

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710008640.7

[51] Int. Cl.

B01J 27/055 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

C07C 45/33 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441295C

[22] 申请日 2007.2.15

[21] 申请号 200710008640.7

[73] 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

[72] 发明人 伊晓东 章小兵 翁维正 万惠霖

[56] 参考文献

CN 1319451A 2001.10.31

CN 1220258A 1999.6.23

JP2002-292283A 2002.10.8

CN 15800073A 2004.5.26

MoVTeO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛. 郭雯等. 厦门大学学报 (自然科学版), 第 43 卷第 2 期. 2004

Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts. P. Botella et al. Journal of Catalysis, Vol. 225. 2004

浆态法制备的 MoVTeNbO 催化剂上的乙烷氧化脱氢. 韩智三等. 催化学报, 第 26 卷第 6 期. 2005

溶胶凝胶法制备的 MoVTeNbO/SiO₂ 催化剂上丙烯选择氧化制丙烯醛反应. 伊晓东等. 第十三届全国催化学术会议论文集. 2006

审查员 尹俊峰

[74] 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

代理人 陈永秀 马应森

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂及其制备方法

[57] 摘要

丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂及其制备方法, 涉及一种催化剂。提供一种通过溶胶-凝胶法制备的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂和方法。催化剂通式为 MoVTeNbO/SiO₂, Mo 为 0.61% ~ 3.68%, V 为 0.18% ~ 1.10%, Te 为 0.14% ~ 0.85%, Nb 为 0 ~ 0.37%, Si 为 94% ~ 99%。将正硅酸乙酯、低级醇和水配制成溶液 I, 将偏钒酸铵, 钼酸铵, 碲酸配制成溶液 II; 将草酸铌配制成溶液 III; 将 II 和 III 加入 I 中, 调节 pH 值, 在水浴中加热至形成溶胶, 陈化至形成凝胶, 干燥, 焙烧, 即得所需催化剂。方法简单, 重复性、稳定性和机械强度好, 比表面积大, 催化性能高, 丙烯醛收率达 18.3%。

1. 丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂的制备方法, 所述丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂的通式表示为 MoVTeNbO/SiO_2 , 各组分的摩尔百分含量分别是 Mo 为 0.61%~3.68%, V 为 0.18%~1.10%, Te 为 0.14%~0.85%, Nb 为 0~0.37%, Si 为 94%~99%;

其特征在于所述制备方法包括以下步骤:

1) 根据催化剂的组分含量, 将正硅酸乙酯、低级醇和蒸馏水在室温下搅拌均匀, 配制成溶液 I, 其中正硅酸乙酯:低级醇:蒸馏水体积比为 1:0.5~3:2, 所述的低级醇为乙醇, 乙二醇或异丙醇;

2) 将偏钒酸铵、钼酸铵和硝酸按组分摩尔比于 50~100°C 下配制成溶液 II;

3) 按组分摩尔比将草酸铈于室温下溶解于蒸馏水配制成溶液 III;

4) 不断搅拌下, 分别将溶液 II 和溶液 III 加入溶液 I 中, 混合均匀后调节溶液 pH 值为 2~12, 然后在 50~120 °C 的水浴中加热至形成溶胶, 移至 20~50 °C 下陈化至形成凝胶;

5) 于 80~150 °C 干燥 4~12 h, 然后于 2~10 °C/min 升温至 400~650 °C 焙烧 2~6 h, 即得所需催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂的制备方法, 其特征在于所述的低级醇为乙二醇。

3. 如权利要求 1 所述的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂的制备方法, 其特征在于步骤 4) 中溶液的 pH 值用 1%~5% 的稀氨水或 0.2%~1% 的稀硝酸调节。

丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂。

背景技术

低碳烷烃广泛存在于天然气、石油液化气及炼厂气中，主要用作燃料，使用效率较低，造成了大量的和不必要的能源浪费。低碳烷烃的临氧催化转化为烯烃和含氧有机物等重要化工原料方面的研究，对于利用资源丰富的天然气和煤层气作为非油基能源和化工原料，在当今国际能源，特别是石油供求竞争激烈的情况下具有重要的战略意义。

丙烯醛和丙烯酸是重要的有机化工原料，具有广泛的用途，丙烯醛可作为合成丙烯酸、蛋氨酸、甘油和戊二醇等化工产品的原料，工业上采用丙烯为原料选择氧化制丙烯醛，丙烯醛再进一步氧化为丙烯酸。丙烯主要来源于油基烃裂解制乙烯的副产物，其价格较高，是丙烷的3~4倍，随着石油资源的日益减少，加上丙烯因具有多种用途而日趋紧张，这种价格上的差距必将进一步扩大。因此，以丙烷代替丙烯为原料选择氧化制丙烯醛可缩短工艺条件，降低能耗，大大降低丙烯醛的生产成本，具有潜在的巨大经济效益。

目前报道的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂主要是多组分的复合氧化物催化剂，一般含有V或(和)Mo元素，如美国专利US4472314，US6809219，US6541664；欧州专利EP1642879；日本专利JP2005298376；中国专利CN1159960A，CN1500553A。Moro-oka等(Moro-oka et al. Chem. Lett., 1989, 531)采用 $Ag_{0.01}Bi_{0.85}V_{0.45}Mo_{0.55}O_4$ 催化剂可得到7.8%丙烯醛产率。Shishido等(Shishido et al. Catal. Today, 2001, 71: 77)采用MoVSbO催化剂，反应温度为430 °C时丙烷转化率为6.8%，丙烯醛选择性为20.8%。已报道的专利或文献中有些催化剂存在较难重复、机械强度较差，丙烯醛单程产率较低的缺点，限制了这种方法在工业上的应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种通过溶胶-凝胶法制备具有较佳催化性能的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂及其制备方法。

本发明所述的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂其通式可表示为 $MoVTeNbO/SiO_2$ ，各组分的摩尔百分含量分别为：Mo为0.61%~3.68%，V为0.18%~1.10%，Te为0.14%~0.85%，

Nb 为 0~0.37%，Si 为 94%~99%。

本发明所述的丙烷选择氧化制丙烯醛负载型催化剂的制备方法包括以下步骤：

1) 根据催化剂的组分含量，将正硅酸乙酯、低级醇和蒸馏水按配比在室温下搅拌均匀，配制成溶液 I，其中正硅酸乙酯：低级醇：蒸馏水的体积比为 1：0.5~3：2；所述的低级醇为乙醇，乙二醇，异丙醇，优选乙二醇；

2) 将偏钒酸铵、钼酸铵、碲酸按组分摩尔比于 50~100 °C 下配制成溶液 II；

3) 按组分摩尔比将草酸铌于室温下溶解于蒸馏水配制成溶液 III；

4) 将溶液 II 和溶液 III 加入溶液 I 中，混合均匀后用 1%~5% 的稀氨水或 0.2%~1% 的稀硝酸调节溶液 pH 值为 2~12，然后在 50~120 °C 的水浴中加热至形成透明的溶胶，移至 20~50 °C 下陈化至形成凝胶；

5) 于 80~150 °C 干燥 4~12 h，然后于 2~10 °C/min 升温至 400~650 °C 焙烧 2~6 h，即得所需催化剂。

催化剂的活性评价反应在连续进料的固定床石英管反应器中进行，在丙烷和空气的体积为 0.2，反应温度为 560 °C，反应气空速为 3000 ml/min 的反应条件下，得到丙烷转化率为 39.9%，丙烯醛选择性为 45.9%，丙烯醛收率可达 18.3%。

本发明具有以下突出优点：1) 制备方法简单，重复性好；2) 催化剂在反应前无需任何处理，工艺简单，操作方便；3) 催化剂以溶胶-凝胶法制备的二氧化硅为载体，具有比表面积大，机械强度高，稳定性好的优点；4) 表面活性组分浓度较低，能较好的实现催化剂活性组分在载体上的分散和活性中心分离；5) 在优化的反应条件下，催化剂在具有较高的丙烷转化率时还具有较高的丙烯醛选择性。

具体实施方式

下面通过实施例进一步详细阐明本发明。

实施例 1

(1) 催化剂制备

将 40 ml 正硅酸乙酯，80 ml 乙二醇和 80 ml 蒸馏水在室温下搅拌均匀，配制成溶液 I，将 0.353 g 钼酸铵，0.070 g 偏钒酸铵和 0.106 g 碲酸于 80 °C 溶解于 20 ml 蒸馏水中配制成溶液 II，再将 0.119 g 草酸铌于室温溶解于 2 ml 蒸馏水配制成溶液 III，不断搅拌下分别将溶液 II 和溶液 III 加入溶液 I 中，混合均匀后用稀氨水调节溶液 pH 值为 6，然后在 70 °C 的水浴中加热至形成透明的溶胶，移至室温下陈化至形成凝胶。将 110 °C 干燥 10 h 后的样品于 2 °C/min 的速率升温至 600 °C 焙烧 2 h 即可得到催化剂 MoVTeNbO/SiO₂。

(2) 评价条件

催化剂用量为 0.2 g，置于连续进料的固定床石英管反应器（内径为 6mm）中，在 $C_3H_8/O_2/N_2=1/1/4$ ，反应温度 560 °C，反应气空速为 $3000\text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的反应条件下进行催化性能评价，反应结果见表 1。由反应评价结果（参见表 1）可以看出，采用本发明所制的催化剂具有较好的丙烷选择氧化制丙烯醛产率。

实施例 2:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 80 ml 乙二醇改为 20 ml 异丙醇即成本实施例。催化剂的性能评价结果见表 1。

实施例 3:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 80 ml 乙二醇改为 40 ml 乙醇即成本实施例。

实施例 4:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 80 ml 乙二醇改为 120 ml 乙二醇即成本实施例。

实施例 5:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的调节溶液 pH 值为 6 改为用 1% 的稀硝酸调节溶液 pH 值为 2 即成本实施例。

实施例 6:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的调节溶液 pH 值为 6 改为调节溶液 pH 值为 8 即成本实施例。

实施例 7:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的调节溶液 pH 值为 6 改为 pH 值为 12 即成本实施例。

实施例 8:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 2 °C/min 的速率升温改为 5 °C/min 的速率升温即成本实施例。

实施例 9:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 2 °C/min 的速率升温改为 10 °C/min 的速率升温即成本实施例。

实施例 10:

在实施例 1 中，将催化剂制备（1）中的 0.119 g 草酸铈改为 0 g，即成本实施例。

实施例 11:

在实施例 1 中，将催化剂制备 (1) 中的 0.353 g 钼酸铵改为 0.177 g 钼酸铵，0.070 g 偏钒酸铵改为 0.035 g 偏钒酸铵，0.106 g 碲酸改为 0.053 g 碲酸，0.119 g 草酸铈改为 0.060 g 草酸铈，即成本实施例。

实施例 12:

在实施例 1 中，将催化剂制备 (1) 中的 0.353 g 钼酸铵改为 0.529 g 钼酸铵，0.070 g 偏钒酸铵改为 0.105 g 偏钒酸铵，0.106 g 碲酸改为 0.159 g 碲酸，0.119 g 草酸铈改为 0.178 g 草酸铈，即成本实施例。

实施例 13:

在实施例 1 中，将催化剂制备 (1) 中的 0.353 g 钼酸铵改为 1.059 g 钼酸铵，0.070 g 偏钒酸铵改为 0.210 g 偏钒酸铵，0.106 g 碲酸改为 0.318 g 碲酸，0.119 g 草酸铈改为 0.357 g 草酸铈，即成本实施例。

表 1 催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能评价结果

实施例	丙烷转化率 (%)	丙烯醛产率 (%)
1	39.9	18.3
2	35.7	8.8
3	40.8	15.0
4	41.5	17.8
5	40.4	15.9
6	39.8	13.2
7	37.6	10.9
8	42.4	16.8
9	40.9	12.5
10	39.1	17.2
11	21.0	9.4
12	41.6	16.1
13	41.4	7.5