



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108607550 A

(43)申请公布日 2018.10.02

(21)申请号 201611133315.9

(22)申请日 2016.12.10

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山
路457-41号

(72)发明人 黄家辉 春田正毅 吕强

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

B01J 23/52(2006.01)

C07C 67/39(2006.01)

C07C 69/54(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种生产甲基丙烯酸甲酯的黄金催化剂及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种催化甲醇、甲基丙烯醛、氧气或空气直接氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯MMA的催化剂及其制备方法。该工艺过程是目前制备MMA的最绿色、简单的工艺流程。

1. 一种生产甲基丙烯酸甲酯的黄金催化剂,其为负载型Au/载体,金担载量在0.01wt%~5wt%,优选0.1wt%~1wt%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所选的载体为含有选自碱金属、稀土金属、碱土金属中的一种或二种以上元素的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaCO_3 、碳材料、分子筛材料中的一种或二种以上球形颗粒,颗粒尺寸为50~70 μm ;碱金属、稀土金属、碱土金属中的一种或二种以上元素于载体中的质量含量为3~6wt%。

3. 根据权利要求1或2黄金催化剂,其特征在于:黄金颗粒的尺寸为1~6nm,优选2~5nm,最优为2~3nm。

4. 根据权利要求2黄金催化剂,其特征在于:所选的载体为含有选自碱金属、稀土金属、碱土金属中的一种或二种以上元素的其中优选 SiO_2 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量比例0.1~30:1。

5. 根据权利要求2或4黄金催化剂,其特征在于:载体的制备主要通过喷雾干燥成型,具体步骤为:称取25~60wt%硅溶胶搅拌条件下加入其它选自如碱金属、碱土金属、稀土金属、过渡金属等的一种或几种盐,室温下继续搅拌至混合均匀后,再加入硝酸、硫酸、磷酸、盐酸中的一种或几种,搅拌5~10h,将该体系进行喷雾干燥,喷雾条件为:入口温度为200 $^{\circ}\text{C}$ ~270 $^{\circ}\text{C}$,出口温度保持在90 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$;所得粉末样品在300 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧,焙烧气氛为氧气、空气、氮气中的一种或者二种以上混合气体。

6. 一种权利要求1-5任一所述黄金催化剂催化甲基丙烯醛、甲醇、氧气一步氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯MMA的应用。

一种生产甲基丙烯酸甲酯的黄金催化剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)是一种重要的有机聚合物单体,主要用于合成有机玻璃聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),而有机玻璃则广泛应用于国防军工、建筑、交通运输、广告装潢、文教卫生、仪器仪表、日用品等领域。其次, MMA在合成制备水溶性涂料、乳胶漆等方面也有着诸多应用。另外, MMA在PVC改性、纺织浆料、丙烯酸类胶粘剂、腈纶单体、不饱和聚酯交联剂、润滑剂、人造大理石台面等方面也有较多的应用市场。

[0003] 目前, MMA的生产工艺仍然是以污染较严重的丙酮腈醇法(ACH法)为主, 该法是由美国璐彩特公司首先开发出来的。其原因是丙酮腈醇法工艺简单, 技术日趋完善, 经济性较好。但该法所用原料氢氰酸有剧毒, 氢氰酸和硫酸具有很强的腐蚀性, 对反应设备要求很高, 且废酸排放量大。

[0004] 其它生产工艺如甲基丙烯腈法、BASF工艺(以乙烯作为起始原料的工艺路线)等方法也存在污染严重或者工艺流程复杂、反应条件苛刻的问题。

[0005] 而甲基丙烯酸-甲醇氧化酯化法是日本经过20多年研究开发工作, 由三菱人造丝公司首先工业化。其工艺为异丁烯和氧气在钼基催化剂作用下进行二步氧化, 即异丁烯首先氧化成甲基丙烯醛, 甲基丙烯醛再氧化成甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸最后与甲醇酯化生成MMA。该方法相对简单, 只需三步反应, 但甲基丙烯酸有较强腐蚀性, 对设备要求较高, 增加了生产成本。

[0006] 甲基丙烯醛-甲醇氧化酯化法制MMA是日本旭化成开发的新工艺。首先异丁烯氧化为甲基丙烯醛, 甲基丙烯醛在Pd-Pb催化剂作用下再与甲醇氧化酯化制备MMA。该工艺不涉及腐蚀性较强的甲基丙烯酸, 对反应设备要求不高。此外, 该工艺非常简单, 只需两步反应。副产物只有水, 绿色环保。相比原来的MMA制备工艺, 该工艺所需原料费用较低, 产品纯度高, 设备紧凑, 建设费用明显降低, 但对催化剂的设计、制备要求很高。第一代的Pd-Pb催化剂对MMA的选择性不高, 约为84%。

[0007] 随着日本触媒的Hayashi在2006年发现纳米金(金-铅合金)能高效催化多种醇的氧化酯化, 包括乙醇、丙醇、丁醇、烯丙醇和甲基丙烯醇等, 这一重要研究成果立即得到了工业界的广泛关注。日本旭化成在随后的研究中发现核壳结构的纳米金催化剂(Au@NiO_x)能够高效催化甲基丙烯醛和甲醇共氧化制MMA, 该工艺过程简单、并且催化剂表现出了优异的稳定性。但是该催化剂制备技术要求高, 且催化剂成本较高, 约为400万/吨。

[0008] 基于上述分析, 甲基丙烯醛-甲醇一步氧化酯化是绿色制备MMA工艺中核心环节, 因此开发醛、醇一步氧化酯化高效、价格低廉的专用催化剂具有重要的现实意义。

发明内容

[0009] 本发明所用活性中心为黄金纳米颗粒, 同时选取碱土元素、稀土元素、碱金属元

素、过渡元素、其它贵金属Pd、Pt或Ag元素中的一种或多种元素作为助催化剂。催化剂制备过程中使用氯化金、氯金酸或者有机金盐等适宜工业放大的金盐作为金源,其它原料均为工业上适宜批量购买的工业材料。所用催化剂载体可以为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaCO_3 、碳材料、分子筛材料等,其中优选 SiO_2 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料。金担载量在0.01wt%~5wt%,优选0.1wt%~1wt%。

[0010] 而本发明的特点在于:制备过程简单、操作方便;催化剂生产成本相对低廉且具有很好的稳定性,这是催化剂能否应用于工业化的重要因素。

[0011] 载体的制备主要通过喷雾干燥成型,具体步骤为:称取一定量的硅溶胶(25~60wt%)搅拌条件下缓慢加入其它选自如碱金属、碱土金属、稀土金属、过渡金属等的一种或几种盐,室温下继续搅拌至混合均匀后,再加入一定量的硝酸、硫酸、磷酸、盐酸中的一种或几种,其中优选加入硝酸,12h,将该体系进行喷雾干燥,喷雾条件为:入口温度为 200°C ~ 270°C ,出口温度保持在 90°C ~ 130°C 。所得粉末样品在 500°C ~ 800°C 下焙烧,焙烧气氛为氧气、空气、氮气或者混合气体。

[0012] 下面通过实施例对本发明所述的催化剂的制备过程及其性能评价做进一步的阐明,但不局限于本实施例。

附图说明

[0013] 图1按照本发明中的实施例5制备的 $\text{Au/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的透射电镜照片。

具体实施方式

[0014] 实施例1

[0015] 称取10kg硅溶胶(30wt%),搅拌过程中加入100ml浓硝酸,继续搅拌24h后进行喷雾干燥,喷雾条件为:10ml/min进料量,进口温度 220°C ,出口温度 80°C ~ 100°C ,得到颗粒尺寸约~ $70\mu\text{m}$ 的球形 SiO_2 粉末,再将该粉末在 500°C 空气气氛下焙烧6h,降至室温后以备用。

[0016] 室温下称取8g氯金酸在搅拌条件下加入到300ml氮气预处理的水溶液中,再加入上述 SiO_2 粉末400g,升温至 80°C 继续搅拌24h后,通过静置去除上层清液,经去离子水充分洗涤直至检测不到氯离子。该固体物质经 200°C 空气气氛下干燥24h得到 Au/SiO_2 复合材料。

[0017] 称取上述催化剂2g加入200ml的不锈钢高压反应釜中,加入30ml甲基丙烯醛、甲醇混合物,其中甲基丙烯醛:甲醇(mol)=1:10,通入7% O_2 置换釜中的空气,置换5~6次后将压力稳定在3MPa。再将温度升至 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 时开启磁力搅拌反应开始计时,反应2h后将反应体系降至室温,高速离心分离出催化剂,使用气相色谱对反应液进行分析,使用正癸烷作为内标物,计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性。该催化剂催化该反应结果显示:甲基丙烯醛的转化率为37%,甲基丙烯酸甲酯的选择性为95%。

[0018] 实施例2

[0019] 称取10kg硅溶胶(30wt%),搅拌过程中加入100ml浓硝酸,再加入300g三氧化二铝粉末, 40°C 下继续搅拌24h,降温至后进行喷雾干燥,喷雾条件为:10ml/min进料量,进口温度 220°C ,出口温度 80°C ~ 100°C ,得到颗粒尺寸约~ $70\mu\text{m}$ 的球形 SiO_2 粉末,再将该粉末在 500°C 空气气氛下焙烧6h,降至室温后以备用。

[0020] 室温下称取8g氯金酸在搅拌条件下加入到300ml氮气预处理的水溶液中,再加入

上述SiO₂粉末400g,升温至80℃继续搅拌24h后,通过静置去除上层清液,经去离子水充分洗涤直至检测不到氯离子。该固体物质经200℃空气气氛下干燥24h得到Au/SiO₂复合材料。

[0021] 称取上述催化剂2g加入200ml的不锈钢高压反应釜中,加入30ml甲基丙烯醛、甲醇混合物,其中甲基丙烯醛:甲醇(mol) = 1:10,通入7%O₂置换釜中的空气,置换5~6次后将压力稳定在3MPa。再将温度升至60~80℃时开启磁力搅拌反应开始计时,反应2h后将反应体系降至室温,高速离心分离出催化剂,使用气相色谱对反应液进行分析,使用正癸烷作为内标物,计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性。该催化剂催化该反应结果显示:甲基丙烯醛的转化率为47%,甲基丙烯酸甲酯的选择性为98%。

[0022] 实施例3

[0023] 称取10kg硅溶胶(30wt%),搅拌过程中加入100ml浓硝酸,再加入300g氧化镁粉,40℃下继续搅拌24h,降温至后进行喷雾干燥,喷雾条件为:10ml/min进料量,进口温度220℃,出口温度80℃~100℃,得到颗粒尺寸约~70μm的球形SiO₂粉末,再将该粉末在500℃空气气氛下焙烧6h,降至室温后以备用。

[0024] 室温下称取8g氯金酸在搅拌条件下加入到300ml氮气预处理的水溶液中,再加入上述SiO₂粉末400g,升温至80℃继续搅拌24h后,通过静置去除上层清液,经去离子水充分洗涤直至检测不到氯离子。该固体物质经200℃空气气氛下干燥24h得到Au/SiO₂复合材料。

[0025] 称取上述催化剂2g加入200ml的不锈钢高压反应釜中,加入30ml甲基丙烯醛、甲醇混合物,其中甲基丙烯醛:甲醇(mol) = 1:10,通入7%O₂置换釜中的空气,置换5~6次后将压力稳定在3MPa。再将温度升至60~80℃时开启磁力搅拌反应开始计时,反应2h后将反应体系降至室温,高速离心分离出催化剂,使用气相色谱对反应液进行分析,使用正癸烷作为内标物,计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性。该催化剂催化该反应结果显示:甲基丙烯醛的转化率为41%,甲基丙烯酸甲酯的选择性为95%。

[0026] 实施例4

[0027] 称取10kg硅溶胶(30wt%),搅拌过程中加入100ml浓盐酸,再加入300g氯化镁粉末,40℃下继续搅拌24h,降温至后进行喷雾干燥,喷雾条件为:10ml/min进料量,进口温度220℃,出口温度80℃~100℃,得到颗粒尺寸约~70μm的球形SiO₂粉末,再将该粉末在500℃空气气氛下焙烧6h,降至室温后以备用。

[0028] 室温下称取8g氯金酸在搅拌条件下加入到300ml氮气预处理的水溶液中,再加入上述SiO₂粉末400g,升温至80℃继续搅拌24h后,通过静置去除上层清液,经去离子水充分洗涤直至检测不到氯离子。该固体物质经200℃空气气氛下干燥24h得到Au/SiO₂复合材料。

[0029] 称取上述催化剂2g加入200ml的不锈钢高压反应釜中,加入30ml甲基丙烯醛、甲醇混合物,其中甲基丙烯醛:甲醇(mol) = 1:10,通入7%O₂置换釜中的空气,置换5~6次后将压力稳定在3MPa。再将温度升至60~80℃时开启磁力搅拌反应开始计时,反应2h后将反应体系降至室温,高速离心分离出催化剂,使用气相色谱对反应液进行分析,使用正癸烷作为内标物,计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性。该催化剂催化该反应结果显示:甲基丙烯醛的转化率为42%,甲基丙烯酸甲酯的选择性为95%。

[0030] 实施例5

[0031] 称取10kg硅溶胶(30wt%),搅拌过程中加入100ml浓硝酸,再依次加入150g氧化镁粉末和150g三氧化二铝粉末,40℃下继续搅拌24h,降温至后进行喷雾干燥,喷雾条件为:

10ml/min进料量,进口温度220℃,出口温度80℃~100℃,得到颗粒尺寸约~70μm的球形SiO₂粉末,再将该粉末在500℃空气气氛下焙烧6h,降至室温后以备用。

[0032] 室温下称取8g氯金酸在搅拌条件下加入到300ml氮气预处理的水溶液中,再加入上述SiO₂粉末400g,升温至80℃继续搅拌24h后,通过静置去除上层清液,经去离子水充分洗涤直至检测不到氯离子。该固体物质经200℃空气气氛下干燥24h得到Au/SiO₂复合材料。

[0033] 称取上述催化剂2g加入200ml的不锈钢高压反应釜中,加入30ml甲基丙烯醛、甲醇混合物,其中甲基丙烯醛:甲醇(mol) = 1:10,通入7%O₂置换釜中的空气,置换5~6次后将压力稳定在3MPa。再将温度升至60~80℃时开启磁力搅拌反应开始计时,反应2h后将反应体系降至室温,高速离心分离出催化剂,使用气相色谱对反应液进行分析,使用正癸烷作为内标物,计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性。该催化剂催化该反应结果显示:甲基丙烯醛的转化率为53%,甲基丙烯酸甲酯的选择性为98%。

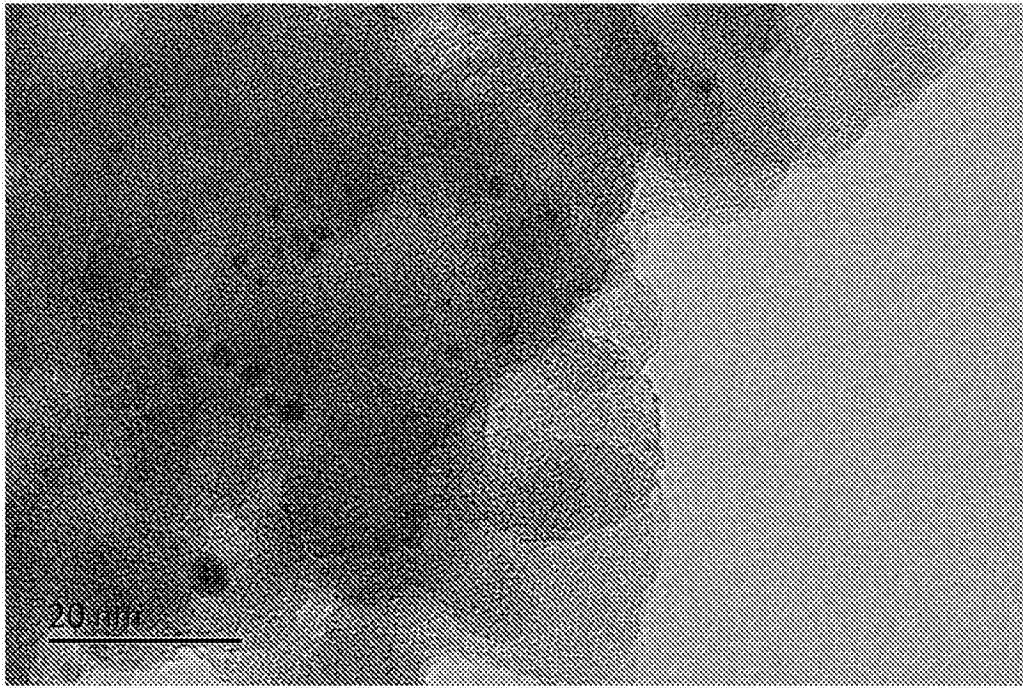


图1