

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 23/85 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804825.6

[45] 授权公告日 2008年10月1日

[11] 授权公告号 CN 100421790C

[22] 申请日 2003.7.11 [21] 申请号 03804825.6

[30] 优先权

[32] 2002.7.12 [33] KR [31] 10-2002-0040642

[86] 国际申请 PCT/KR2003/001382 2003.7.11

[87] 国际公布 WO2004/007071 英 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.27

[73] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 姜廷和 李源镐 吉珉镐 申铨钟

崔柄烈 柳渊植 崔溶贤 朴柱渊

[56] 参考文献

US4563440 A 1986.1.7

US4382880 A 1983.5.10

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈平

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

制备丙烯醛部分氧化催化剂的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制备包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的催化剂的方法，该方法包括以下步骤：a) 将一种或多种有机酸加入到一种或多种溶剂中和将形成混合金属氧化物的各种金属组分的盐中，以制备混合金属氧化物催化剂前体溶液；b) 用碱溶液调节催化剂前体溶液的 pH；c) 将 pH 调节过的混合金属氧化物催化剂前体溶液包含于惰性载体上；d) 除去所述的一种或多种溶剂；和 e) 煅烧来自步骤 d 的产物。通过本发明制备的催化剂具有改进的再现性，活性和产率，同时保持高选择性。

1. 一种制备包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 将一种或多种有机酸加入到一种或多种溶剂和将形成混合金属氧化物的各种金属组分的盐中，以制备混合金属氧化物催化剂前体溶液；

b) 用碱溶液调节催化剂前体溶液的 pH；

c) 将 pH 调节过的混合金属氧化物催化剂前体溶液包含于惰性载体上；

d) 除去所述的一种或多种溶剂；和

e) 煅烧来自步骤 d 的产物，

其中所述的有机酸的碳原子数为 1 至 10，并且与金属组分的盐反应形成螯合化合物，和

其中混合金属氧化物由下式 1 表示，

式 1



其中，Mo 为钼，W 为钨，V 为钒，O 为氧，A 为选自铁，铜，铋，铬，锡，铈和钾中的至少一种元素，和 B 为选自碱土金属中的至少一种元素；a, b, c, d 和 e 分别代表相应金属的原子比，前提条件是在 a 为 12 的情况下，b 为 1 至 5，c 为 1 至 6，d 为 1 至 5，e 为 0 至 3，和 x 为根据其它元素的氧化态决定的值。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述催化剂用于气相部分氧化，或用于丙烯醛氧化制备丙烯酸。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的有机酸包含至少一个羟基和羧基。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的有机酸选自柠檬酸，马来酸和草酸。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中以钼酸盐为基础，以 0.5 至 5 的摩尔比添加所述的有机酸。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在步骤 b 中，在 4 至 6 范围内

调节所述的前体溶液的 pH。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在步骤 b 中，碱为氨或嘧啶。

8. 根据权利要求 1 至 7 任何一项的方法制备的气相部分氧化催化剂，其包含惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物。

9. 在根据权利要求 8 的催化剂存在下，通过气相部分氧化烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物制备不饱和羧酸的方法。

10. 在根据权利要求 8 的催化剂存在下，通过气相部分氧化烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物和氨制备不饱和腈的方法。

制备丙烯醛部分氧化催化剂的方法

技术领域

本发明涉及一种包含惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的气相部分氧化催化剂及其制备方法；和涉及一种通过利用这种催化剂制备部分氧化的有机化合物的方法。

技术背景

包含混合金属氧化物的催化剂可用于气相部分氧化烷烃，烯烃或烷烃和烯烃的混合物为不饱和羧酸，和可用于在氨存在下，气相部分氧化烷烃，烯烃或烷烃和烯烃的混合物为不饱和腈。

对于丙烯酸的制备，采用丙烯醛作为原料，并且其与分子氧在催化剂存在下进行气相部分氧化的方法已经在工业规模上广泛采用。已经提交了一些公开了用于通过用于丙烯醛气相氧化制备丙烯酸的催化剂的专利申请。在申请中公开的丙烯醛氧化催化剂包括主要组分钼和钒，和组分例如钨，铬，铜，钾等，因此改善了其效率。例如，日本专利申请 12129/69 公开了一种由钼，钒和钨组成的催化剂，日本专利申请 25914/75 公开了一种由钼，钒，铜和铬组成的催化剂，和日本未审查专利申请 85091/77 公开了一种由钼，钒，铜，和选自铈和锆中至少一种组分组成的催化剂。另外，欧洲专利 EP-023859 公开了虽然催化剂的组分和组成是相同的，但根据制备催化剂时形成催化剂的方法，丙烯醛的转化率和丙烯酸的产率是显著变化的。并且，上述欧洲专利公开了一种制备用于生产高产率丙烯酸的催化剂的方法。

最近，对具有高转化率和高产率的催化剂的需求增加了。正积极地进行对制备相应催化剂的研究。

例如，在制备包括混合金属氧化物的用于部分氧化丙烯醛为丙烯酸的催化剂时，难以均匀地保持悬浮液，因为通过在水溶液中阳离子金属盐和

阴离子金属盐的反应产生了沉淀物，在停止搅动时迅速沉积并因此成为与水层分离的相。

无论何时制备催化剂，在惰性载体上包含相位分离的悬浮液时，保持均匀是困难的，从而导致催化剂制品的均匀问题。并且，假如沉淀物的粒子尺寸大，通过泵送操作传输悬浮液和通过喷嘴喷射包含催化剂到载体上是困难的，因此其生产可能遇上障碍。另外催化剂的能力显著地取决于包含在悬浮液中的金属盐的粒子尺寸。优选地，这些金属盐由小于 10 微米的粒子组成(参考韩国专利申请 1998-073604)。因此，必须有一个有效地抑制层分离和降低悬浮液的粒子尺寸的方法。

发明内容

本发明通过用一种或多种有机酸处理混合金属氧化物前体悬浮液实现了上述要求。

本发明的一个目的是提供一种包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的气相部分氧化催化剂；及其制备方法；和提供一种通过利用所述的催化剂制备部分氧化的有机化合物的方法。

为了实现上述目的，提供了一种制备包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

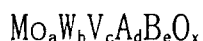
- a) 将一种或多种有机酸加入到一种或多种溶剂和将形成混合金属氧化物的各种金属组分的盐中，以制备混合金属氧化物催化剂前体溶液；
- b) 用碱溶液调节催化剂前体溶液的 pH；
- c) 将其 pH 调节过的混合金属氧化物催化剂前体溶液包含于惰性载体上；
- d) 除去一种或多种溶剂；和
- e) 煅烧来自步骤 d 的产物。

根据本发明的另一个方面，提供了一种根据上述方法制备的催化剂；在所述的催化剂存在下，一种通过烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物气相部分氧化制备不饱和羧酸的方法；和一种在所述的催化剂存在下，通过烷

烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物和氨气相部分氧化制备不饱和腈的方法。

在气相部分氧化催化剂中，用作催化活性组分的混合金属氧化物由下式 1 表示，且所述的催化剂可以用于通过氧化丙烯醛制备丙烯酸。

式 1



其中，Mo 为钼，W 为钨，V 为钒，O 为氧，A 为选自铁，铜，铋，铬，锡，锑和钾中的至少一种元素；和 B 为选自碱土金属中的至少一种元素；a, b, c, d 和 e 分别代表相应金属的原子比，前提条件是在 a 为 12 的情况下，b 为 1 至 5，c 为 1 至 6，d 为 1 至 5，e 为 0 至 3，和 x 为根据其它元素的氧化态决定的值。

应当理解的是，本发明上面所述的一般性描述和下面的详细描述是示例性和说明性的，并意欲提供如所要求的本发明的进一步的解释。

实现本发明的最佳方式

现在将根据本发明的优选实施方案，详细描述制备包含混合金属氧化物的部分氧化催化剂的方法。

本发明提供了一种制备包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的气相部分氧化催化剂的方法，其特征在于，在制备混合金属氧化催化剂前体悬浮液时，处理一种或多种有机酸。

该有机酸和金属盐反应，从而生成一种螯合化合物。因为生成的螯合化合物易溶于水，可以防止在用沉淀的方法制备金属氧化物催化剂时产生的金属沉淀，且可以制备较小的催化剂粒子。另外，调节合适水平的 pH 以便改善催化剂的性能是重要的。在 pH 不在合适水平情况下，发现催化剂的性能突然降低。

可以依据本领域已知的方法制备根据本发明的包括惰性载体和载于惰性载体上的作为催化活性组分的混合金属氧化物的气相部分氧化催化剂，不同之处在于采用通过有机酸处理的前体溶液。具体而言，催化剂的组分，其制备方法，载体种类，和包含催化剂组分于载体上的方法可以分别是任何本领域已知的那些。

可以通过以适当量混合至少一种溶剂和金属盐以形成作为催化活性

组分的混合金属氧化物，来制备根据本发明的作为催化活性组分的混合金属氧化物催化剂前体溶液，其中催化剂前体溶液可以是浆液，分散体，溶液或其混合。优选的是溶液。然后除去溶剂，和煅烧前体混合物。

将溶液，分散体或浆液中相应金属组分的原子比预先确定为所制备的混合金属氧化物催化剂组分的金属比。

前体溶液合适的溶剂包括水；醇，包括但不限于甲醇，乙醇，丙醇，和二元醇等；和本领域已知的其它极性溶剂。通常优选的是水。水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。优选水量根据足以保持组分基本上在溶液中足以避免或使在制备步骤过程中的成份分离和/或析相作用的量最小化确定。因此，水量将根据混合的原料的量和溶解度而变化。虽然较低的水量可以形成浆液，但如上描述，水量优选足以确保在混合阶段形成水溶液。

在制备作为催化活性组分的混合金属氧化物的方法中，可以以选自铵盐，硝酸盐，各种氧化物，碳酸盐，氯化物，硫酸盐，氢氧化物，有机酸盐等中的一种或多种状态使用金属化合物。

在作为催化活性组分的混合金属氧化物前体溶液的制备时，为了用金属盐和有机酸制备螯合化合物，应当调节所添加的有机酸量，且应当根据钼酸金属盐的总摩尔数适当调节添加的有机酸量。

为了确定酸-处理的效果，以钼酸盐为基础，在生产催化剂中以 0.5 至 5，优选为 0.8 至 3.0 的摩尔比的量加入有机酸。倘若要保持催化剂的性能，通过碱使用性物质例如氨，嘧啶等保持前体溶液的 pH 在 4 至 6。

如上所述，在根据本发明制备前体溶液的情况下，可以得到更小粒子尺寸的金属盐，且可以解决前体溶液析相作用的问题。

优选地，有机酸为包含至少一个羟基和羧基的 C_1 至 C_{10} 有机酸。可用于本发明的有机酸包括柠檬酸，马来酸，草酸等，其不限于此。

因此，本发明中使用的惰性载体不需要限制原料。

载体，其可以用于制备通过气相部分氧化丙烯醛或包含丙烯醛的气体来制备丙烯酸氧化催化剂中，可以使用周知的对制备有用的任何材料。

作为广泛用于催化剂载体的原料的实例，它可以引用氧化铝，二氧化硅，硅铝，氧化钛，氧化镁，硅镁，硅镁铝，碳化硅和沸石，且优选为硅铝，硅镁铝，碳化硅等。

不具体限制载体的物理性质，形状，大小等。关于载体的物理性质，其比表面积不大于 $2\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 0.01 至 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，其吸水比为 0 至 70% ，优选为 0 至 50% ，和其平均孔直径为 1 至 $1,500\mu\text{m}$ ，优选为 5 至 $500\mu\text{m}$ 。载体形状可以任意选自球形，圆柱体，空心圆柱体等。在球形情况下，直径大小为 1 至 10mm ，优选为 3 至 8mm 。

不具体限制包含于载体上的催化剂组分的量，但仅要求这样制得的催化剂允许通过气相部分氧化丙烯醛来有效地制备丙烯酸。基于用于制备丙烯酸的载体的重量，该量例如为 1 至 200 重量%，优选为 10 至 100 重量%。

根据本发明用有机酸处理过的催化剂前体溶液容易被泵送和传输，并可以通过喷嘴注射，因此可以有效地进行包含混合金属氧化物前体溶液于载体上的步骤。另外，本发明可以解决由于层分离而导致的制品均匀性问题，且可以得到更小尺寸的金属盐，因此，显著改善了催化剂的性能。

一旦将根据本发明用有机酸处理过的催化剂前体溶液包含于载体上，就通过本领域已知的任何适当的方法除去其中的液体。这类方法包括真空干燥，冷冻干燥，喷雾干燥，旋转蒸发和空气干燥，其不限于此。通常在压力 10mmHg 至 500mmHg 下进行真空干燥。典型地，冷冻干燥需要采用例如液态氮来冷冻浆液，分散体或溶液，并需要在真空下干燥冷冻的浆液，分散体或溶液。通常在惰性气氛例如氮气或氩气气氛下，其中在入口温度为 125°C 至 200°C 和出口温度为 75°C 至 150°C 下进行喷雾干燥。通常在温度 25°C 至 90°C 和压力 10mmHg 至 760mmHg ，优选在温度 40°C 至 90°C 和压力 10mmHg 至 350mmHg ，更优选在温度 40°C 至 60°C 和压力 10mmHg 至 40mmHg 下进行旋转蒸发。可以在温度 25°C 至 90°C 下进行空气干燥。通常优选的是旋转蒸发和空气干燥。

煅烧由干燥产生的催化剂前体。可以在包含氧气的气氛中或在没有氧气的气氛(例如惰性气氛或真空)中进行煅烧。惰性气氛可以是任何基本上惰性的，即不与催化剂前体反应或相互作用的原料。合适的实例包括，但不限于氮，氩，氙，氦或其混合物。优选地，惰性气氛为氩或氮。惰性气氛可以流过催化剂前体的表面或不流过那儿(静态环境)。当惰性气氛流过催化剂前体的表面时，流速可以在一个宽范围上，例如在 1 至 500hr^{-1} 的空速下变化。

通常在温度 350°C 至 850°C，优选为 400°C 至 700°C，更优选为 500°C 至 640°C 下进行煅烧。在适宜形成上述催化剂的时间量进行煅烧以。典型地，进行煅烧 0.5 至 30 小时，优选 1 至 25 小时，更优选 1 至 15 小时，以得到均匀地载于载体上的混合金属氧化物。

作为通过利用本发明的气相部分氧化催化剂得到的部分氧化的有机化合物的实例，它可以引用含不少于三个碳原子的不饱和醛及不饱和羧酸，和含不少于四个碳原子的有机酸酐或腈化合物。不饱和醛及不饱和羧酸包括含三至五个碳原子的那些，更优选为(介)丙烯醛和(介)丙烯酸。有机酸酐或腈化合物包括芳香酸酐化合物，芳香腈化合物和杂环的腈化合物，优选含四至十个碳原子的有机酸酐，芳香腈和杂环腈，且更优选邻苯二甲酸酐，马来酸酐，1,2,4,5-苯四酸酐，苜腈，甲基吡啶腈(picolino-nitrile)等。

对在本发明的催化剂存在下，通过气相部分氧化丙烯醛或含丙烯醛的气体来制备丙烯酸的方法没有特别限制。因此，可以通过任何可以用于这类反应的和周知的可用的方法进行。本发明可以采用可用于在固定床多管反应器中制备丙烯酸的任何已知的反应条件。制备例如仅需要在 180°C 至 350°C，优选在 200°C 至 330°C 温度下，在常压状态或加压状态下，丙烯醛或含丙烯醛的气体与催化剂接触。

现在将根据下面的实施方案和试验详细描述本发明。这些实施方案仅确定为举例说明性的，且本发明不限于此。

催化剂的制备

实施方案 1

将 400 毫升的蒸馏水加入到容积为 500cc 的玻璃反应器中，并搅动，同时加热到温度 97°C。将 50 克的柠檬酸溶解其中，然后溶解 100 克的钼酸铵，19.71 克的仲钨酸铵(ammonium paratungsten)和 22.09 克的偏钒酸铵。在得到的溶液温度降低到 75°C 以后，将 21.67 克的硝酸铜和 6.29 克的硝酸铯依次加入到溶液中，以制备悬浮液。通过利用氨水(ammonium water)将所制得的悬浮液的 pH 调节到 5.0。

通过喷嘴，将所得到的悬浮液包含于惰性载体上，并通过使用 90°C 的

热风干燥将它涂敷于载体上。用在其上的空气流，在 120℃ 的温度下干燥涂敷于载体上的这种催化剂，然后在 400℃ 的温度下煅烧 5 小时，从而制备所述的催化剂。此时，煅烧后的涂敷的催化剂粉末为 25 重量%。制得的催化剂组分的元素组成除氧气外为 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$ 。

实施方案 2

将与实施方案 1 使用的相同的方法制备催化剂，不同之处在于溶解 100 克的柠檬酸并用氨水将悬浮液的 pH 调节到 4.5。

实施方案 3

将与实施方案 1 使用的相同的方法制备催化剂，不同之处在于溶解 100 克的柠檬酸并用氨水将悬浮液的 pH 调节到 5.5。

实施方案 4

将与实施方案 1 使用的相同的方法制备催化剂，不同之处在于溶解 60 克的油酸而不是柠檬酸。

实施方案 5

将与实施方案 1 使用的相同的方法制备催化剂，不同之处在于溶解 50 克的马来酸而不是柠檬酸。

比较实施方案

将 400 毫升的蒸馏水加入到容积为 500cc 的玻璃反应器中，并搅动，同时加热到温度 97℃。将 100 克的钼酸铵，19.71 克的仲钨酸铵和 22.09 克的偏钒酸铵溶解其中。在得到的溶液温度降低到 75℃ 以后，将 21.67 克的硝酸铜和 6.29 克的硝酸锶依次加入到溶液中以制备悬浮液。

通过喷嘴将所得到的悬浮液包含于惰性载体上，并通过使用 90℃ 的热风干燥将它涂敷于载体上。用在其上的空气流，在 120℃ 的温度下干燥涂敷于载体上的这种催化剂，然后在 400℃ 的温度下煅烧 5 小时，从而制备所述的催化剂。在当时，煅烧后的涂敷的催化剂粉末为 25 重量%。制得的

催化剂组分的成分组成除氧气外为 $\text{Mo}_{1.2}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$ 。

试验实施例

催化剂活性试验

将由实施方案制得的催化剂加入到反应器中，并进行丙烯醛氧化以制备丙烯酸。制备丙烯酸的反应条件如下：反应器温度为 250°C 至 300°C ；反应器压力为 1 至 3 大气压；和混合气的原料气的丙烯醛：氧气：水蒸气：氮气体积比为 7.0:5.6:15:72.4，以 500 至 2000 小时的空速(STP)引入催化剂。关于实施方案和比较实施方案的反应试验结果示于表 1。

在本领域已知的方法，以及在上文中描述的传统方法中，报道丙烯醛的转化率高于 80%，丙烯酸的选择性为 85%至 99%，和丙烯酸的产率为 77%至 98%。然而，由于试验条件的改变，催化剂的性能是不同的，上述结果与在以前的文献中公开的值比较是可忽略的。

在实施方案中，根据以下等式 1 和 2 计算丙烯醛的转化率和丙烯酸的产率。

等式 1

丙烯醛的转化率 (%) = [反应的丙烯醛的摩尔数 / 供给的丙烯醛的摩尔数] \times 100

等式 2

产率 (%) = [制得的丙烯酸的摩尔数 / 供给的丙烯醛的摩尔数] \times 100

表 1

实施方案	有机酸	催化剂组成	反应温度 (°C)	丙烯醛的 转化率 (%)	丙烯酸 的 产率(%)
1	柠檬酸	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	99.32	89.75
2	柠檬酸	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	99.21	89.55
3	柠檬酸	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	99.12	89.35
4	马来酸	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	98.52	88.12
5	油酸	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	98.10	87.43
比较	-	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{1.6}\text{V}_4\text{Cu}_{1.9}\text{Sr}_{0.63}$	270	95.21	84.23

虽然在这里根据其优选的实施方案描述并举例说明了本发明,但对本领域的技术人员来说,显然可以在不离开本发明的精神和范围的条件下在其中进行各种改进和变化。因此,本发明意欲覆盖在后附的权利要求及其等同替换范围之内的本发明的所有改进和变化。

工业适用性

基于在催化剂制备中用各种有机酸处理的催化剂前体溶液的试验结果,可以理解的是,本发明可以提供一种具有改进的再现性,活性和产率,同时保持高丙烯酸选择性的催化剂。