

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/06

C07C 67/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011181.4

[43] 公开日 2005 年 6 月 22 日

[11] 公开号 CN 1629125A

[22] 申请日 2004. 10. 26

[21] 申请号 200410011181.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨向光 杨 治 李 静 吴 越

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的方法

[57] 摘要

一种有氧条件下催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的制备方法，催化剂为单质银，通入标准状态的甲醇蒸汽、氧气、氮气，甲醇与氧气的摩尔比范围为 3.0 至 18.5，氮气与氧气的摩尔比为 3.0 至 17.5，反应床床层温度范围为 500 - 650K，催化反应的空速范围为 5000h^{-1} 至 40000h^{-1} ，氧气必须存在于催化反应的原料中。催化剂不需要活化过程，催化活性高，催化剂不涉及对环境有污染的铬、镉元素。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种有氧条件下催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的制备方法，其特征在于催化剂为单质银，通入标准状态的甲醇蒸汽、氧气及氮气，其中甲醇与氧气的摩尔比为 3.0~18.5:1，氮气与氧气的摩尔比为 3.0~17.5:1，反应床的床层温度范围为 500~650K，催化反应的空速范围为 5000h^{-1} 至 40000h^{-1} 。

一种催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的方法

技术领域

本发明涉及一种催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的方法，具体地说，涉及一种以单质银为催化剂在有氧条件下催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的方法。

背景技术

甲酸甲酯是基础的碳一化工产品，用途十分广泛。目前主要用作生产有机合成的原料如制备甲酸、甲酰胺、二甲基甲酰胺乙酸、乙酸甲酯、乙酐、乙二醇，双光气等或溶剂及制备高纯一氧化碳。此外，甲酸甲酯还用作杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂、烟草处理剂、塑料铸件低温平整剂及甲醇燃料电池的替代燃料。

目前甲酸甲酯的制备工艺主要有四种方式：(1)甲酸酯化法、(2)甲醇羰基化法、(3)甲醇脱氢法、(4)合成气直接合成法。甲醇酯化法成本高(成本为甲醇脱氢法的两倍)，且设备腐蚀严重，国外已经淘汰此法。甲醇羰基化法是以碱金属甲醇化合物为基础催化剂，甲醇与一氧化碳在中压、液相条件下制备，此法对于原料一氧化碳中的水及二氧化碳的含量有严格的要求，已经实现工业化。合成气直接合成法制备甲酸甲酯是原子经济型的反应，但是由于甲酸甲酯生产能力低，反应条件苛刻，没有实现工业化。

甲醇脱氢法在铜基催化剂，锡-钼复合氧化物、锡-钨复合氧化物等体系，目前主要集中于铜基催化剂，但是由于铜易于聚集，引起相变导致失活，而且对于甲酸甲酯的催化活性与制备方法及活化条件有很大的关系。对于铜基催化剂，主要是通过添加三氧化二铬及碱金属或碱土金属氧化物来提高催化剂活性及稳定性。

Thomas 等人的专利报道了银-镉复合氧化物在以氮气或氢气为载气的条件下，以甲醇为起始原料制备甲酸甲酯。Wachs 等人在二十多年前在高真空条件下，在单晶银表面发现通过甲醇氧化可以得到甲酸甲酯。一般来说，在银法制备甲醛的催化剂体系里，甲酸甲酯是作为副产物而被忽视的。在银法制备甲醛的工艺中由于金属银催化剂上氧物种的特殊性，为了得到

甲醛的最佳收率，工业上的反应操作特点是：高的反应物料空速、高的温度、低的醇氧比。Wachs 的工作表明：1.甲酸甲酯是吸附态的甲醛被吸附态的甲氧基进攻而得到假半缩醛，生成的假半缩醛脱氢得到甲酸甲酯。2.假半缩醛的步骤是整个反应的慢步骤。在金属银催化氧化甲醇制备甲醛的研究中表明：按照工业条件的醇氧比，生成的甲醛会被继续氧化生成二氧化碳。实验表明：在高温有氧条件下，甲酸甲酯非常容易被分解。

多相催化具有分离方便的特点，但是目前多相催化制备甲酸甲酯的催化体系有以下缺点：(1)铜系催化剂制备过程及活化过程复杂，寿命短，并且使用对环境污染的铬元素。(2)银-镉合金中的镉元素是一种对环境有污染的元素。

发明内容

本发明为了解决以上缺点，提供了一种催化氧化甲醇制备甲酸甲酯的方法。本发明采用的是工业上广为使用的银-氧-甲醇催化体系制备甲酸甲酯。

为了得到较好的甲酸甲酯的收率，催化反应条件应该是：低的反应物料空速，低的反应温度，高的醇氧比，其反应过程为：催化剂单质银，通入甲醇蒸汽、氧气、氮气(标准状态)，甲醇与氧气的摩尔比范围为 3.0 至 18.5，反应床床层温度范围为 500-650K，催化反应的空速范围为 10000h^{-1} 至 40000h^{-1} ，甲醇转化率可达 26.9%、甲酸甲酯收率 16.9%、甲醛收率 1.2%。

对于银-氧-甲醇催化体系，在不同于传统的催化反应制备甲醛的条件下，甲酸甲酯是催化反应主产物。催化剂与工业银法制备甲醛的催化剂通用；实验室条件下不需要活化过程；在使用条件下，50 小时寿命试验活性没有下降；催化剂不涉及对环境有污染的铬、镉元素。结果显示了在现有的银法生产甲醛的催化装置上生产甲酸甲酯的可能性。

具体实施方式

实施例 1：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 500K，反应空速 5000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 500K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 300 毫升/小时，标准状态的氮气 240 毫升/小时，标准状态的氧气 60 毫升/小时。实验结果

是：甲醇转化率 20.1%，甲酸甲酯收率 7.5%，甲醛收率 0.2%。

实施例 2：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 500K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 500K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 480 毫升/小时，标准状态的氧气 120 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 15.1%，甲酸甲酯收率 11.2%，甲醛收率 0.1%。

实施例 3：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 573K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 573K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 480 毫升/小时，标准状态的氧气 120 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 26.9%，甲酸甲酯收率 16.9%，甲醛收率 1.2%。

实施例 4：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 650K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 650K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 480 毫升/小时，标准状态的氧气 120 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 23.4%，甲酸甲酯收率 14.0%，甲醛收率 3.5%。

实施例 5：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 573K，反应空速 20000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 573K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 1200 毫升/小时，标准状态的氮气 960 毫升/小时，标准状态的氧气 240 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 23.6%，甲酸甲酯收率 15.8%，甲醛收率 1.5%。

实施例 6：甲醇与氧气的摩尔比为 5.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 4.0:1，反应床床层温度 573K，反应空速 40000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 573K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 2400 毫升/小时，标准状态的氮气 1920 毫升/小时，标准状态的氧气 480 毫升/小时。实验结

果是：甲醇转化率 30.2%，甲酸甲酯收率 14.9%，甲醛收率 8.3%。

实施例 7：甲醇与氧气的摩尔比为 3.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 3.0:1，反应床床层温度 500K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 500K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 450 毫升/小时，标准状态的氧气 150 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 28.7%，甲酸甲酯收率 5.4%，甲醛收率 0.3%。

实施例 8：甲醇与氧气的摩尔比为 9.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 8.0:1，反应床床层温度 500K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 500K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 533 毫升/小时，标准状态的氧气 67 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 11.3%，甲酸甲酯收率 7.1%，甲醛收率 0.01%。

实施例 9：甲醇与氧气的摩尔比为 9.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 8.0:1，反应床床层温度 573K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 573K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 533 毫升/小时，标准状态的氧气 67 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 15.4%，甲酸甲酯收率 12.9%，甲醛收率 0.7%。

实施例 10：甲醇与氧气的摩尔比为 9.0:1，氮气与氧气的摩尔比为 8.0:1，反应床床层温度 650K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 650K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 533 毫升/小时，标准状态的氧气 67 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 12.1%，甲酸甲酯收率 7.5%，甲醛收率 3.1%。

实施例 11：甲醇与氧气的摩尔比为 18.5:1，氮气与氧气的摩尔比为 17.5:1，反应床床层温度 500K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 500K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 567.6 毫升/小时，标准状态的氧气 32.4 毫升/小时。实验

结果是：甲醇转化率 6.2%，甲酸甲酯收率 4.5%，甲醛收率 0.01%。

实施例 12：甲醇与氧气的摩尔比为 18.5:1，氮气与氧气的摩尔比为 17.5:1，反应床床层温度 573K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 573K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 567.6 毫升/小时，标准状态的氧气 32.4 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 7.2%，甲酸甲酯收率 6.5%，甲醛收率 0.3%。

实施例 13：甲醇与氧气的摩尔比为 18.5:1，氮气与氧气的摩尔比为 17.5:1，反应床床层温度 650K，反应空速 10000h^{-1} 。

反应操作：单质银 1.0 克，粒度为 60-80 目，催化剂体积为 0.12 毫升，反应床床层温度为 650K，同时通入标准状态的甲醇蒸汽 600 毫升/小时，标准状态的氮气 567.6 毫升/小时，标准状态的氧气 32.4 毫升/小时。实验结果是：甲醇转化率 4.7%，甲酸甲酯收率 3.2%，甲醛收率 1.3%。