

# Cs/SiO<sub>2</sub> 催化合成 MMA 工艺及 宏观动力学研究

贾鑫<sup>1,2</sup>, 张伟<sup>1,2</sup>, 王兴永<sup>3</sup>, 张胜红<sup>1,2</sup>, 傅送保<sup>3</sup>, 姚志龙<sup>1,2\*</sup>

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617;

2.恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617;

3.中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209)

**摘要:**采用浸渍法制备了不同 Cs 质量分数的 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并利用 XRD、氮气物理吸附、CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 等技术对其进行表征。在固定床反应器中, 优化了 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化丙酸甲酯与甲醛缩合制备甲基丙烯酸甲酯(MMA)的反应条件, 并初步进行了动力学分析。结果表明, Cs 质量分数为 10% 的 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化性能最优, 在反应温度为 370°C、反应空速为 1.2 h<sup>-1</sup>、酯醇摩尔比为 1:1 的优化条件下, 丙酸甲酯的转化率为 46.3%, MMA 的选择性接近 100%。动力学分析显示丙酸甲酯与甲醛缩合制备 MMA 的表观活化能为 39.1 kJ/mol, 非常接近理论值。

**关键词:**甲基丙烯酸甲酯; 醛缩合; 丙酸甲酯; 宏观动力学

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0210-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.038

## Synthesis process for methyl methacrylate over Cs/SiO<sub>2</sub> and its macro-kinetics

JIA Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, WANG Xing-yong<sup>3</sup>, ZHANG Sheng-hong<sup>1,2</sup>,  
FU Song-bao<sup>3</sup>, YAO Zhi-long<sup>1,2\*</sup>

(1.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology,

Beijing 102617, China; 2.Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, Beijing 102617, China;

3.CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials Sciences (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

**Abstract:** Cs/SiO<sub>2</sub> catalysts with different Cs contents are prepared via the impregnation method, and characterized by means of XRD, nitrogen physical adsorption, CO<sub>2</sub>-TPD and NH<sub>3</sub>-TPD. The reaction conditions for the Cs/SiO<sub>2</sub>-catalyzed condensation between methyl propionate and formaldehyde to methyl methacrylate (MMA) are optimized in a fixed-bed reactor, and the reaction kinetics is also briefly explored. It is proved that the Cs/SiO<sub>2</sub> catalyst with a Cs content of 10 wt% is the optimal for the condensation, over which the conversion of methyl propionate reaches 46.3% and the selectivity of MMA reaches nearly 100% under the optimized conditions as follows: the reaction temperature is 370°C,  $n(\text{MP})/n(\text{HCHO}) = 1/1$ , and  $WHSV = 1.2 \text{ h}^{-1}$ . It is shown from additional kinetic analysis that the apparent activation energy for the reaction is  $39.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , close to the theoretical value.

**Key words:** methyl methacrylate; aldol condensation; methyl propionate; macro-kinetics

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是生产有机玻璃、涂料、显示器等产品的原材料<sup>[1-7]</sup>。目前 MMA 主流生产工艺为 C<sub>2</sub>(乙烯)法<sup>[8]</sup>、C<sub>3</sub>(丙酮)法<sup>[9]</sup>和 C<sub>4</sub>(异丁烯)法<sup>[10-11]</sup>。其中 C<sub>2</sub>法是目前最绿色、最安全、最经济的生产工艺路线<sup>[2,12-13]</sup>, 关键难点是丙酸甲酯与甲醛缩合反应催化剂的研发<sup>[4,14-15]</sup>。

Albanesi 等<sup>[16]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 为载体负载 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 等金属氧化物, 并以其为催化剂催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应, 研究发现, 采用半缩甲醛作为甲醛源, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 的催化活性最高; 而以三聚甲醛作为甲醛源时, 则 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的催化活性更高。Tai 等<sup>[17-18]</sup>对比了不同载体(MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>)负载碱金属 Cs 用于催化丙酸甲酯与甲醛反应

发现, Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂表现出较好的催化性能。杨小林等<sup>[19]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 为载体, 采用浸渍法负载 15% Cs 制备了 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 对丙酸甲酯转化率可达 42.1%, 目标产物 MMA 的选择性为 94.1%。而赖崇伟等<sup>[20]</sup>认为 Cs 质量分数在 12%~14% 为宜, Cs 质量分数过低时催化剂碱性活性中心少、活性差, 而 Cs 质量分数过高会导致催化剂碱性过强。Yoo<sup>[21]</sup>在 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂中引入 Bi、La、Pb、Ti 和 W 等金属氧化物, 李洁等<sup>[22]</sup>在 Cs/SiO<sub>2</sub> 中掺杂 ZrO<sub>2</sub> 以提高催化剂的活性和选择性。从目前研究来看, Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有良好的开发前景, 但对催化剂中 Cs 质量分数的多少以及是否添加助剂仍存在不同的看法。

笔者采用浸渍法制备了不同 Cs 质量分数的

收稿日期: 2023-04-25; 修回日期: 2023-11-03

作者简介: 贾鑫(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, 1206380325@qq.com; 姚志龙(1970-), 男, 博士, 研究员, 主要从事生物质化工利用技术和石油化工技术方面的研究, 通讯联系人, yaozl@bipt.edu.cn。

Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂,在考察反应温度、反应空速、原料酯醛摩尔比等工艺条件对丙酸甲酯与甲醛缩合反应影响规律的基础上进行宏观动力学分析,并建立了动力学模型,为以 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化丙酸甲酯与甲醛制备 MMA 工艺的应用提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

原料:氨稳定硅溶胶(30%),德州市晶火技术玻璃有限公司生产;碳酸铯(分析纯)、多聚甲醛(分析纯)、丙酸甲酯(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;无水甲醇(分析纯),西陇科学股份有限公司生产;氢氧化钠(分析纯),医药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

称取一定量氨稳定硅溶胶于烧杯中,120℃加热,蒸发,750℃焙烧4h作为二氧化硅载体。称取一定量碳酸铯溶于去离子水中,采用等体积浸渍,浸渍温度为40℃,浸渍时间为12h。然后在120℃下干燥12h,750℃焙烧4h,得到催化剂成品。

### 1.3 表征方法

利用日本岛津公司生产的XRD-7000型X射线衍射仪对催化剂的晶相结构进行表征,管电压和电流分别为40kV和100mA,衍射角为20~80°,扫描速度为4°/min。利用美国康塔公司生产的Autosorb-iQ比表面积及孔径分析仪对催化剂进行BET分析,N<sub>2</sub>物理吸附脱附法。利用DAS-3000型动态吸附仪分析测试催化剂表面酸碱性,载气为氦气,升温速率为10℃/min。

### 1.4 实验方法

固定床反应器中采用管式炉上中下三段温控加热,催化剂5g(粉碎至8~10目)装填在固定床反应管中段恒温区,反应管上下端填装3mm玻璃珠。以甲醇为溶剂,按一定比例将丙酸甲酯与多聚甲醛混合溶液作为原料,由计量泵计量进料,气化后与催化剂接触反应,反应产物进入气液分离罐,反应压力由背压阀调节控制。

### 1.5 分析方法

采用BJH模型计算催化剂比表面积、孔体积和孔径。液相产物首先采用岛津GCMS-QP2010型气质联用仪进行定性分析,EI离子源。定量分析使用安捷伦7890A型气相色谱仪,FID检测器温度为300℃,色谱柱均为Wax-10(30m×0.32mm×0.5μm),固定相为聚乙二醇(PEG-20M)。升温程

序:柱箱初始温度为30℃,以40℃/min的升温速率升至170℃后保持4min。

### 1.6 相关计算公式

催化剂催化丙酸甲酯与甲醛合成甲基丙烯酸甲酯反应性能相关计算式如下:

$$\text{丙酸甲酯转化率 } X(\%) = \frac{[\text{反应消耗丙酸甲酯}(\%)]}{\text{丙酸甲酯进料量}(\%)} \times 100\%$$

$$\text{产物选择性 } S(\%) = \frac{[\text{反应生产对应产物的量}(\%)]}{\text{丙酸甲酯反应生产所有产物的量}(\%)} \times 100\%$$

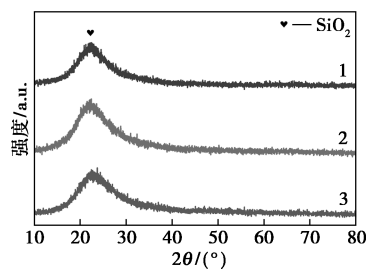
$$\text{液时空速 } WHSV(\text{h}^{-1}) = \frac{[\text{原料进料量}(\text{g/h})]}{\text{催化剂装填量}(\text{g})} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 X射线粉末衍射(XRD)分析

二氧化硅载体分别负载氧化铯质量分数为5%、10%和15%(A、B、C)催化剂样品的XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,所有谱线均仅在2θ为21.5°出现归属于SiO<sub>2</sub>的衍射峰<sup>[19]</sup>,未观察到Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的特征衍射峰。且随着碱金属负载量的增加,3条谱线归属于SiO<sub>2</sub>衍射峰的衍射强度及位置没有明显变化。这是由于Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>在催化剂表面分散均匀晶粒度较小的结果,Cs质量分数的增加对催化剂的晶型结构基本无影响。



1—5% Cs;2—10% Cs;3—15% Cs

图1 不同催化剂的XRD谱图

#### 2.1.2 催化剂的酸碱性分析

催化剂A、B、C样品的CO<sub>2</sub>-TPD和NH<sub>3</sub>-TPD谱图如图2所示。从图2(a)中可以看出,催化剂A、B、C在150℃之前出现2个CO<sub>2</sub>脱附峰,说明在催化剂表面主要存在2种不同强度的碱性位点<sup>[23]</sup>。随着催化剂上Cs质量分数的增加,CO<sub>2</sub>脱附峰峰面积减少,但相对高温CO<sub>2</sub>脱附峰的位置向右移动。表明随着催化剂上Cs质量分数的增加,催化剂表面碱性位点数量减少,但碱强度增强。这是由于随着催化剂Cs质量分数的提高,Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>在催化剂表面分散度降低,部分Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>出现聚集导致碱性位点减

少,但碱强度增加。从图 2(b)中可以看出,催化剂 A、B、C 的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图中未观察到明显 NH<sub>3</sub> 脱附峰,说明催化剂表面酸性位点数量极低或基本不存在酸性位点。

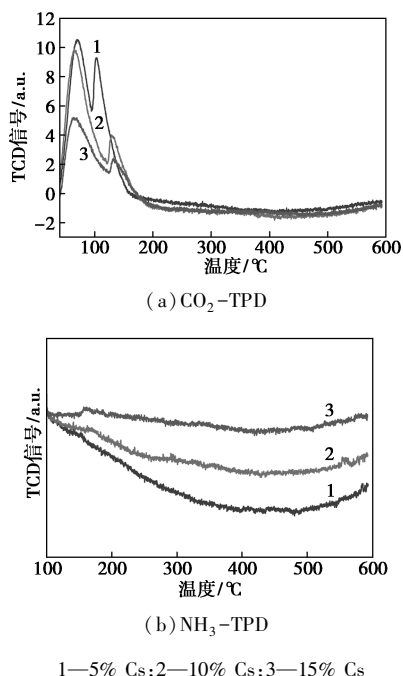


图 2 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

### 2.1.3 N<sub>2</sub> 物理吸脱附(BET)分析

催化剂 A、B、C 样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线如图 3 所示。采用 BJH 模型计算获得催化剂比表面积、孔体积和孔径,结果如表 1 所示。从图 3 和表 1 中可以看出,催化剂 A、B、C 均具有较大孔径的狭缝型孔道。随着催化剂上 Cs 负载质量分数的增加,催化剂比表面积和孔容逐渐降低,但平均孔径逐渐增

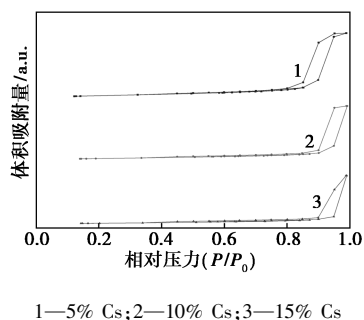


图 3 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线

表 1 不同催化剂的结构特性

催化剂	S <sub>BET</sub> <sup>①</sup> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> <sup>②</sup> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> <sup>③</sup> /nm
A	64.86	0.6764	41.72
B	33.07	0.5445	65.85
C	23.91	0.4992	83.51

注:①BET-N<sub>2</sub> 比表面积;②总孔体积;③平均孔径。

大<sup>[24]</sup>。这是由于催化剂上 Cs 的负载采用浸渍法以 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液引入,随着 Cs 质量分数的增加,浸渍液的 pH 逐渐增大,会导致载体二氧化硅部分孔道的塌陷<sup>[22]</sup>。结合催化剂 CO<sub>2</sub>-TPD 表征数据进一步说明,随着催化剂上 Cs 质量分数的增加,催化剂比表面积降低,导致 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在催化剂表面分散度的减小,出现部分 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的聚集,造成催化剂表面碱性位点的减少和碱强度的升高。

## 2.2 工艺条件的研究

### 2.2.1 催化剂评价

在反应温度为 370℃、进料空速为 1.2 h<sup>-1</sup>、进料组成 n(MP):n(HCHO):n(CH<sub>3</sub>OH)=1:1:2、载气(N<sub>2</sub>)流量为 50 mL/min 的条件下,对催化剂 A、B、C 性能进行评价,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着催化剂上 Cs 质量分数的增加,丙酸甲酯的转化率先增加后降低,对目标产物甲基丙烯酸甲酯选择性则呈下降趋势。说明对于催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应而言,催化剂表面碱性位点数量和碱强度存在一个合适的比例和分布<sup>[19]</sup>。以 Cs 质量分数为 10% 的 Cs/SiO<sub>2</sub> 为催化剂(催化剂 B),考察工艺条件对丙酸甲酯与甲醛缩合反应规律的影响。

表 2 催化剂活性评价结果

催化剂	X <sub>MP</sub> /%	S <sub>MMA</sub> /%	S <sub>M1</sub> /%
A	43.95	100	0
B	46.26	100	0
C	40.54	98.22	1.78

### 2.2.2 反应温度对 MMA 合成的影响

在反应空速为 1.2 h<sup>-1</sup>、酯醛物摩尔比为 1:1 的条件下,考察了反应温度对丙酸甲酯和甲醛气相缩合反应的影响,结果如图 4 所示。

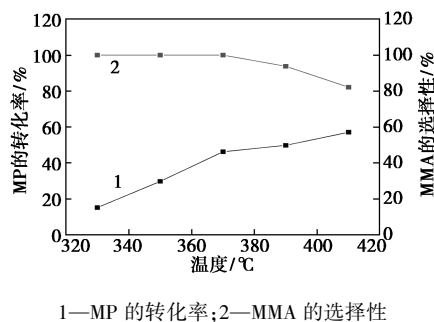


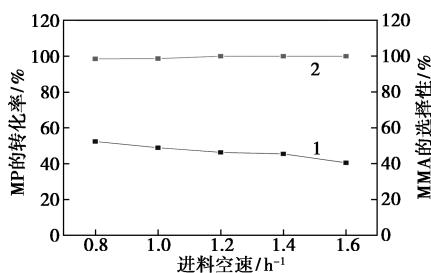
图 4 不同温度气相缩合反应结果

由图 4 可以看出,随着反应温度的升高,丙酸甲酯转化率增大。当反应温度不高于 370℃,对目标产物甲基丙烯酸甲酯的选择性基本接近 100%;随着反应温度进一步升高,对目标产物的选择性呈降

低趋势,且主要副产物是异丁酸甲酯。随着反应温度的升高,反应分子动能增加,反应分子与催化剂活性位碰撞几率增大,丙酸甲酯转化率提高。主要副产物异丁酸甲酯是目标产物甲基丙烯酸甲酯发生氢转移的结果。当反应温度低于 370℃,氢转移反应发生几率较低。随着反应温度的升高,丙酸甲酯转化率增加,反应体系中甲基丙烯酸甲酯浓度增大,同时在催化剂碱中心作用下溶剂甲醇脱氢比例提高,在二者共同作用下,副产物异丁酸甲酯生成比例增大。对于催化剂 B 而言,适宜的反应温度为 350~370℃。

### 2.2.3 反应空速对 MMA 合成的影响

在反应温度为 370℃、酯醛摩尔比 1:1 的条件下,考察了进料空速对丙酸甲酯和甲醛气相缩合反应的影响,结果如图 5 所示。



1—MP 的转化率;2—MMA 的选择性

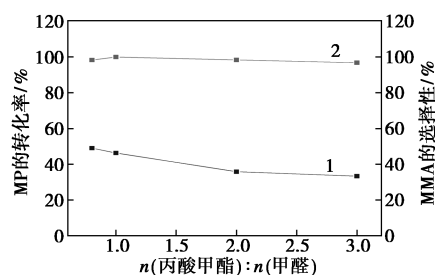
图 5 不同进料空速气相缩合反应结果

由图 5 可以看出,随着进料空速的增加,丙酸甲酯转化率降低,但对目标产物甲基丙烯酸甲酯的选择性略有升高,接近 100%。这是由于随着进料空速的增加,反应分子在催化剂孔道内停留时间缩短,降低了反应分子与催化剂活性中心碰撞几率,而主要副产物异丁酸甲酯是由目标产物甲基丙烯酸甲酯发生氢转移反应的结果,目标产物是生成副产物的中间产物。因而随着反应空速的增加,表现出丙酸甲酯转化率下降,而对产物甲基丙烯酸甲酯的选择性升高。对于催化剂 B 而言,综合考虑反应效果与经济性,适宜的反应原料进料空速为 1.2 h<sup>-1</sup>。

### 2.2.4 酯醛摩尔比对 MMA 合成的影响

在反应温度为 370℃、反应空速为 1.2 h<sup>-1</sup> 的条件下,考察了酯醛摩尔比对丙酸甲酯和甲醛气相缩合反应的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 中可以看出,随着酯醛摩尔比的增加,丙酸甲酯转化率降低,但对目标产物甲基丙烯酸甲酯选择性先升高后基本维持不变。随着酯醛摩尔比的增加,反应进料中丙酸甲酯的浓度逐步增大,而甲醛的浓度降低。但随着酯醛摩尔比的提高,丙酸甲酯



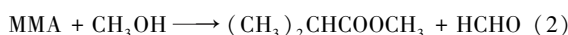
1—MP 的转化率;2—MMA 的选择性

图 6 不同酯醛物质量的比气相缩合反应结果

转化率下降,这是由于原料组成中甲醛浓度对反应速率的影响更大。目标产物甲基丙烯酸甲酯选择性随进料酯醛摩尔比增加而提高,丙酸甲酯转化率降低导致反应产物组成中甲基丙烯酸甲酯浓度下降。由此可见,综合考虑转化率与选择性,适宜的进料酯醛摩尔比为 1:1。

### 2.3 宏观动力学分析

通过分析 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化丙酸甲酯与甲醛合成甲基丙烯酸甲酯工艺条件,丙酸甲酯和甲醛气相缩合反应历程可描述为:



简化的反应式如图 7 所示。

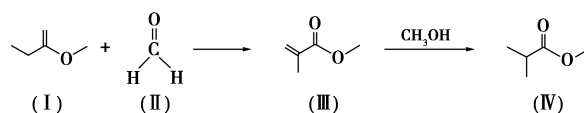


图 7 简化的反应式

在所研究工艺条件范围内,副产物异丁酸甲酯的选择性均低于 2%,因而在进行反应宏观动力学时,不考虑式(2)对动力学计算的影响。

对于积分式反应器(反应管长度/直径),当反应转化率较大时(一般超过 5%),可认为当进出料达到平衡后,各处浓度不变。因此对于一个流体单元  $dV_R$ ,有物料衡算式:

$$\text{流入量} = \text{流出量} + \text{反应量}$$

即:

$$v_0 C_{A0}(1 - x_A) - v_0 C_{A0}(1 - x_A - dx_A) = r_A dV_R \quad \text{或} \\ v_0 C_{A0} dx_A = r_A dV_R \quad (3)$$

移项积分得:

$$V_R = v_0 C_{A0} \int_0^{x_{Af}} dx_A / r_A \quad (4)$$

其中:

$$F_{A0} = v_0 C_{A0} \quad (5)$$

模型采用简单且便于指导工业实际生产应用的幂函数形式。影响气相缩合反应的因素主要包括:

反应温度、进料空速和酯醛摩尔比,由式(1)得动力学模型的速率方程为:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \quad (6)$$

由式(4)、式(5)和式(6)联立积分可得:

$$\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b) = (k/F_{A0}) \int_0^{V_R} dV_R = k(V_R/F_{A0}) \quad (7)$$

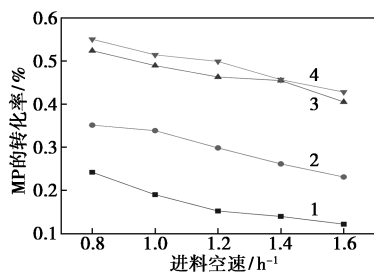
其中:  $\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b)$  化为以  $C_{A0}$ 、 $C_{B0}$  表示为:

$$1/(C_{A0}^a C_{B0}^b) \int_0^{x_A} dx_A / [(1-x_A)^a (1-x_B)^b] \quad (8)$$

式中:  $F_{A0}$  为单位时间内丙酸甲酯流入反应器的摩尔数, mol/h;  $V_R$  为反应器的体积, L;  $C_A$  为某一时刻丙酸甲酯的浓度, mol/L;  $C_B$  为某一时刻甲醛的浓度;  $C_{MMA}$  为某一时刻目标产物甲基丙烯酸甲酯的浓度, mol/L;  $r_A$  为丙酸甲酯反应速率, mol/(L·h);  $k$  为反应速率常数, L/(mol·h);  $x_A$  为丙酸甲酯在某一时刻的转化率;  $a$  为丙酸甲酯的反应级数;  $b$  为甲醛的反应级数。

反应器体积为  $V_R$ , 根据管长和管径计算得  $0.0125\pi \text{ dm}^3 (0.03926 \text{ dm}^3)$ 。对式(7), 先求出丙酸甲酯的分级数  $a$  和甲醛的分级数  $b$ , 再计算积分项  $\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b)$  并对  $V_R/F_{A0}$  作图, 得到一条合理的直线, 同时得到反应速率常数  $k$ 。

在酯醛摩尔比为 1:1, 不同反应温度及进料空速条件下丙酸甲酯与甲醛气相缩合反应结果图 8 所示。



1—330°C; 2—350°C; 3—370°C; 4—390°C

图 8 不同反应温度及进料空速条件下气相缩合反应结果

反应过程中反应产物经过分析能得到丙酸甲酯转化率  $x_A$ , 式(6)可改写为:

$$r = dx/dt = kc_A^a c_B^b \quad (9)$$

因固定床反应器取样为一定时间内累积量, 所以

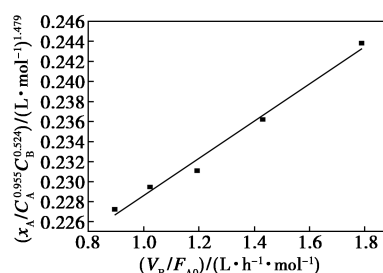
$$x_A = kc_A^a c_B^b \quad (10)$$

两边同时取对数得:

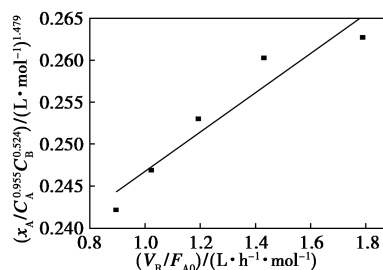
$$\ln x_A = a \ln c_A + \ln c_B + \ln k \quad (11)$$

将图 6 数据进行多元线性回归求得  $a=0.955$ ,  $b=0.524$ , 即丙酸甲酯反应级数为 0.955, 甲醛反应级数为 0.524。

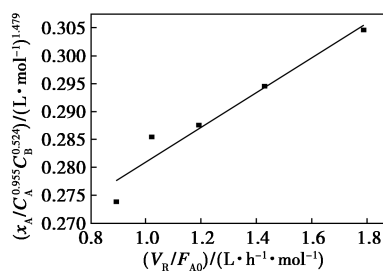
将图 9 数据进行处理得到计算动力学方程所需要的相关参数, 带入式(7), 对积分项  $\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b)$  并对  $V_R/F_{A0}$  作图, 即:  $1/(C_{A0}^a C_{B0}^b) \int_0^{x_A} dx_A / [(1-x_A)^a (1-x_B)^b]$  对  $V_R/F_{A0}$  作图, 可求得不同温度下反应速率常数  $k$ ,  $\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b)$  与  $V_R/F_{A0}$  的关系如图 9 所示。



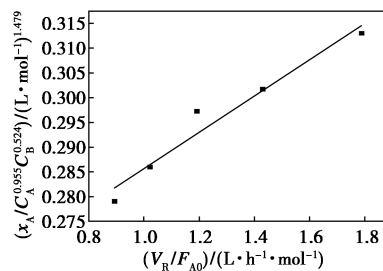
(a) 330°C



(b) 350°C



(c) 370°C



(d) 390°C

图 9 不同温度下  $\int_0^{x_A} dx_A / (C_A^a C_B^b)$  与  $V_R/F_{A0}$  的关系

经 Origin 软件线性拟合,求得丙酸甲酯和甲醛固定床气相缩合反应的动力学方程及相关参数,如表 3 所示。

表 3 不同温度下气相缩合反应的动力学常数

温度/°C	反应速率常数 $k/[\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}]$	$R^2$
330	0.0185	0.9875
350	0.0234	0.9149
370	0.0312	0.9416
390	0.0368	0.9565

根据 Arrhenius 方程,由上述各温度下的  $k$  值可求得反应活化能  $E$  和指前因子  $A$ 。

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (12)$$

将  $\ln k$  对  $1/T$  作图,其线性关系如图 10 所示。根据线性回归方程斜率得到固定床丙酸甲酯与甲醛气相缩合反应的线性方程为  $\ln k = -4707.3/T + 3.8153$ ,  $R^2 = 0.993$ 。根据线性回归方程的截距等于  $\ln A$ ,可求得指前因子  $A$  为  $45.39 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。由此求得反应活化能  $E$  为  $39.136 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,与文献[25]报道值相近。

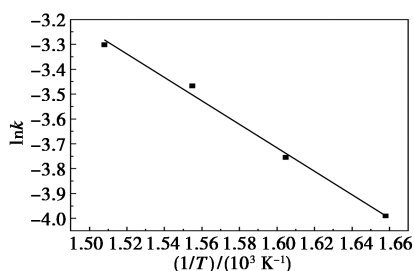


图 10 温度与反应速率常数的关系

根据以上获得的各个参数,固定床反应器中丙酸甲酯与甲醛进行气相缩合反应的动力学方程为:

$$r_A = - (dC_{MP}/dt) = Ae^{-E/RT} C_A^a C_B^b = 45.39e^{-39136/RT} C_A^{0.955} C_B^{0.524} \quad (13)$$

为验证动力学方程的准确性及可信度,当反应温度为  $370^\circ\text{C}$ 、进料空速为  $1.2 \text{ h}^{-1}$ 、酯醛摩尔比为 1:1 的条件下进行气相缩合反应,实验结果与计算结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,实验值与计算值相差很小,其相对误差小于 5%,与文献[26]报道一致,说明从实验数据获得的反应动力学方程能很好地描述丙酸甲酯和甲醛的气相缩合反应动力学过程。

表 4 丙酸甲酯转化率实验值与计算值的比较

进料空速/ $\text{h}^{-1}$	$x_{\text{exp}}/\%$	$x_{\text{cal}}/\%$	相对误差/ $\%$
1.2	0.4626	0.445	3.9

### 3 结论

(1)对于催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应而言,催化剂表面碱性位点数量和碱强度存在一个合适的比例和分布。Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂 Cs 最佳负载质量分数为 10%。

(2)Cs/SiO<sub>2</sub> 催化丙酸甲酯气相缩合制备 MMA 的工艺条件以反应温度为  $370^\circ\text{C}$ 、进料空速为  $1.2 \text{ h}^{-1}$ 、酯醛摩尔比 1:1 为宜,此时,丙酸甲酯转化率达 46.26%,甲基丙烯酸甲酯选择性近 100%。

(3)丙酸甲酯和甲醛气相缩合反应中丙酸甲酯反应级数为 0.955,甲醛反应级数为 0.524,平均活化能  $E$  为  $39.136 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,指前因子  $A$  为  $45.39 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。反应速率方程为:  $r_A = - (dC_{MP}/dt) = Ae^{-E/RT} C_A^a C_B^b = 45.39e^{-39136/RT} C_A^{0.955} C_B^{0.524}$ 。动力学方程计算值与实验值的相对误差小于 5%。

### 参考文献

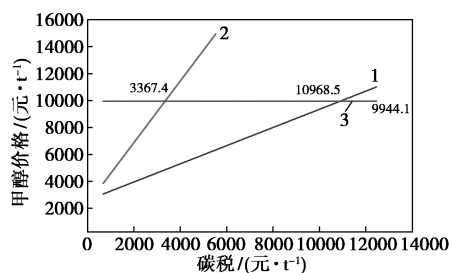
- [1] 周春艳,高大坤,程新民.甲基丙烯酸甲酯生产及市场分析预测[J].化学工业,2022,40(4):92-97.
- [2] 刘金成,陈谦,刘玉佩,等.甲基丙烯酸甲酯的合成技术研究进展[J].中国塑料,2022,36(1):178-183.
- [3] 李晓佳,孙雁男.甲基丙烯酸甲酯的现状与生产工艺探讨[J].石化技术,2022,29(8):255-257.
- [4] 崔小明.我国甲基丙烯酸甲酯的市场分析[J].石油化工技术与经济,2022,38(3):15-20.
- [5] 王光永,李荣,鄢义,等.羟醛缩合法制甲基丙烯酸甲酯催化剂研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2020,45(5):1-5,30.
- [6] 靳明辉.关于甲基丙烯酸甲酯合成反应的探讨[J].当代化工研究,2021,(1):143-144.
- [7] 马红琴.煤基甲基丙烯酸甲酯合成热力学分析及中间产物催化行为调控[D].上海:华东理工大学,2021.
- [8] 李斌,解铭,齐翔,等.乙炔路线制备甲基丙烯酸甲酯研究进展[J].化工进展,2019,38(4):1739-1745.
- [9] 于鹏,黄凤兰,柳延峰,等.丙酮氰醇法制甲基丙烯酸甲酯酯化反应研究[J].化工科技,2016,24(1):59-61.
- [10] 孙玉玉,黄益平,黄晶晶,等.异丁烯/叔丁醇法生产甲基丙烯酸甲酯研究进展[J].石油化工,2022,51(11):1342-1347.
- [11] 张玥,张萌.异丁烯两步法生产甲基丙烯酸甲酯的研究进展[J].当代化工,2018,47(7):1494-1496,1500.
- [12] 许立强,邵晶晶,党伟荣,等.醋酸甲酯法合成甲基丙烯酸甲酯研究进展[J].现代化工,2020,40(6):51-56.
- [13] 王海之,刘晓曦,余强,等.缩合反应制甲基丙烯酸甲酯工艺及催化剂研究进展[J].工业催化,2021,29(6):1-9.
- [14] 石永杰,孙向前,石好亮,等.甲基丙烯酸甲酯工业化合成技术研究进展[J].精细与专用化学品,2020,28(5):38-43.
- [15] 王宁.甲基丙烯酸甲酯(MMA)工艺技术进展及技术经济分析[J].上海化工,2020,45(3):25-29.

(下转第 220 页)

## 2 结果与讨论

目前,甲醇生产有多种方法,但由于技术、经济和环境问题,在世界范围内天然气仍然是主要的甲醇生产方法,而在国内由于资源限制煤气化则成了主要方式。本文中在产能为 200 t/d 的条件下对天然气重整、煤气化和 CO<sub>2</sub> 直接加氢 3 种制甲醇方式进行经济分析、碳排放分析和敏感性分析。

在 200 t/d 的产能下,路线一(天然气重整)和路线二(煤气化)的单位甲醇成本分别为 2 595.2、2 266.5 元/t,而路线三(CO<sub>2</sub> 直接加氢)的成本却高达 9 944.1 元/t,显然在成本上 CO<sub>2</sub> 直接加氢制甲醇与另外 2 种方式相比毫无竞争力,但从环境角度来说,路线三能够做到每吨甲醇减少 CO<sub>2</sub> 排放 0.57 t,相比另外 2 种方式的高额碳排放,显然具有巨大的优势。因此,本文中在碳税存在的条件下对 3 种方式进行了考量,如图 5 所示,当碳税分别为 10 968.5、3 367.4 元/t 时,CO<sub>2</sub> 直接加氢制甲醇的方式才与天然气重整和煤气化在成本上持平。



1—路线一;2—路线二;3—路线三

图 5 碳税对 3 种路线的单位甲醇成本的影响

## 3 结论

基于以上结果,天然气重整(路线一)是甲醇生

产中最具竞争力的生产方法。但是,随着风能、电解水的发展,CO<sub>2</sub> 直接加氢制甲醇的方式在减少碳排放方面作用显著,随着技术的成熟和成本的下降,在未来有望在商业上应用。

## 参考文献

- [1] Nestler F, Schütze A R, Ouda M, *et al.* Inetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124881.
- [2] Jia P, Lan X, Li X, *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over a NiFe bimetallic catalyst in a methanol/water solution with a solvent effect [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15221–15229.
- [3] Yarulina I, Chowdhury A D, Meirer F, *et al.* Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(6): 398–411.
- [4] Lee B, Lee H, Lim D, *et al.* Renewable methanol synthesis from renewable H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: How can power-to-liquid technology be economically feasible? [J]. *Applied Energy*, 2020, 279: 115827.
- [5] Chen Q, Gu Y, Tang Z, *et al.* Comparative environmental and economic performance of solar energy integrated methanol production systems in China [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 187: 63–75.
- [6] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, *et al.* A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1999, 77(1): 62–68.
- [7] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2440–2454.
- [8] Group C E W. Plant Design and economics for chemical engineers [J]. *Chemical Engineering World*, 2004, (5): 39.
- [9] Lee B, Lee H, Lim D, *et al.* Renewable methanol synthesis from renewable H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: How can power-to-liquid technology be economically feasible? [J]. *Applied Energy*, 2020, 279: 115827. ■
- [10] acrylic acid synthesis via condensation of propionic acid with formaldehyde [J]. *Applied Catalysis*, 1993, 102: 215–232.
- [11] 李洁, 谭平华, 赖崇伟, 等. Cs-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂用于甲基丙烯酸甲酯合成的研究 [J]. *应用化工*, 2015, 44(6): 1083–1087.
- [12] Zhao H, Zuo C C, Yang D, *et al.* Effects of support for vanadium phosphorus oxide catalysts on vapor-phase aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde [J]. *J Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(50): 12693–12702.
- [13] 郭志军. 丙酸甲酯和甲醛合成甲基丙烯酸甲酯 Cs-P 基催化剂研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- [14] 李国松, 王连月, 张毅, 等. 纳米 Au-CoO<sub>x</sub> 催化剂的制备及其催化甲基酯化法制备甲基丙烯酸甲酯动力学研究 [J]. *石油化工*, 2018, 47(9): 969–975.
- [15] 胡秀英, 马迪, 杨廷海, 等. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化餐饮废油脂交换制备生物柴油的动力学 [J]. *食品科技*, 2014, 39(9): 203–207. ■
- [16] Albanesi G. Methyl methacrylate by gas phase catalytic condensation of formaldehyde with methyl propionate [J]. *Applied Catalysis*, 1983, 6: 293–306.
- [17] Tai J, Davis R J. Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, 123(1–4): 42–49.
- [18] Li B, Yan R, Wang L, *et al.* Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(8): 829–838.
- [19] 杨小林, 冯裕发, 周鹏鹏. Cs/SiO<sub>2</sub> 催化丙酸甲酯合成甲基丙烯酸甲酯工艺 [J]. *精细石油化工*, 2020, 37(2): 5–10.
- [20] 赖崇伟, 李洁, 熊国焱, 等. 丙酸甲酯和甲醛合成甲基丙烯酸甲酯的 Cs/SiO<sub>2</sub> 催化剂的研究 [J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2014, 39(6): 1–4, 20.
- [21] Yoo J S. Silica supported metal-doped cesium ion catalyst for meth-

(上接第 215 页)