(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119855804 A
(43)申请公布日 2025.04.18

(21)申请号 202380065159.9
(22)申请日 2023.09.26
(30)优先权数据
63/410644 2022.09.28 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/033647 2023.09.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/072760 EN 2024.04.04
(71)申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 J·徐
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C07C 45/35(2006.01)
C07C 51/25(2006.01)
C07C 47/22(2006.01)
C07C 57/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

具有减少量的高沸点副产物的(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸生产

(57)摘要

一种用于由选自丙烯、异丁烯和叔丁醇的反应物生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的反应器。该反应器包括用于该反应物进入该反应器的入口、用于反应产物离开该反应器的出口和设置在该入口与该出口之间的催化剂床。该催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂。最靠近该反应器的该入口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于最靠近该反应器的该出口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比。

CN 119855804 A

1.一种用于由选自丙烯、异丁烯和叔丁醇的反应物生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的反应器,所述反应器包括用于所述反应物进入所述反应器的入口、用于反应产物离开所述反应器的出口和设置在所述入口与所述出口之间的催化剂床,其中所述催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂,其中最靠近所述反应器的所述入口的所述催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于最靠近所述反应器的所述出口的所述催化剂具有的铋与钼的摩尔比。

2.根据权利要求1所述的反应器,其中所述催化剂床包含在所述催化剂中的钼和铋的梯度组成,其中铋与钼的所述摩尔比从最靠近所述反应器的所述入口的所述催化剂向最靠近所述反应器的所述出口的所述催化剂增加。

3.根据权利要求1所述的反应器,其中所述催化剂床包括在所述催化剂内的两个或更多个区,并且所述催化剂在每个区内具有不同的组成,其中位于最靠近所述反应器的所述入口的所述区中的所述催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于位于最靠近所述反应器的所述出口的所述区中的所述催化剂具有的铋与钼的摩尔比。

4.根据权利要求3所述的反应器,其中所述催化剂床包括在所述催化剂内的三个或更多个区,其中位于最靠近所述反应器的所述入口的所述区与最靠近所述反应器的所述出口的所述区之间的一个或多个所述区中的所述催化剂具有的铋与钼的摩尔比大于位于最靠近所述入口的所述区中的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比,并且小于位于最靠近所述出口的所述区中的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比。

5.根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其中所述基于钼和铋的混合氧化物催化剂包含式I的化合物:

$Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$式I

其中:

X是选自由铁、钴和镍组成的组中的至少一种元素;

Y是选自由镁、钙、锶、钡、锰、铜、锌、铈、硼、磷、砷、碲、锑、铬、钨、钠、钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素;

Z是选自由硅、铝、钛、锡和锆组成的组中的至少一种元素;

a=0.1至2.0;

b=1至12;

c=0.01至3;

d=0至20;并且

e基于所述催化剂中其他元素的氧化态。

6.根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床中的铋与钼的所述摩尔比的范围为0.2:12至1.6:12。

7.根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其中位置最靠近所述反应器的所述入口的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比的范围为0.2:12至1.0:12,并且位置最靠近所述反应器的所述出口的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比的范围为0.6:12至1.6:12。

8.根据权利要求7所述的反应器,其中位置最靠近所述反应器的所述入口的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比的范围为0.3:12至0.8:12,并且位置最靠近所述反应器的所述出口的所述催化剂中的铋与钼的所述摩尔比的范围为0.8:12至1.4:12。

9.一种方法,所述方法包括:

使选自丙烯、异丁烯和叔丁醇的反应物在根据权利要求1至8中任一项所述的反应器中氧化,其中离开所述反应器的反应产物包含(甲基)丙烯醛。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述反应物是丙烯,并且所述反应产物包含丙烯醛。

11.根据权利要求10所述的方法,所述方法还包括使所述丙烯醛氧化以生产丙烯酸。

12.根据权利要求9所述的方法,其中所述反应物选自异丁烯和叔丁醇,并且所述反应产物包含甲基丙烯醛。

13.根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括使所述甲基丙烯醛生产丙烯酸。

具有减少量的高沸点副产物的(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸生产

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的催化剂床和方法。

背景技术

[0002] (甲基)丙烯酸及其酯是用于多种聚合物(包括涂料、粘合剂和超吸收聚合物)的重要单体。(甲基)丙烯酸中的大部分(甲基)丙烯酸经由异丁烯、叔丁醇或丙烯的两级氧化生产,其中烯烃或叔丁醇首先在基于钼(Mo)和铋(Bi)的混合氧化物催化剂上氧化以主要形成(甲基)丙烯醛,(甲基)丙烯酸是次要产物。然后(甲基)丙烯醛在基于钼和钒(V)和/或磷(P)的混合氧化物催化剂上氧化以生产(甲基)丙烯酸。由丙烯生产丙烯酸的方法的主要副产物包括一氧化碳、二氧化碳、乙酸、甲醛、乙醛、丙酸、丙醛、丙酮、烯丙醇、马来酸(或马来酸酐)、苯甲醛、苯甲酸、糠醛和邻苯二甲酸。除了这些副产物之外,甲基丙烯酸生产方法可形成其他副产物,如丙烯醛、丙烯酸、双乙酰、异丁醛、异丁酸、邻苯二甲酸酐和苯并三羧酸类。这些副产物可以经由蒸馏、萃取、熔融结晶或它们的组合来去除。然而,去除这些副产物增加了该方法的成本和复杂性。

[0003] 美国专利号9,440,904公开了一种用于使用沿轴向方向堆叠的具有不同配方的两种催化剂生产丙烯醛和/或丙烯酸、或甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的方法,其中对(甲基)丙烯醛的生产率更高。在这两种催化剂中,铋相对于钼的组分量从反应器的气体入口侧向气体出口侧减少,而铁相对于钼的组分量从气体入口侧向气体出口侧增加。

[0004] 需要能够减少在由烯烃或叔丁醇生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸时形成的副产物的量的催化剂床和方法。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种用于由烯烃或叔丁醇制备(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的反应器和方法,以及由(甲基)丙烯醛生产(甲基)丙烯酸。

[0006] 根据本发明的一个方面,一种用于生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的反应器包括用于烯烃或叔丁醇进入该反应器的入口、用于反应产物离开该反应器的出口和设置在该入口与该出口之间的催化剂床。该催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂。最靠近该反应器的该入口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于最靠近该反应器的该出口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比。

[0007] 本发明的另一个方面包括一种用于由烯烃或叔丁醇制备(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的方法,该方法包括使该烯烃或叔丁醇在反应器中氧化,该反应器包括用于烯烃或叔丁醇进入该反应器的入口、用于反应产物离开该反应器的出口和设置在该入口与该出口之间的催化剂床。该催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂。最靠近该反应器的该入口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于最靠近该反应器的该出口的该催化剂具有的铋与钼的摩尔比。

具体实施方式

[0008] 如本文所用,术语“一个(种)”、“所述”、“至少一个(种)”和“一个(种)或多个(种)”可互换使用。术语“包含”、“包括”、“含有”及其变型形式在这些术语出现在说明书和权利要求中时不具有限制性含义。因此,例如,包含聚合抑制剂的混合物可以被解释为混合物包含至少一种聚合抑制剂。

[0009] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯醛”是指丙烯醛和甲基丙烯醛两者。类似地,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸两者。

[0010] 如本文所用,通过端点叙述数值范围包括归纳在那个范围中的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。出于本发明的目的,应理解,与本领域的普通技术人员所理解的一致,数值范围旨在包括并支持那个范围内所包括的所有可能的子范围。例如,1至100的范围旨在表达1.1至100、1至99.99、1.01至99.99、40至6、1至55等。

[0011] 如本文所用,可以阅读数值范围和/或数值的叙述,包括权利要求中的这种叙述,包括术语“约”。在此类情况下,术语“约”是指与本文所述的那些基本上相同的数值范围和/或数值。

[0012] 除非有相反的说明,或从上下文暗示,否则所有份数和百分比是基于重量,并且所有测试方法是截至本申请提交日期时最新的。出于美国专利实践的目的,任何引用的专利、专利申请或出版物的内容通过引用以其全文结合或其等效美国版本通过引用如此结合),特别是关于定义的公开文本(只要并非与本公开文本中具体提供的任何定义不一致)和本领域的常识。

[0013] 本发明的一个方面涉及一种用于由烯烃或叔丁醇生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的反应器。优选地,烯烃选自丙烯和异丁烯。

[0014] 反应器包括用于烯烃或叔丁醇进入反应器的入口、用于反应产物离开反应器的出口和设置在入口与出口之间的催化剂床。该催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂。

[0015] 如本文所用,术语“反应产物”包括期望产物,包括(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸,以及反应的副产物,该副产物可包括一氧化碳、二氧化碳、乙酸、甲醛、乙醛、丙酸、丙醛、丙酮、烯丙醇、马来酸、马来酸酐、苯甲醛、苯甲酸、糠醛和邻苯二甲酸,以及甲基丙烯醛/甲基丙烯酸副产物,包括丙烯醛、丙烯酸、双乙酰、异丁醛、异丁酸、邻苯二甲酸酐和苯并三羧酸类。

[0016] 优选地,基于钼和铋的混合氧化物催化剂包含式I的化合物:

[0017] $Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$式I

[0018] 其中:

[0019] X是选自由铁、钴和镍组成的组中的至少一种元素;

[0020] Y是选自由镁、钙、锶、钡、锰、铜、锌、铈、硼、磷、砷、碲、锑、铬、钨、钠、钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素;

[0021] Z是选自由硅、铝、钛、锡和锆组成的组中的至少一种元素;

[0022] a=0.1至2.0;

[0023] b=1至12;

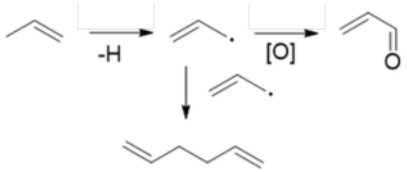
[0024] c=0.01至3;

[0025] d＝0至20;并且

[0026] e基于所述催化剂中其他元素的氧化态。

[0027] 本发明的一个目标是使副产物的形成减到最少。反应的副产物通常经由蒸馏、萃取、熔融结晶或它们的组合来去除。副产物不仅消耗宝贵的反应物进料,而且影响(甲基)丙烯酸的回收和去除副产物以制备某些等级的(甲基)丙烯酸的需求。例如,在蒸馏粗丙烯酸以制备具有减少量的马来酸酐或马来酸的塔顶丙烯酸期间,一些丙烯酸必须与大部分马来酸酐或马来酸一起留在塔底。对于将糠醛或苯甲醛的量限制在1ppm以下的絮凝剂级冰丙烯酸,可能需要将化学清除剂诸如间苯二胺添加到粗丙烯酸中以与在附加步骤中去除的高沸点醛形成更高沸点加合物。

[0028] 不受理论的束缚,据信重质副产物与中间体1,5-己二烯的形成相关。当使丙烯去质子化以形成烯丙基自由基,然后该烯丙基自由基可以与另一烯丙基自由基反应以形成1,5-己二烯时,1,5-己二烯作为中间副产物形成。该反应与烯丙基自由基形成丙烯醛的主反应竞争。

[0029] 

[0030] 进一步认为由丙烯形成烯丙基自由基主要由基于钼和铋的混合氧化物催化剂中的铋催化,并且由烯丙基自由基形成丙烯醛主要由钼催化。因此,为了增加烯丙基自由基形成丙烯醛的可能性,使最靠近反应器入口的催化剂中铋与钼的摩尔比低于最靠近反应器出口的催化剂中铋与钼的摩尔比。当反应器出口附近的丙烯浓度变得较低时,铋与钼的摩尔比可以从反应器的入口到出口增加以驱动丙烯转化率至95％或更高。在催化剂中,其他元素的比例也可以在整个催化剂床中不同,使得最靠近反应器出口的催化剂的活性等于或高于最靠近反应器入口的催化剂的活性。

[0031] 类似地,据信在异丁烯或叔丁醇形成甲基丙烯醛的氧化反应中形成的自由基的组合也是副产物形成的原因,并且进一步地,在最靠近入口的催化剂中具有较低的铋与钼的摩尔比将增加由异丁烯或叔丁醇形成的自由基与钼反应形成甲基丙烯醛的可能性。

[0032] 催化剂床的基于钼和铋的混合氧化物催化剂可以包含催化剂中钼和铋的梯度组成。在梯度组成中,最靠近反应器入口的催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于最靠近反应器出口的催化剂具有的铋与钼的摩尔比。梯度组成可以在反应器的入口与出口之间线性变化或者可以在反应器的入口与出口之间非线性变化。例如,铋与钼的摩尔比可以在接近反应器的入口附近保持相对恒定,然后朝向出口迅速增加。

[0033] 另选地,催化剂床可在基于钼和铋的混合氧化物催化剂内包含两个或更多个区,其中每个区在该区内具有恒定的铋与钼的摩尔比。在最靠近入口的区中铋与钼的摩尔比可以低于在最靠近反应器的出口的区中铋与钼的摩尔比。

[0034] 催化剂床在基于钼和铋的混合氧化物催化剂内可包括三个或更多个区。当催化剂床在基于钼和铋的混合氧化物催化剂内包括三个或更多个区时,在最靠近反应器入口的区与最靠近反应器出口的区之间的一个或多个区中的催化剂可具有的铋与钼的摩尔比大于位于最靠近入口的区中的催化剂中的铋与钼的摩尔比,并且小于位于最靠近反应器出口的

区中的催化剂中的铋与钼的摩尔比。

[0035] 优选地,催化剂床在基于钼和铋的混合氧化物催化剂内包括两个或更多个区。

[0036] 优选地,在基于钼和铋的混合氧化物催化剂中铋与钼的摩尔比范围为0.2:12至1.6:12。

[0037] 优选地,位置最靠近反应器入口的催化剂中的铋与钼的摩尔比范围为0.2:12至1.0:12,并且位置最靠近反应器出口的催化剂中的铋与钼的摩尔比范围为0.6:12至1.6:12。更优选地,位置最靠近反应器入口的催化剂中的铋与钼的摩尔比范围为0.3:12至0.8:12,并且位置最靠近反应器出口的催化剂中的铋与钼的摩尔比范围为0.8:12至1.4:12。

[0038] 本发明的另一个方面涉及一种用于由选自烯烃(例如,丙烯或异丁烯)或叔丁醇的反应物制备(甲基)丙烯醛的方法,该方法包括使反应物在反应器中氧化,该反应器包括用于将反应物引入反应器的入口、用于反应产物离开反应器的出口和设置在反应器入口与出口之间的催化剂床。催化剂床包含基于钼和铋的混合氧化物催化剂,如上所述,其中位置最靠近反应器入口的催化剂具有的铋与钼的摩尔比低于位置最靠近反应器出口的催化剂具有的铋与钼的摩尔比。该方法在氧气的存在下在气相中进行。

[0039] 在第二步中,反应产物中的(甲基)丙烯醛可以在气相中在氧气的存在下在第二混合金属氧化物催化剂上被选择性氧化,其中第二混合金属氧化物催化剂具有与基于钼和铋的混合氧化物催化剂不同的组成。

[0040] 第二混合金属氧化物催化剂可为例如包含钼(Mo)和钒(V)和/或磷(P)的氧化物的固体催化剂。第二混合金属氧化物催化剂还可含有至少一种选自钨(W)、铜(Cu)、铁(Fe)、锑(Sb)的附加元素。当第二混合金属氧化物催化剂含有至少一种附加元素时,钼和钒或磷是存在的主要元素。优选地,第二混合金属氧化物催化剂包含基于第二混合金属氧化物催化剂中非氧元素的总重量的至少40重量%的钼和钒和/或磷,诸如例如至少50重量%、至少60重量%,或至少70重量%的钼和钒和/或磷。

[0041] 第二混合金属氧化物催化剂可为任何可商购获得的用于将(甲基)丙烯醛氧化成(甲基)丙烯酸的混合金属氧化物催化剂。

[0042] 在形成(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的选择性氧化反应中,氧可以纯化氧、空气中的氧或混合金属氧化物催化剂的晶格氧的形式存在。优选地,氧来自空气或混合金属氧化物催化剂的晶格氧。

[0043] 可以通过本领域已知的一种或多种技术实现(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的纯化,诸如例如使用水或有机溶剂的吸收、萃取、分馏或熔融结晶。

[0044] 预想实施例

[0045] 以下预想实施例说明本发明,但不旨在限制本发明的范围。

[0046] 在管式反应器中,催化剂床将放置在反应器的入口与反应器的出口之间。催化剂床将由包含两个区的基于钼和铋的混合氧化物催化剂构成。基于钼和铋的混合氧化物催化剂的组成在两个区中是相同的,除了铋的量将改变以外。在最靠近反应器入口的第一区中,铋与钼的摩尔比为0.6:12;并且在最靠近反应器出口的第二区中,铋与钼的摩尔比为1.2:12。

[0047] 将包含8.1体积%丙烯和14.4体积%氧气的反应物气体流引入反应器的入口。

[0048] 预期的是,与用于氧化丙烯以形成丙烯醛的可商购获得的催化剂相比,马来酸酐

的量将显著降低,例如降低多达50％。