



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107983367 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201711292866.4	C07C 209/16 (2006.01)
(22) 申请日 2017.12.08	C07C 211/11 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107983367 A	(56) 对比文件 CN 101829581 A, 2010.09.15 CN 106669731 A, 2017.05.17 CN 101903096 A, 2010.12.01 CN 105503613 A, 2016.04.20 CN 1185995 A, 1998.07.01 US 2011137029 A1, 2011.06.09
(43) 申请公布日 2018.05.04	
(73) 专利权人 西安近代化学研究所 地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路168号	审查员 焦露露
(72) 发明人 杨建明 余秦伟 王为强 李亚妮 李江伟 赵锋伟 吕剑	
(74) 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心 11011 代理人 徐茂梁	
(51) Int. Cl. B01J 23/89 (2006.01)	权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种还原胺化催化剂及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种还原胺化催化剂及制备方法。所涉及催化剂由活性组分M、金属A、R的氧化物及载体二氧化硅或/和氧化铝组成；M包括Ni和Co；催化剂中Ni与Co的摩尔比为0.1~20:1，M、A和R的质量百分比为：M:1.0%~40%，A:0.1%~10%，R:0.1%~10%，其余为载体氧化硅或/和氧化铝。所涉及的制备方法包括将Ni、Co、A和R的可溶性盐加入硅溶胶或/和铝溶胶中，再加入聚乙二醇、3-氨基丙醇，搅拌均匀，静置；减压除去溶剂，干燥，成型，焙烧，得到所述催化剂前体；氢气中还原得到催化剂。本发明的催化剂用于连续制备1,2-丙二胺反应，与现有技术相比，活性高、稳定性好，具有工业应用价值。

CN 107983367 B

1. 一种用于异丙醇胺连续制备1,2-丙二胺的还原胺化催化剂,其特征在于,该催化剂由活性组分金属M、金属A、金属R的氧化物及载体二氧化硅或/和氧化铝组成;其中金属M为Ni和Co,金属A选自Ru、Rh和Pd中的一种;金属R选自Nb和Ta中的一种;还原胺化催化剂中Ni与Co的摩尔比为0.1~20:1,金属M、A和R的质量百分比组成分别为:金属M:1.0%~40%,金属A:0.1%~10%,金属R:0.1%~10%,其余为载体氧化硅或/和氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的还原胺化催化剂,其特征在于,所述还原胺化催化剂中Ni与Co的摩尔比为0.5~10:1。

3. 根据权利要求1所述的还原胺化催化剂,其特征在于,金属M、A和R的质量百分比组成分别为:金属M:5.0%~30%,金属A:0.5%~3%,金属R:1%~5%。

4. 权利要求1所述还原胺化催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将金属Ni和Co的可溶性盐、金属A的可溶性盐和金属R的可溶性盐加入硅溶胶或/和铝溶胶中,再加入聚乙二醇、3-氨基丙醇,搅拌均匀,室温静置1 h~24h;金属Ni的可溶性盐包括硝酸镍、氯化镍、硫酸镍中的一种或几种组合,金属Co的可溶性盐包括硝酸钴、氯化钴、硫酸钴中的一种或几种组合;金属A的可溶性盐包括氯化钆、氯化铈、氯化钇、硝酸钇中的一种;金属R的可溶性盐包括草酸铌、水合草酸铌、草酸钽中的一种;

(2) 将步骤(1)中所得溶液在40℃~60℃减压除去溶剂,100℃~120℃干燥1 h~24 h,成型,在400℃~600℃焙烧1 h~10 h,得到催化剂前体;

(3) 将步骤(2)所得催化剂前体在300℃~450℃常压条件下,以体积空速为200h⁻¹~1600 h⁻¹的氢气还原1 h~8 h,得到所述催化剂。

5. 根据权利要求4所述的还原胺化催化剂的制备方法,其中步骤(1)中使用的聚乙二醇分子量为400~6000。

6. 根据权利要求4所述的还原胺化催化剂的制备方法,其中步骤(1)中使用的聚乙二醇分子量为400~3000。

7. 根据权利要求4所述的还原胺化催化剂的制备方法,其中步骤(2)在100℃~120℃下干燥的时间为6h~18h,在400℃~600℃下焙烧的时间为3h~5h,步骤(3)催化剂前体在300℃~450℃下还原的时间为2h~4h。

一种还原胺化催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种还原胺化催化剂及制备方法,具体涉及一种用于异丙醇胺制备1,2-丙二胺的还原胺化催化剂及制备方法。

技术背景

[0002] 1,2-丙二胺是十分重要的有机化工原料,在有机合成、油品钝化剂、环氧树脂固化促进剂、氨纶、改性虫胶涂料等领域有重要应用,其衍生物还能作为橡胶、涂料的原料和螯合剂、选矿剂等使用,需求量大,主要依赖进口。

[0003] 目前,1,2-丙二胺制备方法中,主要采用异丙醇胺等为原料在还原性金属或金属负载型催化剂作用下,通过还原胺化反应或胺化-还原过程制备1,2-丙二胺。该方法流程简单、环境污染小,具有工业应用价值,但存在催化剂活性低、稳定性差的问题,限制了工业化应用。

[0004] CN201010230364.0公开了以Cu、Co为活性组分,Mg、Cr为助剂,氧化铝和/或硅藻土为载体的负载型催化剂;CN201110449743.3公开了Ni-Co-Cu/氧化铝催化剂;US2519560公开了采用雷尼型镍催化剂。但上述催化剂都仅用于高压釜内间歇式反应,难以实现连续生产。CN200710134091.8公开了雷尼型镍或负载型催化剂用于1,2-丙二胺制备,需要加入乳化剂,称可以进行连续化生产,但采用高压釜间歇反应器,后处理分离过程复杂,不利于大规模生产。CN201310662271.9公开了1,2-丙二醇在Ni-Re-B/氧化铝负载型催化剂上胺化合成1,2-丙二胺。该方法在1,2-丙二醇胺化反应中,保持1,2-丙二胺选择性在80%以上时,转化率在55%以下,升高温度后,选择性迅速下降;即使增大空速,降低转化率至31%左右时空收率也不高于 $0.55\text{g/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 。CN201310655908.1公开了采用Ni-Re-B/氧化铝负载型催化剂用于异丙醇胺胺化制备1,2-丙二胺反应。但该催化剂在较低温度下转化率不大于65%,即使压力升至20MPa时转化率仅为77%,时空收率不超过 $0.5\text{g/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 。当增大异丙醇胺进料空速后转化率下降至33%以下。上述合成丙二胺专利中也未见催化剂寿命的报道。因此,上述报道的催化剂存在难以用于连续生产或活性低、寿命短的问题,工业应用价值低。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服技术背景的不足,提供一种活性高、使用寿命长用于连续制备1,2-丙二胺的还原催化剂及其制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,在本发明的还原胺化催化剂中,金属M采用Ni、Co双金属作为活性组分,在合适的摩尔比例下能形成稳定的合金纳米活性粒子结构,有效增加催化剂活性。

[0007] 在本发明的还原胺化催化剂中,助剂A和/或其氧化物与活性组分作用,形成复合物,增加催化剂双金属纳米粒子活性;铈或钽金属或其氧化物能调节活性金属纳米粒子及活性粒子与载体界面电子特性,形成高分散状态,保持高温稳定性,能够保证催化剂在反应

过程中的脱氢-加氢反应活性、选择性和高温稳定性。

[0008] 在本发明的还原胺化催化剂采用硅凝胶或/和铝溶胶作为催化剂载体,并通过使用聚乙二醇来改变溶液表面张力,3-氨基丙醇将金属与载体键合,形成稳定的高分散状态,使催化剂固体颗粒形成时在晶粒表面形成定向排列的吸附层,分割保护活性组分粒子,使活性组分分散度更高,活性和稳定性增强。

[0009] 本发明提供一种还原胺化催化剂,其特征在于,该催化剂由活性组分金属M、金属A、金属R的氧化物及载体二氧化硅或/和氧化铝组成;其中金属M包括Ni和Co,金属A选自Ru、Rh和Pd中的一种;金属R选自Nb和Ta中的一种;还原胺化催化剂中Ni与Co的摩尔比为0.1~20:1,金属M、A和R的质量百分比组成分别为:金属M:1.0%~40%,金属A:0.1%~10%,金属R:0.1%~10%,其余为载体二氧化硅或/和氧化铝。

[0010] 所述的还原胺化催化剂,优选的,Ni与Co的摩尔比为0.5~10:1。

[0011] 所述的还原胺化催化剂,优选的,金属M、A和R的质量百分比组成分别为:金属M:5.0%~30%,金属A:0.5%~3%,金属R:1%~5%。

[0012] 一种还原胺化催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0013] (1) 将金属Ni和Co的可溶性盐、金属A的可溶性盐和金属R的可溶性盐加入硅溶胶或/和铝溶胶中,再加入聚乙二醇、3-氨基丙醇,搅拌均匀,室温静置1h~24h;金属Ni的可溶性盐包括硝酸镍、氯化镍、硫酸镍中的一种或几种组合,金属Co的可溶性盐包括硝酸钴、氯化钴、硫酸钴中的一种或几种组合;金属A的可溶性盐包括氯化钌、羰基钌、氯化铑、羰基铑、氯化钯、硝酸钯中的一种或几种组合;金属R的可溶性盐包括草酸铌、水合草酸铌、草酸钽、水合草酸钽中的一种或几种组合;

[0014] (2) 将步骤(1)中所得溶液在40℃~60℃减压除去溶剂,100℃~120℃干燥1h~24h,成型,在400℃~600℃焙烧1h~10h,得到所述催化剂前体;

[0015] (3) 将步骤(2)所得催化剂前体在300℃~450℃常压条件下,以体积空速为200h⁻¹~1600h⁻¹的氢气还原1h~8h,得到所述催化剂。

[0016] 所述一种还原胺化催化剂的制备方法中,优选的,其中步骤(1)中使用的聚乙二醇分子量为400~6000,用量为2.0%~40.0%,3-氨基丙醇用量为载体的1%~20%。

[0017] 所述一种还原胺化催化剂的制备方法中,优选的,其中步骤(1)中使用的聚乙二醇分子量为400~3000,用量为5.0%~20.0%,3-氨基丙醇用量为载体的5%~10%。

[0018] 所述一种还原胺化催化剂的制备方法中,优选的,其中步骤(2)在100℃~120℃下干燥的时间为6h~18h,在400℃~600℃下焙烧的时间为3h~5h,步骤(3)催化剂前体在300℃~450℃下还原的时间为2h~4h。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0020] 本发明催化剂用于异丙醇胺还原胺化连续制备1,2-丙二胺反应,连续运行1000h,原料转化率85%,1,2-丙二胺选择性90%,时空收率1.16g/g_{cat}·h,高于现有技术0.5g/g_{cat}·h。本发明催化剂活性和稳定性高于现有技术,具有工业应用价值。

具体实施方式

[0021] 本发的还原胺化催化剂选择固定床反应器为活性考察装置,反应器长700mm,内径38mm。将30mL催化剂装前体填入反应器,在300℃~450℃常压条件下,以体积空速为400h⁻¹

~1400h⁻¹的氢气还原2h~4h。自然冷却至反应温度,调整氢气流量为实验流量,通过计量泵通入原料液氨和异丙醇胺,稳定反应24h后取样分析。分析仪器为岛津GC-2014气相色谱仪,安捷伦DB-35毛细管柱,FID检测器。

[0022] 催化剂活性评价条件为:温度150℃~180℃,压力5MPa~10MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为8~15:1,异丙醇胺进料液体空速为1.2g/g_{cat}·h~1.7g/g_{cat}·h。

[0023] 实施例1

[0024] 在室温下,将9.9g六水硝酸镍、19.8g六水硝酸钴、6.2g三水氯化钨和20.2g草酸铈加入344g 25%酸性硅溶胶中,再加入分子量为800的聚乙二醇6.0g、3-氨基丙醇4.3g,搅拌均匀,室温静置12h;在60℃减压除去溶剂,120℃干燥8h,成型,600℃焙烧4h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在400℃常压条件下,以体积空速为500h⁻¹的氢气还原3h,得到所述催化剂。

[0025] 自然冷却至温度150℃,在压力5MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为15:1,异丙醇胺进料液体空速为1.20g/g_{cat}·h条件下评价催化剂性能,结果如表1所示。

[0026] 实施例2

[0027] 在室温下,将49.5g六水硝酸镍、49.4g六水硝酸钴、5.1g三水氯化铈和8.1g草酸铈加入380g 20%酸性硅溶胶中,再加入分子量为1800的聚乙二醇10.0g、3-氨基丙醇7.6g,搅拌均匀,室温静置5h;在50℃减压除去溶剂,120℃干燥10h,成型,400℃焙烧5h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在350℃常压条件下,以体积空速为1600h⁻¹的氢气还原4h,得到所述催化剂。

[0028] 自然冷却至温度165℃,在压力8MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为10:1,异丙醇胺进料液体空速为1.51g/g_{cat}·h条件下评价催化剂性能,连续运行1000h,结果如表1所示。

[0029] 实施例3

[0030] 在室温下,将74.3g六水硝酸镍、37.0g六水硝酸钴、2.6g三水氯化铈和8.1g草酸铈加入372.5g 20%酸性硅溶胶中,再加入分子量为2200的聚乙二醇30.0g、3-氨基丙醇6.0g,搅拌均匀,室温静置20h;在50℃减压除去溶剂,100℃干燥18h,成型,600℃焙烧3h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在400℃常压条件下,以体积空速为1200h⁻¹的氢气还原3h,得到所述催化剂。

[0031] 自然冷却至温度165℃,在压力10MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为8:1,异丙醇胺进料液体空速为1.70g/g_{cat}·h条件下评价催化剂性能,结果如表1所示。

[0032] 实施例4

[0033] 在室温下,将99.1g六水硝酸镍、24.7g六水硝酸钴、4.3g水合硝酸钡和16.2g草酸铈加入460g15%酸性硅溶胶中,再加入分子量为1800的聚乙二醇25.0g,搅拌均匀,室温静置15h;在50℃减压除去溶剂,110℃干燥10h,成型,500℃焙烧4h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在400℃常压条件下,以体积空速为1000h⁻¹的氢气还原3h,得到所述催化剂。

[0034] 自然冷却至温度170℃,在压力9MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与

异丙醇胺的摩尔比为10:1,异丙醇胺进料液体空速为 $1.51\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 条件下评价催化剂性能,结果如表1所示。

[0035] 实施例5

[0036] 在室温下,将123.9g六水硝酸镍、12.3g六水硝酸钴、5.1g三水氯化钨和7.7g草酸铈加入450g15%铝溶胶中,再加入分子量为2800的聚乙二醇40.0g,搅拌均匀,室温静置24h;在60℃减压除去溶剂,120℃干燥8h,成型,500℃焙烧4h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在450℃常压条件下,以体积空速为 1000h^{-1} 的氢气还原3h,得到所述催化剂。

[0037] 自然冷却至温度180℃,在压力9MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为12:1,异丙醇胺进料液体空速为 $1.32\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 条件下评价催化剂性能,结果如表1所示。

[0038] 实施例6

[0039] 在室温下,将74.3g六水硝酸镍、49.4g六水硝酸钴、2.1g三水氯化钨和20.2g草酸铈加入460g15%酸性硅溶胶中,再加入分子量为2000的聚乙二醇35.0g,搅拌均匀,室温静置16h;在60℃减压除去溶剂,110℃干燥12h,成型,500℃焙烧4h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在400℃常压条件下,以体积空速为 1000h^{-1} 的氢气还原3h,得到所述催化剂。

[0040] 自然冷却至温度165℃,在压力9MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为11:1,异丙醇胺进料液体空速为 $1.51\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 条件下评价催化剂性能,连续运行1000h,结果如表1所示。

[0041] 实施例7

[0042] 在室温下,将74.3g六水硝酸镍、49.4g六水硝酸钴、2.2g水合硝酸钼和12.8g草酸铈加入150g 20%硅溶胶和195g 20%铝溶胶混合物中,再加入分子量为2000的聚乙二醇45.0g,搅拌均匀,室温静置16h;在60℃减压除去溶剂,120℃干燥12h,成型,500℃焙烧4h,得到所述催化剂前体;催化剂前体在400℃常压条件下,以体积空速为 800h^{-1} 的氢气还原4h,得到所述催化剂。

[0043] 自然冷却至温度170℃,在压力9MPa,氢气与异丙醇胺的摩尔比为2:1,原料液氨与异丙醇胺的摩尔比为10:1,异丙醇胺进料液体空速为 $1.51\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 条件下评价催化剂性能,结果如表1所示。

[0044] 表1催化剂评价结果

实施例	异丙醇胺转化率/%	产品选择性/%		1,2-丙二胺时空收率/ $\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$
		1,2-丙二胺	2,5-二甲基哌嗪	
[0045] 1	86.6	92.0	5.0	0.85
2	85.8	90.1	6.9	1.17

[0046]	3	83.5	90.8	6.5	1.29
	4	85.1	90.4	7.1	1.16
	5	88.9	88.1	8.9	1.03
	6	86.0	90.4	7.0	1.17
	7	85.3	91.0	6.8	1.17

[0047] 以上所述实施例并非对本发明做任何限制,凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。