



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103648641 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280015909. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 26

B01J 27/199 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/88 (2006. 01)

2011-016304 2011. 01. 28 JP

B01J 27/19 (2006. 01)

C07C 45/85 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 47/22 (2006. 01)

2013. 09. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/052327 2012. 01. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/102411 JA 2012. 08. 02

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 奥村公人 川口彻 小林康志

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

选择性减少饱和醛的催化剂及其制备方法

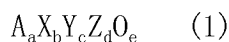
(57) 摘要

[问题] 为了制造含有低浓度的丙醛和 / 或丙酸和 / 或丙腈的丙烯醛和 / 或丙烯酸和 / 或丙烯腈和 / 或甲基巯基丙醛而从作为它们原料的丙烯醛中选择性减少丙醛的新型催化剂。特别地, 用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂。[解决方案] 用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂, 所述催化剂含有 Mo 作为必要成分并且还含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al, 优选选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素。

1. 一种用于选择性减少含有丙醛的丙烯醛中的丙醛的催化剂,其特征在于,所述催化剂含有 Mo 作为必要成分并且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al 的至少一种元素。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中,所述催化剂含有 Mo 作为必要成分并且含有选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中,所述催化剂包含由通式 (1) 表示的化合物:



式 (1) 中,

A 是选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的阳离子,

X 是 P 或 Si,

Y 是 Mo,

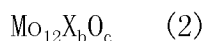
Z 是选自 W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al 的至少一种元素,

式中的 a、b、c 和 d 各自满足各自的范围: $0 \leq a < 9$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < c \leq 20$ 以及 $0 < d \leq 20$, 并且

e 是由各元素的氧化数确定的值。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂,其中,Z 是选自 W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Tl、Sn、Bi、Sb、Mg、K、Rb 和 Cs 的至少一种元素。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂包含由通式 (2) 表示的化合物:



其中,

X 是选自 W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Tl、Sn、Bi、Sb、Mg、K、Rb 和 Cs 的至少一种元素,

b 是 X 的原子数且满足范围 $0 < b < 30$, 并且

c 是由各元素的氧化数确定的值。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂主要由含有 Mo 作为必要成分的杂多酸组成。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的催化剂,其中,所述催化剂主要由其中含有 Mo 作为必要成分的杂多酸中的质子被属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的阳离子交换的化合物组成。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂,其中,所述阳离子是碱金属阳离子。

9. 根据权利要求 8 所述的催化剂,其中,所述碱金属是 Cs。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的催化剂,其中,被所述阳离子交换的所述化合物中还添加有属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的盐。

11. 一种负载型催化剂,包含负载在载体上的根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂。

12. 根据权利要求 11 所述的负载型催化剂,其中,所述载体是选自二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、氧化铈、氧化镁、氧化铈以及氧化铝的至少一种金属氧化物。

13. 一种制备用于选择性减少含有丙醛的丙烯醛中的丙醛的催化剂的方法,所述方法的步骤包括:向含有 Mo 的盐或氧化物的溶液中添加选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al 的至少一种元素的盐或氧化物,并焙烧或煅烧所得固体产物。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,向含有 Mo 的盐或氧化物的溶液中添加选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素的盐或氧化物。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的方法,其中,所述焙烧或煅烧在空气、惰性气体、氧气与惰性气体的混合气体或者氢气与惰性气体的气氛中进行。

16. 根据权利要求 13 至 15 中任一项所述的方法,其中,所述焙烧或煅烧在 150℃~900℃的温度下进行 0.5~10 小时。

17. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂和/或根据权利要求 11 和 12 所述的负载型催化剂在选择性减少含有丙醛的丙烯醛中的丙醛中的应用。

18. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂和/或根据权利要求 11 和 12 所述的负载型催化剂在选择性减少以丙醛对丙烯醛的摩尔比为 1/1000 至 1/5 的范围含有丙醛的丙烯醛中的丙醛中的应用。

19. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂和/或根据权利要求 11 和 12 所述的负载型催化剂在选择性减少通过甘油的催化脱水获得的含有丙醛的丙烯醛中的丙醛中的应用。

20. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂和/或根据权利要求 11 和 12 所述的负载型催化剂在选择性减少通过丙烯氧化获得的含有丙醛的丙烯醛中的丙醛中的应用。

选择性减少饱和醛的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及选择性减少饱和醛、特别是丙醛的新型催化剂及其制备方法。

[0002] 特别地,本发明涉及当在气相或液相中制造含低浓度丙醛和 / 或丙酸和 / 或丙腈的丙烯醛和 / 或丙烯酸和 / 或丙烯腈时从富丙烯醛混合物(通过丙烯氧化和甘油脱水制造的混合物,所述混合物包含作为主要成分的丙烯醛与副产物,所述副产物包含丙醛以及其他化合物如丙烯酸、乙醛、丙酮、苯酚)中选择性减少丙醛的新型催化剂及其制备方法。

[0003] 本发明还涉及从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的新型催化剂及其制备方法。

[0004] 特别地,本发明涉及从通过甘油的脱水反应获得的富丙烯醛混合物中选择性减少丙醛的新型催化剂及其制备方法。

背景技术

[0005] 丙烯醛是甲基巯基丙醛合成和蛋氨酸合成的关键中间体,蛋氨酸是用作动物饲料添加剂的合成氨基酸并且已呈现为鱼粉的替代物。丙烯醛还是丙烯酸和丙烯腈的非分离的合成中间体,丙烯酸和丙烯腈应用的重要性及其衍生物是已知的。丙烯醛还经由与甲基乙基醚反应,然后水解而生成戊二醛,戊二醛具有许多用途,其可用于皮革鞣制中、用作油井钻井中和切削油处理期间的杀菌剂以及用作医院设备的化学灭菌剂和消毒剂。丙烯醛还可用于制备吡啶或戊二醛。

[0006] 丙烯酸是多种工业产品中使用的原料,并且是通过丙烯酸及其衍生物的聚合制造的工业聚合物如聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺的重要单体和共聚单体。丙烯酸的重要应用之一是通过将丙烯酸与丙烯酸钠或其它阳离子的混合物部分中和而制备的高吸水性树脂。在实践中,将丙烯酸聚合并且将所得聚丙烯酸部分中和。这些聚合物或共聚物广泛用于各种领域如卫生、清洁剂、涂料、清漆、胶粘剂、纸、织物以及皮革中。

[0007] 丙烯醛和丙烯酸通过在氧的存在下使用催化剂氧化丙烯的方法以工业规模制造。一般来说,该反应在气相中进行。丙烯酸通常通过两步反应制造。在第一步中,由丙烯制备富丙烯醛产物,但是在该阶段中生成很少丙烯酸。在第二步中,通过将丙烯醛选择性氧化而获得丙烯酸。

[0008] 在管式反应器中在两种不同的反应条件下进行两步反应,并且对各反应器采用合适的催化剂。不必对第一步中获得的丙烯醛进行提纯。

[0009] 丙烯醛和丙烯酸的制造中所用的原始材料源于作为不可再生的化石资源的石油和天然气。然而,从可再生资源制造它们以减少全球变暖气体是非常重要的。这种变化是工业主要国家的职责并且可以有助于缓和环境负荷和减少全球变暖气体。

[0010] 在生物柴油燃料或油化学品如脂肪酸或脂肪醇或脂肪酸酯的制造中,从植物油得到甘油。甘油是设想作为丙烯的替代物的原料之一,并且能够对甘油进行催化脱水反应以制造丙烯醛。因此,这种工艺使得可以由此响应更广义的环境保护背景中的绿色化学的概念。还有许多获得可再生甘油的可能方式,例如通过糖发酵或通过氢解反应。

[0011] 上述工艺路线与丙烯氧化工艺非常相似,因为在第一步中制备丙烯醛并且在与第一步相同的反应条件下进行第二步。

[0012] 然而,实际的第一步不同于通常的丙烯氧化工艺。事实上,在气相脱水反应中使用与丙烯氧化不同的固体催化剂,并且在该工艺中,对用于制造丙烯酸的第二步供给许多水以及富丙烯醛气体。另外,副产物的组成也因完全不同的反应机理而非常不同。

[0013] 许多催化剂体系已经是甘油脱水反应而生成丙烯醛的研究主题。

[0014] 专利文献 1(US 5,387,720) 描述了通过在液相中或在气相中,在由哈梅特酸度(Hammett acidity)限定的酸性固体催化剂上将甘油脱水而制造丙烯醛的工艺。所述催化剂必须具有 +2 以下且优选地 -3 以下的哈梅特酸度。这些催化剂例如对应于天然或合成硅质材料如丝光沸石、蒙脱石以及酸性沸石;被一元、二元或三元无机酸覆盖的载体,诸如氧化物或硅质材料,例如氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2);氧化物或混合氧化物,诸如 γ -氧化铝、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物,或者杂多酸。使用这些催化剂使得可以解决专利文献 12(FR 695,931) 中描述的利用磷酸铁型催化剂生成副产物的问题。

[0015] 专利文献 2(WO2006/087084) 显示,具有 -9 至 -18 的哈梅特指数的固体强酸使得可通过甘油脱水制造高活性的丙烯醛并且使得可抑制催化剂的劣化。

[0016] 专利文献 3(WO2009/044081) 公开了在催化剂的存在下进行的甘油脱水反应,所述催化剂含有氧、铁、磷和碱金属以及选自碱土金属、Al、Si、B、Co、Cr、Ni、V、Zn、Zr、Sn、Sb、Ag、Cu、Nb、Mo、Y、Mn、Pt、Rh 和稀土金属的一种以上元素。

[0017] 专利文献 4(WO2009/128555) 公开了在催化剂的存在下进行的甘油脱水反应,所述催化剂由其中杂多酸的质子被选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的一种以上元素的阳离子交换的化合物组成。

[0018] 专利文献 5(WO2010/046227) 公开了在含有氧、磷以及选自钒、硼和铝的至少一种元素的催化剂的存在下进行的甘油脱水反应。

[0019] 然而,这些文献中所提到的催化剂具有以下问题:焦炭沉积,发生生成羟基丙酮、丙醛、乙醛、丙酮的副反应,丙烯醛生成甘油的加成反应,甘油的缩聚,形成环状甘油醚、苯酚以及聚芳香族化合物,这使得催化剂劣化。

[0020] 在丙烯醛中存在这些副产物、特别是丙醛,是提纯和分离阶段中的严重问题。事实上,需要相当大的成本来获得高浓度的丙烯醛。另外,当将含有丙醛的丙烯醛用于制造丙烯酸时,丙醛被氧化成很难与丙烯酸分离的丙酸。即,丙醛的沸点是 49°C ,而丙酸的沸点是 141°C ,并且非常接近于丙烯醛的沸点 53°C 和丙烯酸的沸点 141°C 。当将丙烯醛用于制造蛋氨酸或乙缩醛或丙烯腈时,存在同样的问题,因为丙烯腈的沸点是 77°C ,而丙腈的沸点是 97°C 。

[0021] 在由丙烯或甘油制造丙烯醛/丙烯酸或丙烯腈的两个工艺中,这个问题变得严重。确实在甘油脱水反应中和在丙烯氧化中,形成丙醛作为副产物。然而,在甘油脱水的情况下,与丙烯氧化相比,生成更大量的丙醛,从而使得选择性降低。

[0022] 存在大量杂质会使得所制造的丙烯醛和丙烯酸的最终用途或应用变窄。特别地,诸如非聚合的饱和化合物的杂质改变最终产品的物理性质、将是毒性和腐蚀性的原因、并且导致丙烯酸树脂和最终产品中的有机污染物增加。

[0023] 因此,需要制造满足上述要求的丙烯酸、或者不是从化石燃料而是从天然碳源制

造的丙烯酸、或者可以在无需复杂的高成本提纯的情况下用于制造多种合成聚合物的高品质丙烯酸。

[0024] 提出了许多技术以满足上述要求。举例来说,专利文献 3(W02009/044081) 在一个体系内使用两个催化剂层,向第一催化剂层中供给混合的甘油气体以至部分进行甘油的脱水,并生成诸如丙醛的副产物。使所得反应气体混合物通过磷酸铁的第二催化剂层以使未反应的甘油脱水且将丙醛转化成丙烯醛。这种方法使得可减少丙醛的含量且使得可由丙烯醛获得高纯度的丙烯酸,从而可扩大应用。然而,证实当使用这种催化剂时,反应管立即被塞满。

[0025] 专利文献 5(W02010/046227) 公开了使用两层基于磷和钒的复合氧化物的催化剂以防止在丙烯醛中生成丙醛。然而,这种催化剂在通常的反应温度下缺乏活性。

[0026] 专利文献 6(W02010/074177) 公开了一种通过在气相中使用含有 Mo 和 V 作为必要成分的固体催化剂,由含有丙烯醛和丙醛的混合物制造丙烯酸的方法。在该方法中,在气相反应中使丙烯醛转化为丙烯酸且使丙醛转化为丙酸和丙烯酸。在该丙烯醛氧化催化剂中,在与丙烯醛相同的速度下转化丙醛,使得将丙醛主要转化为丙酸。然而,丙醛到丙烯酸的转化率非常低,低至 3%。所得丙烯酸含有许多丙酸,由此必须通过重结晶进行提纯以选择性除去丙酸。

[0027] 还提出了一种从丙烯酸中减少丙酸的方法。举例来说,已知在含有选自 Mo 和 / 或 Bi 的至少一种元素的复合金属氧化物的存在下(专利文献 7)或在含有选自 Mo 和 W 的至少一种元素的用于丙酸除去的复合金属氧化物的存在下(专利文献 8)从由丙烷或丙烯的气相氧化获得的含有丙烯酸的混合气体中减少丙酸的方法。在这些方法中,需要高反应温度(在专利文献 7 中为 300 ~ 500℃)或损失相当大量的丙烯酸(在专利文献 8 中为 6% 以上)。

[0028] 还已知一种将饱和醛接触氧化-脱水成不饱和醛的方法。

[0029] 在非专利文献 1(Hargis et al., in I&EC product research and development, Vol. 5, No. 1, March 1966, pp72-75) 中,提出了使用砷、锑或铋的氧化物将饱和醛转化为不饱和醛。在该工艺中,通过使用 Sb_2O_3 作为氧化剂,将丙醛转化为丙烯醛。但是,转化率是 5% 且选择性仅是 62%。

[0030] 专利文献 9(US 4,381,411) 公开了一种在将饱和醛氧化脱氢成不饱和醛或由异丁醛制造异丁烯醛时使用包含至少一种催化助剂的磷酸铁的方法。以 52 ~ 80% 的收率和 100% 的转化率获得异丁烯醛。

[0031] 在非专利文献 2(Kinetics and Catalysis, Vol 44, No. 2, 2003, pp. 198-201) 中,通过使用磷酸铁催化剂,以 82% 的异丁烯醛选择性,以 80% 的转化率获得异丁醛。还报道了,Fe-P 单独的选择性较低,但当向 Fe-P 中添加最低量的 Mo 时,在不损坏选择性的情况下使氧化活性增加。然而,在丙醛氧化脱氢成丙烯醛时没有实例显示该效果。当催化剂中的 Mo 量高于 4% 时,Mo 负载催化剂的选择性将降低。

[0032] 专利文献 10(JP-54-046705) 公开了一种通过在气相中在催化剂的存在下氧化 C3 和 C4 如异丁醛和丙醛而制造丙烯醛或不饱和醛如异丁烯醛和丙烯酸或不饱和羧酸如甲基丙烯酸的工艺,所述催化剂包含 Mo、P 氧化物以及选自 Zn、Cu 和 Ag 的至少一种元素且比表面积为至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 并负载在载体上。在丙醛的情况下,丙醛的转化率是 72.6%,丙烯醛的收

率是 40.6%,且丙烯酸收率是 12.5%。这表明,很难在高转化率和高丙烯醛选择性下转化丙醛。

[0033] 在非专利文献 3(Journal of Catalysis195, 360-375, 2000) 中, Ji Hu 等人报道了利用 PMo 催化剂的异丁醛到异丁烯醛的氧化脱氢反应。在显示温度对反应的影响的图 1 和图 2 中,显示即使使用高反应温度,也不能将异丁醛的转化率增加到超过 95%。这表明,很难在不影响异丁烯醛选择性的情况下,使异丁醛的转化率达到 95% 以上。

[0034] 在非专利文献 4(React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 81, No. 2, 383-391, 2004) 中, Cicmanec 等人通过使用 CsPMo 催化剂重复了相同反应。图 3 和图 4 显示接触时间对异丁醛转化率和异丁烯醛收率的影响,且揭示即使在更高的温度范围下,90% 也是转化率的界限。

[0035] 由上述专利文献和非专利文献可清楚,由于包括催化剂劣化的几个问题,饱和醛到不饱和醛的转化率仍处于低水平。

[0036] 在专利文献 11(WO2009/127889) 中,通过使用含 Mo 的杂多酸,以 91.3% 的甘油转化率获得 16.3% 的丙烯醛收率。这意味着在由甘油制造丙烯醛时含 Mo 杂多酸是不期望的。发明人无意使用催化剂除去丙烯醛中作为杂质的丙醛。

[0037] [现有技术文献]

[0038] [专利文献]

[0039] [专利文献 1]US5, 387, 720

[0040] [专利文献 2]WO2006/087084

[0041] [专利文献 3]WO2009/044081

[0042] [专利文献 4]WO2009/128555

[0043] [专利文献 5]WO2010/046227

[0044] [专利文献 6]WO2010/074177

[0045] [专利文献 7]JP-A1-10-218831

[0046] [专利文献 8]EP 2039674

[0047] [专利文献 9]US 4381411

[0048] [专利文献 10]JP-A1-54-046705

[0049] [专利文献 11]WO2009/127889

[0050] [专利文献 12]FR 695931

[0051] [非专利文献]

[0052] [非专利文献 1]Hargis et al., in I&EC product research and development, Vol. 5, No. 1, March1966, pp72-75

[0053] [非专利文献 2]Kinetics and Catalysis, Vol144, No. 2, (2003) pp198-201

[0054] [非专利文献 3]Journal of Catalysis195, 360-375 (2000)

[0055] [非专利文献 4]React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 81, No. 2, 383-391 (2004)

发明内容

[0056] 技术问题

[0057] 因此,需要开发可以在不对丙烯醛制造产生大的副作用的情况下从富丙烯醛混合物中选择性减少作为杂质的丙醛的催化剂。本发明的一个目的是响应这一需要。

[0058] 本发明人发现,通过使用至少含有 Mo 作为必要成分的催化剂,可以在高选择性下从富丙烯醛混合物中选择性减少丙醛。因此,本发明的另一个目的是提供一种可以制造丙醛或丙酸的含量极低的丙烯醛和 / 或丙烯酸催化剂。

[0059] 本发明的另一个目的是提供一种当由天然碳资源制造丙烯酸时选择性减少丙醛的催化剂或者通过减少丙醛的含量来解决由甘油制造丙烯醛和丙烯酸的甘油脱水中所用的已知催化剂的上述问题。

[0060] 本发明的又一个目的是提供一种当在气相或液相中制造丙烯醛和 / 或丙烯酸和 / 或丙烯腈 (含有低浓度丙醛和 / 或丙酸和 / 或丙腈) 时可以从富丙烯醛混合物中选择性减少丙醛含量的新型催化剂。

[0061] 特别地,本发明提供一种可以选择性减少含丙醛的丙烯醛中的丙醛含量的新型催化剂。

[0062] 特别地,本发明提供一种可以选择性减少通过甘油脱水反应制造的富丙烯醛混合物的丙醛含量的新型催化剂。

[0063] 本发明的另一个目的是提供制造上述催化剂的方法。

[0064] 解决方案

[0065] 本发明人试着解决上述问题且用实验进行研究,并且最终发现,通过在氧的存在下使含丙醛的丙烯醛通过含有 Mo 作为必要成分且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素的催化剂,可以选择性减少丙醛,并且完成了本发明。

[0066] 本发明具有以下单独特征 (1) 至 (10) 或其组合 :

[0067] (1) 一种从含丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂,其含有 Mo 作为必要成分并且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素。

[0068] (2) 所述催化剂包含由下式 (1) 表示的化合物 :

[0069] $A_a X_b Y_c Z_d O_e$ (1)

[0070] 式 (1) 中,A 是选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的阳离子,X 是 P 或 Si,Y 是 Mo,Z 是选自 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K 和 Al 的至少一种元素,a、b、c 和 d 满足各自的范围 : $0 \leq a < 9$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < c \leq 20$ 以及 $0 < d \leq 20$,并且 e 是由各元素的氧化数确定的值。

[0071] (3) 所述催化剂包含由下式 (2) 表示的化合物 :

[0072] $Mo_{12} X_b O_c$ (2)

[0073] 其中,X 是选自 W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Tl、Sn、Bi、Sb、Mg、K、Rb 和 Cs 的至少一种元素的阳离子,b 是 X 的原子数且满足范围 $0 < b < 30$,且 c 是由其它元素的氧化数确定的值。

[0074] (4) 所述化合物主要包含含有 Mo 作为必要成分的杂多酸。

[0075] (5) 所述化合物主要包含含有 Mo 作为必要成分的杂多酸且所述杂多酸中的质子

被选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的阳离子交换。

[0076] (6) 所述阳离子是至少一种碱金属阳离子。

[0077] (7) 所述碱金属是铯。

[0078] (8) 除了所述化合物以外还添加选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的盐以供使用。

[0079] (9) 所述化合物负载在载体上以供使用。

[0080] (10) 所述催化剂通过焙烧或煅烧制造。

[0081] 在苯说明书的上下文中,“选择性减少丙醛”应被理解为在本发明的催化剂层上丙醛的转化率高于丙烯醛(丙醛转化率/丙烯醛转化率>1)或者 50% 以上的丙醛未转化成丙酸。

[0082] 在本说明书的上下文中,“富丙烯醛混合物”是指通过上述专利文献、非专利文献中公开的已知工艺得到的那些产物。

[0083] 发明效果

[0084] 当使用根据本发明的催化剂时,可以从通过甘油脱水和/或丙烯氧化获得的富丙烯醛混合物中选择性减少丙醛,并且可以减少丙烯醛、丙烯酸、丙烯酸酯以及它们的聚合物产物中的丙醛含量,从而可以获得高品质产物。并且,可以省去用于从富丙烯醛混合物中除去丙醛的复杂的提纯和分离阶段,从而使得从简化提纯阶段的观点来看,本发明具有非常重要的工业价值。

具体实施方式

[0085] 根据本发明的用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂含有 Mo 作为必要成分并且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素。

[0086] 根据本发明的用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂可以是具有以下组成 (1) 的含 Mo 复合金属氧化物:

[0087] $Aa Xb Yc Zd Oe$ (1)

[0088] 式 (1) 中,

[0089] A 是选自属于周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的阳离子,

[0090] X 是 P 或 Si,

[0091] Y 是 Mo,

[0092] Z 是选自 W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素,

[0093] 式中的“a”、“b”、“c”和“d”各自满足各自的范围: $0 \leq a < 9$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < c \leq 20$ 以及 $0 < d \leq 20$, 并且

[0094] “e”是由各元素的氧化数确定的值。

[0095] 该催化剂包含含 Mo 复合金属氧化物、含 Mo 杂多酸以及它们的盐和它们的负载型催化剂。

银、金、锌、镓、铊、锗、锡、铅、铋以及碲的盐。杂多酸的酸性~~铋~~盐可以是胺盐、铵盐、~~铋~~盐、铊盐等。

[0121] 根据本发明的用于选择性减少含有丙醛的丙烯醛中的丙醛的催化剂的特征在于含有 Mo 作为必要成分的杂多酸或其盐。

[0122] 钼离子在水中变成含氧酸且含氧酸聚合而形成高分子的聚含氧酸。在这种情况下,不仅相同或相似的含氧酸相互聚合,而且不同的含氧酸可以绕上述含氧酸聚合而形成具有其中两种以上含氧酸缩合的多核结构的所谓的杂多酸。将用于中心含氧酸的原子称为“杂原子”,而将绕中心含氧酸聚合的原子称为“多原子”。杂原子可以是硅、磷、砷、硫、铁、钴、硼、铝、锗、钛、锆、铈以及铬。其中,磷或硅是优选的。多原子可以是钼、钨、钒、铌以及钽。其中,钼是必要成分且钨和钒是优选的。

[0123] 根据本发明的用于选择性除去含有丙醛的丙烯醛中的丙醛的含有 Mo 作为必要元素的杂多酸或者杂多酸盐中的杂多酸优选是磷钼酸和硅钼酸。其它优选的类型是具有磷或硅作为杂原子且具有钼作为多原子,使得钼和钨或钼和钒分别形成混合配位的杂多酸。其可以由多个不同类型组成的混合配位。

[0124] 根据本发明的用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂可以主要由其中质子的至少一部分被碱金属阳离子交换的杂多酸的碱金属盐组成。

[0125] 在根据本发明的用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂中,优选使用铯作为碱金属且用铯阳离子交换杂多酸中的质子的至少一部分。

[0126] 根据本发明的用于选择性减少丙醛的另一优选的催化剂主要由其中质子的至少一部分被铯阳离子交换且剩余质子的一部分被属于周期表第 1 族至第 16 族的金属的阳离子交换的杂多酸的碱金属盐组成。

[0127] 根据本发明的可以选择性除去丙醛的催化剂可以用于在高活性和高选择性下减少含有丙醛的丙烯醛中的丙醛含量。当杂多酸的质子的至少一部分被铯阳离子交换时,与未交换的水溶性杂多酸相比,耐水性提高,从而使得催化剂的寿命和催化剂的回收率提高。

[0128] 用于上述阳离子交换的无机盐的水溶液的量以添加的阳离子的电荷与杂多阴离子的电荷相等的当量以下的方式确定。举例来说,当杂多阴离子具有三价且要添加的阳离子具有一价时,相对于杂多阴离子,以 3 当量以下的量添加阳离子。当要添加的阳离子是三价时,相对于杂多阴离子,以 1 当量以下的量添加阳离子。当添加多种阳离子时,阳离子的量以阳离子的总电荷与杂多阴离子的电荷相等的当量以下的方式确定。如果用于阳离子交换的无机盐的水溶液的量过量,则会损坏催化剂的活性且会缩短催化剂的寿命。

[0129] 根据本发明的可以选择性除去丙醛的催化剂中,除了杂多酸中的质子的一部分被属于周期表第 1 族至第 16 族的至少一种元素的阳离子交换以外,还可以含有选自周期表第 1 族至第 16 族的元素的至少一种元素的化合物。

[0130] 上述选自周期表第 1 族至第 16 族的元素的化合物可以是金属盐和~~铋~~盐。金属盐的实例是碲、铂、钨、铁、锆、铜、铈、银以及铝的盐。~~铋~~盐的实例是胺盐、铵盐、~~铋~~盐以及铊盐。用于金属盐或~~铋~~盐的原料可以是金属或~~铋~~的硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氧化物、卤化物以及氢氧化物,但不限于此。相对于杂多酸,金属盐或其中的金属或者~~铋~~盐的量是

0.01 重量 % 至 60 重量 %, 优选 0.01 重量 % 至 30 重量 %。

[0131] 根据本发明的用于从含有丙醛的丙烯醛中选择性减少丙醛的催化剂可以负载在载体上。即, 上述含 Mo 金属氧化物或含 Mo 复合杂多酸或它们的盐可以负载在载体上 (本发明的负载型催化剂)。

[0132] 载体可以由二氧化硅、硅藻土、氧化铝、二氧化硅氧化铝、二氧化硅氧化镁、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、沸石、碳化硅以及碳化物制成。载体可以由这些载体之一或这些载体的混合物或它们的复合物制成。可以通过使用这种载体而有效地使用活性物质。相对于含 Mo 复合金属氧化物或含 Mo 杂多酸或它们的盐与载体的总和, 载体的量为 0 重量 % 至 90 重量 %, 优选 5 重量 % 至 90 重量 %。

[0133] 催化剂可以具有任何形状如不定形状的颗粒和粉末。在气相反应的情况下, 可以根据需要组合使用成型助剂而成型为球体、圆筒体、中空圆筒体、棒、三叶型或四叶型等形状, 还可以将催化剂与载体以及其它辅助成分并且根据需要组合使用成型助剂而成型为这些形状。对固定床催化剂来说, 成型的催化剂的粒径的实例是 1 ~ 10mm, 且对于流化床催化剂来说, 粒径小于 1mm。

[0134] 根据本发明的含 Mo 复合金属氧化催化剂可以利用诸如共沉淀法的任何已知技术, 通过使用构成催化活性成分的原料如金属元素的硝酸盐、铵盐、氢氧化物和氧化物制备。

[0135] 含 Mo 杂多酸或它们的盐还可以利用任何已知技术制备。在实践中, 制备含 Mo 杂多酸的水溶液。或者, 可以在制备含 Mo 杂多酸的水溶液之前, 在真空或干燥下部分或完全除去含 Mo 杂多酸的吸附水和结晶水。向所得含 Mo 杂多酸的水溶液中添加其它元素的金属或镧的卤化物、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、乙二酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氢氧化物的水溶液, 然后蒸干或过滤或减压干燥而获得固体。然后, 对该固体进行焙烧或煅烧, 从而获得可以选择性减少丙醛的催化剂。

[0136] 用于选择性减少丙醛含量的包含含 Mo 杂多酸或其盐的催化剂可以是酸酐或水合物。也就是说, 可以在用于丙醛的选择性除去反应之前, 不进行预处理或者在诸如焙烧或煅烧和减压干燥的预处理之后使用。焙烧或煅烧可以在空气或诸如氮气、氢气和氩气的惰性气体或这些惰性气体与氧气的混合气体的气氛下进行。焙烧或煅烧可以在诸如马弗炉、回转窑和流化床炉的任何炉中进行。或者, 焙烧或煅烧可以在用于丙醛的选择性减少反应的反应管中进行。焙烧或煅烧温度通常是 150°C ~ 900°C, 优选 200°C ~ 700°C, 且更优选 200°C ~ 600°C, 并且焙烧或煅烧时间为 0.5 ~ 10 小时。

[0137] 本发明中所用的富丙烯醛混合物应被理解为通过丙烯 (或其它非化石资源) 的接触氧化或者甘油在气相或液相中、优选在气相中的脱水反应或者羟基丙醛的脱水反应而生成的混合物。

[0138] 甘油生成丙烯醛的脱水反应的反应条件描述于专利文献 14 (W02006/087083)、专利文献 1 (W02006/087084)、专利文献 3 (W02009/128555) 或专利文献 4 (W02010/046227) 中。特别地, 优选使用哈梅特指数为 +2 以下的催化剂作为甘油脱水催化剂。

[0139] [专利文献 14] W02006/087083

[0140] 丙烯氧化成丙烯醛的反应条件描述于非专利文献 5 (SRI, Process Economic Programm no6D) 中。优选的反应条件是描述于专利文献 13 (日本专利第 3, 793, 317 号) 中

的那些反应条件。

[0141] [非专利文献 5]SRI, Process Economic Programm no6D

[0142] 即,在 250℃~450℃的温度下,在环境压力~10atm 的压力下,在 300~5000 小时⁻¹、优选 800~2000 小时⁻¹的空间速度下,向填充有用于丙烯氧化成丙烯醛的催化剂的反应管中供给包含 1~10 体积%、优选 4~9 体积%的丙烯,3~20 体积%、优选 4~18 体积%的分子氧,0~60 体积%、优选 4~50 体积%的水蒸气以及 20~80 体积%、优选 30~60 体积%的惰性气体(氮气、二氧化碳等)的混合气体。

[0143] 富丙烯醛混合物中的丙醛含量以丙醛的摩尔量对丙烯醛的摩尔量的摩尔比计通常为 0.2 以下。换句话说,丙醛含量以丙醛对丙烯醛的摩尔比计在 1/1000~1/5 的范围内,优选在 1/2000~1/10 的范围内。

[0144] 富丙烯醛混合物在本发明中应被理解为除丙烯醛以外还含有诸如水、氧气、丙醛、丙酸、羟基丙酮、乙醛和丙酮的副产物,甘油丙烯醛转化的加成产物,甘油共聚物,环状甘油醚,羟基丙醛,苯酚,芳族聚合物,丙烷,丙烯,丙烯酸,一氧化碳,二氧化碳,诸如氮气、氦气和氩气的惰性气体的混合物。副产物的物理性质和富丙烯醛混合物的组成取决于丙烯醛制造中所用的原料。

[0145] 当使用丙烯作为用于制造丙烯醛的氧化反应的原料时,富丙烯醛混合物可能含有丙烷。当使用甘油作为脱水反应的原料时,丙烯醛中可能含有大量水。水的比例取决于所使用的甘油的浓度。

[0146] 通过根据本发明的催化剂的混合气体中丙烯醛的浓度是 1~30 摩尔%,优选 1~12 摩尔%,且更优选 4~10 摩尔%。

[0147] 根据本发明的选择性减少丙醛在诸如氧气或空气等含氧气的气体下进行。在混合气体中通常存在氧气。如果氧气浓度极低,则可以添加氧气。氧气浓度是 1~10 摩尔%,优选 3~7 摩尔%。

[0148] 根据本发明的选择性减少丙醛的反应温度是 250℃~400℃,且优选 280℃~350℃,并且压力是从 1 巴至 5 巴、优选从 1 巴至 2 巴的绝对压力。

[0149] 反应物气体以空间速度 GHSV 计,以 1000~40000 小时⁻¹、优选 5000~20000 小时⁻¹的速率供给。如果 GHSV 低于 1000 小时⁻¹,则选择性会变低,而如果 GHSV 超过 40000 小时⁻¹,则转化率会变低。

[0150] 根据本发明的选择性减少丙醛的方法可以在气相或液相中、优选在气相中进行。对于气相反应,存在多种反应器如固定床、流化床、循环流化床以及移动床。固定床或流化床是期望的。

[0151] 举例来说,催化剂可以如下填充在上述反应器中:

[0152] (1) 当在两个串联连接的反应器中连续进行富丙烯醛混合物的制造和丙醛的选择性减少时,各反应器分别填充有用于丙烯醛制造的催化剂和用于选择性减少丙醛的催化剂,从而在各反应器中分别进行丙烯醛的制造和丙醛的选择性减少。

[0153] (2) 当在单个型反应器中进行富丙烯醛混合物的制造和丙醛的选择性减少时,对于气体从反应管的上部向下流通到下部的情况,上层填充有用于丙烯醛制造的催化剂,而下层填充有用于选择性减少丙醛的催化剂,从而可以在单个反应器中进行丙烯醛的制造和丙醛的选择性减少。

[0154] 丙醛的选择性减少在与丙烯醛制造的温度基本不同的反应温度下进行,从而期望在具有各自不同的温度的分离反应器中填充各催化剂。在单个固定床的情况下,对于气体从反应管的下部向上流通到上部的情况,将用于选择性减少丙醛的催化剂放置在用于丙烯醛制造的催化剂层的上层。当使用用于丙烯醛制造的多管式反应器且气体从下部向上流通到上部时,将用于选择性减少丙醛的催化剂放置的多管式反应器的上部,即放置在用于丙烯醛制造的催化剂的上部。

[0155] 根据本发明的催化剂使得可以将丙烯醛中丙醛的浓度减少到 5,000ppm 以下,优选 1,000ppm 以下。通过使用根据本发明的用于选择性减少丙醛的催化剂,可制造含有低浓度丙醛的丙烯醛,因此本发明还涉及通过氧化反应制造含有低浓度丙酸的丙烯酸。事实上,可将丙烯酸中丙酸的浓度减少到 5,000ppm 以下,优选 1,000ppm 以下。

[0156] 一般来说,在氧气或与分子氧的混合气体的存在下,在 200℃~350℃、优选 250℃~320℃范围内的温度下,在 1 巴至 5 巴绝对压力的压力下,且在金属、氧化物、硫酸盐或磷酸盐形式的含有选自 Mo、V、W、Re、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Te、Sb、Bi、Pt、Pd、Ru 和 Rh 的至少一种元素的催化剂的存在下进行从丙烯醛到丙烯酸的氧化反应。该氧化反应催化剂可以通过主要化合 Mo 和 / 或 V 和 / 或 W 和 / 或 Cu 和 / 或 Sb 和 / 或 Fe 来制备。该氧化反应催化剂可以负载在载体如氧化锆、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、滑石和碳化硅或它们的混合物上。

[0157] 根据本发明的用于选择性减少丙醛的催化剂使得可制造含有低浓度的丙醛的丙烯醛,因此本发明还涉及用于制造含有低浓度丙腈的丙烯腈的氨氧化。事实上,可将丙烯腈中的丙腈的浓度减少到 5,000ppm 以下,优选 1,000ppm 以下。

[0158] 现在,将参考实施例更详细地说明本发明。然而,本发明不限于以下实施例,只要不超出本发明的目的即可。在以下实施例和比较例中,% 是指摩尔 %。

[0159] 实施例

[0160] 催化剂的制备

[0161] 实施例 1:

[0162] CsPMo

[0163] 将 100g 磷钼酸溶于 200ml 纯水中并在环境温度下搅拌 2 小时,同时在 20ml 纯水中稀释 32.7g 的 48.5 重量 % 的 CsOH 水溶液。在环境温度下在搅拌下用 2 小时向磷钼酸水溶液中滴加所得 CsOH 水溶液。在减压下在 60℃ 下利用旋转蒸发器干燥所得黄色浆料以获得粉末,然后在 120℃ 下在环境压力下利用干燥机将其进一步干燥 10 小时。所得干燥粉末具有以下组成:

[0164] $\text{Cs}_{2.5}\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{12.0}$

[0165] 将该粉末进一步在马弗炉中在空气中在 250℃ 下焙烧 3 小时。

[0166] 实施例 2

[0167] CsPWWo

[0168] 将 50g 磷钨钼酸溶于 20ml 纯水中并在环境温度下搅拌 2 小时,同时在 50ml 纯水中稀释 13.4g 的 48.5 重量 % 的 CsOH 水溶液。在环境温度下在搅拌下用 2 小时向磷钨钼酸水溶液中滴加所得 CsOH 水溶液。在减压下在 60℃ 下利用旋转蒸发器干燥所得黄色浆料以获得粉末,然后在 120℃ 下在环境压力下利用干燥机将其进一步干燥 10 小时。所得干燥粉

末具有以下组成：

[0169] $\text{Cs}_{2.5}\text{P}_{1.0}\text{W}_6\text{Mo}_6$ 。

[0170] 将该粉末进一步在马弗炉中在空气中在 250℃ 下焙烧 3 小时。

[0171] 实施例 3

[0172] MoVPCuAs

[0173] 在 1000ml 纯水中将 100g 的三氧化钼、6.3g 的五氧化二钒、1.1g 的氧化铜、8.0g 的 85 重量 % 正磷酸以及 1.8g 的 60 重量 % 砷酸混合。向所得混合物中添加过氧化氢并回流 6 小时，直至获得澄清的红棕色溶液。从所得溶液中除去少量不可溶物质，然后通过使用水浴将溶液蒸发干燥。所得干燥粉末具有以下组成：

[0174] $\text{Mo}_{10}\text{V}_{1.0}\text{P}_{1.0}\text{Cu}_{0.2}\text{As}_{0.2}$ 。

[0175] 将该粉末进一步在马弗炉中在空气中在 310℃ 下焙烧 5 小时。

[0176] 实施例 4

[0177] MoVPCuAsSb

[0178] 在 1900ml 纯水中将 300g 的三氧化钼、11.37g 的五氧化二钒、3.31g 的氧化铜、8.32g 的乙酸铜、28.82g 的 85 重量 % 正磷酸以及 24.64g 的 60 重量 % 砷酸混合。将所得混合物在 95℃ ~ 100℃ 的温度下回流 6 小时，直至获得澄清的红棕色溶液。向所得溶液中添加 1.52g 的三氧化铋，且在 95℃ ~ 100℃ 的温度下将溶液加热 3 小时。然后，通过使用水浴将溶液蒸发干燥。所得干燥粉末具有以下组成：

[0179] $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0.6}\text{P}_{1.2}\text{Cu}_{0.4}\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.05}$ 。

[0180] 将该粉末进一步在马弗炉中在空气中在 310℃ 下焙烧 5 小时。

[0181] 实施例 5

[0182] MoVPCuSbCs

[0183] 将 200g 的三氧化钼、8.84g 的五氧化二钒以及 17.61g 的 85 重量 % 正磷酸添加到 1200ml 的纯水中。将所得混合物在 90℃ ~ 100℃ 的温度下回流 5 小时，直至获得澄清的红棕色溶液。向所得溶液中添加 6.07g 的三氧化铋，且在 90℃ ~ 100℃ 的温度下将溶液进一步加热 2 小时以溶解三氧化铋，从而获得深蓝色溶液。将所得溶液冷却至 15℃ ~ 20℃ 的温度。然后，在搅拌下向所得溶液中逐渐添加 13.33g 的乙酸铯溶于 150ml 纯水溶液和 16.06g 的乙酸铋溶于 150ml 纯水溶液。向所得浆料中添加 11.09g 的一水合乙酸铜溶于 170ml 纯水溶液，且在 15℃ ~ 20℃ 的温度下将浆料老化，直至获得蓝绿色溶液。然后，通过使用水浴将所得浆料蒸发干燥。所得干燥粉末具有以下组成：

[0184] $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0.7}\text{P}_{1.1}\text{Cu}_{0.4}\text{Sb}_{0.3}\text{C}_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}$ 。

[0185] 将该粉末进一步在马弗炉中在空气中在 310℃ 下焙烧 5 小时。

[0186] 评价和结果

[0187] 实施例 6

[0188] 从丙烯醛中选择性除去丙醛

[0189] 将实施例 1 中制备的 CsPMo 加压成型、粉碎并通过筛子以获得 35 ~ 48 目的颗粒。将所得催化剂颗粒填充在 2.0ml 的 SUS 反应管（内径 13mm）中以形成固定催化剂层。

[0190] 将丙烯醛和丙醛的混合溶液在加热到 270℃ 的蒸发器中预热并在环境压力下与氧气和氮气一起直接供给至催化剂层。在 270℃ 下对含有催化剂的反应器进行加热。供给流

具有以下组成：丙烯醛：丙醛：氧气：氮气：水=6.0 摩尔%：0.06 摩尔%：3.8 摩尔%：14 摩尔%：76 摩尔%。总气体流速是 31L/ 小时。GHSV 是 15,000 小时⁻¹。催化剂层在不加压的情况下工作 5 小时。

[0191] 为了确定反应管出口处的产物组成，将产物以冷凝液收集在冷凝器中，并且还收集气体产物。所有成分的定量测定都通过气相色谱（HP6890Agilent, FFAP 柱, FID 检测器, CP4900Varian, Silicaplot and Molecular Sieve5 Å, TCD 检测器）进行。为了确定产物组成，通过气相色谱对各产物进行校正以获得产物的绝对含量。

[0192] 通过下列等式计算原料的转化率（丙烯醛或丙醛）和目标物质的收率以及转化率的相对比率：

[0193] 原料的转化率 (%) = (反应的原料的摩尔数 / 供给的原料的摩尔数) × 100

[0194] 丙烯酸的收率 (%) = (获得的丙烯酸的摩尔数 / 供给的丙烯醛的摩尔数) × 100

[0195] 丙酸的收率 (%) = (获得的丙酸的摩尔数 / 供给的丙醛的摩尔数) × 100

[0196] 丙醛除去的相对比率 = 丙醛的转化率 / 丙烯醛的转化率。

[0197] 将结果总结于 [表 1] 中。

[0198] 实施例 7

[0199] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时，但将 GHSV 改为 14000 小时⁻¹，且在 300℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 1] 中。

[0200] 实施例 8

[0201] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时，但将 GHSV 改为 4400 小时⁻¹，且在 270℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 1] 中。

[0202] 实施例 9

[0203] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时，但将 GHSV 改为 4400 小时⁻¹，且在 300℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 1] 中。

[0204] 实施例 10

[0205] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时，但将催化剂改为实施例 2 的 CsPwMo，将 GHSV 改为 5500 小时⁻¹，且在 250℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 1] 中。

[0206] 实施例 11

[0207] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时，但将催化剂改为实施例 3 的 MoVPCuAs，将 GHSV 改为 5000 小时⁻¹，且在 350℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 1] 中。

[0208] 表 1

[0209]

实施例	6	7	8	9	10	11
催化剂	CsPMo	CsPMo	CsPMo	CsPMo	CsPWMo	MoVPCuAs
GHSV 小时 ⁻¹	15,000	14,000	4,400	4,400	5,500	5,000
蒸发器和电炉 的温度(°C)	270	300	270	300	250	350
丙醛转化率(%)	90	82	99	100	92	65
丙酸收率(%)	10	12	11	9	13	15
丙烯醛转化率(%)	11	25	28	65	53	<5
丙烯酸收率(%)	7	22	13	64	36	5
丙醛除去 (相对比率)	7.9	3.2	3.5	1.5	1.7	>13

[0210] 实施例 12

[0211] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为实施例 3 的 MoVPCuAs, 将 GHSV 改为 4700 小时⁻¹, 且在 385°C 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 2] 中。

[0212] 实施例 13

[0213] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为实施例 4 的 MoVPCuAsSb, 将 GHSV 改为 4400 小时⁻¹, 且在 345°C 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 2] 中。

[0214] 实施例 14

[0215] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为实施例 5 的 MoVPCuSbCs, 将 GHSV 改为 5500 小时⁻¹, 且在 250°C 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 2] 中。

[0216] 表 2

[0217]

实施例	12	13	14
催化剂	MoVPCuAs	MoVPCuAsSb	MoVPCuSbCs
GHSV 小时 ⁻¹	4, 700	4, 400	5, 500
蒸发器和电炉的温度 (°C)	385	345	250
丙醛转化率 (%)	97	14	98
丙酸收率 (%)	14	14	13

丙烯醛转化率 (%)	23	<5	29
丙烯酸收率 (%)	20	1	15
丙醛除去的相对比率	4.2	>3	3.4

[0218] 实施例 15

[0219] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为由 MAPCO 获得的 FeMo 催化剂 (MFM3-MS), 将 GHSV 改为 10000 小时⁻¹, 且在 305℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 3] 中。

[0220] 实施例 16

[0221] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为实施例 15 的 FeMo 催化剂, 将 GHSV 改为 20000 小时⁻¹, 且在 330℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 3] 中。

[0222] 实施例 17

[0223] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为实施例 15 的 FeMo 催化剂, 且将供给气体的组成改为丙烯醛: 丙醛: 氧气: 氮气: 水 = 6.0 摩尔%: 0.062 摩尔%: 6.7 摩尔%: 69 摩尔%: 18 摩尔%。将结果显示于 [表 3] 中。

[0224] 实施例 18

[0225] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为 MoBiNiFeCoK, 其是根据日本专利第 3, 793, 317 号的实施例 1 制备的用于丙烯氧化的催化剂 (日本化药株式会社的产品), 将 GHSV 改为 5, 800 小时⁻¹, 且在 325℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 3] 中。

[0226] 实施例 19 (比较例)

[0227] 在固定床中在环境压力下重复与实施例 6 相同的操作 5 小时, 但将催化剂改为 TiO₂ (ST31119) (Saint-Gobain 的产品), 将 GHSV 改为 3700 小时⁻¹, 且在 30℃ 下对蒸发器和电炉进行加热。将结果显示于 [表 3] 中。

[0228] 与根据本发明的催化剂相比, 实施例 19 (比较例) 的该催化剂显示丙烯醛转化率高于丙醛转化率, 这显示丙醛的选择性除去不良。

[0229] 表 3

[0230]	实施例	15	16	17	18	19 (比较例)	
	催化剂	FeMo			BiMoFe	TiO ₂	
	GHSV 小时 ⁻¹	10,000	20,000	20,000	5,800	1,500	3,700
	蒸发器和电炉的温度(°C)	305	330	330	325	270	300
	丙醛转化率(%)	98	99	99	96	<5	16
	丙酸收率(%)	3	6	6	8	0	8
	丙烯醛转化率(%)	9	<6	11	<5	5	30
	丙烯酸收率(%)	0.5	2	2	3	0	1
	丙醛除去相对比率	11	>15	9	>19		0.6

[0231] 实施例 20 (比较例)

[0232] 重复与实施例 6 相同的操作, 但将催化剂改为根据 WO 2009/44081 的实施例 3 制备的 FePSr, 且将 GHSV 改为 4000 小时⁻¹, 且在 280°C 下对蒸发器和电炉进行加热。因为反应体系的内压急剧上升, 所以停止反应。

[0233] 实施例 21

[0234] 通过甘油脱水反应制备丙烯醛

[0235] 如下制备用于甘油脱水反应的催化剂 PW/TiO₂: 将 89mg 的 85 重量 % 磷酸和 2.33g 的偏钨酸铵溶于 7.5g 的纯水中, 从而获得钨磷酸水溶液。将 7.6g 所得钨磷酸水溶液喷雾在通过将锐钛矿 TiO₂ 小球 (ST31119, Saint-Gobain 的产品) 粉碎到 35 ~ 48 目的尺寸而制备的 15.4g TiO₂ 粉末上。将所得粉末在 110°C 下干燥 2 小时, 且在氮气氛下在 500°C 下焙烧 3 小时以获得 10 重量 % 钨磷酸负载在 TiO₂ 上的负载型催化剂。用 2.4ml 实施例 1 的 CsPMo 催化剂并然后用 9.6ml 上述 PW/TiO₂ 填充 SUS 反应管 (内径 13mm)。

[0236] 与氮气 (14.4NL/小时) 和氧气 (0.95NL/小时) 一起, 以 12.4g/小时的速率向在 280°C 下加热的蒸发器中供给 50 重量 % 甘油水溶液, 从而将甘油气化。将包含甘油的所得反应物气体通过 CsPMo 催化剂层和 PW/TiO₂ 催化剂层。在电炉中在 280°C 下对这些催化剂层进行加热。供给流的组成为甘油: 氧气: 氮气: 水 = 6.2: 3.5: 58.5: 31.5。第一和第二催化剂层中的 GHSV 分别是 2500 小时⁻¹ 和 10000 小时⁻¹。反应压力是 1.7 巴表压。将产物收集在反应器出口处的冷却冷凝器中以确定气体组成。

[0237] 通过气相色谱 (HP6890Agilent, FFAP 柱, FID 检测器, CP4900Varian, Silicaplot and Molecular Sieve 5 Å, TCD 检测器) 分析冷凝液和产物气体。为了确定产物组成, 通过气相色谱对各产物进行系数校正以获得产物的绝对含量。

[0238] 通过下列等式计算原料的转化率、目标物质的选择率以及收率:

[0239] 原料的转化率 (%) = (反应的原料的摩尔数 / 供给的原料的摩尔数) × 100

[0240] 目标物质的选择率 (%) = (获得的目标物质的摩尔数 / 反应的原料的摩尔数) × 100

[0241] 目标物质的收率 (%) = (获得的目标物质的摩尔数 / 供给的原料的摩尔数) × 100

[0242] 丙醛对丙烯醛的摩尔比=(生成的丙醛的摩尔数/生成的丙烯醛的摩尔数)

[0243] 将结果显示于[表4]中。

[0244] 实施例 22(比较例)

[0245] 通过重复实施例 21 而对反应进行评价,但将催化剂改为 PW/TiO₂(9.6ml)。将结果显示于[表4]中。

[0246] 表 4

[0247]	实施例	21	22 (比较例)
	甘油转化率(%)	>99	>99
	丙烯醛收率(%)	49	76
	丙烯酸收率(%)	25	0.3
	丙醛收率(%)	0.02	0.7
	丙酸收率(%)	0.2	0.13
	乙酸收率(%)	8.6	0.4
	乙醛收率(%)	2.3	1.6
	羟基丙酮收率(%)	0	0.2
	丙醛/丙烯醛摩尔比(%)	0.04	0.92

[0248] 实施例 23:

[0249] 用选择性除去丙醛的步骤由甘油制造丙烯酸

[0250] 使用利用 ASPEN PLUS® 软件进行的模拟来说明根据本发明的方法。在本实施例中, wt% 是指重量%, 且 ppmwt 是指以重量计的百万分之一。仅提及浓度为 1wt% 以上的成分。

[0251] 向与熔融盐浴连接的含有不均匀脱水催化剂的多管式固定床反应器中填充在 320℃ 下在 2.8 巴下的气流(82.5 吨/小时, 20.8wt% 甘油、51.7wt% 水、21.8wt% 二氧化碳、5.3wt% 氧气)。离开该反应器的气流在 320℃ 下在 1.8 巴下为 82.5 吨/小时, 59.8wt% 水、4.2wt% 氧气、10.2wt% 丙烯醛、22.4wt% CO₂。该气流含有 650ppmwt 的丙醛。在一系列换热器中将该气流冷却至 102℃。除去液相(26.7 吨/小时, 97wt% 水), 且将气相运送到在顶部包含冷凝器的冷凝塔的下部以在塔中产生液体回流。在塔的底部注入另一气流(35.9 吨/小时, 123℃, 76.3wt% CO₂, 16.5wt% 水, 3.0wt% CO, 1.9wt% O₂)。在换热器中将出冷凝塔的气相(69.5 吨/小时, 74℃, 1.7 巴, 65.9wt% CO₂, 12.1wt% 丙烯醛, 10.8wt% 水, 6.0wt% O₂, 2.4wt% CO, 1.3wt% 乙醛, 770ppmwt 丙醛)加热至 240℃。

[0252] 将该气流运送到包含 2 个部分的多管式固定床反应器的顶部。各部分与特定的熔融盐浴连接。上部含有用于选择性除去丙醛的催化剂且将该部分的盐浴保持在 300℃ 下。下部含有用于将丙烯醛氧化为丙烯酸的催化剂且将该部分的盐浴加热至 260℃。在第一部分之后, 气流含有 66.6wt% CO₂、11.8wt% 丙烯醛、11.0wt% 水、5.4wt% O₂、2.4wt% CO、1.3wt% 乙

醛、120ppmw 丙醛。在反应器出口处,气流含有 67.2wt%CO₂、14.4wt% 丙烯酸、11.2wt% 水、1.1wt%O₂、2.6wt%CO、1.1wt% 乙酸以及 70ppm 丙酸。

[0253] 将该气流冷却至 160℃且注入吸收塔中。在该塔的顶部注入水(6.5 吨/小时)。将在塔底部回收的液体运送到在真空中操作的第二塔。在该塔的底部回收丙烯酸流(15.5 吨/小时,63.6wt% 丙烯酸、27.7wt% 水、4.9wt% 乙酸、3.0wt% 甲酸以及 300ppmw 丙酸)。

[0254] 实施例 24(比较例)

[0255] 在不选择性除去丙醛的情况下由甘油制造丙烯酸

[0256] 用仅包含一个部分的第二多管式固定床反应器再现与实施例 23 相同的模拟。该部分含有用于将丙烯醛氧化为丙烯酸的催化剂且将该部分的盐浴加热至 260℃。在最后一个塔的底部回收的丙烯酸流含有 63.8wt% 丙烯酸、27.7wt% 水、4.9wt% 乙酸、3.0wt% 甲酸以及 2000ppmw 丙酸。

[0257] 实施例 25:

[0258] 在选择性除去丙醛的情况下由甘油制造甲基巯基丙醛

[0259] 再现与实施例 21 相同的实验。在冷水中淬灭从反应器中排出的热丙烯醛气体以得到含有约 3wt% 丙烯醛的水相。进一步蒸馏该水相。回收含有 96wt% 丙烯醛、0.4wt% 乙醛、3wt% 水以及 0.04wt% 丙醛的丙烯醛。将由 25g 甲基巯基丙醛和 0.85g 的 48wt% 吡啶在乙酸中的混合物组成的反应混合物引入 250ml 反应器中。在 60℃下,用 30 分钟时间将 89.4g 的获得的丙烯醛和 74.9g 的 99.5wt% 甲硫醇同时引入该反应混合物中且连续反应 10 分钟,然后冷却混合物。获得甲基巯基丙醛,且可以不进一步提纯或通过减压蒸馏进行提纯而将其用于蛋氨酸或 2-羟基-4-(甲巯基)丁酸合成。

[0260] 从实施例和比较例观察到以下各点。

[0261] (1) 通过使用含有 Mo 作为必要成分且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素的根据本发明的催化剂,特别是通过使用包含含 Mo 杂多酸如 CsPMo 和 MoVPCu 或它们的盐以及含 Mo 复合金属氧化物如 FeMo 和 MoBi 的催化剂,减少丙醛的性能提高,且丙醛的转化率高达 90% 以上。

[0262] (2) 在本发明以外的单独 TiO₂ 的情况下,丙醛的转化率高于丙烯醛的转化率。

[0263] (3) 通过使用含有 Mo 作为必要成分且含有选自 P、Si、W、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn、Ag、As、Ge、B、Bi、La、Ba、Sb、Te、Ce、Pb、Mg、K、Rb、Cs 和 Al,优选地选自 P、Si、W、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Bi、Sb、Ce、Mg、Cs 和 K 的至少一种元素的根据本发明的催化剂,特别是通过使用包含 CsPMo 的含 Mo 杂多酸的催化剂,与不使用本发明催化剂的 0.92 的丙醛对丙烯醛的摩尔比相比,本发明催化剂的丙醛对丙烯醛的摩尔比为 0.04,因此丙醛含量可以大幅减少。