



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114797982 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(21) 申请号 202210580591.9

(22) 申请日 2022.05.26

(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 王羲传

(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 豆贝贝

(51) Int. Cl.

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂、其制备方法及应用。本发明提供的催化剂，具有式(1)所示结构： $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})_yPMo_{12}O_{40}$ 式(1)；其中， $0.88 \leq y \leq 1.29$ 。本发明控制Cs、Cu和V的比例并控制整体 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})$ 与 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的比例来控制表面酸度，从而得到特定组成的keggin结构杂多酸催化剂；同时，在制备过程中按照Cs、Cu、V的特定添加顺序实施，使所得催化剂呈球形并使得催化剂中晶格氧的释放速率适度，进而使催化剂在保证氧化异丁烷能力的同时避免了过渡氧化，保证异丁烷转化率并提高甲基丙烯酸收率。

1. 一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂,其特征在于,具有式(1)所示结构:
 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 式(1);
其中, $0.88 \leq y \leq 1.29$ 。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,y为0.88、1.0、1.12或1.29。
3. 一种权利要求1~2中任一项所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - a) 将磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水中,得到磷钼酸溶液;
 - b) 依次将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VSO_4 溶液加入所述磷钼酸溶液中,得到混合溶液;
 - c) 对所述混合溶液加热并进行搅拌直至蒸干,之后再进一步进行煅烧,得到式(1)所示催化剂。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,所述溶解的温度为 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤c)中,所述加热的温度为 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 。
6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤c)中,所述煅烧的温度为 $300 \sim 370^\circ\text{C}$,时间为 $1 \sim 5\text{h}$ 。
7. 权利要求1~2中任一项所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂或权利要求3~6中任一项所述的制备方法制得的催化剂在异丁烷一步法制甲基丙烯酸中的应用。
8. 一种异丁烷一步法制甲基丙烯酸的方法,其特征在于,包括:
在催化剂的作用下,原料气加热反应形成甲基丙烯酸;
其中,所述催化剂为权利要求1~2中任一项所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂或权利要求3~6中任一项所述的制备方法制得的催化剂。
9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述原料气包括:异丁烷气体、氧气和惰性气体;
所述加热反应的温度为 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述原料气中,异丁烷气体:氧气的体积比为 $1.0 \sim 1.8$ 。

一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸催化剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化领域,特别涉及一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸可以用于有机物的合成或者聚合物的制备,例如用于酯化生成甲基丙烯酸甲酯和进一步加工合成聚甲基丙烯酸甲酯,也可以作为合成橡胶的原料。

[0003] 然而,目前广泛接受的大规模合成甲基丙烯酸的方法包括:丙酮氰醇(以剧毒的氢氰酸为原料)、异丁烯氧化(原料成本高)、乙烯羰基化(复杂的多步合成)。由于上述缺点,异丁烷低成本、安全的一步氧化为甲基丙烯酸方法越来越受到研究人员的关注。

[0004] 考虑到杂多酸化合物在选择性催化氧化中的特点,例如在异丁醛的氧化中使用 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 时,氧化的不是醛基,而是在 α 处发生脱氢反应。产生甲基丙烯醛; $H_3PMo_{12}O_{40}$ 作为甲基丙烯醛的氧化催化剂时,醛基上发生反应生成甲基丙烯酸, $C=C$ 不受影响。因此,修饰的keggin结构杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 被优先考虑作为异丁烷一步氧化成甲基丙烯酸的催化剂。

[0005] 目前,普遍认为用于异丁烷选择性氧化为甲基丙烯酸的改性 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 催化剂遵循Mars-van Krevelen机理。Mo原子周围的晶格氧在异丁烷的氧化中起着特别重要的作用。但实际中,如何改性 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 能够获得好的催化效果,仍面临较大的挑战。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂、其制备方法及应用。本发明提供的催化剂能够催化异丁烷一步氧化直接生成甲基丙烯酸,而且具有良好的催化活性。

[0007] 本发明提供了一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂,具有式(1)所示结构:

[0008] $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})_yPMo_{12}O_{40}$ 式(1);

[0009] 其中, $0.88 \leq y \leq 1.29$ 。

[0010] 优选的, y 为0.88、1.0、1.12或1.29。

[0011] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0012] a) 将磷钼酸 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 溶解于水中,得到磷钼酸溶液;

[0013] b) 依次将 $CsCO_3$ 溶液、 $Cu(NO_3)_2$ 溶液、 $VOSO_4$ 溶液加入所述磷钼酸溶液中,得到混合溶液;

[0014] c) 对所述混合溶液加热并进行搅拌直至蒸干,之后再进一步煅烧,得到式(1)所示催化剂。

[0015] 优选的,所述步骤a)中,所述溶解的温度为 $80 \sim 100^\circ C$ 。

[0016] 优选的,所述步骤c)中,所述加热的温度为90~110℃。

[0017] 优选的,所述步骤c)中,所述煅烧的温度为300~370℃,时间为1~5h。

[0018] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸催化剂或上述技术方案中所述的制备方法制得的催化剂在异丁烷一步法制甲基丙烯酸中的应用。

[0019] 本发明还提供了一种异丁烷一步法制甲基丙烯酸的方法,包括:

[0020] 在催化剂的作用下,原料气加热反应形成甲基丙烯酸;

[0021] 其中,所述催化剂为上述技术方案中所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂或上述技术方案中所述的制备方法制得的催化剂。

[0022] 优选的,所述原料气包括:异丁烷气体、氧气和惰性气体;所述加热反应的温度为300~350℃。

[0023] 优选的,所述原料气中,异丁烷气体:氧气的体积比为1.0~1.8。

[0024] 本发明制备的催化剂中,引入Cs、Cu和V来调节 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的氧化还原能力和酸度,具体的,控制Cs、Cu和V的比例并控制整体 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})$ 与 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的比例来控制表面酸度,从而得到特定组成的keggin结构杂多酸 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})_xPMo_{12}O_{40}$ 催化剂;同时,在制备过程中,按照Cs、Cu、V的特定添加顺序实施,使所得催化剂呈球形并使得催化剂中晶格氧的释放速率适度,进而使催化剂在保证氧化异丁烷能力的同时也避免了过渡氧化的情况,保证异丁烷的转化率,有效提高异丁烷一步氧化制备甲基丙烯酸的收率。而且,控制表面酸度(Brønsted和Lewis酸位点数量)的相对比例,可进一步显著提升甲基丙烯酸的选择性、从而提高甲基丙烯酸的收率。因此,本发明体用的催化剂能够催化异丁烷原料一步氧化直接生成甲基丙烯酸,而且能够提高原料转化率和甲基丙烯酸的收率。

[0025] 实验结果表明,本发明所得催化剂能够使异丁烷一步法氧化生成甲基丙烯酸,而且,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到13%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.3%以上,甲基丙烯酸的收率达到0.6%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.9%以上,甲基丙烯酸的收率达到1.2%以上。其中,催化剂 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})PMo_{12}O_{40}$ 和 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})_{0.88}PMo_{12}O_{40}$ 的催化效果进一步显著提升,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到37%以上,甲基丙烯酸的收率达到6.5%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到41%以上,甲基丙烯酸的收率达到9.0%以上。其中,催化剂 $(Cs_{2.230}Cu_{0.255}V_{0.382})PMo_{12}O_{40}$ 的催化效果最佳,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到48%以上,甲基丙烯酸的收率达到7.5%;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到50%以上,甲基丙烯酸的收率达到10%以上。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

- [0027] 图1为实施例1~4所得催化剂经催化实验前后的XRD谱图；
 [0028] 图2为实施例1所得catalyst A的氨气原位漫反射谱图；
 [0029] 图3为实施例3所得catalyst C的氨气原位漫反射谱图；
 [0030] 图4为实施例1~4所得催化剂在4个温度下(300℃、320℃、335℃、350℃)催化反应的效果图。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂,具有式(1)所示结构:

[0032] $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 式(1);

[0033] 其中, $0.88 \leq y \leq 1.29$ 。

[0034] 本发明中,优选的,y为0.88、1.0、1.12或1.29,即式(1)分别为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{0.88}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.12}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.29}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。最优的,y为1.0,即式(1)为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。

[0035] 本发明中,所述催化剂为球形形貌。本发明中,所述催化剂的粒度优选为20~40目。

[0036] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的用于异丁烷一步法制甲基丙烯酸的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0037] a) 将磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水中,得到磷钼酸溶液;

[0038] b) 依次将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液加入所述磷钼酸溶液中,得到混合溶液;

[0039] c) 对所述混合溶液加热并进行搅拌直至蒸干,之后再煅烧,得到式(1)所示催化剂。

[0040] [关于步骤a]:

[0041] a) 将磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水中,得到磷钼酸溶液。

[0042] 本发明中,所述磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 原料中,x的取值没有特殊限制,可以为0(即为无水磷钼酸),也可以不为0(即为磷钼酸水合物)。本发明对所述磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 原料的来源没有特殊限制,为市售商业品即可。

[0043] 本发明中,所述水优选为去离子水。

[0044] 本发明中,所述磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与水的用量比优选为使目标溶液的浓度为0.01~0.10g/mL,具体可为0.01g/mL、0.02g/mL、0.03g/mL、0.04g/mL、0.05g/mL、0.06g/mL、0.07g/mL、0.08g/mL、0.09g/mL、0.10g/mL。

[0045] 本发明中,所述溶解的温度优选为80~100℃,具体可为80℃、81℃、82℃、83℃、84℃、85℃、86℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃、95℃、96℃、97℃、98℃、99℃、100℃。所述溶解过程中优选伴随搅拌,即加热至上述目标温度并且持续搅拌,直至充分溶解,获得澄清透明溶液,即磷钼酸溶液。

[0046] [关于步骤b]:

[0047] b) 依次将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液加入所述磷钼酸溶液中,得到混合

溶液。

[0048] 本发明中,所述 CsCO_3 溶液为 CsCO_3 的水溶液。本发明中,所述 CsCO_3 溶液的配制方式优选为:将 CsCO_3 溶于水,进行超声分散,从而获得 CsCO_3 溶液。其中,所述水优选为去离子水。所述超声分散的时间优选为5~10min。本发明中,所述 CsCO_3 溶液的浓度优选为0.08~0.3g/mL,具体可为0.08g/mL、0.1g/mL、0.15g/mL、0.2g/mL、0.25g/mL、0.3g/mL。

[0049] 本发明中,所述 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液。本发明中,所述 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的配制方式优选为:将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于水,进行超声分散,从而获得 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。其中,所述水优选为去离子水。所述超声分散的时间优选为5~10min。本发明中,所述 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度优选为0.01~0.04g/mL,具体可为0.01g/mL、0.02g/mL、0.03g/mL、0.04g/mL。

[0050] 本发明中,所述 VOSO_4 溶液为 VOSO_4 的水溶液。本发明中,所述 VOSO_4 溶液的配制方式优选为:将 VOSO_4 溶于水,进行超声分散,从而获得 VOSO_4 溶液。其中,所述水优选为去离子水。所述超声分散的时间优选为5~10min。本发明中,所述 VOSO_4 溶液的浓度优选为0.01~0.06g/mL,具体可为0.01g/mL、0.02g/mL、0.03g/mL、0.04g/mL、0.05g/mL、0.06g/mL。

[0051] 本发明中,加料顺序为向步骤a)所得磷钼酸溶液中依次添加 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液,即按照Cs、Cu、V元素对应物料的顺序进行依次添加;本发明控制上述特定加料顺序,有利于获得球形催化剂并保证催化剂活性,若打破上述加料顺序,则无法获得球形形貌并降低催化剂活性。本发明中,将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液加入所述磷钼酸溶液中的方式优选为滴加。

[0052] 本发明中,在进行混料时,优选控制物料间的比例如下:所述 CsCO_3 溶液:磷钼酸溶液的体积比优选为1:(6~20),具体可为1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19、1:20。所述 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液:磷钼酸溶液的体积比优选为1:(6~20),具体可为1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19、1:20。所述 VOSO_4 溶液:磷钼酸溶液的体积比优选为1:(6~20),具体可为1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19、1:20。本发明中,优选的,在加料时,控制 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 VOSO_4 溶液中Cs:Cu:V的摩尔比为2.230:0.255:0.382。并控制 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})$ 整体: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的比例为y。将以上三种溶液加入磷钼酸溶液中后,得到混合溶液。

[0053] [关于步骤c]:

[0054] c) 对所述混合溶液加热并进行搅拌直至蒸干,之后再进一步煅烧,得到式(1)所示催化剂。

[0055] 本发明中,在步骤b)得到混合溶液后,对所述混合溶液加热并伴随搅拌。其中,所述加热的温度优选为90~110℃,具体可为90℃、91℃、92℃、93℃、94℃、95℃、96℃、97℃、98℃、99℃、100℃、101℃、102℃、103℃、104℃、105℃、106℃、107℃、108℃、109℃、110℃。在上述加热条件下持续搅拌,直至混合溶液蒸干。经蒸干后,可以得到粒度在500nm左右的球形颗粒。

[0056] 本发明中,在上述蒸干后,进行煅烧。本发明中,所述煅烧可在马弗炉中进行。本发明中,所述煅烧优选在空气气氛条件下进行。本发明中,所述煅烧的目标温度优选为300~370℃,具体可为300℃、310℃、320℃、330℃、340℃、350℃、360℃、370℃,更优选为350℃。所述煅烧的升温速率优选为1~10℃/min,具体可为1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5

℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min、10℃/min,更优选为5℃/min。所述煅烧的保温时间优选为1~5h,具体可为1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h。本发明中,在上述煅烧后,自然冷却至室温,取出产品,即为式(1)所示催化剂,所得催化剂呈球形。

[0057] 本发明中,催化剂中Cs、Cu和V的摩尔比是固定的(Cs:Cu:V的摩尔比为2.230:0.255:0.382),它们被视为一个整体,改变其与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的比例,从而得到不同催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($0.88 \leq y \leq 1.29$)。

[0058] 本发明中,在实际使用催化剂时,优选先对催化剂压片和过筛,得到粒度20~40目的催化剂颗粒。

[0059] 本发明还提供了上述技术方案中所述的催化剂或上述技术方案中所述的制备方法制得的催化剂在异丁烷一步法制甲基丙烯酸中的应用。

[0060] 本发明还提供了一种异丁烷一步法制甲基丙烯酸的方法,包括:

[0061] 在催化剂的作用下,原料气加热反应形成甲基丙烯酸;

[0062] 其中,所述催化剂为上述技术方案中所述的催化剂或上述技术方案中所述的制备方法制得的催化剂,在此不再赘述。

[0063] 本发明中,所述原料气优选包括:异丁烷气体、氧气和惰性气体。其中,所述惰性气体的种类没有特殊限制,为本领域技术人员熟知的常规惰性气体即可,如氮气、氦气或氩气等。本发明中,所述惰性气体在所述原料气中的体积比优选为50%~62%,其余为异丁烷气体和氧气;所述体积比具体可为50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%。本发明中,所述异丁烷气体:氧气的体积比(即烷氧比)优选为1.0~1.8,具体可为1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8,更优选为1.0。

[0064] 本发明中,所述加热的温度优选为300~350℃,具体可为300℃、305℃、310℃、315℃、320℃、325℃、330℃、335℃、340℃、345℃、350℃。

[0065] 本发明中,在上述催化剂的作用下,异丁烷气体一步法氧化直接生成甲基丙烯酸。

[0066] 本发明制备的催化剂中,引入Cs、Cu和V来调节 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的氧化还原能力和酸度,具体的,控制Cs、Cu和V的比例并控制整体 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_y$ 与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的比例来控制表面酸度,从而得到特定组成的keggin结构杂多酸 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂;同时,在制备过程中,按照Cs、Cu、V的特定添加顺序实施,使所得催化剂呈球形并使得催化剂中晶格氧的释放速率适度,进而使催化剂在保证氧化异丁烷能力的同时也避免了过渡氧化的情况,保证异丁烷的转化率,有效提高异丁烷一步氧化制备甲基丙烯酸的收率。而且,控制表面酸度(Brønsted和Lewis酸位点数量)的相对比例,可进一步显著提升甲基丙烯酸的选择性、从而提高甲基丙烯酸的收率。因此,本发明体用的催化剂能够催化异丁烷原料一步氧化直接生成甲基丙烯酸,而且能够提高原料转化率和甲基丙烯酸的收率。

[0067] 本发明具有以下有益效果:

[0068] 1、本发明通过控制合成过程中,Cs、Cu和V元素的添加顺序来得到球形催化剂,改变Cs、Cu、V元素在催化剂中的含量来控制催化剂中晶格氧释放速率及酸性位点的分布,最后通过沉淀法获得 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 杂多酸催化剂。该催化剂具有优异的催化活性,能够达到 $0.68\text{mmol}_{\text{甲基丙烯酸}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{催化剂}}$ 。

[0069] 2、本发明催化剂的制备工艺简单、操作简便、重复性好,所用原料试剂价格低廉,便于工业化规模性生产应用。

[0070] 实验结果表明,本发明所得催化剂能够使异丁烷一步法氧化生成甲基丙烯酸,而且,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到13%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.3%以上,甲基丙烯酸的收率达到0.6%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.9%以上,甲基丙烯酸的收率达到1.2%以上。其中,催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{0.88}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化效果进一步显著提升,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到37%以上,甲基丙烯酸的收率达到6.5%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到41%以上,甲基丙烯酸的收率达到9.0%以上。其中,催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化效果最佳,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到48%以上,甲基丙烯酸的收率达到7.5%;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到50%以上,甲基丙烯酸的收率达到10%以上。

[0071] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0072] 以下实施例中,所用磷钼酸 $(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 、 CsCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 VOSO_4 等试剂以及所用气体(异丁烷、氧气、氮气等)均从市场购得。

[0073] 实施例1:制备催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.29}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

[0074] $\text{Cs}:\text{Cu}:\text{V}$ 的摩尔比固定,调控其整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.29。

[0075] S1、将磷钼酸 $(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 溶解于去离子水中,加热至90℃,搅拌至溶液澄清透明,得到浓度为0.04g/mL的磷钼酸溶液。

[0076] S2、分别将 CsCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 VOSO_4 溶解于去离子水中,超声10分钟后,分别得到 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液(浓度依次为0.119g/mL、0.017g/mL、0.028g/mL)。按照Cs、Cu、V元素顺序,将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液依次滴加到步骤S1所得磷钼酸溶液中,加料过程中控制 $\text{Cs}:\text{Cu}:\text{V}$ 的摩尔比为2.230:0.255:0.382,并将三种溶液:磷钼酸溶液的体积比在1:(6~20)之间调控,使 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})$ 整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.29。加料完毕后,得到混合溶液。

[0077] S3、将所得混合溶液放置在敞口烧杯中,油浴升温至100℃,并持续搅拌直至蒸干。然后,转移至马弗炉中,在空气条件下,以5℃/min的速率升温至350℃并保温煅烧3h,然后自然降至室温,得到催化剂。将催化剂置于模具中,压片、过筛,得到粒度20~40目的催化剂颗粒,其比表面积为67.4m²/g。所得催化剂为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.29}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,记为catalyst A。

[0078] 实施例2:制备催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.12}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

[0079] $\text{Cs}:\text{Cu}:\text{V}$ 的摩尔比固定,调控其整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.12。

[0080] S1、将磷钼酸 $(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 溶解于去离子水中,加热至90℃,搅拌至溶液澄清透明,得到浓度为0.04g/mL的磷钼酸溶液。

[0081] S2、分别将 CsCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 VOSO_4 溶解于去离子水中,超声10分钟后,分别得到 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液(浓度依次为0.103g/mL、0.015g/mL、0.024g/mL)。按照Cs、Cu、V元素顺序,将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液依次滴加到步骤S1所得磷钼酸溶

液中,加料过程中控制Cs:Cu:V的摩尔比为2.230:0.255:0.382,并将三种溶液:磷钼酸溶液的体积比在1:(6~20)之间调控,使 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})$ 整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.12。加料完毕后,得到混合溶液。

[0082] S3、将所得混合溶液放置在敞口烧杯中,油浴升温至100℃,并持续搅拌直至蒸干。然后,转移至马弗炉中,在空气条件下,以5℃/min的速率升温至350℃并保温煅烧3h,然后自然降至室温,得到催化剂。将催化剂置于模具中,压片、过筛,得到粒度20~40目的催化剂颗粒,其比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 。所得催化剂为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{1.12}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,记为catalyst B。

[0083] 实施例3:制备催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

[0084] Cs:Cu:V的摩尔比固定,调控其整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.0。

[0085] S1、将磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶解于去离子水中,加热至90℃,搅拌至溶液澄清透明,得到浓度为0.04g/mL的磷钼酸溶液。

[0086] S2、分别将 CsCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 VOSO_4 溶解于去离子水中,超声10分钟后,分别得到 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液(浓度依次为0.092g/mL、0.014g/mL、0.022g/mL)。按照Cs、Cu、V元素顺序,将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液依次滴加到步骤S1所得磷钼酸溶液中,加料过程中控制Cs:Cu:V的摩尔比为2.230:0.255:0.382,并将三种溶液:磷钼酸溶液的体积比在1:(6~20)之间调控,使 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})$ 整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为1.0。加料完毕后,得到混合溶液。

[0087] S3、将所得混合溶液放置在敞口烧杯中,油浴升温至100℃,并持续搅拌直至蒸干。然后,转移至马弗炉中,在空气条件下,以5℃/min的速率升温至350℃并保温煅烧3h,然后自然降至室温,得到催化剂。将催化剂置于模具中,压片、过筛,得到粒度20~40目的催化剂颗粒,其比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 。所得催化剂为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,记为catalyst C。

[0088] 实施例4:制备催化剂 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{0.88}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

[0089] Cs:Cu:V的摩尔比固定,调控其整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为0.88。

[0090] S1、将磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶解于去离子水中,加热至90℃,搅拌至溶液澄清透明,得到浓度为0.04g/mL的磷钼酸溶液。

[0091] S2、分别将 CsCO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 VOSO_4 溶解于去离子水中,超声10分钟后,分别得到 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液(浓度依次为0.081g/mL、0.012g/mL、0.019g/mL)。按照Cs、Cu、V元素顺序,将 CsCO_3 溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 VOSO_4 溶液依次滴加到步骤S1所得磷钼酸溶液中,加料过程中控制Cs:Cu:V的摩尔比为2.230:0.255:0.382,并将三种溶液:磷钼酸溶液的体积比在1:(6~20)之间调控,使 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})$ 整体与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的摩尔比为0.88。加料完毕后,得到混合溶液。

[0092] S3、将所得混合溶液放置在敞口烧杯中,油浴升温至100℃,并持续搅拌直至蒸干。然后,转移至马弗炉中,在空气条件下,以5℃/min的速率升温至350℃并保温煅烧3h,然后自然降至室温,得到催化剂。将催化剂置于模具中,压片、过筛,得到粒度20~40目的催化剂颗粒,其比表面积为 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 。所得催化剂为 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})_{0.88}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,记为catalyst D。

[0093] 实施例5:表征及测试

[0094] 1、催化实验

[0095] 取2g催化剂颗粒装入内径8mm的石英管中,然后转移至反应器中,并充入原料气

(异丁烷气体、氧气和惰性气体),加热至335℃,进行催化反应2h。其中,原料气的总流速为20mL/min。在上述实验过程中,采用色谱仪进行在线监测,将上述反应体系的产品出口与色谱仪进样口之间的管道加热至150℃,使产生的甲基丙烯酸产品以气体形式进入色谱定量环,实现在线监测目的。Shimadzu GC-2014气相色谱仪配备五种类型的色谱柱:PQ 80/100mesh $3.2\times 2.1\text{mm}\times 1.0\text{M}$,MS-13X 80/100mesh $3.2\times 2.1\text{mm}\times 3.0\text{M}$,Rtx-1 $0.32\text{mm}\times 5\text{m}\times 5\text{m}$,HP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{s}$ $0.32\text{mm}\times 25\text{m}\times 8\mu\text{m}$,Rtx-1 $0.32\text{mm}\times 60\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 。

[0096] 按照上述实验过程进行两种不同的原料气组成比例条件下的催化实验:

[0097] ①烷氧比1.8:i- $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 体积比=25%/13.9%/61.1%;

[0098] ②烷氧比1.0:i- $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 体积比=25%/25%/50%。

[0099] 实施例1~4所得催化剂均进行上述催化实验,结果参见表1。

[0100] 表1:实施例1~4所得催化剂的催化反应效果

	催化实验① (烷氧比=1.8)			催化实验② (烷氧比=1.0)		
	异丁烷转化率 (%)	甲基丙烯酸选择性 (%)	甲基丙烯酸收率 (%)	异丁烷转化率 (%)	甲基丙烯酸选择性 (%)	甲基丙烯酸收率 (%)
[0101] 实施例1	13.6	4.3	0.6	24.1	4.9	1.2
实施例2	16.0	33.1	5.3	27.5	24.4	6.7
实施例3	15.5	48.1	7.5	20.1	50.8	10.2
实施例4	17.2	37.9	6.5	21.6	41.4	9.0

[0102] 由表1测试结果可以看出,本发明所得催化剂能够使异丁烷一步法氧化生成甲基丙烯酸,而且,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到13%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.3%以上,甲基丙烯酸的收率达到0.6%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到4.9%以上,甲基丙烯酸的收率达到1.2%以上。其中,实施例3-4所得的catalyst C和catalyst D的催化效果进一步提升,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到37%以上,甲基丙烯酸的收率达到6.5%以上;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到41%以上,甲基丙烯酸的收率达到9.0%以上。其中,catalyst C的催化效果最佳,在烷氧比为1.8的条件下,异丁烷原料的转化率达到15%以上,甲基丙烯酸的选择性达到48%以上,甲基丙烯酸的收率达到7.5%;在烷氧比1.0的条件下,异丁烷原料的转化率达到20%以上,甲基丙烯酸的选择性达到50%以上,甲基丙烯酸的收率达到10%以上。对于四种催化剂而言,在烷氧比1.0条件下的催化效果均优于烷氧比1.8时的催化效果。

[0103] 2、表征

[0104] 在上述催化实验结束后,将催化剂取出。其中,经过催化实验①的催化剂,分别记为catalyst A1、catalyst B1、catalyst C1、catalyst D1。经过催化实验②的催化剂,分别记为catalyst A2、catalyst B2、catalyst C2、catalyst D2。

[0105] (1) XRD表征

[0106] 对进行催化实验前的四种原始催化剂(即实施例1~4在步骤S3煅烧后所得的catalyst A、catalyst B、catalyst C、catalyst D)、经过催化实验①的四种催化剂(即catalyst A1、catalyst B1、catalyst C1、catalyst D1)、经过催化实验②的四种催化剂

(即catalyst A2、catalyst B2、catalyst C2、catalyst D2),分别进行X射线衍射表征测试。结果如图1所示,图1为实施例1~4所得催化剂经催化实验前后的XRD谱图;其中,(1)(4)(7)(10)分别对应四种原始催化剂,即实施例1~4在步骤S3煅烧后所得的catalyst A、catalyst B、catalyst C、catalyst D;(2)(5)(8)(11)分别对应经过催化实验①(即烷氧比条件=1.8)的四种催化剂catalyst A1、catalyst B1、catalyst C1、catalyst D1;(3)(6)(9)(12)分别对应经过催化实验②(即烷氧比条件=1.0)的四种催化剂catalyst A2、catalyst B2、catalyst C2、catalyst D2。

[0107] 可以看出:谱线(1)(2)(3)中(即催化剂catalyst A、catalyst A1、catalyst A2)keggin结构的特征峰一直没有变化,证明,对于实施例1所得催化剂catalyst A,无论是制备催化剂过程中的煅烧,还是催化剂在催化反应过程中(无论是烷氧比1.8还是烷氧比1.0的条件下),其结构都保持稳定。同样的,(4)(5)(6)中(即催化剂catalyst B、catalyst B1、catalyst B2)keggin结构的特征峰一直没有变化,(7)(8)(9)中(即催化剂catalyst C、catalyst C1、catalyst C2)keggin结构的特征峰一直没有变化,(10)(11)(12)中(即催化剂catalyst D、catalyst D1、catalyst D2)keggin结构的特征峰一直没有变化,同样证明,对于实施例2~4所得催化剂catalyst B、catalyst C、catalyst D,无论是制备催化剂过程中的煅烧,还是催化剂在催化反应过程中(无论是烷氧比1.8还是烷氧比1.0的条件下),其结构都保持稳定。

[0108] (2)漫反射表征

[0109] 分别对实施例1所得catalyst A和实施例3所得catalyst C进行氨气原位漫反射表征,结果如图2-3所示,图2为实施例1所得catalyst A的氨气原位漫反射谱图,图3为实施例3所得catalyst C的氨气原位漫反射谱图。可以看出,均显示了利于甲基丙烯酸脱附的Brønsted酸性位点,其中,实施例3所得catalyst C的酸性位点的强度优于甲基丙烯酸收率最低的catalyst A,验证了Brønsted酸性位点的强弱与反应中甲基丙烯酸收率有相关性。

[0110] 实施例6:测试

[0111] 催化实验:

[0112] 按照实施例5中的催化实验②实施(即在烷氧比为1.0的条件下实施),不同的是,催化反应的温度分别调整为300℃、320℃、350℃。实施例1~4所得催化剂(catalyst A、catalyst B、catalyst C、catalyst D)均进行上述催化实验。测试异丁烷转化率和甲基丙烯酸收率。

[0113] 结合该催化剂实验(反应温度为300℃、320℃、350℃)和实施例5中的催化实验(反应温度为335℃),每种催化剂在4个温度下的异丁烷转化率和甲基丙烯酸选择性的测试结果参见图4,图4为实施例1~4所得催化剂在4个温度下(300℃、320℃、335℃、350℃)催化反应的效果图,其中,圆球代表异丁烷转化率,柱状体代表甲基丙烯酸选择性。

[0114] 可以看出:(1)在4个不同温度下,实施例1~4所得催化剂均能取得良好的异丁烷转化率和甲基丙烯酸收率,尤其是实施例2~4所得催化剂的效果进一步明显提升。(2)对于实施例1~4所得催化剂,随着催化反应温度的升高,大部分催化剂的异丁烷转化率提高,同时,甲基丙烯酸的选择性有所下降。(3)实施例1所得catalyst A的转化率一开始就几乎达到最大值,说明此催化剂对异丁烷的活化能力较强,但是甲基丙烯酸选择性一直很低,说明

其对异丁烷选择活化能力较弱。(4)在四种催化剂中,实施例3所得catalyst C对四个反应温度点上甲基丙烯酸的选择性都取得最大值,显示出其在异丁烷制甲基丙烯酸反应中突出的选择性。

[0115] 由以上所有实施例可知,本发明所得催化剂能够使异丁烷一步法氧化生成甲基丙烯酸,达到良好的异丁烷转化率、甲基丙烯酸选择性及收率;其中,实施例3所得catalyst C(即 $(\text{Cs}_{2.230}\text{Cu}_{0.255}\text{V}_{0.382})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)的催化效果最佳。

[0116] 本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,包括最佳方式,并且也使得本领域的任何技术人员都能够实践本发明,包括制造和使用任何装置或系统,和实施任何结合的方法。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,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。本发明专利保护的范通过权利要求来限定,并可包括本领域技术人员能够想到的其他实施例。如果这些其他实施例具有近似于权利要求文字表述的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的文字表述无实质差异的等同结构要素,那么这些其他实施例也应包含在权利要求的范围内。

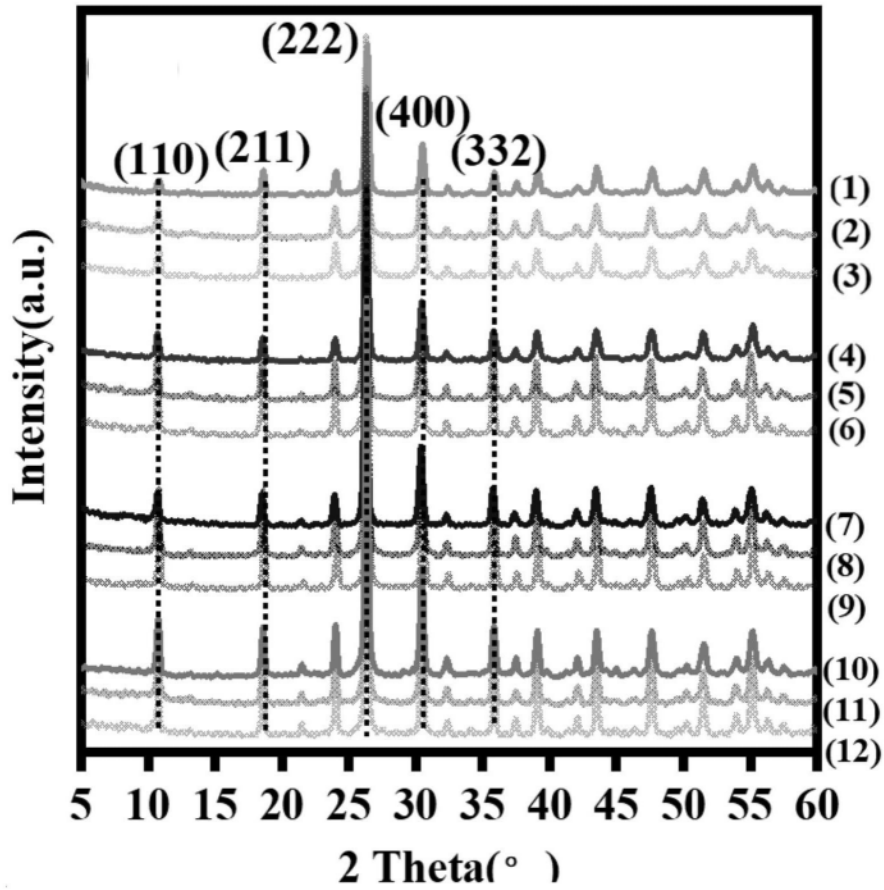


图1

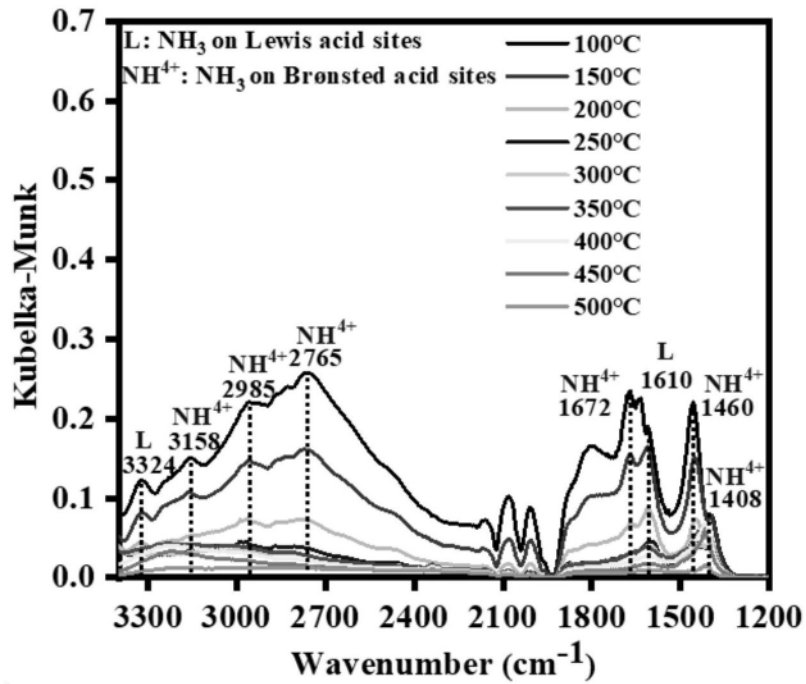


图2

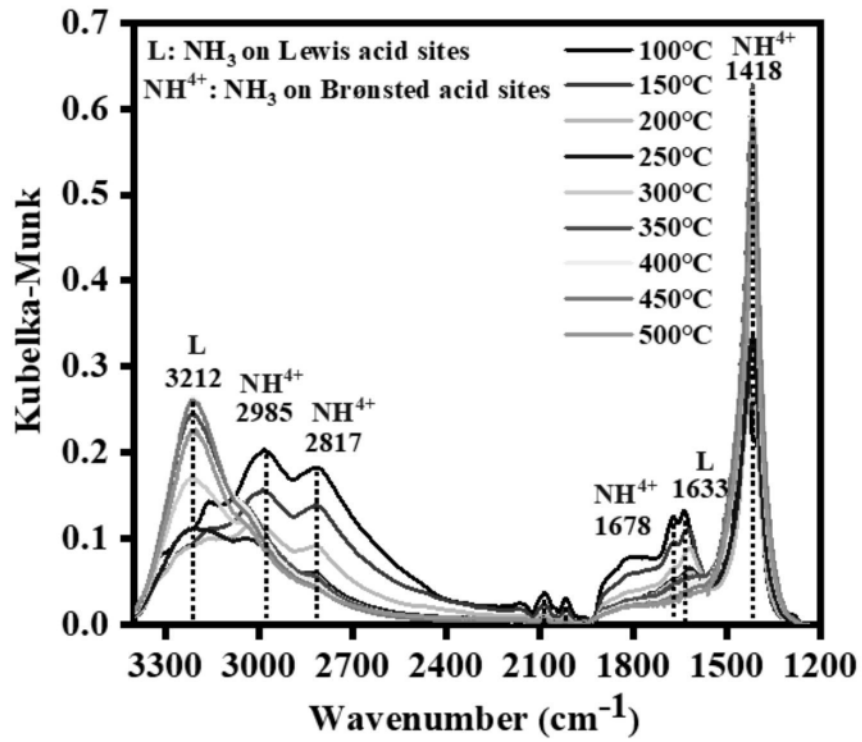


图3

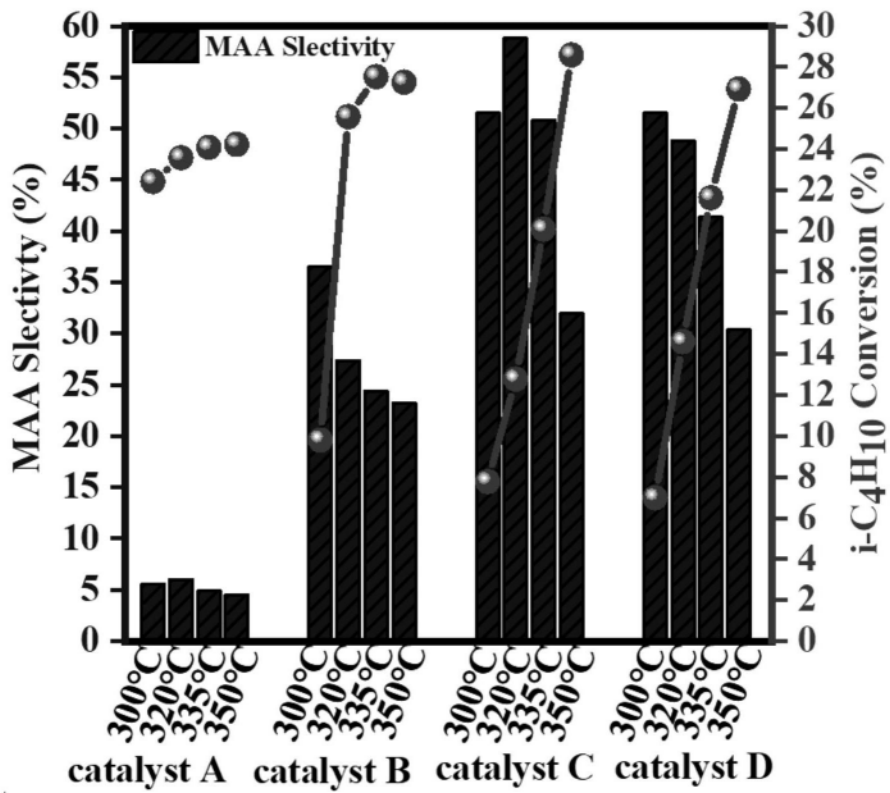


图4