



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102000595 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010541441.4

(22) 申请日 2010.11.12

(71) 申请人 常茂生物化学工程股份有限公司

地址 213034 江苏省常州市新北区长江北路  
1228 号

申请人 常州大学

(72) 发明人 冷一欣 万智华 芮新生 黄春香

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

*B01J 27/198* (2006.01)

*B01J 37/00* (2006.01)

*C07D 307/60* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

### (54) 发明名称

钒磷氧催化剂的有机相制备方法及其在糠醛制顺酐中的应用

### (57) 摘要

本发明公布了一种钒磷氧催化剂的有机相制备方法及其在糠醛制顺酐中的应用，属于有机化工催化剂领域。以  $V_2O_5-P_2O_5$  为主体，制备过程采用醇类做溶剂和还原剂，从而增大催化剂的比表面积；并寻求一种助催化效果显著的第三组分，采用硅溶胶作为成型粘合剂，放入自制成型装置中成型，再经过高温煅烧，获得具有高活性、高选择性、高收率的催化剂。本发明催化剂在固定床反应器中的评价结果为顺酐摩尔收率 60% ~ 70%，糠醛转化率为 90% ~ 98%，选择性 66% ~ 78%。

1. 钒磷氧催化剂的有机相制备方法,其特征在于具体制备工艺如下:

(1)催化剂基质粉的制备:将1份质量的 $V_2O_5$ 加入容器中,分别加入1.0~3.0份质量的不同有机物作溶剂和还原剂,加热至 $115\pm 5^\circ\text{C}$ ,反应6~7小时,然后滴加0.5~2.5份质量的磷酸,继续反应6~7小时,然后加入0.01~0.2份质量的第三组分助催化剂,其中所述第三组分为Mo、Co、Ni、Cu、Fe等过渡金属元素的化合物中的一种或其混合物;继续反应2~3小时;将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤4~5遍,然后将滤饼在 $110^\circ\text{C}$ 干燥2~3小时后进行研磨,得到催化剂基质粉;基质粉中各组分之间的原子比为 $V:P:M=1:(0.5\sim 2.5):(0.01\sim 0.20)$ ,其中M代表第三组分的金属元素;其中所述有机物可以是醇类、醛类、酯类;

(2)催化剂的成型和活化:在上述制得的基质粉中取1份质量的基质粉,加入0.1~2.5份质量的二氧化硅粉末作催化剂载体;加入0.2~3.0份质量的硅溶胶作催化剂粘合剂;然后搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条形,在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥2~3小时,将其切割成直径2~3mm,高3~4mm的小圆柱状颗粒;然后放入马弗炉中在 $450\pm 50^\circ\text{C}$ 下煅烧 $30\pm 10$ 小时后得到所需的催化剂,比表面积 $100\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的钒磷氧催化剂的有机相制备方法,其特征在于钒磷原子比为 $V:P=1:1.65$ ;其中所述的第三组分的金属化合物是其氧化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐或碳酸盐。

3. 根据权利要求1所述的钒磷氧催化剂的有机相制备方法,其特征在于其中第三组分的金属化合物为Mo元素的化合物,其原子比为 $V:Mo=1:0.04$ 。

4. 钒磷氧催化剂在糠醛催化氧化制备顺酐的应用,按照下述步骤进行:将上面制得的催化剂置于固定床微型反应器装置中,通入糠醛和空气的混合气进行反应制取顺酐;其反应条件如下:空速为 $1500\sim 2500\text{h}^{-1}$ ,糠醛体积浓度为 $0.76\%\sim 1.44\%$ ,催化剂负荷为 $69.6\text{g}/\text{h}/\text{L}\sim 174.0\text{g}/\text{h}/\text{L}$ 。

## 钒磷氧催化剂的有机相制备方法及在糠醛制顺酐中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机化工催化剂领域,尤其涉及一种糠醛催化氧化制备顺酐的催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,顺丁烯二酸酐(简称顺酐)是重要的有机化工原料,已成为世界上仅次于醋酐和苯酐的第三大酸酐。目前广泛用于不饱和聚酯树脂、涂料、食品、农药、医药、纺织等工业,市场对顺酐的需求日益增长,近年来我国顺酐的产量也在迅速增长。

[0003] 目前,生产顺酐的工业化方法主要有苯氧化法、正丁烷氧化法、C<sub>4</sub> 烯烃法和苯酐副产法四种,其中苯氧化法和正丁烷氧化法应用较为广泛。

[0004] 苯氧化法所用原料苯为有毒物质,其挥发性大,暴露于空气中很容易扩散。人和动物吸入或皮肤接触对中枢神经系统产生麻痹作用,引起急性中毒。同时苯环上两个碳原子被消耗氧化成二氧化碳,致使苯的利用率降低,而且该法后处理需要大量的水洗,产生大量工业废水,环境污染比较严重。与苯法相比正丁烷氧化制顺酐环境污染相对较轻、毒性较小,但是该路线制顺酐的选择性和反应速率比苯氧化法低。与此同时,上述两种原料来自于石油、煤炭、天然气等不可再生资源,尤其对于石油资源来说,储量有限,使市场供需失衡,石油价格的飞涨导致顺酐的生产成本大幅上涨,工业化生产面临危机,因此寻找生产顺酐的替代原料,降低生产成本,建立新的反应路线迫在眉睫。

[0005] 糠醛是一种价廉易得的化工原料,可由燕麦壳、玉米芯、棉籽皮、稻壳、花生壳、荞麦壳、玉米秆和麦秸等可再生资源制得。糠醛来源于农副产品,是一种绿色化工原料,它的有效利用不但可以减少对石油资源的依赖,而且可以充分的利用农业废弃物,减少环境污染,增加农产品的附加值。

[0006] 苯氧化法是最早开发的制顺酐的工艺,国内外在催化剂的制备上都很成熟,它通常采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO<sub>3</sub> 为主体,加入适量 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 及 TiO<sub>2</sub> 等助催化剂,以低表面积的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 和 TiO<sub>2</sub> 等为载体。正丁烷氧化制备顺酐的催化剂主要有钒磷氧 (V-P-O) 系、钒钼氧 (V-Mo-O) 系以及钼磷氧 (Mo-P-O) 系 [ 长江大学学报(自科版), 2006, 3 (2), 33-37 ]。

[0007] 关于糠醛催化氧化制备顺酐的催化剂国内外尚未有很成熟的制备工艺。早期国外有几篇关于糠醛氧化制顺酐的报道 [U. S. Patent, 2, 421, 428 (1944), U. S. Patent, 2, 464, 825 (1949)], 作者 Eric R. 等人以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> 作为主催化剂,使用 8-16 目的瓷制载体,收率在 60% 左右。国外早期的报道还有 [M. tarvida, S. Hillers, P. Kalnins (1952)] 以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> 为主催化剂,添加 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等助剂,以浮石和铝为载体制备的催化剂;该催化剂稳定性较差。我国上世纪六七十年代有几篇关于糠醛催化氧化制顺酐的报道。重有机合成专业顺丁烯二酸酐小组 [ 大连工学院学刊, 1958 (3), 49-61 ] 以柱形铝粒为载体的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂进行了固定床糠醛氧化制顺酐,收率在 60% 左右。温州烤胶厂 [ 石油化工, 1970 (2), 63-67 ] 采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 为主体,以硅胶为载体,收率在 55% 左右。近期报道还有王少莽等 [ 化工进展, 2009, 28 (6), 741-745 ] 研究的催化剂,以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> 为主

体,使用条形氧化铝为载体,最高收率为 50% 左右。以上研究的催化剂都采用水相浸渍法制备,以水为溶剂,以草酸、盐酸、盐酸羟氨等为还原剂,得到均相稳定的溶液,然后把载体放入溶液中浸渍得到所要的催化剂。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的是采用有机相法制备 VPO 催化剂,用于糠醛催化氧化制备顺酐。主要特点是采用有机相法制备,以  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  为主催化剂。而已往报道糠醛氧化制备顺酐的催化剂都是采用水相浸渍法制备,以水为溶剂,以草酸、盐酸、盐酸羟氨等为还原剂,得到均相稳定的溶液,然后把载体放入溶液中浸渍得到所要的催化剂。本发明采用有机物作溶剂和还原剂,比如醇类、醛类、酯类等。考察发现醇类作溶剂和还原剂效果更好,尤其以苯甲醇作溶剂、异丁醇作还原剂效果最佳。采用有机相法制备的催化剂比表面积更大,可提高催化剂的收率。本发明在制备过程中加入一种第三组分助催化剂,以进一步提高催化剂的活性和选择性,第三组分助催化剂可以从 Mo、Co、Ni、Cu、Fe 等过渡金属元素化合物中选择一种或它们的混合物,这些金属化合物可以是氧化物或氯化物或硫酸盐或硝酸盐或碳酸盐等。本发明中各组分原料反应后得到沉淀产物,经洗涤、过滤、烘干、研磨得催化剂基质粉,再与催化剂载体混合均匀。催化剂载体可以从二氧化硅粉末、二氧化钛粉末、凹凸棒土中选择,以二氧化硅粉末效果最好,然后加入硅溶胶作为粘合剂挤压成型制得。

[0009] 本发明催化剂的具体制备工艺如下:

1、催化剂基质粉的制备:将 1 份质量的  $V_2O_5$  加入容器中,分别加入 1.0 ~ 3.0 份质量的不同有机物作溶剂和还原剂,加热至  $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ,反应 6 ~ 7 小时,然后滴加 0.5 ~ 2.5 份质量的磷酸,继续反应 6 ~ 7 小时,然后加入 0.01 ~ 0.2 份质量的第三组分助催化剂,其中所述第三组分为 Mo、Co、Ni、Cu、Fe 等过渡金属元素的化合物中的一种或其混合物;继续反应 2 ~ 3 小时;将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 4 ~ 5 遍,然后将滤饼在  $110^\circ\text{C}$  干燥 2 ~ 3 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉;基质粉中各组分之间的原子比为  $V:P:M=1:(0.5 \sim 2.5):(0.01 \sim 0.20)$ ,其中 M 代表第三组分的金属元素;优选的钒磷原子比为  $V:P=1:1.65$ ;其中所述的第三组分的金属化合物可以是其氧化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐或碳酸盐等,优选 Mo 元素的化合物,优选的原子比为  $V:Mo=1:0.04$ ;其中所述作溶剂和还原剂的有机物可以是醇类、醛类、酯类等。

[0010] 2、催化剂的成型和活化:在上述制得的基质粉中取 1 份质量的基质粉,加入 0.1 ~ 2.5 份质量的二氧化硅粉末作催化剂载体;加入 0.2 ~ 3.0 份质量的硅溶胶作催化剂粘合剂,使催化剂强度增加;然后搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条形,在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 ~ 3 小时,将其切割成直径 2 ~ 3mm,高 3 ~ 4mm 的小圆柱状颗粒;然后放入马弗炉中在  $450 \pm 50^\circ\text{C}$  下煅烧  $30 \pm 10$  小时后得到所需的催化剂,比表面积  $100 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0011] 本发明所述的 VPO 催化剂,在糠醛催化氧化制备顺酐的应用:将上面制得的催化剂置于固定床微型反应器装置中,通入糠醛和空气的混合气进行反应制取顺酐;其反应条件如下:空速为  $1500 \sim 2500\text{h}^{-1}$ ,糠醛浓度为 0.76% ~ 1.44% (体积),催化剂负荷为  $69.6\text{g}/\text{h/L} \sim 174.0\text{g}/\text{h/L}$ 。

[0012] 本发明的优点是采用一种不同于已往糠醛催化氧化催化剂的制备方法,通过有机相法制备,以有机物作溶剂和还原剂,此法制备的催化剂比表面积大,从而提高了催化剂的

收率。同时此催化剂以  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  为主催化剂,已往糠醛催化氧化制备顺酐的催化剂多以  $V_2O_5$ - $MoO_3$  为主体,催化剂收率较低。此催化剂评价试验结果,顺酐摩尔收率 65%~85%,糠醛转化率为 90%~98%,选择性 70%~89%。此催化剂比已往糠醛催化氧化制备顺酐的催化剂的收率高出很多,同时糠醛催化氧化制备顺酐是一种绿色、环保、可持续发展的生产路线。因此以此催化剂用于糠醛催化氧化制备顺酐非常有应用前景。

### 具体实施方式

[0013] 为了更好地说明本发明糠醛氧化制顺酐催化剂的制备方法及其效果,下面给出一些实施例。本发明使用的固定床微型反应器装置为为不锈钢反应器  $\varnothing 25 \times 3\text{mm}$ ,长 500mm。催化剂装填重量为 15~40g,在反应器中的装填高度为 8~25cm。

[0014] 本发明中使用的硅溶胶购自山东淄博优金特硅制品有限公司,其中二氧化硅质量含量为 30%。

#### [0015] 实施例 1

称取 20g  $V_2O_5$  加入 500mL 的三口烧瓶,再加入 41.8g 苯甲醇和 32.0g 异丁醇,其中苯甲醇作溶剂,异丁醇作还原剂,搅拌加热到回流温度(115℃左右),继续加热 6 小时;然后滴加 35.4g 磷酸(质量为含量 85%,下同),继续反应 6 小时。向溶液中加入 1.6g 硝酸镍,继续反应 2 小时,停止加热。将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 5 遍,然后将滤饼在 110℃干燥 2 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉。取 23g 催化剂基质粉与二氧化硅粉末按照 1:1 的重量比混合均匀,然后加入 40.9g 硅溶胶,搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条状,然后在 120℃下干燥 2 小时,将其切割成直径 2.5mm,高 4mm 的小圆柱状颗粒。然后在 450℃下煅烧 20 小时,得到所需催化剂。

[0016] 取 35g 催化剂,置于内径为 25mm、高度为 500mm 的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为 370~380℃,原料气糠醛浓度为 0.95%(体积),空速为  $2000\text{h}^{-1}$ ,此条件下的顺酐摩尔收率为 79.4%,转化率为 90.2%。催化剂比表面为  $136.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0017] 对比例 1

根据王少莽等的研究[化工进展,2009,28(6),741-745],以  $V_2O_5$ - $MoO_3$  为主体,使用条形氧化铝为载体制备催化剂。将 13.1g 草酸加入 20g 去离子水中加热溶解,将 8.5g 偏钼酸铵加入上面的草酸溶液中进行反应至无气泡产生,再向其中加入 2.0g 七钼酸铵和 0.3g 磷酸进行反应得到均相稳定溶液,将 20g 条形氧化铝载体浸渍于上述溶液中,沥干后的固体料室温晾干,120℃干燥 2h,500℃焙烧 20h,得到所需催化剂。

[0018] 取 35g 催化剂,置于内径为 25mm、高度为 500mm 的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为 370~380℃,原料气糠醛浓度为 0.95%(体积),空速为  $2000\text{h}^{-1}$ ,此条件下的顺酐摩尔收率为 51.2%,转化率为 82.1%。催化剂比表面为  $72.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0019] 实施例 2

实验装置,操作方法,加料量及反应条件同实施例 1,不添加第三组分助催化剂硝酸镍,评价结果为顺酐摩尔收率为 74.9%,转化率为 94.7%。催化剂比表面为  $129.4\text{m}^2/\text{g}$

#### 实施例 3

实验装置,操作方法,加料量及反应条件同实施例 1,用 1.6g 钼酸铵代替 1.6g 硝酸镍,评价结果为顺酐摩尔收率为 84.5%,转化率为 96.2%。催化剂比表面为 147.4 m<sup>2</sup>/g。

#### [0020] 实施例 4

称取 18gV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入 500mL 的三口烧瓶,再加入 43.8g 乙醇和 32.0g 正丁醛,其中乙醇作溶剂,正丁醛作还原剂,搅拌加热到回流温度(115℃左右),继续加热 6 小时;然后滴加 31.8g 磷酸,继续反应 6 小时。向溶液中加入 1.6g 硝酸镍和 1.6g 钼酸铵,继续反应 2 小时,停止加热。将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 5 遍,然后将滤饼在 110℃干燥 2 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉。取 19g 催化剂基质粉与二氧化硅粉末按照 1:1 的重量比混合均匀,然后加入 33.8g 硅溶胶,搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条状,然后在 120℃下干燥 2 小时,将其切割成直径 2.5mm,高 4mm 的小圆柱状颗粒。然后在 450℃下煅烧 20 小时,得到所需催化剂。

[0021] 取 35g 催化剂,置于内径为 25mm、高度为 500mm 的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为 370 ~ 380℃,原料气糠醛浓度为 1.0%(体积),空速为 1900h<sup>-1</sup>,此条件下的顺酐摩尔收率为 73.5%,转化率为 92.5%。催化剂比表面为 124.4 m<sup>2</sup>/g。

#### [0022] 实施例 5

称取 20gV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入 500mL 的三口烧瓶,再加入 42.0g 苯甲醛和 32.1g 异丙醇,其中苯甲醛作溶剂,异丙醇作还原剂,然后搅拌加热到回流温度(115℃左右),继续加热 6 小时;然后滴加 35.4g 磷酸,继续反应 6 小时。向溶液中加入 1.6g 钼酸铵,继续反应 2 小时,停止加热。将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 5 遍,然后将滤饼在 110℃干燥 2 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉。取 23g 催化剂基质粉与二氧化硅粉末按照 1:1 的重量比混合均匀,然后加入 40.9g 硅溶胶,搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条状,然后在 120℃下干燥 2 小时,将其切割成直径 2.5mm,高 4mm 的小圆柱状颗粒。然后在 450℃下煅烧 20 小时,得到所需催化剂。

[0023] 取 35g 催化剂,置于内径为 25mm、高度为 500mm 的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为 370 ~ 380℃,原料气糠醛浓度为 0.95%(体积),空速为 2000h<sup>-1</sup>,此条件下的顺酐摩尔收率为 71.4%,转化率为 90.2%。催化剂比表面为 116.5 m<sup>2</sup>/g。

#### [0024] 实施例 6

称取 20gV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入 500mL 的三口烧瓶,再加入 35.8g 乙酸乙酯和 32.0g 异丁醇,其中乙酸乙酯作溶剂,异丁醇作还原剂,然后搅拌加热到回流温度(115℃左右),继续加热 6 小时;然后滴加 35.4g 磷酸,继续反应 6 小时。向溶液中加入 1.6g 钼酸铵,继续反应 2 小时,停止加热。将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 5 遍,然后将滤饼在 110℃干燥 2 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉。取 23g 催化剂基质粉与二氧化硅粉末按照 1:1 的重量比混合均匀,然后加入 40.9g 硅溶胶,搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条状,然后在 120℃下干燥 2 小时,将其切割成直径 2.5mm,高 4mm 的小圆柱状颗粒。然后在 450℃下煅烧 20 小时,得到所需催化剂。

[0025] 取 35g 催化剂,置于内径为 25mm、高度为 500mm 的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为 370 ~ 380℃,原料气糠醛浓度为 0.95%(体积),空速为 2000h<sup>-1</sup>,此条件下的顺酐摩尔收率为 73.4%,转化率为 90.2%。催化剂比表面为 121.5

$\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0026] 实施例 7

称取  $20\text{gV}_2\text{O}_5$  加入  $500\text{mL}$  的三口烧瓶,再加入  $46.0\text{g}$  苯甲醇和  $27.0\text{g}$  异丁醇,其中苯甲醇作溶剂,异丁醇作还原剂,然后搅拌加热到回流温度 ( $115^\circ\text{C}$  左右),继续加热 6 小时;然后滴加  $35.4\text{g}$  磷酸,继续反应 6 小时。向溶液中加入  $1.6\text{g}$  钼酸铵,继续反应 2 小时,停止加热。将溶液冷却到室温,再通过无水乙醇洗涤、过滤 5 遍,然后将滤饼在  $110^\circ\text{C}$  干燥 2 小时后进行研磨,得到催化剂基质粉。取  $21\text{g}$  催化剂基质粉与二氧化硅粉末按照 1:1 的重量比混合均匀,然后加入  $37.4\text{g}$  硅溶胶,搅拌均匀,放入自制成型装置中挤成条状,然后在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 小时,将其切割成直径  $2.5\text{mm}$ ,高  $4\text{mm}$  的小圆柱状颗粒。然后在  $450^\circ\text{C}$  下煅烧 20 小时,得到所需催化剂。

[0027] 取  $25\text{g}$  催化剂,置于内径为  $25\text{mm}$ 、高度为  $500\text{mm}$  的固定床反应器中进行催化性能评价。催化剂评价条件为:反应温度为  $370 \sim 380^\circ\text{C}$ ,原料气糠醛浓度为  $0.95\%$  (体积),空速为  $2000\text{h}^{-1}$ ,此条件下的顺酐摩尔收率为  $76.8\%$ ,转化率为  $92.2\%$ 。催化剂比表面为  $133.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0028] 实施例 8

实验装置,操作方法,加料量及反应条件同实施例 7,不同的是苯甲醇和异丁醇的用量不一样,加入  $30.0\text{g}$  苯甲醇和  $45.0\text{g}$  异丁醇,评价结果为顺酐摩尔收率为  $74.1\%$ ,转化率为  $90.7\%$ 。催化剂比表面为  $131.6\text{m}^2/\text{g}$ 。