



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103769133 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201210404996. 3

CN 1347756 A, 2002. 05. 08,

(22) 申请日 2012. 10. 23

CN 1381309 A, 2002. 11. 27,

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

CN 1638863 A, 2005. 07. 13,

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

CN 1697692 A, 2005. 11. 16,

CN 1741846 A, 2006. 03. 01,

CN 1753726 A, 2006. 03. 29,

(72) 发明人 王学丽 谢元 颀伟 常晓昕
葛汉青 南洋 刘肖飞 景志刚
胡晓丽 蒋满俐 潘曦竹

审查员 李素燕

(74) 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理
有限责任公司 11138

代理人 江崇玉

(51) Int. Cl.

B01J 23/887(2006. 01)

B01J 27/057(2006. 01)

B01J 35/00(2006. 01)

C07C 57/055(2006. 01)

C07C 51/235(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101850260 A, 2010. 10. 06,

CN 102247863 A, 2011. 11. 23,

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种用于不饱和醛选择性氧化的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于不饱和醛选择性氧化的多金属氧化物催化剂,该催化剂的组成可由下面通式(I)表示 $Mo_aV_bCu_cSb_dSr_eSi_fM_gN_hO_x$ (I) 其中:硅是加入的载体, M是选自锌、钙、镧、磷、硼中的至少一种元素;N是选自碲、锆、钛中的至少一种元素;O是氧;本发明催化剂用于不饱和醛选择性氧化反应。

1. 一种用于不饱和醛选择性氧化的催化剂, 催化剂的主要组成由通式 (I) 表示: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Cu}_c\text{Sb}_d\text{Sr}_e\text{Si}_f\text{M}_g\text{N}_h\text{O}_x$ (I), 其中: 硅是加入的载体, M 是选自锌、钙、镧、磷、硼中的至少一种元素; N 是选自碲、锆、钛中的至少一种元素; O 是氧; a、b、c、d、e、f、g、h 分别表示各元素原子比, 其中 $a = 12$, b 是 2 ~ 7 的一个数, c 是 0.5 ~ 5 的一个数, d 是 0.5 ~ 5 的一个数, e 是 0.1 ~ 2.5 的一个数, f 是 0.5 ~ 40 的一个数, g 是 0.1 ~ 4 的一个数, h 是 0.05 ~ 3 的一个数, x 是由各氧化物的氧决定的数值, 所述的催化剂具有内外双层结构, 每层催化剂主要组成相同, 内外层加入不同量二氧化硅或碳化硅中的一种或几种, 催化剂从内部到外部活性组分组合浓度存在梯度差, 以摩尔百分含量计, 外层各元素含量比内层母体该元素含量高 0.1 ~ 25%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于外层各元素含量比内层母体该元素含量高 0.4 ~ 16%。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于 b 是 2 ~ 6 的一个数。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于 c 是 0.5 ~ 4 的一个数。

5. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于 d 是 1.0 ~ 4 的一个数, f 是 1 ~ 25 的一个数。

6. 根据权利要求 1 所述催化剂, 其特征在于 M 是镧, h 是 0.5 ~ 3 的一个数, 催化剂主要组成由通式 (II) 表示: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Cu}_c\text{Sb}_d\text{Sr}_e\text{Si}_f\text{La}_g\text{N}_h\text{O}_x$ (II)。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 任一项所述的催化剂的制备方法, 其特征在于包括如下步骤: 1) 将含有 Mo、V、Cu、Sb、Sr 的化合物及通式 (I) 中 M_gN_h 部分涉及的各元素组分化合物按比例溶解并混合均匀, 进行共沉淀后形成内层母体浆液, 浆液制备过程中添加二氧化硅或碳化硅中的一种或多种, 烘干, 成型, 焙烧得催化剂内层母体; 2) 按照制备催化剂内层母体的方法制备外层催化剂, 外层制备过程中控制二氧化硅或碳化硅中的一种或多种的加入量, 使得外层催化剂中各元素浓度比相邻内层该元素的浓度高; 3) 将制备的外层催化剂依次涂覆于催化剂内层母体上, 经焙烧后得成品催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂的制备方法, 其特征在于内层母体在成型后及外层在涂覆后在 400 ~ 550°C 下焙烧 3 ~ 10h。

一种用于不饱和醛选择性氧化的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不饱和醛选择性氧化的催化剂及其制备方法,用于催化丙烯醛氧化制丙烯酸。

背景技术

[0002] 目前工业上主要采用丙烯两步氧化法制备丙烯酸,首先丙烯气相催化氧化生成丙烯醛,丙烯醛再氧化成丙烯酸。丙烯醛氧化反应是强放热反应,在催化剂床层中会产生热点,瞬间积聚的热量不断累积,将导致催化剂活性组分的流失、脱落,以至于催化剂活性下降、寿命缩短,并导致因过度氧化反应而加剧副产物的形成,甚至引起失控反应,使催化剂烧结。

[0003] 《氧化合成丙烯酸工艺及催化剂的研究进展》(石油化工,2010年第39卷第7期)报道热点的出现也会使催化剂受损害,缩短催化剂的使用寿命。以8万吨/年丙烯酸装置为例,丙烯氧化制备丙烯醛反应器中需要2.5万多根列管,丙烯醛氧化制备丙烯酸反应器中也需要2.5万多根列管,共填装丙烯醛、丙烯酸催化剂100多吨。5万多根反应管,催化剂的装填保证不装空都有一定的难度,如果因为热点过高催化剂很快烧结,短期内再重新换剂,可以预想其经济损失是巨大的;另外,对于丙烯醛、丙烯酸的生产来说尽可能地在低温条件下进行,因为反应需要盐浴加热,其维持生产的能源消耗也是巨大开支;由于热点的产生,对反应管管材要求耐高温,对于上万根反应管来说,管材费用就是项非常大的成本。因此,如能有效抑制催化剂床层热点的产生,即可对大规模工业生产带来巨大的经济效益。

[0004] 目前,有多种方法可以降低或避免热点的积聚和过氧化反应,可以从反应装置的改进和催化剂的改进两方面考虑。在催化剂方面,如:日本专利特开平04-217932提出了一种抑制热点的出现或热点上的热聚集的方法,即通过制备多种具有不同占有体积的催化剂,并且从原料气入口一侧向出口一侧催化剂占有体积减少的方式,依次填充反应管,但催化剂的占有体积受反应管直径的限制,而且将多种催化剂填充进反应管也很困难。US200421442A在催化剂中混入抗热点形成催化剂惰性物质以将催化剂稀释,日本特许公报36739/1987将催化剂制成管状的方法。再有,原料气体入口处用活性组分降低的催化剂装填。CN01121191.1提供一种制备丙烯酸的方法,即通过管壳式固定床反应器气相催化氧化含丙烯醛的气体,该方法有效抑制了热点的产生并高收率地制备了丙烯酸。所述方法的特征在于将各个反应管沿其轴向分为至少三个反应段,用比填充相邻第二反应段的催化剂活性更高的催化剂填充靠近气体入口的第一个反应段,并用不同活性水平的催化剂填充随后的反应段,使得催化剂活性从第二反应段向气体出口侧连续地升高。该催化剂反应温度比较高,基本在240℃以上,热点温度在300℃以上。CN200510007929.8提供了一种催化丙烯醛气相氧化制丙烯酸的催化剂,所述催化剂包含钼和钒,还包含至少一种挥发性催化剂毒性成分,其量经离子色谱法测量为10至100ppb质量,该催化剂可以降低过热部位的温度,和抑制热降解的反应效率的降低。具体做法是,通过使特定量的挥发性毒性成分包含与原先具有高活性的催化剂中,催化活性短暂地下降,可以降低过热部位的温

度。CN97104224.1 通过将催化活性组分分载在载体上后,煅烧已分载的催化剂来抑制热点的产生,催化剂的平均粒径为 4 ~ 16mm,载体的平均粒径为 3 ~ 12mm,煅烧温度为 500 ~ 600℃。US2009415167A 公开一种生产不饱和醛和不饱和酸的方法,在反应器内装入两种或两种以上催化剂层,每个催化剂层由不同孔密度和或孔径尺寸的催化活性组分成型的催化剂填充,从反应器入口到出口催化活性组分的特定表面积逐渐增加以控制孔密度和或孔径尺寸,进而抑制反应热点。CN200410007263.1 提供一种即使在形成热点的条件下,活性、选择性、寿命皆优良,长期显示出稳定性能的催化剂,以及使用该催化剂的丙烯酸的制备方法。所说催化剂是下述通式 (1) $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{Cu}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$ 表示的。A 为从钴、镍、铁、铅、铋中选出的至少一种,B 为从铋、铈、锡中选出的至少一种,C 为从硅、铝、钛、锆中选出的至少一种。该催化剂不能有效抑制催化剂床层热点的形成。在较高的热点条件下反应装置要求具有超强的耐高温性能,而且反应后续分离、吸收工序操作费用也很高。CN200410048021.7 公开一种复合金属氧化物催化剂,催化剂是由①钼、钒、铜主要活性组分以及②必不可少的至少由铋和钛的稳定组分和③镍、铁、硅、铝、碱金属、碱土金属组成的复合氧化物。其中②和③是可在 120℃到 900℃范围内焙烧制备的复合氧化物。该催化剂表现出高活性和良好选择性下的长久稳定性。CN201010180103.2 公开一种多层复合金属氧化物催化剂,该复合金属氧化物催化剂的组成可由通式 $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Ni}_c\text{Cs}_d\text{Cu}_e\text{Ti}_f\text{A}_g\text{B}_h\text{C}_i\text{O}_j$ 表示,所述的复合金属氧化物催化剂具有多层结构,从内层母体到外层各元素浓度依次降低,即使催化剂初期反应活性很高,该催化剂可以有效降低单管反应器局部热积聚,抑制热点的形成。该催化剂主要是控制由于催化剂初活性高而产生的热点。但目的产物的选择性和收率有待提高。而且在丙烯、水蒸气等混合气流长周期冲刷条件下,催化剂表面活性组分有部分流失,影响催化剂活性以及稳定性。CN201010180184.6 提供一种三层多金属氧化物催化剂及其制备方法,该催化剂含有多种金属氧化物作为活性组分,该催化剂适用于丙烯或异丁烯选择性氧化生产相应的不饱和醛,可以有效的抑制由于原料气中高浓度的有机物与催化剂初期接触形成较高的热点而生成大量的副产物,提高催化剂选择性。该三层催化剂经过长周期运转外层易于脱落,增大催化剂床层阻力,从而导致活性下降。而且该催化剂目的产物的选择性和收率也有待提高。

[0005] 上述抑制热点产生的方法都存在一个问题,填装到反应管中的催化剂从入口到出口都以各种形式被稀释了,即使催化剂运转一定周期后活性下降也没办法改变稀释比,催化剂也无法再提供更高的活性,不仅装填、拆卸、分离、回收催化剂带来麻烦,而且会降低催化剂的反应活性,尤其是工业上长周期运转催化剂活性下降更快,影响催化剂寿命。CN101274279 公开一种氧化物催化剂, $\text{Mo}_{12}\text{V}_g\text{W}_h\text{Cu}_i\text{E}_j\text{F}_k\text{G}_l\text{H}_m\text{O}_y$ (3) (其中 Mo 是钼, V 是钒, W 是钨, Cu 是铜, E 至少是选自钴、镍、铁、铅和铋的元素, F 至少是选自铋、铈和锡的元素, G 至少是选自硅、铝、钛和锆的元素, H 至少是选自碱金属的元素, O 是氧; g、h、i、j、k、l、m 和 y 是 V、W、Cu、E、F、G、H 和 O 的相应原子比,其分别为 $2 \leq g \leq 15, 0 \leq h \leq 10, 0 < i \leq 6, 0 \leq j \leq 30, 0 \leq k \leq 6, 0 \leq l \leq 60, 0 \leq m \leq 6$, 并且 y 是由相应元素的氧化态确定的数值)。该发明为了解决由于催化剂热点的出现而导致其活性或选择性由于烧结等而显著降低的问题。该发明是这样解决技术问题的,装入反应器中的催化剂具有特定的颗粒尺寸分布,催化剂颗粒之间的空隙可被均匀并且扩大,可以抑制催化剂层中局部特别高的温度点(热点)的出现而不降低丙烯醛或丙烯酸的产量,并且可以长时间稳定地获得丙烯醛或丙烯酸。该催化剂颗粒尺寸相对标准偏差为 0.02 ~ 0.20。由于工业上丙烯醛、丙烯酸的生产

催化剂装填量较大,想保证催化剂的颗粒尺寸相对标准偏差为 0.02 ~ 0.20,无疑会制约催化剂的规模化生产,可能生产过程中会因为催化剂尺寸的不规整而作为废剂处理。而且成吨的催化剂,筛选颗粒尺寸相对标准偏差为 0.02-0.20 的工作也很费时费力。

[0006] 工业上丙烯醛或异丁烯醛氧化制备相应不饱和醛的反应装置主要是多根反应管,在保证催化剂不被烧结、使用寿命长的前提下,尽可能提高选择性和目的产物收率,节省原料,若原料转化率、丙烯酸收率即使提高 0.1 ~ 0.5 个百分点,得到的产物的量以数百~数千吨的水平增加,其经济效益也是很可观的。

[0007] CN200980112659.3 公开一种包含以下组分的涂覆催化剂:(a) 载体,(b) 包含钼氧化物或形成钼氧化物的前体化合物的第一层,(c) 包含含钼和至少一种其它金属的多金属氧化物的第二层。优选第一层的钼氧化物为 MoO_3 ,第二层的多金属氧化物为通式 II 表示的多金属氧化物: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Cr}_b\text{X}^1_c\text{Fe}_d\text{X}^2_e\text{X}^3_f\text{O}_y$ 。该催化剂是包括载体的涂覆型催化剂。发明目的是抑制非均相催化部分气相氧化丙烯醛为丙烯酸的涂覆催化剂失活,具有改进的失活性能。该发明并没有明确记载催化剂用于催化丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸的反应性能评价数据,例如转化率、选择性、收率等。CN1121441 公开一种用于通过丙烯醛或含丙烯醛气体与一种含分子氧的气体在汽相中进行氧化反应生产丙烯酸的催化剂,该催化剂包括 (A) 一种复合氧化物,具有钼和钒作为基本组份,并适于通过汽相催化氧化丙烯醛以生产丙烯酸,和 (B) 一种固态酸,其酸强度 (H_0) 不大于 -11.93 ($H_0 \leq -11.93$)。该发明采用钼钒型复合氧化物与一种酸强度不超过 -11.93 的固体酸相结合,提高催化剂的低温高活性。CN200610073671.6 公开一种气相氧化催化剂用的载体,所述载体包含其酸强度 (H_0) 满足不等式: $-5.6 \leq H_0 \leq 1.5$ 的固体酸;一种气相氧化催化剂,其包括上面载体和包含钼和钒作为基本组分的复合氧化物,所述的复合氧化物被承载在所述的载体上;通过丙烯醛与分子氧的气相催化氧化制备丙烯酸。一种制备上面载体的方法,所述方法包括通过调节在包含于载体中的固体酸的制备中的煅烧温度来控制固体酸的酸强度 (H_0),以便满足不等式: $-5.6 \leq H_0 \leq 1.5$ 。

[0008] CN200510059468.9 公开一种丙烯酸制造用催化剂,其特征是,在下述通式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{Cu}_d\text{O}_x$ (1) 表示的金属元素组成的氧化物和 / 或复合氧化物为必须催化剂成分的丙烯酸制造用催化剂中,需要控制钨偏在于该催化剂的表面侧,和 / 或铜偏在于该催化剂的芯侧,以提高催化剂活性。钨偏在于该催化剂的表面侧,和 / 或铜偏在于该催化剂的芯侧很难准确控制。《丙烯醛氧化制备丙烯酸催化剂失活原因分析》(石油炼制与化工,2011 年第 42 卷第 3 期)报道包含有钼、钒、铜、镍、铈、锶等组分的催化剂初活性很高,应用于上海华谊、江苏裕廊、山东开泰等丙烯酸生产厂家,但活性组分长时间运转后部分流失,导致催化剂活性下降,即使提高反应温度也无济于事。CN102039143A 公开一种丙烯醛氧化制备丙烯酸的催化剂的制备方法,a) 复合氧化物涂层的制备方法:将含有 Mo、V、W、Cu、Sb 成分的水溶性金属盐类于 $30-100^\circ\text{C}$ 分散在水 / 有机相混合体系中;保持有机溶剂和水重量比为 $5 \sim 50\%$;反应生成复合氧化物前驱体浆液;再经过蒸馏、烘干、焙烧制得催化剂活性组分;b) 上述活性组分主要组成元素,选自 Mo、V、Cu、W、Sb 其中一种或几种;其中活性组分用下述式表示: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Cu}_c\text{W}_d\text{Sb}_e\text{O}_f$,式中, $a \sim f$ 表示各元素的原子比,当 $a = 12$ 时, $b = 0 \sim 10$, $c = 0 \sim 6$, $d = 0 \sim 10$, $e = 0 \sim 0.5$, f 是满足其他元素氧化状态的值。该催化剂采用水和低级醇的混合体系制备,催化剂具有更高的比表面积以及特殊的微观结构,具有较高比表面且不易脱

落,而且承载量能达到 50%及以上,解决涂覆型催化剂使用寿命较短的问题。

[0009] CN1647854 公开一种甲基丙烯醛选择氧化合成甲基丙烯酸催化剂,该催化剂的组成通式为: $x(\text{Mo}_{12}\text{P}_a\text{K}_b\text{Sb}_c\text{Cu}_d\text{As}_e\text{A}_f\text{D}_g\text{Q}_h\text{O}_i\text{Mo}_j)/_y\text{Z}$,Z 为载体稀释导热剂;Mo、P、K、Sb、Cu 和 As 分别为钼、磷、钾、锑、铜和砷;A 代表钨 W、钒 V、铌 Nb、铁 Fe 和铅 Pb 中至少一种元素;D 代表硼 B、镓 Ga、铟 In、锗 Ge 和硅 Si 中至少一种元素;Q 代表铷 Rb、铯 Cs 和铊 Tl 中至少一种元素,该发明一方面通过加入 Sb、Cu 和 As 来提高催化剂的活性和选择性;另一方面通过加入 MoO_3 和载体导热稀释剂来提高催化剂的热稳定性、导热性能和机械强度,有效地抑制活性组分杂多酸盐的分解和降低催化剂床层热点温度,避免 Mo 和 As 的流失,延长催化剂使用寿命。类似的还有 CN101579631,CN101850259A,CN101850259A。CN1874984 一种在壳管式反应器中通过固定床催化部分氧化反应由烯烃制备不饱和醛的方法,所述反应器包括制备不饱和醛的反应区,该反应区包含两层或多层催化层,各催化层均填充有作为次级粒子的催化剂成形产物,其中各催化层中的次级粒子由具有不同粒度的催化活性组分的初级粒子形成,并控制所述催化活性组分的初级粒子的粒度以使该粒度从反应器入口至反应器出口减小。该发明是为了控制催化剂的热点问题的,该催化剂为了抑制热点而采用颗粒尺寸大小不同的催化剂粒子分层装填。即用具有最大初级粒子尺寸的催化剂成形产物填充的催化层优选包括具有最高温度的热点。催化剂成形产物的初级粒子尺寸优选 10-150 微米。

[0010] 另外,在高温条件下,催化剂中部分活性组分钼从催化剂表面因升华而失去。丙烯醛、空气(氧气)、氮气和水蒸气等混合气流的冲刷也会使催化剂中的活性组分流失。为抑制钼升华的流失引起活性的衰减,CN1121504 通过掺入铜成分和具有特定粒径和比表面积的二和 / 或钛和 / 或铈,可以抑制钼成分的耗散作用和过度还原;CN1445020 加入少量铈起到稳定游离的三氧化钼和钼酸铜晶体结构的作用,钼的升华流失和过度还原有所抑制;CN1583261 以钼、钒、铜、钨和 / 或铌为主要组分,与其它元素构成的复合氧化物或其氧化物的混合物组成催化剂抑制钼的流失。

[0011] 本发明提供一种用于丙烯醛选择性氧化制丙烯酸的催化剂及其制备方法,在丙烯醛氧化过程中,反应器温度分布更加合理,目的产物选择性和收率高,可在低温、高负荷条件下进行反应。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供不饱和醛选择性氧化的催化剂及制备方法,用于丙烯醛或甲基丙烯醛选择性氧化生产相应的不饱和酸,尤其适用于丙烯醛选择性氧化制备丙烯酸。本发明提高催化剂性能的方法与上述发明不同,本发明催化剂颗粒从内部到外部活性组分组合浓度存在梯度差,催化剂外层各组分含量浓度比内层母体浓度高。催化剂活性组分不易流失,抗水性能好,目的产物的选择性和收率高。

[0013] 本发明涉及一种多金属氧化物催化剂,主要用于丙烯醛或甲基丙烯醛选择性氧化生产相应的不饱和酸,该催化剂的主要组成由下面通式(I)表示 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Cu}_c\text{Sb}_d\text{Sr}_e\text{Si}_f\text{M}_g\text{N}_h\text{O}_x$ (I)。

[0014] 其中:Mo 是钼,V 是矾,Cu 是铜,Sb 是锑,Sr 是锶,Si 是硅,硅是加入的载体,M 是选自锌、钙、镧、磷、硼中的至少一种元素;N 是选自碲、锆、钛中的至少一种元素;O 是氧;a、b、c、d、e、f、g、h 分别表示各元素原子比,其中 a=12,b 是 2~7 的一个数,优选 2~6;c 是

0.5 ~ 5 的一个数, 优选 0.5 ~ 4; d 是 0.5 ~ 5 的一个数, 优选 1.0 ~ 4; e 是 0.1 ~ 2.5 的一个数, f 是 0.5 ~ 40 的一个数, 优选 0.5 ~ 25; g 是 0.1 ~ 4 的一个数, h 是 0.05 ~ 3 的一个数, x 是由各氧化物的氧决定的数值。

[0015] 本发明所述的催化剂为内外双层结构, 每层催化剂主要组成相同, 二氧化硅、氧化铝或碳化硅中的一种或多种的摩尔浓度不同, 外层二氧化硅、氧化铝或碳化硅中的一种或多种的摩尔浓度比内层母体的低, 催化剂从内部到外部活性组分组合浓度存在梯度差, 例如在内外层加入不同量二氧化硅、氧化铝、碳化硅等物质得以实现浓度差。以摩尔百分含量计, 外层各元素含量比内层母体该元素含量高 0.1 ~ 25%, 优选 0.4 ~ 16%。

[0016] 本发明的催化剂通式 (I) 中 M 优选镧, 镧与铈、铜等都能形成稳定的晶相结构, 如 LaSb、La₅Sb₃、Cu₂La、Cu₅La 等, 从而抑制部分活性组分钼从催化剂表面因升华而失去, 活性组分钼不易流失, 延缓活性劣化速率, 催化剂活性和稳定性好。镧与钼、钒比例适当, 通式 (I) 中 h 是 0.5 ~ 3 的一个数。本发明镧源优选硝酸镧, 锡源优选锡酸钠、氯化亚锡。催化剂主要组成由通式 (II) 表示: Mo_aV_bCu_cSb_dSr_eSi_fLa_gN_hO_x (II)。

[0017] 本发明具有双层结构, 内层也可以称为内层母体。

[0018] 本发明的复合多金属氧化物催化剂采用通常的制备方法即可, 如可以采用下述步骤制备。

[0019] 1) 制备催化剂内层母体:

[0020] 将含有 Mo、V、Cu、Sb、Sr 的化合物及通式 (I) 中 M_gN_h 部分涉及的各元素组分化合物按比例溶解并混合均匀, 进行共沉淀后形成内层母体浆液, 浆液制备过程中添加二氧化硅、氧化铝或碳化硅中的一种或多种, 烘干, 成型, 焙烧得催化剂内层母体;

[0021] 2) 按照制备催化剂内层母体的方法制备外层催化剂, 外层制备过程中控制二氧化硅、氧化铝或碳化硅中的一种或多种的加入量, 使得外层催化剂中各元素浓度比相邻内层该元素的浓度高;

[0022] 3) 将制备的外层催化剂依次涂覆于催化剂内层母体上, 经焙烧后得成品催化剂。

[0023] 本发明催化剂内层母体在成型后及外层在涂覆后都需要在 400 ~ 550℃ 下焙烧 3 ~ 10h, 相比不分别焙烧的催化剂, 多次焙烧可提高催化剂的活性和稳定性。可以是开放式焙烧也可以是封闭式焙烧, 焙烧气氛可以是氩气、氮气、氩气等惰性气体。催化剂层太厚焙烧时容易龟裂, 为了避免龟裂最好在涂覆后 55 ~ 125℃ 烘干, 然后再焙烧。涂覆于内层母体的外层催化剂层厚为 0.1 ~ 2.0mm, 优选 0.2 ~ 1.5mm。

[0024] 本发明催化剂的各组成元素的化合物可以使用各元素的硝酸盐、铵盐、硫酸盐、氧化物、氢氧化物、氯化物、醋酸盐等。如钼酸铵、偏钒酸铵、硝酸铜、醋酸铜、氧化铈、硝酸铈、硝酸锌、硝酸钙、硝酸镧、磷酸、硼酸、氧化碲、氧化锆、氧化钛等。

[0025] 本发明催化剂内层母体浆液烘干后, 通常优选采用挤出成型、造粒成型、压片成型等成型方法加工成球状、中空球状、椭圆状、圆柱状、中空圆柱等, 最好是中空圆柱或球状。

[0026] 本发明催化剂进行涂覆时最好使用粘结剂, 使内外层催化剂粘结更牢固。在内层母体处于滚动条件下喷洒粘结剂浸润表面, 再喷涂制备好的外层催化剂粉料, 也可以将内层母体放入制备好的外层催化剂浆液中进行滚动涂覆。粘结剂选自水、醇类或醚类中的一种或几种。醇类如乙醇、丙醇、丁醇; 醚类如乙醚和丁醚。

[0027] 本发明催化剂的各层表面最好是凹凸不平、表面粗糙, 有利于涂覆, 内外层之间粘

结更牢固。

[0028] 本发明为了改善催化剂的强度、粉化度,可以在上述外层催化剂中添加玻璃纤维、石墨、陶瓷或各种晶须中一种或多种。

[0029] 本发明的催化剂可直接使用,也可负载于惰性载体上使用。所涉及的惰性载体可以是氧化铝、二氧化硅、碳化硅等的一种或几种的混合物。

[0030] 由于催化剂初期反应活性很高,所以在固定床单管反应器床层上很容易产生热点或产生热积聚,催化剂很容易烧结,这对工业化生产丙烯醛丙烯酸来说损失是很严重的。原料中通入一定量水蒸气,由于水的比热大,能够带走大量反应热,但水蒸气进量大往往使催化剂部分活性组分溶脱而使活性下降。因此需要催化剂具有良好的抗水性能。本发明最好使用两种具有双层结构的多金属氧化物催化剂,在丙烯醛入口方向,催化剂床层前 1/3 处或前 1/2 处之间的范围使用内层浓度高于外层浓度的催化剂,如 CN201110265250.4 的催化剂,催化剂的装填范围并不加以严格限制,可以少于催化剂床层的 1/3,也可以多余 1/3。由于催化剂外表面的活性组分浓度低,所以相应活性也低,因此可以有效抑制热点的形成和热量的积聚,降低副产物(如碳氧化合物)的生成量,提高目的产物的选择性。在剩余催化剂床层使用内层浓度低于外层浓度的本发明催化剂,丙烯醛浓度相对入口更低,催化剂活性高,更有利于提高丙烯酸的选择性和收率。而且,催化剂结构稳定,活性组分不易流失。这样,在高空速反应条件下,两种具有双层结构的催化剂分层装填,催化剂床层温度分布更加合理,避免接近出口端的催化剂床层温度下降快(床层温度下降影响催化剂的选择性和收率,不利于催化剂长周期稳定运转),催化剂具有良好的抗水性能,提高了目的产物的选择性和收率。

[0031] 催化剂评价性能指标定义如下:

[0032]

$$\text{丙烯醛转化率(\%)} = \frac{\text{丙烯醛反应的总摩尔数}}{\text{原料中丙烯醛的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯酸选择性(\%)} = \frac{\text{丙烯醛转化为丙烯酸的摩尔数}}{\text{丙烯醛反应的总摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯酸收率(\%)} = \frac{\text{反应生成的丙烯酸摩尔数}}{\text{供给丙烯醛的总摩尔数}} \times 100\%$$

具体实施方式

[0033] 下面用具体实施例来说明复合多金属氧化物催化剂及其制备方法,及该催化剂在丙烯醛选择性氧化制备丙烯酸中的催化性能,但本发明的范围并不限于这些实施例。产品组成的分析方法采用本领域通用方法。

[0034] 实施例 1:

[0035] 催化剂 1 的制备

[0036] 步骤 1:制备催化剂内层母体

[0037] 活性组分浆液 (a) 的制备

[0038] (1) 在搅拌条件下,取 180.1 克钼酸铵、偏钒酸铵 19.9 克,溶解于 1000ml 纯净水中(水温 65℃ 以上),得到浆液(1),然后取 98.9 克硝酸铜、26.7 克硝酸铈、2.5 克硝酸锌溶于 1000ml 纯净水中(水温 65℃ 以上),充分搅拌混合均匀,得到浆液(2)。然后,浆液(1)与

浆液(2)混合,得到浆液(3),再加入 1.4 克二氧化钛、64.4 克三氧化二锑,得到活性组分浆液(a)。

[0039] (2) 催化剂内层母体的制备

[0040] 在活性组分浆液(a)中加入 42.3 克二氧化硅和 3.1 克石墨,80℃强力搅拌进行共沉淀反应后加热干燥,在氮气中以 160℃热处理 3 小时,然后经挤条机挤压成型为 $\phi 4.5 \times 5\text{mm}$ 的中空柱状颗粒,110℃烘干后 460℃焙烧 5 小时,制得催化剂母体,该催化剂内层母体主要组成为: $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{Cu}_5\text{Sb}_{1.3}\text{Sr}_{1.2}\text{Si}_{8.3}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$ 。

[0041] 步骤 2:制备催化剂外层

[0042] (1) 活性组分浆液(a)的制备

[0043] 同实施例 1 催化剂内层母体中活性组分浆液(a)的制备相同。

[0044] (2) 催化剂外层的制备

[0045] 将活性组分浆液(a)与 4.6 克二氧化硅粉进行共沉淀反应后加热干燥,在氮气中以 150℃热处理 3 小时,然后 530℃焙烧 4.5 小时,经粉碎、研磨、过筛处理得催化剂外层粉末,外层主要组成为: $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{Cu}_5\text{Sb}_{1.3}\text{Sr}_{1.2}\text{Si}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$,外层的个元素含量比内层该元素含量高 0.11% ~ 13%。

[0046] 步骤 3:制备催化剂 1

[0047] 将步骤 1 制备的催化剂内层母体置于圆底容器中,在容器转动条件下向催化剂母体喷洒乙醇溶液,在充分润湿催化剂内层母体的条件下停止转动,迅速将其放入另一转动的放有步骤 2 所得的外层催化剂粉末的圆底容器中,进行涂覆,涂层厚度在 0.5 ~ 1.5mm,所得催化剂 80℃烘干后 520℃焙烧 4 小时即得催化剂 1。

[0048] 实施例 2:

[0049] 催化剂 2 的制备

[0050] 同实施例 1 催化剂 1 的制备步骤及主要原料相同,内层加入 52 克二氧化硅和 1.3 克碳化硅,经挤条机挤压、滚动造粒成直径为 2mm 的圆球形状;外层加入 11.7 克二氧化硅。涂层厚度在 0.5 ~ 2.0mm,经 480℃焙烧 4 小时即得催化剂 2。催化剂 2 内层母体主要组成为: $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{Cu}_{0.6}\text{Sb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_{10.2}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$ 外层主要组成为: $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{Cu}_{0.6}\text{Sb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_{2.3}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$

[0051] 外层的个元素含量比内层该元素含量高 0.33% ~ 10.9%。

[0052] 实施例 3:

[0053] 同实施例 1 催化剂 1 的制备步骤及主要原料相同,内层加入 91.8 克二氧化硅和 3.5 克氧化铝,经挤条机挤压、滚动造粒成直径为 2mm 的圆球形状;外层加入 5.6 克二氧化硅。催化剂 3 内层母体主要组成为:

[0054] $\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{Cu}_{3.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_{1.8}\text{La}_{1.0}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_x$,

[0055] 外层主要组成为: $\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{Cu}_{3.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_{1.1}\text{La}_{1.0}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_x$,

[0056] 涂层厚度在 0.5 ~ 2.0mm,经 520℃焙烧 4 小时即得催化剂 3。外层的个元素含量比内层该元素含量高 0.3% ~ 18.8%。

[0057] 对比例 1:

[0058] 以催化剂 3 的内层为对比催化剂 1,挤条机挤压成型为 $\phi 4.5 \times 5\text{mm}$ 的中空柱状颗粒,反应条件同催化剂 1 的评价条件。

[0059] 对比例 2：

[0060] 以催化剂 3 的外层为对比催化剂 2，挤条机挤压成型为 $\phi 4.5 \times 5\text{mm}$ 的中空柱状颗粒，反应条件同催化剂 1 的评价条件。

[0061] 实施例 4：

[0062] 同实施例 2 催化剂 2 的制备步骤及主要原料相同，内层加入 60 克二氧化硅和 3.2 克石墨，经挤条机挤压成型为 $\phi 4.5 \times 5\text{mm}$ 的中空柱状颗粒，外层加入 6 克二氧化硅，涂层厚度在 0.5 ~ 2.0mm，在 370℃ 焙烧 7 小时，催化剂 4 内层母体主要组成为： $\text{Mo}_{12}\text{V}_7\text{Cu}_{1.8}\text{Sb}_5\text{Sr}_{2.4}\text{Si}_{2.2}\text{B}_{0.6}\text{La}_2\text{Te}_{0.1}\text{O}_x$ ，

[0063] 外层主要组成为： $\text{Mo}_{12}\text{V}_7\text{Cu}_{1.8}\text{Sb}_5\text{Sr}_{2.4}\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.6}\text{La}_2\text{Te}_{0.1}\text{O}_x$

[0064] 外层的个元素含量比内层该元素含量高 0.1% ~ 14.7%。

[0065] 实施例 5：

[0066] 单独装填实施例 4 的催化剂 4，反应条件同催化剂 1 的评价条件。

[0067] 对比例 3：

[0068] 单独装填 CN201110265250.4（申请日 2011 年 09 月 08 日）催化剂 6，反应条件同催化剂 1 的评价条件。

[0069] 氧化反应

[0070] 固定床单管反应器内径 25mm，内设热电偶，沿进料方向反应器床层装入 15ml CN201110265250.4 催化剂 6(S₁段)，25ml 上述催化剂或对比比例催化剂(S₂段)，盐浴加热，盐浴温度 250℃。从上述反应管入口处以空速 1500h⁻¹丙烯醛 10 体积%、空气 14 体积%、水蒸气 15 体积%、氮气 61 体积%的混合气体。催化剂的性能如表 1 所示。反应 24 小时，装填本发明催化剂床层局部热点温度不高于 281℃，采用两种双层催化剂分段装填，比单独装填一种催化剂床层温度分度更加合理，提高了目的产物选择性和收率。丙烯酸总收率 89.6% 以上。对比例 1、2 和 3 选择性相对差，丙烯酸收率低。实施例 3 和 4 的催化剂反应 1000h 后，床层 S₂段局部热点温度分别为 280℃~281℃、278~279℃，丙烯醛转化率分别为 99.0% 和 98.8%，丙烯酸选择性分别为 92.4% 和 91.3%，丙烯酸收率 90.3%、89.6%。在水蒸气通入量 15 体积%的情况下，经过 1000 小时的反应，催化剂活性组分钼等不易流失，催化剂性能稳定，具有很好的抗水性能。

[0071] 表 1 反应 24 小时后评价结果

[0072]

	反应盐浴温度 /°C	床层 S ₂ 段局部 热点温度/°C	丙烯醛转化 率/%	丙烯酸选择 性/%	丙烯酸收率 /%
实施例 1	250	280	98.8	91.2	89.6
实施例 2	250	278	98.5	91.8	89.7
实施例 3	250	281	99.1	92.5	90.5
对比例 1	250	276	98.2	88.5	86.0
对比例 2	250	285	99.0	87.3	85.2
实施例 4	250	279	98.9	91.6	89.8
实施例 5	250	283	99.1	89.8	88.1
对比例 3	250	278	98.5	89.1	87.1