WO_3/Fe_2O_3 , WO_3/SnO_2-TiO_2 , $WO_3/SnO_2-Fe_2O_3$, $WO_3/TiO_2-Fe_2O_3$, 和 $WO_3/SnO_2-TiO_2-Fe_2O_3$, 在出版物"SHOKUBAI"和"Stud. Surf. Soc. Catal." 卷75pp. 2613 至 2616 (1953) 也有论述。

这些过酸用下述方法获得: 把一种钨化合物沉淀在至少从下组中选出的一种化合物上: 氢氧化锡, 非晶形氧化锡; 氢氧化钛, 非晶形二氧化钛, 氢氧化铁, 和非晶形三氧化二铁, 然后, 在惰性气体气氛中, 例如空气或氮气, 在650°至1200 °C的温度范围内, 优选650°

-1000°C, 在大约1至10小时, 优选2至8小时范围内, 把生成的复合物煅烧。

被载的三氧化钨的用量, 一般为1%至40%重量, 以二氧化锡或二氧化钛的用量为基础计。

(7) 磷钨酸盐和/或其碱金属盐的过酸:

这些过酸表示为 $H_3P_1W_{12}O_{40}$ 和 $H_{3-x}AXP_1W_{12}O_{40}$, 其中, A为碱金属(钠、钾、铷和/或铯), X大于0和小于3 ($0 < X < 3$)。这些过酸在"Chem. Tech."十一月份(1993), 第28至29页有论述。

这些过酸用下述方法获得: 在惰性气体气氛中, 例如空气或氮气, 在350°至500°C的温度范围内, 优选380°至450°C, 在大约1至10小时, 优选2至8小时的范围内把磷钨酸盐或其碱金属盐煅烧。

作为组份(B), 依据本发明, 可以把上面提到的诸多过酸中的两种或多种以组合的形式使用。

作为组份B所用的某些固体酸表现出的酸强度的值(degrees of acid strength)不大于-16.04 ($H_o \leq -16.04$)。不过这些数值不能准确地测定, 因为迄今尚未建立测定小于-16.04酸强度的方法。上文提到的(1)至(7)过酸, 全都表现出不大于-11.93的酸强度, 因此, 可以有效地作为本发明的组份(B)。

本发明中的酸强度用下述现时已通用的方法测定。

当被测的试样是白色时, 把该试样浸入苯中, 并将一种含有已知pka值的酸-碱指示剂的苯溶液加入。连续观察该试样, 直到试样表面上的指示剂呈现出酸性的颜色。呈现酸性颜色的最小pka值被认为是该试样的酸强度。

能用于这种测定的指示剂(pka)包括: 例如间-硝基甲基(-12.0),

对-硝基甲苯(-12.4),对-硝基氯苯(-12.7),间-硝基氯苯(-13.2),
2,4-二硝基甲苯(-13.8)和1,3,5-三硝基苯(-16.0)。

当一给定的试样带上颜色后,先把该试样放进一帶有气体进口和出口的容器内。然后把盛有该试样的空气抽真空,直到把残存的空气全部抽出,把氨气引入容器内,而在试样上被吸收。然后容器逐渐升温,把氨气从容器内逐渐排出。用液氮收集容器内不同温度下所排出的氨气。这样收集的氨气量由试样的重量求出。借助于校准曲线(由已知酸强度值的试样分别得出)标定出这个量,试样的酸强度即被计算出。

催化剂:

本发明的催化剂包含如上所述的的组份(A)和组份(B)。组份(B)的量,以组份(A)(氧化物)重量计,一般在0.1%至30%(重量)范围内,优选0.2%至20%。如果组份(B)少于0.1%(重量),加入组份(B)的效果将不会令人满意。反之,如果这个量超过30%(重量),催化剂的活性将会下降,由丙烯醛生成丙烯酸的选择性会非常低,而对CO₂和CO的选择性会非常大。说得更明确些,当成分(B)单独使用时,形成CO₂和CO的反应很容易进行,因为丙烯醛的转换和对丙烯酸的选择性都非常低。因此,组分(B)是一种在依据本发明的汽相催化氧化反应中不利于单独使用的组份。

不过,已经表明了,通过把组份(B)引入组份(A),由丙烯醛生成丙烯酸的选择性和使用组份(A)的活性都提高了。特别是当把组份(B)按上述比例引入组份(A)时,组份(B)能突出地表明其作为助催化剂的效果。

含有组份(A)和组份(B)的催化剂并不因其采用的制备方法而

有特别的区别。它可以用任何希望的方法制备。例如,可以采用先把每种组份制成粉状,然后用球磨机把它们均匀混合的方法,可以采用把先制备好的组份(B)在制备组份(A)期间的任何希望的阶段分散在组份(A)中的方法。

催化剂不因其形状而有特别的区别。它可以是任何希望的形状,例如,丸状、粒状、柱状、环状和片状。催化剂颗粒的平均直径一般在1至15毫米的范围内,优选3至10毫米。在此情况下,可以在沉积的催化剂中掺入诸如玻璃纤维或各种须晶,后者被熟知可以显著改善催化剂的强度和磨耗损失。此外,为了以高重复性控制催化剂的物理性能,可以使用公知作为粉粘合剂的这类添加剂,例如硝酸铵、纤维素、淀粉、聚乙烯醇和硬脂酸。

本发明的催化剂完全可以单独使用。也可以选择沉积在惰性载体上使用,例如在矾土、硅矾土、碳化硅、二氧化钛、二氧化锰或铝海绵。本发明的催化剂煅烧的温度范围为300°至600°C,优选350°至500°C,时间约为1至10小时,优选2至8小时。

汽相催化氧化反应:

依据本发明的丙烯醛或含丙烯醛气体的汽相催化氧化反应没有显著的区别,并且能够以上文提及的这类反应惯常采用方法进行。例如,一种混合气体,包含1%至15%体积,优选4%至12%体积的丙烯醛,0.5%至25%体积,优选2%至20%体积的氧气,0至30%体积,优选3%至25%体积的蒸汽和20%至80%体积,优选50%至70%的一种惰性气体,例如氮气与本发明的催化剂相接触,温度范围180°至350°C,优选200°至330°C,压力范围为常压至10大气压(或自然减压),优选常压至8大气压,空间速度(STP)范围500至20,000hr⁻¹,优选1,000至10,000

hr⁻¹。

本发明中可用的原料气体,除了含有丙烯醛、氧和一种惰性气体的混合气体之外,也可以用直接氧化丙烯,并可任意地与空气或氧气以及在先的蒸汽相混合而获得的含丙烯醛的混合气体。这类氧化产物如丙烯酸、乙醛和乙酸、二氧化碳、丙烷及未变化的丙烯是由直接氧化丙烯而获得的含在丙烯醛混合气体中的副产物,它们对本发明中所使用的催化剂组合物没有不利的影响。

本发明的方法既可以在固体床上也可以在流化床上实施。

机理

一种降低了活性的催化剂与未使用过的催化剂之间物理和化学差别,例如由通式(1)代表的作为组份(A)的复合氧化物催化剂物理性质的各种变化,例如表面积或孔体积的变化及酸度的变化表现出催化剂的性质随时间而变化的一种相关性,随着由异丙醇的分解反应而产生的丙烯和丙酮的量而决定的酸量和碱量的变化而变化。由异丙醇分解反应的中间体决定的酸量等于所产生的丙烯量。同样地决定了碱量,等于生成的丙酮量/生成的丙烯量之比。当 $\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{5.5}\text{W}_1\text{Cu}_{2.5}\text{Sr}_{0.25}$ (原子比不包括氧的)的未使用过的催化剂与连续催化汽相氧化丙烯醛8000小时而使其性质变劣的催化剂的表面积和孔体积被测量时,以BET方法测定的新催化剂和经8000小时反应后的催化剂的表面积分别为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 和 $2.8\text{m}^2/\text{g}$,它们差别不大。同样地,新催化剂和经8000小时反应后的催化剂的孔体积分别为0.23立方厘米/克和0.22立方厘米/克,也差别不大。另一方面,测量由异丙醇分解反应而产生的酸量和碱量时,经8000小时反应后催化剂的酸量(生成的丙烯量)和碱量(生成的丙酮量/生成的丙烯量)分别

为1.0毫摩尔/每克催化剂和0.8/小时,对应的未用的新催化剂的这些值为2.5毫摩尔/克催化剂和0.5。换言之,在催化剂使用过后,酸量急剧减少而碱量增加。这种结果表明酸量和碱量的变化关系是催化剂活性降低的一个原因。催化剂的工作寿命和性能的稳定性可以通过规定酸量和异丙醇分解反应生成的碱量来确定,并在反应前和反应后比较这些量(见实施例20和对比例3)。

本发明中催化剂组分(B)的机理目前尚未完全抗清楚。不过,据推断,组份(B)促成高产量是因为组份(B)的强酸性促成对在催化剂上的诸如丙烯醛这类反应物质的吸收,进而提高了催化剂的活性,并帮助除去作为生成物的丙烯酸,还因为组份(B)抑制了象乙酸和马来酸这类付产物的生成。还可以认为组份(B)使组份(A)复合氧化物稳定是因为组份(B)具有很大的表面积和优越的抗热性。不过,应注意,本发明并不受如上文所述的理论考虑的限制。

现在,参考下文中的实施例对本发明做更具体地描述。术语"丙烯醛的转换率"、"对丙烯酸的选择性"和"丙烯酸的单程产率"定义如下:

丙烯醛转换率(%)

$$=[(\text{反应的丙烯醛摩尔数})/(\text{供给反应的丙烯醛摩尔数})](\times 100)$$

丙烯酸的选择性(%)

$$=[(\text{形成的丙烯酸的摩尔数})/(\text{已反应的丙烯醛摩尔数})](\times 100)$$

丙烯酸的单程产率(%)

$$=[(\text{形成的丙烯酸摩尔数})/(\text{供给反应的丙烯醛摩尔数})](\times 100)$$

此外,固体酸的酸强度测定与前文所述的方法相同。

例1

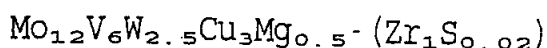
催化剂的制备:

组份(A)

将1050克仲钨酸铵,335克仲钼酸铵和348克偏钒酸铵装入7500毫升热水中,搅拌直至溶解。另外,在3000毫升热水中,放入360克硝酸铜和64克硝酸镁,并搅拌至溶解。将所得的两种溶液混合,加热蒸浓,随后在一水浴器上蒸发至干态。生成的干混合物在120℃干燥。然后把生成的干燥的固体混合物磨成粉至100目的细度,从而获得一种钨-钒型复合氧化物粉(下文称之为"粉A-1")。

将267克硝酸氧锆(Zirconium oxynitrate)完全溶于去离子水中。不断搅拌该溶液,并逐渐加入氨水,直至pH值达到8,而生成氢氧化锆。所生成的氢氧化锆过滤分离,用去离子水彻底清洗,然后在100℃干燥24小时,以获得155克干燥的氢氧化锆。干燥的氢氧化锆加入到另外制备的浓度为1N的硫酸水溶液中。生成的溶液在室温下不断搅拌24小时,过滤分离后干燥24小时。所获得的粉在空气中,在500℃煅烧3小时,从而制得酸强度-14.5的 SO_4/ZnO_2 过酸粉(下文称之为"粉B-1")。

通过把粉(A-1)与粉(B-1)充分混合,再把获得的混合物成型制成直径5毫米长6毫米的颗粒,并在400℃煅烧6小时,制成催化剂(1)。粉(B-1)对粉(A-1)(作为氧化物;以后可不再变化地使用)的比率为4.0%(重量)。这种催化剂(1)的金属元素组成按原子比例(不包括氧;下文中也如此)如下:



氧化反应:

直径25毫米的U-形钢管中装入800毫升催化剂(1)。含有4%(体

积)的丙烯醛、5%(体积)氧、20%(体积)的蒸气和71%(体积)氮气的混合气体被引入U-形管内,并在220°C进行氧化反应,接触时间为1.8秒。结果列于表1中。

对比例1

催化剂的制备:

按例1的工艺制备催化剂(2),但不使用粉(B-1),而只用粉(A-1)。

氧化反应:

按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(2)代替催化剂(1)。

结果列于表1中。

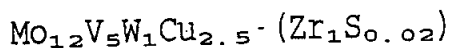
例1和对比例1的比较表明本发明的催化剂(1)的催化活性优于对照例的催化剂(2)。

例2

催化剂的制备:

在2500毫升的热水中,放入350克仲钨酸铵、44.6克钟钨酸铵和96.6克偏钒酸铵,并搅拌至溶解。另外,在750毫升热水中放入100克硝酸铜,搅拌至溶解。这样制得的两种溶液混合在一起后,在生成的混合溶液中加入20.8克例1中制得的粉(B-1)。

把这样制得的混合溶液放置在一水浴器上的瓷蒸发器中,并加入1000毫升球形载体,该载体含有 α -矾土,直径范围3至5毫米,表面积不大于 $1\text{m}^2/\text{g}$,孔隙度范围40%至50%,并且还具有下述的孔隙分布:直径不大于 $500\mu\text{m}$ 的孔隙占全部孔隙的90%以上,把生成的溶液蒸发至干,边搅动边在载体上沉淀(B-1)粉。经沉淀后的载体在400°C煅烧6小时,而制得了催化剂(3)。这种催化剂(3)的元素组成表示如下:



并且粉(B-1)与粉(A-2)的比例为4.8%(重量),假设粉(A-2)的组成规定为在整个催化剂组合物中去掉粉(B-1)后的组成。

氧化反应:

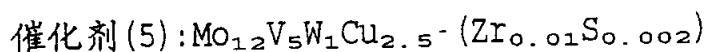
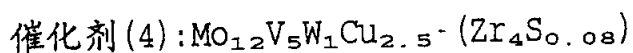
按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(3)代替催化剂(1)。

结果列于表1中。

例3和4

制备催化剂:

具有如下式所示的元素组成的催化剂(4)和(5)按例2的工艺制取,只是改变粉(B-1)的加入量。粉(B-1)与粉(A-2)的重量比分别为19.3%和0.5%。



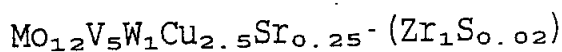
氧化反应:

氧化反应按例1的工艺进行,但使用催化剂(4)或(5)代替催化剂(1)。结果如表1所示。

例5至19

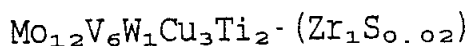
具有如下所示的元素组成的催化剂(6)至(20)按例2的工艺制取。

催化剂(6):



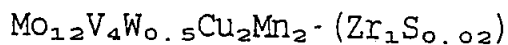
组份(B)与组份(A)的重量比为4.7%。

催化剂(7):



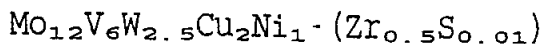
组份(B)与组份(A)的重量比为4.2%。

催化剂(8):



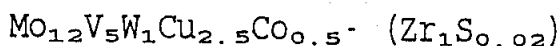
组份(B)与组份(A)的重量比为5.1%。

催化剂(9)



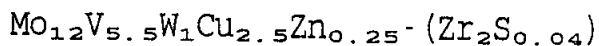
组份(B)与组分(A)的重量比为2.0%。

催化剂(10):



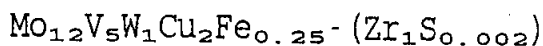
组份(B)与组分(A)的重量比为4.7%。

催化剂(11):



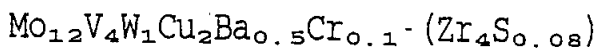
组份(B)与组份(A)的重量比为9.2%。

催化剂(12):



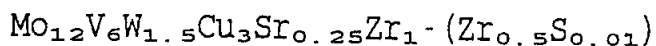
组份(B)与组份(A)的重量比为0.5%。

催化剂(13):



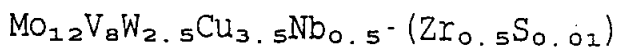
组份(B)与组份(A)的重量比为19.2%。

催化剂(14):



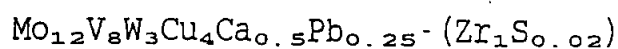
组份(B)与组份(A)的重量比为2.1%。

催化剂(15):



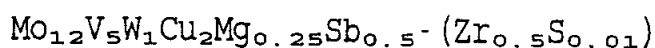
组份(B)与组份(A)的重量比为1.8%。

催化剂(16):



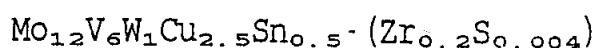
组份(B)与组份(A)的重量比为3.5%。

催化剂(17):



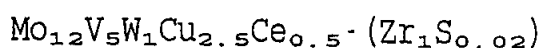
组份(B)与组份(A)的重量比为2.3%。

催化剂(18):



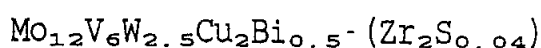
组份(B)与组份(A)的重量比为0.9%。

催化剂(19):



组份(B)与组份(A)的重量比为4.6%。

催化剂(20):



组份(B)与组份(A)的重量比为7.8%。

氧化反应:

氧化反应按例1的工艺进行,但用催化剂(6)至(20)代替催化剂(1)。结果所示2所示。

对比例2

催化剂的制备:

按例2的工艺制备催化剂(21),只是取消加入粉(B-1)。

氧化反应:

依照例1的工艺进行氧化反应,但使用催化剂(21)代替催化剂

(1)。结果如表1所示。

例2和对比例2的比较表明本发明的催化剂(3)在催化活性方面优于对比例的催化剂(21)。

表 1

	催化剂号	丙烯醛 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)	丙烯酸的 选择性 (摩尔%)
例 1	(1)	99.0	94.3	95.3
例 2	(3)	99.2	95.0	95.8
例 3	(4)	99.4	94.0	94.6
例 4	(5)	98.9	94.9	96.0
对比1	(2)	96.8	91.6	94.6
对比2	(21)	96.9	92.0	95.0

表 2

	催化剂号	丙烯醛 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)	丙烯酸的 选择性 (摩尔%)
例 5	(6)	98.9	94.5	95.6
例 6	(7)	99.0	94.5	95.5
例 7	(8)	99.1	94.2	95.1
例 8	(9)	98.7	94.0	95.2
例 9	(10)	98.8	94.1	95.2
例 10	(11)	98.6	94.0	95.3
例 11	(12)	99.0	94.3	95.3
例 12	(13)	99.1	94.2	95.1
例 13	(14)	99.4	94.4	95.0
例 14	(15)	99.2	94.1	94.9
例 15	(16)	99.0	94.3	95.3
例 16	(17)	99.0	94.6	95.6
例 17	(18)	99.1	94.4	95.3
例 18	(19)	98.8	94.1	95.2
例 19	(20)	98.6	94.0	95.3

例20

氧化反应:

使用依例2所制得的催化剂(3)按照例1中相同的条件持续进行氧化反应8000小时。反应8000小时后的结果如表3所示。

未使用过的催化剂(3)和经8000小时使用后催化剂(3)的酸量和碱量由分解异丙醇反应测定,并且列于表3中。

对比例3

氧化反应:

氧化反应依照例20的工艺进行,但使用催化剂(21)代替催化剂(3)。催化剂(21)的酸量和碱量按照例20中相同的方式测定。结果列于表3。

从例20与对比例3的结果对比中看,本发明的催化剂(3)在耐用性方面显著地高于对比例中催化剂(21)。

表 3

	催化 剂号	反应 温度 (°C)	丙烯醛 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)	丙烯酸 选择性 (摩尔%)	未使用的催化剂		经800小时使用后的催化剂	
						酸 量	碱 量	酸 量	碱 量
例 20	(3)	224	99.2	95.2	96.0	3.0	0.4	2.8	0.5
对比3	(21)	239	98.7	92.4	93.6	2.5	0.5	1.0	0.8

例21

氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(3)代替催化剂(1),改接触时间为1.2秒。结果列于表4中。

对比例4

氧化反应:

按照例21 的工艺进行氧化反应,但用催化剂(21) 代替催化剂(3)。结果如表4所示。

从例21与对比例4的结果对比看,本发明的催化剂(3)在催化活性方面甚至在高负荷的情况下仍明显优于对比例催化剂(21)。

例22

氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(3)代替催化剂(1),并且把原料气体中的丙烯醛和氮气的比例分别改变为6%和69%(体积)。结果如表4所示。

对比例5

氧化反应:

按照例22的工艺进行氧化反应,但用催化剂(21) 代替催化剂(3)。其结果如表4所示。

从例22与对比例5的结果对比看,本发明的催化剂(3)在催化活性方面甚至在原料气体中丙烯醛的浓度增加的情况下仍明显地优于对比催化剂(22)。

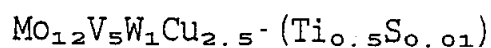
表 4

	催化剂号	丙烯醛 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)	丙烯酸的 选择性 (摩尔%)
例 21	(3)	98.8	94.5	95.6
对比4	(21)	96.2	90.9	94.5
例 22	(3)	99.0	94.4	95.4
对比5	(21)	96.3	90.7	94.2

例23

催化剂的制备:

按照在例1中制备粉(B-1)的工艺制备酸强度为- 13. 8 的 SO_4/TiO_2 过酸粉(下文中称之为"粉(B-2)"),但使用四氯化钛代替二氯化锆,并把煅烧温度改为 550°C 。然后按照例2的工艺制备催化剂(22),但使用粉(B-2)代替粉(B-1)。粉(B-2)与粉(A-2)的重量比为1.5%。这种催化剂(22)的元素组成以原子比表示如下:



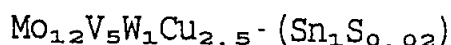
氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(22)代替催化剂(1)。结果列于表5中。

例24

制备催化剂:

按照例1中制备粉(B-1)的工艺制备酸强度为-12.7的 SO_4/SnO_2 过酸粉(下文称为"粉(B-3)"),但用四氯化锡代替二氯化锆,煅烧的温度改为 550°C 。然后按例2的工艺制备催化剂(23),但用粉(B-3)代替粉(B-1)。粉(B-3)与粉(A-2)的重量比为5.2%。这种催化剂(23)的元素组成按原子比如下:



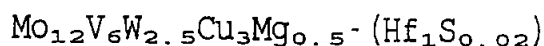
氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(23)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例25

催化剂的制备:

按照例1中所用制备粉(B-1)的工艺制备酸强度为-13.2的 SO_4/HfO_2 过酸粉(下文中称为"粉(B-4)"),但用四氯化铪代替二氯化锆,并把煅烧温度改为 600°C 。然后,按照例1的工艺制备催化剂(24),但使用粉(B-4)代替(B-1)。粉(B-4)与粉(A-1)的重量比为6.8%。这种催化剂(24)的元素组成按原子比为:



氧化反应:

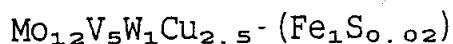
按照例1的工艺进行氧化反应,不过用催化剂(24)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例26

催化剂的制备:

按照例1中所用制备粉(B-1)的工艺制备酸强度为-12.7的 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 过酸粉(下文中称为"粉(B-5)"),但用三氯化二铁代替二氯

氧化钴。然后,按例2的工艺制备催化剂(25),但用粉(B-5)代替粉(B-1)。粉(B-5)和粉(A-2)的重量比为3.1%。这一催化剂(25)的元素构成按原子比表示如下:



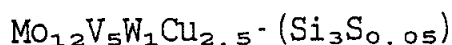
氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(25)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例27

制备催化剂:

以去离子水溶解100克硅酸乙酯,在生成的溶液中加入几滴浓硝酸,并搅拌混合物而制得硅胶。在100°C干燥该硅胶,然后将其浸入磺酰氯中,在400°C煅烧以获得酸强度为-12.7的 SO_4/SiO_2 过酸粉(下文称为"粉(B-6)")。然后按照例2的工艺制备催化剂(26),只是用粉(B-6)代替粉(B-1)。粉(B-6)和粉(A-2)的重量比为6.9%。这种催化剂(26)的元素组成以原子比表示如下:



氧化反应:

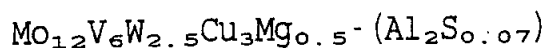
按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(26)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例28

制备催化剂:

将 γ -矾土与5N的硫酸混合,并在600°C煅烧生成的混合物,而制得酸强度为-13.8的 $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 过酸粉(下文称之为"粉(B-7)")。然后,按例1的工艺制备催化剂(27),但用粉(B-7)代替粉(B-1)。粉

(B-7)与粉(A-1)的重量比为3.3%。这种催化剂(27)的元素组成按原子比表示如下:



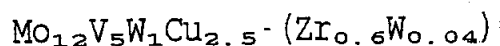
氧化反应

按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(27)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例29

催化剂的制备:

把按例1制得的干的氢氧化锆加入到偏钨酸铵水溶液中,加热并搅拌生成的溶液,蒸发该被搅拌的溶液至干态,然后在800°C煅烧该粉,以制取酸强度为-13.8的 WO_3/ZrO_2 过酸粉(下文称之为"粉(B-8)").然后按例1的工艺制备催化剂(28),但用粉(B-8)代替粉(B-1)。粉(B-8)和粉(A-2)的重量比为3.2%。这种催化剂(28)的元素组成按原子比例如下所示。沉淀于 ZrO_2 上的 WO_3 量为12.5%(重量)。



氧化反应:

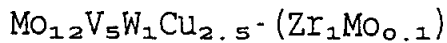
按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(28)代替催化剂(1)。结果列于表5中。

例30

制备催化剂:

按照例29中的制备粉(B-8)的工艺制备酸强度为-12.7的 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 过酸粉(下文称之为"粉(B-9)"),但用仲钼酸铵代替偏钨酸铵。然后按例2中的工艺制备催化剂(29),但用粉(B-9)代替粉(B-1)。粉(B-9)与粉(A-2)的重量比为5.3%。催化剂(29)元素组成的原子

比如下式所示。沉淀于 ZrO_2 上的 MoO_3 量为11.7%(重量)。



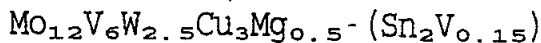
氧化反应:

按照例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(29)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例31

制备催化剂:

按例29制作粉(B-8)的工艺制备酸强度为-12.0的 WO_3/SnO_2 过酸粉(下文中称之为"粉(B-10)"),但使用干的氢氧化锡代替氢氧化锆,并把煅烧温度改为 $900^{\circ}C$ 。然后,按照例1的工艺制备催化剂(30),但用粉(B-10)代替粉(B-1)。粉(B-10)与粉(A-1)的重量比为10.8%。这种催化剂(30)的元素组成按原子比如下式所示。在 SnO_2 上沉淀的 WO_3 量为11.5%(重量)。



氧化反应:

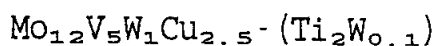
按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(30)代替催化剂(1)。结果如表5所示。

例32

制备催化剂:

按照例29中制备粉(B-8)的工艺制备酸强度为-12.4的 WO_3/TiO_2 过酸粉(下文称之为"粉(B-11)"),但用氢氧化钛代替氢氧化锆,并把煅烧温度改为 $750^{\circ}C$ 。然后,按例2的工艺制备催化剂(31),但使用粉(B-11)代替粉(B-1)。粉(B-11)和粉(A-2)的重量比7.0%。这种催化剂(31)的元素组成按原子比如下式所示,在 TiO_2 上沉淀的

WO₃量为14.5%(重量)。



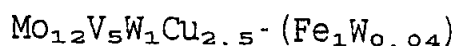
氧化反应:

按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(31)代替催化剂(1)。
结果如表5所示。

例33

制备催化剂:

按照例29中制备粉(B-8)的工艺制备酸强度为-12.0的WO₃/Fe₂O₃过酸粉(下文称之为"粉(B-12)")。但用干的氢氧化铁代替干的氢氧化锆,并把煅烧的温度改为650°C。然后按照例2的工艺制备催化剂(32),但用粉(B-12)代替粉(B-1)。粉(B-12)和粉(A-2)的重比为3.4%(重量)。这种催化剂(32)的元素组成按原子比如下式所示。在Fe₂O₃上沉淀的WO₃量为11.6%(重量)。



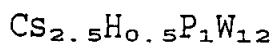
氧化反应:

按例1的工艺进行氧化反应,但用催化剂(32)代替催化剂(1)。
结果如表5所示。

例34

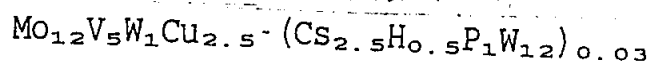
制备催化剂:

通过在去离子水中溶解磷钨酸盐、把生成的溶液加入到通过在去离子水中溶解硝酸铯而制成的水溶液中,而制备具有如下组成的化合物(不包括氧):



在400°C煅烧该化合物,而制得酸强度为-12.4的一种过酸粉

(B-13) ($\text{CS}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{P}_1\text{W}_{12}$)。然后按例2的工艺制备催化剂(33), 只是用粉(B-13)代替粉(B-1)。粉(B-13)和粉(A-2)的重量比为17.4%。该催化剂(33)的元素组成按原子比如下:



氧化反应:

按例1的工艺进行氧化反应, 但用催化剂(33)代替催化剂(1)。其结果如表5所示。

表 5

	催化剂号	丙烯醛 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)	丙烯酸的选择性 (摩尔%)
例 23	(22)	99.4	94.6	95.2
例 24	(23)	99.0	94.5	95.5
例 25	(24)	98.9	94.6	95.7
例 26	(25)	99.1	95.1	96.0
例 27	(26)	98.8	94.1	95.2
例 28	(27)	99.6	94.0	94.4
例 29	(28)	99.0	94.1	95.1
例 30	(29)	98.5	94.2	95.6
例 31	(30)	98.4	94.5	96.0
例 32	(31)	99.0	94.3	95.3
例 33	(32)	99.1	94.5	95.4
例 34	(33)	98.7	94.4	95.6

例35

把一种混合气体(含5%(体积)工业级丙烯(纯度94%,10%(体积)氧气,10%(体积)蒸气和74.8%(体积)的氮气)在钼-铋型催化剂存在的条件下进行汽相催化氧化反应。反应生成的混合气体通入一反应管中进行氧化反应,管中予先装入了按例2制得的催化剂(3),反应温度225°C,接触时间1.2秒。

反应的结果有丙烯、丙烷、丙烯酸,以及预先通入催化剂(3)中,包含在混合气体中的并被认为不反应的乙酸,丙烯醛的转化率为99.2%。丙烯酸的选择性为95.4%,丙烯酸的单程产率为94.6%。

从上述结果,可以认为本发明的催化剂具有高活性,并能以高生产率稳定地由丙烯醛生产丙烯酸。