



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103736498 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201210393081. 7

(22) 申请日 2012. 10. 17

(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 杨斌 缪晓春 汪国军 吴粮华

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006. 01)

C07C 47/22 (2006. 01)

C07C 45/35 (2006. 01)

C07C 27/14 (2006. 01)

C07C 57/05 (2006. 01)

C07C 51/25 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

丙烯氧化催化剂、制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种丙烯氧化催化剂、制备方法及其用途,主要解决现有技术中催化剂机械强度低、破损率高的问题。本发明通过以选自 SiO_2 或 Al_2O_3 中的至少一种为载体、含有由下列通式表示的活性组分: $\text{Mo}_x\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{Sb}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{Q}_h\text{O}_x$; 其中 X 为选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb 或 Mn 中的至少一种; Y 为选 Zr、Th 或 Ti 中的至少一种; Z 为选自 K、Rb、Na、Li、Tl 或 Cs 中的至少一种; Q 为 La、Ce、Sm 或 Th 中的至少一种; 其中催化剂制备过程中对催化剂预焙烧的技术方案较好地解决了这些问题,可用于丙烯氧化生产丙烯醛的工业生产中。

1. 一种丙烯氧化催化剂,以选自 SiO_2 或 Al_2O_3 中的至少一种为载体,含有由下列通式表示的活性组分:



式中 X 选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb 或 Mn 中的至少一种;

Y 选自 Zr、Th 或 Ti 中的至少一种;

Z 选自 K、Rb、Na、Li、Tl 或 Cs 中的至少一种;

Q 选自 La、Ce、Sm 或 Th 中的至少一种;

a 的取值范围为 0.05 ~ 6.0;

b 的取值范围为 0.05 ~ 8.5;

d 的取值范围为 0.20 ~ 1.50

c 的取值范围为 0.05 ~ 11.0;

e 的取值范围为 0.2 ~ 9.0;

f 的取值范围为 0.3 ~ 9.0;

g 的取值范围为 >0 ~ 0.5;

q 的取值范围为 0.08 ~ 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,各组分先制成浆料,喷雾干燥后先经过 1 ~ 2 小时、200 ~ 300 °C 预焙烧得到催化剂前体 1,前体 1 加入粘结剂捏合成型并经过最终焙烧得到催化剂成品,其机械强度 $\geq 30\text{N/cm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂,其特征在于 X 为选自 Mg、Co 或 Mn 中的至少一种;

Y 选自 Zr 或 Ti 中的至少一种;

Z 选自 K、Rb、Tl 或 Cs 中的至少一种;Q 选自 La、Ce 或 Sm 中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂,其特征在于 a 的取值范围为 0.1 ~ 5.0;b 的取值范围为 1.5 ~ 5.5;c 的取值范围为 0.1 ~ 8.0;d 的取值范围为 0.50 ~ 1.0;e 的取值范围为 1.5 ~ 6.0;f 的取值范围为 2.0 ~ 6.0;g 的取值范围为 0.01 ~ 0.3;q 的取值范围为 1.5 ~ 3.0。

4. 根据权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂,其特征在于催化剂中载体的用量为催化剂重量的 10 ~ 30%。

5. 根据权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂,其特征在于所述催化剂的机械强度为 30~80N/cm。

6. 权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 将制备催化剂所需量的钼酸铵及碱金属盐溶解在水中得溶液 1,然后将制备催化剂所需的选自硅溶胶或铝溶胶的载体加入,形成溶液 2;

b) 将制备催化剂所需量的选自 X、Y、Z、Q 及其他的金属可溶盐溶解在水中形成溶液 3;

c) 在搅拌下,将溶液 3 加入到溶液 2,浆料在 50 ~ 70 °C 下老化;

d) 浆料通过喷雾成型除去大部分水分得到催化剂前体 1,催化剂前体 1 在温度 200 ~ 300 °C、1 ~ 2 小时预焙烧得到催化剂前体 2;

e) 催化剂前体 2 加入选自硅溶胶或铝溶胶的粘结剂,捏合、挤出成型得到催化剂前体

3;

f) 催化剂前体 3 焙烧得到催化剂成品。

7. 权利要求 1 所述的丙烯氧化催化剂作为丙烯氧化制备丙烯醛的催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的丙烯氧化催化剂的用途,其特征以丙烯和空气为原料,丙烯与空气的摩尔比为 10:(60~80),反应条件为:反应温度 350~390℃,反应表压 0~0.05MPa,空速 800~1500 小时⁻¹。

9. 根据权利要求 8 所述的丙烯氧化催化剂的用途,其特征以反应温度为 360~385℃,反应表压为 0.01~0.04MPa,空速为 900~1350 小时⁻¹。

10. 根据权利要求 8 所述的丙烯氧化催化剂的用途,其特征以丙烯与空气的摩尔比为 10:(66~75)。

丙烯氧化催化剂、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯氧化催化剂、制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 烯烃的选择氧化制备 α 、 β 不饱和醛及不饱和酸是重要的化工过程,其中不饱和醛的生产使用一种活性组分含有 Mo、Bi 的催化剂。催化剂的改进主要是从催化剂的活性和稳定性方面进行的,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;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。稳定性方面除了催化剂组成本身的影响外,催化剂物理性质如催化剂机械强度等对催化剂工业运行也有极大的影响。

[0003] 对于烯烃选择氧化已有很多专利报道。文献 ZL96190146.2 介绍了一种丙烯醛氧化催化剂制备方法,其中预煅烧的催化剂颗粒通过转鼓成粒,并在成型过程中加入二醇或三醇,如甘油和加强材料,如陶瓷纤维,催化剂耐磨性 0.1 ~ 0.6%。文献 ZL200310114300.4 采用一种 pH=7.0 ~ 10.0 并含有铵游离基的水性液做为粘结剂,催化剂破损率为 0.9 ~ 3.7%,催化剂强度仍然不够高。文献 ZL00120312.6 通过控制催化剂浆料中硝酸根与钼的比值在 1 ~ 1.8 之间,来改善催化剂模压性能及催化性能,但并没有提供催化剂强度方面的测试结果。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中催化剂机械强度低、破损率高的问题,提供一种新的丙烯氧化催化剂。该催化剂具有机械强度高、破损率低的优点。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相对应的丙烯氧化催化剂的制备方法。本发明所要解决的技术问题之三是提供一种所述丙烯氧化催化剂的用途。

[0005] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种丙烯氧化催化剂,以选自 SiO_2 或 Al_2O_3 中的至少一种为载体,含有由下列通式表示的活性组分:



式中 X 选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb 或 Mn 中的至少一种;

Y 选自 Zr、Th 或 Ti 中的至少一种;

Z 选自 K、Rb、Na、Li、Tl 或 Cs 中的至少一种;

Q 选自 La、Ce、Sm 或 Th 中的至少一种;

a 的取值范围为 0.05 ~ 6.0;

b 的取值范围为 0.05 ~ 8.5;

d 的取值范围为 0.20 ~ 1.50

c 的取值范围为 0.05 ~ 11.0;

e 的取值范围为 0.2 ~ 9.0;

f 的取值范围为 0.3 ~ 9.0;

g 的取值范围为 $>0 \sim 0.5$;

q 的取值范围为 $0.08 \sim 5.0$;

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 $5 \sim 40\%$;催化剂制备过程中,各组分先制成浆料,喷雾干燥后先经过 $1 \sim 2$ 小时、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 预焙烧得到催化剂前体 1,前体 1 加入粘结剂捏合成型并经过最终焙烧得到催化剂成品,其机械强度 $\geq 30\text{N/cm}$ 。

[0006] 上述技术方案中, X 优选方案为选自 Mg、Co 或 Mn 中的至少一种 ;Y 优选方案选自 Zr 或 Ti 中的至少一种 ;Z 优选方案选自 K、Rb、Tl 或 Cs 中的至少一种 ;Q 选自 La、Ce、或 Sm 中的至少一种。a 的取值优选范围为 $0.1 \sim 5.0$;b 的取值优选范围为 $1.5 \sim 5.5$;c 的取值优选范围为 $0.1 \sim 8.0$;d 的取值优选范围为 $0.50 \sim 1.0$;e 的取值优选范围为 $1.5 \sim 6.0$;f 的取值优选范围为 $2.0 \sim 6.0$;g 的取值优选范围为 $0.01 \sim 0.3$;q 的取值优选范围为 $1.5 \sim 3.0$ 。催化剂中载体的用量优选范围为催化剂重量的 $10 \sim 30\%$ 。所述催化剂的机械强度优选范围为 $30 \sim 80\text{N/cm}$ 。

[0007] 为解决上述技术问题之二,本发明所采用的方案如下:所述的丙烯氧化催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 将制备催化剂所需量的钼酸铵及碱金属盐溶解在水中得溶液 1,然后将制备催化剂所需的选自硅溶胶或铝溶胶的载体加入,形成溶液 2 ;

b) 将制备催化剂所需量的选自 X、Y、Z、Q 及其他的金属可溶盐溶解在水中形成溶液 3 ;

c) 在搅拌下,将溶液 3 加入到溶液 2,浆料在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 下老化 ;

d) 浆料通过喷雾成型除去大部分水分得到催化剂前体 1,催化剂前体 1 在温度 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 2$ 小时预焙烧得到催化剂前体 2 ;

e) 催化剂前体 2 加入选自硅溶胶或铝溶胶的粘结剂,捏合、挤出成型得到催化剂前体 3 ;

f) 催化剂前体 3 焙烧得到催化剂成品。

[0008] 为解决上述技术问题之三,本发明所采用的方案如下:所述的丙烯氧化催化剂作为丙烯氧化制备丙烯醛的催化剂。

[0009] 上述技术方案中,以丙烯和空气为原料,丙烯与空气的摩尔比为 $10 : (60 \sim 80)$, 优选范围为 $10 : (66 \sim 75)$ 。反应条件为:反应温度 $350 \sim 390^\circ\text{C}$, 优选范围为 $360 \sim 385^\circ\text{C}$;反应表压 $0 \sim 0.05\text{MPa}$, 优选范围为 $0.01 \sim 0.04\text{MPa}$;空速 $800 \sim 1500$ 小时⁻¹, 优选范围为 $900 \sim 1350$ 小时⁻¹。

[0010] 本发明由于在催化剂成型前通过预焙烧来部分分解硝酸盐及钼酸铵,改善催化剂模压性能并提高催化剂成型过程中粘结剂效果,保证催化剂最终产品的机械强度,延长催化剂运行周期。本发明的催化剂用于丙烯选择氧化制备丙烯醛,在丙烯、空气摩尔比为 $10:60 \sim 80$ 、反应温度 $350 \sim 390^\circ\text{C}$ 、反应压力 $0 \sim 0.05\text{MPa}$ 、空速 $800 \sim 1500$ 小时⁻¹ 条件下,其丙烯转化率可达 98.9% 、产物丙烯醛及丙烯酸收率可达 93.2% ,催化剂机械强度可达到 30N/cm ,经 2000 小时稳定性试验后催化剂破损率 $<0.5\%$ 。本发明通过优化催化剂制备工艺中的预焙烧温度、时间,得到了高的催化剂强度,取得了较好的技术效果。

[0011] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0012] 【实施例 1】

将 1000 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到 1000 克 70℃ 的温水中, 搅拌使其全部溶解, 加入 948 克 40%(wt.) 的硅溶胶及 379 克 20% 铝溶胶制成物料 A。

[0013] 将 397 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 150 克的 70℃ 热水中, 搅拌溶解后再加入 275 克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、495 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、452 克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 84 克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (50%)、20 克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料 B。

[0014] 将 250 克 20% 氨水加入到 150 克酒石酸中, 溶解后加入 55.6 克 Sb_2O_3 , 搅拌直到 Sb_2O_3 完全溶解, 得物料 C。

[0015] 在 20 克水中加入 2.9 克 KNO_3 及 5.5 克 CsNO_3 溶解后将其加入物料 B 中形成物料 D。

[0016] 将物料 C 及物料 D 在快速搅拌下依次滴加于物料 A 中, 形成催化剂浆料, 并在 65℃ 下搅拌老化 2 小时, 浆料通过喷雾干燥, 得到催化剂前体 1。催化剂前体 1 通过 250℃、2 小时焙烧得到催化剂前体 2。取催化剂前体 2 1000 克加入 40% 硅溶胶 163 克及水 90 克捏合、挤出成型, 得到 $\phi 3.5 \times 3.5\text{mm}$ 的圆柱状物, 然后在 490℃、1 小时焙烧得到催化剂成品。该催化剂丙烯转化率 98.4%, 丙烯醛丙烯酸总收率 92.8%, 催化剂强度 58.8N/cm。

[0017] 催化剂的考察评价条件为:

反应器 : 固定床单管反应器, 内径 25.4 毫米, 反应器长度 3000 毫米

催化剂 : 600 克

反应温度 : 370 °C

原料比 : 丙烯 / 空气 / 水蒸汽 = 10/73/17

反应空速 : 1200 小时⁻¹

反应产物用 0℃ 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。

[0018] 丙烯转化率、产物收率和选择性的定义为:

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

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

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

【实施例 2 ~ 10】

【实施例 2 ~ 10】催化剂同【实施例 1】, 只是催化剂预焙烧中控制不同焙烧时间及温度, 催化剂成型条件及强度等结果列于表 1。

[0019]

【比较例】

催化剂同实施例, 只是催化剂前体 1 不经过预焙烧, 直接加入粘结剂成型。

[0020] 表 1 催化剂成型条件及强度结果

成型条件 编号	预焙烧温度 ($^{\circ}\text{C}$)	预焙烧时间 (小时)	强度 (N/cm)
比较例	---	---	<0.5
实施例 1	275	1.7	58.8
实施例 2	286	1.6	59.7
实施例 3	250	1.5	60.8
实施例 4	235	1.4	46.3
实施例 5	220	1.8	59.5
实施例 6	290	2.0	54.8
实施例 7	260	1.2	66.5
实施例 8	230	1.0	42.7
实施例 9	270	1.1	61.8
实施例 10	240	2.0	60.5