

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/80
C07C 29/141



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510013552.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1695802A

[22] 申请日 2005.5.25

[21] 申请号 200510013552.7

[71] 申请人 天津化工研究设计院

地址 300131 天津市红桥区丁字沽三号路 85 号

[72] 发明人 于海斌 姜雪丹 成 宏 马月谦
赵 虹 石 芳

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种铜锌系气相醛加氢制醇催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一种铜锌系气相醛加氢制醇的催化剂及其制备方法，涉及催化剂技术领域。由于在制备过程中采用两步中和工艺并添加特殊的金属元素助剂改性，制备的催化剂比表面积高、孔容大、孔径分布合理。本发明制备的催化剂具有活性高，热稳定性好等特点，有效的提高了目标产物收率。

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

1.一种铜锌系气相醛加氢制醇的催化剂,特征为以催化剂重量百分比为基准,包括氧化铜为 25~55%,氧化锌为 40~70%;氧化铜与氧化锌的重量比为 1:1~1:5;添加的助剂为选自 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合,含量以离子计为 0.8~10.0%;BET 比表面积为 30~80m²/g,孔容为 0.15~0.30cm³/g,平均孔径为 15~30nm。

2. 一种铜锌系气相醛加氢制醇的催化剂的制备方法,特征在于经过以下步骤:

用酸溶解铜、锌得到一定浓度的铜、锌盐溶液;铜盐溶液的浓度以氧化铜重量百分比计为 8~15%;锌盐溶液的浓度以氧化锌重量百分比计为 9~20%;取总锌盐溶液量的五分之一至四分之一,以离子添加量为催化剂总量的 0.8~10.0%计,与 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合的硝酸盐溶液混合,在搅拌下与碱沉淀剂并流中和,共沉淀,老化,固液分离,得到滤饼;

用剩余的锌盐溶液与铜盐溶液混合,用可溶性碱溶液做沉淀剂,并流加料,在 pH 7.5~9.0、温度 70~90℃下共沉淀,老化,固液分离,得到滤饼,将两步得到的滤饼混合,40~60℃下打浆水洗,固液分离,烘干、在 350~400℃, 时间 6~9 小时焙烧,得催化剂母体,用石墨做脱模剂,在打片机上成型,得催化剂成品。

3. 按照权利要求 1 所述的气相醛加氢催化剂,其特征在于以催化剂重量百分比为基准,包括氧化铜 25~35%,氧化锌为 60~65%,氧化铜与氧化锌的重量比为 1:1.2~1:3,BET 比表面积为 40~60 m²/g,孔容为 0.18~0.26cm³/g,平均孔径为 17~25nm,助剂为 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合,含量为 1.0%~7.5%。

4. 按照权利要求 2 所述的气相醛加氢催化剂的制备方法，其特征在于经过以下步骤：

用酸溶解铜、锌得到一定浓度的铜、锌盐溶液；铜盐溶液的浓度以氧化铜重量百分比计为 10~13%；锌盐溶液的浓度以氧化锌重量百分比计为 11~18%；取总锌盐溶液量的五分之一至四分之一，以离子添加量为催化剂总量的 1~7.5%计，与 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合的硝酸盐溶液混合，在搅拌下与碱沉淀剂并流中和，共沉淀，老化，固液分离，得到滤饼；

用剩余的锌盐溶液与铜盐溶液混合，用可溶性碱溶液做沉淀剂，并流加料，在 pH 8~8.5、温度 75~85℃下共沉淀，老化，固液分离，得到滤饼。将两步得到的滤饼混合，45~55℃下打浆水洗，固液分离，烘干、在 360~390℃，时间 7~8 小时焙烧，得催化剂母体，用石墨做脱模剂，在打片机上成型，得催化剂成品。

一种铜锌系气相醛加氢制醇催化剂及其制备方法

技术领域 本发明涉及催化剂技术领域，为一种铜锌系气相醛加氢制醇催化剂及其制备方法。

背景技术 醛加氢制醇是目前比较熟知的工艺，醛加氢一般是在加氢催化剂的存在下实现的。目前比较择优的催化剂是用共沉淀法生产的铜锌系催化剂或其改进体系。从可溶性铜盐和锌盐的水溶液中采用碱沉淀剂共沉淀出铜锌的碱式盐，再经焙烧处理得到混合氧化物。在美国专利 US4762817 中公开的采用碳酸钠作沉淀剂从可溶性铜盐和锌盐的水溶液中共沉淀得到铜锌的碱式盐，在 287~371℃ 下空气气氛中焙烧，再压片成型制得催化剂。这种制备方法是把铜盐和锌盐溶液喷入碳酸钠中一步实现的，催化剂母体的物理结构比较单一，并且没有引入助剂处理，产物中副产物含量比较高。在美国专利 US31926129 中，用选自钠、钾、锂、铯中的一种或几种碱金属与钴、镍及它们的混合物中的一种改性催化剂母体，有效地减少了副产物的生成，但其过程的实现是先制备催化剂母体，再进行改性。在中国专利 ZL9812047.3 中，发明人用有机酸代替碱沉淀剂，省去了水洗过程，实现的铜锌沉淀结构单一，制备重复性好。但由于方法所限，铜锌收率存在问题，产品成本较高。

发明内容 本发明首先是优化中和工艺，在中和过程中直接引入助剂加以改性，制备催化剂工艺过程容易实现，制备的催化剂目标产物收率明显提高。并且改性剂是常见的普通金属盐，成本较低，且基本不存在二次污染

问题。

本发明为一种铜锌系气相醛加氢制醇的催化剂,特征为以催化剂重量百分比为基准,包括氧化铜为 25~55%,氧化锌为 40~70%;氧化铜与氧化锌的重量比为 1:1~1:5;添加的助剂为选自 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合,含量以离子计为 0.8~10.0%;BET 比表面积为 30~80m²/g,孔容为 0.15~0.30cm³/g,平均孔径为 15~30nm。

本发明还提供了一种铜锌系气相醛加氢制醇的催化剂的制备方法,特征在于经过以下步骤:

用酸溶解铜、锌得到一定浓度的铜、锌盐溶液;铜盐溶液的浓度以氧化铜重量百分比计为 8~15%;锌盐溶液的浓度以氧化锌重量百分比计为 9~20%;取总锌盐溶液量的五分之一至四分之一,以离子添加量为催化剂总量的 0.8~10.0%计,与 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合的硝酸盐溶液混合,在搅拌下与碱沉淀剂并流中和,共沉淀,老化,固液分离,得到滤饼。

用剩余的锌盐溶液与铜盐溶液混合,用可溶性碱溶液做沉淀剂,并流加料,在 pH 7.5~9.0、温度 70~90℃下共沉淀,老化,固液分离,得到滤饼。将两步得到的滤饼混合,40~60℃下打浆水洗,固液分离,烘干、在 350~400℃,6~9 小时焙烧,得催化剂母体。用石墨做脱模剂,在打片机上成型,得催化剂成品。

作为本发明的优选范围,其特征在于所述的醛加氢催化剂,以催化剂重量百分比为基准,包括氧化铜 25~35%,氧化锌为 60~65%,氧化铜与氧化锌的重量比为 1:1.2~1:3,BET 比表面积为 40~60 m²/g,孔容为 0.18~0.26cm³/g,平均孔径为 17~25nm。助剂为 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合,含量为 1.0%~7.5%。

作为本发明的优选范围,其特征在于所述的醛加氢催化剂的制备方

法, 经过以下步骤:

用酸溶解铜、锌得到一定浓度的铜、锌盐溶液; 铜盐溶液的浓度以氧化铜重量百分比计为 10~13%; 锌盐溶液的浓度以氧化锌重量百分比计为 11~18%; 取总锌盐溶液量的五分之一至四分之一, 以离子添加量为催化剂总量的 1~7.5%计, 与 Mg、Ca、Mn、Al 离子中的一种或组合的硝酸盐溶液混合, 在搅拌下与碱沉淀剂并流中和, 共沉淀, 老化, 固液分离, 得到滤饼。

用剩余的锌盐溶液与铜盐溶液混合, 用可溶性碱溶液做沉淀剂, 并流加料, 在 pH 8~8.5、温度 75~85℃下共沉淀, 老化, 固液分离, 得到滤饼。将两步得到的滤饼混合, 45~55℃下打浆水洗, 固液分离, 烘干、在 350~370℃, 7~8 小时焙烧, 得催化剂母体。用石墨做脱模剂, 在打片机上成型, 得催化剂成品。

本发明的特点在于: 一是中和过程是分两步实现的, 每步均以两种溶液在平行的高位槽中并流加入保温并搅拌的中和釜中沉淀; 二是在中和过程中直接引入了 Mg、Mn、Ca、Al 离子使之改性。本发明提高了催化剂的活性、选择性及热稳定性, 有效减少了副产物的生成。与现有技术相比, 本发明优化了中和过程, 并在中和过程中引入 Mg、Mn、Ca、Al 等改性离子提高了催化剂的活性和选择性。并且中和过程中铜锌收率高。

气相醛加氢的主要反应条件:

氢醛摩尔比 15~30, 反应温度在进料醛的露点之上, 一般在 120~260℃, 如丁醛一般在 120℃以上, 辛烯醛在 150℃以上, 反应压力一般为 0.3MPa~0.6MPa。由于醛加氢是强放热反应, 反应液空速应控制在 1.0h^{-1} 以下, 常用的是 $0.2\sim0.5\text{h}^{-1}$ 。

催化剂在使用前需要预还原, 还原最好在氮气中配入体积比 2~10% 的氢气气氛中进行, 要严格控制升温速度, 还原温度要在 200℃~250℃

下进行，最高不超过 280℃，最好在 205~215℃进行。

反应应采用连续加料方式，醛气化后与氢气进入本发明的催化剂上，为防止飞温及换热及时，最好采用裂管式反应器。

实施方式 下面通过实施例来进一步说明本专利。

实施例 1

本实例以 US4876402 的方法制备出参比催化剂。

将 417 克铜(以硝酸铜形式加入)和 858 克锌(以硝酸锌形式加入)的溶液 16 升加热到约 43℃，喷入处于机械搅拌并恒温在 60℃的 15.7%(重量)的碳酸钠溶液中。沉淀混合物最后的 pH 值为 7.9~8.5。在沉淀以后将铜锌碱式碳酸盐进行过滤，然后用 37.8~48.8℃的去离子水打浆洗涤，如此反复过滤、打浆洗涤四次，使得焙烧后的滤饼中的钠含量减少到 0.1~0.15%(重量)。经干燥、焙烧，得氧化铜、氧化锌的混合物，将催化剂母体与适量石墨混合均匀，压片成型，最后还原处理即得参比催化剂。

实施例 2

硝酸溶解铜得含氧化铜 40.7 克的 450 毫升溶液，用硝酸溶解锌得含氧化锌 100.7 克的 900 毫升溶液。取 180 毫升硝酸锌溶液与 5.2 克硝酸镁、41 克硝酸铝水溶液混合，与 15.7%重量的碳酸钠溶液在 75℃~85℃并流中和，保持 pH 值在 7.9~8.5，60℃老化半小时，固液分离，得滤饼 1；剩余的锌盐溶液与铜盐溶液混合，同样与 15.7%重量的碳酸钠溶液在 75℃~85℃并流中和，保持 pH 值在 7.9~8.5，60℃老化半小时，固液分离，得滤饼 2。将两种滤饼混合，在 45~60℃水中打浆洗涤反复四次，将滤饼干燥，350℃，9 小时焙烧，加石墨压片成型得催化剂。

实施例 3

铜锌投料比同实例 2，引入助剂为硝酸锰和硝酸铝，加入量分别为 5.8 克和 25 克，制备方法同实施例 2，但在 400℃，6 小时焙烧，加石墨压

片成型得催化剂。

实施例 4

用以氧化铜、氧化锌含量分别为 85 克和 193 克的硝酸盐溶液，引入硝酸镁和硝酸铝，加量均为 10 克，制备方法同实例 2。

实施例 5

铜锌投料量同实例 2，只引入硝酸镁，加量为 15 克，其余制备方法同实例 3，但在 370℃，7.5 小时焙烧。

实例 1~5 制备的各催化剂物性指标列于表 1

实施例	比表面积, m ² /g	孔容, cm ³ /g	平均孔径, nm	侧压强度(N/cm)
1	40.4	0.17	16.8	156
2	46.3	0.22	19.3	176
3	45.8	0.20	17.8	173
4	41.6	0.21	20.1	174
5	53.8	0.24	18.1	173

实施例 6

本例比较实施例 1 与 2、3、4、5 的正丁醛加氢性能。

在 20 毫升固定床反应器评价装置上评价，还原条件为：氢气还原，还原温度 205℃，还原时间 6 小时，还原结束用氮气降温。评价条件为：进料温度 125℃，氢气与丁醛体积比为 5000: 1，反应空速 0.5h⁻¹，反应压力为 0.4MPa。从冷阱中收集分离液体，采用氦气为载气，以聚乙醇壬基苯醚为固定液，以铬母沙伯 w(chromosorb w)为固定相，以热导池为鉴定器的气相色谱仪分析，以面积归一法计算产物中各组份的相对含量。

结果列于表 2

实施例	1	2	3	4	5
转化率, 重量%	98.1	99.9	99.7	99.6	99.3
正丁醇选择性, %	98.9	99.7	99.4	99.5	99.1

实施例 7

本例比较实施例 1 与 2、3、4、5 的辛烯醛加氢性能。

试验程序与实施例 6 相同。原料为工业辛烯醛, 进料温度 160℃。

反应压力: 0.5MPa; 空速 0.30h^{-1} ; 氢醛比: 28: 1 (mol)。

结果列于表 3

实施例	1	2	3	4	5
转化率, 重量%	99.5	100	99.9	99.7	99.8
辛醇选择性, %	98.6	99.9	99.5	99.3	99.4