



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111495373 B

(45) 授权公告日 2023.03.10

(21) 申请号 202010321079.3

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.22

C07C 229/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 227/08 (2006.01)

申请公布号 CN 111495373 A

C07C 227/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.08.07

(56) 对比文件

(73) 专利权人 陕西延长石油(集团)有限责任公司

CN 111018727 A, 2020.04.17

地址 710000 陕西省西安市高新区唐延路61号

JP 2012196677 A, 2012.10.18

CN 110856817 A, 2020.03.03

(72) 发明人 杨东元 扈广法 孙育滨 张玉娟

WO 2017186405 A1, 2017.11.02

CN 109926050 A, 2019.06.25

(74) 专利代理机构 西安亿诺专利代理有限公司

CN 1180067 A, 1998.04.29

61220

CN 108554411 A, 2018.09.21

专利代理师 刘少颖

CN 101954288 A, 2011.01.26

CN 102947001 A, 2013.02.27

JP 2013121592 A, 2013.06.20

(51) Int. Cl.

审查员 杨国

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂及方法

(57) 摘要

本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂及方法。一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂,其特征在于:按照重量份为100计,金属钴5-20份,金属镍1-5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。本发明技术路线先进,原料无任何毒性、无三废排放、工艺零污染。

1. 一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂,其特征在于:按照重量份为100计,金属钴5-20份,金属镍1-5份,其余为玻璃化二氧化硅载体;该催化剂的制备过程如下所述:将金属钴、金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合,加热至融化,离心,得到双金属-玻璃层状共熔体,拉丝,制备成2-10 μm 的含金属层状玻璃丝,即得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂。

2. 根据权利要求1所述的双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂,其特征在于:按照重量份为100计,金属钴10份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

3. 根据权利要求1或2所述的双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂的制备方法,其特征在于:所述加热至融化的温度为1600~1800 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求3所述的双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂的制备方法,其特征在于:所述离心的速度为150-300r/min,离心的时间为2-15min。

5. 一种甘氨酸甲酯及甘氨酸的制备方法,其特征在于:在固定床反应器中,装填如上权利要求1或2所述催化剂构成的床层,在反应温度240~320 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力0.5-1.5Mpa的条件下,将羟基乙酸甲酯与氨气按照摩尔比1:1.5混合,加热到200 $^{\circ}\text{C}$ 后按照重量空速0.1-1 h^{-1} 进料通过绝热的催化剂构成的床层,得到甘氨酸甲酯,甘氨酸甲酯进一步水解得到甘氨酸。

一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂及方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 甘氨酸(Glycine,缩写Gly)又名氨基乙酸,其化学式为 $C_2H_5NO_2$ 。甘氨酸是内源性抗氧化剂还原性谷胱甘肽的组成氨基酸,机体发生严重应激时常外源补充,为半必需氨基酸。

[0003] 固态的甘氨酸为白色单斜晶系或六方晶系的晶体或白色结晶粉末,无臭,无毒;在水中易溶,在乙醇或乙醚中几乎不溶。用于制药工业、生化试验及有机合成,是氨基酸系列中结构最为简单,人体非必需的一种氨基酸,在分子中同时具有酸性和碱性官能团,在水中可电离,具有很强的亲水性,但属于非极性氨基酸,溶于极性溶剂,而难溶于非极性溶剂,而且具有较高的沸点和熔点,通过水溶液酸碱性的调节可以使甘氨酸呈现不同的分子形态。

[0004] 甘氨酸产品分为食品级、医药级、饲料级和工业级四种,广泛的应用于医药、食品、饲料和工业生产领域。其中,最重要的用途是用于合成除草剂草甘膦。据统计,全球草甘膦70%以上是通过甘氨酸合成的。截止2014年底,我国草甘膦产能达到93.6万吨,其中甘氨酸路线是62万吨,甘氨酸法目前仍为中国占主流的生产路线,目前市场需求为80多万吨左右。

[0005] 甘氨酸的工业生产方法主要包括:氯乙酸氨化和甲醛、氰化氢和水合成法。近年来甘氨酸市场基本保持供需平衡,2016年全国可正常开工的甘氨酸产能约为25万吨至30万吨,甘氨酸国内产量约为25万吨/年左右,目前价格在8000-8500元/吨左右。国内主要采用氯乙酸法合成路线,大部分企业面临亏损。

[0006] 现代煤化工的发展提供了大量廉价的合成气资源化,以合成气为原料制备的草酸二甲酯成为了新型廉价碳骨架的来源,以草酸二甲酯或甲醛CO为原料合成乙二醇已经成为煤化工的一条重要聚合物材料制备路线。如果以草酸二甲酯或甲醛CO为原料选择性加氢合成羟基乙酸甲酯,将是一条最具经济价值的羟基乙酸甲酯绿色制备工艺。

[0007] 采用廉价的合成气制羟基乙酸甲酯氨解法生产甘氨酸甲酯及甘氨酸将比氯乙酸法和氢氰酸甲醛法具有更低的原料成本,原料完成无毒,同时采用全气相连续化工艺,无三废排放,将成为更加绿色环保,路线产率及经济性更好的制备方法。

[0008] 通过研究表明,Co/Ni是良好的醇羟基氨化催化剂,相比较Co/Ni氧化物,零价金属Co/Ni具有更好的催化活性及更好的寿命。二氧化硅是羟基氨化的良好载体,但常规二氧化硅载体制备方法很难得到零价金属负载型催化剂,一般都为Co/Ni氧化物负载型。因此如何得到零价Co/Ni金属负载二氧化硅,并对Co/Ni进行有效的分散及限域,就成为利用羟基乙酸甲酯氨解制备甘氨酸甲酯的关键,甘氨酸甲酯进一步水解得到甘氨酸。

发明内容

[0009] 针对现有技术的缺陷,本发明提供了一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,将金

属钴、金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1800℃后微速离心使金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μm 的含金属层状玻璃丝,即得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域。

[0010] 羟基乙酸甲酯在钴-镍双金属玻璃丝层状共熔体催化剂作用下,发生醇羟基氨解催化反应,实现甘氨酸甲酯气相法制备,甘氨酸甲酯进一步水解可得到甘氨酸。

[0011] 一种双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂,其特征在于:按照重量份为100计,金属钴5-20份,金属镍1-5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0012] 优选地,按照重量份为100计,金属钴10份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0013] 双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂的制备方法,将金属钴、金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合,加热至融化,离心,得到双金属-玻璃层状共熔体,拉丝,制备成2-10 μm 的含金属层状玻璃丝,即得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,其应用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸中。

[0014] 优选地,所述加热至融化的温度为1600~1800℃。

[0015] 或者优选地,所述离心的速度为150-300r/min,离心的时间为2-15min。

[0016] 一种甘氨酸甲酯及甘氨酸的制备方法,在固定床反应器中,装填如上所述的双金属玻璃丝层状共熔体催化剂构成的床层,在反应温度240~320℃、反应压力0.5-1.5Mpa的条件下,将羟基乙酸甲酯与氨气按照摩尔比1:1.5混合,加热到200℃后按照重量空速0.1-1 h^{-1} 进料通过绝热的双金属玻璃丝层状共熔体用于羟基乙酸甲酯制备甘氨酸甲酯及甘氨酸的催化剂构成的床层,得到甘氨酸甲酯,甘氨酸甲酯进一步水解得到甘氨酸。

[0017] 本发明的优点:

[0018] (1)原料成本低、工艺路线简单高效,经济优势显著:本发明以廉价的合成气制乙二醇中间体羟基乙酸甲酯为原料,在双金属玻璃丝层状共熔体催化剂作用下采用固定床反应器气相高选择性实现羟基乙酸甲酯氨化反应,在二氧化硅表面利用零价金属高效催化,产物甘氨酸甲酯的选择性大于95%;

[0019] (2)技术路线先进,原料无任何毒性、无三废排放、工艺零污染;

[0020] (3)分离纯化简单、产物选择性高:采用羟基乙酸甲酯为原料、因零价金属在二氧化硅表面的共熔镶嵌作用,在高效催化醇羟基氨化的同时,减少了氨基氢二取代及三取代产物的生产,利用高的表面扩散能力,大大提高了一取代主产物的生产,副产物极少,反应物组成简单、分离纯化工艺成本低;

[0021] (4)催化剂寿命大为延长,由于易失活聚并的钴、镍原子离心共熔镶嵌进入玻璃丝表面骨架中,实现了原子级别的限域及分散,催化剂的活性及寿命大大提高。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0023] 实施例1:

[0024] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴5份,金属镍1份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0025] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的制备方法:按照上述比例取金属钴、金属镍和玻璃化二氧化硅载体,使金属钴及金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1800℃后,离心,所述离心的速度为150r/min,时间15min,金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μ m的含金属层状玻璃丝,即得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域;

[0026] 催化剂编号为YCSY-01。

[0027] 实施例2:

[0028] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴5份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0029] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的制备方法:按照上述比例取金属钴、金属镍和玻璃化二氧化硅载体,使金属钴及金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1600℃后,离心,所述离心的速度为300r/min,时间3min,金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μ m的含金属层状玻璃丝,即得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域;

[0030] 催化剂编号为YCSY-02。

[0031] 实施例3:

[0032] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴20份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0033] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的制备方法:按照上述比例取金属钴、金属镍和玻璃化二氧化硅载体,使金属钴及金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1700℃后,离心,所述离心的速度为280r/min,时间2min,金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μ m的含金属层状玻璃丝,制备得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域;

[0034] 催化剂编号为YCSY-03。

[0035] 实施例4:

[0036] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴20份,金属镍1份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0037] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的制备方法:按照上述比例取金属钴、金属镍和玻璃化二氧化硅载体,使金属钴及金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1730℃后,离心,所述离心的速度为250r/min,时间8min,金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μ m的含金属层状玻璃丝,制备得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域;

[0038] 催化剂编号为YCSY-04。

[0039] 实施例5:

[0040] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴10份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0041] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的制备方法:按照上述比例取金属钴、金属镍和玻璃化二氧化硅载体,使金属钴及金属镍在氮气氛下与玻璃化二氧化硅载体混合后,加热至1780℃后,离心,所述离心的速度为200r/min,时间10min,金属由于比重大,离心后分布于玻璃化二氧化硅载体外层,生成双金属-玻璃层状共熔体,经过玻璃丝拉丝工艺,制备成2-10 μ m的含金属层状玻璃丝,制备得到双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,实现钴、镍金属原子在玻璃丝外表面载体骨架上的负载与单原子限域;

[0042] 催化剂编号为YCSY-05。

[0043] 实施例6:

[0044] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴20份,金属镍2份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0045] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂按照实施例5的方法制备;

[0046] 催化剂编号为YCSY-06。

[0047] 实施例7:

[0048] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴8份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0049] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照实施例5的方法制备;

[0050] 催化剂编号为YCSY-07。

[0051] 实施例8:

[0052] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴15份,金属镍5份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0053] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照实施例5的方法制备;

[0054] 催化剂编号为YCSY-08。

[0055] 实施例9:

[0056] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴18份,金属镍3份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0057] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂按照实施例5的方法制备;

[0058] 催化剂编号为YCSY-09。

[0059] 实施例10:

[0060] 一种双金属玻璃丝层状共熔体催化剂,按照重量份为100计,金属钴:5份,金属镍4份,其余为玻璃化二氧化硅载体。

[0061] 所述双金属玻璃丝层状共熔体催化剂按照实施例5的方法制备;

[0062] 催化剂编号为YCSY-010。

[0063] 实施例1-10制备的催化剂的应用:

[0064] 以羟基乙酸甲酯及氨气为原料,制备甘氨酸,具体制备方法为:在固定床反应器中,装填由上述实施例制成的双金属玻璃丝层状共熔体催化剂构成的床层,在反应温度240-320℃,反应压力0.5-1.5MPa,将羟基乙酸甲酯与氨气按照摩尔比1:1.5混合,预热后按

照重量空速 $0.1-1\text{h}^{-1}$ 进料通过绝热的双金属玻璃丝层状共熔体催化剂构成的床层,得到甘氨酸甲酯,进一步水解得到甘氨酸。

[0065] 各实施例的催化剂,在制备甘氨酸甲酯时的反应条件及结果见表1。

[0066] 表1反应条件及反应结果

[0067]

编号	反应温度 ℃	反应压力 MPa	反应空速 小时 ⁻¹	羟基乙酸甲酯转化率 %	甘氨酸甲酯选择性 %
YCSY-01	300	1.5	0.1	92.0	95.6
YCSY-02	280	1.3	0.2	91.5	95.9
YCSY-03	280	1.2	0.6	92.6	96.5
YCSY-04	320	1.3	0.8	91.3	96.4
YCSY-05	260	1.5	0.3	92.3	97.4
YCSY-06	260	0.5	1	91.3	97.3
YCSY-07	320	1	1	93.3	97.1
YCSY-08	280	1	0.3	91.3	95.1
YCSY-09	280	0.9	0.2	94.0	97.3
YCSY-10	240	1	0.6	90.3	98.5

[0068] 由表1可知,在双金属玻璃丝层状共熔体催化剂的作用下,甘氨酸甲酯的选择性大于95%,羟基乙酸甲酯的转化率大于90%。