



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104549208 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310499274. 5

(22) 申请日 2013. 10. 23

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 孙潇磊 尹泽群 宋喜军 刘全杰
张志智 张喜文

(51) Int. Cl.

B01J 23/06(2006. 01)

B01J 23/10(2006. 01)

C07C 69/96(2006. 01)

C07C 68/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种合成碳酸二甲酯的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂的制备方法,包括如下内容:(1)向蒸馏水中加入金属盐类或金属氧化物,并搅拌均匀;(2)向步骤(1)溶液中加入醇溶剂和含硅前驱体,将溶液搅拌均匀后,调节溶液PH值为2~5;(3)将步骤(2)溶液恒温搅拌至转化为凝胶,室温老化;(4)将步骤(3)中得到的凝胶干燥至恒重、研磨,得到最终负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂。该方法制备的催化剂解决了现有尿素和甲醇制碳酸二甲酯技术中平衡转化率低、均相催化剂不易分离等不足,所述催化剂具有高活性稳定性。

1. 一种负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下内容:

(1) 向蒸馏水中加入金属盐类或金属氧化物,并搅拌均匀;

(2) 向步骤(1)溶液中加入醇溶剂和含硅前驱体,将溶液搅拌均匀后,调节溶液PH值为 $2\sim 5$;

(3) 将步骤(2)溶液恒温搅拌至转化为凝胶,室温老化;

(4) 将步骤(3)中得到的凝胶干燥至恒重、研磨,得到最终负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的金属盐类为硝酸锌、醋酸锌、硝酸铈或硝酸亚铈中的一种或几种;金属氧化物为氧化锌、氧化铜、氧化铈或氧化亚铈中的一种或几种,其负载量以活性金属单质计为 $3\sim 20\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的金属盐类为硝酸锌/或硝酸亚铈;金属氧化物为氧化亚铈,其负载量以活性金属单质计为 $5\sim 15\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的醇溶剂为无水乙醇、正丁醇、异丙醇中的一种或几种,所述的含硅前驱体为正硅酸乙酯。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)溶液中水与加入的含硅前驱体的摩尔比为 $1\sim 20$;醇溶剂与正硅酸乙酯摩尔比为 $0.1\sim 5$,所述的醇溶剂为正丁醇。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤(2)溶液中水与加入的含硅前驱体的摩尔比为 $5\sim 15$;醇溶剂与正硅酸乙酯摩尔比为 $0.5\sim 3$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的恒温温度为 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$,恒温时间为 $1\sim 5\text{h}$,老化时间为 $1\sim 30\text{h}$ 。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的恒温温度为 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$,恒温时间为 $2\sim 4\text{h}$;老化时间为 $5\sim 26\text{h}$ 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中室温老化是在磷酸的作用下进行的。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:所述加入磷酸的量为活性金属单质摩尔数的 $10\sim 50\%$,优选为 $20\sim 40\%$ 。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的干燥温度为 $60\sim 250^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $6\sim 28\text{h}$ 。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的干燥温度为 $70\sim 230^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $8\sim 15\text{h}$ 。

13. 一种采用权利要求1-12任一方法制备的负载型尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂,其特征在于:按催化剂的重量含量计,含有 $3\sim 20\%$ 的活性金属单质,其余为载体 SiO_2 ,优选含有 $5\sim 15\%$ 的活性金属。

14. 权利要求13所述负载型催化剂在尿素和甲醇制碳酸二甲酯中的应用,其特征在于:以尿素和甲醇为原料,尿素与甲醇摩尔比为 $1:5\sim 1:20$,催化剂用量为反应物质量的 $5\sim 20\%$,反应温度为 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

15. 根据权利要求14所述的应用,其特征在于:采用二段升温反应,一段反应温度 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下,反应 $1\sim 8\text{h}$,二段反应温度 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 下,反应 $2\sim 10\text{h}$ 。

一种合成碳酸二甲酯的催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成碳酸二甲酯催化剂及其制备方法和应用，特别是尿素和甲醇制碳酸二甲酯的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 碳酸二甲酯(DMC)是一种符合现代“清洁工艺”要求的环保型有机化工原料,是国际社会一致认定的绿色化工产品之一。它不仅能代替光气、硫酸二甲酯、氯代甲烷和氯甲酸甲酯作为羰基化、甲基化、酯化和酯交换的试剂,而且是一种良好的绿色溶剂和汽油添加剂。

[0003] 甲醇与尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯(DMC)是替代光气生产 DMC 的一条新颖工艺路线。尿素醇解法以来源广泛、价格低廉的尿素和甲醇作基本原料,具有原料价廉易得、工艺简单和反应产生的氨气可以回收利用等优点,并且反应过程无水生成,避免了甲醇-DMC-水复杂体系的分离问题,使后续分离提纯简单化,节省投资,尤其对现有化肥厂开发下游产品具有吸引力。

[0004] 专利 W09517369 采用二丁基氧化锡、二丁基二甲氧基锡、二丁基甲氧基异氰酸酯基锡作为催化剂,用氨基甲酸甲酯或尿素与甲醇反应,同时连续蒸出碳酸二甲酯,该类催化剂虽然能获得较高的产物收率,但也会催化氨基甲酸甲酯的分解。US5902894 采用高沸点电子施主含氧化物做溶剂和共催化剂,有效抑制了氨基甲酸甲酯的分解和甲基化副反应的发生。其氨基甲酸甲酯转化率可达 98.3%,同时碳酸二甲酯选择性达 98.2%。有机锡化合物虽然具有较好的催化效果,但他们毒性大、价格高、均相催化剂从产物中分离回收非常困难。

[0005] 专利 CN1569809 提出一种由甲醇和尿素醇解合成碳酸二甲酯的方法。在高压釜反应器中,130-180℃下,采用胺盐型离子液体作为催化剂,一步合成碳酸二甲酯,其产率为 25-30%,选择性为 100%。虽然该催化剂催化效果较好,但仍然存在与产物分离困难的问题。

[0006] 因此,开发高效、无环境污染的非均相催化剂是尿素法合成碳酸二甲酯工艺实现工业化的关键。

发明内容

[0007] 针对现有尿素和甲醇制碳酸二甲酯技术中平衡转化率低、均相催化剂不易分离等不足,本发明提供一种用于尿素和甲醇制碳酸二甲酯的催化剂及其制备方法和应用。

[0008] 一种负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂的制备方法,包括如下内容:

- (1) 向蒸馏水中加入金属盐类或金属氧化物,并搅拌均匀;
- (2) 向步骤(1)溶液中加入醇溶剂和含硅前驱体,将溶液搅拌均匀后,调节溶液 PH 值为 2~5;
- (3) 将步骤(2)溶液恒温搅拌至转化为凝胶,室温老化;
- (4) 将步骤(3)中得到的凝胶干燥至恒重、研磨,得到最终负载型的尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂。

[0009] 本发明方法步骤(1)中所述的金属盐类为硝酸锌、醋酸锌、硝酸铈或硝酸亚铈中的一种或几种,优选硝酸锌 / 或硝酸亚铈;金属氧化物为氧化锌、氧化铜、氧化铈或氧化亚铈中的一种或几种,优选为氧化亚铈。其负载量以活性金属单质计为 3%~20%,优选为 5%~15%。

[0010] 本发明方法步骤(2)中所述的醇溶剂为无水乙醇、正丁醇、异丙醇中的一种或几种,优选正丁醇。所述的含硅前驱体为正硅酸乙酯。溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 1~20,优选 5~15;正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 0.1~5,优选 0.5~3。

[0011] 本发明方法步骤(3)中所述的恒温温度为 60~120℃,优选为 70~100℃,恒温时间为 1~5h,优选 2~4h;老化时间为 1~30h,优选为 5~26h。

[0012] 本发明方法步骤(3)中室温老化是在磷酸的作用下进行的。所述加入磷酸的量为活性金属单质摩尔数的 10%~50%,优选为 20%~40%。磷酸的加入同凝胶体系共同作用,大大提高了催化剂的稳定性及碳酸二甲酯的收率。

[0013] 本发明方法步骤(4)中所述的干燥温度为 60~250℃,优选 70~230℃,干燥时间为 6~28h,优选为 8~15h。

[0014] 一种采用以上方法制备的负载型尿素和甲醇制碳酸二甲酯催化剂,按催化剂的重量含量计,含有以单质计 3%~20%的活性金属,其余为载体 SiO₂,优选含有 5%~15%的活性金属。

[0015] 上述负载型催化剂在尿素和甲醇制碳酸二甲酯中的应用,以尿素和甲醇为原料,尿素与甲醇摩尔比为 1:5~1:20,催化剂用量为反应物质量的 5%~20%,反应温度为 100~250℃,优选二段升温反应,一段反应温度 120~160℃下,反应 1~8h,二段反应温度 180~220℃下,反应 2~10h。

[0016] 本发明采用溶胶凝胶法制备的金属盐类或金属氧化物催化剂,解决了尿素和甲醇合成碳酸二甲酯技术中平衡转化率低、均相催化剂难以分离回收等问题,该催化剂制备方法简单,易于回收分离,提高了产品质量。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例来进一步说明本发明的作用及效果。

[0018] 实例 1

(1) 取 38g 硝酸锌,溶于 42ml 蒸馏水中,均匀搅拌至硝酸锌完全溶解;

(2) 向步骤(1)溶液中加入正丁醇和正硅酸乙酯,加入的正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 2.1;溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 10,继续搅拌均匀,向溶液中滴入硝酸,调节溶液的 PH 值为 3;

(3) 将步骤(2)溶液 90℃恒温搅拌 3h 至溶液转化为凝胶,然后室温老化 12h。

[0019] (4) 将步骤(3)中得到的凝胶在 100℃温度下干燥 10h,研磨,得到最终负载型催化剂。其中活性金属锌的量为 15%,其余为 SiO₂。

采用高压釜反应器进行催化剂评价,以尿素和甲醇为原料,其中尿素 15g,甲醇 136g,催化剂质量 27 克,一段反应温度 150℃,反应 6h,二段反应温度 215℃,反应 5h,碳酸二甲酯收率达到 20.3%,催化剂回收后,使用三次,碳酸二甲酯收率为 16.9%。

[0020] 实例 2

(1) 取 30g 硝酸亚铈,溶于 45ml 蒸馏水中,均匀搅拌至硝酸亚铈完全溶解;

(2) 向步骤(1)溶液中加入正丁醇和正硅酸乙酯,加入的正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 3;溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 14,继续搅拌均匀,向溶液中滴入硝酸,调节溶液的 PH 值为 4;

(3) 将步骤(2)溶液 80℃恒温搅拌 2h 溶液转化为凝胶,然后室温老化 24h。

[0021] (4)将步骤(3)中得到的凝胶在 100℃温度下干燥 12h,研磨,得到最终负载型催化剂。其中活性金属铈的量为 11%,其余为 SiO_2 。

采用高压釜反应器进行催化剂评价,以尿素和甲醇为原料,其中尿素 18g,甲醇 116g,催化剂质量 17 克,一段反应温度 120℃,反应 7h,二段反应温度 190℃,反应 4h,碳酸二甲酯收率达到 22.8%,催化剂回收后,使用三次,碳酸二甲酯收率为 19.6%。

[0022] 实例 3

(1) 取 32g 硝酸亚铈,溶于 40ml 蒸馏水中,均匀搅拌至硝酸亚铈完全溶解;

(2)向步骤(1)溶液中加入正丁醇和正硅酸乙酯,加入的正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 1.0;溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 9,继续搅拌均匀,向溶液中滴入硝酸,调节溶液的 PH 值为 4;

(3) 将步骤(2)溶液 80℃恒温搅拌 2.5h 溶液转化为凝胶,然后室温老化 16h。

[0023] (4) 将步骤(3)中得到的凝胶在 70℃温度下干燥 14h,研磨,得到最终负载型催化剂。其中活性金属铈的量为 8%,其余为 SiO_2 。

采用高压釜反应器进行催化剂评价,以尿素和甲醇为原料,其中尿素 15g,甲醇 95g,催化剂质量 17 克,一段反应温度 120℃,反应 4h,二段反应温度 180℃,反应 8h,碳酸二甲酯收率达到 21.7%,催化剂回收后,使用三次,碳酸二甲酯收率为 18.6%。

[0024] 实例 4

(1) 取 33g 硝酸锌,溶于 35ml 蒸馏水中,均匀搅拌至硝酸锌完全溶解;

(2) 向步骤(1)溶液中加入正丁醇和正硅酸乙酯,加入的正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 1.8;溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 12,继续搅拌均匀,向溶液中滴入硝酸,调节溶液的 PH 值为 5;

(3) 将步骤(2)溶液 80℃恒温搅拌 2h 至溶液转化为凝胶,然后加入 8g 磷酸后,室温老化 20h。

[0025] (4) 将步骤(3)中得到的凝胶在 120℃温度下干燥 9h,研磨,得到最终负载型催化剂。其中活性金属锌的量为 13%,其余为 SiO_2 。

采用高压釜反应器进行催化剂评价,以尿素和甲醇为原料,其中尿素 12g,甲醇 70g,催化剂质量 6 克,一段反应温度 140℃,反应 5h,二段反应温度 200℃,反应 7h,碳酸二甲酯收率达到 28.7%,催化剂回收后,使用三次,碳酸二甲酯收率为 27.2%。

[0026] 实例 5

(1) 取 20g 硝酸锌,溶于 30ml 蒸馏水中,均匀搅拌至硝酸锌完全溶解;

(2)向步骤(1)溶液中加入正丁醇和正硅酸乙酯,加入的正丁醇与正硅酸乙酯摩尔比为 0.8;溶液中水与加入的正硅酸乙酯的摩尔比为 6,继续搅拌均匀,向溶液中滴入硝酸,调节溶液的 PH 值为 4;

(3) 将步骤(2)溶液 70℃恒温搅拌 3.5h 至溶液转化为凝胶,然后加入 6g 磷酸后,室温老化 8h。

[0027] (4) 将步骤(3)中得到的凝胶在 70℃温度下干燥 12h, 研磨, 得到最终负载型催化剂。其中活性金属锌的量为 11%, 其余为 SiO_2 。

采用高压釜反应器进行催化剂评价, 以尿素和甲醇为原料, 其中尿素 18g, 甲醇 135g, 催化剂质量 15 克, 一段反应温度 130℃, 反应 3h, 二段反应温度 170℃, 反应 3h, 碳酸二甲酯收率达到 25.6%, 催化剂回收后, 使用三次, 碳酸二甲酯收率为 24.3%。

[0028] 实例 6

同实施例 4, 只是不加入磷酸, 碳酸二甲酯收率达到 22.4%, 催化剂回收后, 使用三次, 碳酸二甲酯收率为 17.5%。

[0029] 实例 7

同实施例 4, 只是不加入磷酸, 碳酸二甲酯收率达到 21.7%, 催化剂回收后, 使用三次, 碳酸二甲酯收率为 18.2%。

[0030] 比较例 1

以 40 目磷酸改性处理后的 SiO_2 作为载体, 采用常规浸渍法负载硝酸锌, 得到锌的负载量为 13% 的催化剂, 评价条件同实施例 1, 得到碳酸二甲酯收率为 10.5%, 催化剂回收后再次收率降至 3.2%。