



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102000612 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200910034216. 9

C07C 209/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工集团公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 南化集团研究院

CN 1768941 A, 2006. 05. 10,

US 20010056035 A, 2001. 12. 27,

CN 1861254 A, 2006. 11. 15,

CN 1896000 A, 2007. 01. 17,

(72) 发明人 殷玉圣 孙中华 黄德英 袁浩然
祝东红 吕锋 吴结华

审查员 杨秀娟

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

B01J 32/00 (2006. 01)

B01J 21/08 (2006. 01)

B01J 37/10 (2006. 01)

B01J 37/00 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

B01J 31/26 (2006. 01)

B01J 31/18 (2006. 01)

C07C 211/46 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂载体和催
化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明属催化剂制造技术领域, 提供了流化
床用硝基苯加氢制苯胺催化剂载体和催化剂的制
备方法。采用粗孔微球硅胶, 经处理得到比表面
较低、孔径更大的硅胶载体, 然后采用浸渍法, 将
含活性组份的溶液浸渍到载体上, 经洗涤、烘干即
得催化剂成品, 该催化剂具有活性高、孔道不易堵
塞、使用寿命长等特点。

1. 一种流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂载体的制备方法,其特征为:将粗孔微球硅胶置于密闭高压反应釜中在温度为 $110^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的水中处理 $1 \sim 5$ 小时,然后在其中加入强酸,调节酸浓度质量百分比在 $1\% \sim 10\%$,在 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 $0.5 \sim 2.0$ 小时,经洗涤、分离、干燥即得所需的载体;载体的物化性能为:平均比表面小于 $300\text{m}^2/\text{g}$,平均孔容 $0.8 \sim 1.0\text{ml/g}$,平均孔径 $6 \sim 10\text{nm}$ 。

2. 如权利要求 1 所述载体的制备方法,其特征在于粗孔微球硅胶的处理温度为 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述载体的制备方法,其特征在于强酸为盐酸或硝酸,根据需制备催化剂所用的含活性组分的浸渍液所含阴离子来确定,浸渍液中所含阴离子为 Cl^- ,则选用盐酸来处理;浸渍液中所含阴离子为 NO_3^- ,则选用硝酸来处理。

4. 如权利要求 1 所述载体的制备方法,其特征在于所用酸的质量百分比是 $2\% \sim 6\%$ 。

5. 一种流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂的制备方法,其特征为:在含催化剂活性组分的硝酸铜溶液中慢慢加入氨水配成澄清的铜氨络合物溶液作为浸渍液,铜和氨的摩尔比为 $1 : 1 \sim 6$,然后将权利要求 1 所述方法制备的载体加入到铜氨络合物溶液的反应器中浸渍,在 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 的温度下慢慢地搅拌 $2 \sim 5$ 小时,浸渍完成后将固液进行分离,固体颗粒经洗涤、干燥即得催化剂成品。

6. 如权利要求 5 所述催化剂的制备方法,其特征在于铜氨络合物溶液铜和氨的摩尔比为 $1 : 2 \sim 4$ 。

流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂载体和催化剂的制备方法

[0001] 技术领域：本发明属催化剂技术领域，具体涉及一种流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂载体及催化剂的制备方法。

[0002] 背景技术：化工生产过程中的化学反应绝大多数是通过催化反应实现的，对于强放热的催化反应常用流化床反应器，如硝基苯加氢制苯胺。

[0003] 众所周知，用于硝基苯气相加氢的催化剂体系有铜系、镍系及贵金属系等。催化剂载体有硅胶、沸石、活性氧化铝及硅藻土等。铜催化剂具有较高的活性和选择性；镍催化剂往往制成多元素复合催化剂，以保持反应的高选择性和活性，避免苯环加氢。具体生产中，通常采用固定床或流化床反应器。

[0004] 对于催化剂所用的载体来说，通常使用二氧化硅为载体，主要是采用硅酸钠通过一定的工艺而制得。

[0005] CN 100376480C 提供了一种大孔硅胶的制造方法，其由硅酸钠溶液与稀硫酸经逐级反应并经该造粒装置喷射而缩聚生成凝胶粒，该凝胶粒再经：酸泡、水洗、老化、二次酸泡、干燥的处理，得到大孔球形硅胶产品。其中干燥工艺是将二次酸泡处理的该凝胶粒捞出，经烘干设备在 $500 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 下烘干处理。由于采用酸泡工艺处理，减少了金属离子存留在硅胶孔隙中，再有高温烘干处理，使得存留在硅胶空隙中的酸会分解挥发或燃烧，使大孔硅胶中无残留，提高了用作催化剂载体的催化活性。据称该大孔硅胶特别适用于作为催化剂载体、消光剂、开口剂、啤酒过滤介质、纸张添加剂等。该方法制造的大孔硅胶不仅具有如下的孔结构：平均孔径在 $10 \sim 45\text{nm}$ 、平均孔容 $1.00 \sim 2.20\text{ml/g}$ 、平均比表面积 $200 \sim 550\text{m}^2/\text{g}$ ，而且具有一定的机械强度，遇水不裂的特性。

[0006] CN 1186254C 提供了一种大孔硅胶的制造方法，其是由硅酸钠溶液与稀硫酸在反应器中生成正硅酸，按传统的制胶工艺，经静置凝固——破碎造粒——水洗——碱泡处理——蒸汽处理——浸盐处理，再经传统的烘干工艺处理，制得大孔硅胶的物化性能为：平均孔径在 $10 \sim 60\text{nm}$ ，平均比表面积 $250 \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔容 $1.00 \sim 2.00\text{ml/g}$ 。

[0007] 对于催化剂来说，通常是将含活性组份的盐浸渍于载体上的方法制得。

[0008] US5,304,525、US6,818,720 分别提供了一种用于硝基苯气相加氢的贵金属催化剂，活性组份主要为 Pt、Ru 等。

[0009] US3,504,035 提供了一种 Cu-Si 或 Cu-Al 催化剂，Cr、Ba、Zn 等进行改性，催化剂粒径 $200 \sim 400$ 微米。采用流化床气相加氢法，反应温度 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，反应压力 $0.4 \sim 1.0\text{MPa}$ ，硝基苯与氢气的摩尔比为 $1 : 3$ ，苯胺初始收率大于 99% 。

[0010] CN1657162A 通过采用以二氧化硅为载体，以化学式为 $\text{Cu}_a\text{Cr}_b\text{Mo}_c\text{A}_d\text{O}_x$ ，其中 A 选自 Ni、Zn、Ba、V、Bi、Pb 或 Pd 中的至少一种的技术方案，较好地解决了该问题，可用于硝基苯加氢制苯胺的工业生产中。

[0011] CN 1301154C 提供了一种可再生的加氢催化剂及其制备方法，它是在 SiO_2 载体上负载 Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Mo 中的一种或多种活性组分组成，催化剂由沉淀法、共沉淀法和浸渍法中的任何一种制得，催化剂对芳香烃硝基化合物的加氢特别有效，催化剂寿命是现

有催化剂一倍以上,催化剂可在常压(或加压)下进行加氢反应,催化剂制备方法简单。

[0012] CN 1251801C 提供了一种用大孔硅胶作载体的催化剂的制备方法,将通常由溶胶法生产的孔径较小的颗粒状硅胶置于碱性溶液中,加热,干燥或焙烧,制成大孔硅胶载体;碱性溶液为碱金属和铵的氢氧化物的溶液、碱金属和铵的碳酸盐、碳酸氢盐、甲酸盐和醋酸盐溶液中一种或多种的混合溶液。用锆盐和用作助催化剂的金属盐的溶液浸渍硅胶载体,干燥、焙烧,制得大孔硅胶为载体的锆基催化剂。锆盐为三氯化锆或硝酸锆的可溶性盐。助催化剂金属盐为过渡金属、稀土金属、碱金属、碱土金属的可溶性盐。该催化剂在 CO 加氢合成二碳含氧化合物的反应中具有更高的活性和选择性。

[0013] 采用以上方法得到的载体虽然达到了一定的效果,但只适合某些催化剂来使用,并且市售二氧化硅载体往往不能达到要求,这就需要在进行使用前的处理,以适合不同催化剂的需要。而就硝基苯加氢制苯胺的催化剂而言,其所用的载体则要求有较小的比表面、较大的孔径、较高的机械强度。

[0014] 硝基苯加氢制苯胺的催化剂其活性组分为 Cu,在较低的 Cu 含量下其硝基苯转化率就可达到 100%,关键在于如何控制反应速度,防止孔道堵塞,延长催化剂寿命。采用以上方法制备的催化剂,皆通过引入其它的改性组分而达到控制反应速度的目的。

[0015] 发明内容:本发明的目的在于提供一种适合苯胺生产用催化剂载体的制备方法和流化床用催化剂的制备方法。

[0016] 本发明直接对载体进行处理入手,制得的催化剂具有活性高、孔道不易堵塞、使用寿命长等特点,同时避免在催化剂中引入多元组分。

[0017] 本发明所述载体的制备方法是将粗孔微球硅胶在 110℃~150℃(最好是 130℃~150℃)的水中处理 1~5 小时,然后在其中加入强酸,调节酸浓度质量百分比在 1%~10%(最好是 2%~6%),在 70℃~90℃下浸泡 0.5~2.0 小时,经洗涤、分离、干燥即得所需的载体。

[0018] 本发明提供的二氧化硅载体的物化性能为:平均比表面小于 300m²/g,平均孔径 6~10nm,平均孔容 0.8~1.0ml/g。

[0019] 一般的,所述强酸为盐酸或硝酸,根据需制备催化剂所用的含活性组分的浸渍液所含阴离子来确定,浸渍液中所含阴离子为 Cl⁻,则选用盐酸来处理;浸渍液中所含阴离子为 NO₃⁻,则选用硝酸来处理。

[0020] 本发明的催化剂制备过程是:在含催化剂活性组分的硝酸铜溶液中慢慢加入氨水配成澄清的铜氨络合物溶液作为浸渍液,铜和氨的摩尔比为 1:1~6,然后将经处理的载体加入到铜氨络合物溶液的反应器中浸渍,在 70℃~90℃的温度下慢慢地搅拌 2~5 小时,浸渍完成后将固液进行分离,固体颗粒经洗涤、干燥即得催化剂成品。

[0021] 一般的,浸渍液为铜氨络合物溶液;铜氨络合物溶液是采用硝酸铜溶液和氨水配制而成,铜和氨的摩尔比为 1:2~4。

[0022] 具体实施方式:本发明的载体和催化剂制备是按照以上步骤进行实施的,下面通过实施例进行详细说明。列举这些实例的目的只是为了解释本发明,而不是对本发明的限制。本发明所用粗孔微球硅胶的物化性能为:比表面为 363.6m²/g,孔容为 0.8675ml/g,平均孔径为 4.77nm。

[0023] 实施例 1

[0024] 将 1000ml 水和 200g 市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 95℃保持 2 小时,然后加入 70ml 浓硝酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得载体。

[0025] 实施例 2

[0026] 将 1000ml 水和 200g 市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 120℃保持 2 小时,然后加入 70ml 浓硝酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得所需载体。

[0027] 实施例 3

[0028] 将 1000ml 水和 200g 市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 130℃保持 2 小时,然后加入 70ml 浓硝酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得载体。

[0029] 实施例 4

[0030] 将 1000ml 水和 200g 市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 142℃保持 2 小时,然后加入 70ml 浓硝酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得载体。

[0031] 实施例 5

[0032] 将 1000ml 水和 200g 市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 150℃保持 2 小时,然后加入 70ml 浓硝酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得载体。

[0033] 比较例 1

[0034] 将市售硅胶和上述实施例 1 ~ 实施例 5 所得硅胶进行物化性能分析,结果列于表 1 中。

[0035] 表 1 不同温度处理的硅胶的物化性能

[0036]

序号	比表面 m ² /g	孔容 ml/g	平均孔径 nm
市售硅胶	363.6	0.8675	4.77
实施例 1	346.9	0.8727	5.03
实施例 2	320.4	0.8961	5.59
实施例 3	282.9	0.8731	6.17
实施例 4	221.6	0.8716	7.87

实施例 5	210.3	0.8702	8.08
-------	-------	--------	------

[0037] 实施例 6

[0038] 将 1000ml 水和 200g 粒径为 180 ~ 220 微米的市售粗孔微球硅胶先后加入 2L 的高压反应釜中,密封后升温至 150℃保持 2 小时,然后加入 100ml 浓盐酸在 70 ~ 80℃ g 保持 2 小时,待温度降至 50℃以下将物料进行过滤、洗涤,直至中性,再将硅胶烘干即得载体。

[0039] 比较例 2

[0040] 将粒径为 180 ~ 220 微米的市售粗孔微球硅胶和上述实施例 6 所得硅胶进行物化性能分析,结果列于表 2 中。

[0041] 表 2 180 ~ 220 微米硅胶扩孔前后的物化性能

[0042]

序号	比表面 m^2/g	孔容 ml/g	平均孔径 nm
180 ~ 220 微米硅胶	368.7	0.9174	4.976
实施例 6	239.6	0.8563	7.147

[0043] 实施例 7 催化剂制备

[0044] 催化剂制备是在密闭反应釜中进行,按以下几步来实施。①配制铜氨液:取 100ml10M 的氨水加入到 500ml 0.5M 的硝酸铜溶液中,配制成澄清的铜氨络合物溶液。②浸渍:取 200g 经扩孔处理的硅胶加入到①的铜氨络合物溶液中,在搅动下保持 4 小时,浸渍完成。③分离、洗涤、干燥:将浸渍物料进行固液分离,固体物料经洗涤至中性,再进行干燥,得催化剂成品。该催化剂铜含量为 17.5%,比表面 $432.5\text{m}^2/\text{g}$,孔容 0.72ml/g ,平均孔径 3.5nm。

[0045] 实施例 8 催化剂制备

[0046] 催化剂制备是在密闭反应釜中进行,按以下几步来实施。①配制铜氨液:取 200ml10M 的氨水加入到 500ml0.5M 的硝酸铜溶液中,配制成澄清的铜氨络合物溶液。②浸渍:取 200g 未经扩孔处理的硅胶加入到①的铜氨络合物溶液中,在 90℃下搅动保持 5 小时,浸渍完成。③分离、洗涤、干燥:将浸渍物料进行固液分离,固体物料经洗涤至中性,再进行干燥,得催化剂成品。该催化剂铜含量为 16.5%,比表面 $456.7\text{m}^2/\text{g}$,孔容 0.66ml/g ,平均孔径 2.8nm。

[0047] 实施例 9 催化剂制备

[0048] 催化剂制备是在密闭反应釜中进行,按以下几步来实施。①配制铜氨液:取 100ml10M 的氨水加入到 500ml 0.5M 的硝酸铜溶液中,配制成澄清的铜氨络合物溶液。②浸渍:取 200g 未经扩孔处理的硅胶加入到①的铜氨络合物溶液中,在搅动下保持 4 小时,浸渍完成。③分离、洗涤、干燥:将浸渍物料进行固液分离,固体物料经洗涤至中性,再进行干燥,得催化剂成品。该催化剂铜含量为 19.6%,比表面 $469.5\text{m}^2/\text{g}$,孔容 0.64ml/g ,平均孔径 2.8nm。