



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102553624 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201210002111. 7

(22) 申请日 2012. 01. 05

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 张锁江 张恒 闫瑞一 杨丽
刁琰琰 王蕾 李增喜

(51) Int. Cl.

B01J 27/199 (2006. 01)

C07C 57/055 (2006. 01)

C07C 51/235 (2006. 01)

审查员 龙涛

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

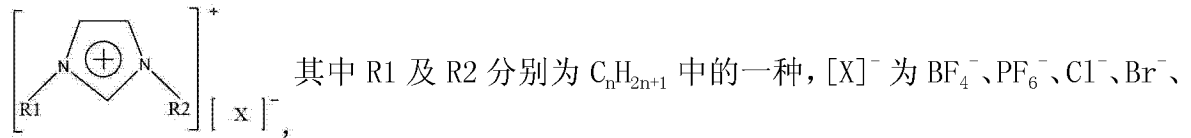
一种用于合成甲基丙烯酸酯的催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于合成甲基丙烯酸酯的催化剂的制备方法。采用离子液体与金属盐分步沉淀法制备杂多酸化合物催化剂,将含钼化合物、含钒化合物与磷酸反应得到溶液或浆液 A,将咪唑类离子液体配成溶液 B,将碱金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐及稀土硝酸盐配成混合水溶液 C,以分步沉淀与陈化的方式将 B 和 C 加入 A 中,然后经浓缩、干燥、成型、煅烧后得到催化剂。该方法制备的催化剂对于由甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸酯的反应具备高活性、高选择性,而且催化剂的机械强度高,热化学稳定性好。

1. 一种用于合成甲基丙烯酸的催化剂的制备方法,其特征在于:采用离子液体与金属盐分步沉淀法制备杂多酸化合物,将含钼化合物、含钒化合物与磷酸按一定比例混合形成溶液或浆液 A,将 1,3 二烷基咪唑离子液体配制成水溶液 B,将碱金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐及稀土硝酸盐配成混合水溶液 C,在 60 ~ 80°C 以 100 ~ 1000r/min 的转速搅拌下,将 B 加入 A 中,陈化 0.5 ~ 6 小时,然后再将 C 加入 A 中,陈化 2 ~ 8 小时,然后经浓缩、干燥、成型、煅烧得到催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,所述 1,3 二烷基咪唑离子液体其结构式如下:



NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3COO^- 中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中溶液或浆液 A 的制备过程为:将含钼化合物三氧化钼或七钼酸铵与含钒化合物五氧化二钒或偏钒酸铵加水混合,在 60 ~ 100°C 下搅拌 1 ~ 3 小时,然后将质量浓度为 17% 的磷酸水溶液加入上述混合液中,加完后回流反应 4 ~ 48 小时。

4. 一种由权利要求 1 所述方法制备用于合成甲基丙烯酸的催化剂,其特征在于,所含组分用下式表示: $P_aMo_bV_cX_dY_eZ_fO_g$

其中 P 为磷、Mo 为钼、V 为钒, X 为碱金属铯、铷、钾中的至少一种, Y 为过渡金属铜、铁、钴、镍、铬、锌中的至少一种, Z 为稀土金属镧、铈中的一种, O 为氧, a、b、c、d、e、f、g 分别表示各组成部分的摩尔比, $a=1 \sim 1.8$, $b=10.5 \sim 11.5$, $c=0.5 \sim 1.5$, 且 $(b+c)=12$, $d=0.5 \sim 2$, $e=0 \sim 1$, $f=0 \sim 0.5$, 其中 e、f 不取 0, g 为满足其它元素氧化态的数值。

一种用于合成甲基丙烯酸酯的催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于合成甲基丙烯酸酯的催化剂的制备方法。通过采用离子液体与金属盐分步沉淀法制备杂多酸化合物催化剂,提高了甲基丙烯酸酯的转化率和甲基丙烯酸酯的选择性,并且提高了成型催化剂的机械强度和稳定性。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 是一种应用十分广泛的聚合单体,主要用于生产有机玻璃、涂料、粘合剂、PVC 改性剂等。传统工艺是以丙酮和氢氰酸为原料的丙酮氰醇法,该技术路线副产物多、原子经济性差,且生产中排放的废气、废水及废渣等威胁生态环境和人类安全,目前逐渐被环境友好的工艺路线所替代,其中由 C4 衍生物为原料的技术路线已成为 MMA 生产的一个重点发展方向。

[0003] C4 衍生物生产 MMA 的工艺路线主要有两种:(1) 异丁烯(叔丁醇)→甲基丙烯酸酯→甲基丙烯酸→甲基丙烯酸甲酯(三步法);(2) 异丁烯(叔丁醇)→甲基丙烯酸酯→甲基丙烯酸甲酯(两步法)。两步法原子经济性好,且可以避免设备的酸腐蚀问题,但其缺点在于甲基丙烯酸酯直接氧化酯化合成 MMA 的反应采用价格昂贵的贵金属钨催化剂,初期投资费用较高;反应在高醇醛比下进行,回收过剩甲醇提高了公用工程费用。相比之下,三步法仍然是具有竞争力的工艺路线。本发明涉及的是三步法中的第二步,即由甲基丙烯酸酯生产甲基丙烯酸催化剂的制备。

[0004] 自 20 世纪 70 年代,日本三菱丽阳公司就开始研究 C4 三步法生产 MMA 工艺路线,相继有多项专利涉及由甲基丙烯酸酯生产甲基丙烯酸催化剂的制备方法,目前已基本稳定在以磷钼钒杂多酸及其钨盐为基本结构,添加各种助剂形成的多组分催化剂体系。由甲基丙烯酸酯生产甲基丙烯酸的催化剂一直存在活性及选择性不够理想的问题,三菱丽阳公司研究从制备工艺上进行优化,如专利 W02005039760 控制含有磷、钼、钒的浆液与含有铵根及其它组分的浆液的混合过程,调节混合部附近的局部 pH 值以形成有利的结晶结构;专利 W02006001360 将含有磷、钼和钒的杂多酸及杂多酸盐浆液浓缩,控制其比粘度在 2.5×10^{-4} 至 7.0×10^{-4} 之间,继以喷雾干燥得到固体,然后经煅烧得到催化剂。这些方法在一定程度上提高了甲基丙烯酸的产率,但效果很有限。有一些专利,如专利 CN1274619、CN1461236 等通过在催化剂组成中引入砷来提高其活性及选择性,但由于砷的升华而导致催化剂的使用寿命缩短。以磷钼钒杂多酸及其盐为主体的催化剂还存在机械强度低、热稳定性差得缺陷,有一些专利对此进行改进,如专利 JP55079340 在催化剂中加入金属硫酸盐以提高机械强度,取得一定效果,但催化剂却没有显示良好的催化活性,专利 JP59183832 将碳化硅等陶瓷晶须加入到催化剂中以提高机械强度,但由于陶瓷晶须价格昂贵而难以工业化应用。因此,现有催化剂的性能需要进一步提高,以具备高的机械强度和稳定性,高收率地获得甲基丙烯酸。

发明内容

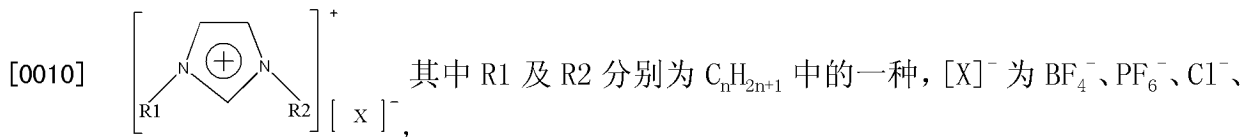
[0005] 本发明的目的是提供一种制备磷钼钒杂多酸及杂多酸盐催化剂的方法,采用该方法制备的催化剂对于由甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的反应具备高活性、高选择性,而且催化剂的机械强度高,热化学稳定性好。

[0006] 本发明制备的由甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的磷钼钒杂多酸及杂多酸盐催化剂所含组分用下式表示:



[0008] 其中 P 为磷、Mo 为钼、V 为钒, X 为铯、铷、钾中的至少一种, Y 为铜、铁、钴、镍、铬、锌中的至少一种, Z 为镧、铈中的一种, O 为氧, a、b、c、d、e、f、g 分别表示各组成部分的摩尔比, $a = 1 \sim 1.8$, $b = 10.5 \sim 11.5$, $c = 0.5 \sim 1.5$, 且 $(b+c) = 12$, $d = 0.5 \sim 2$, $e = 0 \sim 1$, $f = 0 \sim 0.5$, g 为满足其它元素氧化态的数值。

[0009] 在上述催化剂的制备中加入 1,3 二烷基咪唑类离子液体其结构式如下:



Br^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3COO^- 中的一种。

[0011] 本发明催化剂的制备,原料中的含钼化合物采用三氧化钼和七钼酸铵中的一种,含钒化合物采用五氧化二钒和偏钒酸铵中的一种。取含钼化合物和含钒化合物加水混合,在 $60 \sim 100^\circ C$ 下搅拌 $1 \sim 3$ 小时,然后将质量浓度为 17% 的磷酸水溶液加入上述混合液中,然后回流反应 $4 \sim 48$ 小时,形成溶液或浆液 A。将 1,3 二烷基咪唑离子液体配成水溶液 B,在 $60 \sim 80^\circ C$ 并以 $100 \sim 1000 r/min$ 的转速搅拌下将 B 加至 A,加完后陈化 $0.5 \sim 6$ 小时,将碱金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐及稀土硝酸盐配成混合水溶液 C,在 $60 \sim 80^\circ C$ 并以 $100 \sim 1000 r/min$ 的转速搅拌下将 C 加至 A,加完后陈化 $2 \sim 8$ 小时,浓缩浆液后以热空气干燥、真空干燥、喷雾干燥中的一种方式将其干燥,再于静态或流动的氮气气氛或空气气氛中, $360 \sim 420^\circ C$ 下经一次或多次煅烧得到催化剂。所述碱金属硝酸盐为铯、铷、钾的硝酸盐中的一种或两种以上的混合物,所述过渡金属硝酸盐为铜、铁、钴、镍、铬、锌的硝酸盐中的一种或两种以上的混合物,所述稀土硝酸盐为镧、铈的硝酸盐中的一种或两种以上的混合物。

[0012] 在上述催化剂的制备过程中,制备 A 时的回流反应时间视原料而定,以三氧化钼和五氧化二钒为原料时,回流反应时间优选为 $24 \sim 36$ 小时,原料中有七钼酸铵或偏钒酸铵时,回流反应时间优选为 $5 \sim 8$ 小时。

[0013] 在本发明中,按照先加 B 后加 C 分步进行的方式将 B 和 C 加入 A 中,且两者加完后都需要一定的陈化时间,混合方式和陈化时间对于催化剂初级微结构的形成有影响,从而影响催化剂的活性和选择性。第一步的陈化时间 $0.5 \sim 6$ 小时,优选为 $1 \sim 2$ 小时,第二步的陈化 $2 \sim 8$ 小时,优选为 $4 \sim 6$ 小时。

[0014] 下面用实施例具体说明本发明,术语甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸的选择性定义如下:

[0015]

$$\text{甲基丙烯醛的转化率 (\%)} = \frac{\text{反应中消耗的甲基丙烯醛的摩尔数}}{\text{加入到反应中的甲基丙烯醛的摩尔数}} \times 100\%$$

[0016]

$$\text{甲基丙烯酸的选择性}(\%) = \frac{\text{反应中生成的甲基丙烯酸的摩尔数}}{\text{反应中消耗的甲基丙烯醛的摩尔数}} \times 100\%$$

具体实施方式

[0017] 实施例 1 :

[0018] 取三氧化钼 158.334 克、五氧化二钒 9.1 克加入 1500 克蒸馏水中,加热至 80℃ 搅拌 2 小时,然后加入 17% 的磷酸 86.47 克,在搅拌下回流反应 36 小时,得到溶液 A,取溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 8.768 克溶于 300 克蒸馏水中得到溶液 B,在 60℃ 搅拌下,将 B 加入 A 中,恒温陈化 2 小时,取硝酸铯 19.491 克、三水合硝酸铜 7.248 克、九水合硝酸铁 12.12 克、六水合硝酸铈 4.3425 克溶于 700 克蒸馏水中得到溶液 C,在 60℃ 搅拌下,将 C 加入 B 与 A 形成的混合液中,恒温陈化 6 小时,然后蒸发水分浓缩浆液得到固体,在 110℃ 下干燥 12 小时,压片成型为直径 5mm、高 4.5mm 的圆柱体,在静态空气中 400℃ 下煅烧 12 小时,然后在流动空气中 360℃ 下煅烧 5 小时,得最终催化剂。以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.5}Mo_{11}V_1Cs_{1.0}Cu_{0.3}Fe_{0.3}Ce_{0.1}$ 。

[0019] 将该催化剂装入固定床反应器中,使含有体积比:甲基丙烯醛:氧气:氮气:水蒸汽 = 1 : 2.5 : 15 : 8 的混合气通过该反应器,空速为 $1000h^{-1}$,反应温度为 300℃。用气相色谱对反应进行监测,其结果如表 1 所示。

[0020] 比较例 1 :

[0021] 除不加溴化 1-丁基-3-甲基咪唑外,其它制备步骤与实施例 1 相同。

[0022] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的反应,结果列于表 1 中。

[0023] 实施例 2 :

[0024] 取三氧化钼 158.334 克、偏钒酸铵 11.698 克加入 1500 克蒸馏水中,加热至 80℃ 搅拌 2 小时,然后加入 17% 的磷酸 69.176 克,在搅拌下回流反应 6 小时,得到溶液 A,取溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 4.384 克溶于 300 克蒸馏水中得到溶液 B,在 60℃ 搅拌下,将 B 加入 A 中,恒温陈化 2 小时,取硝酸铯 19.491 克、三水合硝酸铜 12.08 克、九水合硝酸铁 8.08 克、六水合硝酸铈 4.3425 克溶于 700 克蒸馏水中得到溶液 C,在 60℃ 搅拌下,将 C 加入 B 与 A 形成的混合液中,恒温陈化 6 小时,然后蒸发水分浓缩浆液得到固体,在 110℃ 下干燥 12 小时,压片成型为直径 5mm、高 4.5mm 的圆柱体,在静态空气中 400℃ 下煅烧 12 小时,然后在流动空气中 360℃ 下煅烧 5 小时,得最终催化剂。以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_1Cs_{1.0}Cu_{0.5}Fe_{0.2}Ce_{0.1}$ 。

[0025] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的反应,结果列于表 1 中。

[0026] 比较例 2 :

[0027] 除不加溴化 1-丁基-3-甲基咪唑外,其它制备步骤与实施例 2 相同。

[0028] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的反应,结果列于表 1 中。

[0029] 比较例 3 :

[0030] 除溶液 C 的制备过程中不加六水合硝酸铈外,其它制备步骤与实施例 2 相同,所得催化剂以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_1Cs_{1.0}Cu_{0.5}Fe_{0.2}$ 。

[0031] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0032] 比较例 4:

[0033] 取三氧化钼 158.334 克、偏钒酸铵 11.698 克加入 1500 克蒸馏水中,加热至 80℃ 搅拌 2 小时,然后加入 17% 的磷酸 69.176 克,在搅拌下回流反应 6 小时,得到溶液 A,取溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 4.384 克溶于 300 克蒸馏水中得到溶液 B,取硝酸铯 19.491 克、三水合硝酸铜 12.08 克、九水合硝酸铁 8.08 克、六水合硝酸铈 4.3425 克溶于 700 克蒸馏水中得到溶液 C,将 B、C 混合均匀,在 60℃ 搅拌下加入 A 中,恒温陈化 6 小时,然后蒸发水分浓缩浆液得到固体,在 110℃ 下干燥 12 小时,压片成型为直径 5mm、高 4.5mm 的圆柱体,在静态空气中 400℃ 下煅烧 12 小时,然后在流动空气中 360℃ 下煅烧 5 小时,得最终催化剂。以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_1Cs_{1.0}Cu_{0.5}Fe_{0.2}Ce_{0.1}$ 。

[0034] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0035] 实施例 3:

[0036] 除制备溶液 B 时采用 4.024 克 1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐代替 4.384 克溴化 1-丁基-3-甲基咪唑外,其它制备步骤与实施例 2 相同。

[0037] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0038] 实施例 4:

[0039] 除制备溶液 B 时采用 4.520 克 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐代替 4.384 克溴化 1-丁基-3-甲基咪唑外,其它制备步骤与实施例 2 相同。

[0040] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0041] 实施例 5:

[0042] 取三氧化钼 158.334 克、偏钒酸铵 7.0188 克加入 1500 克蒸馏水中,加热至 80℃ 搅拌 2 小时,然后加入 17% 的磷酸 69.176 克,在搅拌下回流反应 6 小时,得到溶液 A,取 1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐 4.024 克溶于 300 克蒸馏水中得到溶液 B,取硝酸铯 15.5928 克、硝酸钾 2.02 克、三水合硝酸铜 12.08 克、六水合硝酸镧 8.66 克溶于 700 克蒸馏水中得到溶液 C,将 B、C 混合均匀,在 60℃ 搅拌下加入 A 中,恒温陈化 6 小时,然后蒸发水分浓缩浆液得到固体,在 110℃ 下干燥 12 小时,压片成型为直径 5mm、高 4.5mm 的圆柱体,在静态空气中 400℃ 下煅烧 12 小时,然后在流动空气中 360℃ 下煅烧 5 小时,得最终催化剂。以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_{0.6}Cs_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.5}La_{0.2}$ 。

[0043] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0044] 实施例 6:

[0045] 取七钨酸铵 194.21 克、偏钒酸铵 7.0188 克加入 1500 克蒸馏水中,加热至 80℃ 搅拌 2 小时,然后加入 17% 的磷酸 69.176 克,在搅拌下回流反应 6 小时,得到溶液 A,取 1-丁

基-3-甲基咪唑硝酸盐 4.024 克溶于 300 克蒸馏水中得到溶液 B,取硝酸铯 15.5928 克、三水合硝酸铜 12.08 克、六水合硝酸钴 2.9105 克、六水合硝酸镧 4.33 克溶于 700 克蒸馏水中得到溶液 C,将 B、C 混合均匀,在 60℃ 搅拌下加入 A 中,恒温陈化 6 小时,然后蒸发水分浓缩浆液得到固体,在 110℃ 下干燥 12 小时,压片成型为直径 5mm、高 4.5mm 的圆柱体,在静态空气中 400℃ 下煅烧 12 小时,然后在流动空气中 360℃ 下煅烧 5 小时,得最终催化剂。以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_{0.6}Cs_{0.8}Cu_{0.5}Co_{0.1}La_{0.1}$ 。

[0046] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0047] 实施例 7:

[0048] 除制备溶液 C 时采用 2.9081 克六水合硝酸镍代替 2.9105 克六水合硝酸钴外,其它制备步骤与实施例 6 相同,所得催化剂以摩尔比表示(除去氧),其组成为: $P_{1.2}Mo_{11}V_{0.6}Cs_{0.8}Cu_{0.5}Ni_{0.1}La_{0.1}$ 。

[0049] 在与实施例 1 相同的条件下,使用该催化剂进行甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸反应,结果列于表 1 中。

[0050] 表 1

[0051]

	甲基丙烯醛的转化率 (%)	甲基丙烯酸的选择性 (%)
实施例 1	79.1	84.5
比较例 1	71.6	60.8
实施例 2	84.6	86.3
比较例 2	77.4	70.2
比较例 3	82.5	82.1
比较例 4	83.3	81.5
实施例 3	86.9	88.1
实施例 4	85.0	81.2
实施例 5	85.1	87.6
实施例 6	86.2	86.7
实施例 7	84.6	87.3