

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/76

B01J 23/887 B01J 23/84

C07C253/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99113988.7

[43] 公开日 2001 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1285237A

[22] 申请日 1999.8.19 [21] 申请号 99113988.7

[71] 申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工集团公司上海石油化工研究院

[72] 发明人 吴粮华 汪国军 陈欣

[74] 专利代理机构 上海石化专利事务所

代理人 袁明昌 郑存明

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂

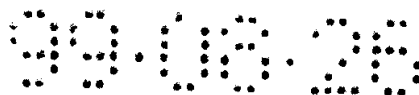
[57] 摘要

本发明涉及一种丙烯氨氧化制造丙烯腈的流化床催化剂,含有二氧化硅载体和以原子比计化学式如下的组合物:



式中 A 选自 Li、K、Rb、Cs、Sm、In 或 Tl 中的至少二种; B 选自 P、Sb、Cr、W、Pr、Ce、As、B、Te、Cd 或 V 中的至少一种; C 选自 Ni、Co 或其混合物。本发明催化剂特别适用于在较高的反应压力和高丙烯负荷条件下使用,且可保持很高的丙烯腈单收,可用于工业生产中。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，含有以原子比计化学式如下的组合物：



式中 A 选自 Li、K、Rb、Cs、Sm、In 或 Tl 中的至少二种；

B 选自 P、Sb、Cr、W、Pr、Ce、As、B、Te、Cd 或 V 中的至少一种；

C 选自 Ni、Co 或其混合物；

a 的取值范围为 0.01~1.5；

b 的取值范围为 0.01~3.0；

c 的取值范围为 0.1~12.0；

d 的取值范围为 0.01~2.0；

e 的取值范围为 0.01~0.7；

f 的取值范围为 0.1~8；

g 的取值范围为 0.01~6；

x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数；

其中催化剂载体选自二氧化硅、氧化铝或其混合物，其用量以重量百分比计为 30~70%。

2、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 d 的取值范围为 0.01~1.0。

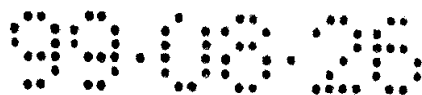
3、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 c 的取值范围为 2~10。

4、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 e 的取值范围为 0.05~0.5。

5、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 f 的取值范围为 1.0~3.0。

6、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 g 的取值范围为 0.1~2.0。

7、根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂，其特征在于催化剂载体为二氧化硅，其用量以重量百分比计为 40~60%。



丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂

本发明涉及丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂。

丙烯腈是重要的有机化工原料，它是通过丙烯氨氧化反应生产的。为获得高活性、高选择性的流化床催化剂，人们经过不断探索，进行了一系列改进。这些改进大都涉及催化剂活性部份，注重催化剂活性组份之间的搭配，来提高催化剂的活性与选择性，从而达到丙烯腈单程收率的提高，以及生产负荷的提高。

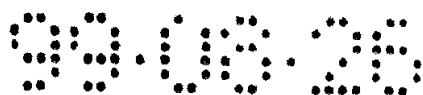
氨氧化法生产丙烯腈经过 30 多年的发展，工厂的生产能力与市场需求已接近平衡。目前丙烯腈生产的主要发展倾向，已由建设新装置转向原有工厂的改造，以进一步降低原料消耗和增加生产能力。通过对原有工厂的改造，更换高效催化剂和消除生产工艺中的瓶颈，丙烯腈的生产能力有可能提高 50~80%，而所需的投资仅为新建装置的 20~30%，经济效益十分巨大。

工厂改造中会产生两个问题：①流化床反应器的反应压力将上升；②催化剂的装载量不能太多。为此要求换用的催化剂应有较高的丙烯负荷和能承受较高的反应压力。

流化床反应器的反应压力是由反应器出口到吸收塔顶之间一系列换热器、塔器和配管的阻力降决定的。由于生产能力的增加使反应器出口的物料量明显增大，使上述阻力降增加。另外，各换热器传热面积不够也需增加换热设备，使阻力降进一步增大。由于环保要求，吸收塔顶的反应废气不准直接排放到大气中，要送到炉子烧掉。这样如果不用引风机，则必须提高吸收塔顶压力。由于上述种种原因，目前反应器的操作压力比设计值要增加 0.5~1.0 倍，即达到 0.08MPa 以上。

上述第二个问题是催化剂的负荷，即 WWH。其定义是每吨催化剂，每小时可以处理多少吨丙烯。由于反应器进料量的增加，如果催化剂的负荷不变，则催化剂装载量也要相应增加。但原设计的流化床反应器中冷却水管高度不够，因此反应器中催化剂的流化高度有可能超过冷却水管的高度。另外，由于反应器进料量增大，所以操作线速也显著提高。这两项变化的综合影响有可能使反应器稀相温度上升，造成二氧化碳生成量增大，丙烯腈选择性下降。因此催化剂的 WWH 较高可以防止出现上述问题。

从理论上来说提高催化剂的 WWH 应当增加催化剂对丙烯的吸附能力，但目前尚无催



化剂中某种元素可以提高对丙烯吸附能力的理论。在文献 CN1021638C 中提出了如下组成的催化剂:



其中 A 为钾、铷、铯、钐、铊; B 为锰、镁、锶、钙、钡、镧、稀土元素; C 为磷、砷、硼、铍、铬; M 为钨、钒。

上述催化剂可以得到较高的丙烯腈单收,但催化剂的丙烯负荷较低,在较高的反应压力下丙烯腈单收下降较大。进一步研究表明,上述催化剂中的组分 B 和 M 对催化剂的负荷和在高压下的性能有关。组分 B 中的某些元素虽然对提高丙烯腈单收有作用,但对催化剂负荷的提高和高反应压力的性能有负面影响,不利于催化剂适应较高压力,较高负荷条件下操作。另外在 CN1021638C 中曾规定上述催化剂组成中, i 和 j 的总和为 12,即是一个常数。在本发明中取消此项规定,因为按此规定 M 组分增加时钼组分将减少,将影响丙烯腈单收。

文献 US5688739 和 US5770757 中介绍了一种获得高丙烯腈收率的含锆氨氧化催化剂。该文献中采用钼、铋、锆体系,任选元素中含碱金属,但实施例中未公开含钠的例子,另外该文献中只公开了反应压力为常压的反应条件,没有在高压、高负荷条件下的具体考察数据。

本发明的目的是要克服上述文献中存在的催化剂未涉及适应较高反应压力和操作负荷的问题,提供一种新的丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂。该催化剂能适应在较高的反应压力和较高的负荷条件下操作,且保持高的丙烯腈单程收率。

本发明的目的是通过以下的技术方案来实现的:一种丙烯氨氧化制造丙烯腈流化床催化剂,含有以原子比计化学式如下的组合物:



式中 A 选自 Li、K、Rb、Cs、Sm、In 或 Tl 中的至少二种;

B 选自 P、Sb、Cr、W、Pr、Ce、As、B、Te、Cd 或 V 中的至少一种;

C 选自 Ni、Co 或其混合物;

a 的取值范围为 0.01~1.5;

b 的取值范围为 0.01~3.0;

c 的取值范围为 0.1~12.0;

d 的取值范围为 0.01~2.0;

e 的取值范围为 0.01~0.7;



f 的取值范围为 0.1~8;

g 的取值范围为 0.01~6;

x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数;

其中催化剂载体选自二氧化硅、氧化铝或其混合物, 其用量以重量百分比计为 30~70%。

上述技术方案中 c 的取值优选范围为 2~10, d 的取值优选范围为 0.01~1.0, e 的取值优选范围为 0.05~0.5, f 的取值优选范围为 1.0~3.0, g 的取值优选范围为 0.1~2.0。催化剂载体优选二氧化硅, 其用量以重量百分比计为 40~60%。

本发明催化剂的制造方法并无特殊要求, 可按常法进行。首先将催化剂各组份制成溶液, 再与载体混合制成浆料, 经喷雾干燥成型为微球状, 最后焙烧制成催化剂。浆料的配制最好按 CN1005248C 方法进行。

制造本发明催化剂的原料为:

催化剂中钼组份用氧化钼或钼酸铵。

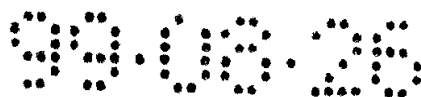
催化剂中磷、砷和硼最好用相应的酸类或其铵盐; 钨可用钨酸铵或其氧化物; 钒可用偏钒酸铵; 锆用其氧化物; 铬最好用三氧化铬、硝酸铬或二者的混合物; 铈可用三氧化铈、五氧化铈、水解可生成氧化铈的卤化铈或铈溶胶; 其它组份可用其硝酸盐、氧化物或可分解为氧化物的盐类, 但最好用水溶性的硝酸盐。

作为载体二氧化硅的原料可用硅溶胶、硅凝胶或两者的混合物。如果用硅溶胶, 其质量要符合 CN1005248C 的要求。

配制好的浆料加热浓缩到固含量为 47~55%后喷雾干燥。喷雾干燥器可用压力式, 两流式或离心转盘式, 但以离心式较好, 能保证制成的催化剂有良好的粒度分布。

催化剂的焙烧可分为两个阶段进行: 催化剂中各元素盐类的分解和高温焙烧。分解阶段温度最好为 200~300℃, 时间为 0.5~2 小时。焙烧温度为 500~800℃, 最好为 550~700℃; 焙烧时间为 20 分钟到 2 小时。上述分解和焙烧在两个焙烧炉内分别进行, 也可在一个炉内分为两个区域, 也可在连续式旋转焙烧炉内同时完成分解和焙烧。在催化剂分解和焙烧过程中要通入适量空气, 防止催化剂被过度还原。

采用本发明催化剂制造丙烯腈所需的丙烯、氨和分子氧的规格与使用其它氨氧化催化剂相同。虽然原料丙烯中的低分子饱和烃含量对反应并无影响, 但从经济观点考虑丙烯浓度最好大于 85%(摩尔)。氨可用肥料级液氨。反应所需分子氧从技术角度可用纯氧, 富氧和空气, 但从经济和安全考虑最好用空气。



进入流化床反应器的氨与丙烯的摩尔比为 0.8~1.5 之间, 最好为 1.0~1.3。空气与丙烯的摩尔比为 8~10.5, 最好为 9.0~9.8。如果由于某些操作上的原因须用较高空气比时, 可以增大到 11, 对反应没有重大影响。但从安全考虑, 反应气体中的过量氧不能大于 7%(体积), 最好不大于 4%。

本发明催化剂用于流化床反应器时, 反应温度为 420~470℃, 最好为 430~450℃。本发明催化剂是一种适用于高压、高负荷催化剂, 因此在生产装置中反应压力可在 0.08MPa 以上, 例如, 0.08~0.15MPa。如果反应压力低于 0.08MPa 也不会有任何不利影响, 丙烯腈单收可进一步提高。

本发明催化剂的丙烯负荷(WWH)为 0.06~0.15 小时⁻¹, 最好为 0.07~0.10 小时⁻¹。负荷过低不仅浪费催化剂, 也会使二氧化碳生成量增加, 选择性下降, 是不利的。负荷过高没有实际意义, 因为催化剂加入量过少, 会使催化剂层内冷却水管的传热面积小于移去反应热所需的面积, 造成反应温度无法控制。

用本发明催化剂制造丙烯腈的产品回收精制工艺, 可用已有的生产工艺, 不需做任何改造。即流化床反应器的流出气体经中和塔除去未反应氨, 再用低温水将全部有机产物吸收。吸收液经萃取蒸馏, 脱氢氰酸和脱水得高纯度丙烯腈产品。

本发明通过在钼、铋、铁和钠催化体系中加入组份锆, 发现该催化体系具有在较高反应压力(0.14MPa), 较高负荷(WWH 为 0.09 小时⁻¹)条件下的操作能力, 另外适当添加其他有效活性组份, 使该催化剂在较高压力、较高负荷条件下操作, 其丙烯腈单程收率最高可达 82.3%, 取得了较好的效果。

本发明催化剂的活性考评是在内径为 38 毫米的流化床反应器中进行的。催化剂装填量 550g, 反应温度 440℃, 反应压力 0.14MPa, 原料配比(摩尔)为丙烯: 氨: 空气=1: 1.2: 9.8, 催化剂的丙烯负荷(WWH)为 0.090 小时⁻¹。

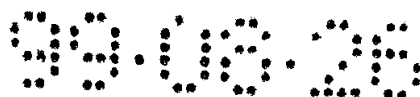
在本发明中丙烯转化率、丙烯腈选择性和单程收率的定义如下:

$$\text{丙烯转化率 (\%)} = \frac{\text{反应的丙烯摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈选择性 (\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{反应的丙烯摩尔数}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈单程收率 (\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。



【实施例 1】

将 1.8 克硝酸铯、4.64 克硝酸钠和 1.87 克硝酸钾混合，加水 30 克，加热后溶解，得物料(A)；将 9.34 克三氧化铬溶于 8.4 克水中，得物料(B)；将 395.2 克钼酸铵溶于 325 克 50~90℃热水中，得物料(C)；将 90.45 克硝酸铋、135.6 克硝酸钴、14.7 克硝酸锗、0.97 克氧化锗、298.38 克硝酸镍和 150.8 克硝酸铁混合，加水 70 克，加热后溶解，得物料(D)。

将物料(A)与 1250 克重量浓度为 40%的硅溶胶混合，在搅拌下加入物料(B)和(C)和(D)，充分搅拌得浆料，按常法将制成的浆料在喷雾干燥器中成型为微球粒，最后在内径为 89 毫米，长度为 1700 毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于 610℃焙烧 1 小时，制成的催化剂组成为： $50\% \text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{5.5}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.05}\text{Na}_{0.29}\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$ 。

【实施例 2~9 及比较例 1~4】

采用与实施例 1 基本相同的方法制备具有下表中不同组成的催化剂，并用所制得的催化剂在下面的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，结果见表 1。

上述实施例与比较例的反应条件为：

$\phi 38$ 毫米流化床反应器

反应温度 440℃

反应压力 0.14MPa

催化剂装填量 550g

催化剂丙烯负荷(WWH) 0.090 小时⁻¹

原料配比(摩尔) $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NH}_3/\text{空气} = 1/1.2/9.8$

表 1

实施例	催 化 剂 组 成	丙烯腈收率%	丙烯腈选择性%	丙烯转化率%
实施例 1	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{5.5}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.05}\text{Na}_{0.29}\text{O}_x$	80.6	81.7	98.7
实施例 2	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{5.5}\text{K}_{0.07}\text{Cs}_{0.08}\text{Cr}_{0.8}\text{Ge}_{0.5}\text{Na}_{0.29}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$	81.4	82.1	99.2
实施例 3	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{6.0}\text{K}_{0.15}\text{Cs}_{0.05}\text{Ge}_{0.5}\text{Na}_{0.29}\text{W}_{1.0}\text{P}_{0.25}\text{O}_x$	80.0	81.2	98.5
实施例 4	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{7.0}\text{Cs}_{0.1}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}\text{Na}_{0.29}\text{W}_{0.8}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$	79.8	81.5	97.9
实施例 5	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{5.0}\text{Ni}_{2.5}\text{K}_{0.05}\text{Cs}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Na}_{0.29}\text{V}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_x$	81.1	82.2	98.7
实施例 6	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{6.0}\text{K}_{0.05}\text{Cs}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.3}\text{Na}_{0.29}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$	80.9	81.8	98.9
实施例 7	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{6.0}\text{Cs}_{0.2}\text{Tl}_{0.25}\text{Cr}_{0.45}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.03}\text{Na}_{0.29}\text{P}_{0.5}\text{O}_x$	79.5	81.0	98.1
实施例 8	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.0}\text{Ni}_{7.0}\text{K}_{0.09}\text{Cs}_{0.05}\text{Tl}_{0.25}\text{Ge}_{0.03}\text{Na}_{0.29}\text{W}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$	82.3	82.9	99.3
实施例 9	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{6.5}\text{K}_{0.13}\text{Cs}_{0.08}\text{Cr}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.5}\text{Na}_{0.29}\text{W}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$	80.7	81.5	99.0
比较例 1	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{5.0}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.17}\text{Cs}_{0.05}\text{O}_x$	76.8		
比较例 2	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{5.0}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.21}\text{O}_x$	76.2		
比较例 3	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{4.3}\text{Na}_{0.15}\text{W}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.15}\text{Cs}_{0.07}\text{O}_x$	77.1		
比较例 4	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Na}_{0.15}\text{W}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{Cs}_{0.09}\text{O}_x$	77.4		