(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 105452210 B
(45)授权公告日 2018.11.20

(21)申请号 201480031746.7
(22)申请日 2014.05.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105452210 A
(43)申请公布日 2016.03.30
(30)优先权数据
13170210.2 2013.06.03 EP
61/830,459 2013.06.03 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/060717 2014.05.23
(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/195157 DE 2014.12.11
(73)专利权人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森
(72)发明人 M·斯特凡 H·米勒 P·罗特 C·韦克贝克 H·雅各布
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 于辉
(51)Int.Cl.
C07C 45/35(2006.01)
C07C 51/235(2006.01)
C07C 47/22(2006.01)
C07C 57/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 1235953 A,1999.11.24,
CN 101400639 A,2009.04.01,
CN 1438986 A,2003.08.27,
US 3009960 A,1961.11.21,
审查员 吴洪雨

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

制备丙烯醛的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于由丙烯通过使用分子氧(例如空气)催化气相氧化制备丙烯醛的方法。本发明进一步涉及特定含丙烯原料,例如精炼级丙烯用于制备丙烯醛的用途。

CN 105452210 B

1.通过催化气相氧化制备丙烯醛的方法，所述方法包含以下步骤：a)提供含丙烯和分子氧的反应气，和

b)使反应气与氧化催化剂接触以形成包含丙烯醛的气体混合物，所述氧化催化剂为包含一种或多种选自钼、钒和钨的基础成分或由一种或多种选自钼、钒和钨的基础成分组成的混合氧化物催化剂，

特征在于所提供的反应气中存在大于或等于250重量ppm的以任何硫成分形式的硫，但在各情况下所提供的反应气中存在不大于5000重量ppm的以任何硫成分形式的硫和不大于5000重量ppm的选自由C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物组成的组的不饱和烃。

2.根据权利要求1的方法，特征在于所提供的反应气中存在大于50重量ppm的选自由C_2H_4、C_4H_8、C_3H_4、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其任意混合物组成的组的不饱和烃。

3.根据权利要求1或2的方法，特征在于所提供的反应气中存在大于250重量ppm但不大于1000重量ppm的以任何硫成分形式的硫。

4.根据权利要求1或2的方法，特征在于所提供的反应气中存在大于250重量ppm的以H_2S和/或SO_2形式的硫但不大于1000重量ppm的以任意硫成分形式的硫。

5.根据权利要求1或2的方法，特征在于所提供的反应气中存在大于100重量ppm但不大于1500重量ppm的选自由C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其任意混合物组成的组的不饱和烃。

6.根据权利要求5的方法，特征在于所提供的反应气中存在大于150重量ppm但不大于1300重量ppm的选自由C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其任意混合物组成的组的不饱和烃。

7.根据权利要求1或2的方法，特征在于混合的氧化物催化剂额外含有一种或多种选自铋、锑、碲、锡、铁、钴、镍和铜的额外成分。

8.根据权利要求7的方法，特征在于氧化催化剂为通式(I)的混合氧化物催化剂或通式(I)的多种混合氧化物催化剂的混合物，其中：

$(Mo_{12}Bi_aC_b(Co+Ni)_cD_dE_eF_fG_gH_h)O_x$　　(I)

C＝铁，

D＝至少一种选自W、P的元素，

E＝至少一种选自Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Sr的元素，

F＝至少一种选自Ce、Mn、Cr、V的元素，

G＝至少一种选自Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Au的元素，

H＝至少一种选自Si、Al、Ti、Zr的元素，

a＝0-5.0，

b＝0.5-5.0，

c＝2-15，

d＝0.01-5.0，

e＝0.001-2，

f＝0.001-5，

g＝0-1.5，

h＝0-800，

x＝由除氧以外的元素的价态和频率决定的数字。

9.根据权利要求1或2的方法，其中所提供的反应气通过将至少精炼级丙烯和空气混合而制备，精炼级丙烯的特征在于其含有0.05-2.0wt％的乙烷和/或9-40wt％的丙烷。

10.根据权利要求1或2的方法，其特征在于，在步骤b)中，所述反应气通过反应管或通过多个并联捆绑的反应管，一个或多个所述反应管各自用氧化催化剂填充至至少2米的长度。

11.根据权利要求10的方法，其特征在于，所述一个或多个所述反应管各自用氧化催化剂填充至至少2.5米的长度。

12.根据权利要求11的方法，其特征在于，所述一个或多个所述反应管各自用氧化催化剂填充至至少3米的长度。

13.根据权利要求10的方法，其特征在于，所述反应管各自用氧化催化剂填充至1.5-5米的长度。

14.根据权利要求13的方法，其特征在于，所述反应管各自用氧化催化剂填充至2-4.5米的长度。

15.根据权利要求14的方法，其特征在于，所述反应管各自用氧化催化剂填充至2.5-4米的长度。

16.根据权利要求10的方法，其特征在于，各反应管的内径为1.0-3.5cm。

17.根据权利要求16的方法，其特征在于，各反应管的内径为1.5-3.3cm。

18.根据权利要求17的方法，其特征在于，各反应管的内径为2.0-3.0cm。

19.根据权利要求10的方法，其特征在于，在步骤b)中，所述反应气于300-500℃范围内的温度通过所述反应管或成一捆的多个反应管。

20.根据权利要求19的方法，其特征在于，所述温度在350-450℃的范围内。

21.根据权利要求20的方法，其特征在于，所述温度在370-430℃的范围内。

22.反应气通过权利要求1-21中任一项的方法用于制备丙烯醛的用途，特征在于反应气含有大于或等于250重量ppm的以任何硫成分形式的硫，在各情况下反应气含有不大于5000重量ppm的以任何硫成分形式的硫和不大于5000重量ppm的选自由C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其任意混合物组成的组的不饱和烃。

23.根据权利要求22的用途，其中反应气含有大于50重量ppm的选自由C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其任意混合物组成的组的不饱和烃。

制备丙烯醛的方法

[0001] 本发明涉及一种用于由丙烯通过使用分子氧(例如空气)催化气相氧化制备丙烯醛的方法。本发明进一步涉及特定含丙烯原料例如精炼级丙烯用于制备丙烯醛的用途。

[0002] 丙烯醛在工业规模制备合成被认为作为动物营养物中的饲料混合成分是经济上重要的氨基酸DL-蛋氨酸和其羟基类似物DL-2-羟基-4-甲基巯基丁酸中用作中间体。

[0003] 化学工业中的工业制备主要经由丙烷或丙烯在合适非均相催化剂的存在下的气相氧化完成。这种部分氧化以空气作为氧化剂、于约300-400℃的温度下、使用例如管式捆绑反应器(tube bundle reactor)来实现,管式捆绑反应器中使用盐浴来冷却强放热反应。仅使用相对稀释的丙烯空气混合物(通常在蒸汽存在下),以避免爆炸混合物的形成。使用现代催化剂可实现的丙烯醛产率基于丙烯约为83-90%(Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry,“Acrolein and Methacrolein”);所形成的副产物为5-10%丙烯酸和3-6%一氧化碳及二氧化碳、以及未转化的丙烯。

[0004] 除了这些,其它二级成分也是已知的,例如US6,057,481和DT 1618889中所描述的。这些包括乙醛、甲醛、有机酸(例如乙酸)、酮类和水。二级成分的出现不仅取决于丙烯于催化剂上的未选择反应,而且还强烈地取决于所用丙烯中的杂质。丙烯通常可以三种质量获得,其区别在于丙烯含量,通常为大于99.1%的聚合物级,92-96%的化学级以及50-70%的精炼级(Process Economics Program Report 267,“PROPYLENE PRODUCTION”,October 2008)。主要的二级成分为丙烷,以及更高级饱和和不饱和烃,和硫化合物,如上述报告的表4.9中所述。

[0005] 也指出精炼级丙烯可直接用于某些化学操作,例如在异丙苯或异丙醇的制备中。然而,应提及的是硫的浓度不应大于约2ppm(参见Process Economics Program Report 267,“PROPYLENE PRODUCTION”,October2008中表3.2)。这与Wu等的专利申请US 2004/0192986 A1一致,该专利申请指出硫成分自烯烃料流的移除带来催化剂在异丙苯合成中使用寿命和效率的增加。

[0006] EP 09 595 062 B1指出饱和烃例如丙烷在丙烯向丙烯醛的转化(并随后转化为丙烯酸)中在催化剂下仅具有低反应性并因此仅对催化剂性能和催化剂使用寿命发挥低水平的影响。然而,至关重要的是丙烯进料中不饱和烃的存在,因为它们可在主流条件下与催化剂反应并由此导致副产物、及可以使催化剂性能变差。

[0007] 现已令人惊讶地发现在通过使用分子氧催化气相氧化丙烯制备丙烯醛中,与使用高质量丙烯相比较,可使用较低质量的丙烯气体而不显著恶化所用氧化催化剂的性能特征。曾经预期在使用硫成分的情况下,丙烯醛的产率将随着操作时期的延长而降低,因为在反应体系中硫化合物可导致副反应,或催化剂中毒并由此丙烯醛选择性降低。更具体地,现已发现与使用无上述杂质的丙烯相比较,所用的丙烯、或含丙烯反应气可含有硫和/或不饱和烃而无任何显著的丙烯转化率和丙烯醛产率的降低。

[0008] 另外,精炼级丙烯(75.48wt%丙烯,24.04wt%丙烷,0.28wt%乙烷,剩余为饱和和不饱和C2-C5烃(排除C_3和乙烷),0.7mg/kg硫,水含量低于20mg/kg)用作分子氧存在下在混合氧化物催化剂上的部分氧化的进料气,如DE 10 2006 015710 A1中所述。类似于带有硫

成分的实验，未发现对于催化剂性能的显著影响。

[0009] 精炼级丙烯中存在的丙烷也可首先有利地用作惰性气体(在上述条件下)，然后在与该方法下游相连的热后燃烧中用作燃料气体，这反过来得以节约了通常用作燃料气体的甲烷。

[0010] 本发明提供一种用于通过催化气相氧化制备丙烯醛的方法，所述方法包含下列步骤：

[0011] a)提供包含丙烯和分子氧的反应气，和

[0012] b)使反应气与氧化催化剂接触以形成包含丙烯醛的气体混合物，该氧化催化剂为包含一种或多种选自钼、钒和钨的基础成分或由一种或多种选自钼、钒和钨的基础成分组成的混合氧化物催化剂，

[0013] 特征在于大于10重量ppm、以任何硫成分形式的硫存在于所提供的反应气中，但在各情况下所提供的反应气中存在不大于5000重量ppm、以任何硫成分形式的硫和不大于5000重量ppm、选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃。

[0014] 所提供的反应气中的硫(以任何硫成分形式)含量根据标准EN 24 260(根据Wickbold燃烧)测定。所提供的反应气中选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃的含量通过标准DIN 51619(气相色谱法)测定。如果标准中提到该程序可替代的变形，则上述重量ppm值应为通过至少一种可能的替代变形达到的。

[0015] 根据本发明的方法也允许在所提供的反应气中额外地存在大于50重量ppm的选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃。

[0016] 选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃尤其指的是乙烯、丙二烯、甲基乙炔、异丁烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、丁二烯、1-戊烯及其混合物。

[0017] 在根据本发明的方法中，所提供的反应气中以任何硫成分形式的硫的总含量也可大于20重量ppm。然而，优选硫的总含量不大于1000重量ppm。

[0018] 更具体地，根据本发明的方法允许所提供的反应气中以H_2S和/或SO_2形式的硫总含量为大于20重量ppm或者大于30重量ppm或者大于40重量ppm，条件是原料中以任何硫成分形式(包括H_2S和/或SO_2)的硫的总含量优选不大于1000重量ppm，更优选不大于500重量ppm，和尤其优选不大于250重量ppm。

[0019] 更具体地，根据本发明的方法也允许所提供的反应气中选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃总含量为大于100重量ppm或者大于150重量ppm或者大于200重量ppm，但不大于1500重量ppm，优选不大于1300重量ppm，和更优选不大于1000重量ppm。

[0020] 在根据本发明方法的优选实施方案中，混合氧化物催化剂额外含有一种或多种选自铋、锑、碲、锡、铁、钴、镍和铜的额外成分。

[0021] 本发明上下文中特别适合的氧化催化剂选自通式(I)的混合氧化物催化剂或多种通式(I)的混合氧化物催化剂的混合物，其中：

[0022] $(Mo_{12}Bi_aC_b(Co+Ni)_cD_dE_eF_fG_gH_h)O_x$ (I)

[0023] C＝铁，

[0024] D＝至少一种选自W、P的元素，

[0025] E＝至少一种选自Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Sr的元素，

[0026] F＝至少一种选自Ce、Mn、Cr、V的元素，

[0027] G＝至少一种选自Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Au的元素，

[0028] H＝至少一种选自Si、Al、Ti、Zr的元素，

[0029] a＝0-5.0，

[0030] b＝0.5-5.0，

[0031] c＝2-15，

[0032] d＝0.01-5.0，

[0033] e＝0.001-2，

[0034] f＝0.001-5，

[0035] g＝0-1.5，

[0036] h＝0-800，

[0037] x＝由除氧以外的元素的价态和频率决定的数字。

[0038] 如已经所解释的，根据本发明的方法的一个优势在于在通过丙烯的催化气相氧化制备丙烯醛中，与使用高质量的丙烯相比较，可使用较低质量的丙烯气体而无显著地恶化所用氧化催化剂的性能特征。如上所述，对于硫成分和/或不饱和烃(C_2-C_5)，尤其是C_3造成的污染而言更是如此。

[0039] 然而，根据本发明的方法也允许所提供的反应气通过混合至少精炼级丙烯和空气来制备，精炼级丙烯的特征在于其含有0.05-2.0wt％，优选0.1-1.0wt％和进一步优选0.2-0.5wt％的乙烷和/或9-40wt％，优选10-35wt％，进一步优选12-30wt％，和尤其优选15-25wt％的丙烷。

[0040] 根据本发明的方法优选以如此的方式进行：在步骤b)中，反应气通过反应管或通过多个并联捆绑的反应管，一个或多个反应管各自用氧化催化剂填充至至少2米，优选至少2.5米，更优选至少3米的长度。通常，反应管各自用氧化催化剂填充至1.5-5米的，优选2-4.5米，更优选2.5-4米的长度。各反应管的内径为1.0-3.5cm，优选1.5-3.3cm，更优选2.0-3.0cm。

[0041] 另外，根据本发明的方法优选以如此的方式进行：在步骤b)中，反应气于300-500℃的温度下通过反应管或成一捆的多个反应管，优选350-450℃，更优选370-430℃。温度可通过控制一个或多个反应管的温度来设定，例如通过用温度受控的载热介质环绕一个或多个反应管或通过用电热元件直接加热一个或多个反应管。

[0042] 现已发现根据本发明的方法的步骤b)可在30分钟-2000小时的期间，优选在1-1000小时期间，更优选2-500小时期间操作，而无任何所用氧化催化剂性能特征的显著恶化发生；在该上下文中，仅合计了反应气实际含有根据本发明所述硫成分和/或不饱和烃的量的期间。

[0043] 本发明进一步提供了反应气用于制备丙烯醛的用途，特征在于反应气含有大于10重量ppm、以任何硫成分形式的硫，在各情况下反应气含有不大于5000重量ppm、优选不大于1000重量ppm、以任何硫成分形式的硫和不大于5000重量ppm、优选不大于1500重量ppm、选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃。

[0044] 根据本发明的方法也允许大于50重量ppm、选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃存在于所提供的反应气中。

[0045] 反应气中以任何硫成分形式的硫和/或选自C_2H_4、C_3H_4、C_4H_8、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃的总含量也可于各情况下大于20重量ppm。更具体地，本发明用途允许反应气中以H_2S和/或SO_2形式的硫总含量大于10重量ppm或者大于20重量ppm，条件是反应气中以任何硫成分形式(包括H_2S和/或SO_2)的硫总含量不大于5000重量ppm，优选不大于1000重量ppm。

[0046] 本发明还进一步提供了上述方法制备的含丙烯醛的气体混合物用于制备丙烯酸的用途。

[0047] 在本发明用途的一个优选实施方案中，丙烯酸的制备包括使含丙烯醛的气体混合物与其它分子氧混合并使混合物与氧化催化剂接触以形成含丙烯酸的气体混合物。这可实现而无需纯化移除任何以任何硫成分形式存在的硫和任何所存在的、选自C_2H_4、C_4H_8、C_3H_4、C_4H_6、C_5H_{10}、C_5H_8及其混合物的不饱和烃。

实施例

[0048] 实施例1

[0049] 在带有20ml催化剂床的管状反应器中，在分子氧的存在下、在混合金属氧化物催化剂上进行丙烯的非均相催化部分氧化，所述催化剂的制备方法可见于DE 10 2006 015710 A1(实施例1)。除了丙烯和空气，氮气(和任选存在的蒸汽)作为额外的惰性气体进料。反应器通过电炉加热至约360℃。催化剂床的温度通过热电偶监控，且最大温度为约400℃。工艺气体的分析通过气相色谱进行。

[0050] 反应首先在标准条件(＝由丙烯、氧气和惰性气体，例如氮气组成的进料气)下开始。为了研究硫成分的影响，硫成分的惰性气体混合物(例如H_2S于氮气中)通过额外的质量流量计计量并以平行逐步方式替代标准条件中的惰性气体，以使总体积流速维持恒定。多种催化剂运行时间和各自硫成分质量比例(基于总气体料流)的结果示于下文：

[0051] 表1：多种运行时间之后、计量或不计量添加H_2S的催化剂性能

[0052]

运行时间	H_2S 的质量比例[34 g/mol]	硫的质量比例[32 g/mol]	H_2S 计量时间	丙烯转化率	丙烯醛收率
[h]	[重量 ppm]	[重量 ppm]	[h]	[%]	[%]
50	0	0	-	90.1	80.0
135	0	0	-	90.6	80.0
315	220	207	150	91.6	80.1
550	435	409	337	89.9	80.0
810	870	819	260	90.0	80.6
1080	1500	1412	103	91.3	80.9

[0053] 实施例2

[0054] 将2850mm催化剂床引入长度为3400mm、内径为21.7mm的管状反应器。反应器被载热介质环绕并由此保持350℃恒温。向反应器充入由丙烯(9.3wt%)、空气(58.3wt%)、剩余为惰性气体组成的反应气。经由独立的控制路径，SO_2(作为纯物质和/或作为与惰性气体的混合物)首先计量进入。运行催化剂并仅在多日稳态操作之后开始计量加入硫成分。然后逐渐增加质量比例。

[0055] 表2:多种运行时间之后、计量或不计量添加SO_2或H_2S的催化剂性能

[0056]

运行时间	SO_2 的质量比例[64 g/mol]	硫的质量比例[32 g/mol]	SO_2 计量时间	丙烯转化率	丙烯醛收率
[h]	[重量 ppm]	[重量 ppm]	[h]	[%]	[%]
50	0	0	-	97.6	85.6
150	0	0	-	97.5	85.6
350	0	0	-	97.6	85.4
660	250	125	288	97.4	85.2
1000	1000	500	72	98.3	85.9
1200	2000	1000	120	98.7	85.9
1440	5000	2500	72	97.2	85.3
1670	10000	5000	120	97.5	79.8
再生					
运行时间	SO_2 的质量比例	硫的质量比例	SO_2 计量时间	丙烯转化率	丙烯醛收率
[h]	[重量 ppm]	[重量 ppm]	[h]	[%]	[%]
1800	500	250	72	97.5	85.2
1950	1000	500	72	97.6	84.7

[0057] 直至催化剂运行时间为350h(其中无硫成分计量加入)的结果(转化率,产率)显示了不涉及硫成分的催化剂性能。

[0058] 表1和2中所记录的运行时间为总运行时间。各情况下记录的H_2S或SO_2特定质量比例下H_2S或$8O_2$计量期间发生于以H_2S或SO_2下一最高或下一最低质量比例计量H_2S或SO_2运行时间之间的时期之内。

[0059] 实施例:SO_2质量比例为250重量ppm下的288h SO_2计量期间处于运行时间350h和1000h之间的间隔之内。对于该间隔的其它时间,反应气通过管状反应器而无SO_2计量。