

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880004045.9

[43] 公开日 2009 年 12 月 23 日

[11] 公开号 CN 101610841A

[22] 申请日 2008.2.4

[21] 申请号 200880004045.9

[30] 优先权

[32] 2007.2.5 [33] US [31] 11/702,395

[86] 国际申请 PCT/US2008/001461 2008.2.4

[87] 国际公布 WO2008/097516 英 2008.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.4

[71] 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 梁五更 P·E·艾里斯

J·R·林泽尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 柳 冀

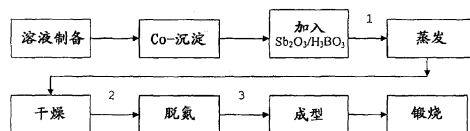
权利要求书 6 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

将饱和和不饱和醛氧化为不饱和羧酸的催化
剂、其制备方法和使用方法

[57] 摘要

本发明为负载型或粘结型杂多酸催化剂组合物，制备所述催化剂组合物的方法和使用所述催化剂组合物将饱和和/或不饱和醛氧化为不饱和羧酸的方法。所述催化剂组合物具有含钼、钒、磷和铈的杂多酸组分和具有约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积为载体/粘结剂。所述催化剂通过以下步骤来制备：将杂多酸化合物中的每一种的组分的化合物溶解于溶液中，使所述杂多酸化合物沉淀，使所述杂多酸化合物接触以形成催化剂前体并煅烧所述催化剂前体以形成杂多酸化合物催化剂。不饱和醛例如异丁烯醛可以在所述杂多酸化合物催化剂的存在下被氧化以产生不饱和羧酸例如甲基丙烯酸。



1. 制备负载型或粘结型杂多酸化合物的方法, 包括:

a) 制备以下通式的杂多酸化合物:



其中 Mo 为钼, V 为钒, P 为磷, Cs 为铯, O 为氧, a 为 0.01-5.0, b 为 0.5-3.5, c 为 0.01-2.0 且 x 满足价态要求; 和

b) 使所述杂多酸化合物与具有小于 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和大于 0.2cc/g 的孔隙体积的载体或粘结剂接触以形成负载型或粘结型杂多酸催化剂前体。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述杂多酸化合物通过以下步骤制备:

a) 混合钼化合物、钒化合物、磷化合物和铯化合物的溶液;

b) 使固体颗粒沉淀;

c) 蒸发液体以留下固体颗粒;

d) 干燥所述固体颗粒; 和

e) 煅烧所述固体颗粒。

3. 权利要求 2 的方法, 其中在步骤 b)、c)、d) 或 e) 之后使所述载体或粘结剂与所述杂多酸化合物接触。

4. 权利要求 3 的方法, 其中在步骤 c) 之后使所述载体或粘结剂与所述杂多酸化合物接触。

5. 权利要求 2 的方法, 其中所述钼化合物为仲钼酸铵、三氧化钼、氯化钼或它们的混合物或组合。

6. 权利要求 2 的方法, 其中所述钒化合物为偏钒酸铵、五氧化二钒、氯化钒或它们的混合物或组合。

7. 权利要求 2 的方法, 其中所述磷化合物为磷酸、亚磷酸铵或它们的混合物或组合。

8. 权利要求 2 的方法, 其中所述钾、铷、铯和钠化合物为硝酸盐、氧化物、氯化物或它们的混合物或组合。

9. 权利要求 2 的方法, 其中所述溶液为水性的、水性/有机混合物或有机的。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述溶液为水性的。

11. 权利要求 2 的方法, 其中所述溶液被酸化以促进所述化合物的溶解。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述酸为有机的或无机的。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述酸为乙酸。

14. 权利要求 12 的方法, 其中所述酸为硝酸。

15. 权利要求 11 的方法, 其中所述酸化的溶液通过碱的加入完全或部分中和。

16. 权利要求 15 的方法, 其中所述碱为含铵化合物。

17. 权利要求 16 的方法, 其中所述碱为氢氧化铵。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述杂多酸化合物组分的重量相对于所述载体或粘结剂的重量为 1:10 到 10:1 的比例。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述比例为 1:3 到 3:1。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述比例为 1:2 到 2:1。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述比例为约 1:1。

22. 权利要求 2 的方法, 其中将所述杂多酸催化剂前体在高于约 350℃ 的温度下煅烧约 2 到约 12 小时。

23. 权利要求 2 的方法, 其中所述煅烧分为两个阶段, 一个阶段在低于约 350℃ 的温度下历时约 1 到约 8 小时且另一阶段在高于 350℃ 的温度下历时约 2 到约 12 小时。

24. 权利要求 1 的方法, 其中所述杂多酸化合物具有通式:



其中 Mo 为钼, V 为钒, P 为磷, Cs 为铯, Cu 为铜, M' 为铋和/或硼, M'' 为锑、钨、铈、铌、钽、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡或镧中的一种或多种, O 为氧, a 为 0.01-5.0, b 为 0.5-3.5, c 为 0.1-2.0, d 为 0.0-1.5, e 为 0.0-2.0, f 为 0.0-5.0, 且 x 满足价态要求。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述杂多酸化合物通过混合钼化合物、钒化合物、磷化合物、铯化合物、铜化合物、一种或多种 M' 化合物和一种或多种 M'' 化合物的溶液制备。

26. 权利要求 25 的方法,其中所述钾、铷、铯和钠化合物为硝酸盐、氧化物、氯化物或它们的混合物或组合。

27. 权利要求 25 的方法,其中所述铜化合物为硝酸铜、氯化铜或它们的混合物或组合。

28. 权利要求 25 的方法,其中所述铋化合物为硝酸铋、氧化铋、氯化铋或它们的混合物或组合。

29. 权利要求 25 的方法,其中所述硼化合物为硼酸、硼酸盐、氧化硼、硼酸酯或它们的混合物或组合。

30. 权利要求 25 的方法,其中所述锑、钨、铈、铌、钽、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡和镧的化合物为硝酸盐、氧化物、氯化物或它们的混合物或组合。

31. 权利要求 1 的方法,其中所述负载型或粘结型杂多酸催化剂为不溶于水的。

32. 权利要求 1 的方法,其中所述载体或粘结剂为氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

33. 权利要求 1 的方法,其中所述载体或粘结剂为三峰孔氧化铝、单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

34. 权利要求 1 的方法,其中所述载体或粘结剂为单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

35. 负载型或粘结型杂多酸化合物催化剂,包含:

a) 以下通式的杂多酸化合物:



其中 Mo 为钼, V 为钒, P 为磷, Cs 为铯, O 为氧, a 为 0.01-5.0, b 为 0.5-3.5, c 为 0.01-2.0 且 x 满足价态要求;

b) 用于所述杂多酸化合物的载体或粘结剂, 其具有小于 1.0 m²/g

的表面积和大于 0.2cc/g 的孔隙体积。

36. 权利要求 35 的催化剂, 其中所述杂多酸化合物具有通式:



其中 Mo 为钼, V 为钒, P 为磷, Cs 为铯, Cu 为铜, M' 为铋和/或硼, M'' 为锑、钨、铈、铌、钽、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡或镧中的一种或多种, O 为氧, a 为 0.01-5.0, b 为 0.5-3.5, c 为 0.1-2.0, d 为 0.0-1.5, e 为 0.0-2.0, f 为 0.0-5.0, 且 x 满足价态要求。

37. 权利要求 35 的催化剂, 其中所述杂多酸化合物组分的重量相对于所述粘结剂/载体材料的重量为 1:10 到 10:1 的比例。

38. 权利要求 37 的催化剂, 其中所述比例为 1:3 到 3:1。

39. 权利要求 38 的催化剂, 其中所述比例为 1:2 到 2:1。

40. 权利要求 35 的催化剂, 其中所述负载型或粘结型杂多酸化合物催化剂为不溶于水的。

41. 权利要求 35 的方法, 其中所述载体或粘结剂为氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

42. 权利要求 41 的方法, 其中所述载体或粘结剂为三峰孔氧化铝、单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

43. 权利要求 42 的方法, 其中所述载体或粘结剂为单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

44. 使饱和和/或不饱和醛转化为不饱和羧酸的方法, 包括在负载型或粘结型杂多酸催化剂的存在下使饱和和/或不饱和醛与氧化剂接触, 所述负载型或粘结型杂多酸催化剂包含:

a) 以下通式的杂多酸化合物:



其中 Mo 为钼, V 为钒, P 为磷, Cs 为铯, O 为氧, a 为 0.01-5.0, b 为 0.5-3.5, c 为 0.01-2.0 且 x 满足价态要求;

b) 用于所述杂多酸化合物的载体或粘结剂, 其具有小于 1.0m²/g 的表面积和大于 0.2cc/g 的孔隙体积。

45. 权利要求 44 的方法, 其中不饱和醛的浓度为约 1 体积%到约 20 体积%的异丁烯醛。

46. 权利要求 45 的方法, 其中所述不饱和醛的浓度为约 2 体积%到约 8 体积%的异丁烯醛。

47. 权利要求 45 的方法, 其中所述氧化剂为空气或另一含氧气体。

48. 权利要求 47 的方法, 其中除氧气之外所述氧化剂还包含氮气、二氧化碳、惰性气体和蒸汽。

49. 权利要求 47 的方法, 其中所述氧化剂为氧气。

50. 权利要求 49 的方法, 其中按摩尔基准, 氧气相对于醛的量为从比化学计量比小 40%到比化学计量比大 700%。

51. 权利要求 50 的方法, 其中按摩尔基准, 氧气相对于醛的量为从比化学计量比大 60%到比化学计量比大 360%。

52. 权利要求 45 的方法, 其中所述醛为异丁烯醛且氧气相对于异丁烯醛的量以摩尔比计为约 0.3 到约 4。

53. 权利要求 52 的方法, 其中氧气相对于异丁烯醛的量为约 0.8 到约 2.3。

54. 权利要求 45 的方法, 其中压力为约 0atm 到约 5atm。

55. 权利要求 54 的方法, 其中所述压力为约 1atm。

56. 权利要求 45 的方法, 其中温度为约 230℃到约 450℃。

57. 权利要求 56 的方法, 其中所述温度为约 250℃到约 400℃。

58. 权利要求 57 的方法, 其中所述温度为约 250℃到约 350℃。

59. 权利要求 45 的方法, 其中所述负载型或粘结型杂多酸化合物催化剂为不溶于水的。

60. 权利要求 45 的方法, 其中使饱和醛与氧化剂在负载型或粘结型杂多酸催化剂的存在下接触。

61. 权利要求 60 的方法, 其中所述饱和醛为异丁醛或 2-甲基丙醛。

62. 权利要求 45 的方法, 其中使饱和醛和不饱和醛与氧化剂在负

载型或粘结型杂多酸催化剂的存在下接触。

63. 权利要求 62 的方法,其中所述饱和醛与所述不饱和醛的比例为约 5 重量%到约 95 重量%。

64. 权利要求 45 的方法,其中所述载体或粘结剂为氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

65. 权利要求 64 的方法,其中所述载体或粘结剂为三峰孔氧化铝、单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

66. 权利要求 65 的方法,其中所述载体或粘结剂为单孔氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

将饱和和不饱和醛氧化为不饱和羧酸的催化剂、 其制备方法和使用方法

发明背景

发明领域

本发明涉及负载型或粘结型杂多酸催化剂组合物，制备该催化剂组合物的方法和在蒸气相反应中使用该催化剂组合物将不饱和醛例如异丁烯醛氧化为不饱和羧酸例如甲基丙烯酸的方法。

现有技术的描述

已知用于将不饱和醛气相催化氧化为不饱和羧酸的许多催化剂。包括基于钼的混合金属氧化物化合物，它除了钼之外还可以含有金属例如磷、砷、铈、铷、钴、镍、铁、铬、铈、碲和硅的氧化物。这些金属等可以作为金属氧化物簇存在于杂多酸化合物中，所述金属氧化物簇形成酸形式的杂多磷钼钒酸盐多氧阴离子(heteropolyoxoanions)而不是简单金属氧化物。还已知杂多酸化合物作为将不饱和醛气相催化氧化为不饱和羧酸的催化剂。杂多酸化合物具有由彼此连接的其它金属原子的骨架围绕的中心金属原子且该中心金属原子直通氧原子。该中心金属原子与骨架金属原子不同(“杂”)。

美国专利号 3,998,876 公开了杂多酸化合物的催化剂，该杂多酸化合物含有磷；钼；砷；钒、钨、铜、铁、锰或锡中的至少一种；锂、钠、钾、铷或铯中的至少一种；和呈该杂多酸的盐的形式的铵基。与负载在氧化铝/二氧化硅载体上的催化剂相比，非负载型催化剂的实例在相当的选择性下显示出具有更高转化率。

美国专利号 4,320,227 公开了杂多酸催化剂，它含有钼；钒；磷；铜、锡、钽、铝、锗、镍、铁、钴、锌、钛、铅、铋、锆、铈、铬、

铋或砷中的一种或多种；和钾、铷、铯或铊中的一种或多种。为了改善热稳定性和催化剂寿命以及增加异丁烯醛和甲基丙烯酸酯的产率，可以使用合适的载体，例如碳化硅、 α -氧化铝、铝粉、硅藻土或二氧化钛。与杂多酸反应的活性载体不可取。

美国专利号 5,191,116 公开了杂多酸催化剂，它含有钼；钒和/或铜；磷和/或砷；碱金属如锂、钠、钾、铷和铯，碱土金属如镁、钙、锶和钡，或铊中的至少一种；和银、锌、镉、钛、锆、铌、钽、铬、钨、锰、铁、钴、镍、硼、铝、锗、铈、锡、锑、铋、硒、碲、钇、镧、铈、镨和钕中的至少一种。所述催化剂可承载在载体如二氧化硅、 α -氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、硅藻土、二氧化硅氧化铝、水溶性二氧化硅溶胶和碳化硅上。优选具有大量大孔和高孔隙度的惰性载体。一个工作实施例使用了二氧化硅载体。

美国专利号 3,939,096 和 3,962,322 公开了用于使不饱和醛如丙烯醛蒸气相转化为相应的不饱和羧酸如丙烯酸的方法的催化剂。该催化剂为非团聚的负载的并且具有实验式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{Mn}_d\text{O}_e$ ，其中 a 为 12， b 为 0.5-12， c 为 0.1-6， d 为 0.5-20 且 e 为 37-94。该载体为具有约 25 到约 350 m^2/gm 的表面积和约 0.2 到约 1.0 cc/gm 的孔隙度的多孔二氧化硅颗粒。用此催化剂尽可能地公开了异丁烯醛向甲基丙烯酸的转化。

美国专利号 5,380,932 公开了通过用式为 $\text{Cu}_a\text{H}_b\text{P}_c\text{Mo}_d\text{V}_e\text{O}_f$ (其中 $a = 0.1-1$ ， $b = 0-7.8$ ， $c = 0.8-1.2$ ， $d = 9-12$ ， $e = 0.5-3$ 且 f 取决于 a 到 e 的摩尔数) 和/或 $\text{H}_8\text{PMo}_{10}\text{VO}_{39}$ (II) 或其酐 $\text{PMo}_{10}\text{VO}_{35}$ 的杂多酸催化剂化合物的催化剂气相氧化异丁烷来生产甲基丙烯酸和异丁烯醛的方法。该催化剂的载体材料可为具有 0.05-1.0 cm^3/g 的孔隙体积和 0.01-1.0 m^2/g 的表面积的二氧化锆、碳化硅或二氧化硅的大的多孔载体颗粒。该杂多酸催化剂含有钼和钒，而磷作为中心原子，不存在任何其它阳离子化合物，并且尤其不存在碱金属和碱土金属化合物。

美国专利号 3,761,516 公开了将不饱和醛如丙烯醛和异丁烯醛氧化以产生相应的不饱和酸如丙烯酸和甲基丙烯酸的金属氧化物催化

剂。该催化剂为在具有外部大孔的载体或担体上的钼、磷和砷与作为助催化剂的铝、铜或钴的组合。所述孔具有约 10 微米到约 250 微米的直径且优选占载体颗粒外表面的 20-60%。该载体具有最多 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $0.01\text{--}1\text{m}^2/\text{g}$ 且最理想 $0.02\text{--}0.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

发明概述

本发明主张杂多酸催化剂组合物，制备所述催化剂组合物的方法和在蒸气相反应中使用所述催化剂组合物将不饱和醛如异丁烯醛氧化为不饱和羧酸如甲基丙烯酸的方法。所述催化剂组合物具有杂多酸组分和粘结剂或载体。该杂多酸组分具有通式 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{P}_b\text{Cs}_c\text{O}_x$ ，其中 Mo 为钼，V 为钒，P 为磷，Cs 为铯，O 为氧，a 为 0.01-5.0，b 为 0.5-3.5，c 为 0.01-2.0 且 x 满足价态要求。此催化剂组合物基本上不溶于水。它与镁、铝、钛、锆、钽、硅、硼的氧化物和它们的混合物粘结或负载在镁、铝、钛、锆、钽、硅、硼的氧化物和它们的混合物上。本发明的实施方案具有铝的氧化物(氧化铝)或硅的氧化物(二氧化硅)形式或二氧化硅/氧化铝形式的粘结剂或载体。

通常，制备该催化剂的方法是将杂多酸化合物的催化剂组分的化合物溶解于溶液中，该溶液可为水性且可被酸化，沉淀催化剂前体的颗粒，干燥固体颗粒并煅烧该固体颗粒。

通常，在蒸气相反应中使用该催化剂组合物将不饱和醛氧化为不饱和羧酸的方法是使该不饱和醛如异丁烯醛与氧化剂如空气或另一含氧气体在该杂多酸化合物催化剂的存在下在条件下接触以产生不饱和羧酸如甲基丙烯酸。

附图简述

本发明的更彻底的了解和它的许多伴随优势将在结合附图考虑时通过参考以下详细描述更容易地理解，其中：

图 1 显示了异丁烯醛向甲基丙烯酸的转化率随时间的图。

图 2 显示了在催化剂制备的不同步骤中引入粘结剂/载体。

发明详述

含有钼、钒和铋的杂多酸化合物作为在蒸气相反应中将不饱和醛如异丁烯醛氧化为不饱和羧酸如甲基丙烯酸的催化剂是有效的。本发明的催化剂具有杂多酸组分和载体或粘结剂组分。该杂多酸组分具有通式 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{P}_b\text{Cs}_c\text{O}_x$ ，其中 Mo 为钼，V 为钒，P 为磷，Cs 为铯，O 为氧，a 为 0.01-5.0，b 为 0.5-3.5，c 为 0.01-2.0 且 x 满足价态要求。

本发明的杂多酸组分必须含有钼、钒、磷和铯。可以存在钾、铷和/或钠。该杂多酸组分可以含有另外的元素，如铜、铋、硼、铈、钨、铈、铌、铟、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡和镧。该杂多酸组分的一个实施方案具有通式 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{P}_b\text{Cs}_c\text{Cu}_d\text{M}'_e\text{M}''_f\text{O}_x$ ，其中 Mo 为钼，V 为钒，P 为磷，Cs 为铯，Cu 为铜，M' 为铋和/或硼，M'' 为铈、钨、铈、铌、铟、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡或镧中的一种或多种，O 为氧，a 为 0.01-5.0，b 为 0.5-3.5，c 为 0.1-2.0，d 为 0.0-1.5，e 为 0.0-2.0，f 为 0.0-5.0，且 x 满足价态要求。

此催化剂组合物与惰性固体材料粘结或负载在惰性固体材料上。

“惰性”在上下文中是指材料基本上与该杂多酸化合物没有反应性。该粘结剂/载体材料可以是镁、铝、钛、锆、钽、硅、硼的氧化物及它们的混合物。粘结剂/载体材料的具体实例为铝的氧化物(氧化铝)或硅的氧化物(二氧化硅)或者为二氧化硅/氧化铝。

在制备含有特定杂多酸化合物的元素的杂多酸组分化合物的方法中，将特定杂多酸化合物溶解于液体中，该液体可为水性的、水性/有机混合物或有机的。在本发明的一个实施方案中，该液体为水性的。该液体可被酸化以促进所述化合物的溶解。酸可为有机的，如乙酸，或者无机的，如硝酸。该液体的酸性可以通过加入碱如含铵化合物例如氢氧化铵来完全或部分中和。随着化合物在溶液中混合在一起，可以自发发生沉淀或者可以通过加热、冷却或环境条件的其它改变或通

过加入将充当颗粒沉淀的核或“晶种”的物质来促进沉淀。此“晶种”物质可以是含有所述催化剂组合物的元素中的一种或多种的化合物。

合适的钼化合物是但不限于仲钼酸铵、三氧化钼、氯化钼或它们的混合物或组合。

合适的钒组分是但不限于偏钒酸铵、五氧化二钒、氯化钒或它们的混合物或组合。

合适的磷化合物是但不限于磷酸、磷酸铵或它们的混合物或组合。

合适的铜化合物是但不限于硝酸铜、氯化铜或它们的混合物或组合。

合适的铋化合物是但不限于硝酸铋、氧化铋、氯化铋或它们的混合物或组合。

合适的硼化合物是但不限于硼酸、硼酸盐、氧化硼、硼酸酯或它们的混合物或组合。

合适的钾、铷、铯和钠化合物是但不限于硝酸盐、氧化物、氯化物或它们的混合物或组合。

合适的锑、钨、铈、铌、钽、铁、铬、钴、镍、锰、砷、银、锌、铅、锡、钛、铝、硅、钽、锆、镓、锗、镁、钡和镧化合物是但不限于硝酸盐、氧化物、氯化物或它们的混合物或组合。

使所述杂多酸化合物与所述粘结剂/载体材料接触以形成粘结型或负载型催化剂。杂多酸化合物组分的重量相对于粘结剂/载体材料组分的重量为 1:10 到 10:1、优选 1:3 到 3:1、更优选 1:2 到 2:1、最优选约 1:1 的比例。

煅烧该催化剂前体的一个目的是通过得到金属组分的氧化物使催化剂活化。该催化剂前体可以在高于约 350℃ 的温度下煅烧约 2 到约 12 小时。该煅烧可以分为两个阶段，一个阶段在低于约 350℃ 的温度下历时约 1 到约 8 小时且另一阶段在高于 350℃ 的温度下历时约 2 到约 12 小时。煅烧可以在高温烘箱或窑炉中进行。

为了得到粘结型或负载型杂多酸催化剂，将所述杂多酸化合物与所述粘结剂/载体材料混合在一起并制片。在合成过程中，粘结剂/载

体材料可以在杂多酸化合物沉淀之前,在杂多酸化合物沉淀之后(在蒸发液体留下固体颗粒之前),在蒸发液体留下固体颗粒之后(在干燥该固体颗粒之前),在干燥该固体颗粒之后(在煅烧该固体颗粒之前)或在煅烧该固体颗粒之后加入。在本发明的一个实施方案中,该粘结剂/载体材料是在该杂多酸化合物沉淀之后加入。本发明包括产生负载在粘结剂/载体材料上或与粘结剂/载体材料粘结的杂多酸化合物的任何合成方法。

本发明的粘结剂或载体材料具有约 $0.001\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在本发明的一个实施方案中,该粘结剂或载体材料具有约 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在本发明的另一实施方案中,该粘结剂或载体材料具有约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

使用本发明的方法将使含有饱和和/或不饱和醛的原料与氧化剂在所述杂多酸化合物催化剂的存在下在蒸气相反应中在反应条件下接触以产生不饱和羧酸。在本发明的一个实施方案中,用于此方法的原料为不饱和醛,如异丁烯醛,它为烯烃如异丁烯的氧化反应的产物,并且可以含有将不饱和醛如异丁烯醛氧化为不饱和羧酸如甲基丙烯酸再循环。因此,除了不饱和醛之外,该原料还含有未反应的反应物、惰性物质和副产物如水、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、惰性气体、丙酮、乙酸、丙烯醛、甲基丙烯酸、异丁烯及其他烯烃和饱和烃和不饱和烃。在该原料中不饱和醛的浓度可以在宽范围内改变。异丁烯醛的浓度的实例为约1体积%到约20体积%或约2体积%到约8体积%。

在本发明的另一实施方案中,所述原料含有来自将烯烃如丙烯加氢甲酰化为饱和醛如丁醛,例如正丁醛和异丁醛或2-甲基丙醛的方法的产物和副产物。在本发明的另一实施方案中,该原料含有比例为约5重量%到约95重量%的饱和醛与不饱和醛的组合。在原料中具有饱和醛的本发明的实施方案描述在美国专利申请号 11/198,124(代理人案号 STC-03-0027 或 99012/08US) 与 11/189116(代理人案号 STC-03-0028 或 99012/07UTL) 中,它们通过引用并入本文。该氧化剂可为空气或另一含氧气体。在该氧化剂中,可能有除氧气以外的气体

或蒸气，如氮气、二氧化碳、惰性气体和蒸汽。该氧化剂可为纯氧气。在本发明的方法的一个实施方案中，按摩尔基准，氧气相对于醛的量将为从比化学计量比小 40%到比化学计量比大 700%，优选从比化学计量比大 60%到比化学计量比大 360%。在其中醛为异丁烯醛的本发明的方法的另一实施方案中，氧气相对于异丁烯醛的量以摩尔比计为约 0.3 到约 4，优选约 0.8 到约 2.3。

工艺条件为在约 0atm 到约 5atm、优选在约 1atm 的压力下且在约 230℃到约 450℃、优选 250℃到约 400℃、更优选约 250℃到约 350℃的温度下。

用于本发明的方法的反应器可为用于蒸气相反应的任何反应器，如固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器。

已经从总体上描述了本发明，举出以下实施例作为本发明的具体实施方案并且说明它的实施和优势。应理解的是，所述实施例通过举例说明的方式提供并且不打算以任何方式限制本说明书或所附的权利要求。

催化剂组合物： $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_{1.0}\text{B}_{0.5}$

将 69.7362g 仲钼酸铵和 1.9263g 偏钒酸铵加到 250mL 去离子水中。将混合物搅拌整夜。所有颗粒都溶解。

将 0.7671g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 8mL 去离子水中。将 6.4169g CsNO_3 溶解于 35mL 去离子水中。将 5.6939g H_3PO_4 (85%) 溶解于 9mL 去离子水中。将 16.991g HNO_3 (70%) 溶解于 45mL 去离子水中并加入 12mL NH_4OH 和 7.969g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 以得到澄清溶液。以以下顺序将各溶液加入钼-钒溶液中： CsNO_3 溶液、 H_3PO_4 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。当加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时，形成黄色颗粒。使该混合物的温度升高到 95℃。

将 3.8394g Sb_2O_3 和 1.0193g H_3BO_3 加到该混合物中。使水从该混合物中蒸发。将得到的物质在 130℃下干燥 16 小时以得到固体颗粒。使该物质的一部分在 235℃下脱氮 3 小时。使该固体颗粒的多个部分与不同的粘结剂/载体材料混和。表 1 显示了不同的粘结剂/载体材料。

表 1. 所用的四种具有低表面积的结合剂

结合剂	表面积 (m^2/g)	孔隙体积 (cc/g)	备注
Al_2O_3	0.82	0.54	三峰孔
Al_2O_3	0.25	0.26	单孔
SiO_2	0.11	0.53	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	0.008	—	

催化剂用表 1 的结合剂/载体材料制备。将固体颗粒的多个部分与结合剂/载体材料混合并使用压机将该混合物压成饼。加入少量水以促进成型。随后将成形的饼粉碎并筛分到 20-30 目。将筛分后的物质在 370°C 下煅烧 5 小时。也将没有结合剂/载体材料的催化剂挤压、粉碎、筛分并煅烧。得到的催化剂在表 2 中示出。

表 2. 用低表面积结合剂制备的催化剂

催化剂	所用的结合剂	结合剂含量(重量%)	催化剂表面积 (m^2/g)	催化剂孔隙体积 (cc/g)
1A	—	0.0%	9.12	0.092
1B	Al_2O_3 (三峰孔)	19.2	7.51	0.078
1C	Al_2O_3 (单孔)	21.1	6.26	0.077
1D	SiO_2	21.5	6.50	0.091
1F	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	24.1	6.34	0.084

对于本文所述的每一种催化剂来说，将 3-6cc 催化剂与足够的石英碎屑混合以得到 15cc 的总体积，将它置于具有 0.40 英寸内径的下流式反应器中。使由 3.8% 异丁烯醛、8.0% 氧气、30% 水和余量为氮气组成的气体物流穿过在该反应器中的催化剂床。体积流量在 50 与 100sccm 之间变化。内部反应器温度在 275°C 与 295°C 之间变化。反应器压力保持在约 1 大气压下。调节催化剂装载量、流量和反应器温度，以便得到在 70% 与 95% 之间的异丁烯醛转化率。将反应产物冷凝到保持

在 0℃ 下的玻璃阱中历时 1-3 小时的时间。从该液体测定甲基丙烯酸、乙酸和丙烯酸的产率。异丁烯醛、二氧化碳、一氧化碳和其它副产物的量由在线分析或通过气相色谱从反应产物物流测定。用这些粘结剂制备的催化剂的稳定性在图 1 中示出。

在所有实施例中，所报道的催化剂活性通过考虑由于催化剂的量或气体流量的不同引起的异丁烯醛转化率、反应温度和空速的不同，通过假定该反应对异丁烯醛浓度为净一级的并遵循阿伦尼乌斯型温度依赖关系来调节。相对于催化剂 1A 的各催化剂活性报道在表 3 中，对于催化剂 1A 来说，在 284℃ 下 3.0cc 的催化剂和 50sccm 总流量得到 94.1% 转化率和 81.7% 选择性。催化剂 1A 的相对活性定义为 1.0。如果催化剂显示出比催化剂 1A 高 50% 的活性，则此催化剂将具有 1.5 的相对活性。

众所周知，对于异丁烯醛氧化(和实际上大多数部分氧化反应)的选择性取决于异丁烯醛的转化率，即随着转化率增加，由于甲基丙烯酸的过度氧化，对于甲基丙烯酸的选择性降低。鉴于此，为了使比较有意义，两种不同催化剂的选择性必须在相同转化率下比较。跨越约 64% 到 94% 的转化率范围测量参考催化剂的选择性并对在此范围上的数据拟合曲线。随后在相同转化率下比较各实施例的实际选择性与此参考选择性曲线。将各实施例的催化剂的选择性与参考曲线的选择性之间的绝对差值报道为“相对选择性”。参考催化剂的相对选择性定义为 0.0。如果在相同转化率下催化剂显示出选择性比参考催化剂或参考曲线高 1.0%，则此催化剂将具有 +1.0% 的相对选择性。

表 3: 用不同粘结剂制备的催化剂的催化性能

催化剂	活性	选择性变化
1A	1.00	0.0
1B	0.94	0.0
1C	0.97	+3.5%
1D	0.87	+3.5%
1F	0.98	+3.0%

以上举例说明了粘结剂/载体材料的实例，例如三峰孔 (tri-modal pore) 氧化铝、单孔 (mono-pore) 氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。数据显示，基于相同的催化剂重量，粘结型催化剂的活性比非粘结型材料低。然而，所述粘结型/负载型催化剂的约 20 重量% 为惰性粘结剂/载体材料。粘结型/负载型催化剂的选择性与非粘结型/非负载型催化剂相同或比非粘结型/非负载型催化剂更好。以上 4 种粘结型/负载型催化剂随时间变化的性能在图 1 中示出。可见没有显著的失活。与低表面积的粘结剂/载体材料粘结或负载的杂多酸化合物催化剂显示可接受的活性、改进的选择性和稳定的性能。粘结型/负载型杂多酸化合物催化剂还将固有地具有比非粘结型/非负载型杂多酸化合物催化剂更好的机械强度。

如图 2 中所示，该粘结剂/载体材料可以在杂多化合物的合成中的不同步骤中引入。粘结剂/载体材料在沉淀和加入 Sb_2O_3 和 H_3BO_3 之后 (1)、在干燥之后 (2) 和在脱氮之后 (3) 加入。通过在制备的不同步骤处加入粘结剂制备的这三种催化剂的催化性能在表 4 中示出。

表 4. 在不同制备步骤处加入粘结剂制备的催化剂的催化性能

催化剂	制备	粘结剂含量	活性	选择性
1D	在脱氮之后加入粘结剂	21.5%	0.87	3.5%
1E	在干燥之后加入粘结剂	17.9%	0.65	0.0
3C	在沉淀和加入 Sb_2O_3 和 H_3BO_3 之后 加入粘结剂	16.7%	0.95	5.0%

可见，当粘结剂在干燥之后加入时得到相对较低的活性。当粘结剂在干燥之后加入时，大多数时候得到较低密度的催化剂。在此报告中的所有表格中的活性都是基于催化剂的体积。如果活性基于所装载的催化剂的重量计算，则 1E 的基于重量的活性将接近于 1D 的活性。

当粘结剂刚好在沉淀和加入 Sb_2O_3 和 H_3BO_3 之后加入时, 得到更好的选择性。用 1E 没有观察到选择性改善。

显然, 根据以上教导, 本发明的许多改进和变更是可能的。因此, 应理解在所附权利要求的范围内, 本发明可以以不同于本文所具体描述的方式来实施。

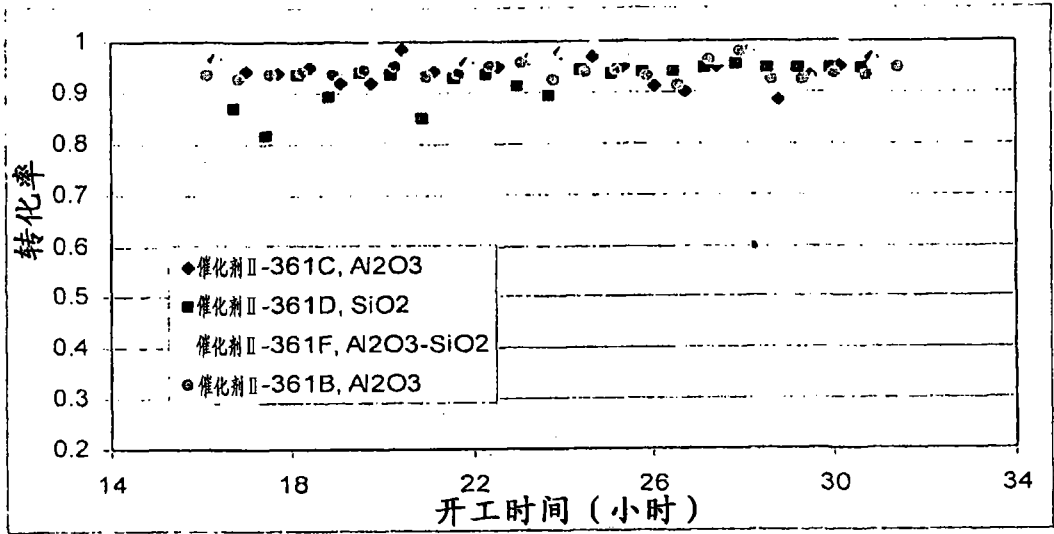


图1

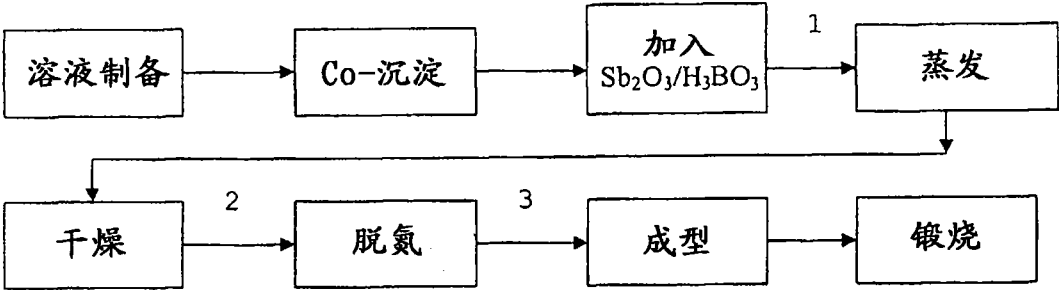


图 2