

丙烯醛合成催化剂及工艺技术

景志刚, 刘肖飞, 葛汉青, 王学丽, 南 洋

(中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:介绍了丙烯醛的主要制备方法,包括甲醛乙醛缩合法、甘油脱水法、丙烯氧化法和丙烷氧化法等在内的丙烯醛合成工艺及其催化剂研究,并对这几条工艺路线进行了对比。其中丙烯氧化法是工业应用最广泛的,而丙烷氧化法则有很好的发展前景。

关键词:丙烯醛;催化剂;合成;工艺;丙烯氧化;丙烷氧化

中图分类号:TQ224.132

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0030-03

Catalysts and processing technology for acrolein synthesis

JING Zhi-gang, LIU Xiao-fei, GE Han-qing, WANG Xue-li, NAN Yang

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The synthesis and producing process of acrolein are introduced, in which the emphasis is put on the routes of formaldehyde and acetaldehyde condensation, glycerin dehydration, propylene oxidation and propane oxidation etc., and the catalysts for above synthetic reactions are presented and compared. Among which, the propylene oxidation is widely used in industry, and the propane oxidation would have a good development tendency in the future.

Key words: acrolein; catalyst; synthesis; propylene oxidation; propane oxidation

丙烯醛又名烯丙醛,主要用于制备动物饲料添加剂蛋氨酸,生产农药杀虫剂吡虫啉;抗肿瘤药 2,3-二溴丙烯醛;杀菌剂戊二醛;丙烯醛经氧化可生产丙烯酸,进一步合成丙烯酸酯,经还原可生产丙醇,是合成甘油、香料及医药、烯丙基硫脲、异硫氢酸烯丙酯的重要中间体。

丙烯醛的化学性质不稳定、合成工艺复杂,国内的生产厂家并不多,主要作为中间产物用于生产丙烯酸。丙烯醛的合成方法主要分为三大类:缩合法(甲醛乙醛气相缩合法、醇醛缩合法),分解法(甘油脱水法、丙烯醚热解法)和氧化法(丙烯氧化法、丙烷氧化法和烯丙醇氧化法)。

1 缩合法

1.1 甲醛乙醛气相缩合法

甲醛乙醛气相缩合法是最早实现工业化生产丙烯醛的方法。1938年, Degussa 公司用甲醛与乙醛经气相缩合而制得丙烯醛,并在 1942 年实现工业化生产。所用催化剂为用硅酸钠浸渍过的硅胶。主要工艺流程为:甲醛水溶液和乙醛(稍微过量)通过管式反应器中的催化剂层,反应温度控制在 300~320℃,未反应的甲醛和乙醛可以回收循环使用,总收率约为 65%(以甲醛计)或 75%(以乙醛计)。

目前一直有人在从事此方面的研究,该法的催

化剂一般要求同时具有酸碱性,研究工作主要集中在碱性或两性氧化物与二氧化硅的复合氧化物系、碱性氧化物与磷酸盐复合系分子筛作载体系和水滑石类催化剂^[1]。

1.2 醇醛缩合法

Ai 等^[2]用甲醛水溶液和乙醇在 240~320℃下,通过硅胶负载不同的金属氧化物和金属磷酸盐进行缩合反应,生成的主要产物有丙烯醛、乙醛、甲醇和二氧化碳。当用磷酸镍和硅胶负载 W、Zn、Ni 和 Na 元素氧化物时,丙烯醛的收率最高。 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醇})=2$ 时,丙烯醛收率为 40%~52%(按乙醇计)。反应机理是乙醇上的 H 原子转移到甲醛上,而乙醇变为乙醛,再和甲醛进行羟醛缩合反应。

2 分解法

2.1 甘油脱水法

丙三醇(甘油)脱水生成丙烯醛的反应在液相和气相中均可进行^[3],所用催化剂为脱水盐硫酸钾、硫酸氢钾或硫酸等,丙烯醛的理论产率为 33%~48%。甘油在气相中脱水转化率接近 100%,脱离催化剂的气态反应混合物可直接冷却获得丙烯醛溶液,时空产率高,催化剂的有效期长,选择性高。但甘油仅在非常低的浓度下使用,工业上不使用此方法来生产丙烯醛。对于甘油的液相脱水反应,随着

转化率上升,反应的选择性降低。此方法的优点是能量消耗低,但缺点是不仅产率低,而且要求脱水盐与甘油的质量比高,因此这种方法也不适于工业化生产丙烯醛。

2.2 丙烯醚热解法

此法是利用制造丙烯醇的副产品丙烯醚在540℃时热解为丙烯醛和丙烯^[4]。此方法反应温度高,对设备要求高,原料来源少,一般不用于工业化生产。

3 氧化法

3.1 丙烯氧化法

丙烯催化氧化是合成丙烯醛的主要途径之一。目前,世界上80%产量的丙烯醛均采用该工艺路线,并配套于丙烯酸、戊二醛及蛋氨酸合成。具体分为2类:一种是以丙烯醛作为中间产物来生产丙烯酸;一种是以丙烯为原料进行选择氧化,最终产物为丙烯醛。

当前国内厂家多以丙烯醛作为中间产物生产丙烯酸。单套装置产能在几万吨/年到十几万吨/年。日本触媒(Nippon Shokubai)化学公司、三菱油化(Mitsubishi Chemical)公司、巴斯夫(BASF)、日本化药(Nippon Kayaku)株式会社等几大公司技术处于领先地位,占据了大部分国内市场。他们均开发出了高性能的丙烯醛催化剂,并拥有配套的工业生产技术。中国石油兰州化工研究中心是国内从事该催化剂研发的主要单位,其催化剂先后应用于武汉有机化工厂、上海华谊丙烯酸有限公司、吉林石化公司电石厂、山东齐鲁石化开泰实业股份有限公司、江苏裕廊化工有限公司等工业装置上,实现了丙烯醛催化剂的国产化。在生产装置方面,西安华威公司实现了6万t/a以上丙烯氧化反应器的国产化制造。

日本触媒化学公司的丙烯氧化制丙烯醛工艺技术特点是在Mo-Bi系催化剂中加入元素Co,从而提高了丙烯醛的选择性和单程收率。工艺过程主要由1台叠加的固定床反应器和5塔分离系统组成,丙烯醛作为中间产物,最终产物丙烯酸收率为83%~86%。

日本三菱化工公司的技术工艺特点是以高浓度丙烯为原料,最终产物丙烯酸单程收率高于87%,未反应的丙烯或丙烯醛不循环使用,2台固定床反应器串联,分别采用Mo-Bi系和Mo-V系氧化物为催化剂。

扬子石化-巴斯夫有限责任公司的生产装置是

单系列装置中规模较大的,其技术也是采用固定床二步氧化法。丙烯氧化用Mo-Bi系或Mo-Co系催化剂,丙烯醛的单程收率为80%左右。其技术特点为:丙烯氧化反应气不用水吸收,而是用一种高沸点有机溶剂作为吸收剂;丙烯氧化反应循环气体中不用蒸汽,而是用氮气,可减少废水的生成。

日本化药株式会社采用的催化剂为涂裹型球形催化剂,装填方式简单,机械强度较好,目的产物选择性好。缺点是反应热点温度较高,如果飞温容易烧坏催化剂。丙烯氧化制丙烯醛采用Mo、Bi、Ni、Co、Fe系催化剂,反应器为固定床列管式反应器串联。

中国石油兰州化工研究中心的催化剂为中空圆柱形,采用2台固定床反应器串联,丙烯氧化制丙烯醛采用Mo-Bi系氧化物为活性组分,并添加一些具有表面碱性的助催化剂以提高催化剂选择性。

以丙烯醛为中间产物的工艺根据尾气是否循环分为2类:尾气循环工艺和尾气不循环工艺。

尾气循环工艺:

$$V(C_3^-) : V(H_2O) : V(O_2) : V(N_2) = (6.5 \sim 8.0) : (9.5 \sim 10.0) : (11.8 \sim 12.5) : (70.0 \sim 71.7)$$

尾气不循环工艺:

$$V(C_3^-) : V(H_2O) : V(\text{空气}) = 10 : 17 : 73$$

国内以丙烯醛作为目标产物来生产的厂家不多,装置规模也较小,单套装置产能在几百吨/年到几千吨/年。丙烯选择氧化制丙烯醛(目的产物)主要工艺流程为:经计量的丙烯、空气和水蒸气按一定比例混合,然后在催化剂的作用下于290~380℃发生氧化反应,生成丙烯醛及其他副产物,同时放出大量的热,从反应器出来的气体经冷却并用大量的水骤冷,以除去酸性副产物。气体进入吸收塔溶解可溶产物丙烯醛,吸收塔出来的气体含N₂、O₂、CO、丙烷及未反应的丙烯,这些气体可循环使用,也可以经处理后排入大气中。含丙烯醛的水溶液经汽提、精制后得到产品丙烯醛^[5]。

丙烯醛生产工艺:

$$V(C_3^-) : V(H_2O) : V(\text{空气}) = 7.5 : 32.0 : 60.5$$

丙烯醛生产工艺的目的产物为丙烯醛,而丙烯酸则作为副产物,因此,为了大幅度降低副产丙烯酸的生成量,其工艺的核心为高水烯比 $[V(H_2O) : (V(C_3^-) \approx 4.2)]$,以增加产物中丙烯醛的溶解度。

3.2 丙烷氧化法

丙烷是一种价格低廉的化工原料,主要作为燃料使用,附加价值很低。由于丙烯价格相对较高,丙烷选择性氧化制取丙烯醛研究日益引起了人们的

重视。20 世纪 80 年代以来国外已进行丙烷一步法制丙烯醛取代丙烯氧化法的研究。20 世纪 90 年代国内也开始了对此的研究。丙烷是饱和的小分子烷烃,性质比较稳定,要把它合成丙烯醛需要克服一定的热力学限制,而且反应中间体及目标产物都相当活泼。因此,如何在较温和的条件下活化丙烷,如何有效抑制不稳定产物丙烯醛的进一步氧化,如何提高丙烯醛的选择性、获得高收率是研究的难点。

丙烷选择氧化的催化剂从组成上来看一般分为 3 种类型:VPO 型、HPA(杂多酸)型和 CMO(复合金属氧化物)型。

1986 年 Ai^[6]研究掺杂 Te 的 VPO 催化剂,发现当 $n(\text{P}):n(\text{V})=1:1.15$ 时,丙烯醛最高收率为 7%。掺杂了 Te 的催化剂 $\text{VP}_{1.15}\text{Te}_{0.10\sim 0.15}\text{O}_n$ 得到丙烯醛的得率为 10.5%。但是 VPO 型催化剂酸性与氧化性很强,而且难以调节,使得其在丙烷选择氧化制备丙烯醛的应用上非常困难。

杂多酸(杂多酸盐)类催化剂由于其强酸性而被广泛地应用于脱水、酯化和烷基取代化催化剂,如醇或者胺的脱氢以及醛、酮、腈的丙烯基氧化脱氢^[7]。在较高温度下,由于杂多酸会破坏 M—O—M 键而失活,因此该类型催化剂在高温时稳定性很差。一般来说杂多酸类催化剂的 Keggin 型阴离子在 400℃ 空气气氛中就发生结构分解^[8]。由于反应温度不能太高,所以使得丙烷的转化率一直没有大的改善,丙烯醛的选择性也很低。这类催化剂在近十几年也没有突破。

CMO 型催化剂由过渡金属或其他金属元素的复合氧化物组成。由于能够形成不同晶相和结构缺陷,促进反应过程中氧的传递,得到较高的丙烷转化率和目标产物的选择性。一般来说,应用于低碳烷烃选择氧化的 CMO 催化剂体系几乎都是以 Mo 为基础组分、以 V 为主要掺杂组分并辅以其他元素,这类催化剂在选择性氧化反应中表现出较高的催化活性和选择性。然而,此类催化剂的活性对于制备条件十分敏感,制备条件轻微改变就能影响催化活性变化,重复性较差。宋振^[9]报道的 Mo—Cr—Te—Co 体系催化剂获得了 28% 的丙烯醛收率,这是已知报道中丙烷选择氧化制备丙烯醛获得的最高收率。

总体来看,CMO 催化剂体系应该是用于丙烷选择氧化制丙烯醛反应最有前途的催化剂体系,理论研究工作也取得了很多的成果。随着催化剂性能的提高和工艺的逐渐成熟,CMO 型丙烯选择氧化制丙

烯醛催化剂有实现工业应用的可能。

3.3 烯丙醇氧化法

烯丙醇又名丙烯醇,在氧的存在下可氧化为丙烯醛。此方法很少有人对其进行研究,因为烯丙醇分子结构中含有双键和羟基 2 种官能团,可参与氧化、还原、酯化、醚化和加成等多种反应,发生一系列化学反应,产物复杂,反应很难控制^[10]。因此,此方法目前不适于工业化生产。

4 结语

甲醛乙醛气相缩合法是工业上最早生产丙烯醛的方法,其操作简便,装置费用和操作费用均比较低,但其丙烯醛收率比丙烯氧化法低。甘油脱水法是一条利用生物资源、完全不依赖石油的合成丙烯醛新路线,目前主要停留在实验室阶段,但若能在催化体系和工艺的研究开发上取得突破,也将是一种比较有前景的工业生产方法。丙烯氧化法是目前工业生产丙烯醛的主要方法,但近几年受丙烯的价格变化影响较大,生产成本较高,应积极寻求低成本的替代技术。丙烷相比丙烯价格便宜,附加值低,若能用于选择氧化制丙烯醛,获得高丙烯醛收率,则具有广阔的工业应用前景,应加大研发力度。

参考文献

- [1] 张业,周梅,魏文珑,等. 丙烯醛合成工艺及催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2008, 33(2): 54-59.
- [2] Ai M. Formation of acrolein by the reaction of formaldehyde with ethanol[J]. Appl Catal, 1991, 7(1): 123-132.
- [3] A 尼尔, T 哈斯, D 阿兹, 等. 生产丙烯醛的方法: 中国, 1087894A [P]. 1994-06-15.
- [4] 化学工业部科学技术情报研究所. 世界精细化工手册(续编) [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1986: 891.
- [5] 杨斌, 姜家乐, 方斌, 等. 丙烯醛生产技术进展[J]. 金山油化纤, 2003, 22(2): 30-33.
- [6] Ai M. Oxidation of propane to acrylic acid on V_2O_5 & P_2O_5 -based catalysts[J]. J Catal, 1986, 101(2): 389-395.
- [7] Misono M. Acidic and catalytic properties of heteropoly compounds[J]. J Mater Chem Phys, 1987, 17(1/2): 103-120.
- [8] Centi G, Trifiro F, Ebner J R, et al. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C_4 hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide[J]. Chem Rev, 1988, 88(1): 55-80.
- [9] 宋振. 丙烷选择性氧化制备丙烯醛 Mo 基催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [10] 杨汉培, 范以宁, 冯令云, 等. 铋钒钼复合氧化物催化剂结构与丙烷选择氧化催化性能[J]. 化学学报, 2002, 60(6): 1001-1010.

■