

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/04

[12] 发明专利申请公开说明书

B01J 21/08 B01J 35/10

C07C 57/04 C07C 51/353

C07C 51/347 C07C 51/09

C07C 67/343 C07C 69/54

[21] 申请号 99805643. X

[43] 公开日 2001 年 6 月 13 日

[11] 公开号 CN 1299298A

[22] 申请日 1999.4.1 [21] 申请号 99805643. X

[30] 优先权

[32] 1998.4.8 [33] GB [31] 9807498.2

[86] 国际申请 PCT/GB99/01029 1999.4.1

[87] 国际公布 WO99/52628 英 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.30

[71] 申请人 伊尼奥斯丙烯酸英国有限公司

地址 英国汉普郡

[72] 发明人 S·D·杰克森 D·W·约翰森

J·D·斯科特 G·J·凯勒

B·P·威廉姆斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 不饱和酸或其酯的生产方法及所用催化
剂

[57] 摘要

本发明涉及通过链烷酸或酯,尤其是丙酸甲酯与甲
醛的催化反应 生产烯属不饱和酸或酯的方法和所用催
化剂,催化剂包括含 1—10% (重)碱金属,尤其是铯(以
金属表示)的多孔型高表面积氧化硅,且所述氧化硅孔
隙中分散有至少一种选自硼、镁、铝、锆和铪改性剂 元素
的化合物,其含量应使催化剂中主要改性剂元素总量达
到每 100 摩尔氧化硅含 0.25 到 2g。

ISSN 1008-4274

- 1

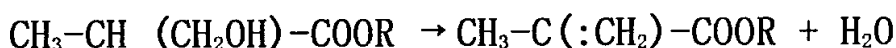
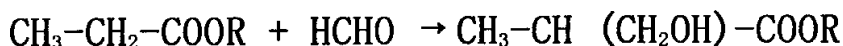
使颗粒含 1-10% (重) 碱金属 (以金属表示), 所述浸渍步骤可在改性剂元素化合物浸渍过程中或之前进行; 然后将所述颗粒干燥。

11. 制备权利要求 1 的催化剂的方法, 包括将改性剂元素化合物与氧化硅共凝胶或共沉淀, 或是将改性剂元素卤化物的混合物用卤化硅水解。
12. 一种在权利要求 1 到 8 任一项的催化剂存在下, 通过式 $R'-CH_2-COOR$ 的链烷酸或链烷酸酯与甲醛反应生产烯属不饱和酸或其酯的方法, 式中 R 和 R' 各自独立地为氢或烷基。
13. 按权利要求 12 的方法, 其中链烷酸酯是丙酸甲酯, 是在甲醇存在下与甲醛反应。
14. 按权利要求 12 或 13 的方法, 其中甲醛是以福尔马林形式提供。
15. 一种生产甲基丙烯酸甲酯的方法, 包括在含 1-10% (重) 铯 (以金属表示) 的包括多孔型高表面积氧化硅的催化剂存在下, 将丙酸甲酯与甲醛和甲醇反应, 催化剂包含铯化合物, 达到每 100 摩尔氧化硅含总量为 0.25 到 2g 铯原子, 所述铯化合物分散于所述氧化硅的孔隙中。

说明书

不饱和酸或其酯的生产方法及所用催化剂

本发明涉及烯属不饱和酸或其酯，特别是甲基丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的生产方法，且具体涉及所使用的新型催化剂。这类酸或酯可通过式 $R'-CH_2-COOR$ 的链烷酸（或酯）与甲醛反应制得，式中 R 和 R' 各自独立为氢或烷基，尤其是含例如 1-4 个碳原子的低级烷基。例如甲基丙烯酸或其烷基酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯可按照如下反应顺序，通过将丙酸或相应的烷基酯如丙酸甲酯与甲醛进行反应制得：



反应一般在升温条件下，通常在 250-400℃ 的范围内使用碱性催化剂进行。当所希望的产物是酯时，优选反应在相关醇存在下进行，以使因酯水解而形成的相应酸量最少化。另外，为方便起见，通常最好甲醛是以福尔马林形式引入。因此，对于甲基丙烯酸甲酯的生产来说，提供给催化剂的反应混合物一般是由丙酸甲酯、甲醇、甲醛和水组成。

已用的适宜催化剂包括掺杂碱金属，尤其是掺杂铯的氧化硅催化剂。现已发现某些掺杂铯的氧化硅催化剂，即基于硅胶的催化剂由于它们在较短时间内就会失去活性和选择性，因而使用寿命不够满意。这种失活现象的发生可归结于两个因素。

第一个因素是所用的碱金属化合物在所采用的反应条件下呈现较大的挥发性，因而可能会由于碱金属的损失而失去活性。按照 US 4 990 662 的描述，可通过在生产过程的气流中引入适当的碱金属化合物，使碱金属化合物在操作过程中沉积于催化剂上，补偿因挥发而造成的任何碱金属化合物损失的方法来解决这一问题。

第二个因素可按照 US 4 942 258 的推断，认为对于要活化的碱金属来说，载体应具有一定小的表面积。必要的表面积取决于催化剂中的碱金属量，这样就可推断出每单位碱金属所需的最小表面积。在操

作过程中，氧化硅载体往往会损失一些表面积。例如在反应条件下，氧化硅会有水解的危险，不仅包括反应生成的水而且还包括来自于反应混合物中存在的水例如以福尔马林形式引入甲醛所带来的水。我们已发现硅胶催化剂操作性能的逐渐损失很大程度上是因这种水解使催化剂表面积逐渐减少而造成的。

催化剂一般含 1-10% (重) 碱金属。优选至少使用 2% 碱金属，这样就能使操作温度低至足以使碱金属因挥发而造成的损失最小化。低温操作的另一好处是能使有可能堵塞氧化硅孔隙并造成活性下降的焦炭沉积速度降低。

我们已发现催化剂中除碱金属外，再引入某些改性剂，如硼、铝、镁、锆或钪元素的化合物能减缓表面积减少的速度。本发明的催化剂中，很重要的一点是改性剂直接均匀分散于氧化硅中，而不是以颗粒形式简单与氧化硅颗粒混合。无论以何种形式加入的这些金属化合物可能在催化剂干燥、焙烧或使用之前或期间转化为氧化物或（特别是在氧化硅表面）氢氧化物，并且以该形式在表面或氧化硅结构体内相互作用。还有一个重要之处是改性剂的量要在一定的限度内：若改性剂太少，则没有什么明显改进，若改性剂用量过大，则对催化剂的选择性有负面影响。所需的改性剂量一般在每 100 摩尔氧化硅用 0.25 到 2g 改性剂元素原子的范围。

上述 US 4 990 662 指出氧化硅可含诸如铝、锆、钛和铁化合物的物质作为痕量杂质。但该参考文献未指出若将这类杂质用酸萃取出来使痕量杂质含量低于 100 ppm 能获得改进的催化剂。

EP 0 265 964 提及氧化硅负载的含铈及碱金属催化剂的应用。说明书指出氧化铝含量最好低于 500ppm。其中一个不含铈的比较实施例提及一种含 950ppm 氧化铝组合物的应用，这相当于 0.11g 铝原子/100 摩尔氧化硅。

US 3 933 888 提及使用一种由煅制二氧化硅与碱如铯化合物焙烧而成的催化剂，通过上述反应生产甲基丙烯酸甲酯的方法，并指出煅制二氧化硅可与 1-10% (重) 煅制氧化锆混合。该参考文献还提及由

含有作为碱金属的铯和少量硼砂的组合物组成的催化剂的应用。但是硼的量太少，仅为 0.04g/100 摩尔氧化硅，没有任何明显的稳定作用。DE 2 349 054C 声称与 US 3 933 88 等效，例举了包含氧化锆或氧化铪与氧化硅混合的催化剂，所提供的结果表明，按所用甲醛量为基准计算，含氧化锆或氧化铪的催化剂所给出的产率较低。

Yoo 在 *Applied Catalysis*, 102, (1993) 215-232 页中提及铯负载于掺杂不同改性剂的氧化硅上的催化剂。掺杂镧、铅或铈的催化剂有短期改进效果，而铋似乎是满意的掺杂剂。但是镧含量高会使产物的选择性低，而镧含量低则会使催化剂的烧结速度比掺杂铋的催化剂要快的多。有效添加剂全部是一些具有较大挥发性的高毒性重金属，这些因素都阻碍了它们用作催化剂组分。

上述 US 3 933 888 指出使用煅制二氧化硅很重要，且表明其它类型的氧化硅不适用。所述的适用煅制二氧化硅是总表面积在 150-300 m^2/g 范围，总孔体积为 3-15 cm^3/g 和孔径分布指定为至少含 50% 孔径大于 10000Å (1000nm) 孔隙且至少含 30% 孔径低于 1000Å (100nm) 孔隙的煅制二氧化硅。与此对照，本发明中可使用的氧化硅优选为多孔型高表面积氧化硅，如硅胶、沉淀硅胶和烧结的煅制二氧化硅。

因此，本发明提供一种包括含 1-10% (重) 碱金属 (以金属表示) 的多孔型高表面积氧化硅催化剂，其中催化剂包含至少一种选自硼、镁、铝、锆和铪的改性剂元素的化合物，其含量应使催化剂中所述改性剂元素总量达到每 100 摩尔氧化硅含 0.25 到 2g，所述改性剂元素化合物分散于所述氧化硅孔隙中。

本发明所用氧化硅的表面积优选为至少 50 m^2/g 。表面积可通过熟知的方法测定，优选方法为本领域熟知的标准 BET 氮吸附法。优选大部分氧化硅表面积是由孔径 5-150nm 范围的孔隙提供。“大部分”氧化硅孔体积或表面积是由孔径 5-150nm 范围的孔隙提供的意思是指至少 50% 且优选至少 70% 的孔体积或表面积是由此孔径范围的孔隙提供。

优选的碱金属是钾、铷或尤其是铯。碱金属含量优选在 3-8% (重)

金

下

白

2

作用过程中形成的氧化物和/或氢氧化物（尤其是在氧化硅表面）的形式存在。

另外，改性剂可通过改性剂元素化合物与氧化硅共凝胶或共沉淀的方法，或通过用卤化硅水解改性剂元素卤化物混合物的方法引入组合物中。Bosman 等人在 *J. Catalyst*, 148 卷（1994）660 页和 Monros 等人在 *J. Materials Science*, 28 卷（1993）5832 页描述了通过溶胶凝胶处理制备氧化硅和氧化锆混合氧化物的方法。Jubb 和 bowen 在 *J. Materials Science*, 22 卷（1987）1963-1970 页述及在从原硅酸四乙酯凝胶过程中用硼掺杂氧化硅球的方法。Iler R K 所著的《氧化硅化学》（Wiley 出版社，纽约，1979）和 Brinker C J & Scherer G W 所著的《溶胶凝胶科学》（Academic 出版社，1990）中述及制备多孔型氧化硅的方法。这些制备适用氧化硅方法是本领域所熟知的。

催化剂优选经焙烧处理，例如使用前于 300 到 600℃，尤其是 400-500℃ 范围的温度下，在空气中焙烧，但我们已发现此步骤并不总是必不可缺的。

催化剂一般是以固定床形式使用，因此最好组合物成型为一定形状的粒子，如球形、颗粒、片状、团粒或挤出物，最大和最小尺寸一般在 1 到 10mm 范围。当采用浸渍技术时，可在浸渍前将氧化硅这样成型。另外，也可在催化剂生产过程的任何适宜步骤时将组合物如此成型。催化剂也可采取其它形式，例如粉末或小珠状，且可以此形式使用。

链烷酸或其酯与甲醛可独立进料或预先混合后送入含催化剂的反应器中，酸或酯与甲醛的摩尔比从 20:1 到 1:20，反应温度为 250-400℃，停留时间为 1-100 秒，压力为 1-10 bar。水的存在量可以为反应混合物的 60%（重），但由于其在催化剂减活和酯水解成酸方面有不利的影 响，因而优选含水量最少化。所加入的甲醛可以来自任何适宜的来源，包括但不限于甲醛水溶液、由甲醛干燥工序得到的无水甲醛、三噁烷、甲二醇二醚和多聚甲醛。当所使用的甲醛不是游离或弱配位甲醛形式时，将在合成反应器内“当场”形成甲醛或在合成反应器前的另一反应器内形成甲醛。例如，将三噁烷于 350℃ 以上的温

度下在一惰性物质上或空试管内分解，或于 100℃ 以上的温度下经酸催化剂催化分解。第二个实例是通过将甲缩醛与水反应分解成甲醛和甲醇，或不用水分解成二甲醚和甲醛。此类反应可在反应器内进行，或是在另一个含有催化剂如一种非均相酸催化剂的反应器内进行。在此情况下，将链烷酸或其酯另外分开送入合成反应器比较有利，以避免其被酸催化剂分解。

当所期望的产物是通过链烷酸酯与甲醛反应制得的不饱和酯时，也可将与酯相对应的醇和其它组分一起或另外分开送入反应器内。醇所起的作用之一是降低留在反应器内的酸量。没有必要将醇在反应器前段加入，例如可在中段或接近后段处加入，起到将酸如丙酸、甲基丙烯酸转化为相应酯，同时不降低催化剂活性的作用。

也可加入其它添加剂，用作降低反应剧烈程度的稀释剂，或用来控制因反应造成的催化剂放热。也可加入反应改进剂，例如用来改变碳沉积到催化剂上的速度。举例来说，可加入少量氧化剂如氧气来降低焦炭形成速度。还可包括一些例如能够改变共沸混合物组成，有助于分离的添加剂。虽然起后一作用的这些组分最好是在反应器后加入，但在某些情况下，反应器内包括这些添加剂比较有利。

为使因挥发而造成的碱金属损失最小化，可将碱金属以适当形式如挥发性盐形式连续或间歇送入反应器内。

通过以下实施例说明本发明。

实施例 1-4

在这些实施例中，所用氧化硅是纯度 99% 以上的直径在 2-4mm 的球形硅胶，总表面积为 300-350 m²/g，且孔体积为 1.04 cm³/g，76% 的孔体积是由孔径在 7-23 nm 范围的孔隙提供。

使用不同改性剂，通过将氧化硅用硝酸铯水溶液浸渍、排水并先后在旋转蒸发器和 120℃ 的空气烘箱内干燥 2 小时的方法制备一系列催化剂。若需要的话，重复浸渍和干燥步骤，使改性剂含量达到所期望的值。然后用碳酸铯水溶液通过类似方法引入铯，得到铯含量约为 4%（重）（以金属表示）。然后将催化剂于 450℃ 下空气中焙烧。

通过加速试验法确定水解造成的表面积随时间的损失,加速试验法是在 350℃下,将含约 40% (体积) 水的氮气以 3l/h 的流速通过 1g 催化剂样品。通过氮吸附技术定期测定用干燥氮气吹扫后的样品表面积。所得结果示于下表。

实施例	Zr 含量 (g 原子/100 摩尔氧化硅)	不同试验时间 (天) 的表面积 (m ² /g)					
		0	2	5	9	12	18
1 (比较)	无	307	134	122	102	100	88
2	0.5	316	189	155	-	110	104*
3	1.2	302	208	192	187	183	172
4 (比较)	2.5	307	240	221	-	200	197*

在一个常压微型反应器内装入约 3g 粉碎至 1mm 大小颗粒的催化剂, 测定催化剂样品的催化性能。使用前, 将催化剂于 300℃ 下在 100 ml/min 的氮气流中干燥 30 分钟时间。催化剂于 300℃ 下开始工作并与丙酸甲酯、甲醇和福尔马林的混合物一起送入。福尔马林的甲醛: 水: 甲醇的重量比为 0.35:0.50:0.15, 丙酸甲酯、甲醇和福尔马林的比例应使丙酸甲酯、甲醇和甲醛的总摩尔比达到 1:1.45:0.187。反应物通过催化剂的速度应使接触时间一开始就达到约 5 秒。进料稳定后 (约 30 分钟), 将催化剂温度升到 350℃, 并保持稳定过夜。操作时间约 16 小时后, 通过变动进料气流速度对催化剂活性和选择性进行试验。所得结果示于下表。

*g 原子/100 摩尔氧化硅

从上表看出，锆在减缓表面积损失方面有明显改进效果，在长停留时间下，除锆用量较大时的情况外，对选择性也有明显改进。对选择性的影响也可通过下表所示的重组分即不期望产物的产率来说明。

实施例	Zr 含量*	不同停留时间（秒）的重组分产率（%）				
		2	3	6	9	19
1（比较）	无	4	4	7	7	12
2	0.5	1	2	4	5	6
3	1.2	1	1	2	3	4
4（比较）	2.5	2	3	4	6	8

*g 原子/100 摩尔氧化硅

实施例 5-7

按实施例 1-4 制备和测试催化剂，不同之处是使用硝酸铝代替硝酸锆。结果示于下表。

实施例	Al 含量 (g 原子/100 摩尔氧化硅)	不同试验时间（天）的表面积（m ² /g）					
		0	2	5	9	12	18
1（比较）	无	307	134	122	102	100	88
5	0.4	313	220	192	-	160	154*
6	0.7	325	180	-	161**	-	123***
7（比较）	2.2	322	288	296	288	283	275

*19 天，**7 天，***17 天

实施例	Al 含量*	不同停留时间 T（秒）的甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸-%产率（Y）或%选择性（S）								
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
1（比较）	无	2.6	8	94	5.5	10	94	8.2	11	92
5	0.4	2.4	3	93	4.8	10	94	7.5	12	94
7（比较）	2.0	3.0	2	73	6.3	3	75	9.7	4	76

*g 原子/100 摩尔氧化硅

试验结果说明铝作为通过氧化硅稳定性的改性剂是有效的,但过量使用会对活性和选择性有负面影响。

实施例 8

重复实施例 2, 但使用溶有氧化硼的碳酸铯溶液来替代硝酸锆, 得到含 0.8g 硼原子/100 摩尔氧化硅的催化剂。6 天后试验测定表面积为 $172 \text{ m}^2/\text{g}$, 其后表面积慢慢下降, 22 天后为 $157 \text{ m}^2/\text{g}$ 。活性试验中, 接触时间为 3.8 秒时, 产率为 7%且选择性为 95%。接触时间为 6.2 秒时, 产率为 9%且选择性为 95%。

实施例 9

重复实施例 2, 但使用硝酸铝和硝酸氧化镧的混合物来替代硝酸锆, 得到含 0.2g 铝原子和 0.3g 镧原子/100 摩尔氧化硅的催化剂。活性试验中, 接触时间为 3.0 秒时, 产率为 7%且选择性为 94%。接触时间为 6.7 秒时, 产率为 10%且选择性为 94%。

实施例 10-13 (比较例)

按实施例 1 的方法, 使用粒径为 1mm 的氧化锆替代硅胶作为载体制备催化剂。制备标称铯含量在 2-8% (重) 范围的催化剂。所得结果和催化剂表面积示于下表。

实施例	Cs (%)	表面积 (m^2/g)	不同停留时间 T (秒) 的甲基丙烯酸甲酯+ 甲基丙烯酸-%产率 (Y) 或%选择性 (S)					
			T	Y	S	T	Y	S
10	2	93	2.3	6	49	4.7	6	44
11	4	90	2.4	4	38	5.0	4	23
12	6	74	2.5	4	29	5.4	3	15
13	8	73	2.1	2	27	4.4	3	16

产率和选择性较差的结果表明掺杂铈的氧化锆不适合作为催化剂。

实施例 14-16

按实施例 2 的方法，但使用硝酸锆和硝酸铝混合物来制备一系列催化剂。加速水解试验和活性试验结果示于下表。

实施例	改性剂*		不同试验时间 D (天) 的表面积 S (m ² /g)									
	Al	Zr	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S
3	0.0	1.2	0	302	2	208	5	192	9	187	12	183
14	0.2	0.3	0	301			6	190	9	183	14	163
15	0.2	0.7	0	285	4	166	7	154	10	143	16	128
16	0.2	1.0	0	308	2	234	5	215			12	190
											19	194

*g 改性剂元素原子/100 摩尔氧化硅

实施例	改性剂*		不同停留时间 T (秒) 的甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸-%产率 (Y) 或%选择性 (S)								
	Al	Zr	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
3	0.0	1.2	2.0	5	96				6.69	10	95
14	0.2	0.3	2.5	8	96	3.7	10	95			
15	0.2	0.7	2.6	10	95	3.8	12	94			
16	0.2	1.2	2.1	5	90	4.4	9	91			

*g 改性剂元素原子/100 摩尔氧化硅

实施例 17-18

为例示说明锆对烧结的煅制二氧化硅表面积的稳定作用，将纯度 99% 以上的、总表面积约为 200 m²/g 且孔体积为 0.8 cm³/g 的煅制二氧化硅用碳酸铈和硝酸锆浸渍，得到含约 4% (重) 铈的催化剂，制成 3.5 mm 直径和 4 mm 厚的片状物。表面积试验按实施例 1-4 的方法进行。

实施例	Zr 含量*	不同试验时间 (天) 的表面积 (m^2/g)						
		0	2	5	12	16	19	23
17 (比较)	无	148	91	85	70	70	67	64
18	0.7	186	152	151	144	150	144	146

*g 原子/100 摩尔氧化硅

实施例 19-23

使用总表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 且孔体积为 $0.81\text{cm}^3/\text{g}$ 的煅制二氧化硅重复实施例 18, 制成含不同量锆和约 4% (重) 铈的催化剂。表面积试验按实施例 1-4 的方法进行。

实施例	Zr 含量*	不同试验时间 (天) 的表面积 (m^2/g)						
		0	4	7	11	14	18	21
19	0.5	240	153	153	132	139		136
20	0.7	249	169	161	167	149	155	
21	0.8	246	187	180	180	172	172	175
22	1.0	251	195	171	185	175	176	182

*g 原子/100 摩尔氧化硅

实施例	Zr 含量*	不同停留时间 T (秒) 的甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸-%产率 (Y) 或%选择性 (S)											
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
19	0.5	1.0	3	89	2.1	5	90	4.4	8	93	7.1	10	92
20	0.7	1.0	3	88	1.9	5	88	4.2	9	91	7.3	11	91
21	0.8	1.1	2	80	2.3	5	81	4.9	9	82	8.6	11	83
22	1.0	1.0	2	64	2.0	4	65	4.2	5	67	7.3	7	68
23 (比较)	无	1.2	4	94	2.3	6	93	4.3	8	95	7.0	10	92

*g 原子/100 摩尔氧化硅

实施例 24-26

使用不同量的铯重复实施例 20, 得到含 0.7 g 铈原子/100 摩尔氧化硅的催化剂。催化剂活性按实施例 1-4 评估。

实施例	Cs (重%)	不同停留时间 T(秒)的甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸-%产率(Y) 或%选择性(S)											
		或%选择性(S)											
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
24	2	1.2	1	31	2.2	2	38	4.6	3	42	11.1	4	45
25	3	1.1	2	73	2.4	4	77	5.0	7	79	11.3	9	80
20	4	1.0	3	88	1.9	5	88	4.2	9	91	7.3	11	91
26	5	1.1	4	89	2.1	7	93	4.2	9	90	10.3	10	88

实施例 27-33

载体与实施例 1-4 相同但采用不同的催化剂制备方法, 使用 4% (重) 铯和不同量铈来制备催化剂。将载体粉碎并筛分出 0.5 到 2 mm 的级分。将硝酸铝、硝酸铈和硝酸铯分别溶于水中。将溶液混合, 并在搅拌下将约等于载体孔体积 1.5 倍的量加至载体。不断搅拌下将此混合物在热板上干燥。然后于 100℃ 下在空气中干燥 3 小时。

通过加速试验法确定水解造成的表面积随时间的损失, 加速试验法是将氮气鼓泡通过 70℃ 的水, 在出口处形成含约 22% (体积) 水的氮气, 然后以 60 l/h 的流速通过 10g 350℃ 催化剂样品。采用氮吸附技术, 在一个粉粒学的 ASAP 2405 氮孔度计中测定试验开始和最后时的样品表面积。所得结果示于下表。

实施例	Zr g 原子/100g 摩尔 氧化硅	开始表面 积 (m^2g^{-1})	14 天后 表面积 (m^2g^{-1})	试验期间的 表面积损失 分数
27 (比较)	0.00	273.20	13.10	95
28	0.13	311.20	141.90	54
29	0.26	304.40	189.00	38
30	0.39	303.20	206.90	32
31	0.49	303.90	243.80	20
32	0.66	313.00	228.40	27
33	1.31	311.00	299.00	4

在一个装有约 1g 催化剂的加压微型反应器内进行催化剂催化性能试验。先将催化剂在氮气流中加热 1 小时到 300℃，然后按摩尔组成为丙酸甲酯:甲醛:甲醇:水为 1:1:0.19:0.048 的混合物占流量的 25% (体积) 和氮气占流量的 75% (体积) 的比例将绝压为 4bar 的含反应物料流引入使有机物和水的分压为 1bar (绝压)。调整接触时间使产率尽可能达到约 10%。18 小时后在线测定催化剂性能。结果示于下表，试验表明催化剂对水热烧结的稳定性随锆含量的增加而不断提高。催化剂的性能在约 0.5g 锆原子/100 摩尔氧化硅之内符合常规，然后开始下降。这些结果表明综合上述两个因素来考虑的最佳性能范围是 0.35 到 0.5g 锆原子/100 摩尔氧化硅。与实施例 2-4 比较，可以看出最佳水平依赖于催化剂制备方法。

实施例	Zr (g 原子/100g 摩尔氧化硅)	接触时间 (秒)	MMA+MAA 的 产率	MMA+MAA 的 选择性
27 (比较)	0.00	1.83	10.30	94.06
28	0.13	1.54	10.03	93.36
29	0.26	2.63	12.86	93.81
30	0.39	1.64	7.45	93.79
31	0.49	3.02	10.00	94.14
32	0.66	2.16	10.78	89.84
33	1.31	38.82	3.20	75.84

实施例 34-38

按实施例 28 所述方法将硝酸铯加到结晶氧化锆粉末 (表面积 $38\text{m}^2\text{g}^{-1}$) 上来制备催化剂。采用实施例 27 的方法进行催化剂活性试验。结果示于下表, 且试验表明单独使用氧化锆作为 MMA 合成催化剂载体并不合适。在 2% (重) 时的最佳结果不能维持, 运行 24 小时后选择性降为 60%。除了铯负载量最恰当的情况外, 其它试验中不希望的反应副产物二乙基甲酮 (DEK) 的含量也很高。DEK 达到如此高含量会带来特殊的问题, 因为其沸点非常接近 MMA 的沸点, 无法通过蒸馏除去。

实施例	Cs (重%)	接触时间 (秒)	MMA+MAA 的产率	MMA+MAA 的 选择性	DEK 产率 (%MMA+MAA)
34	0	10.00	3.09	7.75	32.00
35	2	3.00	9.50	74.80	0.07
36	4	3.00	1.38	2.11	41.00
37	6	52.10	3.04	15.64	27.00
38	8	118.60	1.57	2.65	41.00

实施例 39-43 (比较)

催化剂的制备方法是将实施例 1-4 所用的粉碎至 0.6-1.0mm 粒度的纯氧化硅载体与一部分实施例 34-38 所用的氧化锆粉末按不同比例物理混合, 然后将混合载体按实施例 27-33 所述方法用硝酸铈浸渍, 得到含 4%(重) 铈 (以氧化锆+氧化锆计算) 的催化剂。采用实施例 27-33 的方法进行催化试验和对水热烧结稳定性试验, 结果示于下表:

实施例	Zr (g 原子/ 100g 摩尔 SiO ₂)	接触时 间 (秒)	MMA+MAA 的 产率	MMA+MAA 的选择性	开始时 表面积 (m ² g ⁻¹)	14 天后 表面积 (m ² g ⁻¹)	试验期间 表面积损 失分数
39 (比较)	0.00	1.83	10.30	94.06	273.2	13.1	95
40 (比较)	0.11	1.90	10.46	90.78	304.8	128.3	58
41 (比较)	0.45	1.30	11.11	92.74	298.2	133.3	55
42 (比较)	2.24	1.30	10.97	91.50	299.3	132.5	56
43 (比较)	4.48	2.40	10.51	93.96	269.4	121.4	55

试验结果表明锆以氧化锆和氧化硅物理混合物形式存在对因水影响造成的表面积损失方面有一定的好处, 但这种影响似乎与混合物中存在的锆量无关。但是, 采用此形式锆的效果与采用实施例 29-31 所说明的通过溶液分散至氧化硅方法引入锆的效果相同。此外, 采用由氧化硅和氧化锆混合物制成的催化剂会使 DEK 产率明显增高, 如下表所示。

实施例	DEK 产率 (以 MMA+MAA 计算) %
40 (比较)	0.15
41 (比较)	0.3
42 (比较)	0.2
43 (比较)	0.14
29	0.02
30	0.02
31	0.01

实施例 44-48

采用实施例 28 的方法制备催化剂, 不同之处是用氧化硼代替硝酸锆。采用实施例所述方法对催化剂进行催化性能和水热烧结稳定性试验, 结果如下所示。可以看到硼对烧结稳定性起到有利作用, 同时在大于 2g 原子/100g 原子氧化硅时开始对催化性能有负面影响。

实施例	B (g 原子/ 100g 原子氧化硅)	接触 时间 (秒)	MMA+MAA 的产率	MMA+MAA 的选择 性	开始时 表面积 (m^2g^{-1})	14 天后 表面积 (m^2g^{-1})	试验期间 表面积损 失分数
27 (比较)	0.00	1.83	10.30	94.06	273.20	13.10	95.20
44	0.39	1.66	9.50	93.59	311.30	99.60	68.80
45	0.78	5.33	9.97	93.88			
46	1.16	3.02	11.13	94.41			
47	2.00	3.88	11.61	92.05			
48	3.90	5.36	7.48	91.19			

实施例 49

采用实施例 28 的方法但用 0.39g 原子铪代替 0.39g 原子锆、硝酸

氧化锆代替硝酸锆制备催化剂。采用实施例 27-33 所用方法进行水热烧结试验和催化活性试验。在试验期间表面积从 $309 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 下降到 $125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。1.9 秒接触时间时甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸的产率为 10.33% 且选择性为 92.5%。

实施例 50

采用实施例 28 所述方法，以纯度大于 99%、表面积为 $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 的直径在 2-4mm 范围的球形高纯硅胶为载体制备含铈和锆催化剂。

实施例 51-54

以表面积为如下表所示的粉末状高纯硅胶为载体制备含铈和锆催化剂。

实施例 55-58

以组成如下表所示的煅制二氧化硅为载体制备含铈和锆催化剂。

实施例	Cs% (重)	g 原子 Zr/100g 原子 SiO ₂	开始时 表面积 (m^2g^{-1})	14 天后 表面积 (m^2g^{-1})	试验期间表面 积损失分数
50	4	0.39	127.30	105.40	17
51 (比较)	6	-	281.70	113.20	60
52	6	0.39	271.70	174.30	36
53 (比较)	6	-	208.00	103.80	50
54	6	0.39	215.20	163.40	24
55 (比较)	4	-	226.70	76.90	66
56	4	0.39	264.40	132.40	50
57 (比较)	6	-	225.60	59.10	74
58	6	0.39	209.90	66.20	68

比较含锆和不含锆的样品,可以看出所有测试样品在维持表面积方面所获得的改进。

实施例 59-63

用乙酸盐代替硝酸盐,载体与实施例 1-4 相同来制备催化剂。将载体粉碎并筛分出 0.5 到 2.0 mm 之间的级分。将氢氧化铝和氢氧化铯分别溶于 5%和 10%的硝酸水溶液。15%溶有乙酸锆的乙酸水溶液(Aldrich 出品)用作溶液。将溶液混合并按 1.5 倍于载体孔体积的量搅拌下加至载体。将其不停搅拌下在热板上干燥,然后于 110℃干燥 2 小时。催化剂的配方如下表所示:

实施例	Cs% (重)	Zr (g 原子/100g 原子硅)	Al (g 原子/100g 原子硅)
59	5	0.33	0.22
60	5	0.66	0
61	5	0.5	0
62	5	0.33	0.44

按实施例 1-4 所述方法对催化剂的初期性能和水热稳定性进行试验,结果示于下两表。

实施例	不同停留时间 T (秒) 的甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸-%产率 (Y) 或%选择性 (S)														
	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
59	1.1	5.1	94.8	2.2	7.5	95.7	2.9	8.8	95.4	5.7	11.2	94.3	8.6	12.8	92.0
60	0.3	5.1	84.6	2.6	7.4	86.3	3.6	9.0	86.6	6.1	10.8	86.5	10.4	11.6	85.8
61	1.2	5.5	91.1	2.4	8.0	91.5	3.3	9.7	91.4	5.5	11.4	90.5	9.5	12.5	87.4
62	1.1	5.1	95.0	2.3	7.4	95.3	3.3	9.0	95.1	5.5	10.9	94.4	8.8	12.5	92.5

实施例	运行 n 天后的表面积 (m^2g^{-1})				
	运行天数	0	7	14	28
59		309	165	112	99
60		296	167	169	158
61		296	142	119	103
62		309	159	132	128

因此，与实施例 1 相比，看出这些催化剂的催化性能令人满意且氧化硅的烧结稳定性得到提高。