



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109513436 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201811390734.X

C07C 45/41 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.21

C07C 49/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109513436 A

(56) 对比文件

CN 107029738 A, 2017.08.11

CN 104096554 A, 2014.10.15

(43) 申请公布日 2019.03.26

CN 105381799 A, 2016.03.09

(73) 专利权人 浙江工业大学

CN 101380571 A, 2009.03.11

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区潮王路18号

CN 104174397 A, 2014.12.03

专利权人 宜兴市恒兴精细化工有限公司

CN 106092983 A, 2016.11.09

WO 2010133605 A2, 2010.11.25

(72) 发明人 慎炼 吴炳 王恒秀

Hossein Bayahia. "Gas-phase

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通合伙) 33213

ketonization of acetic acid over Co-Mo and its supported catalysts".《Journal of Taibah University for Science》.2018,第12卷(第2期),

代理人 周红芳

审查员 何晓英

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种醋酸制丙酮催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种醋酸制丙酮催化剂及其制备方法和应用,醋酸制丙酮催化剂按重量分数计的组成为:载体80~90%,活性组分10~20%;所述载体Al₂O₃,所述活性组分为Y₂O₃。本发明催化剂的活性组分采用Y₂O₃,通过将六水合硝酸钇溶于水,用过量浸渍法浸渍于载体,烘干后焙烧制成催化剂,用此法制得的催化剂由于Al₂O₃载体具有良好的孔径分布、较大的孔容和比表面积,故具有活性高、不易失活、寿命时间较长等特点;本发明最终醋酸的转化率可达99%,选择性达到98%,丙酮收率可达到97%以上,本发明的催化剂的催化活性好,可很好的应用于醋酸制丙酮反应。

1. 一种醋酸制丙酮催化剂,其特征在于催化剂按重量分数计的组成为:载体80~90%,活性组分10~20%;所述载体 Al_2O_3 ,所述活性组分为 Y_2O_3 ;

所述的醋酸制丙酮催化剂在丙酮合成中应用,醋酸制丙酮催化剂装填入固定床反应器内,以冰醋酸为反应物,预热汽化后冰醋酸原料以 $0.40\sim 5.00h^{-1}$ 的质量空速连续进入固定床反应器,反应得到丙酮;

醋酸预热汽化温度为 $190\sim 220^{\circ}C$;

醋酸制丙酮的反应温度为 $330\sim 370^{\circ}C$,压力为 $0.1MPa$ 。

2. 如权利要求1所述的一种醋酸制丙酮催化剂的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:按照催化剂组成,以六水合硝酸钇水溶液为浸渍液,采用过量浸渍法,将硝酸钇水溶液浸渍到 Al_2O_3 上,经 $115\sim 125^{\circ}C$ 烘箱干燥 $10\sim 14h$ 后,置于设置温度为 $200^{\circ}C$ 的马弗炉中,程序升温至 $700^{\circ}C$,再恒温保持 $3\sim 5h$,即得成品醋酸制丙酮催化剂。

3. 如权利要求2所述的一种醋酸制丙酮催化剂的制备方法,其特征在於程序升温的步骤为: $200^{\circ}C$ 为初始温度开始升温,每升温 $1h$ 后恒温保持 $1h$,直至升温至 $700^{\circ}C$,期间升温的速率为 $100^{\circ}C/h$ 。

4. 如权利要求1所述的一种醋酸制丙酮催化剂,其特征在於,醋酸预热汽化温度为 $200^{\circ}C$ 。

一种醋酸制丙酮催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂及其制备方法和应用,具体涉及一种醋酸制丙酮催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 冰醋酸是最重要的有机酸之一。主要用于醋酸乙烯、醋酐、醋酸纤维、醋酸酯和金属醋酸盐等,也用作农药、医药和染料等工业的溶剂和原料,在照相药品制造、织物印染和橡胶工业中都有广泛用途。冰醋酸是重要的有机化工原料之一,它在有机化学工业中处于重要地位。醋酸广泛用于合成纤维、涂料、医药、农药、食品添加剂、染织等工业,是国民经济的一个重要组成部分。

[0003] 醋酸需求的较快增长,引发了许多国家和地区投资醋酸装置的热潮,而中国是醋酸项目的主要投资地区。2005年开始,全球醋酸产能增长速度已经超过消费增长,2008年醋酸已出现较为明显的产能过剩。近几年产能过剩、开工率不足仍是醋酸行业面临的难题。

[0004] 丙酮是一种重要的基本有机原料,是重要的化工原料,主要用作制造醋酸纤维素胶片薄膜、塑料和涂料溶剂。丙酮可与氢氰酸反应生产制得丙酮氰醇,该应用占丙酮总消费量的1/4以上,其中丙酮氰醇是制备甲基丙烯酸甲酯树脂(有机玻璃)的原料在医药、农药方面,除作为维生素C的原料外,还可以用作各种微生物与激素的萃取剂等等。丙酮的生产方法主要由异丙醇法、异丙苯法、发酵法、乙炔水合法和丙烯直接氧化法,目前世界上丙酮的工业生产以异丙苯法为主(约占93.2%),即用石油工业产品异丙苯在硫酸的催化下被空气氧化重排成丙酮,副产物苯酚。该方法以硫酸作为催化剂,价廉易得,但酸性分解液中所生的硫酸盐,容易堵塞管道,腐蚀设备,对环境有较大影响。

[0005] 关于采用醋酸高温反应制取丙酮的方法的研究较少,目前工业上运用较少,但是醋酸制丙酮是一种制取丙酮的新途径。一方面有利于缓解醋酸行业的低迷状态,另一方面能够提高国内丙酮的自给率,因此具有重要的意义。

[0006] 目前醋酸制丙酮的研究,丙酮的产率较低,催化剂选择性较低、易失活且催化剂成本较高。

发明内容

[0007] 针对上述技术问题,本发明的目的在于提供一种醋酸制丙酮催化剂及其制备方法和应用,采用氧化钇作为活性组分、氧化铝为载体,催化醋酸制丙酮,催化剂制备方法简单、反应选择性高、不易失活且成本低,丙酮产率高,适合工业生产。

[0008] 本发明解决其技术问题采用的技术方案是:

[0009] 一种醋酸制丙酮催化剂,其特征在于催化剂按重量分数计的组成为:载体80~90%,活性组分10~20%;所述载体 Al_2O_3 ,所述活性组分为 Y_2O_3 。

[0010] 所述的一种醋酸制丙酮催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:按照催化剂组成,以六水合硝酸钇水溶液为浸渍液,采用过量浸渍法,将硝酸钇水溶液浸渍到 Al_2O_3

上,经115~125℃烘箱干燥10~14h后,置于设置温度为200℃的马弗炉中,程序升温至700℃,再恒温保持3~5h,即得成品醋酸制丙酮催化剂。

[0011] 所述的一种醋酸制丙酮催化剂的制备方法,其特征在于程序升温的步骤为:200℃为初始温度开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,期间升温的速率为100℃/min。

[0012] 所述的醋酸制丙酮催化剂在丙酮合成中应用。

[0013] 所述的醋酸制丙酮催化剂在丙酮合成中应用,其特征在于,醋酸制丙酮催化剂装填入固定床反应器内,以冰醋酸为反应物,预热汽化后冰醋酸原料以0.40~5.00h⁻¹的质量空速连续进入固定床反应器,反应得到丙酮。

[0014] 所述的醋酸制丙酮催化剂在丙酮合成中应用,其特征在于,醋酸预热汽化温度为190~220℃,优选为200℃。

[0015] 所述的醋酸制丙酮催化剂在丙酮合成中应用,其特征在于,醋酸制丙酮的反应温度为250~400℃,压力为0.1MPa。

[0016] 相对于现有技术,本发明有益效果如下:

[0017] 1.本发明催化剂的载体采用Al₂O₃,该载体制备的催化剂的机械强度高,无腐蚀性,价格低廉;

[0018] 2.本发明催化剂的活性组分采用Y₂O₃,通过将六水合硝酸钇溶于水,用过量浸渍法浸渍于载体,烘干后焙烧制成催化剂,用此法制得的催化剂由于Al₂O₃载体具有良好的孔径分布、较大的孔容和比表面积,故具有活性高、不易失活、寿命时间较长等特点;

[0019] 3.本发明的工艺采用固定床反应器在高温下使醋酸脱羧酮化成丙酮,相较于其它工艺,本工艺条件温和,副反应较少;

[0020] 4.本发明最终醋酸的转化率可达99%,选择性达到98%,丙酮收率可达到97%以上,本发明的催化剂的催化活性好,可很好的应用于醋酸制丙酮反应。

[0021] 5.本发明反应,采用分段预热汽化,首先将反应原料通入预热管,在预热管将反应原料加热汽化后通入反应管,可直接进行气-固反应。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0023] 以下实施例中:Al₂O₃载体为宜兴市千叶非金属材料有限公司生产,具体的产品型号为四孔圆柱、细三叶条、小蜂巢、7齿4孔圆柱、7齿空心柱、拉西环,其比表面积一般在80—200m²/g。

[0024] 实施例1:

[0025] 称取56.53g六水合硝酸钇,加水114.07g配成溶液,通过过量浸渍法浸渍于100.00g 四孔圆柱型Al₂O₃,浸渍24h后经120℃干燥12h,取出置于马弗炉中,马弗炉初始温度200℃,开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,再恒温焙烧4h,期间升温的速率为100℃/h,采取程序升温的方式煅烧催化剂,有利于催化剂中活性组分分布均匀,提高催化剂的活性,即得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂,冷却至室温;

[0026] 取50.05g所得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂装入固定床反应器内,催化剂床层温度升温至330℃,醋酸于200℃汽化后,进入催化剂床层进行反应,在常压、反应温度330℃、质量空速为

0.40h⁻¹条件下,醋酸转化率97.15%,丙酮选择性98.23%,丙酮收率为95.43%,醋酸的反应温度为催化剂床层的温度。

[0027] 实施例2:

[0028] 本实施例重复实施例1,但是与实施例1不同的是,醋酸的质量空速为1.00h⁻¹,在本实施例条件下,醋酸转化率96.53%,丙酮选择性97.65%,丙酮收率为94.26%。

[0029] 实施例3:

[0030] 本实施例重复实施例1,但是与实施例1不同的是,反应温度为350℃,在本实施例条件下,醋酸转化率98.76%,丙酮选择性95.25%,丙酮收率为94.06%。

[0031] 实施例4:

[0032] 称取56.62g六水合硝酸钇,加水164.12g配成溶液,通过过量浸渍法浸渍于100.02g 细三叶条型Al₂O₃,浸渍24h后经120℃干燥12h,取出置于马弗炉中,马弗炉初始温度200℃,开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,再恒温焙烧4h,期间升温的速率为100℃/h,采取程序升温的方式煅烧催化剂,有利于催化剂中活性组分分布均匀,提高催化剂的活性,即得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂,冷却至室温;

[0033] 取50.36g所得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂装入固定床反应器内,催化剂床层温度升温至350℃,醋酸于200℃汽化后,进入催化剂床层进行反应,在常压、反应温度350℃、质量空速为0.60h⁻¹条件下,醋酸转化率96.63%,丙酮选择性97.23%,丙酮收率为93.95%;

[0034] 在本实施例条件下,考察催化剂催化醋酸制丙酮连续反应的活性,在上述反应条件下,连续反应800h,检测醋酸的转化率为96.32%,丙酮选择性96.52%,丙酮收率为93.85%,催化剂的活性和选择性未见明显降低,故该催化剂的使用寿命较长,适用于实际工业生产。

[0035] 实施例5:

[0036] 本实施例重复实施例4,但是与实施例4不同的是,醋酸的质量空速为1.0h⁻¹,在本实施例条件下,醋酸转化率93.85%,丙酮选择性98.03%,丙酮收率为92.00%。

[0037] 实施例6:

[0038] 本实施例重复实施例4,但是与实施例4不同的是,反应温度为370℃,在本实施例条件下,醋酸转化率98.76%,丙酮选择性96.25%,丙酮收率为95.06%。

[0039] 实施例7:

[0040] 称取56.62g六水合硝酸钇,加水164.12g配成溶液,通过过量浸渍法浸渍于100.02g小蜂巢型 Al₂O₃,浸渍24h后经120℃干燥12h,取出置于马弗炉中,马弗炉初始温度200℃,开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,再恒温焙烧4h,期间升温的速率为100℃/h,采取程序升温的方式煅烧催化剂,有利于催化剂中活性组分分布均匀,提高催化剂的活性,即得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂,冷却至室温;

[0041] 取70.08g所得Y₂O₃-Al₂O₃催化剂装入固定床反应器内,催化剂床层温度升温至330℃,醋酸于200℃汽化后,进入催化剂床层进行反应,在常压、反应温度330℃、质量空速为3.0h⁻¹条件下,醋酸转化率92.87%,丙酮选择性94.02%,丙酮收率为87.32%。

[0042] 实施例8:

[0043] 本实施例重复实施例7,但是与实施例7不同的是,醋酸的质量空速为5.0h⁻¹,在本实施例条件下,醋酸转化率89.35%,丙酮选择性90.05%,丙酮收率为80.46%。

[0044] 实施例9:

[0045] 称取127.22g六水合硝酸钇,加水114.04g配成溶液,通过过量浸渍法浸渍于100.01g的7齿4孔圆柱型 Al_2O_3 ,浸渍24h后经120℃干燥13h,取出置于马弗炉中,马弗炉初始温度200℃,开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,再恒温焙烧4h,期间升温的速率为100℃/h,采取程序升温的方式煅烧催化剂,有利于催化剂中活性组分分布均匀,提高催化剂的活性,即得 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,冷却至室温;

[0046] 取50.36g所得 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂装入固定床反应器内,催化剂床层升温至330℃,醋酸于200℃汽化后,进入催化剂床层进行反应,在常压、反应温度330℃、质量空速为 0.40h^{-1} 条件下,醋酸转化率99.15%,丙酮选择性98.67%,丙酮收率为97.83%。

[0047] 实施例10:

[0048] 本实施例重复实施例9,但是与实施例9不同的是,醋酸的质量空速为 1.0h^{-1} ,在本实施例条件下,醋酸转化率98.53%,丙酮选择性97.01%,丙酮收率为95.58%。

[0049] 实施例11:

[0050] 本实施例重复实施例9,但是与实施例9不同的是,反应温度为350℃,在本实施例条件下,醋酸转化率99.47%,丙酮选择性95.03%,丙酮收率为94.53%。

[0051] 实施例12:

[0052] 称取127.18g六水合硝酸钇,加水164.05g配成溶液,通过过量浸渍法浸渍于100.03g的7齿空心柱 Al_2O_3 ,浸渍24h后经120℃干燥10h,取出置于马弗炉中,马弗炉初始温度200℃,开始升温,每升温1h后恒温保持1h,直至升温至700℃,再恒温焙烧4h,期间升温的速率为100℃/h,采取程序升温的方式煅烧催化剂,有利于催化剂中活性组分分布均匀,提高催化剂的活性,即得 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,冷却至室温;

[0053] 取50.07g所得 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂装入固定床反应器内,催化剂床层升温至350℃,醋酸于200℃汽化后,进入催化剂床层进行反应,在常压、反应温度350℃、质量空速为 0.60h^{-1} 条件下,醋酸转化率97.64%,丙酮选择性97.21%,丙酮收率为94.92%。

[0054] 实施例13:

[0055] 本实施例重复实施例12,但是与实施例12不同的是,醋酸的质量空速为 1.0h^{-1} ,在本实施例条件下,醋酸转化率96.13%,丙酮选择性98.08%,丙酮收率为94.28%。

[0056] 实施例14:

[0057] 本实施例重复实施例12,但是与实施例12不同的是,反应温度为370℃,在本实施例条件下,醋酸转化率99.06%,丙酮选择性99.03%,丙酮收率为98.10%;

[0058] 在本实施例条件下,考察催化剂催化醋酸制丙酮连续反应的活性,在上述反应条件下,连续反应800h,测得醋酸的转化率为99.00%,选择性98.86%,收率为97.87%,催化剂的活性和选择性未见明显降低,故该催化剂的使用寿命较长,适用于实际工业生产。

[0059] 实施例15:

[0060] 本实施例重复实施例14,但是与实施例14不同的是,固定床反应器内催化剂装填量为70.05g,醋酸的质量空速为 3.0h^{-1} ,在本实施例条件下,醋酸转化率93.63%,丙酮选择性98.84%,丙酮收率为92.54%。

[0061] 实施例16:

[0062] 本实施例重复实施例15,但是与实施例15不同的是,醋酸的质量空速为 5.0h^{-1} ,在本实施例条件下,醋酸转化率90.32%,丙酮选择性98.91%,丙酮收率为89.34%。

[0063] 实例17:

[0064] 本实例根据实例14所述催化剂,反应前测得其比表面积为 $180.6588\text{m}^2/\text{g}$,连续反应800h后,取出催化剂测得其比表面积为 $178.9241\text{m}^2/\text{g}$,其比表面未见明显降低,故仍具有良好的催化活性。

[0065] 本说明书所述的内容仅仅是对发明构思实现形式的列举,本发明的保护范围不当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式。