

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/107539 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/89 (2006.01) *C07C 67/44* (2006.01)
B01J 23/68 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/120758

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 13 日 (13.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811446363.2 2018 年 11 月 29 日 (29.11.2018) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 黄家辉 (HUANG, Jiahui); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
吕强 (LV, Qiang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 大连东方专利代理有限责任公司 (DALIAN EAST PATENT AGENT LTD.); 中国辽宁省大连市西岗区黄河路 263 号 608 室, Liaoning 116011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR CATALYST FOR PRODUCING METHYL METHACRYLATE, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂的制备方法及其应用

(57) **Abstract:** A catalyst for producing methyl methacrylate (MMA), and preparation method therefor and application thereof. The catalyst comprises a carrier and an active center supported on the carrier. The active center comprises gold, a transition metal, and a lanthanide metal. The carrier comprises SiO₂, Al₂O₃, and one of an alkali metal or an alkali earth metal. The loading of the gold is 0.05-0.98 wt%, the loading of the lanthanide metal is 1-2.5 wt%, and the loading of the transition metal is 1-2.5 wt%. A polymer protection method is used as the preparation method and comprises: fully mixing a precursor of gold with a reductant and deionized water to obtain gold sol; sequentially adding the gold sol to a lanthanide metal and a transition metal; then adding a carrier; continuing to stir for 2-20 h and slowly rising the temperature to 65-85°C; after the stirring ends, lowering the temperature to the room temperature; and carrying out still standing, filtering, washing, drying, and roasting to obtain a catalyst. The catalyst is applied to a reaction for producing MMA, has excellent activity and stability, features low costs, high methacrolein conversion rate and MMA selectivity, and is suitable for industrial production.

(57) 摘要: 一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂及其制备方法和应用, 该催化剂包括载体和负载在载体上的活性中心; 所述活性中心包括金、过渡金属和镧系金属; 所述载体包括 SiO₂、Al₂O₃ 和碱金属或碱土金属中一种; 金的负载量为 0.05wt%-0.98wt%, 镧系金属的负载量为 1wt%-2.5wt%, 过渡金属的负载量为 1wt%-2.5wt%。制备方法采用高分子保护法, 将金的前驱体与还原剂和去离子水充分混合得到金溶胶, 依次加入镧系金属和过渡金属, 然后加入载体, 继续搅拌 2-20h 并缓慢升温至 65-85°C, 搅拌结束后降至室温, 经静置过滤、洗涤、烘干、焙烧得到催化剂。该催化剂应用在生产甲基丙烯酸甲酯的反应中, 具有优异的活性和稳定性而且催化剂价格低廉, 甲基丙烯醛的转化率和 MMA 的选择性高, 适合工业化生产。

WO 2020/107539 A1

一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂的制备方法及其应用

技术领域

本发明属于催化剂制备技术领域，具体涉及一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂的制备方法及其应用。

背景技术

甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA) 是一种重要的有机化工原料，常温下为无色透明、带有醚类香味的液体，过去工业上 MMA 主要采用丙酮氰醇法进行生产，近年来，甲基丙烯醛一步法制备 MMA 是一种极有发展潜力的绿色工艺路线，因为中间没有甲基丙烯酸的生成，也没有后续的甲基丙酸和甲醇的酯化过程，会大大节约生产成本，同时该过程副产物是水，绿色环保。但是该工艺的难点在于催化剂的制备，因此，人们付出诸多努力试图解决这一难题。比如日本旭化成开发了异丁烯氧化为甲基丙烯醛，甲基丙烯醛在 Pd-Pb 催化剂作用下再与甲醇氧化酯化制备 MMA。该工艺不涉及腐蚀性较强的甲基丙烯酸，对反应设备要求不高。此外，该工艺非常简单，只需两步反应。副产物只有水，绿色环保。相比原来的 MMA 制备工艺，该工艺所需原料费用较低，产品纯度高，设备紧凑，建设费用明显降低，但对催化剂的设计、制备要求很高。第一代的 Pd-Pb 催化剂对 MMA 的选择性不高，约为 84%，将会增大后续分离成本并影响产品的质量。

随后，日本旭化成在后续研究中发现核壳结构的纳米金催化剂 (Au@NiOx) 能够高效催化甲基丙烯醛和甲醇共氧化制 MMA，该工艺过程简单、并且催化剂表现出了优异的稳定性。但是该催化剂制备技术要求高，并且在甲基丙烯醛转化率为 65% 时，MMA 的选择性为 95% 左右，而在实际应用过程中往往需要保证高活性 (通常是以高转化率计) 的同时，又能够保持高的目标产物的选择性；另外该催化剂成本也较高，成本约为 600 万/吨，这也会在一定程度上限制其工业化应用。

中国专利公开号 CN107107034A 公开了一种用于将醛氧化酯化以获得羧酸酯的金基催化剂，以金作为活性组分，以氧化态的硅、铝和其他元素作为载体，其他元素选自碱金属、碱土金属、稀土金属、Ti、Zr、Cu、Mn、Pb、Sn 或 Bi，形成粒子形式的催化剂，该催化剂能够长时间内用于将醛氧化酯化成羧酸酯，尤其在含有水和含有羧酸的混合物中。但是，该催化剂催化甲基丙烯醛转化成 MMA 反应中，催化条件苛刻，且甲基丙烯醛的转化率和 MMA 的选择性不够理想，尤其在工业化扩大试验中对 MMA 的选择性不高，影响产品质量。

发明内容

为弥补现有技术的不足，本发明提供一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂的制备方法及其应用，催化剂制备过程简单、操作方便、具有优异的活性和很好的稳定性，MMA的选择性高，适合工业化生产。

本发明是通过如下技术方案实现的：

本发明一方面提供一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂，所述催化剂包括载体和负载在载体上的活性中心；所述活性中心包括金、过渡金属和镧系金属；所述载体包括 SiO_2 、 Al_2O_3 和碱金属或碱土金属中一种；所述催化剂中，金的负载量为 0.05wt%-0.98wt%，镧系金属的负载量为 1wt%-2.5wt%，过渡金属的负载量为 1wt%-2.5wt%。

基于以上技术方案，优选的，所述碱金属或碱土金属为 Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr；所述镧系金属为 La、Ce、Pr、Nd 中的一种，所述过渡金属为 Cu、Co、Fe、Mn、Cr 中的一种。

基于以上技术方案，优选的，以载体质量为 100% 计，碱金属与碱土金属的质量分数范围 1-25%；所述载体中碱金属或碱土金属与 SiO_2 的摩尔比为 1~6:0.5~4。

本发明再一方面提供一种上述生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂的制备方法，其特殊之处在于：采用高分子保护法制备催化剂，在搅拌条件下，将金的前驱体与还原剂与去离子水充分混合，得到稳定、均匀单一并具较高分散状态的金溶胶，在 65-85℃ 继续搅拌 2-20h，搅拌结束后降至室温，静置过滤，用去离子水洗涤至检测不到氯离子，烘干后于空气中焙烧得到所述催化剂。

基于以上技术方案，优选的，所述载体制备过程为：在搅拌条件下，向二氧化硅前驱体溶液中加入氧化铝前驱体、碱金属或碱土金属的前体，充分搅拌混合后，加入酸调节 PH 值至 0.5-5.5，继续搅拌 1-24h 后得到混合物，将所述混合物进行喷雾干燥成型，得到颗粒尺寸为 50-100 μm 的球状颗粒物，在空气气氛下焙烧得到所述载体。

基于以上技术方案，优选的，所述 Au 的前驱体为氰化金 ($\text{Au}(\text{CN})_3$)、氰化亚金钾、氯化亚金 (AuCl)、氯化金 (AuCl_3)、氯金酸、氯金酸盐、亚硫酸金钠或雷金中的一种或两种以上。

基于以上技术方案，优选的，所述高分子保护剂为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、四羟甲基氯化磷、聚二甲基二丙烯氯化铵、柠檬酸钠、硫醇类物质。

基于以上技术方案，优选的，所述还原剂为柠檬酸钠、四羟甲基氯化磷、草酸和硼氢化钠。

基于以上技术方案，优选的，所述镧系金属前驱体和过渡金属前驱体为相应金属的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、醋酸盐。

基于以上技术方案，优选的，所述方法中，镧系金属前驱体、过渡金属前驱体、金前驱体、还原剂、高分子保护剂和载体的加入量为：镧系金属元素：过渡金属元素：金元素：还原剂：高分子保护剂：载体：水的质量比为 1：（0.4-2.5）：（0.02-0.98）：（0.2-0.5）：（0.2-0.5）：（50-200）：（200-400）。

基于以上技术方案，优选的，在向二氧化硅前驱体溶液中加入碱金属或碱土金属之前，先向二氧化硅前驱体溶液中加入氧化铝的前驱体并溶解。

基于以上技术方案，优选的，所述碱金属或碱土金属的前驱体为相应金属的单质、氧化物、氢氧化物、其他化合物或复合物；所述二氧化硅的前驱体为硅溶胶、固态硅胶和白炭黑中的一种；所述氧化铝的前驱体为硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝、碳酸铝或者氧化铝粉末中的一种。

基于以上技术方案，优选的，所述酸为硝酸、硫酸、盐酸、磷酸中的一种。

本发明再一方面提供一种生产甲基丙烯酸甲酯的方法，采用上述的催化剂以甲基丙烯醛和甲醇为反应原料，通过一步氧化法催化合成甲基丙烯酸甲酯。

基于以上技术方案，优选的，甲基丙烯酸甲酯的合成方法为：将反应原料甲加入反应器中充分混合，然后向反应器中加入催化剂；密封反应器，开启搅拌，在反应器底部分别以 0.8-1.3L/min 和 2.5-3.2 L/min 的速率通入空气和惰性气体，采用液体恒流进样泵以 8-12 ml/min 的速率向反应釜中加入反应原料，反应后的产物以与反应原料进去速率相同的速度存储在储料罐中；所述反应混合物中甲醇的质量浓度为 50-70%，所述反应原料与催化剂组成反应体系；所述催化剂在反应体系中的质量浓度为 15-20%；所述反应进行 150-200h 后得到的反应指标为：甲基丙烯醛的转化率 $\geq 97\%$ ，甲基丙烯酸甲酯的选择性 $\geq 98\%$ 。

有益效果

本发明的有益效果是：本发明采用高分子保护法，制得的活性中心 Au 的粒度小且均一、活性高、稳定性优异，该方法制备负载型催化剂对载体的要求不高，可选用范围广。本发明通过镧系金属、过渡金属与金组成具有三金属活性中心的负载型催化剂，该催化剂中的镧系与过渡金属以单质形式存在、协同 Au 共同催化，使得催化剂的选择性

与转化率更高。Au 的负载量低，大大降低催化剂的成本，制备过程操作方便，将该催化剂应用于甲基丙烯酸甲酯的制备，在小型评价装置上运行 4000h 时甲基丙烯醛的转化率大于 97%，甲基丙烯酸甲酯的选择性大于 97%，此时催化剂上的活性中心 Au、镧系和过渡金属依然稳定存在没有流失。

附图说明

附图 1 是实施例 2 制备的催化剂的电镜图。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明，以帮助本领域的技术人员对本发明的发明构思、技术方案有更完整、准确和深入的理解，本发明的保护范围包括但不限于以下实施例，在不偏离本申请的精神和范围的前提下任何对本发明的技术方案的细节和形式所做出的修改均落入本发明的保护范围内。

对比例 1

称取 50kg 硅溶胶（30wt%），搅拌过程中加入 9kg 硝酸铝，待溶解后加入 7kg 硝酸镁，加入 250ml 浓硝酸调节 PH 值，50℃下继续搅拌 24h，降温至室温后进行喷雾干燥，喷雾条件为：10ml/min 进料量，进口温度 200-220℃，出口温度 80-100℃，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

在搅拌条件下，将 250g 氯金酸与 250g 柠檬酸钠与 60L 去离子水充分混合，得到稳定、均匀单一并具较高分散状态的金溶胶，在搅拌条件下加入 260g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP，分子量 8000-10000），完全溶解后加入 30kg 上述制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 粉末，继续搅拌并缓慢升温至 75℃，该温度下继续搅拌 14h 后降至室温，静置后倾倒出上层液体，去离子水洗涤下层沉淀物直至溶液中检测不到氯离子，100℃烘干 24h 后再于 300℃空气中焙烧 24h 得到催化剂 $\text{Au/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 。其中 Au 在催化剂中的质量百分含量为 0.48%。

实施例 1

载体的制备成型条件同对比例 1。

在搅拌条件下，将 250g 氯金酸与 250g 柠檬酸钠与 60L 去离子水充分混合，得到稳定、均匀单一并具较高分散状态的金溶胶，在搅拌条件下加入 260g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP，分子量 8000-10000），然后依次加入 935g 硝酸镧、1170g 硝酸铜，完全溶解后加入 30kg 上述制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 粉末，继续搅拌并缓慢升温至 75℃，该温度下

继续搅拌 14h 后降至室温，静置后倾倒出上层液体，去离子水洗涤下层沉淀物直至溶液中检测不到氯离子，100℃烘干 24h 后再于 300℃空气中焙烧 24h 得到催化剂 Cu-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-MgO。其中 La、Ce、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 2

载体成型条件同对比例 1，其中硝酸镁用硝酸铷替换，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 1，得到催化剂 Cu-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 La、Ce、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

如图 1，为本实施例制备的催化剂的电镜图，从图中可以看出 Au 的颗粒均匀，高度分散于载体表面，颗粒尺寸为 2nm；La 与 Ce 的颗粒略大于 Au，但均匀分布，颗粒尺寸为 4nm 左右。

实施例 3

载体成型条件同对比例 1，其中硝酸镁用硝酸铯替换，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-CsO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 1，得到催化剂 Cu-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-CsO，其中 Cu、La、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 4

载体成型条件同对比例 1，其中硝酸镁用硝酸锶替换，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-SrO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 1，得到催化剂 Cu-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-SrO，其中 La、Ce、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 5

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸铜用硝酸钴替换，得到催化剂 Co-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Co、La、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 6

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再

将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸铜用硝酸铬替换，得到催化剂 Cr-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Cr、La、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 7

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸铜用硝酸锰替换，得到催化剂 Mn-La-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Mn、La、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 8

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸镧用硝酸镨替换，得到催化剂 Cu-Ce-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Cu、Ce、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 9

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸镧用硝酸钕替换，得到催化剂 Cu-Nd-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Cu、Nd、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

实施例 10

载体成型条件同实施例 2，得到颗粒尺寸约 70μm 的球形 SiO₂-Al₂O₃-RbO 粉末，再将该粉末在 700℃空气气氛下焙烧 6h，降至室温后以备用。

催化剂制备条件同实施例 2，其中硝酸镧用硝酸镨替换，得到催化剂 Cu-Pr-Au/SiO₂-Al₂O₃-RbO，其中 Cu、Pr、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、0.48%。

对比例 2

在搅拌条件下，将 750g 氯金酸与 750g 柠檬酸钠与 60L 去离子水充分混合，得到

稳定、均匀单一并具较高分散状态的金溶胶，在搅拌条件下加入 760g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP，分子量 8000-10000），然后依次加入 935g 硝酸镧、1170g 硝酸铜，完全溶解后加入 30kg 上述制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 粉末，继续搅拌并缓慢升温至 75°C ，该温度下继续搅拌 14h 后降至室温，静置后倾倒出上层液体，去离子水洗涤下层沉淀物直至溶液中检测不到氯离子， 100°C 烘干 24h 后再于 300°C 空气中焙烧 24h 得到催化剂 $\text{Cu-La-Au/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 。其中 La、Ce、Au 在催化剂中的质量百分含量分别为 1%、1%、1.4%。

实施例 11

分别将对比例与实施例 1-10 所述催化剂在同样条件下应用于甲基丙烯酸甲酯的合成反应，反应条件为：

将 2000mL 甲基丙烯醛与甲醇在 3L 不锈钢高压反应釜充分混合，加入 500g 催化剂，充分混合，其中甲基丙烯醛的浓度为 30wt%，密封反应釜，开启搅拌，浴温 80°C 开始反应，在反应釜底部分别以 1L/min 和 3L/min 的速率通入空气和氮气，采用液体恒流进样泵向体系中以 10 ml/min 的速率向反应釜中加入反应原料，生成产物连续取出至储料罐，每隔一定时间取出料液，使用气相色谱对出料液进行分析，使用正癸烷作为内标物，计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性，反应 200h。

实施例 12

将 2000mL 甲基丙烯醛与甲醇在 3L 不锈钢高压反应釜充分混合，加入 500g 实施例 1 中的催化剂，充分混合，其中甲基丙烯醛的浓度为 30wt%，密封反应釜，开启搅拌，浴温 80°C 开始反应，在反应釜底部分别以 1L/min 和 3L/min 的速率通入空气和氮气，采用液体恒流进样泵向体系中以 10 ml/min 的速率向反应釜中加入反应原料，生成产物连续取出至储料罐，每隔一定时间取出料液，使用气相色谱对出料液进行分析，使用正癸烷作为内标物，计算出甲基丙烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性，反应 4000h。

实施例 11 与 12 的结果如下表：从表中可以看出过渡金属和镧系金属的加入提高了催化剂的活性，反应的转化率和选择性均有提高；提高 Au 的负载量后催化剂的催化性能降低。

实施例	催化剂	MAL 转化率 C(MAL) , %	MMA 选择性 S(MMA) , %
-----	-----	--------------------------	-----------------------

对比例 1	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	89.2	91.5
对比例 2	Cu-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	91.1	90.2
1	Cu-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	99.0	99.2
2	Cu-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.9	99.8
3	Cu-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CsO	99.1	99.0
4	Cu-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SrO	99.1	99.6
5	Co-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.0	99.2
6	Cr-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.2	99.3
7	Mn-La-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.2	99.1
8	Cu-Ce-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.3	99.0
9	Cu-Nd-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.0	99.1
10	Cu-Pr-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -RbO	99.2	99.4

1、一种生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂，其特征在于，所述催化剂包括载体和负载在载体上的活性中心；所述活性中心包括金、过渡金属和镧系金属；所述载体包括 SiO_2 、 Al_2O_3 和碱金属或碱土金属中一种；所述催化剂中，金的负载量为 0.05wt%-0.98wt%，镧系金属的负载量为 1wt%-2.5wt%，过渡金属的负载量为 1wt%-2.5wt%。

2、根据权利要求 1 所述生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂，其特征在于，所述碱金属或碱土金属为 Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr；所述镧系金属为 La、Ce、Pr、Nd 中的一种，所述过渡金属为 Cu、Co、Fe、Mn、Cr 中的一种。

3、根据权利要求 1 所述生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂，其特征在于，以载体质量为 100%计，碱金属与碱土金属的质量分数范围 1-25%；所述载体中碱金属或碱土金属与 SiO_2 的摩尔比为 1~6:0.5~4。

4、一种权利要求 1-4 任意一项所述生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：在搅拌条件下，将金的前驱体和还原剂与去离子水充分混合，得到金溶胶，在 高分子保护剂存在的条件下，向金溶胶依次加入镧系金属前驱体和过渡金属前驱体，然后加入载体，升温至 65-85℃，继续搅拌 2-20h，搅拌结束后降至室温，静置过滤，用去离子水洗涤，烘干后于空气中焙烧得到所述催化剂。

5、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述载体制备过程为：在搅拌条件下，向二氧化硅的前驱体溶液中加入氧化铝前驱体、碱金属或碱土金属的前驱体，充分搅拌混合后，加入酸调节 PH 值至 0.5-5.5，继续搅拌 1-24h 后得到混合物，将所述混合物进行喷雾干燥成型，得到颗粒尺寸为 50-100 μm 的球状颗粒物，在空气气氛下焙烧得到所述载体。

6、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述 Au 的前驱体为氰化金 ($\text{Au}(\text{CN})_3$)、氰化亚金钾、氯化亚金 (AuCl)、氯化金 (AuCl_3)、氯金酸、氯金酸盐、亚硫酸金钠或雷金中的一种或两种以上。

7、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述高分子保护剂为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、四羟甲基氯化磷、聚二甲基二丙烯氯化铵、柠檬酸钠、硫醇类物质。

8、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述还原剂为柠檬酸钠、四羟甲基氯化磷、草酸和硼氢化钠。

9、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述镧系金属前驱体和过渡金属的前驱体为相应金属的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、醋酸盐。

10、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述方法中，镧系金属前驱体、过渡金属前驱体、金前驱体、还原剂、高分子保护剂和载体的加入量为：镧系金属元素:过渡金属元素:金元素:还原剂:高分子保护剂:载体:水的质量比为 1:0.4~2.5:0.02~0.98:0.2~0.5:0.2~0.5:50~200:200~400。

11、根据权利要求 4 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：在二氧化硅前驱体溶液中加入碱金属或碱土金属前驱体之前，先加入氧化铝前驱体并溶解。

12、根据权利要求 5 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述碱金属或碱土金属的前驱体为相应金属的单质、氧化物、氢氧化物、化合物或复合物。

13、根据权利要求 5 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述酸为硝酸、硫酸、盐酸、磷酸中的一种。

14、根据权利要求 5 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述二氧化硅的前驱体为硅溶胶、固体硅胶、白炭黑中的一种。

15、根据权利要求 5 所述的生产甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备方法，其特征在于：所述氧化铝的前驱体为硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝、醋酸铝、醋酸铝或者氧化铝粉末中的一种。

16、一种甲基丙烯酸甲酯的合成方法，其特征在于：采用权利要求 1-3 任意一项中所述的催化剂，以甲基丙烯醛和甲醇为反应原料，通过一步氧化法催化合成甲基丙烯酸甲酯。

17、根据权利要求 16 所述的甲基丙烯酸甲酯的合成方法，其特征在于：将反应原料加入反应器中充分混合，然后向反应器中加入所述催化剂；密封反应器，开启搅拌，在反应器底部分别以 0.8-1.3L/min 和 2.5-3.2 L/min 的速率通入空气和惰性气体，采用液体恒流泵以 8-12 ml/min 的速率加入反应原料，反应后的产物以与反应原料加入速率相同的速率存储；反应混合物中甲醇的质量浓度为 50-70%，所述反应原料与催化剂组成反应体系；所述催化剂在反应体系中的质量浓度为 15-20%。

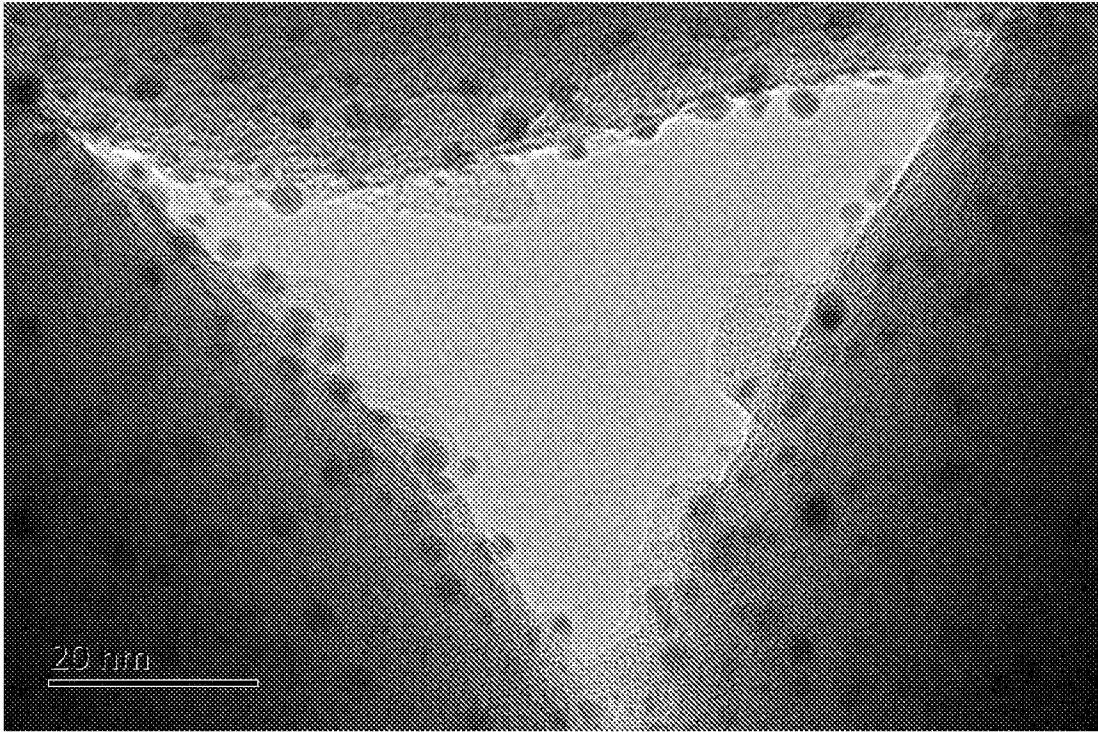


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/120758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/89(2006.01)i; B01J 23/68(2006.01)i; C07C 67/44(2006.01)i; C07C 69/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNTXT, VEN: 催化剂, 载体, 氧化硅, SiO₂, 氧化铝, Al₂O₃, 碱金属, 碱土金属, 钙, Ca, 钠, Na, 钾, K, 镁, Mg, 金, Au, 镧系金属, 镧, La, 铈, Ce, 镨, Pr, 钕, Nd, 过渡金属, 铜, Cu, 钴, Co, 铁, Fe, 锰, Mn, 铬, Cr, catalyst, carrier, support+, silica, silicon dioxide, alumina, alkali, alkaline earth, calcium, potassium, sodium, magnesium, aurum, gold, lanthanide, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, transitional metal, transition metal, cobalt, copper, chrome, chromium, manganese, iron

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107519892 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 29 December 2017 (2017-12-29) description, paragraphs 6-29	1-17
X	CN 108126762 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 June 2018 (2018-06-08) description, paragraphs 7-35	1-17
A	US 4025549 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 24 May 1977 (1977-05-24) entire document	1-17
A	CN 101073784 A (TIANJIN UNIVERSITY) 21 November 2007 (2007-11-21) entire document	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 August 2019

Date of mailing of the international search report

14 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/120758

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107519892	A	29 December 2017	None			
CN	108126762	A	08 June 2018	None			
US	4025549	A	24 May 1977	DE	2456113	A1	05 June 1975
				GB	1440299	A	23 June 1976
				IT	1001978	B	30 April 1976
				YU	313674	A	28 February 1982
				BR	7409930	A	25 May 1976
				AU	7499774	A	16 October 1975
CN	101073784	A	21 November 2007	CN	100469446	C	18 March 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/120758

A. 主题的分类

B01J 23/89(2006.01)i; B01J 23/68(2006.01)i; C07C 67/44(2006.01)i; C07C 69/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J, C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CNTXT, VEN: 催化剂, 载体, 氧化硅, Sio2, 氧化铝, Al2O3, 碱金属, 碱土金属, 钙, Ca, 钠, Na, 钾, K, 镁, Mg, 金, Au, 镧系金属, 镧, La, 铈, Ce, 镨, Pr, 钕, Nd, 过渡金属, 铜, Cu, 钴, Co, 铁, Fe, 锰, Mn, 铬, Cr, catalyst, carrier, support+, silica, silicon dioxide, alumina, alkali, alkaline earth, calcium, potassium, sodium, magnesium, aurum, gold, lanthanide, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, transitional metal, transition metal, cobalt, copper, chrome, chromium, manganese, iron

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107519892 A (中国科学院大连化学物理研究所等) 2017年 12月 29日 (2017 - 12 - 29) 说明书第6-29段	1-17
X	CN 108126762 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 说明书第7-35段	1-17
A	US 4025549 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 1977年 5月 24日 (1977 - 05 - 24) 全文	1-17
A	CN 101073784 A (天津大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 全文	1-17

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 6日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 14日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

杨颖

电话号码 (86-10) 62084851

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/120758

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107519892	A	2017年 12月 29日	无			
CN	108126762	A	2018年 6月 8日	无			
US	4025549	A	1977年 5月 24日	DE	2456113	A1	1975年 6月 5日
				GB	1440299	A	1976年 6月 23日
				IT	1001978	B	1976年 4月 30日
				YU	313674	A	1982年 2月 28日
				BR	7409930	A	1976年 5月 25日
				AU	7499774	A	1975年 10月 16日
CN	101073784	A	2007年 11月 21日	CN	100469446	C	2009年 3月 18日