

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051013.6

[51] Int. Cl.
B01J 27/18 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101318140A

[22] 申请日 2008.7.22

[21] 申请号 200810051013.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨向光 刘庆波 李 静

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

一种甘油脱水直接生成丙烯醛的新催化剂及制法和用法

[57] 摘要

本发明涉及一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂及制法和用法。该催化剂的化学表达式为： $\text{Re}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ，式中，Re 为：La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 或 Lu。该催化剂采用共沉淀方法制备。在固定床连续流动反应装置中使用时，得甘油转化率为 40.9 - 97.5%，丙烯醛的选择性为 36.5 - 82.7%。其中以在 pH 值为 6 时合成 500℃ 焙烧的焦磷酸铈催化剂活性最佳。反应温度 320℃，甘油水溶液浓度为 36.5%，反应空速以气态甘油计：227h⁻¹，反应 8h 后，甘油转化率为 96.4%，丙烯醛选择性为 82.7%。

1、一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂为稀土焦磷酸盐，其特征在于，其化学表达式为 $\text{Re}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ，式中，Re 为：La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 或 Lu。

2、如权利要求 1 所述的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂的制法，其特征在于，该催化剂采用共沉淀方法制备，步骤和条件如下：

将摩尔比为 4：3 的金属硝酸盐和焦磷酸钠分别溶于水中，再将焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐中沉淀，陈化 18h，然后过滤，洗涤，干燥，再将干燥物置于马弗炉中 400-700℃焙烧 3h，然后经压片、粉碎和过筛，得到稀土焦磷酸盐催化剂颗粒；

所述的在焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐的过程中，滴加硝酸保持 pH 范围为 2-8。

3、如权利要求 2 所述的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂的制法，其特征在于，所述的在焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐的过程中，滴加硝酸保持 pH 范围为 4-7。

4、如权利要求 1 所述的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂的用法，其特征在于，步骤和条件如下：

在固定床连续流动反应装置中装入体积为 1ml 的催化剂颗粒，使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器，反应温度为 200-350℃，所用甘油水溶液质量浓度为 1-80%，反应空速以气态甘油计为 100-400h⁻¹，反应时间为 8h。

5、如权利要求 4 所述的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂的用法，其特征在于，所述的反应温度为 250-320℃。

6、如权利要求 4 所述的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂的用法，其特征在于，所述的甘油水溶液质量浓度为 5-60%。

一种甘油脱水直接生成丙烯醛的新催化剂及制法和用法

技术领域

本发明属于一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂及制法和用法。

背景技术

丙烯醛是重要的精细化工中间体，主要用于生产农药杀虫剂吡虫啉、医药抗肿瘤药二溴丙醛、饲料添加剂蛋氨酸、杀菌剂戊二酸；丙烯醛经氧化可生产丙烯酸，进一步合成丙烯酸酯；经水合还原合成1,3-丙二醇；经还原可生产丙醇，是合成香料及医药烯丙基硫脲、异硫氢酸烯丙酯的重要中间体。

工业上丙烯醛主要由丙烯氧化制得，是生产丙烯酸的中间体。随着是由等化工能源的日趋枯竭，介个上涨，作为可替代能源的生物柴油倍受青睐。生物柴油产量大幅度增加，但其副产物粗甘油的出路已成为阻碍生物柴油发展的重要因素。因此，开发生物粗甘油的化工利用具有重要意义。

众所周知，甘油可以在酸催化剂的作用下脱水生成丙烯醛。液体酸催化剂主要采用 H_2SO_4 溶液，以 H_2SO_4 溶液为催化剂也是最初实验室由甘油制丙烯醛所用的催化剂，大部分反应均在液相体系中进行。Bühler等人(J. Supercrit. Fluids, 2002, 22: 37~53)报道了在622~748K、25~45MPa、停留时间16~100s条件下，以纯水为溶剂进行甘油脱水反应，甘油转化率以及丙烯醛选

择性仅为 31%和 37%。Ramayya 等人 (Fuel, 1987, 66: 1364~1371) 报道了在 300-350℃、34.5MPa、16~39s 条件下, 在反应体系中加入 H₂SO₄, 则甘油转化率及丙烯醛选择性达 40%和 80%。2006 年 Ott 等人 (Green Chem, 2006, 8: 214-220) 在超临界水 (573-663K、25~34.5MPa、10-60s) 条件下进行甘油脱水反应, 甘油转化率和丙烯醛选择性为 50%和 75%。2007 年, Watanabe 等人研究近超临界水 (573-663K、25~34.5Mpa) 状态下反应温度、H₂SO₄浓度、甘油浓度以及压力对甘油脱水反应的影响表明, 高浓度的甘油、高浓度的 H₂SO₄ 以及较高的温度和压力有利于丙烯醛的生成。在超临界水状态 (673K、34.5Mpa) 下, 甘油转化率可达到 90%, 丙烯醛选择性在 80%左右。但是以 H₂SO₄ 为催化剂, 要想得到较高的转化率以及丙烯醛选择性, 反应必须选择高温高压近超临界水状态下反应。但在这样的反应条件下, 水本身对设备的腐蚀就已很严重, 加入强酸更加重了腐蚀的程度, 反应器只能采取比较昂贵的耐腐蚀材料, 这必然会增大投资成本。另一方面, 因硫酸是腐蚀性强酸, 甘油在高温条件下与其作用时结焦严重, 无疑会大大降低了反应收率。因而很多研究机构致力于开发对设备腐蚀性较小的固体酸或酸性盐催化剂来代替硫酸。

FR695931 报道了磷酸铁、磷酸锂等磷酸盐负载在浮石上, 在 300℃以上、尤其在 400~420℃进行气相甘油脱水反应, 丙烯醛最高收率可高达 75~80%, 但是 Degussa 公司 (US 5426249 和 CN1034803C) 报道, 这一结果并不能重复, 事实上, 丙烯醛收率

在 300℃时仅为 1~3%，即使在 400℃，丙烯醛收率也仅为 30~35%，主要生成丙烯醇、乙醛和丙醛等副产物。Degussa 公司在 US 5426249 和 CN1034803C 中报道了磷酸负载的氧化铝、ZSM-5、HY 等催化剂，当丙烯醛选择性约 71%时，甘油转化率仅为 19%。虽然 2006 年 WO 087084A2 也报道了磷酸负载的氧化铝，但其丙烯醛最高收率只有 54.5%，该专利还报道了氧化物和负载型催化剂如 ZrO₂/SO₄、Nafion/SiO₂、ZrO₂/PO₄、ZrO₂/WO₃、硫酸铈等，但丙烯醛收率普遍较低，且产物中羟基丙酮含量较高。

发明内容

本发明通过采用适宜的稀上焦磷酸盐固体酸催化剂，在温和条件下，以甘油水溶液为原料，克服上述专利中采用硫酸等液体酸为催化剂所带来的对设备的严重腐蚀和需要严苛的反应条件的缺点，并克服了采用负载型磷酸盐催化剂等的甘油转化率不高，丙烯醛选择性低以及副产物含量较高的不足。

本发明的目的是提供一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂及制法和用法。

本发明的一种甘油脱水直接生成丙烯醛的催化剂为稀土焦磷酸盐，其化学表达式为： $Re_4(P_2O_7)_3$ ，式中，Re 为：La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 或 Lu。该催化剂采用共沉淀方法制备，步骤和条件如下：

将摩尔比为 4:3 的金属硝酸盐和焦磷酸钠分别溶于水中，再将焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐中沉淀，陈化 18h，然后过

滤，洗涤，干燥，再将干燥物置于马弗炉中 400-700℃焙烧 3h，然后经压片、粉碎和过筛，得到稀土焦磷酸盐催化剂颗粒。

所述的在焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐的过程中，滴加硝酸保持 pH 范围为 2-8，优选：4-7。

该催化剂的使用方法的步骤和条件如下：

在固定床连续流动反应装置中装入体积为 1ml 的催化剂颗粒，使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器，反应温度为 200-350℃，优选为 250-320℃，所用甘油水溶液质量浓度为 1-80%，优选为 5-60%，反应空速以气态甘油计为 100-400h⁻¹，反应时间为 8h。

有益效果

本发明的新催化剂体系，得甘油转化率为：40.9-97.5%，丙烯醛的选择性为：36.5-82.7%。其中以在 pH 值为 6 时合成 500℃焙烧的焦磷酸铈催化剂活性最佳。反应温度 320℃，甘油水溶液浓度为 36.5%，反应空速以气态甘油计：227h⁻¹，反应 8h 后，甘油转化率为 96.4%，丙烯醛选择性为 82.7%。

具体实施方式

实施例 1

稀土焦磷酸盐催化剂采用共沉淀方法合成，其化学表达式为： $Re_4(P_2O_7)_3$ ，式中，Re：La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 或 Lu。该催化剂采用共沉淀方法制备，步骤和条件如下：有关的稀土金属的焦磷酸盐的制备采用将摩尔比为 4：3 的金属硝

酸盐和焦磷酸钠分别溶于水中。然后将焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐中沉淀，陈化 18h，然后过滤，洗涤，干燥，再将干燥物置于马弗炉中 500℃焙烧 3h。然后经压片、粉碎和过筛，得到稀土焦磷酸盐催化剂颗粒。

该催化剂的使用方法的步骤和条件如下：

在固定床连续流动反应装置中装入体积为 1ml 的催化剂颗粒，使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器，反应温度：320℃，所用甘油水溶液质量浓度：36.5%，反应空速以气态甘油计：227h⁻¹，反应时间为 8h。反应结果如表 1：

表 1

催化剂	反应时间/h	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
La ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	76.2	78.5
Ce ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	44.8	42.9
Nd ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	87.2	79.9
Sm ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	89.7	77.8
Eu ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	83.1	78.5
Gd ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	88.2	78.9
Tb ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	87.6	78.8
Ho ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	84.4	77.2
Er ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	86.7	79.7
Tm ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	87.0	77.8
Yb ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	48.4	63.7
Lu ₄ (P ₂ O ₇) ₃	8	58.5	64.4

实施例 2

稀土焦磷酸盐催化剂采用共沉淀方法合成，其化学表达式

为： $\text{Re}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ，式中，Re：La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 或 Lu。催化剂采用共沉淀方法制备，步骤和条件如下：有关的稀土金属的焦磷酸盐的制备采用将摩尔比为 4：3 的金属硝酸盐和焦磷酸钠分别溶于水中。然后将焦磷酸钠溶液滴加入金属硝酸盐中沉淀，陈化 18h，然后过滤，洗涤，干燥，再将干燥物置于马弗炉中 500℃焙烧 3h。然后经压片、粉碎和过筛，得到稀土焦磷酸盐催化剂颗粒。

所述的在焦磷酸钠溶液缓慢滴加入金属硝酸盐的过程中，滴加硝酸保持 pH 范围为 2-8，优选：4-7。

该催化剂的使用方法的步骤和条件如下：

在固定床连续流动反应装置中装入体积为 1ml 的催化剂颗粒，使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器，反应温度：320℃，所用甘油水溶液质量浓度：36.5%、反应空速以气态甘油计：227h⁻¹，反应时间为 8h。反应结果如表 2-13：

表 2

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	4	82.1	77.5
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	5	84.3	79.2
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6	76.8	80.9
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	7	65.3	79.8

表 3

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	4	44.8	36.5

$Ce_4(P_2O_7)_3$	5	52.7	62.9
$Ce_4(P_2O_7)_3$	6	74.5	75.6
$Ce_4(P_2O_7)_3$	7	72.9	78.2

表 4

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Nd_4(P_2O_7)_3$	4	84.9	60.4
$Nd_4(P_2O_7)_3$	5	93.6	81.9
$Nd_4(P_2O_7)_3$	6	96.4	82.7
$Nd_4(P_2O_7)_3$	7	80.7	80.2

表 5

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Sm_4(P_2O_7)_3$	4	83.2	64.5
$Sm_4(P_2O_7)_3$	5	94.8	82.1
$Sm_4(P_2O_7)_3$	6	95.2	82.8
$Sm_4(P_2O_7)_3$	7	81.3	79.9

表 6

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Eu_4(P_2O_7)_3$	4	79.4	59.8
$Eu_4(P_2O_7)_3$	5	93.1	79.5
$Eu_4(P_2O_7)_3$	6	94.3	81.9
$Eu_4(P_2O_7)_3$	7	79.8	80.2

表 7

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Gd_4(P_2O_7)_3$	4	84.2	63.5

$Gd_4(P_2O_7)_3$	5	92.3	77.6
$Gd_4(P_2O_7)_3$	6	95.4	81.2
$Gd_4(P_2O_7)_3$	7	83.6	80.3

表 8

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Tb_4(P_2O_7)_3$	4	82.1	65.8
$Tb_4(P_2O_7)_3$	5	89.4	81.3
$Tb_4(P_2O_7)_3$	6	90.5	80.7
$Tb_4(P_2O_7)_3$	7	79.3	81.2

表 9

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Ho_4(P_2O_7)_3$	4	83.2	59.6
$Ho_4(P_2O_7)_3$	5	88.9	76.8
$Ho_4(P_2O_7)_3$	6	91.2	80.6
$Ho_4(P_2O_7)_3$	7	77.4	79.8

表 10

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Er_4(P_2O_7)_3$	4	84.1	57.5
$Er_4(P_2O_7)_3$	5	92.5	78.9
$Er_4(P_2O_7)_3$	6	94.3	81.1
$Er_4(P_2O_7)_3$	7	82.4	79.3

表 11

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Tm_4(P_2O_7)_3$	4	82.7	55.8

$Tm_4(P_2O_7)_3$	5	90.2	80.9
$Tm_4(P_2O_7)_3$	6	93.7	81.4
$Tm_4(P_2O_7)_3$	7	81.5	79.8

表 12

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Yb_4(P_2O_7)_3$	4	89.3	68.1
$Yb_4(P_2O_7)_3$	5	92.4	77.8
$Yb_4(P_2O_7)_3$	6	70.2	69.7
$Yb_4(P_2O_7)_3$	7	40.9	67.6

表 13

催化剂	催化剂合成 pH 值	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Lu_4(P_2O_7)_3$	4	90.2	60.3
$Lu_4(P_2O_7)_3$	5	91.8	78.4
$Lu_4(P_2O_7)_3$	6	67.5	72.4
$Lu_4(P_2O_7)_3$	7	55.7	69.9

实施例 3

催化剂滴定的 pH 值为 6, 焙烧温度在 400-700℃, 催化剂合成方法同实施例 2。

催化剂反应条件同实施例 2。反应结果如表 14:

表 14

催化剂-pH	焙烧温度 (°C)	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$Nd_4(P_2O_7)_3$ -6	400	96.1	75.9

$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	500	96.4	82.7
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	600	76.9	81.4
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	700	28.5	78.1

实施例 4

催化剂滴定的 pH 值为 6, 焙烧温度在 500℃, 催化剂合成方法同实施例 2。

在固定床连续流动反应装置中装入催化剂, 使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器, 反应温度为 250-350℃, 甘油水溶液质量浓度:36.5%, 反应空速以气态甘油计:227h⁻¹, 反应时间为 8h。反应结果如表 15:

表 15

催化剂-pH	反应温度 (°C)	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	250	78.2	80.9
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	280	85.4	82.4
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	320	96.4	82.7
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	350	98.2	72.3

实施例 5

催化剂合成方法同实施例 2, 催化剂滴定的 pH 值为 6, 焙烧温度在 500℃。

在固定床连续流动反应装置中装入催化剂, 使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器, 反应温度为 320℃, 甘油水溶液质量浓度:36.5%, 反应空速以气态甘油计:114-352h⁻¹, 反应时间为 8h。反应结果如表 16:

表 16

催化剂-pH	反应空速 (h^{-1})	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	114	97.5	77.8
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	227	96.4	82.7
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	352	83.9	80.6

实施例 6

催化剂合成方法同实施例 2, 催化剂滴定的 pH 值为 6, 焙烧温度在 500°C 。

在固定床连续流动反应装置中装入催化剂, 使用进样泵将甘油水溶液连续送入反应器, 反应温度为 320°C , 甘油水溶液质量浓度: 5-60%, 反应时间为 8h。反应结果如表 17:

表 17

催化剂-pH	甘油水溶液浓度(%)	甘油转化率(%)	丙烯醛选择性(%)
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	5	99.1	83.4
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	36.5	96.4	82.7
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{-6}$	60	82.5	74.6