



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109772425 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 201711119046.5

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.14

C07C 29/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 33/046 (2006.01)

申请公布号 CN 109772425 A

C07C 33/042 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.05.21

(56) 对比文件

CN 102989471 A, 2013.03.27

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李延

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司大连
石油化工研究院

(72) 发明人 张艳侠 段日 包洪洲 付秋红

王领民 霍稳周 张宝国

(51) Int. Cl.

B01J 29/035 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载
型催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂及其制备方法和应用,按最终催化剂的重量含量计,载体含量为40 wt%~70wt%,铜铈镁复合氧化物的含量为,所述铜铈镁复合氧化物负载在载体上,所述载体为SBA-15分子筛、氧化铝、氧化钛、分子筛、氧化镁、氧化锆、含硅氧化铝中的至少一种。所述催化剂制备方法,采用含有镁、铜、铈的溶液浸渍载体,浸渍后经干燥焙烧制得最终催化剂。该催化剂具有活性高,长周期运转稳定性好、丙炔醇产率高等优点而且制备方法简单。

1. 一种负载型催化剂,其特征在于:该催化剂用于制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇,按最终催化剂的重量含量计,载体含量为40 wt%~70wt %,铜铋镁复合氧化物的含量为30wt %~60wt %,所述铜铋镁复合氧化物负载在载体上,所述载体为SBA-15分子筛、氧化铝、氧化钛、分子筛、氧化镁、氧化锆、含硅氧化铝中的至少一种,所述铜铋镁复合氧化物中,氧化铜的含量为20wt%~60wt%,氧化铋的含量为1.0wt%~10.0wt%,氧化镁的含量为0.5wt%~3.5wt%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于:按最终催化剂的重量含量计,载体含量为45wt%~65wt %,铜铋镁复合氧化物的含量为35wt %~55wt %,所述铜铋镁复合氧化物中,氧化铜的含量为25wt%~50wt%,氧化铋的含量为2.5wt%~6.5wt%,氧化镁的含量为1.0 wt%~2.5 wt%。

3. 根据权利要求2所述的催化剂,其特征在于:按最终催化剂的重量含量计,载体含量为55wt %~60wt %,铜铋镁复合氧化物的含量为40 wt%~45wt %,所述铜铋镁复合氧化物中,氧化铜的含量为30wt%~40wt%,氧化铋的含量为4.0wt%~5.0wt%,氧化镁的含量为1.5wt%~2.0wt%。

4. 根据权利要求2所述的催化剂,其特征在于:所述的载体为SBA-15分子筛。

5. 权利要求1至4任一催化剂的制备方法,其特征在于:采用含有镁、铜、铋的溶液浸渍载体,浸渍后经干燥焙烧制得最终催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的含有镁、铜、铋的溶液中镁来源于镁盐,选自硝酸镁、硫酸镁、氯化镁中的至少一种,镁盐在溶液中的摩尔浓度为0.15~0.55mol/L。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的含有镁、铜、铋的溶液中铜来源于铜盐,选自硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜或者氯化铜中的至少一种,铜盐的摩尔浓度控制在1.0~8.0mol/L。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的含有镁、铜、铋的溶液中铋来源于铋盐,选自硝酸铋、硫酸铋或者醋酸铋中的至少一种,铋盐的摩尔浓度控制在0.03~0.25mol/L。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的含有镁、铜、铋的溶液pH值为0~2.0。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:含有镁、铜、铋的溶液中含有 $C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N(CH_2COO)Na$ 记为C8F17, C8F17在溶液中的浓度为20~100g/L。

11. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的浸渍采用过体积浸渍、等体积浸渍或喷浸。

12. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:当采用SBA-15分子筛时,对SBA-15分子筛进行高温焙烧处理,所述的高温焙烧温度为650~1000℃,处理时间为 2~6h。

13. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:浸渍后干燥温度为100~180℃,干燥时间为2~8小时;焙烧温度为300~550℃,焙烧时间为2~8小时。

14. 权利要求1至4任一催化剂用于制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇,其特征在于:包括如下内容:反应温度为100~180℃,反应压力为0.5~2.0MPa,乙炔的流量为40~120ml/min,甲醛水溶液质量浓度为 1.0%~5%,催化剂用量同加入的甲醛水溶液质量体积比为1:10~1:40。

一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂及其制备方法

和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂及其制备方法和应用,具体地说涉及一种用于甲醛乙炔化制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 工业化生产1,4-丁炔二醇的工艺主要是炔醛法(Reppe法),国内的生产企业如山西三维、四川天华、新疆美克化工、国电中国石化宁夏能源化工、新疆天业、内蒙古伊东、四川维尼纶厂等均采用此种技术。20世纪70年代,开发了改良的Reppé法工艺,采用淤浆床或悬浮床技术,反应在常压或者低压条件下进行。但改良Reppé工艺对催化剂和工艺操作条件的要求较高。在工业装置中,为了避免催化剂失活,反应原料甲醛在反应时一般采用较低的质量百分浓度,由于反应液中大量水的存在,催化剂表面的铜离子不断地受到水的冲洗,较容易被水冲洗下来。目前工业使用的催化剂,在正常的操作条件下,反应液中都会有少量的 Cu^{2+} 存在,如果操作条件稍有波动,就会导致较多的 Cu^{2+} 流失,不仅影响炔醛化反应的活性,而且 Cu^{2+} 随着反应产物流入后续反应工段,吸附在镍铝合金催化剂表面,减少了镍铝合金表面的活性中心的数量,从而降低了催化剂的活性。另外,由于近几年1,4-丁炔二醇价格不断下降,致使企业的利润不断缩小,而丙炔醇由于下游产品市场的不断增大,导致其价格居高不下,所以在生产1,4-丁炔二醇的同时,联产越多的丙炔醇,企业的利润越大。

[0003] US4110249 和US4584418以及CN1118342A分别公开了以无载体的孔雀石,无载体氧化铜/氧化铋催化剂,这些催化剂不耐磨,金属组份容易流失。

[0004] US3920759和CN102125856A分别公开了以硅酸镁、高岭土为载体的铜铋负载型催化剂,用于甲醛和乙炔反应合成1,4-丁炔二醇的催化反应。但该类催化剂存在以下不足:(1)载体硅酸镁不稳定,在反应体系中会发生溶解,寿命短;(2)催化剂用量多,金属氧化铜含量较高,易发生团聚,不能充分发挥每个活性中心的催化效果,造成铜资源的浪费。

[0005] CN201210157882.3 公开了一种铜铋催化剂及制备方法,其步骤如下:采用有机硅源的醇溶液滴加到含有铜盐、铋盐、镁盐和分散剂的混合液中,用碱溶液调节混合溶液的pH值得到混合沉淀物,经进一步老化、采用分散剂为介质进行沉淀物的洗涤,并采用惰性气氛进行焙烧。该催化剂的活性较高,但是成本较高、机械强度差,难于实现工业化。

[0006] CN201210397161.X公开了用于1,4-丁炔二醇生产的催化剂及其制备方法,该方法采用纳米二氧化硅为载体,以沉淀沉积的方法,将铜和铋吸附在载体上。此方法制备的催化剂具有较好的活性和选择性,但是由于采用尿素为沉淀剂,反应过程较慢,会产生大量的氨气,造成环境污染。

[0007] CN103157500A公开了一种负载型催化剂的制备方法,该方法采用介孔分子筛为载体,利用浸渍法把可溶性的铜盐和铋盐负载到载体上,制备的催化剂颗粒大小为10~80纳米。CN103480382A公开了一种生产1,4-丁炔二醇的催化剂及其制备方法,该方法采用酸化

后的纳米二氧化硅为载体,以浸渍和沉积沉淀方法使铜和铋吸附在载体上,然后干燥、焙烧得催化剂成品。上述催化剂活性稳定性有待提高。

[0008] 综上所述,现有技术中生产1,4-丁炔二醇的负载型催化剂普遍存在着活性不高,特别是长周期运转活性稳定性有待进一步提高,生产1,4-丁炔二醇的同时联产的丙炔醇的产量很小不足。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服上述现有技术中存在的缺陷,提供一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂及其制备方法和应用。该催化剂具有活性高,长周期运转稳定性好、丙炔醇产率高等优点而且制备方法简单。

[0010] 一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的负载型催化剂,按最终催化剂的重量含量计,载体含量为40 wt%~70wt %,优选45wt%~65wt %,进一步优选55wt %~60wt %,铜铋镁复合氧化物的含量为30wt %~60wt %,优选35wt %~55wt %,进一步优选40 wt%~45wt %,所述铜铋镁复合氧化物负载在载体上,所述载体为SBA-15分子筛、氧化铝、氧化钛、分子筛、氧化镁、氧化锆、含硅氧化铝中的至少一种,所述铜铋镁复合氧化物中,氧化铜的含量为20wt%~60wt%,氧化铋的含量为1.0wt%~10.0wt%,氧化镁的含量为0.5wt%~3.5wt%,优选氧化铜的含量为25wt%~50wt%,氧化铋的含量为2.5wt%~6.5wt%,氧化镁的含量为1.0 wt%~2.5 wt%,进一步优选氧化铜的含量为30wt%~40wt%,氧化铋的含量为4.0wt%~5.0wt%,氧化镁的含量为1.5wt%~2.0wt%。

[0011] 上述催化剂中,所述载体为SBA-15分子筛,指标要求:650℃焙烧后,比表面积 $\leq 600\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,干基 $\leq 80\%$ 。

[0012] 一种制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的催化剂制备方法,采用含有镁、铜、铋的溶液浸渍载体,浸渍后经干燥焙烧制得最终催化剂。

[0013] 上述方法中,所述的含有镁、铜、铋的溶液中镁来源于镁盐,选自硝酸镁、硫酸镁、氯化镁中的至少一种,优选硝酸镁。镁盐在溶液中的摩尔浓度为0.15~0.55mol/L,优选为0.25~0.40mol/L。铜来源于铜盐,选自硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜或者氯化铜中的至少一种,优选为硝酸铜,铜盐的摩尔浓度控制在1.0~8.0mol/L,优选为2.5~7.0 mol/L;铋来源于铋盐,选自硝酸铋、硫酸铋或者醋酸铋中的至少一种,优选为硝酸铋。铋盐的摩尔浓度控制在0.03~0.25mol/L,优选为0.05~0.20mol/L。所述溶液pH值为0~2.0,优选0.5~1.0。

[0014] 上述方法中,含有镁、铜、铋的溶液中进一步含有 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})\text{Na}$ 记为C8F17,C8F17在溶液中的浓度为20~100g/L,优选为40~80 g/L。采用含有C8F17的浸渍液能够提高催化剂的憎水性能,降低水对催化剂表面的影响,显著提高催化剂长周期运转的稳定性。

[0015] 上述方法中,所述的浸渍过程采用一次或多次浸渍,浸渍的具体次数由技术人员根据负载量而定。浸渍采用过体积浸渍、等体积或喷浸均可。

[0016] 上述方法中,当采用SBA-15分子筛时,优选对SBA-15分子筛进行高温焙烧处理,所述的高温焙烧温度为650~1000℃,优选700~800℃,处理时间为 2~6h,优选3~5h。高温处理过程能够彻底脱除分子筛中的模板剂,并且能够明显降低分子筛表面羟基数量,从而达到降低分子筛表面强酸中心比例的目的。

[0017] 上述方法中,浸渍后干燥采用烘箱干燥。干燥温度为100~180℃,优选120~140℃。干燥时间为2~8小时,优选3~5小时;焙烧温度为300~550℃,优选350~400℃。催化剂的升温速率为50~100℃/h,优选60~80℃/h。焙烧时间为2~8小时,优选3~5小时。

[0018] 上述催化剂用于制备1,4-丁炔二醇联产丙炔醇的方法,包括如下步骤:反应温度为100~180℃,优选为120~150℃,反应压力为0.5~2.0MPa,优选1.0~1.5MPa,乙炔的流量为40~120ml/min,优选为60~100 ml/min,甲醛水溶液质量浓度为1.0%~5%,优选2%~4%,催化剂用量同加入的甲醛水溶液质量体积比为1:10~1:40,优选1:20~1:30。

[0019] 本发明的催化剂在载体上负载铜铋镁复合氧化物,氧化镁不仅能够中和载体表面较强的酸中心,提高中弱碱中心的比例,而且能够有效调整载体表面氧化铜晶粒的尺寸,显著提高了负载型催化剂的活性、选择性。

具体实施方式

[0020] 下面通过实施例和比较例进一步说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不受实施例的限制。本发明中催化剂的耐磨性能采用细胞破碎仪进行超声处理后再采用丹东百特的BT-9300ST激光粒度仪分析,超声处理次数为3000次,超声破碎仪的功率为600W。催化剂的反应活性评价在淤浆床上进行,采用甲醛和乙炔反应体系,反应温度为130℃,反应压力为1.0MPa,乙炔流速为90mL/min,催化剂用量为20g,浓度3wt%的甲醛加入量为600ml。反应3个月的催化剂从反应器卸出后,经过洗涤,然后采用高温焚烧炉在800度下焚烧,用XRF进行组成分析,表3给出了催化剂运转3个月后,氧化铜的流失率%。以下实施例及比较例如无特殊说明%均为质量百分数。

[0021] 实施例1

[0022] (1)称取431g SBA-15干胶粉,将其放入焙烧炉中,将温度升至700℃,进行焙烧处理5小时。

[0023] (2)量取68.9g硝酸镁,加入700mL去离子水,同时加入683g硝酸铜、58.3g硝酸铋和52.9g硝酸以及28gC₈F₁₇,并将温度升高至50℃,将其搅拌溶解。

[0024] (3)将焙烧后的SBA-15放入含铜铋镁的水溶液中,进行一次或者多次浸渍。

[0025] (4)将浸渍后的SBA-15过滤后放入烘箱进行干燥,干燥温度为120℃,干燥3小时。

[0026] (5)将其放在焙烧炉中,以70℃/h的升温速度升至400℃,焙烧4小时。制得铜铋镁负载型催化剂。样品编号为A,样品组成为:CuO:37.8%,Bi₂O₃:4.7%,MgO:1.8%。催化剂的粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0027] 实施例2

[0028] (1)称取458g SBA-15干胶粉,将其放入焙烧炉中,将温度升至750℃,进行焙烧处理4小时。

[0029] (2)量取74.5g硝酸镁,加入800mL去离子水,同时加入802g硝酸铜、64.8g硝酸铋和53.9g硝酸以及40gC₈F₁₇,并将温度升高至50℃,将其搅拌溶解。

[0030] (3)将焙烧后的SBA-15放入含铜铋镁和表面活性剂的水溶液中,进行一次或多次浸渍。

[0031] (4)将浸渍后的SBA-15过滤后放入烘箱进行干燥,干燥温度为120℃,干燥3小时。

[0032] (5)将其放在焙烧炉中,以70℃/h的升温速度升至450℃,焙烧4小时。制得铜铋镁

负载型催化剂。样品编号为B,样品组成为:CuO:34.5%,Bi₂O₃:4.0%,MgO :1.5%。催化剂的粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0033] 实施例3

[0034] (1)称取512g SBA-15干胶粉,将其放入焙烧炉中,将温度升至780℃,进行焙烧处理3小时。

[0035] (2)量取75.8g硝酸镁,加入800mL去离子水,同时加入748g硝酸铜、72.3g硝酸铋和52.9g硝酸以及48gC₈F₁₇,并将温度升高至50℃,将其搅拌溶解。

[0036] (3)将焙烧过的SBA-15放入含铜铋镁的水溶液中,进行一次或者多次浸渍。

[0037] (4)将浸渍后的SBA-15过滤后放入烘箱进行干燥,干燥温度为120℃,干燥3小时。

[0038] (5)将其放在焙烧炉中,以70℃/h的升温速度升至450℃,焙烧4小时。制得铜铋镁负载型催化剂。样品编号为C,样品组成为:CuO:34.0%,Bi₂O₃:4.7%,MgO :1.6%。催化剂的粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0039] 实施例4

[0040] (1)称取415g SBA-15干胶粉,将其放入焙烧炉中,将温度升至580℃,进行焙烧处理4小时。

[0041] (2)量取72.8g硝酸镁,加入800mL去离子水,同时加入665g硝酸铜、69.3g硝酸铋和57.6g硝酸以及35gC₈F₁₇,并将温度升高至50℃,将其搅拌溶解。

[0042] (3)将焙烧后的SBA-15放入含铜铋镁的水溶液中,进行一次或者多次浸渍。

[0043] (4)将浸渍后的SBA-15过滤后放入烘箱进行干燥,干燥温度为120℃,干燥3小时。

[0044] (5)将其放在焙烧炉中,以70℃/h的升温速度升至450℃,焙烧4小时。制得铜铋负载型催化剂。样品编号为D,样品组成为:CuO:33.4%,Bi₂O₃:5.0%,MgO :1.7%。催化剂的粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0045] 实施例5

[0046] (1)称取458g SBA-15干胶粉,将其放入焙烧炉中,将温度升至750℃,进行焙烧处理4小时。

[0047] (2)量取50.8g硝酸镁,加入800mL去离子水,同时加入809g硝酸铜、66.9g硝酸铋和51.6g硝酸,并将温度升高至50℃,将其搅拌溶解。

[0048] (3)将焙烧后的SBA-15放入含铜铋镁的水溶液中,进行一次或者多次浸渍。

[0049] (4)将浸渍后的SBA-15过滤后放入烘箱进行干燥,干燥温度为120℃,干燥3小时。

[0050] (5)将其放在焙烧炉中,以70℃/h的升温速度升至450℃,焙烧4小时。制得铜铋负载型催化剂。样品编号为E,样品组成为:CuO:34.2%,Bi₂O₃:4.1%,MgO :1.7%。催化剂的粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0051] 对比例1

[0052] 同实施例3不同之处在于步骤(2)中不加硝酸镁,样品编号为F,粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0053] 对比例2

[0054] 同实施例3不同之处在于省去步骤(1)中对SBA-15的高温焙烧处理,步骤(2)中不加C₈F₁₇表面活性剂,样品编号为G,粒度分布见表1,评价结果见表2。

[0055] 对比例3

[0056] 按CN201210397161.X实施例1的技术方案制备同实施例3具有相同组成的催化剂，样品编号为H，粒度分布见表1，评价结果见表2。

[0057] 表1催化剂的颗粒分布

[0058]

	平均颗粒尺寸/um(处理前)	平均颗粒尺寸/um(处理后)	平均颗粒尺寸降低, %
A	24.30	22.94	5.61
B	25.45	24.03	5.58
C	24.49	23.16	5.45
D	25.01	23.21	7.19
E	24.32	22.80	6.25
F	24.47	23.04	5.86
G	24.45	22.49	8.02
H	12.38	8.54	31.02

[0059] 表2 催化剂的初活性评价结果

[0060]

样品编号	甲醇转化率, %	丁炔二醇的选择性, %	丙炔醇的选择性, %
A	99.3	64.9	29.1
B	99.1	65.3	29.2
C	99.5	65.2	29.0
D	98.1	65.8	25.9
E	98.7	67.4	24.7
F	91.8	63.7	20.2
G	95.8	67.9	22.5
H	90.2	72.8	14.2

[0061] 表3 催化剂中铜的流失率(催化剂运行3个月)

[0062]

样品编号	氧化铜的流失率, %
A	4.18
B	4.28
C	3.85
D	5.45
E	12.38
F	4.74
G	15.37
H	20.54