

羟醛缩合法制甲基丙烯酸甲酯催化剂及技术经济性研究

王 喆 (江苏斯尔邦石化有限公司, 江苏 连云港 222000)

摘 要: 本文开发了一种 Cs/SiO₂ 催化剂来研究甲醛在固定床评级装置中的催化性能。通过 X 射线衍射、X 射线扫描电子显微镜、X 射线荧光光谱和热分析对催化剂的组成和结构进行了补充。甲醛浓度为 80%，丙酸甲酯转化率为 13%-15%，甲醛转化率为 60%-65%，甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 选择性为 93%-95%。经过长时间的反应，催化剂的晶体结构和外观没有变化，活性成分 Cs 没有积累或表现出明显的损失，碳积累增加。催化剂的初始活性高于新催化剂的初始活性。当反应发生时，甲醛和丙酸甲酯的转化率逐渐稳定，将接近反应前的平均水平。在 1700h 的反应时间下，MMA 在甲基金属中的选择性为 93%-95%，催化剂基本稳定。技术经济分析表明，新的煤基 MMA 合成技术比传统的氯丙酮和异丁烯氧化 MMA 技术更安全、更环保、更高效。这符合我国的政策，符合我国煤炭资源丰富、油气资源有限、煤炭和金属集约开发的结构。可以打破 C2 和 C4 专利壁垒，改变现有的 MMA 行业技术结构，为煤炭企业提供 MMA 合成技术的重要途径。同时可以溶解国内过剩的醋酸、甲醛的生产潜力和大量低值甲醛，从而丰富碳链。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯；羟醛缩合；酸碱催化剂；技术经济性

本文讨论了高选择性、长效催化剂氧气，以及基于 MMA 的煤合成的可靠性和技术节约。开发出具有自主知识产权的新型碳合成器技术，使其成为综合性 MMA，是我国 MMA 合成器企业丰富 MMA 的重要途径，显着提高综合 MMA 产业的国际竞争力。这符合中国的能源模式，新技术的引进和支持有望逐步替代或消除 ACH 技术的产能过剩，支持 MMA 行业的绿色发展。

1 实验部分

1.1 催化剂制备和介绍

在硅载体的初始加工中，使用附加载体中的活性化合物、活性催化剂和结构化催化剂^[1]。Moffitt 将催化剂在 110℃ 下干燥 6h，在 600℃ 下干燥 8h 煅烧。从 20-40 目中取出催化剂并使用它。

XDX-2700 (XRD) 是一种折射仪，用于识别催化剂晶体的特性。辐射源 K α 、管电压和铜分别为 40kV 和 30mA。在德国热分析仪 st449f3 (TG-DTA) 中大气风速为 50mL/min，初始温度为 30℃，速度为 10℃ /min，程序温度为 750℃。岛津 XRF-1800、4kW 薄窗和 Rh 用于监测催化剂的活性成分。采用日本场发射扫描磁场的电子显微镜 jsm-7500f (SEM)，用于形态分析的应力加速度在 0.1-30kV 范围内。

1.2 实验设备和方法

催化剂效率的评估是通过固定床评级装置进行的。装置直径为 15mm，催化剂尺寸 20-40 目，压力为 5-10g，催化剂中间装有热电装置，实时监测反应温度。在实验过程中，80% 的富集甲醛 (FA) 和 80% 的富集丙纶 (MP) 原料将在 200℃ 下进行气体催化剂^[2]。产品经过低温多级换热后，废气不断释放，液体产品定期收集呼出。经过对液体产品和废气的连续分析。选择从 4-6h 的时间。实验复制性与耐久性较高，组分平衡了反应锅炉 98% 以上的输入和输出。甲醛转化为反应的速率

为进料中甲醛的百分比。甲醇转化为甲醇的程度、反应和甲氨蝶呤的比例都是丙酸甲酯的百分比。MMA 的选择性是 MMA 和甲基丙烯酸 (MAA) 的摩尔与丙酸甲酯的转化率，MMA 生产因子是金属和丙酸的选择性产物^[3]。

甲醛含量的分析证实了分光光度法丙酮。过多的甲醛和乙酰丙酮会形成黄色化合物。最大染料吸收时间为 410 纳米，等于 1% 的误差。卡尔费休法分析得到水含量，样品中的水与费休试剂反应，消耗费休试剂中的碘，相对误差小于 0.2%。尾气测量来自 Agilent7820 气相色谱仪三阀四柱系统。FID 与 TCD 检测器在以下条件下同时检测多组分气体：填充柱 PorapakQ，毛细管柱 FFAP、柱流速 FFAP1mL/min，填充柱 25mL/min，检测器温度 TCD250℃ -FID300℃、分流比 20:1^[4]。Agilent8890 气相色谱仪分析物质和其他液体产品。基于 AgilentHP-Inno WAX 的色谱法，载气 He，流速 2mL/min，检测器 FID 300℃，比率 100:1，自动测试^[5]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性和寿命测试

以实惠易得的浓缩甲醛为甲醛源，直接投递比为 4:1 醛 (mol)，出料量为 0.2mL/min，反应温度为 340℃。表 1 显示了催化剂的活性和稳定性。对于 1000h 的金属单向反应，丙酸甲酯的转化率为 13%-15%，甲醛的转化率为 60%-65%，丙酸甲酯基团 MMA 的选择性为 93%-95%。

表 1 不同活性成分含量下的催化剂活性

催化剂	MMA 选择性 %	MMA 收率 %
6%-Cs	95	13
8%-Cs	93	14

甲基丙酸的转化率和选择性接近 Lucitea-MMA 的专利值, 催化剂相对稳定。主要部件为滞流反应器, 其中 37% 的工业浓度甲醛可直接用于生产 α -MMA 玻璃技术。与另一种甲醛来源 (如三甲醛、多聚甲醛) 相比, 它更可靠, 更容易扩展和工业化。

2.2 跟踪催化剂组成和结构的变化

XRD 分析大使最新 660h 催化剂晶, 只有非晶 SiO_2 的峰值在 $20^\circ - 25^\circ$ 之间, 而非晶 SiO_2 的峰值位于 $20^\circ - 25^\circ$ 之间。活性成分和成分的缺乏意味着活性成分和成分在制备过程中分散良好。时间长了, 没有明显的积累。

在 1200h 反应前后, 催化剂通常是致密平坦的, 没有明显的变化。

XRF 对新催化剂和反应前后不同时间的催化剂进行了测量, 如表 2 所示。结果表明, 没有钙化降解和长期周期性手术, Cs/SiCs/Si 对铯没有反应。为进一步证实这一结论, 反应产物的裂解原子灵敏度为 0.1mL/L, 未检测到典型的铯峰, 说明铯没有进入液体。

表 2 催化剂活性成分分析

催化剂	(Cs/Si) /%
660h 反应后	11.74
270h 反应后	10.70
煅烧后	10.29
未煅烧	9.94

用不同时间反应的催化剂分析了 Tg-dta, 反应 60h 后, 催化剂仅显示少量热质量, 而反应在 660h 后增加到 5.7%。在 380 和 420 点之间有一个强烈的放热峰。这是因为在反应过程中, 催化剂在催化剂表面积碳, 催化剂的颜色明显变深, 形成静态的黑色物体。碳在氧气中燃烧, 再生后的催化剂看起来就像新的一样。

2.3 催化剂再生

在 1000h 的催化剂实验再生阶段, 煤在高温下燃烧, 氧气体积为 4%。根据排放物中一氧化碳和二氧化碳浓度的变化, 调整碳温度和燃烧时间, 直到废气中的碳和氧含量降至接近零。催化剂再生温度主要与烟灰再生曲线一致。用二氧化碳可高效燃烧至 400°C 左右, 450°C 前即可完成。原位碳燃烧温度和排放中碳浓度的变化。

再生后的催化剂活性得到恢复, 原再生催化剂比新催化剂活性更高。随着反应的发生, 甲醛和丙酸甲酯的转化率逐渐稳定并接近再生催化剂的平均水平。当 1700h 反应时间接近 93%-95% 时, MMA 的选择性更加稳定。

2.4 技术经济分析

丙烯酸的传统方法是由有毒的氰化物按比例分布到

丙烯酸单元中。通常需要与加工酸结合的产品是使用大量昂贵的同位素回收设施生产的, 可以通过国有化和更广泛的技术扩张实现国有化。甲醛和乙烯基等原材料价格便宜, 价格低廉。如果原料是二氧化碳或醋酸甲酯, 来源更广, 反应过程更高效, 更环保。

在投资和成本方面, 丙酮氰醇法只是更大程度上具有明显的经济效益。国产化的异丁烯法任重道远, 整体选择性低, 投资成本高, 而羟基醛缩合法投资及其低成本具有一定的竞争优势。

3 结论

以 80% 浓甲醛为来源, 醚醛比例 4:1 (mol), 出料量 0.2mL/min, 反应温度 340°C 丙酸交换率 13-15%, 即对应的甲醛交换率 60-65%, MMA 的选择性为 93%-95%。

活性物质及成分分散良好, 长期使用无明显积聚现象。1200h 后, 催化剂的形态没有变化。对 Cs 的有效成分没有明显的损害。反应过程中, 催化剂收集的碳增加, 热区在 $380-420^\circ\text{C}$ 之间。

催化剂的初始活性高于新催化剂的初始活性。当反应发生时, 甲醛与丙酸甲酯的转化率逐渐稳定, 将接近反应前的平均水平。在将近 1700h 后, 丙酸甲酯基反应的 MMA 选择性为 93%-95%, 催化剂高度稳定。使用固定反应器直接浓缩 37% 的工业甲醛作为反应物, 兼容 α -MMA 玻璃工艺技术。与常用的甲醛替代来源不同, 其更可靠, 更易于扩展和工业化。

技术经济分析表明, 新的羟醛缩合为核心技术的煤基 MMA 合成新工艺比传统的氰化丙酮法和异丁烯氧化 MMA 更安全、更环保、更高效。这符合我国富煤、弱油、低气的资源结构, 以及国家煤化工政策和产业升级的刺激政策。可以打破 C2 和 C4 专利壁垒, 改变现有的 MMA 行业技术结构, 为煤炭企业提供 MMA 合成技术的重要途径。同时可以溶解国内过剩的醋酸、甲醛的生产潜力和大量低值甲醛, 从而丰富碳链。

参考文献:

- [1] 王光永, 鄢义, 谌晓玲, 等. 羟醛缩合制甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备, 催化剂及应用: 中国, CN109364908A[P]. 2019.
- [2] 王光永, 毛震波, 贾绘如, 等. 羟醛缩合法制 (甲基) 丙烯酸及其酯研究进展 [J]. 乙醛醋酸化工, 2019, No.226 (06):12-15+28.
- [3] 宋迪. 甲基丙烯酸甲酯产业发展展望 [J]. 化工设计通讯, 2020, v.46; No.213(03):87-88.
- [4] 王光永, 李荣, 鄢义, 等. 羟醛缩合法制甲基丙烯酸甲酯催化剂研究及技术经济性分析 [J]. 化工进展, 40(5):7.
- [5] 骆念军, 贺俊, 陈长军. 一种羟醛缩合法制备甲基丙烯酸甲酯的工艺: 中国, CN106674010B[P]. 2020.