

# 超重力法制备气相醛加氢催化剂中试放大研究

吴显军<sup>1\*</sup>, 李凤铤<sup>1</sup>, 王刚<sup>1</sup>, 刘彦峰<sup>1</sup>, 胥占风<sup>2</sup>

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;

2. 中国石油大庆石化公司化工二厂, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:**在超重力共沉淀中试装置上进行了铜基气相醛加氢催化剂制备放大试验。研究发现,在超重力机转速 1 200 r/min、中和温度 80℃、pH 7.5、老化温度 80℃、老化时间 30 min 及焙烧温度 380℃ 条件下,制得催化剂的比表面积高、CuO 晶粒度低,活性组分分散度较好。以某石化公司丁辛醇装置丁醛和辛烯醛为原料,通过催化剂加氢评价考察催化剂活性结果显示,中试放大催化剂原料转化率及产品选择性均高于 99%,且在空速高出约 14% 情况下,产品性质与参比剂相当,且产品杂质含量略低,表明放大剂活性略好于参比剂。

**关键词:**超重力;醛加氢;催化剂;中试

中图分类号:TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0226-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.042

## Pilot scale study on preparation of gaseous aldehyde hydrogenation catalyst by hypergravity method

WU Xian-jun<sup>1\*</sup>, LI Feng-xuan<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, LIU Yan-feng<sup>1</sup>, XU Zhan-feng<sup>2</sup>

(1. PetroChina Daqing Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;

2. No.2 Chemical Plant, PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

**Abstract:** The preparation and amplification of copper-based catalyst for gaseous aldehyde hydrogenation are completed on a pilot high gravity coprecipitation plant. It is found that the catalyst with high specific surface area, low CuO grain size and good dispersity of active component can be prepared under the conditions that the rotation speed of hypergravity machine is 1 200 r·min<sup>-1</sup>, neutralization temperature is 80℃, neutralization pH value is 7.5, the aging temperature is 80℃, the aging time is 30 min, and the roasting temperature is 380℃. Butyraldehyde and octenaldehyde from butanol/octanol unit in a petrochemical company are taken as raw materials to evaluate the activity of the prepared catalyst. Evaluation results show that both the conversion rate of materials and the selectivity of products over the pilot enlarge catalyst exceed 99%. When the velocity is increased by about 14%, the properties of the product over the enlarged catalyst are similar to those over reference catalyst and the impurity content of the product is slightly lower, showing that the activity of the enlarged catalyst is slightly better than that of reference one.

**Key words:** hypergravity; aldehyde hydrogenation; catalyst; pilot

丁辛醇是重要的有机化工原料和化学助剂原料<sup>[1]</sup>,用途十分广泛。目前,工业上多采用气相工艺生产丁辛醇产品<sup>[2]</sup>,该工艺的核心技术是铜基醛加氢催化剂,通常采用传统共沉淀法<sup>[3-4]</sup>来制备。

近几年,伴随科技进步,诸多学者将催化剂制备新技术引入到铜基催化剂合成研究中。如李基涛等<sup>[5]</sup>将高速碰撞机引入了催化剂的合成,该方法实现了反应过程的微观瞬间混合。房德仁等<sup>[6]</sup>采用两步共沉淀法制备催化剂,该方法在一定反应条件下分别沉淀出 Cu-Al 和 Zn-Al,再将两者混合并经老化生成稳定的催化剂前驱体。Shao 等<sup>[7]</sup>采用超重力复合浸渍法研究了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 Cu-Mn 混合氧化物催化剂的制备,催化剂氧化物的分散度较好,具有丰富的表面氧空位。陈建峰<sup>[8]</sup>采用超重力共沉淀技术,制备出晶粒均一、活性组分分散度高的铜基催化剂。

超重力技术具有混合快、反应强<sup>[9]</sup>等优点。研究发现超重力技术可以在微观上实现均匀共沉淀,从而实现活性组分均匀、粒度分步窄且晶型可控,可克服传统共沉淀法的缺陷,制备的催化剂活性组分 Cu 分散度高。然而,此类研究多处于实验室阶段,未见有工业放大报道。

本文中介绍了在超重力共沉淀反应中试装置上制备铜基催化剂的研究工作,着重考察放大条件下制备工艺对催化剂性能的影响,为工业放大提供技术支持。

## 1 试验部分

### 1.1 超重力中试装置

超重力共沉淀中试装置工作原理是金属盐溶液和沉淀剂进入超重力机内后,在高速旋转的填料上接触并发生共沉淀反应,反应产生的气体由排

气口排出,沉淀产物随液体通过出料口排出,图1是该装置简图。

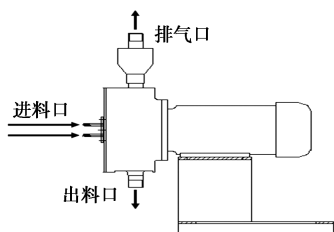


图1 超重力中试装置简图

## 1.2 催化剂制备及分析

将配制好的铜、锌、铝盐溶液和碳酸盐溶液并流加入到超重力共沉淀反应器中进行中和反应,然后进行老化,得到的沉淀产物再经洗涤、过滤、干燥、焙烧、压片成型制得气相醛加氢催化剂。

利用日本岛津 Lab XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品 CuO 晶粒分散度,利用美国 micromeritics 仪器公司 ASAP2405M 仪器分析样品比表面积。

## 1.3 试验原料及产品分析

以某石化公司丁辛醇装置的丁醛和辛烯醛作为中试放大催化剂加氢活性评价原料,采用安捷伦 6890 气相色谱仪分析辛烯醛原料及辛醇产品的组成。

## 1.4 催化剂活性评价装置

在模拟实际工业装置的小型气相加氢评价装置进行催化剂活性评价,工艺为单段、单剂一次通过,流程如图2所示。

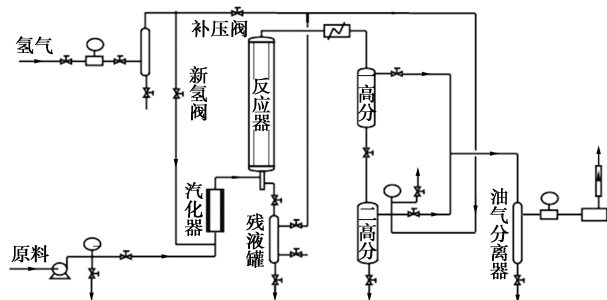


图2 气相加氢评价装置

## 2 结果与讨论

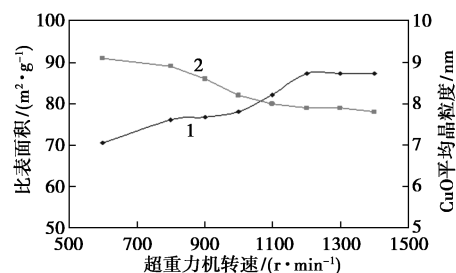
### 2.1 中试工艺考察

在超重力中试装置上,对影响共沉淀反应效果的中和条件、老化时间、焙烧温度等主要因素进行了考察,并通过工艺优化得出最佳工艺条件,具体如下。

#### 2.1.1 中和反应条件

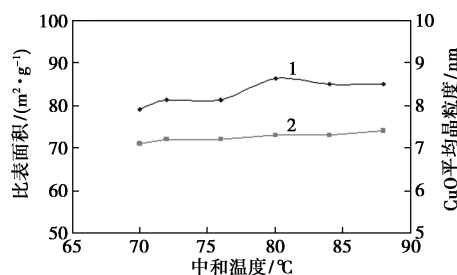
众多研究表明,CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作为多

组分催化剂,活性组分 Cu 在 ZnO 上的分散度决定了催化剂性能<sup>[10-11]</sup>,而分散度与组分间的相互作用息息相关,组分间相互作用又取决于共沉淀反应的效果。通过研究共沉淀过程中包括超重力机转速、中和温度及中和 pH 等因素变化对催化剂比表面积和 CuO 晶粒度的影响,摸索出适宜的中和反应条件,结果如图3~图5所示。



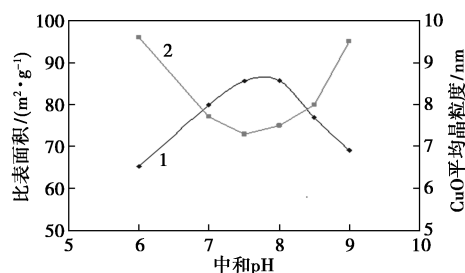
1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

图3 转速影响



1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

图4 中和温度影响



1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

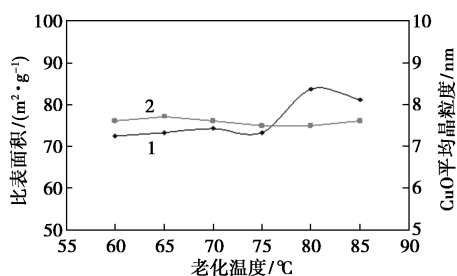
图5 中和 pH 影响

从图3~图5可以看出,超重力机转速增大,催化剂比表面积增大,CuO 平均晶粒度减小,当转速超过 1 200 r/min,比表面积和 CuO 平均晶粒度基本保持不变。这是因为在超重力机内液液两相传递反应过程中转速越大,g 越大,液体相对速度也越大,巨大的剪切应力克服了表面张力,使得相间的接触面积增大从而导致相间传递过程的极大强化,实现了高度的微观共混。当中和 pH 控制在 7.5~8.0 时,得到的催化剂具有较大的比表面积和较小的

CuO 平均晶粒度。根据结晶学原理,碱性太强或太弱都不利于生成好的结晶,在这一 pH 区间,生成物的物相中同晶取代反应进行较好,因而得到沉淀的结晶度变差,晶粒细化,催化剂活性组分分散度提高。

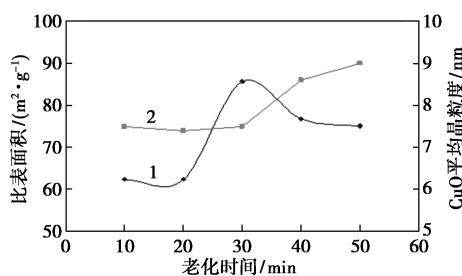
### 2.1.2 老化条件

老化完成晶型的转化和生长,该过程发生的物理化学变化影响着催化剂颗粒粒径及分散状况。对老化条件时间和温度的考察结果见图 6 和图 7。



1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

图 6 老化温度影响



1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

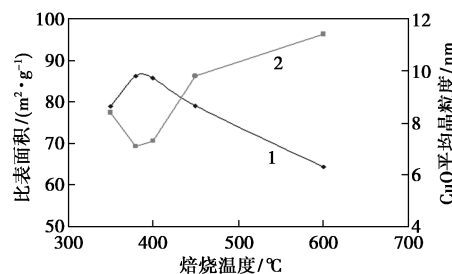
图 7 老化时间影响

根据 Li 等<sup>[12]</sup>的试验结果,当沉淀反应形成  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  相,由此分解可形成 CuO-ZnO 活性固溶活性相,同时,高比表面积和低 CuO 晶粒度利于提高催化剂性能。图 6、图 7 显示,当老化温度介于 75~85℃、时间介于 25~35 min 时,具有较高比表面积和低 CuO 晶粒,所以,老化条件应选择这个区间。

### 2.1.3 焙烧温度

焙烧是催化剂热处理过程,也是催化剂活化过程和晶粒分配、成型的过程。催化剂的焙烧温度对催化剂表面金属晶粒的分布、金属与载体相互作用的强弱有很大的影响。为保证金属 Cu 处于分散状态,需要控制焙烧使催化剂前驱体分解而又达不到形成单独的 CuO 晶粒的程度。图 8 显示,当焙烧温度超过 400℃ 时 CuO 晶粒度迅速增大,而在 380~400℃ 时,比表面积高,CuO 晶粒度小。焙烧温度过

高,组分之间相互作用越强,导致烧结,焙烧温度过低,前驱体分解不完全。因此,适宜的焙烧利于表面铜锌之间的相互作用,催化剂才具有更好的表面性能。



1—比表面积;2—CuO 平均晶粒度

图 8 焙烧温度影响

## 2.2 催化剂筛选

虽然上述中试放大工艺考察已得出较为适宜的催化剂制备条件,但催化剂性能则需通过加氢评价来印证,并由此来确定最终放大工况。为此,将不同条件下制备出的催化剂在小型加氢装置上进行活性评价,以筛选出活性最优的催化剂。评价以工业丁辛醇装置进料为原料,模拟工业装置实际工况,具体为反应压力 0.4~0.6 MPa、热点温度 180~220℃、体积空速 0.4~0.6 h<sup>-1</sup>、氢醛体积比 8 000:1,评价结果见表 1。

表 1 催化剂活性筛选结果

编号	丁醛 转化率/%	丁醇 选择性/%	辛烯醛 转化率/%	辛醇 选择性/%
1 <sup>#</sup>	99.68	98.82	99.71	99.00
2 <sup>#</sup>	99.99	99.57	99.99	99.41
3 <sup>#</sup>	99.98	99.54	99.98	99.40
4 <sup>#</sup>	99.70	97.74	99.73	97.71
5 <sup>#</sup>	99.77	98.24	99.78	98.22
6 <sup>#</sup>	99.92	99.01	99.90	98.95
7 <sup>#</sup>	99.90	99.48	99.96	99.38
8 <sup>#</sup>	99.28	98.01	99.03	97.71
9 <sup>#</sup>	99.97	99.62	99.98	99.38
10 <sup>#</sup>	98.48	98.00	98.68	97.39
11 <sup>#</sup>	99.98	99.04	99.90	98.73
12 <sup>#</sup>	99.99	99.40	99.99	98.21
13 <sup>#</sup>	99.20	99.17	99.21	99.18
14 <sup>#</sup>	99.67	99.07	99.69	99.03

表 1 显示,2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>催化剂的丁醛、辛烯醛转化率和丁醇、辛醇选择性优于其他催化剂。2<sup>#</sup>催化剂与

3<sup>#</sup>催化剂制备时超重力机的转速分别为 1 200、1 400 r/min,其他制备工艺条件相同,考虑到经济性,确定 2<sup>#</sup>催化剂制备条件即转速 1 200 r/min、中和温度 80℃ 和 pH 7.5、老化温度 80℃ 和时间 30 min、焙烧温度 380℃ 为最佳中试放大工况。可以看出,催化剂活性筛选结果与工艺考察结果基本相符。

### 2.3 活性对比试验

以某工业剂为参比剂,与 2<sup>#</sup>催化剂进行活性对比试验,结果列于表 2 和表 3。

表 2 以丁醛为原料的加氢评价结果

催化剂	2 <sup>#</sup> 催化剂	参比剂
反应压力/MPa	0.45	0.45
热点温度/℃	180~190	180~190
体积空速/h <sup>-1</sup>	0.40	0.35
氢醛体积比	8000:1	8000:1
原料/产品性质(质量分数)	原料	产品
异丁醛/%	11.76	0.01
正丁醛/%	83.55	0.02
异丁醇/%	0.05	12.26
正丁醇/%	0.32	85.69
其他/%	4.32	2.04
丁醛转化率/%	99.99	99.98
丁醇选择性/%	99.60	99.38

表 3 以辛烯醛为原料的加氢评价结果

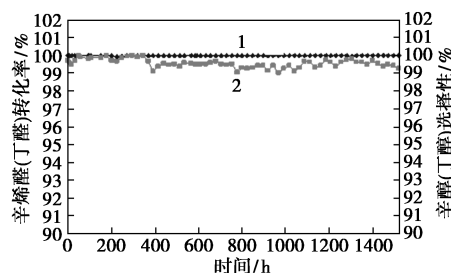
催化剂	2 <sup>#</sup> 催化剂	参比剂
工艺条件		
反应压力/MPa	0.45	0.45
热点温度/℃	190~200	190~200
体积空速/h <sup>-1</sup>	0.40	0.35
氢醛体积比	8000:1	8000:1
原料/产品性质(质量分数)	原料	产品
辛烯醛/%	94.09	0.01
辛醇/%	0.01	96.59
其他/%	5.90	3.40
辛烯醛转化率/%	99.99	99.98
辛醇选择性/%	99.48	99.05

表 3 显示,2<sup>#</sup>催化剂和参比剂的辛烯醛转化率及辛醇选择性均高于 99%,而其他组分含量略低于参比剂,表明生成的杂质含量略少。此外,2<sup>#</sup>催化剂在空速高出约 14%的情况下,可产出性质相当的丁辛醇产品,总体上来看,2<sup>#</sup>催化剂活性略好于工业参

比剂,这与前述相比传统共沉淀而言,超重力共沉淀法可提高活性组分分散度相符。

### 2.4 活性稳定性试验

目前,铜基醛加氢催化剂在工业装置的使用周期为 3~5 a,催化剂应具有良好的活性稳定性,从而确保末期产品达到产品标准。按催化剂研发传统做法,对中试放大催化剂进行了 1 500 h 活性稳定性考察,考察工况:体积空速 0.4~0.6 h<sup>-1</sup>,热点温度 180~220℃,反应压力 0.4~0.6 MPa,氢醛体积比 8 000:1 的工艺条件下,结果见图 9 和图 10。



1—转化率;2—选择性

图 9 活性稳定性试验

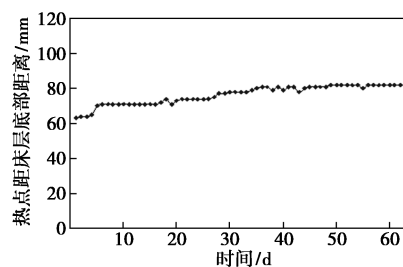


图 10 热点随时间位移图

图 9 显示,原料的转化率和产品的选择性均高于 99%,且无明显波动,至考察末期,热点仅位移了 20 mm,表明中试放大催化剂表现出良好的活性及稳定性。

## 3 结论

在超重力共沉淀中试装置上完成催化剂制备放大研究,通过工艺考察及活性评价,筛选出最佳制备工况:超重力机转速 1 200 r/min、中和温度 80℃ 和 pH 7.5、老化温度 80℃ 和时间 30 min、焙烧温度 380℃。在此条件下制备的中试放大催化剂,以工业丁辛醇装置进料为原料,模拟工业装置实际工况,原料转化率和产品收率均高于 99%,杂质含量低于参比剂,活性稳定性较好,总体来讲,性能略优于参比剂。

(下转第 234 页)

三苯胺三唑类荧光增强型 H<sub>2</sub>S 探针 SZJ, 该探针通过与 H<sub>2</sub>S 进行亲核加成反应来达到专一性识别检测。SZJ 检测 H<sub>2</sub>S 时, 展示出优良的选择性、快速响应性、抗干扰性及灵敏度, 响应时间为 3 min, 检出限为  $2.6 \times 10^{-7}$  mol/L, 并且也可以进行肉眼可视化检测。本探针分子结构的设计拓展了 H<sub>2</sub>S 荧光增强型探针的种类, 对后续研究具有较大的理论指导意义。

### 参考文献

- [1] Liu W J, Bu D D, Zhang H Y, *et al.* A mitochondrial and lysosomal targeted ratiometric probe for detecting intracellular H<sub>2</sub>S[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14: 101–105.
- [2] 刘春霞, 马兴, 魏国华, 等. 一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 343–348.
- [3] 吕荫妮, 李宏达. 基于双 8-羟基喹啉半花菁铜离子复合物的 S<sup>2-</sup> 置换型荧光探针的制备及应用研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(5): 563–567.
- [4] Donzelli S, Espey M G, Thomas D D, *et al.* Discriminating formation of HNO from other reactive nitrogen oxide species[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2006, 40(6): 1056–1066.
- [5] Dhanapal J, Sathishkumar M, Sathiyarayanan K I A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for the detection of hydrogen sulfide: A real-time application in multiple platforms[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2021, 98(1): 141–149.
- [6] Wang H B, Li Q, Niu X M, *et al.* Tetraphenylporphyrin-modified perovskite nanocrystals enable ratiometric fluorescent determination of sulfide ion in water samples[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 15029–15039.
- [7] 丁娜, 田庆勤, 赵志刚, 等. 基于 FRET 机制的硫化氢荧光探针的合成及其性能研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 240–244.
- [8] 郭心灵, 李静, 李玄, 等. 基于萘酰亚胺的硫化氢荧光探针的合成及光谱性能研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(8): 976–981.
- [9] 刘忠诚, 杜美利, 韩翔, 等. 香豆素类荧光探针对硫化氢检测的研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 27–40.
- [10] Chu Y C, Xie Z F, Zhuang D J, *et al.* An intramolecular charge transfer and aggregation induced emission enhancement fluorescent probe based on 2-Phenyl-1, 2, 3-triazole for highly selective and sensitive detection of homocysteine and its application in living cells[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37(12): 1216–1222.
- [11] Liu C R, Peng B, Li S, *et al.* Reaction based fluorescent probes for hydrogen sulfide[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(8): 2184–2187.
- [12] Chen Y, Zhu C, Yang Z, *et al.* A ratiometric fluorescent probe for rapid detection of hydrogen sulfide in mitochondria[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(6): 1688–1691. ■
- (上接第 229 页)
- 作为合成铜基催化剂的新技术, 超重力共沉淀法可增加均相成核的可控性, 组成达到分子、原子尺度的均匀化, 实现颗粒粒度分布均匀。中试放大是催化剂走向工业应用的重要环节, 该过程影响因素多而复杂, 若要实现超重力共沉淀技术的工业应用, 尚有诸如设备设计、能耗、环保等问题需要解决, 本研究也仅仅在这方面做了有益尝试。
- ### 参考文献
- [1] 彭建林. 丁辛醇产需分析与生产技术[J]. *化工中间体*, 2005, (6): 9–15.
- [2] 朱燕. 丁辛醇加氢催化剂进展[J]. *上海化工*, 2008, 33(1): 25–27.
- [3] Spencer M S. Precursors of copper/zinc oxide catalysts[J]. *Calais Letters*, 2000, 66(4): 255–257.
- [4] 国海光, 沈强, 姚洪. 沉淀方法对铜基甲醇合成催化剂性能影响的研究[J]. *浙江化工*, 2004, 35(1): 18–19.
- [5] 李基涛, 万惠霖, 林建毅, 等. 高速碰撞共沉淀法铜基甲醇合成催化剂的研制[J]. *化工科技*, 1999, (2): 24–26.
- [6] 房德仁, 李海洋. 超细低压甲醇合成催化剂性能评价[J]. *工业催化*, 2003, 11(6): 41–43.
- [7] Shao Shengjuan, Li Zhixing, Gao Kechang, *et al.* Preparation of Cu-MnO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by high gravity-assisted impregnation method for heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 1–10.
- [8] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 105–106.
- [9] 吕文利, 陈明功. 超重力技术应用研究进展[J]. *安徽化工*, 2020, 46(5): 20–23.
- [10] Choi Y, Futagami K, Fujitani T, *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site mode[J]. *Appl Catal A*, 2001, 208(1/2): 163–167.
- [11] Chen H Y, Lau S P, Chen L, *et al.* The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: A microcalorimetric study[J]. *J Catal*, 2003, 220(1): 249–253.
- [12] Li J L, Inui T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pH and temperatures[J]. *Appl Catal A*: 1996, 137(1): 105–137. ■