



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119857504 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202510344586.1

C07C 57/04 (2006.01)

(22) 申请日 2025.03.21

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72) 发明人 黄伟新 张瀚之 卫泽跃

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 韩静粉

(51) Int. Cl.

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 35/61 (2024.01)

B01J 35/60 (2024.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

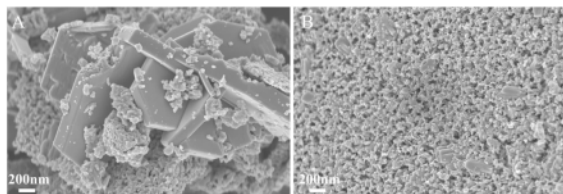
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用,包括以下步骤:将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂,即复合氧化物催化剂。上述方法制备的复合氧化物采用特定种类的造孔剂,从而提高丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸反应活性。



1. 一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:
将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;
将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;
将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钼钒碲铌前驱体中Mo:V:Te:Nb=1:(0.2~0.4):(0.3~0.5):(0.10~0.2)。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备第一氧化物采用的钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合的温度为0~120°C,时间为1~3h。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备钼钒碲铌前驱体的原料包括钼酸铵、草酸铌铵、碲酸和硫酸氧钒。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述造孔剂和钼酸铵的质量比为(1:40)~(1:1)。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备第一氧化物,焙烧的温度为200~350°C,焙烧的时间为1~6h;
煅烧的温度为590~610°C,煅烧的时间为110~130min。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,水热反应温度为170~180°C,水热反应的时间为46~50h。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备第二氧化物,焙烧的温度为240~260°C,时间为1~6h;
煅烧的温度为590~610°C,时间为110~130min。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,第一氧化物和第二氧化物的质量比为(0.5:10)~(10:0.5)。
10. 一种丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸的方法,包括以下步骤:
将权利要求1~9任一项所述方法制备的高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂和碳化硅混合,在丙烯或丙烷、氧气、氩气和水蒸气的混合气中催化反应,得到丙烯酸。

一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,尤其涉及一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 丙烯酸在分子领域是应用广泛的一种单体,其可以用来粘结剂、颜料、超吸水聚合物等。目前丙烯酸主要通过丙烯两步法制备:首先,丙烯在Mo/Bi基催化剂催化下在310°C左右选择性氧化成丙烯醛;随后丙烯醛在Mo/V基催化剂催化下在210°C左右选择性氧化成丙烯酸。该法丙烷的总转化率超90%,丙烯酸的总选择性也接近90%。但是两步法操作方法比较复杂,设备投资成本较高,因而以丙烯或丙烷为原料一步法制备丙烯酸具有重要意义。

[0003] MoVTeNbO_x混合氧化物是较优异的丙烯或丙烷一步选择性氧化为丙烯酸的催化体系。Robert K. Grasselli等通过在合成过程中掺入P、W、B、Cu元素调节催化剂活性,李双名等也研究了Cr、Fe、Ce元素的掺入对催化剂活性的调节作用。目前报道制备的大多数MoVTeNbO_x混合氧化物催化剂比表面积比较低,导致催化剂的活性大多比较低,因此,需要进一步开发新的合成方法制备更高活性的催化剂,从而促进该催化剂的工业化应用。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用,该方法制备的复合氧化物催化剂通过采用特定种类造孔剂,使其获得较高比表面积,从而提高丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸反应活性。

[0005] 本发明提供了一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;

[0007] 将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;

[0008] 将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂。

[0009] 优选地,所述钼钒碲铌前驱体中Mo:V:Te:Nb=1:(0.2~0.4):(0.3~0.5):(0.10~0.2)。

[0010] 优选地,钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合的温度为0~120°C,时间为1~3h。

[0011] 优选地,制备钼钒碲铌前驱体的原料包括钼酸铵、草酸铌铵、碲酸和硫酸氧钒。

[0012] 优选地,所述造孔剂和钼酸铵的质量比为(1:40)~(1:1)。

[0013] 优选地,制备第一氧化物,焙烧的温度为200~350°C,焙烧的时间为1~6h;

[0014] 煅烧的温度为590~610°C,煅烧的时间为110~130min。

- [0015] 优选地,水热反应温度为170~180°C,水热反应的时间为46~50h。
- [0016] 优选地,制备第二氧化物,焙烧的温度为240~260°C,时间为1~6h;
- [0017] 煅烧的温度为590~610°C,时间为110~130min。
- [0018] 优选地,第一氧化物和第二氧化物的质量比为(0.5:10)~(10:0.5)。
- [0019] 本发明提供了一种丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸的方法,包括以下步骤:
- [0020] 将上述技术方案所述方法制备的复合氧化物催化剂和碳化硅混合,在丙烯或丙烷、氧气、氩气和水蒸气的混合气中催化反应,得到丙烯酸。
- [0021] 本发明提供了一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂,即复合氧化物催化剂。上述方法制备的复合氧化物催化剂具有较高比表面积,从而提高丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸反应活性。

附图说明

- [0022] 图1为本发明预备对比例1和预备实施例1~5制备的催化剂的 N_2 吸附和脱附谱图;
- [0023] 图2中A为预备对比例1制备的催化剂1的电镜图,B为预备实施例4制备的第一氧化物的电镜图。

具体实施方式

- [0024] 本发明提供了一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0025] 将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;
- [0026] 将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;
- [0027] 将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂。
- [0028] 本发明将钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物。在本发明中,所述钼钒碲铌前驱体中 $Mo:V:Te:Nb=1:(0.2\sim 0.4):(0.3\sim 0.5):(0.10\sim 0.2)$;具体实施例中,所述钼钒碲铌前驱体中 $Mo:V:Te:Nb=1:0.3:0.41:0.10$ 。所述钼钒碲铌前驱体采用的原料为钼酸铵、草酸铌铵、碲酸和硫酸氧钒。
- [0029] 本发明优选将钼钒碲铌前驱体采用的原料草酸铌铵溶解在水中,得到溶液1;再将钼酸铵、硫酸氧钒和碲酸溶解在水中,得到溶液2;将溶液1和溶液2混合后加入造孔剂,搅拌至水分全部蒸发,再焙烧。
- [0030] 本发明对造孔剂的种类进行特定选择,并不是能提高氧化物的比表面积,就一定能提高催化剂的反应活性位点;本发明中造孔剂为柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种。所述造孔剂和钼酸铵的质量比为(1:40)~(1:1),优选为(1:20)~(1:1)。具体

实施例中,造孔剂和钼酸铵的质量比为1:17.84。

[0031] 制备第一氧化物,洗涤后干燥的方法为旋转蒸干法、搅拌至干燥法或烘箱干燥法。本发明中所述钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂混合的温度为0~120°C,具体为10°C、20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C或120°C;所述钼钒碲铌前驱体、水和造孔剂搅拌均匀,优选搅拌的时间为1~3h。制备第一氧化物,焙烧的温度为200~350°C,具体为200°C、210°C、220°C、230°C、240°C、250°C、260°C、270°C、280°C、290°C、300°C、310°C、320°C、330°C、340°C或350°C;焙烧的时间为1~6h,具体为1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h或6h;煅烧的温度为590~610°C,具体为590°C、600°C或610°C;煅烧的时间为110~130min,具体为110min、115 min、120 min、125 min或130 min。

[0032] 本发明将钼钒碲铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物。

[0033] 在本发明中,水热反应的温度为170~180°C,具体为170°C、175°C或180°C;水热反应的时间为46~50h,具体为46h、47h、48h、49h或50h。焙烧采用的温度为240~260°C,具体为240°C、250°C或260°C;焙烧采用的时间为1~6h,具体为1h、2h、3h、4h、5h或6h;煅烧的温度为590~610°C,具体为590°C、595°C、600°C、605°C或610°C;煅烧的时间为110~130min,具体为110min、115min、120min、125min或130min。

[0034] 本发明优选采用双氧水进行纯化。纯化后煅烧活化采用的温度为590~610°C,具体为590°C、600°C或610°C;时间为110~130min,具体为110min、115min、120 min、125 min或130min。

[0035] 本发明制备第一氧化物采用的钼钒碲铌前驱体和制备第二氧化物采用的钼钒碲铌前驱体的投料比可以相同,也可以不相同;处理方式可以相同也可以不同。

[0036] 得到第一氧化物和第二氧化物后,本发明将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到复合氧化物催化剂,即高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂。

[0037] 本发明中所述第一氧化物和第二氧化物的质量比为(0.5:10)~(10:0.5),优选为(2~8):(8~2);更优选为(4~6):(6~4)。具体实施例中,第一氧化物和第二氧化物的质量比为6:4。

[0038] 本发明提供了一种丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸的方法,包括以下步骤:

[0039] 将上述技术方案所述方法制备的高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂和碳化硅混合,在丙烯或丙烷、氧气、氩气和水蒸气的混合气中催化反应,得到丙烯酸。

[0040] 本发明将所述高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂和碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并在280~380°C下测试催化活性。复合催化剂的质量和碳化硅的质量比为1:1。

[0041] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法及其应用进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0042] 本发明以下对比例和实施例采用的试剂,如气体(丙烯、氧气、氩气等)及硫酸氧钒、碲酸、草酸铌铵、钼酸铵、柠檬酸铵、碳酸铵、硝酸铵、醋酸铵、草酸铵等试剂均从市场购得。

[0043] 预备对比例1

[0044] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铌铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1,同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2,将溶液1与溶液2混合后,搅拌至水分完全蒸发,并将得到的前驱体置于马弗炉中,300°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C焙烧2h,得到第二氧化物,记作催化剂1。

[0045] 对制备的催化剂1进行催化性能测试:

[0046] 取上述600mg催化剂1与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0047] 预备对比例2

[0048] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.25:0.23:0.18,在80°C加热条件下,按比例称取1.18g草酸铌铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1,同样称取4.46g钼酸铵,1.63g硫酸氧钒,1.35g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2,将溶液1与溶液2混合后,随后在175°C水热48h,然后对水热后的催化剂进行洗涤干燥,并将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C焙烧2h,将得到的催化剂置于双氧水中溶解,洗涤烘干后在氩气氛围下600°C焙烧2h,得到第二氧化物,记作催化剂2。

[0049] 对制备的催化剂2进行催化性能测试:

[0050] 取上述600mg催化剂2与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$,反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0051] 预备对比例3

[0052] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铌铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g硝酸铵,并搅拌至水分完全蒸发,将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C焙烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0053] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0054] 取上述第一氧化物600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。•

[0055] 预备实施例1

[0056] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铈铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g柠檬酸铵,并搅拌至水分完全蒸发,将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C焙烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0057] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0058] 取上述第一氧化物600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0059] 预备实施例2

[0060] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铈铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g醋酸铵,并搅拌至水分完全蒸发,将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C焙烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0061] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0062] 取上述第一氧化物600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0063] 预备实施例3

[0064] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铈铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g草酸铵,并搅拌至水分完全蒸发,将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C煅烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0065] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0066] 取上述第一氧化物600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0067] 预备实施例4

[0068] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铈铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g草酸铵搅拌均匀,随后使用旋转蒸发仪将水全部去除,然后将得到的前驱体置于马弗炉中,250°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C煅烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0069] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0070] 取上述催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0071] 预备实施例5

[0072] Mo:V:Te:Nb的摩尔比为1:0.3:0.41:0.10,在80°C加热条件下,按比例称取0.98g草酸铈铵溶解于25ml离子水中,得到溶液1;同样称取4.46g钼酸铵,1.95g硫酸氧钒,2.45g碲酸,溶解于50ml去离子水中,得到溶液2;将溶液1与溶液2混合后搅拌均匀,随后加入0.25g草酸铵搅拌均匀,随后使用旋转蒸发仪将水全部去除,然后将得到的前驱体置于马弗炉中,300°C焙烧2h,随后在氩气氛围下600°C煅烧2h,得到催化剂,即第一氧化物。

[0073] 对制备的第一氧化物进行催化性能测试:

[0074] 取上述第一氧化物600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_6-H_2O-He=1-3.7-6.3-13$,反应气体空速为 $2400\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活见表1,比表面积见表2。

[0075] 对比例1

[0076] 将预备对比例1和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合,随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀,得到对比催化剂1。

[0077] 对制备的对比催化剂1进行催化性能测试:

[0078] 取上述600mg对比催化剂1与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$,反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0079] 对比例2

[0080] 将预备对比例1和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合,随后将该混合物置于QM-3SP2星式球磨机中研磨混合均匀,得到对比催化剂2。

[0081] 对制备的对比催化剂2进行催化性能测试：

[0082] 取上述600mg对比催化剂2与600mg碳化硅稀释混合后，置于微型固定床反应器上，并于280℃~380℃下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$ ，反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后，反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ，三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物，RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0083] 对比例3

[0084] 将预备对比例3和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合，随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀，得到对比催化剂3。

[0085] 对制备的对比催化剂3进行催化性能测试：

[0086] 取上述600mg对比催化剂1与600mg碳化硅稀释混合后，置于微型固定床反应器上，并于280℃~380℃下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$ ，反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后，反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ，三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物，RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0087] 实施例1

[0088] 将预备实施例1和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合，随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀，得到复合氧化物催化剂。

[0089] 对制备的复合氧化物催化剂进行催化性能测试：

[0090] 取上述复合氧化物催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后，置于微型固定床反应器上，并于280℃~380℃下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$ ，反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后，反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ，三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物，RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0091] 实施例2

[0092] 将预备实施例2和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合，随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀，得到复合氧化物催化剂。

[0093] 对制备的复合氧化物催化剂进行催化性能测试：

[0094] 取上述复合氧化物催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后，置于微型固定床反应器上，并于280℃~380℃下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$ ，反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后，反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ，三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物，RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0095] 实施例3

[0096] 将预备实施例3和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合，随后将该混合

物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀,得到复合氧化物催化剂。

[0097] 本发明对制备的复合氧化物催化剂进行催化性能测试:

[0098] 取上述复合氧化物催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$,反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0099] 实施例4

[0100] 将预备实施例4和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合,随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀,得到复合氧化物催化剂。

[0101] 对制备的复合氧化物催化剂进行催化性能测试:

[0102] 取上述复合氧化物催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$,反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0103] 实施例5

[0104] 将预备实施例5和预备对比例2中的催化剂按照6:4的质量比混合,随后将该混合物置于玛瑙研钵中研磨混合均匀,得到复合氧化物催化剂。

[0105] 对制备的复合氧化物催化剂进行催化性能测试:

[0106] 取上述复合氧化物催化剂600mg与600mg碳化硅稀释混合后,置于微型固定床反应器上,并于280°C~380°C下测试催化活性。反应气组成为 $O_2-C_3H_8-H_2O-He=10\%-5\%-40\%-45\%$,反应气体空速为 $2000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当反应达到稳态后,反应后的尾气由SHIMADZU GC-2014气相色谱在线分析。Porapak Q柱和5A分子筛柱连接到TCD检测器用于分离分析 CO 、 CO_2 、 O_2 ,三氧化二铝毛细柱连接到FID检测器用于分离检测碳氢化合物,RTX-1毛细柱连接到FID检测器用于分离检测含氧有机物如丙烯酸、乙酸等。具体催化活性见表3。

[0107] 表1

	催化剂	温度 (°C)	丙烯转化率 (%)	丙烯酸选择性 (%)
	预备对比例 1	340	21.4	23.7
	预备对比例 3	340	16.3	8.9
[0108]	预备实施例 1	340	18.5	20.1
	预备实施例 2	340	28.9	69.8
	预备实施例 3	340	69.7	69.5
	预备实施例 4	340	79.4	75.5
	预备实施例 5	340	22.5	63.5

[0109] 表2

	催化剂	预备对比例 1	预备对比例 3	预备实施例 1	预备实施例 2	预备实施例 3	预备实施例 4	预备实施例 5
[0110]	比表面积 (m ² /g)	1.2	8.3	5.6	15.6	36.5	50.6	20.5

[0111] 表3

催化剂	温度 (°C)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸选择性 (%)
预备对比例 2	320	61.0	49.5
对比例 1	320	33.2	67.9
对比例 2	320	35.6	84.2
对比例 3	360	35.9	40.6
[0112] 实施例 1	360	75.2	75.6
实施例 2	360	50.8	71.6
实施例 3	360	47.0	72.0
实施例 4	360	48.9	58.6
实施例 5	360	47.6	63.2

[0113] 由以上实施例可知,本发明提供了一种高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:将钼钒铈铌前驱体、水和造孔剂混合均匀,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,得到第一氧化物;造孔剂选自柠檬酸铵、碳酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或多种;将钼钒铈铌前驱体和水混合后水热反应,洗涤后干燥,焙烧后再煅烧,再纯化后煅烧活化,得到第二氧化物;将所述第一氧化物和第二氧化物混合,得到复合氧化物催化剂,即高活性丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸催化剂。上述方法制备的复合氧化物具有较高比表面积,从而提高丙烯或丙烷选择性氧化制备丙烯酸反应活性。实验结果表明:性能最好催化剂催化丙烷选择性氧化制丙烯酸的丙烷转化率为75.2%,丙烯酸选择性为75.6%。

[0114] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

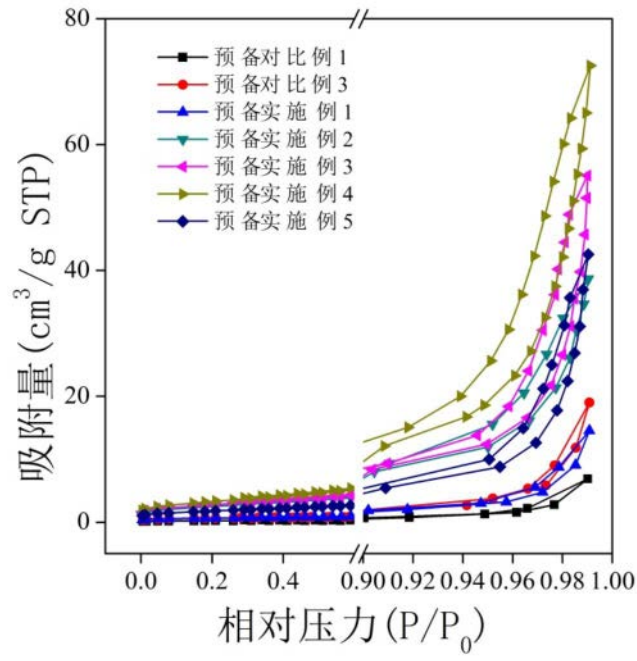


图1

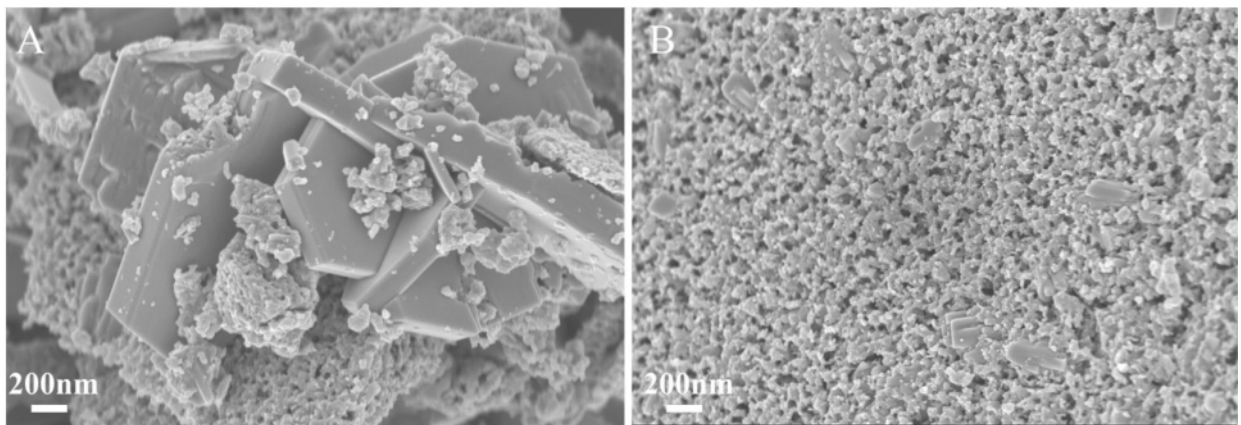


图2