(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102245552 A
(43)申请公布日 2011.11.16

(21)申请号 200980149804.5
(22)申请日 2009.12.16
(30)优先权数据
08/58624 2008.12.16 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.06.10
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2009/052577 2009.12.16
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/076510 FR 2010.07.08
(71)申请人 安迪苏法国联合股份有限公司
地址 法国安东尼
申请人 国家科学研究中心
(72)发明人 维吉妮·贝利埃尔-巴卡
斯特凡·洛里当 让-马克·米莱
帕斯卡兰·洛里奥尔-加尔贝
(74)专利代理机构 北京万慧达知识产权代理有限公司 11111
代理人 王蕊 葛强
(51)Int.Cl.
C07C 45/52(2006.01)
C07C 47/22(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54)发明名称

从甘油制备丙烯醛的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于从甘油制备丙烯醛的方法，包括在催化剂的存在下实现甘油的脱水，所述催化剂至少由以下组成a)锆和至少一种金属M的混合氧化物，所述金属M选自铌、钽和钒，b)氧化锆和至少一种金属M氧化物，所述金属M选择铌、钽和钒，c)氧化硅、锆和至少一种金属M的混合氧化物，所述金属M选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅，d)氧化硅以及锆和至少一种金属M的混合氧化物，所述金属M选自钨、铈、锰、铌、钽、钒和钛，e)氧化钛、锆和至少一种金属M的混合氧化物，所述金属M选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅，f)氧化钛以及锆和至少一种金属M的混合氧化物，所述金属M选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅。所述方法能够用于由丙烯醛制备3-(甲硫基)丙醛MMP、2-羟基4-甲硫基丁腈HMTBN、蛋氨酸及其类似物。

CN 102245552 A

1. 一种用于从甘油制备丙烯醛的方法，其特征在于，在催化剂的存在下实现甘油的脱水，所述催化剂基于氧化锆且包括至少以下：

a) 锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自铌、钽和钒，

b) 氧化锆和至少一种金属 M 氧化物，所述金属 M 选择铌、钽和钒，

c) 氧化硅、锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅，

d) 氧化硅以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钒和钛，

e) 氧化钛、锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅，

f) 氧化钛以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述催化剂包括至少 a) 锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，和 b) 氧化锆和至少一种金属 M 氧化物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述催化剂 a) 至 f) 的氧化物中至少一种得到负载。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于，摩尔比 (Zr/ 除 Zr 之外的元素 Si、Ti 和 M 的总和) 为 0.5 至 200。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述摩尔比为 1 至 100。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其特征在于，水性溶液中的甘油按重量计的浓度为至少 1％。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述水性溶液中的甘油按重量计的浓度为 10％至 50％。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法，其特征在于，所述催化剂为再生的。

9. 一种用于从丙烯醛制备 3-(甲硫基) 丙醛 MMP、2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈 HMTBN、蛋氨酸、2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸 HMTBA、HMTBA 的酯或 2- 氧代 - 甲硫基丁酸 KMB 的方法，其特征在于，所述丙烯醛根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法获得。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法，其特征在于，在气相中进行水合反应。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，在具有固定床、流化床或循环流化床的反应器中进行所述脱水反应。

12. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法，其特征在于，在液相中进行所述脱水反应。

13. 一种催化剂在将甘油转化成丙烯醛中的用途，该催化剂包括如权利要求 1 至 5 中任一项和任选的权利要求 8 中所定义的催化剂 a)、b)、c)、d)、e) 和 f) 中的至少任一种。

从甘油制备丙烯醛的方法

[0001] 本发明涉及通过甘油(glycérol或glycérine)的脱水来制备丙烯醛的催化方法，并涉及此方法的应用。

[0002] 甘油意为纯化的或非纯化的甘油，优选地源自生物质，且主要指高度纯化或部分纯化的甘油。纯化甘油的纯度大于或等于98％，通过甘油的蒸馏获得。当非纯化的或仅部分纯化的甘油例如源自如下文所述的甘油三酯的酯交换时，其可以是在甲醇中的溶液中。甘油主要指源自植物油和/或动物脂肪的水解的天然来源的甘油，或者为源自石油的合成来源的或多或少纯化的甘油或精制甘油或粗甘油。例如，粗甘油具有80至85％的滴定度。因此，下文描述中，主要述及源自生物质的甘油的转化，但是本发明当然不限于此，并且它的益处延至所有甘油，不论它们的来源和它们的纯度。

[0003] 化石能源的日益耗竭导致工业开始展望使用源自生物质的可再生原材料来制备燃料。在此文中，生物柴油是由植物油或动物油制备的燃料。

[0004] 由于与化学能源相比的完全有利的CO_2平衡，该产品从绿色环境中受益。Diester®(或MEVO，植物油的甲基酯)为生物柴油，其由油质液体中存在的甘油三酯的甲醇酯交换制得，所述油质液体主要是棕榈、菜籽和葵花植物油。近似地且根据所预见的方法，该酯交换共同产生了100kg甘油/公吨diester®。使用的原材料的非脂部分，即块状物，主要用于动物饲料。该生物柴油与柴油混合使用。将在近期采用的欧洲指令2001/77/EC和2003/30/EC计划在柴油中加入7％(2010年)和10％(到2015年前)的diester®。生物柴油生产量的大幅度提高将产生等于数十万吨/年的显著量的甘油。

[0005] 已经列出了甘油的约1500种用途，作为例子，下述说明了其存在于多种和不同制剂中：

[0006] -药物(在栓剂和糖浆剂中)中或在保湿霜、甘油皂、牙膏中的美容品中的保湿剂，

[0007] -食品工业中的溶剂，

[0008] -化学工业中的增塑剂或润滑剂。

[0009] 这些应用将证明明显不足以吸收将与生物柴油共同产生的甘油的量，并且尽管传统甘油市场(肥皂、药物等)处于发展之中，也将无法吸收该过量甘油。因此，随着甘油极大体积值的可能提高，发现新应用是至关重要的。

[0010] 鉴于此，近些年来，一些经销商已经开始研究(参见M.Pagliaro等人，Angew.Chem..Int.Ed.(2007)46，4434-4440以及M.Pagliaro，M Rossi：The Future of Glycerol，RSC Publishing，Cambridge(2008))，特别是下述六个途径以增加其价值：

[0011] -转化成主要用作聚酯和聚氨酯合成中的基础单体的1，3-丙二醇和1，2-丙二醇，

[0012] -转化成用于润滑剂化学的单酯，

[0013] -转化成用作乳化剂、食品添加剂的聚甘油，

[0014] -转化成丙烯醛(通过脱水)和转化成丙烯酸(通过脱水和氧化)，

[0015] -作为动物饲料的添加剂直接增加价值。

[0016] 传统上，在基于钼和/铋氧化物的催化剂存在下，通过来自空气的氧在丙烯气相中的可控氧化，来使用丙烯醛和丙烯酸。由此得到的丙烯醛可以直接进入用于制备丙烯酸

的二步法，或者用作合成中间体。因此，这些单体的制备都与丙烯密切相关，所述丙烯实质上通过石油馏分的蒸汽裂化或催化裂化制备。

[0017] 作为最简单的不饱和醛之一的丙烯醛和丙烯酸，其市场巨大，原因是这些单体进入许多大量销售的产品的组成中。

[0018] 此外，由于其结构，丙烯醛为高度反应性的化合物，具有多种用途，主要作为合成中间体。最为特别地，其用作主要中间体进入 D，L- 蛋氨酸及其羟基类似物衍生物即 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸 (HMTBA) 的合成中。大量使用这些食品添加剂，这是由于它们进入对动物（家禽、猪、反刍动物、鱼等）成长不可或缺的食品增补物的组成中。在一定数量的情况下，能够通过将采用的原材料多样化来提高或者甚至确保现有工业设备的生产量是有益的。因此，能够提高丙烯醛生产率同时降低对源自石油的这种资源（即丙烯）的依赖，看起来是最为令人感兴趣的。

[0019] 本发明的目的在于强大的、活性的、选择性的和可再生的催化剂的使用，根据下述反应，采用所述催化剂可以从主要源自生物质的甘油直接制备丙烯醛：

[0020] $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH \rightarrow CH_2 = CH-CHO+2H_2O$

[0021] 采用此可行方案，因而可以具有合成丙烯醛的竞争性方法，其不依赖于来自另一种可再生原材料的丙烯石油资源。

[0022] 这种可行性特别有利于从生物质直接合成蛋氨酸或其类似物，例如其羟基类似物 (HMTBA)。

[0023] 因此，本发明还涉及该反应在从丙烯醛合成 3-（甲硫基）丙醛 (MMP)、2- 羟基 -4- 甲硫基丁腈 (HMTBN)、蛋氨酸及其类似物（例如 2- 羟基 -4- 甲硫基丁酸 (HMTBA)）、HMTBA 的酯（例如异丙酯）、2- 氧代 -4- 甲硫基丁酸的用途。

[0024] 蛋氨酸、HMTBA 和后者的酯以及类似物用于动物营养，且在它们的工业合成过程中，通常通过丙烯和 / 或丙烷的氧化获得丙烯醛。在水存在下，通过空气将丙烯氧化成丙烯醛是不完全的，并且该得到的基于丙烯醛的粗产物，还含有未反应的丙烯和丙烷、水和氧化反应的副产物，主要是酸、醛和醇。

[0025] 甘油长时间以来已知为丙烯醛的来源（热转变），它是以酯（甘油三酯）形式广泛见于自然界的产物，特别是在所有动物或植物油和脂肪中，这使其成为充足量的可使用的起始试剂，且在这方面，其可以用于工业中。实际上，已知当甘油达到高于 280℃的温度时，其分解并产生丙烯醛。这种弱选择性的反应伴随着多种副产物的形成，该副产物除了完全氧化产物、CO、CO_2，包括乙醛、羟基丙酮。因此，为了避免该资源的不必要浪费且无需伴随复杂的丙烯酸纯化过程的耗费能源的后续分离，控制将甘油转变成丙烯醛的反应是可不或缺的。此外，这些杂质（主要是芳香族衍生物）通常是催化剂表面处焦质形成的来源，其将随着时间推移而对催化剂产生毒性；往往需要再生催化剂，从而再次得到满意的催化活性。

[0026] 一些学术和工业研究者已经对此反应进行了研究。主要考虑了使用超临界水作为反应介质。由于特别重的基础结构需要高压蒸汽灭菌锅在非常高的压力下运行，在工业规模上使用超临界溶剂对于连续工艺来说仍然是困难的。另一方面，如果确定了进行性的、选择性的和强大的催化体系，可能要考虑建立连续或批次工艺。

[0027] 考虑到对此化学可选方案的兴趣越来越大，文献提到了涉及使用催化体系的大量研究，所述催化体系基于载体型的磷 - 或硅 - 钨杂多酸、混合氧化物和沸石，其可以用于在

液相或气相中的连续或批次工艺。

[0028] 因此，文献 WO-A-2006087083 和 WO-A-2006087084 描述了用于在气相中在分子氧和强酸催化剂存在下，将甘油催化脱水成丙烯醛的方法，该强酸催化剂选自沸石，Nafion®，选自铝、锆、钛、铌、钽、硅的金属的氧化物，用硫酸盐、硼酸盐、钨酸盐、硅酸盐和磷酸盐基团形式的酸官能浸渍。

[0029] 文献 WO-A-2007132926 公开了在催化剂存在下将甘油转化成丙烯醛的方法，该催化剂选自酸结晶金属硅酸盐，例如 MFI 或 BEA 结构型的沸石，其包含硅和优选自 Al、Fe 和 Ga 的元素。

[0030] 与已知方法相比，根据所描述的发明，提供了在催化剂存在下，通过甘油的催化脱水从甘油制备丙烯醛的方法，所述催化剂在使得初始甘油全部转化的同时，还可以易于再生且具有长寿命。本发明的作者发现此催化剂基于氧化锆且包括至少下述：

[0031] a) 锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自铌、钽和钒，

[0032] b) 锆氧化物和至少一种金属 M 的氧化物，所述金属 M 选自铌、钽和钒，

[0033] c) 氧化硅以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钛、钒和硅，

[0034] d) 氧化硅以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钒和钛，

[0035] e) 氧化钛以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅，

[0036] f) 氧化钛以及锆和至少一种金属 M 的混合氧化物，所述金属 M 选自钨、铈、锰、铌、钽、钛、钒和硅。

[0037] 因此，本发明涉及在上述催化剂存在下从甘油获得丙烯醛的方法，并且涉及该催化剂将甘油转化成丙烯醛的用途。本发明的催化剂使得甘油可控转化成丙烯醛，即不将转化继续进行到丙烯酸。为此目的，本发明的优选催化剂不包括或不以相对于补足该催化剂的各种其它氧化物的多数重量比地包括氧化钼和 / 或氧化铜。

[0038] 这就是本发明还涉及催化剂 a)、b)、c)、d)、e) 和 f) 的至少任一种如上文限定的将甘油转化为丙烯醛的用途的原因。

[0039] 该催化剂能够以多种方式（共沉淀、水热合成等）制备。在法国专利 FR 2907444 和 FR 2907445 中，Kantcheva 等人，Catalysis Communications(2008),9(5),p874-879 描述了有效的操作。

[0040] 单独或作为组合考虑，上文限定的催化剂可进一步满足下述优选特征：

[0041] - 催化剂 a)-f) 仅由之前定义的氧化物和混合氧化物组成，

[0042] - 所述催化剂 a)-f) 的氧化物（混合的或不混合的）的至少一种得到负载，

[0043] -Zr 和所述催化剂 a)-f) 的除了 Zr 之外的某些其它构成元素（即选自 Si、Ti 和 M) 的摩尔比为 0.5 至 200，更有利地为 1 至 100。

[0044] 如上文所述，本发明的催化剂具有能够易于再生的益处，且这不影响脱水的产率或丙烯醛选择性。

[0045] 根据本发明的反应可以在气相或液相中应用，优选在气相中。当反应在气相中进行时，可以使用不同的工艺技术，即，固定床工艺、流化床工艺或具有循环流化床的工艺。在

前两个工艺中（在固定床或流化床中），催化剂的再生可以与催化反应分开。例如，催化反应可以与常规再生方法分开地实现，该常规再生方法例如在空气中或者与含分子氧的气体混合物燃烧。根据本发明的方法，再生可以原位实现，这是由于实现再生时的温度和压力接近该工艺的反应条件。

[0046] 就液相工艺来说，可以在用于在固体催化剂上的在液相中反应的常规反应器中实现该反应，但是考虑到甘油（290℃）和丙烯醛（53℃）的沸点之间的显著差异，也可以在催化蒸馏型的反应器中实现该反应。还可以在容许产生的丙烯醛连续蒸馏的相对低的温度下，合理地预见在液相中的工艺，从而限制丙烯醛降解的连续反应。气相中反应的实验条件优选为 250℃至 400℃的温度、1 至 10bar 的压力。在液相中，反应在 150 至 350℃和在范围可以为 3 至 70bar 的压力下运行。

[0047] 本发明方法的另一个优势在于起始甘油的形式，其可以为纯的或部分纯化的形式的或在溶液（主要为水性溶液）中。有利地，使用甘油的水性溶液。在水性溶液中，反应器中甘油的浓度优选为至少 1％，最好其为以重量计的 10 至 50％，且优选为以重量计的 15 至 30％。为了避免影响丙烯醛产率的寄生反应（如形成甘油酯或在产生的丙烯醛和未转化甘油之间的缩醛反应），甘油浓度不应该过高。此外，由于由甘油蒸发造成的瑕疵(rédhibitoire)能量成本，甘油溶液不应该过度稀释。在各种情况下，通过部分或全部回收由相关反应产生的水，调节溶液的甘油浓度是容易的。在合成限度处的能量优化倾向于回收在反应输出处的热量，从而将供应给反应器的甘油流汽化。

[0048] 本发明的另一个目的是，根据通过上述方法获得的丙烯醛，从丙烯醛制备下述物质的方法：3-（甲硫基）丙醛 (MMP)、2-羟基 -4- 甲硫基丁腈 (HMTBN)、蛋氨酸、2-羟基 -4- 甲硫基丁酸 (HMTBA)、后者的酯（主要是异丙酯）和 2- 氧代 -4- 甲硫基丁酸 (KMB)。相比通过丙烯的可控氧化制备丙烯醛的常规方法，根据前述方法制备的丙烯醛可能含有某些杂质，这些杂质从其量和其性质的角度不同于传统方法的杂质。根据预见的用途（丙烯酸的合成或蛋氨酸的合成或其羟基类似物的合成），可以根据本领域技术人员已知的技术考虑丙烯醛的纯化。

[0049] 因此，当根据本发明直接得到丙烯酸或纯化后得到丙烯酸时，将其与甲基硫醇 (MSH) 反应制备 3-（甲硫基）丙醛 (MMP)。在下一步中，使 MMP 与氢氰酸接触，从而制备 2- 羟基 -4-（甲硫基）丁腈 (HMTBN)。合成 HMTBN 后，不同反应步骤产生蛋氨酸、其羟基类似物 (HMTBA)、后者的酯或其氧代类似物 (KMB)。所有这些来自丙烯醛合成的步骤都是本领域技术人员所熟知的。

[0050] 现在更为详细地描述并结合下文的实施例和附图说明本发明，而不限制本发明的范围。

[0051] 图 1 显示随着时间选择性地转化为甘油的和相应的丙烯醛的过程，其分别在实施例 1、7、8 和 9 中描述的催化剂 A、B、C 和 D 中的每一种上进行；催化剂 A 和 B 是本发明的催化剂，催化剂 C 和 D 是现有技术的催化剂。每个点指示的时间是对应于捕获一小时的取样终点的时间。后文描述了丙烯醛转化和选择性采用的反应条件和计算方法。

[0052] 通过下述图示说明来理解该图：

[0053] - 在催化剂 A（□）、B（△）、C（◇）或 D（○）上的甘油转化

[0054] - 在 A（■）、B（▲）、C（◆）或 D（●）上的丙烯醛选择性

[0055] 图 2 说明了在空气流下再生之前和之后的根据本发明的催化剂 A 上获得的对甘油的转化和丙烯醛选择性。

[0056] 通过下述图示说明来理解该图。

[0057] - 用新鲜催化剂（△）和用再生催化剂（▲）甘油转化

[0058] - 用新鲜催化剂（□）和用再生催化剂（■）的丙烯醛选择性

[0059] 图 3 说明了此转化反应随着时间的转化而成的甘油和丙烯醛选择性的比较，其分别采用实施例 2、8 和 9 中描述的催化剂 A'、C 和 D 中的每一种；催化剂 A' 是本发明的催化剂，催化剂 C 和 D 是现有技术的催化剂。

[0060] 通过下述图示说明来理解该图：

[0061] - 用催化剂 A'（◆）、D（●）或 C（△）的转化甘油

[0062] - 用催化剂 A'（■）、D(x) 或 C（▲）的丙烯醛选择性

[0063] 图 4 说明了用在空气流下再生之前和之后的根据本发明的催化剂 A' 上获得的转化甘油和丙烯醛选择性。

[0064] 通过下述图示说明来理解该图：

[0065] - 用新鲜催化剂（△）和再生催化剂（▲）转化甘油

[0066] - 用新鲜催化剂（□）和再生催化剂（■）的丙烯醛选择性。

[0067] 下文描述了用于计算转化和丙烯酸选择性的反应条件和方法。

[0068] 用于甘油脱水的反应在具有直径 18mm 的固定床的直式反应器中，在大气压下，在所指示的催化剂上进行。该反应器置于使得催化剂保持 300℃的反应温度的炉中。装填进反应器的催化剂的体积为 4.5mL，这使床高度为约 1.8cm。用具有以重量计 20％甘油的流速为 3.77g/h 水性溶液给反应器进料。通过 C.E.M（可控蒸发混合器）Bronkhorst®蒸发器，在流速为 75mL/min 的氮存在下，使该水性溶液蒸发。甘油 / 水 / 氮的摩尔相对份数为 2.3/46.3/51.4。计算的接触时间为 1.9s 的量级，即 1930h^{-1} 的 GHSV。该接触时间如下限定：

[0069] 接触时间＝催化剂体积 ×P_{atm}/（总摩尔流速 × 温度 ×R）

[0070] 其中 P_{atm} ＝ 101,325Pa，温度＝ 25℃，总摩尔流速＝甘油的摩尔流速 + 水的摩尔流速 + 惰性气体的摩尔流速。

[0071] 反应后，采用两个凝聚系统凝聚产物。用顺序安装的三阱系统得到实施例 10、11、12、16、17 和 18。第一阱含有已知量的水，并通过压碎的冰冷却。另外两个阱含有乙醇并通过低温保持器冷却到 -25℃。实施例 13、14 和 15 用单阱获得，所述单阱含有已知量的水并通过压碎的冰冷却。捕获时间为 1 小时，在捕获改变期间不打断进料速率。

[0072] 通过色谱法分析形成的产物，对每个样品进行两次分析：

[0073] - 在毛细管柱 (Nukol，30m×0.53mm) 用装有 FID 检测器的 Shimadzu2014 色谱仪通过气象色谱分析反应的主要产物。在此分析期间，定量的产物为：丙烯醛、乙醛、丙酮、丙醛、羟基丙酮、乙酸、烯丙醇和苯酚；

[0074] - 用装有 FID 检测器的 Hewlett Packard 色谱仪和毛细管柱 (Carbowax 或 ZBwax，30m×0.32mm) 通过气象色谱定量剩余的甘油。

[0075] 如下定义甘油转化、丙烯醛选择性和不同产物的产率：

[0076] 甘油转化（％）＝ 100×（1- 剩余甘油的摩尔数 / 引入甘油的摩尔数）

[0077] 丙烯醛选择性（%）＝ 100×（产生的丙烯醛的摩尔数 / 未反应甘油的摩尔数）

[0078] X 的产率（%）＝ K×100× 产生的 X 的摩尔数 / 引入的甘油的摩尔数

[0079] 其中，如果 X 为丙烯醛、丙酮、羟基丙酮、丙醇或烯丙醇，K ＝ 1；如果 X ＝乙醛或乙酸，K ＝ 2/3，并且如果 X ＝苯酚，K ＝ 2。

[0080] 实施例 1：催化剂 A 的制备和表征

[0081] 根据本发明的锆和铌氧化物型的催化剂，由氧化锆水合物和草酸 - 铌酸铵 $(NH_4)(C_2O_4)_2NbO.xH_2O$(Aldrich，99.99％）制备。该氧化锆水合物通过硝酸氧锆 $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$(Aldrich，99％）的溶液和 pH ＝ 8.8 的 28％氨水溶液共沉淀制备。

[0082] 将草酸 - 铌酸铵溶解于用 pH 约 0.5 的浓 HNO_3 酸化的置换水（1’eau permutée）中，并加热到 45℃。回到室温后，以 ZrO_2/Nb_2O_5（摩尔比为 3 ： 1）加入氢氧化锆水合物，事先通过热重分析法（TGA）测定该氧化锆水合物的水合程度。搅拌 24h 后，过滤混合物，在 600℃下在空气流中煅烧固体。此催化剂的比表面积为 $40m^2/g$。采用 BET(Brunauer Emmet 和 Teller）方法，在 -196℃、在 Micromeritics ASAP 2020 设备上测量该固体的比表面积。之前，在 300℃在 5×10^{-5}mbar 的真空中，解吸该固体 3 小时。通过 ICP-OES（电感耦合等离子体发射光谱法）测定制备的不同固体的铌和锆含量。由这些分析计算的催化剂 A 的 Zr/Nb 摩尔比为 9.3。

[0083] 实施例 2：催化剂 A’的制备和表征

[0084] 根据由 Kantcheva. 等，Catalysis Communications(2009)，9(5)，p874-879 描述的操作，通过浸渍氧化锆水合物来制备根据本发明的锆和铌氧化物型催化剂。

[0085] 该氧化锆水合物通过硝酸氧锆 $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$(Aldrich，99％）的溶液和 28％氨水溶液的共沉淀进行制备。在搅拌条件下，将 Nb(V) 的前体 $(NH_4)(C_2O_4)_2NbO.xH_2O$(Aldrich，99.99％）加入到用浓 HNO_3 酸化到 pH ≈ 0.5 的 35％过氧化氢溶液（Sigma Aldrich）中，并加热到 50℃。H_2O_2/ 草酸盐摩尔比为 13/1。在冷却到室温之前将溶液在 50℃加热 1 小时。然后，在确保 ZrO_2 ： Nb_2O_5 比为 6 ： 1 的同时，再次加入氧化锆水合物，通过热重分析法（TGA）测定该氧化锆水合物的水合程度。在室温条件下搅拌混合物 24 小时，然后真空中在 T ＜ 70℃条件下蒸发液相。在 600℃在空气流中煅烧得到的固体。

[0086] 该催化剂的比表面积为 $51m^2/g$。通过 BET(Brunauer Emmet 和 Teller)，在 -196℃下、在 Micromeritics ASAP 2020 设备上测量该固体的比表面积。之前，在 300℃在 5×10^{-5}mbar 的真空中，解吸该固体 3 小时。通过 ICP-OES 测定得到的固体的铌和锆含量。该固体的 Zr/Nb 摩尔比为 3.3。

[0087] 实施例 3：催化剂 E 的制备和表征

[0088] 根据由 Kantcheva. 等 (Catalysis Communications(2009)，9(5)，p874-879) 描述的操作，通过用含有混合的铵和铌草酸盐的溶液浸渍氧化锆水合物来制备根据本发明的锆和铌氧化物型催化剂。

[0089] 在搅拌下，将 Nb(V) 的前体，即 $(NH_4)(C_2O_4)_2NbO.xH_2O$(Aldrich，99.99％）加入到用浓 HNO_3 酸化到 pH ～ 0.5 的 35％过氧化氢溶液（Sigma Aldrich）中，并加热到 50℃。H_2O_2/ 草酸盐摩尔比为 13/1。在冷却到室温之前将溶液在 50℃加热 1h。然后，在确保 ZrO_2 ： Nb_2O_5 比为 6 ： 1 的同时，加入氧化锆水合物，该氧化锆水合物事先通过硝酸氧锆 $(ZrO(NO_3)_s.xH_2O$(Aldrich，99％)) 和 28％氨水溶液的共沉淀制备。在室温搅拌混合物 24 小时，然后

真空中在 T ＜ 70℃条件下蒸发液相。在 600℃在空气流中煅烧得到的固体。

[0090] 以和催化剂 A 类似的方式测定此催化剂的比表面积为 39m^2/g。通过 ICP-OES 测定得到的固体的铌和锆含量。该固体的 Zr/Nb 摩尔比为 3.7。

[0091] 实施例 4 :催化剂 F 的制备和表征

[0092] 制备锆、铌和钒氧化物型的根据本发明的催化剂。根据下述方法从 NH_4VO_3(Sigma, ACS 试剂 99.7％) 制备钒前体 :

[0093] 将偏钒酸铵溶解于含草酸 (Aldrich,99％) 的 9％过氧化氢溶液中。该草酸 / 引入的 NH_4VO_3 的摩尔比为 1.3。室温搅拌 1 小时后,真空中蒸发该溶液 ;得到蓝色固体。通过热重分析法测定该化合物的氧化钒含量。

[0094] 将所述钒前体 (即混合的铌和铵草酸盐 $(NH_4)C_2O_4)_2NbO.xH_2O$(Aldrich,99.99％)) 和如实施例 1 所述制备的氧化锆水合物引入到用浓 HNO_3(pH ＜ 0.5) 酸化的水性溶液中,其中 Zr/Nb/V 的摩尔比为 72/22/3.2。搅拌 24 小时后,过滤反应介质,在 600℃在空气流中煅烧固体。以和催化剂 A 类似的方式测定此催化剂的比表面积为 48m^2/g。通过 ICP-OES 测定得到的固体的铌、钒和锆含量。该催化剂的 Zr/Nb/V 摩尔组成为 90.4/8.4/1.2。

[0095] 实施例 5 :催化剂 G 的制备和表征

[0096] 制备用二氧化硅掺杂的钨酸盐氧化锆型的根据本发明的催化剂。该固体的制备包括 3 个步骤。第一步为通过硝酸氧锆 $(ZrO(NO_3)_s.xH_2O$(Aldrich,99％) 的溶液和 pH ＝ 8.8 的 29％氨水溶液的共沉淀合成氢氧化锆水合物。第二步包括根据 Nahas 等 (Joumal of Catalysis 247(2007), p51-60) 的操作,用硅片稳定该氢氧化锆水合物。将该氢氧化锆水合物置于含氨性溶液的玻璃烧瓶中,该氨性溶液的 pH 调节到 11。回流混合物 72 小时,然后过滤,并用置换水洗涤。最后一步为溶解于过氧化氢中的钨酸 H_2WO_4(Aldrich 99％) 和氢氧化锆之间的交换。将钨酸溶解于 60℃的 35％过氧化氢溶液中。该溶液的钨酸浓度为 0.04M。然后将钨酸溶液冷却到室温,缓慢加入用二氧化硅掺杂的氢氧化锆。过滤得到的固体,并在 650℃在空气中煅烧。其比表面积为 40m^2/g。通过 ICP-OES 测定该固体的铌、硅和锆含量。该催化剂的 W/Si/Zr 摩尔组成为 4.7/1.4/93.9。

[0097] 实施例 6 :催化剂 H 的合成

[0098] 根据实施例 1 所述的合成方法制备催化剂 H。在催化剂 H 的情况下,该硝酸溶液的 pH 略微更加偏酸性 (pH ＜ 0.1)。得到的固体的比表面积为 57m^2/g,且 Zr/Nb 摩尔比为 11.8。

[0099] 实施例 7 :催化剂 B 的制备和表征

[0100] 根据专利 FR2907445A 中所述的方法,由 Rhodia 制备根据本发明的 ZrTiSiW 催化剂。以和催化剂 A 类似的方式测定此催化剂的比表面积,为 105m^2/g。此催化剂的氧化物重量组成为 54％的 ZrO_2、35％的 TiO_2、7.5％的 SiO_2 和 3.5％的 WO_3。

[0101] 实施例 8 :催化剂 C(来自现有技术的对比催化剂) 的制备和表征

[0102] 催化剂 C 为由 Daiichi Kigenso(供应者目录 :Z-1104) 合成的钨酸盐氧化锆 (89.5％ ZrO_2-10.5％ WO_3)。以和催化剂 A 类似的方式测定此催化剂的比表面积为 77m^2/g。

[0103] 实施例 9 :催化剂 D(来自现有技术的对比催化剂) 的制备和表征

[0104] 催化剂 D 为 Zeochem(ZEO 目录号 PZ-2/50H) 提供的 H-ZSM-5 沸石。以和催化剂 A 类似的方式测定此催化剂的比表面积为 406m^2/g。

[0105] 实施例 10：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂 A、B、C 和 D 的评估

[0106] 表 1 提供了用催化剂 A、B、C 和 D 反应 6 小时得到的性能。

[0107] 表 1：

[0108]

	A (本发明)	B (本发明)	C (对比)	B (对比)
甘油转化	100	100	94	57
丙烯醛选择性	66	69	64	65
丙烯醛产率	66	69	60	37
乙醛产率	6.3	6.5	3.9	0.6
丙醛产率	3.1	5.4	2.8	1.6
丙酮产率	1.7	2.7	1.6	0.0
烯丙醇	0.1	0.5	0.5	0.2
羟基丙酮产率	5.8	3.1	6.1	3.0
苯酚产率	2.6	0.8	0.3	-

[0109] 该表显示了，使用相同的催化剂体积，只有催化剂 A 和 B（根据本发明）使得甘油全部转化。此外，使用本发明的催化剂，可以获得更佳的丙烯醛选择性，在 6 小时处已可见，并且在 50 小时处得到证实，催化剂 A 的丙烯醛产率为 70%，催化剂 B 的丙烯醛产率为 80%。

[0110] 因此，催化剂 A 和 B 比现有技术的催化剂更有活性，并且选择性更高。

[0111] 实施例 11：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂 A、B、C 和 D 性能的时间依赖性的变化

[0112] 图 1 显示了在和实施例 4 相同条件下，催化剂 A、B、C 和 D 随着时间的性能变化。

[0113] 经过数天，催化剂 A 和 B（本发明）保持恒定的丙烯醛选择性和高的甘油转化，这不同于现有技术的催化剂 C 和 D，后者在小于 24 小时内严重失活。

[0114] 因此，随着时间，本发明的催化剂 A 和 B 比现有技术中号称的最佳催化剂更有活性，丙烯醛选择性更高，并且更稳定。

[0115] 实施例 12：催化剂 A 的再生

[0116] 在 300℃下，在反应混合物中 143 小时后，根据本发明的催化剂 A 在 450℃的空气流中再生 2 小时（空气流速：51mL/min）。再生后，在和再生之前的相同运行条件下，测试该催化剂。

[0117] 得到的结果示于图 2。在 450℃的空气中的再生使得催化剂 A 重新获得其活性及其最初产率。因此，根据本发明的催化剂 A 可经过短时间再生，且没有活性和选择性的任何损失。催化剂 A 不仅有活性和选择性，并且其还能够完全地和容易地可再生。

[0118] 实施例 13：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂 A'、D 和 C 的催化特性比较

[0119] 表 2 提供了用催化剂 A'、D 和 C 在反应 5 小时在 300℃得到的性能。

[0120] 表 2：

[0121]

	A' (本发明)	D (对比)	C (对比)
甘油转化	100	88	99
丙烯醛产率	46.8	38.8	45.6
丙烯醛选择性	47	44	46
乙醛产率	7.9	1.3	4.6
丙醛产率	14.3	3.5	8.9
丙酮产率	1.4	0	2.1
烯丙醇产率	0.9	0.5	0.5
羟基丙酮产率	3.4	4.8	5.8
乙酸产率	-	0.9	0.6
苯酚产率	3.4	0.2	1.3

[0122] 该表显示了，使用相同的催化剂体积，只有催化剂A'（根据本发明）使得甘油全部转化。此外，使用催化剂A'，可以获得更佳的丙烯醛选择性。因此，催化剂A'比现有技术的催化剂更有活性，并且选择性更高。

[0123] 实施例14：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂A'、D和C性能的时间依赖性的变化

[0124] 图3显示了催化剂A'、D和C随着时间的性能变化。

[0125] 经过在反应流中一周，催化剂A'（本发明）保持准恒定的丙烯醛选择性和高甘油转化，这不同于现有技术的催化剂D和C，后者在短于24小时内严重失活。

[0126] 因此，随着时间，本发明的催化剂A'比现有技术号称的最佳催化剂更有活性，丙烯醛选择性更高，并且更稳定。

[0127] 实施例15：催化剂A'的再生

[0128] 在反应混合物中183小时后，根据本发明的催化剂A'在450℃的空气流中再生1小时（空气流速：51mL/min）。再生后，在和再生之前的相同运行条件下，测试该催化剂。

[0129] 得到的结果示于图4。

[0130] 在450℃的空气中的再生使得催化剂A'重新获得其活性及其最初产率。因此，根据本发明的催化剂A'可经过短时间再生，且没有活性和选择性的任何损失。催化剂A'不仅有活性和选择性，并且其还完全和容易地可再生。

[0131] 实施例16：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂E和F（根据本发明）的评估

[0132] 表3提供了获得的催化剂E和F的性能。

[0133] 表3：

[0134]

	E					F	
取样终点处的小时数	5	20	48	72	95	6	24
甘油转化	100	98	97	94	90	100	94
丙烯醛选择性	60	72	73	72	71	50	51
丙烯醛产率	60	71	71	68	63	50	48
乙醛产率	4.9	3.1	2.6	2.6	2.5	8	5.5
丙醛产率	6.8	4.8	3.9	3.9	3.8	5.8	4
丙酮产率	1.9	1.7	1	1.1	0.9	4.1	3.2
烯丙醇产率	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	3.2	4.4
羟基丙酮产率	5.1	12.2	13.5	13.1	12.4	3.1	7.7
苯酚产率	1.9	0.9	0.5	0.5	0.3	1.3	0.7

[0135] 实施例 17：甘油催化脱水成丙烯醛：催化剂 G（根据本发明）的评估

[0136] 表 4 提供了催化剂的性能。

[0137] 表 4：

[0138]

取样终点处的小时	4	23	42
甘油转化	98	96	87
丙烯醛选择性	68	80	83
丙烯醛产率	67	77	72
乙醛产率	4.2	3.5	2.4
丙醛产率	3.1	2.4	1.6
丙酮产率	1.2	1.3	0.9
烯丙醇产率	0.7	0.9	0.6
羟基丙酮产率	5.2	10.9	9.7
苯酚产率	0.8	0.2	-

[0139] 实施例 18：用催化剂 H 从非纯甘油获得丙烯醛

[0140] 用具有以重量计的 82％滴定度的粗工业甘油的溶液评估催化剂 H 的性能。该甘油的特征在于，其含有超过以重量计的 15％的甲醇。如前实施例，反应器中的催化剂体积为 4.5mL，氮流速为 74.5mL/min，反应温度为 300℃。该具有以重量计 20％的甘油的水性溶液的流速为 3.77g/h。甘油 / 水 / 氮的摩尔相对比例为 1.9/46.5/51.6。得到的结果提供于表 5。

[0141] 表 5：

[0142]

取样终点处的小时数	8	26	51	76	100	172
甘油转化	100	100	100	100	99	90
丙烯醛选择性	56	71	73	73	73	75
丙烯醛产率	56	71	73	73	72	68
乙醛产率	7.4	6.2	5.4	4.6	3.9	2.8
丙醛产率	5.2	3.6	3.1	2.8	2.4	1.9
丙酮产率	2.0	2.0	1.4	1.2	0.9	0.6
烯丙醇产率	0.9	1.3	1.4	1.5	1.5	1.5
羟基丙酮产率	1.9	11.1	14.5	15.6	17.9	17.5
苯酚产率	5.0	1.7	0.9	0.6	0.4	0.2

[0143] 显著量的甲醇的存在没有降低本发明的催化剂的性能。

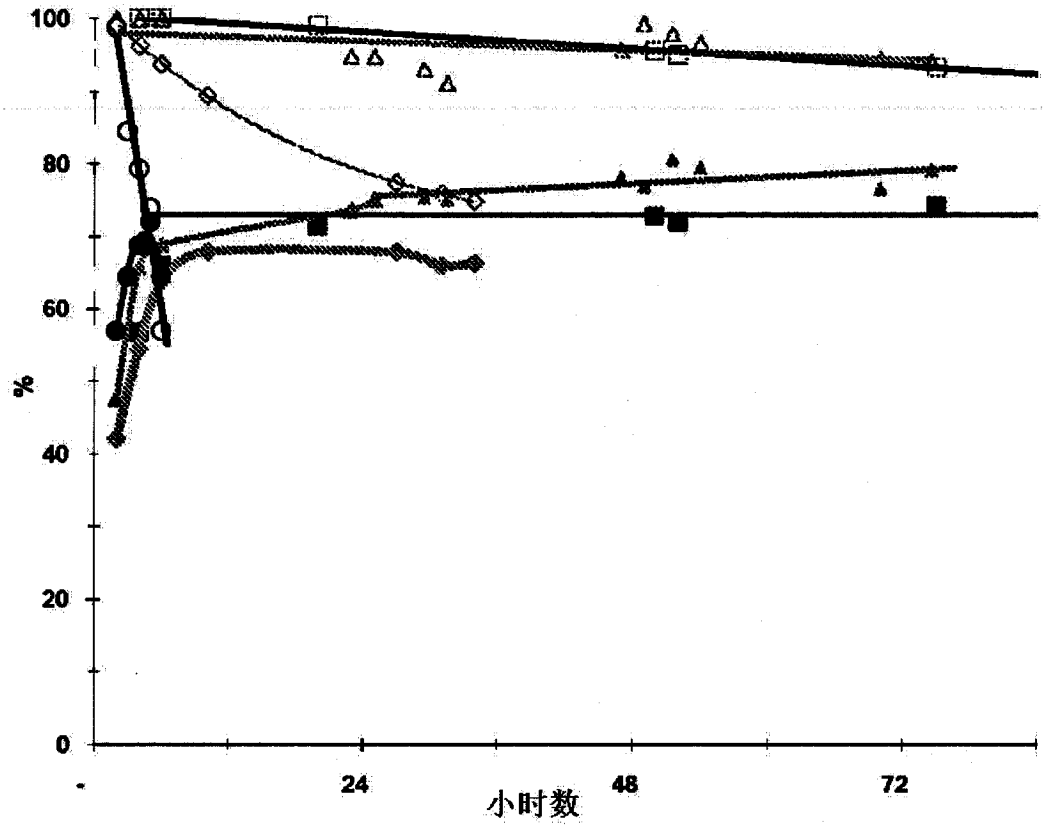


图 1

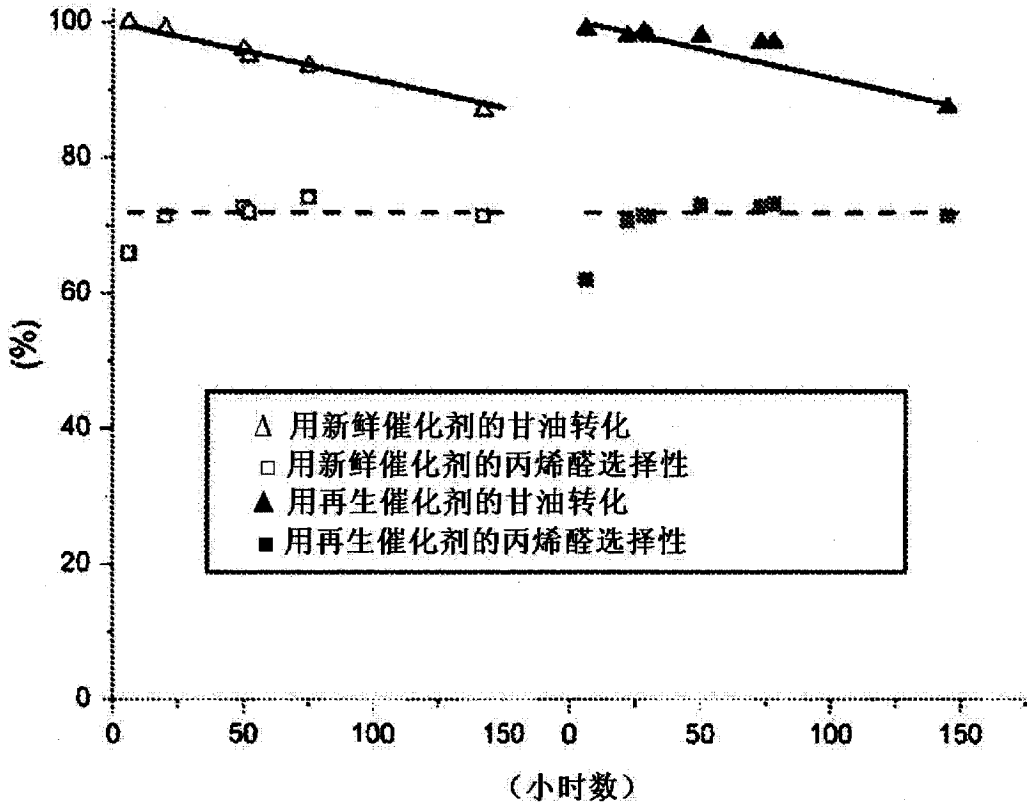

100
80
60
40
20
0
(%)
0
50
100
150
0
50
100
150
（小时数）
Δ 用新鲜催化剂的甘油转化
□ 用新鲜催化剂的丙烯醛选择性
▲ 用再生催化剂的甘油转化
■ 用再生催化剂的丙烯醛选择性

图 2

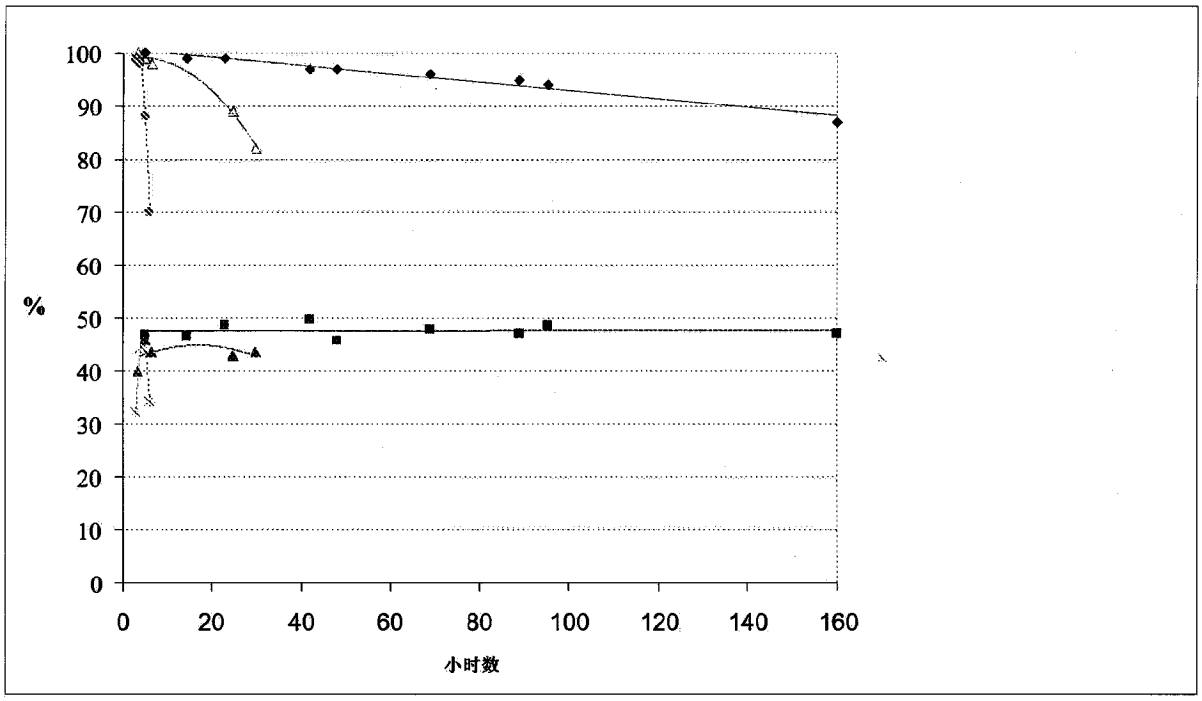


图 3

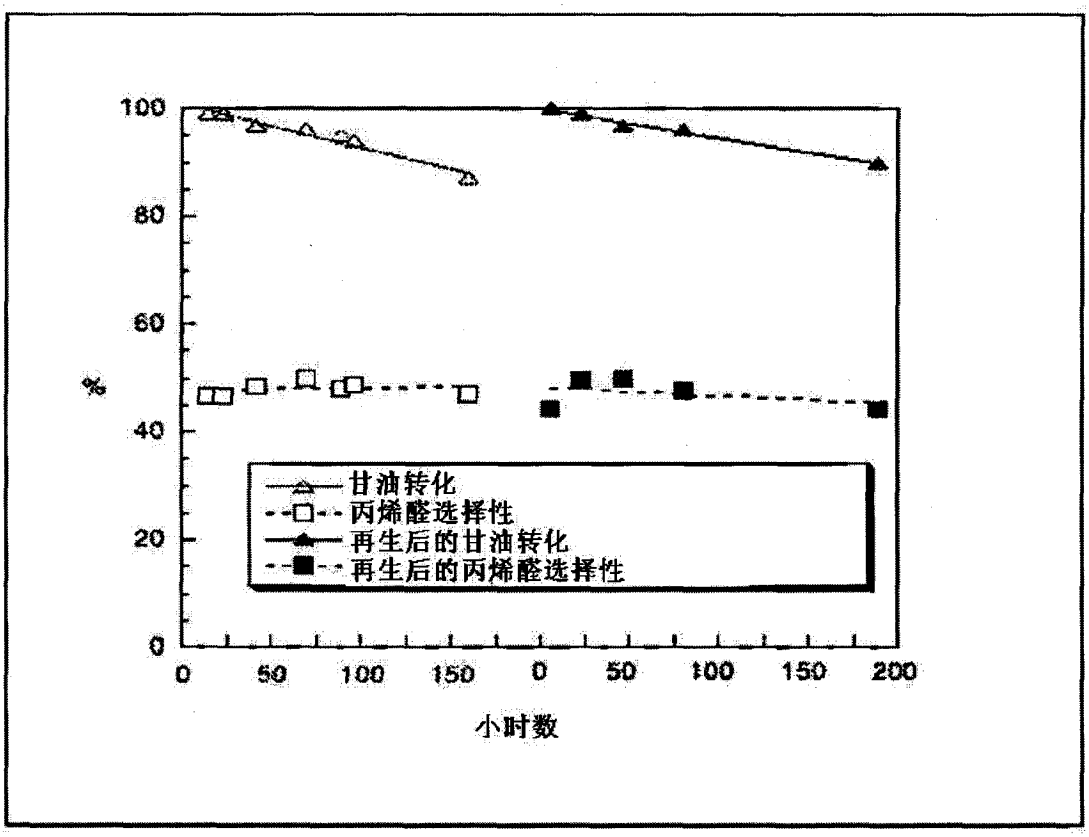

100
80
60
%
40
20
0
0
50
100
150
0
50
100
150
200
小时数
甘油转化
丙烯醛选择性
再生后的甘油转化
再生后的丙烯醛选择性

图 4