



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111229263 B

(45) 授权公告日 2023.02.03

(21) 申请号 201811430453.2	C07C 45/37 (2006.01)
(22) 申请日 2018.11.28	C07C 45/38 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C07C 45/74 (2006.01)
申请公布号 CN 111229263 A	C07C 47/22 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.06.05	C07C 47/04 (2006.01)
(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所	(56) 对比文件
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山	CN 101544627 A, 2009.09.30
路457-41号	CN 101734635 A, 2010.06.16
(72) 发明人 王峰 张志鑫 王业红 安静华	US 4900832 A, 1990.02.13
张健	CN 104768910 A, 2015.07.08
(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002	胡虹等.V_20_5催化剂上甲醇乙醇一步合成
专利代理师 马驰	醛类化合物的研究.《天然气化工(C1化学与化
(51) Int. Cl.	工)》.2006,(第05期),
B01J 27/18 (2006.01)	审查员 靳佳蕾
	权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种羟基磷灰石基催化剂及其制备与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种丙烯醛的制备方法,具体涉及一种羟基磷灰石基催化剂的制备及其催化甲醇和乙醇混合溶液(或混合含水溶液),经过氧化缩合制备丙烯醛。羟基磷灰石催化剂包括:羟基磷灰石、碱金属改性羟基磷灰石、碱土金属改性羟基磷灰石和稀土金属改性羟基磷灰石,该催化体系具有良好的热稳定性和水热稳定性。该催化反应在固体床反应器中进行,反应溶液在含氧气氛中反应,丙烯醛收率最高可达35%。

1. 一种羟基磷灰石基催化剂在甲醇和乙醇混合溶液或其含水混合溶液反应制备丙烯醛中的应用,其特征在于:

所述羟基磷灰石基催化剂为金属离子改性羟基磷灰石M-HAP,其中M 为 Li,Na,K,Cs, Mg,Sr,Ba,Sc,Y,La中的一种或两种以上;

反应过程为:甲醇和乙醇的混合溶液或其含水混合溶液在所述羟基磷灰石基催化剂上,催化剂成型后使用20-80 目,于固定床反应器中200-400℃ ,含氧气氛中发生反应,一段时间后,可在固定床冷凝器中收集到丙烯醛溶液,经提纯,可获得产物丙烯醛。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:

所述羟基磷灰石催化剂的制备方法如下:

将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.04~0.4g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.13 ~ 0.65 g/mL去离子水溶液,并加入终浓度为10~40mg/mL的 PEG2000和/或PEG6000,记为B溶液;分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为10~11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为1~10mL/min;A和B溶液的体积比为2:1 ~ 1:2;然后将所得沉淀,在50 ~ 90℃ 加热10 ~ 60min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃ 干燥,最后在400 ~ 700℃ 马弗炉中焙烧3 ~ 12 h;所得样品即为羟基磷灰石-HAP;

所述金属离子改性羟基磷灰石催化剂的制备方法如下:

取上述所得羟基磷灰石分散于水溶液中使其浓度为0.05~0.2g/mL,然后加入金属离子前体试剂,进行离子交换,离子交换后,过滤、洗涤,所得样品干燥,空气、含氧氮气、含氢氩气气氛或惰性气氛中焙烧;即得金属离子改性的羟基磷灰石,标记为M-HAP。

3. 按照权利要求2所述的应用,其特征在于:

用于改性的金属包括碱金属Li,Na,K,Cs中的一种或两种以上;碱土金属Mg, Sr,Ba中的一种或两种以上;或稀土金属Sc,Y,La中的一种或两种以上;

上述金属离子的前体试剂为可溶的金属氯盐、硝酸盐和乙酸盐中的一种或两种以上。

4. 按照权利要求2所述的应用,进行金属离子改性过程的特征在于:

离子交换过程所述金属离子的摩尔浓度为:0.1 ~ 0.9 mol/L

离子交换温度:25 ~ 85℃ ;

离子交换时间:2 ~ 24 h;

所述气氛为 N_2 ,或氩气中的一种或两种;含氧氮气中氧气含量5%~20%;含氢氩气气氛中 H_2 含量为10% ~ 100%;

焙烧温度:400 ~ 1000℃ ;

焙烧时间:2 ~ 10 h。

5. 按照权利要求1所述的应用,其特征在于:

所述甲醇和乙醇的混合溶液或其含水混合溶液中甲醇和乙醇的摩尔比为(1-10):1,水含量为1 wt% -30 wt%,压力为0.05-2MPa,反应过程的体积空速为500 ~ 5000 h^{-1} 。

6. 按照权利要求1所述的应用,其特征在于:

含氧气氛中其余气体为 N_2 ,所述甲醇:乙醇:氧气: N_2 摩尔比为(1-10):1:(2-8):(20-80)。

一种羟基磷灰石基催化剂及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备羟基磷灰石基催化剂的制备方法及其在甲醇和乙醇反应制备丙烯醛中的应用,具体涉及羟基磷灰石基催化剂催化甲醇和乙醇氧化缩合制备丙烯醛。

背景技术

[0002] 丙烯醛是一种重要的化工合成中间体,广泛应用于树脂生产和有机合成中,其中主要可用于合成丙烯酸(重要的聚合物单体,合成超吸水聚合物材料聚丙烯酸酯)、戊二醛、吡啶、甲基吡啶和蛋氨酸(动物饲料添加剂,是丙烯醛最大的市场应用)等。

[0003] 通过甲醛乙醛气相Aldol缩合是最早的工业化生产丙烯醛的方法,也是最直接的合成方法。常以硅酸钠浸渍过的硅胶为催化剂。但是由于醛类的化学性质比较活泼,造成其难以运输和长时间保持。另一方面,醇类化合物更加廉价易得、化学性质比较稳定,通过催化氧化的方法很容易转化为醛类化合物,因此采用甲醇乙醇替代甲醛乙醛合成丙烯醛将成为一种新的行之有效的方法,该方法将醇的氧化过程和醛类的Aldol缩合过程进行耦合,从而有效地提高了效率。

[0004] 目前,有关利用甲醇乙醇混合物通过氧化-Aldol缩合制备丙烯醛的报道相对较少。J.L.Dubois等利用FeMoO₄催化剂和SiO₂的碱金属和碱土金属催化剂分别用于醇类的氧化过程和醛类的Aldol缩合过程,从而实现了从甲醇乙醇直接合成丙烯醛(ChemSusChem 2017,10,1916;ChemSusChem 2017,10,3459)。但是,该催化体系相对复杂,需要使用两种类型的催化剂,反应工艺也相对复杂。

[0005] 因此,寻找一种更加有效简单的多相催化体系,实现甲醇乙醇高效选择性合成丙烯醛具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明要解决的问题在于提供一种羟基磷灰石基催化剂的制备方法及其催化制备丙烯醛的方法:从廉价、易得、稳定的低碳混合醇(甲醇、乙醇混合物)出发,寻找合适的催化体系,进行醇类的氧化缩合反应,实现高效合成丙烯醛。

[0007] 技术方案为:

[0008] 一种制备应用于甲醇乙醇氧化缩合制备丙烯醛的羟基磷灰石基催化剂的方法,它包括以下步骤:

[0009] 步骤1.羟基磷灰石的制备:

[0010] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04~0.4g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₂·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13~0.65g/mL去离子水中,并加入PEG2000,和/或PEG6000(浓度为10~40mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为10~11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为1~10mL/min;A和B溶液的体积比为2:1~1:2;然后将所得沉淀,在50~90℃加热10~60min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在400~700℃马弗炉中焙烧3~12h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP)。

[0011] 步骤2.金属离子改性羟基磷灰石的制备:

[0012] 取所制羟基磷灰石(HAP)分散于水溶液中(0.05~0.2g/mL),然后加入一定量的金属离子前体试剂,一定温度下进行离子交换,离子交换一定时间,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,不同气氛中不同温度下焙烧若干时间。即得金属离子交换的羟基磷灰石(标记为M-HAP)。

[0013] 用于改性的碱金属包括Li,Na,K,Cs中的一种或两种以上;

[0014] 用于改性的碱土金属包括Mg,Sr,Ba中的一种或两种以上;

[0015] 用于改性的稀土金属包括Sc,Y,La中的一种或两种以上;

[0016] 上述金属离子的前体试剂为可溶的金属离子氯化物、硝酸盐和乙酸盐中的一种或两种以上;

[0017] 所述金属离子的摩尔浓度为:0.1~0.9mol/L

[0018] 离子交换温度:25~85℃;

[0019] 离子交换时间:2~24h;

[0020] 所述气氛为N₂,Ar等惰性气氛中的一种或两种;含氧氮气(氧气含量5%~20%);含氢氩气气氛(H₂含量为10%~100%);

[0021] 焙烧温度:400~1000℃;

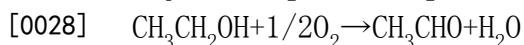
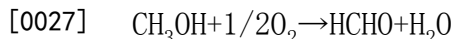
[0022] 焙烧时间:2~10h;

[0023] 所述金属离子改性羟基磷灰石M-HAP中M为Li,Na,K,Cs,Mg,Sr,Ba,Sc,Y,La中的一种或两种以上;

[0024] 将所制备催化剂用于甲醇和乙醇混合溶液(或其含水混合溶液)反应制备丙烯醛。具体反应过程为:甲醇和乙醇的混合溶液(或其含水混合溶液)在所述羟基磷灰石基催化剂上(催化剂成型后使用20-80目),于固定床反应器中200-400℃,含氧气氛中发生反应,一段时间后,可在固定床冷凝器中收集到丙烯醛溶液,经提纯,可获得产物丙烯醛;

[0025] 甲醇和乙醇的混合溶液(或其含水混合溶液)中甲醇和乙醇的摩尔比为(1-10):1,水含量优选为1wt%-30wt%,压力为0.05-2MPa,反应过程的体积空速为500~5000h⁻¹。甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为(1-10):1:(2-8):(20-80)。

[0026] 本发明中所涉及的反应可以用以下反应方程式来表示:



[0030] 有益技术效果

[0031] 1.本发明中所使用的催化剂原料廉价易得,可实现低碳混合醇的氧化-Aldol缩合反应的有效发生;

[0032] 2.催化剂具有很好的稳定性和水热稳定性,反应过程简单可控易操作,其中丙烯醛的产率最高可达35%。

附图说明

[0033] 图1为实施例1的产物气相-质谱联用分析谱图,其中1(a)为色谱图,图1(b)为保留

时间在1.561min的产物,即丙烯醛及其与标准图库对照的质谱图。

具体实施方式

[0034] 为了对本发明进行进一步详细说明,下面给出几个具体实施案例,但本发明不限于这些实施例。

[0035] 实施例1

[0036] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG2000, (浓度为10mg/mL), 记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为10,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为1mL/min;A和B溶液的体积比为2:1;然后将所得沉淀,然后在50℃油浴中加热10min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在400℃马弗炉中焙烧3h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-1)。

[0037] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.05g/mL),然后加入0.1mol/L硝酸锂,25℃下进行离子交换,离子交换2h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜, N_2 气氛中400℃下焙烧2h。即得离子交换的Li-HAP-1。

[0038] 将所得样品压片成型至20-40目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比1:1),反应温度200℃,压力为0.05MPa,甲醇:乙醇:氧气: N_2 摩尔比为1:1:2:20。保持体积空速为 500h^{-1} ,为气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0039] 实施例2

[0040] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.2g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.33g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0041] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L硝酸钠,65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Na-HAP-2。

[0042] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),反应温度300℃,压力为2MPa,甲醇:乙醇:氧气: N_2 摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为 3000h^{-1} ,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0043] 实施例3

[0044] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.4g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.65g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为40mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为10mL/min;A和B溶液的体积比为1:2;然后将所得沉淀,然后在90℃油浴中加热60min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在700℃马弗炉中焙烧12h。所得样品即

为羟基磷灰石(标记为HAP-3)。

[0045] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.2g/mL)然后加入0.9mol/L硝酸钾,85℃下进行离子交换,离子交换24h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,50%含H₂氩气中1000℃下焙烧10h。即得离子交换的K-HAP-3。

[0046] 将所得样品压片成型至60-80目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比10:1),反应温度400℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为10:1:8:80。保持体积空速为5000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0047] 实施例4

[0048] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0049] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L硝酸铯,65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,5%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Cs-HAP-2。

[0050] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量1wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0051] 实施例5

[0052] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0053] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L氯化镁,65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Mg-HAP-2。

[0054] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0055] 实施例6

[0056] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/

mL), 记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11, 将A溶液经过平流泵, 滴加到B溶液中, 滴加速度为5mL/min; A和B溶液的体积比为1:1; 然后将所得沉淀, 然后在70℃油浴中加热30min, 抽滤, 充分洗涤至中性, 120℃干燥, 最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0057] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L氯化锶, 65℃下进行离子交换, 离子交换12h, 离子交换后, 过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜, 20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Sr-HAP-2。

[0058] 将所得样品压片成型至40-60目, 与相同目数的二氧化硅等质量机械混合, 然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1), 含水量30wt%, 反应温度300℃, 压力为0.1MPa, 甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹, 气相色谱在线监测, 转化率和选择性见表1。

[0059] 实施例7

[0060] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中, 形成0.04g/mL的水溶液, 记为A溶液, 将Ca(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中, 形成0.13g/mL去离子水中, 并加入PEG6000(浓度为20mg/mL), 记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11, 将A溶液经过平流泵, 滴加到B溶液中, 滴加速度为5mL/min; A和B溶液的体积比为1:1; 然后将所得沉淀, 然后在70℃油浴中加热30min, 抽滤, 充分洗涤至中性, 120℃干燥, 最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0061] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L硝酸钡, 65℃下进行离子交换, 离子交换12h, 离子交换后, 过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜, 20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Ba-HAP-2。

[0062] 将所得样品压片成型至40-60目, 与相同目数的二氧化硅等质量机械混合, 然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1), 含水量5wt%, 反应温度300℃, 压力为0.1MPa, 甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹, 气相色谱在线监测, 转化率和选择性见表1。

[0063] 实施例8

[0064] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中, 形成0.04g/mL的水溶液, 记为A溶液, 将Ca(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中, 形成0.13g/mL去离子水中, 并加入PEG6000(浓度为20mg/mL), 记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11, 将A溶液经过平流泵, 滴加到B溶液中, 滴加速度为5mL/min; A和B溶液的体积比为1:1; 然后将所得沉淀, 然后在70℃油浴中加热30min, 抽滤, 充分洗涤至中性, 120℃干燥, 最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0065] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L硝酸钪, 65℃下进行离子交换, 离子交换12h, 离子交换后, 过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜, 20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Sc-HAP-2。

[0066] 将所得样品压片成型至40-60目, 与相同目数的二氧化硅等质量机械混合, 然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1), 含水量5wt%, 反应温度300℃, 压力为0.1MPa, 甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹, 气相色谱在线监测, 转化率和选择性见表1。

[0067] 实施例9

[0068] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0069] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L乙酸钇,65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的Y-HAP-2。

[0070] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气: N_2 摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0071] 实施例10

[0072] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0073] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L乙酸镧,65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的La-HAP-2。

[0074] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气: N_2 摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0075] 实施例11

[0076] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0077] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L(乙酸镧和硝酸锶的混合盐溶液,两种离子La/Sr摩尔比1:1),65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的LaSr-HAP-2。

[0078] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0079] 实施例12

[0080] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₂·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0081] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L(乙酸钇和硝酸镁的混合盐溶液,两种离子Y/Mg摩尔比1:10),65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的YMg-HAP-2。

[0082] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0083] 实施例13

[0084] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₂·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0085] 将所制HAP-1分散于水溶液中(0.1g/mL)然后加入0.5mol/L(乙酸铈和硝酸钾的混合盐溶液,两种离子Sc/K摩尔比10:1),65℃下进行离子交换,离子交换12h,离子交换后,过滤、洗涤、所得样品在烘箱中干燥过夜,20%含氧氮气中600℃下焙烧6h。即得离子交换的ScK-HAP-2。

[0086] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0087] 实施例14

[0088] 将(NH₄)₂HPO₄溶解于去离子水中,形成0.04g/mL的水溶液,记为A溶液,将Ca(NO₃)₂·4H₂O溶于去离子水中,形成0.13g/mL去离子水中,并加入PEG6000(浓度为20mg/mL),记为B溶液。分别用质量分数为28%的氨水将A、B溶液pH调为11,将A溶液经过平流泵,滴加到B溶液中,滴加速度为5mL/min;A和B溶液的体积比为1:1;然后将所得沉淀,然后在70

℃油浴中加热30min,抽滤,充分洗涤至中性,120℃干燥,最后在600℃马弗炉中焙烧6h。所得样品即为羟基磷灰石(标记为HAP-2)。

[0089] 将所得样品压片成型至40-60目,与相同目数的二氧化硅等质量机械混合,然后装入不锈钢管固定床反应器中(固定床内径8mm)。甲醇乙醇混合液(摩尔比5:1),含水量5wt%,反应温度300℃,压力为0.1MPa,甲醇:乙醇:氧气:N₂摩尔比为5:1:6:50。保持体积空速为3000h⁻¹,气相色谱在线监测,转化率和选择性见表1。

[0090] 表1金属氧化物催化亚胺合成反应评价结果

[0091]	实施例	乙醇的转化率/%	丙烯醛的选择性/%
	实施例 1	11%	76%
	实施例 2	42%	55%
	实施例 3	50%	30%
	实施例 4	47%	60%
	实施例 5	43%	58%
	实施例 6	38%	80%
	实施例 7	36%	73%
[0092]	实施例 8	39%	51%
	实施例 9	56%	48%
	实施例 10	67%	43%
	实施例 11	54%	65%
	实施例 12	53%	51%
	实施例 13	66%	35%
	实施例 14	6%	85%

[0093] 该催化体系具有良好的热稳定性和水热稳定性。该催化反应在固体床反应器中进行,反应溶液在含氧气氛中反应,丙烯醛收率最高可达35%。

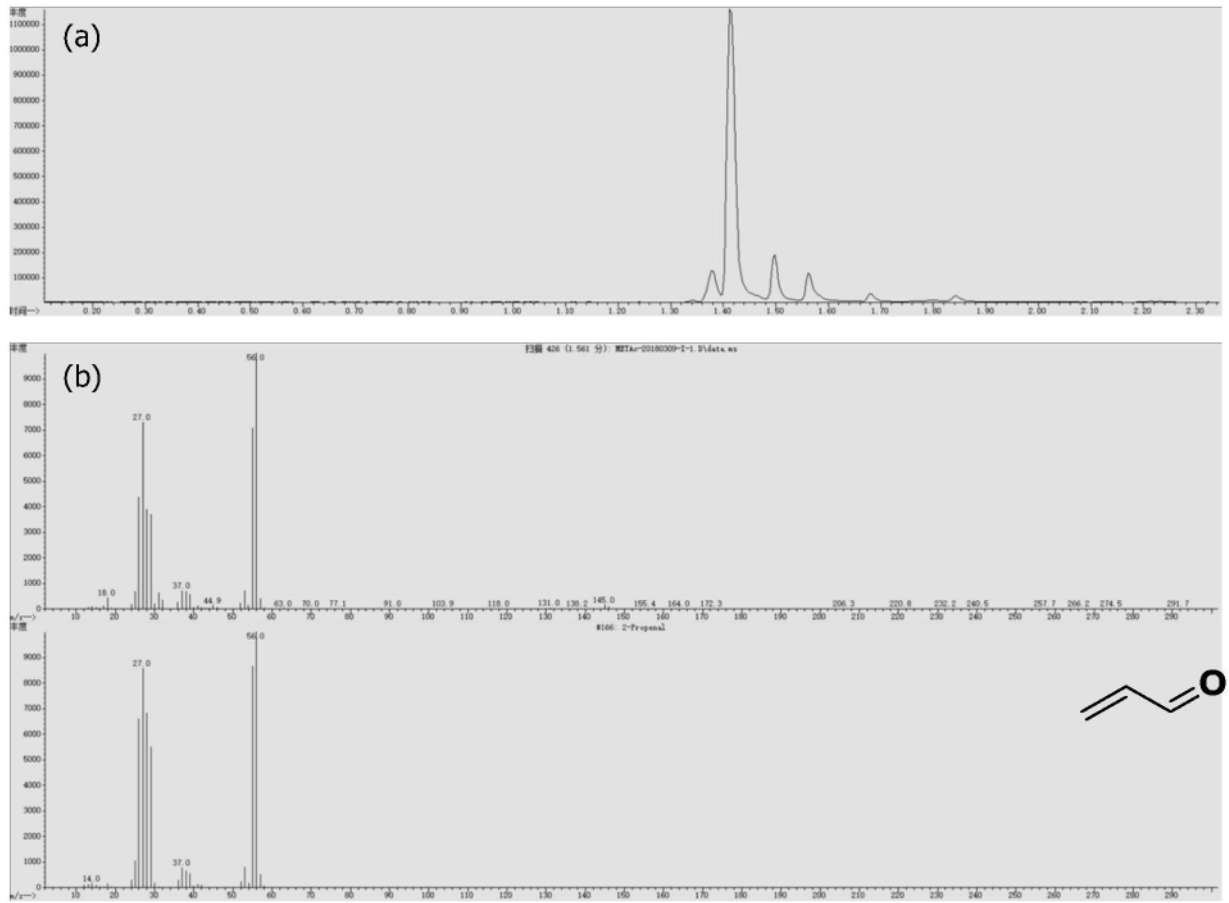


图1