(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101060925 B
(45)授权公告日 2010.09.08

(21)申请号 200580039974.X

(22)申请日 2005.11.21

(30)优先权数据
04078186.6 2004.11.22 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.05.22

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2005/012496 2005.11.21

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/053786 EN 2006.05.26

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 亚历山大·沃克尔·彼得斯
彼得·阿尔诺德·赛林利恩·施韦利尔

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
代理人 肖善强

(51)Int.Cl.
B01J 21/06(2006.01)
B01J 23/30(2006.01)
B01J 27/199(2006.01)

(56)对比文件
CN 1036913 A,1989.11.08, 说明书实施例46.
US 4436671 B,1984.03.13, 说明书第1栏第65行至第3栏第63行.
EP 0290996 A1,1988.11.17, 说明书实施例1.

审查员 张娴

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种催化剂,其包括二氧化钛载体和金属氧化物的混合物,所述金属氧化物的混合物包括选自钒和钨的金属的至少一种氧化物和氧化硅,所述氧化硅的含量使得硅(Si)以相对于所述催化剂的重量为至少1.0 wt%的量存在于所述催化剂中。本发明还涉及一种在根据本发明的催化剂的存在下通过氨氧化C_4直链烃制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的方法。

CN 101060925 B

1. 一种用于通过氨氧化法制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的催化剂，包括载体和金属氧化物的混合物，所述金属氧化物的混合物包括选自钒和钨中的至少一种金属的氧化物以及其它元素的至少一种氧化物，其特征在于，所述载体是二氧化钛，所述其它元素的至少一种氧化物是氧化硅，所述氧化硅的含量使得硅（Si）以相对于所述催化剂的重量为1.0-10wt％的量存在于所述催化剂中，并且所述催化剂具有粒子形粉末的形式，其中值粒子尺寸（d_{50}）为至多2mm。

2. 如权利要求1的催化剂，其中，所述硅的含量相对于所述催化剂的重量为1.5-10wt％。

3. 如权利要求2的催化剂，其中，所述硅的含量相对于所述催化剂的重量为2-10wt％。

4. 如权利要求1-3任何一项的催化剂，其中，所述催化剂还包括P和/或Cr。

5. 如权利要求1-4任何一项的催化剂，其中，所述催化剂还包括选自由Cu、Fe、Ni、Na、K组成的组的元素的氧化物及其混合物。

6. 如权利要求1-5任何一项的催化剂用于通过氨氧化法制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的用途。

7. 一种在氨氧化催化剂的存在下，通过氨氧化C_4直链烃制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的方法，其特征在于，所述氨氧化催化剂是如权利要求1-5任何一项的催化剂。

制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的催化剂

[0001] 本发明涉及一种氨氧化催化剂，其包括载体和多种金属氧化物的混合物，所述金属氧化物的混合物包括至少一种选自钒和钨的金属的氧化物和至少一种其它元素的氧化物。本发明还涉及在所述催化剂的存在下，通过氨氧化 C_4- 直链烃制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的方法。

[0002] 从 US-4436671 可知这类催化剂。已知催化剂基本由如下活性组分组成：

[0003] (A) 钒 (V) 和钨 (W) 的至少一种氧化物，

[0004] (B) (1) 锑 (Sb)、磷 (P) 和硼 (B) 的至少一种氧化物，和/或 (2) 铬 (Cr)、镍 (Ni)、铝 (Al) 和硅 (Si) 的至少一种氧化物。

[0005] 作为已知催化剂的载体或承载体，可以使用氧化铝、氧化钛或磷酸钛等。已知催化剂可以利用本身已知的方法，由相应元素的各种化合物来制备。已知催化剂已经通过湿法模制法制备成颗粒直径为 2mm、长度为 5mm 的颗粒形状。已知催化剂被用在固定床工艺中，用于通过氨氧化 C_4- 直链烃制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈。作为已知工艺的被作用物，使用 C_4- 直链烃，特别是丁烷、丁烯、丁二烯或其混合物。

[0006] 在已知工艺中，已知催化剂的使用导致不同的反丁烯二腈加顺丁烯二腈的收率，这取决于具体催化剂的组成。一般来说，收率在 15 到 42％之间，并且对于大量实验而言，平均为 26％。仅仅在少数实验中，获得较高的收率。通常，在这些实例中所使用的催化剂包含钨 (W) 和钒 (V) 的氧化物（这些金属元素的活性物质的总量为约 2.3wt％），以及 P 的氧化物（约 6.7wt％），Cr 和/或 Ni 的氧化物（总量为约 0.6wt％）。除了这些元素之外，催化剂还包括痕量的其它元素，这些元素来自用于制备催化剂的 W 源。包括相同或相似元素但提供低得多的收率的催化剂包括如下的催化剂，其具有约 4wt％的 W 含量，而不存在 V，磷含量为约 3.8wt％，并且 Sb 含量为约 3wt％。

[0007] 已知催化剂的缺点在于，非常难以复制催化剂的性能，以及非常难以在氨氧化反应中获得高的收率。例如，当催化剂具有不同于颗粒的形式（诸如为粉末），并且该催化剂被用于通过氨氧化 C_4- 直链烃制备反丁烯二腈和/或顺丁烯二腈的工艺时，反丁烯二腈加顺丁烯二腈的收率远低于 US-4436671 中所提到的收率，并且对于在工业过程中的使用来说太低了。

[0008] 因此，本发明的目的在于提供一种催化剂，该催化剂以粉末形式使用时提供较已知催化剂更高的收率。

[0009] 此目的已经由根据本发明的催化剂实现，在本发明的催化剂中，包括载体和金属氧化物的混合物，所述金属氧化物的混合物包括选自钒和钨中的至少一种金属氧化物以及其它元素的至少一种氧化物，其中，载体为二氧化钛，并且所述其它元素的至少一种氧化物是氧化硅，氧化硅的用量使得硅 (Si) 在催化剂中以相对于催化剂的重量为至少 1.0-10wt％的量存在，并且所述催化剂具有粒子形粉末的形式，其中值粒子尺寸 (d_{50}) 为至多 2mm。

[0010] 根据本发明的催化剂（其中，载体为二氧化钛，并且硅 (Si) 以相对于催化剂的重量为至少 1.0wt％的量存在）的效果为，当催化剂以粉末形式被使用时，反丁烯二腈加顺丁

烯二腈的收率高于所制备的已知粉末形式催化剂所得的收率。在很宽范围的气体进料供给组成内，获得了改善的结果。

[0011] 相反，当使用具有常规含量的钨和高含量的 P（如同 US-4436671 中的较好催化剂之一）的粉末形式的催化剂时，反丁烯二腈加顺丁烯二腈的收率远低于根据本发明的催化剂，并且也远低于在 US-4436671 中所报道的对于具有颗粒形状和相似组成的催化剂所报道的结果。

[0012] 粉末在此被理解为由具有小粒子尺寸的粒子组成的材料。通常，这样的材料具有如下的粒子尺寸分布，其中，大部分粒子的粒子尺寸例如为至多 2mm。合适的是，根据本发明的催化剂具有粒子形状粉末的形式，其中值粒子尺寸（d_{50}）为至多 2mm，这意味着 50wt％或更多的粒子具有至多 2mm 的粒子尺寸。中值粒子尺寸可以使用筛子来测定。用于测定中值粒子尺寸的合适测试方法为，例如根据 ASTM4570-86 和 ASTMD5644-96 的测试方法。

[0013] 优选地，根据本发明催化剂的中值粒子尺寸为至多 1mm，并且所述中值粒子尺寸可以甚至低至 0.5mm 或更低。在优选的实施方式中，中值粒子尺寸为 0.05-0.2mm。

[0014] 优选地，根据本发明催化剂中的硅的含量为至少 1.5wt％，更优选至少 2.0wt％，最优选至少 4.0wt％。在根据本发明的催化剂中硅的最小含量越高，在所述氨氧化工艺中得到的反丁烯二腈加顺丁烯二腈的收率越高。硅的含量可以高达 10wt％或更高，但是在含量远高于 10wt％之后，所得到的反丁烯二腈加顺丁烯二腈的收率增大变缓。优选地，所述硅的含量相对于所述催化剂的重量为 1.5-10wt％，更优选为 2-10wt％。

[0015] 在根据本发明的催化剂中，载体为二氧化钛。优选地，二氧化钛由中值粒子尺寸（d_{50}）为至多 2mm，更优选至多 1mm，更优选至多 0.5mm 的粒子组成。在优选的实施方式中，中值粒子尺寸为 0.05-0.2mm。

[0016] 根据本发明的催化剂包括钨和钒的至少一种氧化物。优选地，本发明的催化剂包括至少一种钨氧化物和至少一种钒氧化物的组合。还优选的是，本发明的催化剂包括相对于催化剂的重量，总量为 0.1-10wt％的钨和／或钒。合适的是，钨和／或钒的总量为 1-5wt％，更优选 2-3wt％。

[0017] 本发明的催化剂可选包括其它活性组分。优选地，该催化剂还包括 P 和／或 Cr 的氧化化合物。这些氧化化合物可以具有任何合适的形式，例如酸或金属氧化物。合适的酸例如为磷酸。合适的氧化物例如为三氧化铬。优选地，本发明的催化剂包括至少一种磷氧化物和至少一种铬氧化物的组合。还优选的是，本发明的催化剂包括相对于催化剂的重量，总量为 0.1-15wt％的磷和／或铬。合适的是，钨和／或钒的总量为 1-12wt％，更优选 5-10wt％。

[0018] 还优选的是，该催化剂还包括选自由 Cu、Fe、Ni、Na、K 组成的组的元素的氧化物及其混合物。

[0019] 为了制备根据本发明的催化剂，可以使用任何适于制备金属氧化物基催化剂的方法。在这些方法中，氧化硅可以以原样被添加或者可以原位生成。当氧化硅以原样被添加时，其可以例如以硅溶胶（例如 Ludox® 硅溶胶，可得自 Grace）的形式被添加，以硅酸盐（例如硅酸钠）溶液的形式被添加，以各种硅胶或沉淀氧化硅的形式被添加，或以通过例如 $SiCl_4$ 的火焰水解法制备的热解氧化硅（例如所谓的“气相二氧化硅”）的细微粉末的形式被添加。氧化硅可以被添加到包含其它金属组分氧化物的催化剂浆料中，或被添加到包含其它金属组分的氧化物混合物的浆料中。或者，也可以将包含其它金属组分的氧化物或者

包含其它金属组分的氧化物混合物的催化剂添加到包含细微分散的氧化硅的浆料中，或者添加到包含在载体材料上的氧化硅粒子的浆料中。氧化硅也可以通过有机含硅化合物（例如，原硅酸四乙酯 (TEOS，$Si(OC_2H_5)_4$) 的水解原位生成。通过将有机含硅化合物添加到包含其它金属组分氧化物的催化剂在水中或在含水液体混合物中的浆料中，或者添加到包含其它金属组分的氧化物混合物在水或含水液体混合物中的浆料中，可以原位生成氧化硅。在形成组合浆料（其包含氧化硅和含有其它金属组分氧化物的催化剂两者，或包含氧化硅和其它金属组分的氧化物混合物两者）之后，氧化硅和含有其它金属组分氧化物的催化剂，或者氧化硅和其它金属组分的氧化物混合物，可以被共沉淀。共沉淀可以例如通过喷雾干燥来进行，由此形成干燥的粉末。共沉淀也可以例如通过如 US-4436671 中所述的湿法模制成颗粒来进行，然后研磨形成粉末。

[0020] 催化剂还可以通过如下方法来制备：将含硅化合物、含钨和 / 或钒化合物以及可选其它活性元素的化合物（它们都可以通过化学反应或加热转化成氧化物）溶解在诸如水、醇、酸和碱之类的合适的溶剂中，如果必要的话，然后使其被浸渍或者沉积在载体材料上，接着在 300℃到 800℃的温度下煅烧。

[0021] 优选地，氧化硅以硅溶胶的形式被添加。这具有如下优点，即，高浓度、充分分散的氧化硅可以以非常简单的方法被添加到包含二氧化钛和其它金属氧化物的基体催化剂中。

[0022] 本发明还涉及一种在催化剂的存在下，通过氨氧化 C_4- 直链烃制备反丁烯二腈和 / 或顺丁烯二腈的方法，所述催化剂包含硅 (Si) 的氧化物和钒和钨的至少一种氧化物。在根据本发明的方法中所用的催化剂是根据本发明或其任何优选实施方式的催化剂。

[0023] 根据本发明或其优选实施方式的方法具有如上针对本发明的催化剂所述的优点。

[0024] 该方法可以以间歇工艺或者以连续工艺来实施，以及以固定床工艺或者流化床工艺来实施。

[0025] 利用下面的实施例和对比例进一步说明本发明。

[0026] 材料

[0027] 二氧化钛：DegussaP25

[0028] 硅溶胶：Ludox^R 硅溶胶，氧化硅粒子在水中的溶胶，用于水稀释到固体含量相对于溶胶的总重量为 25wt. %。

[0029] 金属化合物：使用实验室级。

[0030] 碳化硅：工业级，平均粒子直径为 0.29mm

[0031] 催化剂的制各

[0032] 实施例 I 的催化剂 I

[0033] 向 1600 克蒸馏水中添加 47.61 克硅钨酸，15.7 克五氧化二钒和 196 克草酸。在持续的搅拌下将混合物加热到 80℃，并且保持在 80℃，以获得均相溶液（溶液 1）。通过将 17.3 克三氧化铬和 451.8 克 85％的磷酸溶解在 3000 克蒸馏水中，来制备另一溶液（溶液 2）。小心地向该溶液添加 1050 克二氧化钛细微粉末，得到含二氧化钛分散液。将该分散液通过搅拌均化，然后在搅拌的同时添加溶液 1。最后，添加具有 25wt％氧化硅粒子的 640 克硅溶胶。在强烈搅拌下缓慢进行添加。然后，使用小型 R&D 型喷雾干燥器喷雾干燥所得的分散液。将经喷雾干燥的粉末在 500℃下煅烧 4 小时。所得粉末的中值粒子尺寸为 30-40 μm。

[0034] 对比例 A 的催化剂 A

[0035] 采用催化剂 I 的方法制备催化剂 A，不同之处在于，省略了硅溶胶的添加。表 1 提供了催化剂 I 和催化剂 A 的组成（对于主要金属元素采用 XRF 测定）。

[0036] 表 1 :催化剂的组成（按相对于催化剂总量的 wt％计）

[0037]

元素	催化剂 A	催化剂 I
Ti	42	37
W	2	1.7
P	7.5	7
Cr	0.5	0.5
痕量元素（总计）	0.05	0.25
Si	-	4.5

[0038] 氨氧化测试说明

[0039] 所用产品

[0040] 处于气瓶中的液化 1,3- 丁二烯（用 p-TBC 稳定），以及液化氨被用作各个气体的源。1,3- 丁二烯的纯度为 99.7％ v/v ;所用的氨的品质为 UHP（超高纯度）99.998％ v/v。

[0041] 纯化空气和高纯氮从普通的实验室供给源获得。

[0042] 用于标定的反丁烯二腈来自 Fluka（纯度 >99％ GC），用于相同目的的顺丁烯二腈是特意合成的，并且重结晶后纯度为 98％。另外，1％ v/v 的 1,3- 丁二烯和 99％ v/v 的高纯氮的气体混合物被用于标定目的。

[0043] 平均粒子直径为 0.29mm 的碳化硅被用作催化剂床的承载体。碳化硅相对于氨氧化反应是惰性的。

[0044] 设备

[0045] 氨氧化反应在具有 15mm 内径的流动型固定催化剂床的石英反应器中进行。

[0046] 反应器由热调控电加热炉来加热，催化剂床中的温度被测量。由 1,3- 丁二烯、氨以及空气和氮的混合物所组成的气体进料通过质量流量控制器被供应到反应器。

[0047] 从反应器顶部的排出气被分成两流。主流在涤气器中用碱处理，以捕集所产生的氰化氢，并且利用测氧计 (PMA 30 型，M&C Instruments，Bleiswijk，The Netherlands) 在此流中测量产品混合物中的最终氧浓度。第二流被送至气相色谱，以利用带有 FID 检测器的 CPSil5CB 柱分析所生成的反丁烯二腈和顺丁烯二腈的量，并且利用带有 TCD 检测器的 CPSil5CB 和 Porabond Q 柱分析未反应的丁二烯。

[0048] 在开始每一组实验以前，质量流量控制器、测氧计和气相色谱被标定。

[0049] 测试条件和过程

[0050] 对于 0.5 到 3.0g 催化剂 / 一次装料进行了测试。所称重量的催化剂用 10ml 碳化硅稀释，并装填到反应器中，然后将反应器用碳化硅完全填满，所述碳化硅的平均粒子直径为 0.29mm。

[0051] 在大气压下和 560℃下对催化剂进行测试。为此，空气流被供应到反应器，并且温度被缓慢升高到 560℃。通过补充额外的氮气流，控制气体混合物中的氧含量。然后，将氨和丁二烯以此次序添加到气体流中， 直到总气体流量达到 30Nl/h，并使其恒定在此水平，在 10ml 的经稀释催化剂床体积的基础上得到 SV ＝ 3000h^{-1}。1,3- 丁二烯：氨：空气：氮气的摩尔比在如下范围内变化 :0.33 到 0.50(1,3- 丁二烯）：1.17 到 5.00（氨）：20.0 到 97.0（空气）：0 到 77.0（氮气）。所得的催化剂加载量范围从 2.2 到 6.3 mmole 丁二

烯 /gcat.h。

[0052] 在每天一个实验 (one-experiment-per-day) 的基础上进行连续实验。在每一个一天实验 (one-day experiment) 中，选择某一个进料气体的摩尔比，并且通过 GC 分析排出气体，直到组成变恒定。然后采用不同的摩尔比，再次分析排出气体等，直到对于一次催化剂加料的一组实验结束。最后，基于已知的进料速率、测量出的未反应丁二烯和测量出的反应产物，计算丁二烯的转化率、选择性和反丁烯二腈和顺丁烯二腈的收率。

[0053] 通过保留时间和通过所观察到的在标准添加基础上的峰面积的增大，确定色谱图中的产品峰。

[0054] 氨氧化实验

[0055] 表 2 中总结了用在这些实验中的气体进料组成以及在各个实验中对排出气体测量到的氧含量。在表 3 中报道了在不同条件下测量的对于二烯转化和丁二腈生成的转化率 (X)、选择性 (S) 和收率 (Y)。

[0056] 实施例 I

[0057] 在实施例 I 中，使用催化剂 I。在各种条件下测量的结果被报道于表 2 的第 6 栏和表 3 的第 2-4 栏中 (Exp 23 Analysis 1-4)。

[0058] 对比例 A

[0059] 对于对比实验 A，实施例 I 被重复，不同之处在于，用在实施例 I 中的催化剂 I 被催化剂 A 代替。结果被收集在表 2 第 7 栏和表 3 第 5-7 栏中 (Exp 22，Analysis 1-4)。

[0060] 表 2 气体进料和气体进料组成

[0061]

气体进料组成 *	Qin(Nl/h)	Bu(vol％)	NH_3(vol％)	空气 (vol％)	实施例 I 测量的 O_2(vol％)	对比例 A 测量的 O_2(vol％)
1	30	0.50	2.50	29.67	4.4	4.7
2	30	0.50	4.00	53.33	9.4	9.7
3	30	0.50	5.00	94.49	18.3	18.8
4	30	0.50	2.50	29.67	4.4	4.6

[0062] * 气体进料组成的其余部分未氮气流，构成总量 100％的剩余部分。

[0063] 表 3 丁二烯的转化率、选择性和丁二腈的收率

[0064]

气体进料组成	结果实施例 I			结果对比例 A			计算差值
	X(％)	S(％)	Y(％)	X(％)	S(％)	Y(％)	Y(％)
1	95	38	36	88	35	31	5

[0065]

2	94	40	37	86	36	31	6
3	94	53	50	87	52	46	4
4	95	61	58	90	56	53	5

[0066] 对表 3 中实施例 I 和对比例 A 的结果的进行比较，结果表明，根据本发明的催化剂，即实施例 I 的催化剂，对于所有被测试的条件，提供了较对比例 A 中的催化剂 A 更好的转化率和选择性，以及更好的总收率。利用根据本发明的催化剂，绝对收率增大了约 5％，并且按相对方式计，甚至增大了 6 到 9％，这在用于工业过程时是相当显著的。