



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114602537 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202011445534.7

(22) 申请日 2020.12.08

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72) 发明人 黄声骏 虞永华 张大治 邹明明

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

专利代理师 张梅娟

(51) Int. Cl.

B01J 29/18 (2006.01)

C07C 255/24 (2006.01)

C07C 253/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种改性丝光沸石分子筛催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种改性丝光沸石分子筛催化剂及其制备方法和应用,所述催化剂包括丝光沸石分子筛;丝光沸石分子筛上修饰有改性元素;改性元素为非金属元素。本申请所提供的改性的丝光沸石分子筛催化剂,对于己内酰胺氨化制取6-氨基己腈的反应具有良好的催化性能,己内酰胺的转化率大于90%,6-氨基己腈的选择性大于95%。

1. 一种改性丝光沸石分子筛催化剂,其特征在于,所述催化剂包括丝光沸石分子筛;所述丝光沸石分子筛上修饰有改性元素;所述改性元素为非金属元素。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述非金属元素选自P、F中的至少一种;优选地,所述催化剂中,改性元素的含量为3~10wt%。
3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述丝光沸石分子筛的硅铝比为Si/Al=12~20。
4. 权利要求1-3任一项所述的改性丝光沸石分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法至少包括以下步骤:

将丝光沸石分子筛在含有改性元素的溶液I中浸渍,得到所述改性丝光沸石分子筛催化剂。
5. 根据权利要求4所述的催化剂制备方法,其特征在于,所述改性元素来源于含有改性元素的前驱体;

所述前驱体为含有改性元素的铵盐、含有改性元素的无机酸中的至少一种。
6. 根据权利要求5所述的催化剂制备方法,其特征在于,所述含有改性元素的前驱体选自磷酸氢二铵、磷酸、磷酸二氢铵、氟化铵中的至少一种。
7. 根据权利要求4所述的催化剂制备方法,其特征在于,所述浸渍的条件为:

丝光沸石分子筛与溶液I的固液比为1:5~1:10g/ml;
浸渍时间为6~10h。
8. 根据权利要求4所述的催化剂制备方法,其特征在于,所述方法还包括:对所述改性丝光沸石分子筛催化剂进行干燥、焙烧;

所述干燥条件为:干燥温度低于100℃;
所述焙烧条件为:焙烧温度为500-600℃,焙烧时间为2-4h。
9. 一种6-氨基己腈的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

采用己内酰胺为原料,在催化剂存在的条件下,催化反应,得到6-氨基己腈;
所述催化剂选自权利要求1-3任一项所述的分子筛催化剂、权利要求4-8任一项所述方法制备得到的分子筛催化剂。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述催化反应条件为:

反应温度为300~400℃,己内酰胺的质量空速2~5h⁻¹。

一种改性丝光沸石分子筛催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种改性丝光沸石分子筛催化剂及其制备方法和应用,属于催化合成领域。

背景技术

[0002] 6-氨基己腈是一种重要的化工中间体,是合成1,6-己二胺的重要原料,而1,6-己二胺可以用来合成尼龙-66。目前6-氨基己腈主要通过1,6-己二腈部分加氢合成。以己内酰胺为原料合成6-氨基己腈反应有液相和气相法,但液相法的反应结果不理想。

发明内容

[0003] 根据本申请的一个方面,提供了一种改性丝光沸石分子筛催化剂及其制备方法和应用,该催化剂在己内酰胺氨化制6-氨基己腈反应中,具有良好的己内酰胺的转化率和6-氨基己腈的选择性。

[0004] 所述催化剂包括丝光沸石分子筛;

[0005] 丝光沸石分子筛上修饰有改性元素;

[0006] 改性元素为非金属元素。

[0007] 可选地,非金属元素选自P、F中的至少一种。

[0008] 可选地,催化剂中,改性元素的含量为3~10wt%。

[0009] 具体地,改性元素的含量下限可独立选自3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%;改性元素的含量上限可独立选自6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%。

[0010] 可选地,丝光沸石分子筛的硅铝比为Si/Al=12~20。

[0011] 本申请又一方面,提供了上述改性丝光沸石分子筛催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法至少包括以下步骤:

[0012] 将丝光沸石分子筛在含有改性元素的溶液I中浸渍,得到所述改性丝光沸石分子筛催化剂。

[0013] 可选地,改性元素来源于含有改性元素的前驱体;

[0014] 所述前驱体为含有改性元素的铵盐、含有改性元素的无机酸中的至少一种。

[0015] 可选地,含有改性元素的前驱体选自磷酸氢二铵、磷酸、磷酸二氢铵、氟化铵中的至少一种。

[0016] 可选地,浸渍的条件为:

[0017] 丝光沸石分子筛与溶液I的固液比为1:5~1:10g/ml;

[0018] 浸渍时间为6~10h。

[0019] 优选地,丝光沸石分子筛与溶液I的固液比为1:6g/ml。

[0020] 具体地,丝光沸石分子筛与溶液I的固液比下限可独立选自1:5g/ml、1:5.5g/ml、1:6g/ml、1:6.5g/ml、1:7g/ml;丝光沸石分子筛与溶液I的固液比上限可独立选自1:7.5g/ml、1:8g/ml、1:8.5g/ml、1:9g/ml、1:10g/ml。

- [0021] 具体地,浸渍时间可独立选自6h、7h、8h、9h、10h,或者上述两点值之间的任意数值。
- [0022] 可选地,浸渍在常温下进行。
- [0023] 可选地,所述方法还包括:对所述改性丝光沸石分子筛催化剂进行干燥、焙烧;
- [0024] 所述干燥条件为:干燥温度低于100℃;
- [0025] 所述焙烧条件为:焙烧温度为500-600℃,焙烧时间为2-4h。
- [0026] 本申请中对于干燥时间没有特别限定,本领域技术人员根据需要设定干燥时间,只要使分子筛催化剂中的水分充分挥发即可。干燥温度不可过高,高于100℃,可能导致含有改性元素的溶质随溶剂挥发。
- [0027] 具体地,干燥温度下限可独立选自60℃、65℃、70℃、75℃、80℃;干燥温度上限可独立选自85℃、87℃、90℃、95℃、100℃。
- [0028] 具体地,焙烧温度下限可独立选自500℃、510℃、520℃、530℃、550℃;焙烧温度上限可独立选自560℃、570℃、580℃、590℃、600℃。
- [0029] 具体地,焙烧时间可独立选自2h、2.5h、3h、3.5h、4h,或者上述两点值之间的任意数值。
- [0030] 本申请一种实施方式,改性丝光沸石分子筛催化剂的制备方法,包括:
- [0031] (a) 将丝光沸石分子筛加入到含磷或氟前驱体的溶液中,室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。
- [0032] (b) 将步骤(a)得到的混合物(丝光沸石分子筛连同溶液)于60℃在烘箱干燥24h;
- [0033] (c) 将步骤(b)得到的固体于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得所述催化剂。
- [0034] 根据本申请的又一个方面,提供了一种6-氨基己腈的制备方法,所述方法包括:
- [0035] 采用己内酰胺为原料,在催化剂存在的条件下,催化反应,得到6-氨基己腈;
- [0036] 所述催化剂选自上述任一分子筛催化剂、上述任一方法制备得到的分子筛催化剂。
- [0037] 可选地,反应条件为:
- [0038] 反应温度为300~400℃,己内酰胺的质量空速 $2\sim 5\text{h}^{-1}$ 。
- [0039] 优选地,反应温度为320℃,己内酰胺的质量空速为3.0g/g/h。
- [0040] 具体地,反应温度下限可独立选自300℃、310℃、320℃、330℃、340℃;反应温度上限可独立选自350℃、360℃、370℃、380℃、400℃。
- [0041] 具体地,己内酰胺的质量空速下限可独立选自 2h^{-1} 、 2.2h^{-1} 、 2.5h^{-1} 、 2.7h^{-1} 、 3h^{-1} ;己内酰胺的质量空速上限可独立选自 3.2h^{-1} 、 3.5h^{-1} 、 4h^{-1} 、 4.5h^{-1} 、 5h^{-1} 。
- [0042] 可选地,本申请反应压力为常压。
- [0043] 可选地,反应在固定床反应器中进行。
- [0044] 本申请中,“固液比”,是指固体质量与液体体积之比,例如丝光沸石分子筛与含有活性组分前驱体的溶液的固液比是指丝光沸石分子筛与含有活性组分前驱体的溶液的质量与体积之比。
- [0045] 本申请中,“硅铝比”或“Si/Al”是指分子筛中硅原子与铝原子的摩尔比。
- [0046] 本申请中,“常温”是指20-35℃。
- [0047] 本申请中,“常压”是指平常生活的大气层产生的气体压力,通常指0.1Mpa左右。

[0048] 本申请能产生的有益效果包括：

[0049] 1) 本申请所提供的改性的丝光沸石分子筛催化剂,对于己内酰胺氨化制取6-氨基己腈的反应具有良好的催化性能,己内酰胺的转化率大于90%,6-氨基己腈的选择性大于95%。

[0050] 2) 本申请所提供的改性的丝光沸石分子筛催化剂的制备方法,该制备过程简单,原料易得。

[0051] 3) 本申请所提供的己内酰胺氨化制取6-氨基己腈的方法,具有工艺简单、易于操作的优点。

具体实施方式

[0052] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0053] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买,其中丝光沸石分子筛购自南开大学催化剂厂,硅铝比为12.5。

[0054] 实施例1

[0055] 称取0.53g磷酸氢二铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品1#,其中P的含量为3wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品1#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为94.1%,6-氨基己腈选择性为96.6%。

[0056] 实施例2

[0057] 称取0.90g磷酸氢二铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品2#,其中P的含量为5wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品2#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为93.8%,6-氨基己腈选择性为96.3%。

[0058] 实施例3

[0059] 称取1.28g磷酸氢二铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品3#,其中P的含量为7wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品3#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为93.5%,6-氨基己腈选择性为95.8%。

[0060] 实施例4

[0061] 称取1.68g磷酸氢二铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品4#,其中P的含量为9wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品4#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃

预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为93.2%,6-氨基己腈选择性为95.7%。

[0062] 实施例5

[0063] 称取0.46g磷酸二氢铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品5#,其中P的含量为3wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品5#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为94.3%,6-氨基己腈选择性为97.0%。

[0064] 实施例6

[0065] 称取1.47g磷酸二氢铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品6#,其中P的含量为9wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品6#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为94.1%,6-氨基己腈选择性为96.8%。

[0066] 实施例7

[0067] 取0.46g磷酸加入24ml去离子水,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品7#,其中P的含量为3wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品7#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为94.0%,6-氨基己腈选择性为96.8%。

[0068] 实施例8

[0069] 取1.47g磷酸加入24ml去离子水,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品8#,其中P的含量为9wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品8#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为93.3%,6-氨基己腈选择性为96.1%。

[0070] 实施例9

[0071] 称取0.24g氟化铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5),室温下磁力搅拌8h,转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h,获得样品9#,其中F的含量为3wt%。取2.00g经过压片,20~40目过筛的样品9#,装填至固定床反应器,氮气气氛下450℃预处理60min,降温至320℃反应,进料质量空速为 2.5h^{-1} ,产物经冷凝罐收集,取样于气相色谱分析,己内酰胺转化率为93.8%,6-氨基己腈选择性为96.9%。

[0072] 实施例10

[0073] 称取0.41g氟化铵溶于24ml去离子水中,加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al

=12.5), 室温下磁力搅拌8h, 转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h, 获得样品10#, 其中F的含量为5wt%。取2.00g经过压片, 20~40目过筛的样品10#, 装填至固定床反应器, 氮气气氛下450℃预处理60min, 降温至320℃反应, 进料质量空速为 2.5h^{-1} , 产物经冷凝罐收集, 取样于气相色谱分析, 己内酰胺转化率为93.3%, 6-氨基己腈选择性为96.2%。

[0074] 实施例11

[0075] 称取0.59g氟化铵溶于24ml去离子水中, 加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5), 室温下磁力搅拌8h, 转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h, 获得样品11#, 其中F的含量为7wt%。取2.00g经过压片, 20~40目过筛的样品11#, 装填至固定床反应器, 氮气气氛下450℃预处理60min, 降温至320℃反应, 进料质量空速为 2.5h^{-1} , 产物经冷凝罐收集, 取样于气相色谱分析, 己内酰胺转化率为92.9%, 6-氨基己腈选择性为96.5%。

[0076] 实施例12

[0077] 称取0.77g氟化铵溶于24ml去离子水中, 加入4.00g丝光沸石分子筛分子筛(Si/Al=12.5), 室温下磁力搅拌8h, 转速为300r/min。将上述混合物置于烘箱中60℃保持24h。将干燥后的样品于马弗炉空气气氛下550℃焙烧3h, 获得样品12#, 其中F的含量为9wt%。取2.00g经过压片, 20~40目过筛的样品12#, 装填至固定床反应器, 氮气气氛下450℃预处理60min, 降温至320℃反应, 进料质量空速为 2.5h^{-1} , 产物经冷凝罐收集, 取样于气相色谱分析, 己内酰胺转化率为92.7%, 6-氨基己腈选择性为96.2%。

[0078] 以上所述, 仅是本申请的几个实施例, 并非对本申请做任何形式的限制, 虽然本申请以较佳实施例揭示如上, 然而并非用以限制本申请, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本申请技术方案的范围, 利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例, 均属于技术方案范围内。