



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105772015 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 20

(21) 申请号 201410848324. 0

C07C 11/167(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 26

(71) 申请人 上海华谊新材料有限公司

地址 201424 上海市奉贤区苍工路 295 弄
100 号 357 室

申请人 上海华谊丙烯酸有限公司

(72) 发明人 熊德胜 庄岩 王晓夏 罗鸽

吴通好 马建学 褚小东 季金华

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

B01J 23/887(2006. 01)

C07C 5/48(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

钼系复合氧化物催化剂及其制备方法和用途

(57) 摘要

公开了一种钼系复合氧化物催化剂及其制备方法和用途。所述催化剂具有如下通式， $\text{BiMo}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_a$ 其中，M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物；N 为 Na、K、Cs、Ca、Ba 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物； $x = 0.5 \sim 20$ ； $y = 0.05 \sim 20$ ； $z = 0.01 \sim 5$ ；a 是满足各原子价态的数。所述催化剂是用如下方法制得的：首先根据化学配比混合一定量的金属氧化物前驱体，然后利用高能球磨的方式碾磨混合物，碾磨一定时间之后得到钼系复合氧化物催化剂。该催化剂用于丁烯氧化脱氢制丁二烯反应时表现出优良的性能，而且催化剂的制备过程简单可控、重复性好，制备过程中不产生难处理的废水和废气。

1. 一种钼系复合氧化物催化剂,它具有如下结构通式:



其中, M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

N 为 Na、K、Cs、Ca、Ba 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

$x = 0.5 \sim 20$;

$y = 0.05 \sim 20$;

$z = 0.01 \sim 5$;

a 是满足各原子价态的数;

所述催化剂是采用以下方法制备的:

(1) 按照通式的组分比例称取钼酸铋及其他金属元素的氧化物前驱体,研磨并筛分;

(2) 将上述氧化物混合物转移至球磨罐中,球磨后得到催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的钼系复合氧化物催化剂,其特征在于 M 为 V、Fe、Co、Ni 中的一种或两种;N 较好为 K 或者 Cs。

3. 根据权利要求 1 所述的钼系复合氧化物催化剂,其特征在于:

$x = 0.5 \sim 20$, 较好为 $0.8 \sim 18$, 更好为 $1.0 \sim 15$, 最好为 $1.2 \sim 12$;

$y = 0.05 \sim 20$, 较好为 $0.08 \sim 15$, 更好为 $0.10 \sim 12$, 最好为 $0.12 \sim 8$, 优选为 $0.15 \sim 5$;

$z = 0.01 \sim 5.0$, 较好为 $0.02 \sim 4.0$, 更好为 $0.03 \sim 2.0$, 最好为 $0.05 \sim 1.0$, 优选为 $0.08 \sim 0.50$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于球磨时球磨的频率为 $15 \sim 35\text{Hz}$, 球磨时间为 $10 \sim 1000$ 分钟;磨球和氧化物混合物的质量比为 $50 \sim 5:1$ 。

5. 如权利要求 4 所述的催化剂,其特征在于磨球和氧化物混合物的质量比为 $30 \sim 10:1$, 更好为 $20 \sim 12:1$ 。

6. 如权利要求 4 所述的催化剂,其特征在于球磨机的球磨频率为 $18 \sim 32\text{Hz}$ 、研磨时间为 $100\sim 900$ 分钟;更好振荡频率为 $20 \sim 30\text{Hz}$ 、研磨时间为 $180\sim 820$ 分钟;优选振荡频率为 $22 \sim 28\text{Hz}$ 、研磨时间为 $220\sim 750$ 分钟。

7. 一种钼系复合氧化物催化剂的制造方法,所述催化剂具有如下结构通式:



其中, M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

N 为 Na、K、Cs、Ca、Ba 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

$x = 0.5 \sim 20$;

$y = 0.05 \sim 20$;

$z = 0.01 \sim 5$;

a 是满足各原子价态的数;

所述方法包括如下步骤:

(1) 按照通式的组分比例称取钼酸铋及其他金属元素的氧化物前驱体,研磨并筛分;

(2) 将上述氧化物混合物转移至球磨罐中,球磨后得到催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于:

M 为 V、Fe、Co、Ni 中的一种或两种;N 较好为 K 或者 Cs;

$x = 0.5 \sim 20$, 较好为 $0.8 \sim 18$, 更好为 $1.0 \sim 15$, 最好为 $1.2 \sim 12$;

$y = 0.05 \sim 20$, 较好为 $0.08 \sim 15$, 更好为 $0.10 \sim 12$, 最好为 $0.12 \sim 8$, 优选为 $0.15 \sim 5$;

$z = 0.01 \sim 5.0$, 较好为 $0.02 \sim 4.0$, 更好为 $0.03 \sim 2.0$, 最好为 $0.05 \sim 1.0$, 优选为 $0.08 \sim 0.50$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于球磨时球磨的频率为 $15 \sim 35\text{Hz}$, 球磨时间为 $10 \sim 1000$ 分钟; 磨球和氧化物混合物的质量比为 $50 \sim 5:1$ 。

10. 球磨法在制备丁烯氧化脱氢制备丁二烯的催化剂中的用途。

钼系复合氧化物催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钼系复合氧化物催化剂,其具有高的丁烯转化率和丁二烯选择性。本发明还涉及该催化剂的制备方法及其在丁烯氧化脱氢制备丁二烯反应中的应用。

背景技术

[0002] 丁二烯是重要的基础化工原料,是合成橡胶工业中用量最大的单体,也是生产合成树脂和有机化工原料的重要中间体。丁二烯用途非常广泛,主要用于合成丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶及 ABS 树脂等。

[0003] 目前丁二烯主要通过从石脑油裂解的副产物中抽提得到。但是随着乙烯、丙烯原料轻质化的发展,石脑油裂解装置的产量不断下降,抽提丁二烯的产量已经满足不了日益增长的丁二烯需求,市场丁二烯缺口会越来越大,需要发展新的不依赖于烯烃裂解的丁二烯生产工艺,通过丁烯氧化脱氢技术制 1, 3- 丁二烯是一条可行的工艺路线,吸引了越来越多的注意。

[0004] 目前可以用于催化丁烯氧化脱氢反应的催化剂主要有三类:铁系尖晶石催化剂、钼系复合氧化物催化剂和锡类催化剂。我国在上世纪 80 年代开发出了 B-02 和 H-198 两种铁系催化剂,都已经被应用于工业生产中。铁酸盐催化剂最大的优点就是生成的副产物中含氧有机化合物含量小,废水处理简单,但是单程转化率不高、丁二烯选择性不高,而且需要大量的水蒸气作为稀释气,整体能耗很高,废水量大。

[0005] 与铁系催化剂相比,钼系复合氧化物催化剂的转化率和选择性更高,而且不需要使用水作为反应的稀释气,在能耗和物耗方面都有优势。钼系复合氧化物催化剂一般由很多金属组分组成,主要活性组分是钼酸铋氧化物,另外还有钼酸钴、钼酸铁、钼酸镍、碱土金属和碱金属作为助催化剂[参见 M.Niwa and Y.Murakami, J.Catal., 27, 26(1972); A. P. V. Soares, L. D. Dimitrov, et al., Appl. Catal. A:Gen., 253, 191(2003)]。

[0006] 目前,钼系复合氧化物催化剂的制备方法主要有两种,一种是共沉淀法,另一种是直接干燥的方法。

[0007] 就直接干燥法而言,美国专利 US 3,764,632 公开了使用直接干燥的方法制备的钼系复合氧化物催化剂。虽然直接干燥的方法过程简单,但是因为要制备的目标催化剂组分复杂,不同组分的化学性质相差很大,烘干过程中容易造成不同金属元素的分离,导致最后得到的催化剂组分分布不均匀、晶相结构复杂,催化剂制备的重复性不好。而且在干燥和焙烧的过程中会产生大量的含氮、氯等元素的废气,废气的处理非常麻烦。

[0008] 就共沉淀方法而言,现有的制备 Bi/Mo/Fe 复合氧化物催化剂的方法是通过在调节好 pH 值的溶液中进行共沉淀得到催化剂前驱体;这种方法可以简便地提高所述多组分钼酸铋催化剂的活性。虽然共沉淀方法本身具有操作简单等优点,但是由于不同的金属离子的沉淀 pH 值是不同的,所以采用共沉淀法制备催化剂时金属离子并不能同时沉淀下来,也不利于活性组分的均匀分布;而且,钴、镍、锌等金属离子会与沉淀剂中的铵离子生成络合物,在过滤的过程中流失,所以难于精确控制最终得到的催化剂的组成,或者精确控制最

终得到的催化剂的组成所需的成本非常高,难以以工业规模进行推广。此外,共沉淀法在制备过程中还会产生很多的含有金属离子的废水,这些含有超量金属离子的废水必须需要经过特殊处理之后才能排放。

[0009] 机械化学法 (mechanochemistry, 又称高能球磨法 high-energy ball milling) 是一种制备超细材料的方法。机械化学法的基本原理是利用机械能来诱发化学反应或诱导材料组织、结构和性能的变化,以此来制备新材料。作为一种新技术,它具有明显降低反应活化能、细化晶粒、极大提高粉末活性和改善颗粒分布均匀性及增强体与基体之间界面的结合,促进固态离子扩散,诱发低温化学反应,从而提高了材料的密实度、电、热学等性能,是一种节能、高效的材料制备技术。

[0010] 鉴于现有技术的状况,本领域仍需要开发一种用于制备催化丁烯氧化脱氢制备丁二烯的钼系复合氧化物催化剂,该催化剂不仅需要具有高的活性和选择性,而且制备过程要相对简单、可控、易于重复,制备过程中活性组分不会流失,而且可减少制备过程时产生的废水和废气。

发明内容

[0011] 因此,本发明的一个发明目的是提供一种用于丁烯氧化脱氢制备丁二烯的催化剂,该催化剂具有高的丁烯转化率和丁二烯选择性。

[0012] 本发明的另一个发明目的是提供一种所述催化剂的制备方法,与现有的制备方法相比,这种方法过程简单、易于重复、金属离子不会流失、不产生含有金属离子的废水和废气等优点。

[0013] 因此,本发明的一个方面是提供一种钼系复合氧化物催化剂,它具有如下结构通式:

[0014] $\text{BiMo}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_a$

[0015] 其中, M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

[0016] N 为 Na、K、Cs、Ca、Ba 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物;

[0017] $x = 0.5 \sim 20$;

[0018] $y = 0.05 \sim 20$;

[0019] $z = 0.01 \sim 5$;

[0020] a 是满足各原子价态的数。

[0021] 所述催化剂是用如下方法制得的:

[0022] (1) 按照上述通式的组分比例称取钼酸铋及其他金属元素的氧化物前驱体,研磨并筛分;

[0023] (2) 将上述氧化物混合物转移至球磨罐中球磨,得到所需的钼系复合氧化物催化剂。

[0024] 本发明的另一方面涉及一种本发明钼系复合氧化物催化剂的制造方法,它包括:

[0025] (1) 按照催化剂通式的组分比例提供钼酸铋及其他金属元素的氧化物前驱体,研磨并筛分,得到混合物;

[0026] (2) 将上述混合物转移至球磨罐中球磨,得到所需的钼系复合氧化物催化剂。

[0027] 本发明的再一方面涉及球磨法在制备丁烯氧化脱氢制备丁二烯的催化剂中的用途。

具体实施方式

[0028] 1. 钼系复合氧化物催化剂

[0029] 本发明涉及一种钼系复合氧化物催化剂,在丁烯气相氧化脱氢制备丁二烯的反应中,所述钼系复合氧化物催化剂表现出优良的活性和产物选择性。

[0030] 本发明钼系复合氧化物催化剂具有如下结构通式:



[0032] 其中, M 为 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物, M 较好为 Fe、Co 或者 Ni;

[0033] N 为 Na、K、Cs、Ca、Ba 中的一种或两种或更多种以任意比例的混合物, N 较好为 K 或者 Cs;

[0034] 在上述通式的复合氧化物催化剂中, x 是由 0.5、20、0.8、18、1.0、15、1.2、12 中任意两个作为端点形成的数值范围,在本发明的一个实例中, $x = 0.5 \sim 20$, 较好为 0.8-18, 更好为 1.0-15, 最好为 1.2-12。

[0035] 在上述通式的复合氧化物催化剂中, y 是由 0.05、20、0.08、15、0.10、12、0.12、8、0.15、5 中任意两个作为端点形成的数值范围,在本发明的一个实例中, $y = 0.05 \sim 20$, 较好为 0.08 ~ 15, 更好为 0.10 ~ 12, 最好为 0.12 ~ 8, 优选为 0.15 ~ 5。

[0036] 在上述通式的复合氧化物催化剂中, z 是由 0.01、5.0、0.02、4.0、0.03、2.0、0.05、1.0、0.08、0.50 中任意两个作为端点形成的数值范围,在本发明的一个实例中, $z = 0.01 \sim 5.0$, 较好为 0.02 ~ 4.0, 更好为 0.03 ~ 2.0, 最好为 0.05 ~ 1.0, 优选为 0.08 ~ 0.50。

[0037] a 是满足各原子价态的数。

[0038] 在本发明的一个较好实例中,本发明复合氧化物催化剂选自: $\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{1.0}\text{Fe}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{O}_c$ 、 $\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{K}_{0.1}\text{O}_c$ 、 $\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_c$ 、 $\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{1.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_c$ 、它们中的两种或更多种以任意比例形成的混合物。

[0039] 2. 钼系复合氧化物催化剂的制备方法

[0040] 本发明的钼系复合氧化物催化剂可采用下列方法制得:

[0041] (1) 按照所需组分比例称取钼酸铋及其他金属元素的氧化物前驱体,研磨并筛分。

[0042] 根据方法步骤的不同,所述氧化物前驱体可以是单一的氧化物,也可以是几种金属氧化物的混合物。也可以是经研磨能分解形成氧化物的化合物。在本发明中,所述金属氧化物可以通过沉淀法、水热法、热分解法等方法制备得到,也可以市售获得。

[0043] 已知球磨本身具有混合和粉碎的功能,因此在球磨前本发明采用研磨和筛分步骤的目的是缩短球磨时间,因为较小的氧化物粒径有利于缩短球磨过程的时间。在本发明的一个较好实例中,在研磨和混合后将金属氧化物筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米,较好为 0.01-0.09 毫米,更好为 0.03-0.07 毫米。

[0044] (2) 将筛分好的氧化物混合物放入球磨罐中球磨

[0045] 本发明方法球磨时的磨球材质无特别的限制,只要该磨球对本发明催化剂的性能无不利影响即可。在本发明的一个实例中,使用不锈钢球作为磨球。每次球磨时磨球与待

球磨物（或者磨球与经筛分的氧化物混合物）的质量比通常为 50 ~ 5 : 1, 较好为 40 ~ 10 : 1, 更好为 30 ~ 20 : 1。如果磨球和原料的质量比过小, 则球磨所需时间会延长, 制备催化剂的生产效率就会降低; 相反, 如果磨球和原料的质量比大于最佳的质量比之后, 催化剂产量降低, 制备效率同样会降低。

[0046] 在本发明中, 球磨机的振荡频率与研磨时间相关, 如果球磨机的振荡频率过低, 所需碾磨时间会很长, 制备催化剂的效率很低; 如果球磨机的振荡频率过高, 球磨机因为散热不及而不能连续工作。另一方面, 如果球磨时间过短, 则金属氧化物混合物之间发生固相反应的程度不够, 催化剂活性不高; 相反, 如果达到最佳碾磨时间之后再延长碾磨时间, 并不能继续提高催化剂性能, 有时反而会降低催化剂性能。

[0047] 在本发明的一个实例中, 采用的振荡频率为 15 ~ 35Hz、碾磨时间为 10 ~ 1000 分钟; 较好振荡频率为 18 ~ 32Hz、研磨时间为 100-900 分钟; 更好振荡频率为 20 ~ 30Hz、研磨时间为 180-820 分钟; 优选振荡频率为 22 ~ 28Hz、研磨时间为 220-750 分钟。

[0048] 经过一段时间球磨之后就得了直接到了钼系复合氧化物催化剂活性组分。

[0049] 本发明球磨时的气氛没有特殊要求, 可以是空气、氮气或者其他惰性气体。

[0050] 在本发明的一个实例中, 本发明方法还包括将所得到的催化剂活性组分与石墨混合成型, 制得最终催化剂。在本发明的一个实例中, 石墨加入量为催化剂总质量的 2% ~ 10%, 较好为 5% ~ 8%, 更好为 6% ~ 7%。

[0051] 3. 本发明钼系复合氧化物催化剂的用途

[0052] 本发明钼系复合氧化物催化剂适合丁烯氧化脱氢制备丁二烯反应, 特别适合不用水蒸气作为反应稀释气的反应工艺条件。适合的反应包括如下步骤: 首先将原料丁烯（也可以是含有丁烯的混合烃类）与水蒸气、空气及稀释气体混合均匀, 随后将该经预热的混合气体通入催化剂床层进行脱氢反应, 反应条件为: 温度 250 ~ 450℃, 反应原料对丁烯而言空速为 50 ~ 500h⁻¹, 丁烯的摩尔浓度 1 ~ 20%, 丁烯: 氧气: 水蒸气: 稀释气的摩尔比为 1:0.2 ~ 5:0 ~ 20:0 ~ 20; 稀释气为氮气、氩气、氦气中的一种。

[0053] 在本发明的一个实例中, 所述丁烯气相氧化脱氢制备丁二烯反应包括如下步骤: 将原料丁烯与水蒸气、空气及稀释气体混合物, 经预热后, 通过催化剂床层, 进行氧化脱氢反应; 反应条件为: 温度 300 ~ 420℃, 反应原料对丁烯而言空速为 100 ~ 300h⁻¹, 丁烯的摩尔浓度 4 ~ 12%, 丁烯: 氧气: 水蒸气: 稀释气的摩尔比为 1:0.5 ~ 2.0:1 ~ 4:0 ~ 12; 稀释气为氮气。

[0054] 在本发明丁烯气相氧化脱氢制备丁二烯的反应中, 其催化剂床层使用用本发明方法制得的钼系复合氧化物催化剂。

[0055] 所述原料丁烯选自 1- 丁烯、反式 - 丁烯 -2、顺式 - 丁烯 -2 中的一种、两种或这三种丁烯异构体的混合物。

[0056] 在本发明丁烯气相氧化脱氢制备丁二烯的反应中, 使用下面的公式计算得以重量计的“丁烯的转化率”和“丁二烯的选择性”:

[0057] 丁烯的转换率 (%) = [(反应前丁烯的含量 - 反应后丁烯的含量) / 反应前丁烯的量] × 100%

[0058] 丁二烯的选择性 (%) = (反应生成的丁二烯的量 / 反应的丁烯的量) × 100%

[0059] 采用本发明提出的方法制备的钼系复合氧化物催化剂具有高的丁烯转化率和丁

二烯选择性,如下面实施例证明的那样,用本发明方法制得的复合氧化物催化剂的丁烯转化率为 80–98%、丁二烯选择性为 90–97%,其丁烯转化率和丁二烯选择性均高于用常规共沉淀法制得的催化剂。另外,使用本发明方法制备钼系复合氧化物催化剂具有过程简单、易于重复、金属离子不会流失、不产生废水和废气的优点。

[0060] 下面,接合实施例进一步证明本发明的优点。

[0061] 实施例 1

[0062] 1. 制备催化剂

[0063] 称取 3.77 克 $\beta\text{-Mo}_{2.0}\text{Bi}_{2.0}\text{O}_9$ 、1.6 克三氧化二铁(含有 1.08% (w. t.) 的钾),首先放置于碾钵中手工研磨 5 分钟,使之混合均匀,接着筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米,然后转移至 50ml 不锈钢球磨罐中,加入 100 克不锈钢球,球磨速度为 25 赫兹,碾磨 4 小时,得到钼系复合氧化物催化剂粉末。

[0064] 用 ICP 分析该催化剂粉末的元素组成,测试结果显示催化剂的组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{O}_x$ 。催化剂中的 Mo、Bi、Fe 和 K 的摩尔比与制备时投入的原料中的元素摩尔比相同,说明在制备过程没有金属离子流失。

[0065] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0066] 将得到的催化剂粉末与石墨混合,石墨加入量为总质量的 3%,将上述混合后的粉末成型为 20 ~ 40 目颗粒,然后装入不锈钢管式反应器中测试催化剂性能。催化性能评价是在不锈钢管式反应器中(内径 10mm,长 350mm)进行的,催化剂体积 12ml。

[0067] 将原料 1-丁烯与水蒸气、空气混合,经预热至 300℃后,通过催化剂床层。其中 1-丁烯空速为 200h^{-1} ,反应温度 320℃,空气和丁烯的摩尔比为 5.7,水蒸气和丁烯的摩尔比为 2,稀释气为氮气,丁烯浓度为 8%。

[0068] 反应 20 小时稳定后,对尾气使用安捷伦 7890 气相色谱进行在线分析。

[0069] 用上面所述的计算方法算得,1-丁烯转化率为 88%,丁二烯选择性 94.8%。

[0070] 对比例 1

[0071] 1. 制备催化剂(使用烧制而非球磨法)

[0072] 使用高温固相反应的方法制备钼系复合氧化物催化剂,称取 3.77 克 $\beta\text{-Mo}_{2.0}\text{Bi}_{2.0}\text{O}_9$ 、1.6 克三氧化二铁(含有 1.08% (w. t.) 的钾),在碾钵中手工碾磨 5 分钟,使混合均匀,筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米,然后转移至坩埚中,置于马弗炉中焙烧,焙烧气氛为空气。焙烧温度 550℃,焙烧时间 4 小时。

[0073] 用 ICP 分析催化剂粉末的元素组成,测试结果显示催化剂的组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{O}_x$ 。催化剂中的 Mo、Bi、Fe 和 K 的摩尔比与制备时投入的原料中的元素摩尔比相同。

[0074] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0075] 使用与实施例 1 相同的实验装置和方法测试催化剂的性能,其中 1-丁烯空速为 200h^{-1} ,反应温度 320℃,空气和丁烯的摩尔比为 5.7,水蒸气和丁烯的摩尔比为 2,稀释气为氮气,丁烯浓度为 8%。反应 20 小时后分析生成气组成,计算得到 1-丁烯转化率为 38%,丁二烯选择性 84.8%。与实施例 1 的催化剂性比,直接用高温固相反应法制备的催化剂的活性和选择性都很差。

[0076] 对比例 2

[0077] 1. 制备催化剂(使用共沉淀法)

[0078] 采用共沉淀法制备钼系复合氧化物催化剂,将 80.8 克硝酸铁和 485.10 克硝酸铋溶解在硝酸酸化的 1000 克蒸馏水中,形成 A 溶液。将 176.6 克偏钼酸铵溶解在 2000 克蒸馏水中,完全溶解之后再加入 5.05 克硝酸钾固体,形成 B 溶液。Mo、Bi、Fe、K 的摩尔比为 1:1:0.2:0.05。边搅拌边将 A 溶液滴加到 B 溶液中,滴加完成之后再用浓氨水调节 pH 值到 4.0,滴加完成之后在室温下老化 2 小时,然后过滤,用蒸馏水洗涤至滤液为中性。然后在 110℃烘干滤饼,得到松散的固体。将得到的固体粉碎、筛分,加入 2%重量的石墨,混合后压片、破碎、筛分,得到 10-20 目的颗粒,在管式炉中、流动空气气氛下焙烧该颗粒,焙烧温度 520℃,焙烧 3 小时,得到钼系复合氧化物催化剂。

[0079] 催化剂粉末用 ICP 分析元素组成,测试结果显示得到的催化剂中 Mo、Bi、Fe、K 的摩尔比为 0.8:1:0.2:0.02;用 ICP 分析滤液,测得其中有大量的 Mo 离子,还有少量 K 离子,几乎没有 Fe 和 Bi 离子。说明使用共沉淀法制备钼系复合氧化物时,Mo、Bi、Fe、K 很难完全沉淀,特别是 Mo 离子流失比较严重。

[0080] 2. 催化剂性能评价

[0081] 使用与实施例 1 相同的实验装置和方法测试催化剂的性能,其中 1-丁烯空速为 200h^{-1} ,反应温度 320℃,空气和丁烯的摩尔比为 5.7,水蒸气和丁烯的摩尔比为 2,稀释气为氮气,丁烯浓度为 8%。反应 20 小时后分析生成气组成,计算得到 1-丁烯转化率为 82%,丁二烯选择性 84.8%。与实施例 1 的催化剂性比,使用共沉淀法制备的催化剂活性比较接近,但是选择性较差,这与 Mo 和 K 的流失有关。

[0082] 对比例 3

[0083] 1. 制备催化剂(使用共沉淀法)

[0084] 采用共沉淀法制备钼系复合氧化物催化剂,将 80.8 克硝酸铁和 485.10 克硝酸铋溶解在硝酸酸化的 1000 克蒸馏水中,形成 A 溶液。将 220.75 克偏钼酸铵溶解在 2000 克蒸馏水中,完全溶解之后再加入 12.12 克硝酸钾固体,形成 B 溶液。Mo、Bi、Fe、K 的摩尔比为 1.25:1:0.2:0.12。边搅拌边将 A 溶液滴加到 B 溶液中,滴加完成之后再用浓氨水调节 pH 值到 4.0,滴加完成之后在室温下老化 2 小时,然后过滤,用蒸馏水洗涤至滤液为中性。然后在 110℃烘干滤饼,得到松散的固体。将得到的固体粉碎、筛分,加入 2%重量的石墨,混合后压片、破碎、筛分,得到 10-20 目的颗粒,在管式炉中、流动空气气氛下焙烧该颗粒,焙烧温度 520℃,焙烧 3 小时,得到钼系复合氧化物催化剂。

[0085] 催化剂粉末用 ICP 分析元素组成,测试结果显示得到的催化剂中 Mo、Bi、Fe、K 的摩尔比为 1:1:0.2:0.05;用 ICP 分析滤液,测得其中有大量的 Mo 离子,还有少量 K 离子,几乎没有 Fe 和 Bi 离子。说明 Mo 离子和 K 离子流失比较严重。与实施例 1 和对比例 2 比较,本比较例通过增加投入的偏钼酸铵和硝酸钾原料的量,使得最终得到的固体催化剂的元素组成与实施例 1 相同。

[0086] 2. 催化剂性能评价

[0087] 使用与实施例 1 相同的实验装置和方法测试催化剂的性能,其中 1-丁烯空速为 200h^{-1} ,反应温度 320℃,空气和丁烯的摩尔比为 5.7,水蒸气和丁烯的摩尔比为 2,稀释气为氮气,丁烯浓度为 8%。反应 20 小时后分析生成气组成,计算得到 1-丁烯转化率为 85%,丁二烯选择性 92.8%。与实施例 1、对比例 2 相比,虽然增加偏钼酸铵和硝酸钾的投料量之后,催化剂的活性与选择性和对比例 2 相比有所上升,但是比实施例 1 的催化剂的性能仍然

差一些。

[0088] 实施例 2

[0089] 1. 制备催化剂

[0090] 称取 4.48 克 $\alpha\text{-Mo}_{2.0}\text{Bi}_{3.0}\text{O}_{12.0}$ 、0.45 克氧化镍（含有 0.98% (w. t.) 的钾），首先放置于碾钵中手工碾磨 5 分钟，再筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米，然后转移至 50ml 不锈钢球磨罐中，加入 70 克不锈钢球，球磨速度为 28 赫兹，碾磨 2 小时，得到钼系复合氧化物催化剂。

[0091] 催化剂粉末用 ICP 分析元素组成，测试结果显示催化剂的组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{K}_{0.1}\text{O}_x$ 。催化剂中的 Mo、Bi、Ni 和 K 的摩尔比与制备时投入的原料中的元素摩尔比相同，说明在制备过程没有金属离子流失。

[0092] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0093] 将得到的催化剂粉末与石墨混合，石墨加入量为总质量的 3%，将上述混合后的粉末成型为 20 ~ 40 目颗粒，然后装入不锈钢管式反应器中测试催化剂性能。催化性能评价是在不锈钢管式反应器中（内径 10mm，长 350mm）进行的，催化剂体积 12ml。

[0094] 将原料 1-丁烯与水蒸气、空气混合，经预热至 300℃ 后，通过催化剂床层。其中 1-丁烯空速为 200h^{-1} ，反应温度 380℃，空气和丁烯的摩尔比为 8，水蒸气和丁烯的摩尔比为 1，稀释气为氮气，丁烯浓度为 6%。

[0095] 反应 20 小时稳定后，对尾气使用安捷伦 7890 气相色谱进行在线分析。

[0096] 用上面所述的计算方法算得，1-丁烯转化率为 80%，丁二烯选择性 95.8%。

[0097] 实施例 3

[0098] 1. 制备催化剂

[0099] 称取 4.48 克 $\alpha\text{-Mo}_{2.0}\text{Bi}_{3.0}\text{O}_{12.0}$ 、0.16 克三氧化四钴、0.112 克氧化钙，先在碾钵中手工碾磨 5 分钟，使混合均匀，筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米，然后转移至 50ml 不锈钢球磨罐中，加入 100 克不锈钢球，球磨速度为 25 赫兹，碾磨 4 小时，得到钼系复合氧化物催化剂。

[0100] 催化剂粉末用 ICP 分析元素组成，测试结果显示催化剂的组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_x$ 。催化剂中的 Mo、Bi、Co 和 Ca 的摩尔比与制备时投入的原料中的元素摩尔比相同，没有金属离子流失。

[0101] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0102] 将得到的催化剂粉末与石墨混合，石墨加入量为总质量的 3%，将上述混合后的粉末成型为 20 ~ 40 目颗粒，然后装入不锈钢管式反应器中测试催化剂性能。催化性能评价是在不锈钢管式反应器中（内径 10mm，长 350mm）进行的，催化剂体积 12ml。

[0103] 将原料 1-丁烯与水蒸气、空气混合，经预热至 300℃ 后，通过催化剂床层。其中 1-丁烯空速为 300h^{-1} ，反应温度 380℃，空气和丁烯的摩尔比为 6，水蒸气和丁烯的摩尔比为 1，稀释气为氮气，丁烯浓度为 10%。

[0104] 反应 20 小时稳定后，对尾气使用安捷伦 7890 气相色谱进行在线分析。

[0105] 用上面所述的计算方法算得，1-丁烯转化率为 82%，丁二烯选择性 96.8%。

[0106] 对比例 4

[0107] 1. 制备催化剂（采用共沉淀法）

[0108] 称取 26.48 克七钼酸铵，溶解在 200ml 蒸馏水中，形成 A 溶液。然后称取 48.51 克硝酸铋、5.86 克硝酸钴、3.28 克硝酸钙，溶解在 200ml 蒸馏水中，形成 B 溶液，加入少量硝酸

帮助硝酸溶解。边搅拌边将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中,同时滴加氨水控制溶液最终的 pH 值为 3.0,滴加完成之后浆液在 60℃老化 1 小时,然后在 110℃烘箱中干燥 8 小时。

[0109] 将得到的固体粉碎、筛分,加入 2%重量的石墨,混合后压片、破碎、筛分,得到 10-20 目的颗粒,在管式炉中、流动空气气氛下焙烧该颗粒,焙烧温度 510℃,焙烧 10 小时,得到的复合氧化物催化剂。

[0110] 使用 ICP 分析催化剂的元素组成,测得组成为 $\text{Mo}_{1.5}\text{Bi}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_x$,与加入的元素配比相同,没有金属离子流失。但是在催化剂的焙烧过程中,产生了大量的刺鼻的含有 NO_x 的废气。工业上采用这种方法制备催化剂时,必须安装废气处理设备,对这些废气进行处理之后才能排放。

[0111] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0112] 在不锈钢管式反应器中测试上述催化剂的性能,催化剂体积 12ml。

[0113] 将原料 1-丁烯与水蒸气、空气混合,经预热至 300℃后,通过催化剂床层。其中 1-丁烯空速为 300h^{-1} ,反应温度 380℃,空气和丁烯的摩尔比为 6,水蒸气和丁烯的摩尔比为 1,稀释气为氮气,丁烯浓度为 10%。稳定 20 小时之后,测得催化剂的性能为:1-丁烯转化率为 84%,丁二烯选择性 95.0%。

[0114] 实施例 4

[0115] 1. 制备催化剂

[0116] 称取 4.48 克 $\alpha\text{-Mo}_{2.0}\text{Bi}_{3.0}\text{O}_{12.0}$ 、0.6 克氧化镍、0.3068 氧化钡,首先放置于碾钵中手工碾磨 5 分钟,使混合均匀,筛分到 0.001 ~ 0.1 毫米,然后转移至 50ml 不锈钢球磨罐中,加入 100 克不锈钢球,球磨速度为 25 赫兹,碾磨 10 小时,得到钼系复合氧化物催化剂。

[0117] 催化剂粉末用 ICP 分析元素组成,测试结果显示催化剂的组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_x$ 。催化剂中的 Mo、Bi、Ni 和 Ba 的摩尔比与制备时投入的原料中的元素摩尔比相同,说明在制备过程没有金属离子流失。

[0118] 2. 通过丁烯脱氢反应评价催化剂性能

[0119] 将得到的催化剂粉末与石墨混合,石墨加入量为总质量的 3%,将上述混合后的粉末成型为 20 ~ 40 目颗粒,然后装入不锈钢管式反应器中测试催化剂性能。催化性能评价是在不锈钢管式反应器中(内径 10mm,长 350mm)进行的,催化剂体积 12ml。

[0120] 将原料 1-丁烯与水蒸气、空气混合,经预热至 300℃后,通过催化剂床层。其中 1-丁烯空速为 150h^{-1} ,反应温度 320℃,空气和丁烯的摩尔比为 5.7,水蒸气和丁烯的摩尔比为 2,稀释气为氮气,丁烯浓度为 8%。

[0121] 反应 20 小时稳定后,对尾气使用安捷伦 7890 气相色谱进行在线分析。

[0122] 用上面所述的计算方法算得,1-丁烯转化率为 92%,丁二烯选择性 93.8%。

[0123] 由上面的实施例和对比例的试验结果比较,可以看出采用本发明的方法制备催化剂,过程简单、重复性好,而且不会有金属离子流失,不会产生含有金属离子的废水。此外,本发明的方法制备的催化剂的性能优良,用于丁烯脱氢反应时活性和丁二烯选择性都比较高,高于采用共沉淀法制得的同样催化剂的选择性和转化率。