

己二酸二甲酯加氢合成 1,6-己二醇
铜基催化剂的制备工艺研究

雒廷亮¹, 尚开龙¹, 孔海平², 徐 丽¹, 程 亮¹, 刘国际¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001; 2. 河南省豫冠安全发展有限公司,河南 郑州 450002)

摘 要:以 Na₂CO₃ 为沉淀剂,将其与一定浓度的硝酸盐混合,利用共沉淀方法制备铜基催化剂.考察了铜锌铝配比、陈化时间、焙烧温度对催化剂性能的影响,并采用 X 射线衍射(XRD)、热重(TG)对催化剂进行了表征.获得了该催化剂制备的主要参数:Cu 负载量为 40%、锌铝比 2.7:1、陈化时间 2 h、焙烧温度 450 ℃,在此条件下,己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇的酯的转化率和醇的收率分别为 98.46%,72.99%.

关键词:铜基催化剂;1,6-己二醇;己二酸二甲酯;转化率;收率

中图分类号:TQ426.8 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.02.018

0 引言

1,6-己二醇是最近几年逐渐被重视的一种重要精细化工原料,在聚氨酯、聚酯、涂料、光固化剂、医药中间体等领域有着广泛的应用^[1].通常,1,6-己二醇通过 1,6-己二酸二烷基酯催化加氢制得,催化剂主要为铜基催化剂^[1-4].程光剑,魏晓霞等人对己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇的铜基催化剂的应用以及加氢工艺进行了研究^[1-5],但在催化剂制备工艺方面还比较欠缺,笔者就催化剂的制备工艺进行了较多的探索和研究,主要考察了铜锌铝配比、陈化时间、焙烧温度等因素,并且通过对前驱体的表征和分析、对催化剂制备过程的控制,为催化剂的生产制备提供一定的理论依据.

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;正丁醇、无水碳酸钠,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;己二酸二甲酯,分析纯,阿拉丁试剂(中国)有限公司;氢气、氮气,高纯品,北京普莱克斯实用气体有限

公司;DF-101S 型超级恒温水浴,郑州金育科贸有限公司;4848 型高压反应釜,美国 Parr 公司;GC7890(F)型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司;快速升温高温实验炉(HS-68),河南建筑材料设计研究院有限公司.

1.2 催化剂的制备

以 Na₂CO₃ 为沉淀剂,将其与一定浓度的 Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、Al(NO₃)₃ 的混合溶液共同滴加至烧瓶中以形成沉淀混合物,在恒温 65 ℃ 下不断搅拌,保持烧瓶中的 pH 在 7~8 之间.滴定结束后,陈化一定时间,对沉淀混合物进行洗涤、过滤、干燥、一定温度下焙烧处理 4 h,制得 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂.

1.3 分析表征仪器

X 射线衍射仪(XRD),D/MAX-RB 型,日本 RIGAKU 公司,Cu 靶 K_α 射线,波长 λ=0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5(°)·min⁻¹,扫描范围(2θ)5°~50°;采用德国 NETZSCH STA 409PC 型综合热分析仪进行测定,升温速率为 20 ℃/min,氮气气氛.

1.4 催化剂加氢性能评价

催化剂性能的评价是通过高压反应釜(美国 Parr 公司生产)进行高温高压反应完成的.将反应

收稿日期:2013-11-26;修订日期:2014-01-12
基金项目:教育部博士点基金资助项目(2011410111003)
作者简介:雒廷亮(1955-),男,河南武陟人,郑州大学教授,硕士生导师,主要从事反应工程、绿色过程工程及化工新技术的教学及研究.

物质量 5% 的催化剂装入反应釜,检查气密性,用氢气置换空气 3 次.在 280 ℃,5~8 MPa 下用干燥的氢气还原 4 h.催化剂还原完成后,冷却高压釜至室温,打开已经与高压釜放空口连接完毕的真空泵,使高压釜内形成一定的真空度,加入正丁醇与己二酸二甲酯体积配比为 4:1 的原料液 250 mL,通入氢气,在 280 ℃,27 MPa 下,进行加氢反应,一定时间后停止反应,进行降温降压处理.反应产物经冷凝后收集,离心处理,反应产物经气相色谱检测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 X-射线衍射(XRD)

不同 Cu 负载量下 Cu-Zn-Al 三组分催化剂的 XRD 谱图,如图 1 所示.各样品均在 $2\theta = 36.3^\circ$ 处出现一个弥散峰,是 CuO 和 ZnO 的共同宽化峰.在 $2\theta = 32.2^\circ$ 处出现 ZnO 的衍射峰,在 $2\theta = 39.2^\circ$ 检测到 CuO 的衍射峰,而未检测到 ZnO 的衍射峰,说明 ZnO 在催化剂上均匀分布.同时随着 Cu 负载量的提高,催化剂衍射峰的峰型也变得更加尖锐,表明活性相前驱体粒径的增大^[9].特别是在 Cu 负载量达到 40% 的催化剂的 XRD 谱线中,催化剂中的氧化铜和氧化锌的特征衍射峰急剧增大,峰型变得非常尖锐,预示着粒径急剧增大.另外在 34.4° ,有 Al_2O_3 的特征衍射峰出现,表面催化剂原来的高分散性被破坏.当 Cu 负载量为 45% 时,催化剂表面晶粒较大的 CuO 成为表面的主要物种,难以形成高分散的 CuO 微粒,由此可知,铜负载量不宜过高,40% 的铜负载量最佳.

2.1.2 热重分析讨论

在以 20 ℃/min 的升温速率加热到 800 ℃的过程中,前驱体的分解主要发生在 200 ℃附近,这是由于催化剂脱除物理吸附水引起;在 500 ℃时,前驱体的质量残留量为 70%;800 ℃时,前驱体质量残留量为 68%.温差较大的情况下,质量损失较小,说明到 500 ℃左右已经完全分解,而这部分是催化剂脱除碳酸根阴离子引起的.在升温过程中,约有 30% 的组分转变为 CO_2 和 H_2O ,剩下的为 CuO、ZnO、 Al_2O_3 .铜基催化剂高温分解的整个过程都存在放热现象,因此沉淀前驱体样品的 TG 表征结果可以为选择合适的焙烧温度提供依据^[11],烧失重越小,表明样品的分解越完全.

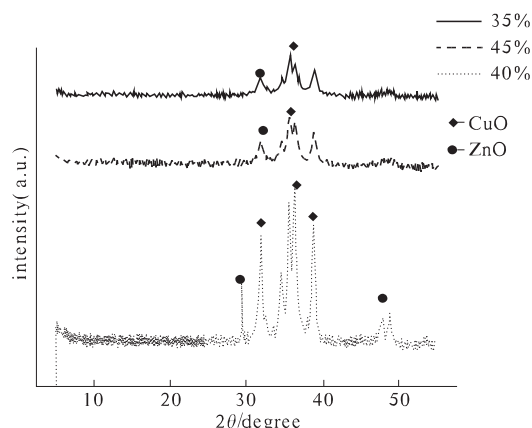


图 1 不同 Cu 负载量下 Cu-Zn-Al 三组分催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD spectra of Cu-Zn-Al catalysts in different cu loading

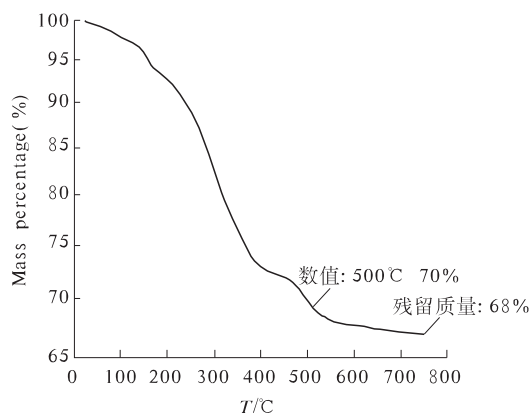


图 2 催化剂前驱体样品的热分析图谱

Fig. 2 The TG-DSC analysis of the catalyst precursor

2.2 催化剂制备的影响因素

2.2.1 铜负载量对催化剂加氢性能的影响

在锌铝比为 2.7:1、陈化时间为 2 h、焙烧温度为 450 ℃时,考察了 Cu 的负载量对催化剂催化性能的影响,结果如图 3 所示.

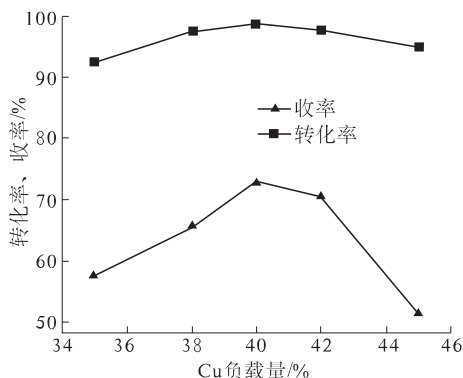


图 3 Cu 的负载量对催化剂性能的影响

Fig. 3 Effect of Cu loading on the catalytic performance

由图 3 可见,当 Cu 的负载量为 35% 时,酯的转化率接近 100%,且随着负载量的增加,转化率提高缓慢.当 Cu 负载量为 40% 时,醇的收率超过 72%;继续提高 Cu 负载量,醇的选择性却开始下降,这是由于 Cu 负载量过高容易导致金属 Cu 团聚,使其颗粒较大,催化剂的比表面减少.铜基催化剂中,Cu 作为主要的活性组分,以铜或铜的氧化物形式存在.然而单独的铜的活性很差,添加其他组分可以大大提高催化剂的活性^[8],因此,合理的 Cu 负载量对催化剂的活性具有显著作用.Cu 负载量为 40% 时,此时酯的转化率为 98.46%,醇的收率为 72.99%.

2.2.2 锌铝原子比对催化剂加氢性能的影响

在 Cu 负载量为 40%,陈化时间 2 h,焙烧温度 450 ℃ 时,考察了锌铝原子比对催化剂催化性能的影响,结果如图 4 所示.

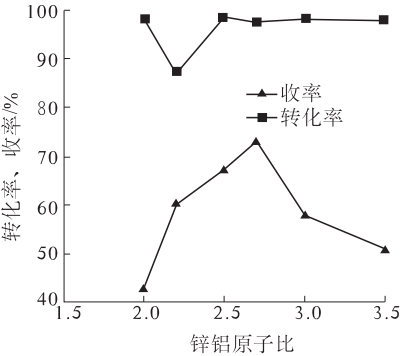


图 4 锌铝原子比对催化剂加氢催化性能的影响

Fig. 4 Effect of the ratio of Zn and Al on the catalytic performance

由图 4 可知,锌铝比从 2 增至 3.5 时,酯的转化率基本呈一条直线,均在 97% 以上.锌铝比在 2.5~3 之间,醇的收率较佳,当锌铝比为 2.7 时,醇的收率达到 72.99%,继续提高锌铝比,醇的收率开始下降.这是由于 Zn 含量较高时,CuO 容易被还原,且随着 Zn 含量增大呈减小趋势,铝含量较高时,Cu 与 Al₂O₃ 有很强的相互作用,导致 Cu 的还原性不断降低.因此,该催化剂系存在适宜的锌铝原子比,对应锌与铝物质的量比为 2.7,即锌铝原子比为 2.7 的催化剂活性最高.

2.2.3 陈化时间对催化剂加氢性能的影响

在 Cu 负载量为 40%,锌铝比为 2.7,焙烧温度为 450 ℃ 时,考察了陈化时间对催化剂催化性能的影响,结果如图 5 所示.

由图 5 可见,随着陈化时间增加,酯的转化率与醇的收率均有不规则变化,收率整体呈现下降

趋势,陈化时间为 2 h 时,收率最佳,达到 72.99%.这是由于随着陈化时间的延长,焙烧后的 CuO 与 ZnO 颗粒较大,容易形成独立的 CuO 和 ZnO,从而使催化剂的活性下降.陈化时间对活性相前驱体组成、催化剂结构等性能均有影响,延长陈化时间还可减少催化剂中钠离子残留,以减少偏铝酸钠生成,从而提高催化剂活性^[14],因此适当的陈化时间对催化剂活性的提高最为有利,2 h 陈化的催化剂的活性最佳.

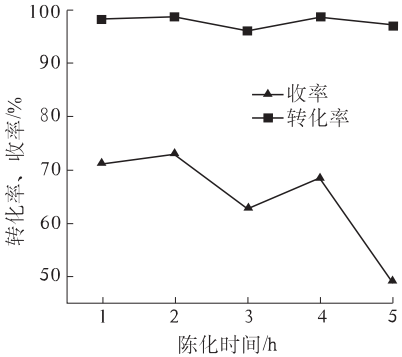


图 5 陈化时间对催化剂催化性能的影响

Fig. 5 Effect of the aging time on the catalytic performance

2.2.4 焙烧温度对催化剂加氢性能的影响

在 Cu 负载量为 40%,锌铝比为 2.7,陈化时间为 2 h 时,考察了焙烧温度对催化剂性能的影响,结果如图 6 所示.

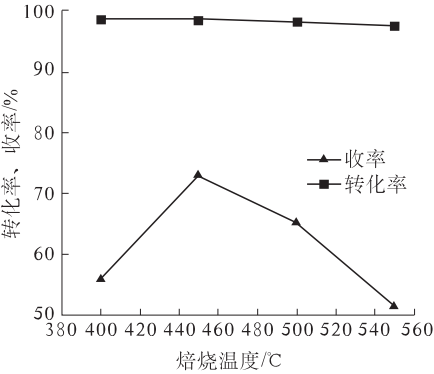


图 6 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

Fig. 6 Effect of the calcination temperature on the catalytic performance

由图 6 中变化曲线可以看出,随着焙烧温度提高,酯的转化率呈小幅度下降趋势,从 98.46% 降至 97.61%.焙烧温度过低,催化剂前驱体分解不彻底,影响催化剂活性中心的形成,因而催化剂活性受到影响.随着焙烧温度升高,醇的收率在 400~450 ℃ 之间呈上升趋势,在 450 ℃ 达到最

高,为 72.99%。焙烧温度进一步升高时,转化率和收率均下降,超过 500 ℃ 时转化率和收率显著下降,这是因为随着温度升高,催化剂的晶粒逐渐变大,从而引起部分催化剂晶粒团聚并再次氧化烧结,导致催化剂耐热性变差,活性中心数目减少,活性显著降低^[11-14]。根据以上实验结果,选定焙烧温度 450 ℃。

3 结论

对合成 1,6-己二醇的催化剂组成和制备影响因素进行了研究,获得了该催化剂的主要制备参数,得到的适宜工艺条件为: Cu 负载量为 40%, 锌铝比为 2.7:1, 陈化时间为 2 h, 焙烧温度为 450 ℃。在此催化剂作用下, 己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇的酯的转化率和醇的收率分别为 98.46%, 72.99%。

参考文献:

- [1] 程光剑,黄集钺,石鸣彦,等. 用于生产 1,6-己二醇的加氢催化剂制备及评价[J]. 石化技术与应用, 2008,26(2):136-139.
- [2] 程光剑,石鸣彦,史君,等. 一种生产 1,6-己二醇的方法[P]. 中国 CN 101265158A,2008.
- [3] 程光剑. 1,6-己二醇工艺研究[D]. 大连:大连理工大学化工学院,2006.2-6
- [4] 程光剑,史君,张元礼,等. 己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇工艺研究[J]. 精细化工中间体,2006,36(5):67-69.
- [5] 魏晓霞,霍稳周,陈明,等. 己二酸酯加氢生产 1,6-己二醇工艺研究[C]. 石油化工,2010,(39):933-935.
- [6] 房德仁,李海洋,李士芹,等. 低压合成甲醇催化剂母料变色点性质的研究[J]. 燃料化学学报, 2003,31(6):610-614.
- [7] 房德仁,刘中民,徐秀峰,等. 老化时间对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报,2006,34(1):96-99.
- [8] 国海光. 铜基甲醇合成催化剂的研究[D]. 化学工程学院,杭州:浙江工业大学,2003.34-57.
- [9] 李静. 二氧化碳加氢合成甲醇铜基催化剂的制备及性能评价[D]. 青岛:中国石油大学(华东)化学工程学院,2009.33-41.
- [10] 樊光银. 制备条件对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化酯加氢制备醇活性的影响[J]. 四川理工学院学报,2010,23(4):453-456.
- [11] 王丽丽,丁雯,刘迎伟,等. 铜锌原子比对 CuO-ZnO/Al₂O₃ 催化剂合成甲醇性能的影响[J]. 石油化工,2010,39(7):724-728.
- [12] 黄伟,刘勇军,左志军. Al 含量对完全液相法制备 Cu-Zn-Al 催化剂合成甲醇的影响[J]. 太原理工大学学报,2012,43(4):401-405.
- [13] 袁鹏,刘仲毅,孙海杰,等. 焙烧温度对酯加氢制醇 Cu-Al-Ba 催化剂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010,26(8):2235-2241.
- [14] 郭平均,赵正康,杨菊群. 焙烧处理对甲醇合成催化剂结构的影响[J]. 煤化工,2012,158(1):34-36.
- [15] 陈红梅,朱玉雷,郑洪岩,等. 铜基催化剂上草酸二甲酯催化加氢合成乙二醇的研究[J]. 天然气化工,2010,35(3):1-6.
- [16] 黄凤林,杨楠,卢素红. 共沉淀法制备 CO₂ 合成甲醇铜基催化剂的性能研究[J]. 当代化工,2013,42(4):392-396.

Study on Preparation of Copper-based Catalyst for 1,6-Hexanediol Synthesis via Dimethyl Adipate Hydrogenation

LUO Ting-liang¹, SHANG Kai-long¹, KONG Hai-ping², XU Li¹, CHENG Liang¹, LIU Guo-ji¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001 China; 2. Henan Yuguan safety Development Co. Ltd, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The Cu-based catalysts were prepared by coprecipitation methods, with Na₂CO₃ as the precipitant and with the solutions of mixed nitrates. The effects of Cu/Zn/Al ratio, aging time, calcination temperature on the catalyst performance were investigated, and the catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG). The optimum preparation parameters were obtained as follows: the Cu loading was 40%, the ratio of Zn and Al was 2.7:1, the aging time was 2h, the calcination temperature was 450℃, and under these conditions, the conversion of dimethyl adipate and the yield of 1,6-hexanediol were 98.46% and 72.99%, respectively.

Key words: the copper-based catalyst, 1,6-hexanediol, dimethyl adipate, conversion; yield