



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113649060 B

(45) 授权公告日 2023.09.29

(21) 申请号 202110868635.3

CN 102188975 A, 2011.09.21

(22) 申请日 2021.07.30

CN 111330629 A, 2020.06.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

GB 824535 A, 1959.12.02

申请公布号 CN 113649060 A

CN 106890641 A, 2017.06.27

(43) 申请公布日 2021.11.16

CN 103819344 A, 2014.05.28

(73) 专利权人 金浦新材料股份有限公司

CN 112121812 A, 2020.12.25

地址 210000 江苏省南京市六合区江北新

CN 111454159 A, 2020.07.28

材料科技园大纬东路188号

CN 109734601 A, 2019.05.10

(72) 发明人 谢天明 丁国来 汪雪 吴倩

葛盛才

何杰等.《工业催化》.徐州:中国矿业大学出版社,2014,23.

朱洪法主编.《催化剂手册》.北京:金盾出版社,2008,696.

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任

公司 32112

黄瑞鑫等.《世界精细化学产品质量标准汇编》.2000,159.

专利代理师 贾曼曼

Zendehdel M等.Host (nano cage NaY)/guest Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II)

(51) Int. Cl.

B01J 29/46 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C07C 209/00 (2006.01)

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/11 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/25 (2006.01)

Complexes of N,N-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-2,2-dimethyle-1,3-diaminopropane: Synthesis and Catalyst Activity. JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY. 2010, 第57卷(第2期), 205-212.

王占良.水杨醛衍生物缩丙二胺Schiff碱金属配合物的合成、表征和性质研究.中国博士学位论文全文数据库(工程科技I.辑).2008,(第11期),B014-116.

Zakaria ZY等.Catalyst screening for conversion of glycerol to light

olefins. CHEMICAL ENGINEERING

JOURNAL. 2012, 第207卷803-813.

(续)

(56) 对比文件

JP 2001187766 A, 2001.07.10

US 2011060166 A1, 2011.03.10

CN 110841648 A, 2020.02.28

CN 104693037 A, 2015.06.10

US 2020385332 A1, 2020.12.10

审查员 陈天奇

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂、其制备方法及应用。催化剂的化学式为NiAB/C,其中,辅活组分A为除Ni之外第四周期

过渡金属中的一种或者混合物,助剂B为金属Mg、Cr和Zr中的一种或者混合物,C为载体。本发明的催化剂使得丙烯腈氨解连续制备1,3-丙二胺,具有工艺简单、成本低的优点。

CN 113649060 B

[接上页]

(56) 对比文件

Aini A.N.等.Performance of Ni-Cu/
HZSM-5 Catalyst in Hydrocracking Process
to Produce Biofuel from Cerbera
manghas Oil. KEY ENGINEERING

MATERIALS.2021,第884 卷149-156.

余秦伟;李亚妮;王伟;杨建明;吕剑.催化合
成1,2-丙二胺研究进展.化学世界.2015,(03),
全文.

1. 一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂,其特征在于,所述催化剂的化学式为NiCuMg/HZSM-5分子筛,所述催化剂中Ni:Cu:Mg:HZSM-5分子筛的质量比为100:(10-80):(0.1-5):(1-50)。
2. 根据权利要求1所述的用于合成1,3-丙二胺的催化剂,其特征在于,所述催化剂中Ni:Cu:Mg:HZSM-5分子筛的质量比为100:(10-60):(0.1-4):(1-40)。
3. 根据权利要求1-2任一项所述催化剂的制备方法,其特征在于,通过共沉淀法制备活性组分NiCu前驱体,将所述前驱体烘干后,把Mg的盐溶液均匀喷洒到所述前驱体中,再将载体HZSM-5分子筛与所述前驱体混匀,经过造粒和焙烧,再压制成型。
4. 根据权利要求1-2任一项所述催化剂的应用,其特征在于,将所述催化剂填充在固定床反应器中,催化剂活化后,再通入丙烯腈与助剂D混合物、液氨和H₂进行反应得到1,3-丙二胺,助剂D为二甲基亚砷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺和吡啶中的一种或者混合物。
5. 根据权利要求4所述催化剂的应用,其特征在于,丙烯腈与助剂D质量比为100:(0.1-5)。
6. 根据权利要求4所述催化剂的应用,其特征在于,反应温度为100-400℃,反应压力为1-20MPa。
7. 根据权利要求4所述催化剂的应用,其特征在于,反应空速为0.1-100g/(g_{cat}·h)。

一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化合成的领域,具体涉及一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 1,3-丙二胺是重要的有机中间体,可用作环氧树脂固化促进剂、油品添加剂、选矿捕收剂、合成Schiff碱及其金属配合物、合成医药中间体(氨磷汀和甲锭丙二胺)等,应用于半导体制造业、化学机械抛光、印染废水处理和光催化降解等领域。由于1,3-丙二胺的合成工艺条件要求很高,目前只有国外如德国巴斯夫、美国UCC等几家公司能大规模生产。

[0003] 1,3-丙二胺的合成方法包括有丙烯腈氨解法,丙烯腈氨解法主要是先将氨与丙烯腈反应制备3-氨基丙腈,再经催化加氢得到1,3-丙二胺。丙烯腈氨解法由于具有工艺简单,原料来源广泛等优点,是目前制备1,3-丙二胺较为通用的方法。以丙烯腈为原料需要经过氨化和加氢两步反应才能得到1,3-丙二胺,而这两步反应所用催化剂不同,现有技术只能通过两步法进行1,3-丙二胺的制备。如中国专利CN101817752B公开了一种两步法合成1,3-丙二胺的方法,先以液氨和丙烯腈为原料分子筛为催化剂在固定床反应器中制得3-氨基丙腈反应液,丙烯腈转化率超过98%,再将不经分离纯化的反应液在反应釜中以雷尼镍为催化剂催化加氢合成1,3-丙二胺,其总产率可80%以上,该方法具有工艺条件温和、产物收率高、三废少的优点,但是存在两步法工艺复杂、催化剂成本高和难以大规模生产的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,从而提供一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂及其制备方法和应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0006] 一种用于合成1,3-丙二胺的催化剂,其特征在于,所述催化剂的化学式为NiAB/C,其中,Ni为主催化组分,辅活组分A选用除Ni之外第四周期过渡金属中的一种金属单质,两种、多种金属的混合物也可。选用金属混合物时,催化效果上和单质金属无明显差异。助剂B为金属Mg、Cr和Zr中的一种或者混合物,选用一种金属单质或者多种金属的混合物,催化效果上无明显差异;C为载体,通常负载型催化剂所用的载体如有氧化铝载体、硅胶载体、活性炭载体及某些天然产物如浮石、硅藻土等均可使用。采用本发明的催化剂,可以使得丙烯腈氨解连续制备1,3-丙二胺,工艺简单。

[0007] 作为技术方案的进一步改进,为了降低催化剂成本,A选用Cu、Zn、Mn和Co中的一种金属单质、两种金属混合物或者多种金属的混合物,当A为混合物时,与单质相比,催化效果上没有明显差异。

[0008] 作为技术方案的进一步改进,为了提高催化效果,载体C为Al₂O₃、TiO₂、活性炭和HZSM-5分子筛中的一种。

[0009] 作为技术方案的进一步改进,为了提高催化效果,所述催化剂中Ni:A:B:C的质量

比为100:(10-80):(0.1-5):(1-50)。

[0010] 作为技术方案的进一步改进,为了提高催化效果,所述催化剂中Ni:A:B:C的质量比为100:(10-60):(0.1-4):(1-40)。

[0011] 一种上述催化剂的制备方法,包括通过共沉淀法制备了活性组分前驱体,烘干后将B的盐溶液均匀喷洒到前驱体中,再将载体C与前驱体混匀,经过造粒、焙烧、压制成型得催化剂,压制的形状可以为片状、粒状或者其他形状。

[0012] 一种上述催化剂的应用,将所述催化剂填充在固定床反应器中,催化剂活化后,再通入丙烯腈与助剂D混合物、液氨和 H_2 进行反应得到1,3-丙二胺,助剂D为二甲基亚砷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺和吡啶中的一种或者多种的混合物,助剂D增强气液混合溶解效果,增加气液传质效率的作用,提高1,3-丙二胺的收率。

[0013] 作为技术方案的进一步改进,为了提高1,3-丙二胺的收率,丙烯腈与助剂D质量比为100:(0.1-5)。

[0014] 作为技术方案的进一步改进,为了提高催化效果,催化反应的反应温度为100-400 $^{\circ}C$,反应压力为1-20MPa。

[0015] 作为技术方案的进一步改进,为了提高催化效果,反应空速范围为0.1-100g/($g_{cat} \cdot h$)。

[0016] 本发明未提及的技术均参照现有技术。

[0017] 本发明相对现有技术具有突出的实质性特点和显著的进步,具体的说,本发明的催化剂可以在固定床反应器中,以丙烯腈为原料一步法连续合成1,3-丙二胺,工艺简单,易于实现工业化放大。进一步说,本发明使用共沉淀法制备了催化剂,可以不含稀有金属和贵金属,且制备方法简单,相较两步法使用的雷尼镍催化剂成本低。本发明的催化剂具有制备工艺简单,并且可以连续合成1,3-丙二胺,易于实现工业化放大的优点。

具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施方式,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

[0019] 各实施例中催化剂的制备步骤为:配置1mol/L的NiA硝酸溶液和1mol/L的碳酸钠溶液,使用并流法进行共沉淀,反应温度80 $^{\circ}C$,老化搅拌1h后洗涤、过滤、烘干得到的前驱体,将B的盐溶液均匀喷洒到所述前驱体中,再将载体C与所述前驱体混匀,造粒成80-100目,在马弗炉中400 $^{\circ}C$ 下焙烧1h,最后压片成型为4*4mm圆柱状催化剂。

[0020] 催化剂评价方法为:用量筒准确量取100ml催化剂填充在固定床反应器中,使用500ml/min流量的5%(V/V) H_2/N_2 混合气进行活化,250 $^{\circ}C$ 活化12h后再通入反应物进行反应。

[0021] 反应产物采用气相色谱分析组成,分析仪器为安捷伦6890型气相色谱,FID检测器,HP-5型毛细色谱柱,50m*0.32mm*0.52 μm ,分析条件为:起始温度80 $^{\circ}C$,程序升温10 $^{\circ}C/min$,气化室温度300 $^{\circ}C$,检测器温度300 $^{\circ}C$,分流比为50。反应产物各组成成为同系物,各组分的含量采用面积归一法得到,再通过计算得到1,3-丙二胺收率。

[0022] 实施例1

[0023] 通过共沉淀法制备NiZn前驱体,前驱体烘干后,将 $Mg(NO_3)_2$ 溶液均匀喷洒到前驱体中,再将载体HZSM-5分子筛与前驱体混匀,经过造粒、焙烧、压片后制得催化剂,催化剂中Ni:Zn:Mg:HZSM-5质量比为100:20:0.4:8。催化剂填充到固定床反应器中活化后,通入丙烯

腈与二甲基亚砷混合物、液氨和 H_2 进行反应,丙烯腈与二甲基亚砷质量比为100:0.5,丙烯腈:液氨: H_2 进料摩尔比为1:15:12,反应温度为150℃,反应压力为1Mpa,反应空速为50g/($g_{cat} \cdot h$),反应产物通过气相色谱测得1,3-丙二胺收率为45.6%。

[0024] 实施例2

[0025] 通过共沉淀法制备NiMn前驱体,前驱体烘干后,将0.5mol/L的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液均匀喷洒到前驱体中,再将载体 TiO_2 与前驱体混匀,经过造粒、焙烧、压片后制得催化剂,催化剂中Ni:Mn:Cr: TiO_2 质量比为100:55:4:35。催化剂填充到固定床反应器中活化后,通入丙烯腈与四氢呋喃混合物、液氨和 H_2 进行反应,丙烯腈与四氢呋喃质量比为100:3.5,丙烯腈:液氨: H_2 进料摩尔比为1:40:15,反应温度为280℃,反应压力为10Mpa,反应空速为0.1g/($g_{cat} \cdot h$),反应产物通过气相色谱测得1,3-丙二胺收率为49.6%。

[0026] 实施例3

[0027] 通过共沉淀法制备NiCo前驱体,前驱体烘干后,将0.2mol/L的 $Zr(NO_3)_3$ 溶液均匀喷洒到前驱体中,再将载体 Al_2O_3 与前驱体混匀,经过造粒、焙烧、压片后制得催化剂,催化剂中Ni:Co:Zr: Al_2O_3 质量比为100:20:2:15。催化剂填充到固定床反应器中活化后,通入丙烯腈与二甲基甲酰胺混合物、液氨和 H_2 进行反应,丙烯腈与二甲基甲酰胺质量比为100:1,丙烯腈:液氨: H_2 进料摩尔比为1:40:3,反应温度为300℃,反应压力为8Mpa,反应空速为25g/($g_{cat} \cdot h$),反应产物通过气相色谱测得1,3-丙二胺收率为50.1%。

[0028] 实施例4

[0029] 通过共沉淀法制备NiCu前驱体,前驱体烘干后,将0.2mol/L的 $Mg(NO_3)_2$ 溶液均匀喷洒到前驱体中,再将HZSM-5分子筛与前驱体混匀,经过造粒、焙烧、压片后制得催化剂,催化剂中Ni:Cu:Mg:HZSM-5分子筛质量比为100:30:1:20。催化剂填充到固定床反应器中活化后,通入丙烯腈与二甲基亚砷混合物、液氨和 H_2 进行反应,丙烯腈与二甲基亚砷质量比为100:1,丙烯腈:液氨: H_2 进料摩尔比为1:20:8,反应温度为250℃,反应压力为5Mpa,反应空速为8g/($g_{cat} \cdot h$),反应产物通过气相色谱测得1,3-丙二胺收率为68.5%。

[0030] 实施例4中,相同的反应条件下连续反应120h时1,3-丙二胺的收率如表1所示,由表可知,连续反应间隔24h取样分析,1,3-丙二胺的收率缓慢下降,但是下降幅度较小。催化剂连续使用120h后1,3-丙二胺收率为67.3%,说明催化剂稳定性较强,适合1,3-丙二胺的工业化放大生产。

[0031] 表1连续反应时各个时间点的1,3-丙二胺的收率

[0032]

h	24	48	72	96	120
收率(%)					
1,3-丙二胺	68.1	68.2	67.9	67.5	67.3

[0033] 最后应当说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制;尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解,依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者对部分技术特征进行等同替换;而不脱离本发明技术方案的精神,其均应涵盖在本发明请求保护的技术方案范围当中。