

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 27/199

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96116456.5

[45]授权公告日 2001年3月14日

[11]授权公告号 CN 1063101C

[22]申请日 1996.8.6 [24]颁证日 2001.1.13

[21]申请号 96116456.5

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工总公司上海石油化工研究院

[72]发明人 安 炜 陈 欣

[56]参考文献

- | | | |
|-----------|-----------|------------|
| CN1054914 | 1991.10.2 | B01J23/84 |
| CN1061166 | 1992.5.20 | B01J27/06 |
| CN1080284 | 1994.1.5 | C07C255/08 |
| DE2500650 | 1975.7.17 | B01J23/12 |
| DE2501720 | 1975.7.24 | B01J23/88 |

审查员 沙开清

[74]专利代理机构 上海石化专利事务所

代理人 袁明昌

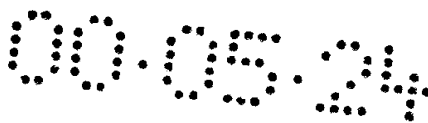
权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 生产丙烯腈的流化床催化剂

[57]摘要

本发明涉及一种丙烯氨氧化法生产丙烯腈的流化床催化剂,由二氧化硅作载体和化学式如下的组合物组成: $A_x B_y C_z D_a E_b F_c Na_d Fe_e Bi_f Mo_{12} O_x$,式中A为选自钾、铷、铯;B为选自锰、镁、钙、锶、钡;C为选自磷、硼、铈、铬、锌;D为选自镍、钴;E为选自卤族元素;F为选自稀土元素、锆。本催化剂中由于加入了稀土元素、钴,使产物的丙烯腈单收达到了80%,原料氨气的转化率达到96~97%,取得了良好的效果,可适用于工业生产中。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，由二氧化硅载体和化学式如下的组合物组成：



式中 A 为选自钾、铷、铯中的至少一种或它们的混合物；B 为选自锰、镁、钙、锶、钡中的至少一种或它们的混合物；C 为选自磷、硼、铈、铬、锌中的至少一种或它们的混合物；D 为选自镍、钴或它们的混合物；E 为选自卤族元素氯、溴、碘或它们的混合物；F 为选自稀土元素、锆中的至少一种或它们的混合物；

其中 a 为 0.001~1.5，b 为 0.01~3，c 为 0.01~4，d 为 0.01~16，e 为 0.01~1.5，f 为 0.01~3.0，g 为 0.01~0.7，h 为 0.01~8，i 为 0.01~6，x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子数；

催化剂中载体二氧化硅含量为 30~70%（重量）。

2. 根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，其特征在于 a 为 0.01~0.4，b 为 0.5~2，c 为 0.1~2.0，d 为 0.5~9，e 为 0.05~1.0，f 为 0.05~0.8，g 为 0.2~0.5，h 为 0.1~4，i 为 0.1~4。

3. 根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，其特征在于催化剂中载体二氧化硅含量为 40~60%（重量）。

4. 根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，其特征在于卤族元素为氯。

5. 根据权利要求 1 所述丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，其特征在于稀土金属元素为铈或镧。

生产丙烯腈的流化床催化剂

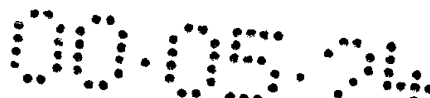
本发明涉及丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，特别是关于具有高氨转化率的丙烯腈流化床催化剂。

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组份，注重丙烯腈单程收率的提高，很少注重反应中氨转化率的提高。实际上反应中氨转化率的提高，同样具有重大意义。一方面能降低原料氨的消耗，另一方面可减少或不用中和未反应氨的硫酸用量。若氨转化率达 98% 以上的话，就可以去掉丙烯腈生产流程中的硫酸铵回收工段，简化生产工艺流程，从而大大改善了丙烯腈生产的三废污染，实现所谓“清洁工艺”。文献 CN1021638C 中介绍了含钼—铋—铁—钠—钴—镍的丙烯腈流化床催化剂，该催化剂具有较高的活性，丙烯腈单收达 79% 左右，但其氨的转化率没有报道，经试验证实仅 92% 左右。文献 CN1025552C 中介绍了含卤素的丙烯腈流化床催化剂，该催化剂以钼—铋—铁—钠—卤素为主要活性组份，卤素阴离子在催化剂中主要起抑制丙烯氨氧化过程中的一氧化碳、二氧化碳生成量，从而提高丙烯腈单收的作用。该文献中，也没提及氨转化率问题，丙烯腈单收最高在 79% 水平，且经试验证实，其氨转化率仅为 92% 左右。文献 US3928409、US3969390 专利中报道了钼—铋—铋体系催化剂。使用该催化剂的氨转化率达 98 ~ 100%，同时丙烯腈单收最高达 83.4%，但所报道的催化剂除了化学组分与本发明的催化剂不同外，其所有数据均是在固定床反应器中取得的，不能说明其催化剂的真实水平。从反应器少数考察数据来看，也低于本发明的结果。

为克服上述文献存在的缺点，本发明的目的是提供一种新的流化床催化剂，在丙烯氨氧化生产丙烯腈过程中既保持较高的丙烯腈单收水平，同时又具有较高的氨转化率，达到 96 ~ 97 %。

本发明的技术目的是通过以下的技术方案来实现的：一种丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂，由二氧化硅载体和化学式为如下的组合物组成：





式中 A 为选自钾、铷、铯中的至少一种或它们的混合物；B 为选自铍、镁、钙、锶、钡中的至少一种或它们的混合物；C 为选自磷、硼、铈、铬、锌中的至少一种或它们的混合物；D 为选自镍、钴或它们的混合物；E 为选自卤族元素氯、溴、碘或它们的混合物；F 为选自稀土金属元素、锆中的至少一种或它们的混合物。

其中 a 为 0.001~1.5, b 为 0.01~3, c 为 0.01~4, d 为 0.01~16, e 为 0.01~1.5, f 为 0.01~3.0, g 为 0.01~0.7, h 为 0.01~8, i 为 0.01~6, x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子数, 催化剂中载体二氧化硅含量为 30~70% (重量)。

在上述技术方案中, a 的优选范围为 0.01~0.4, b 的优选范围为 0.5~2, c 的优选范围为 0.1~2.0, d 的优选范围为 0.5~9, e 的优选范围为 0.05~1.0, f 的优选范围为 0.05~0.8, g 的优选范围为 0.2~0.5, h 的优选范围为 0.1~4, i 的优选范围为 0.1~4, 催化剂中载体二氧化硅含量优选范围为 40~60% (重量), 卤族元素为氯元素, 稀土金属元素为铈或镧。

本发明的要点就是在原有的催化剂(中国专利 90108810.2 CN1025552C)中加入稀土元素、锆或它们的混合物。

本发明的催化剂制造方法可按常法进行。首先将催化剂各组份与载体和水混合成浆料, 经喷雾干燥成型为微球状, 最后焙烧制成催化剂。浆料的配制是将催化剂各组份的水溶液和载体按中国专利 87103455.7(CN1005248B)所述的方法进行。

本发明催化剂中各组份所使用的原料为:

组份 A 类元素最好用其硝酸盐、氢氧化物或可分解为氧化物的盐类。

组份 B 类元素可用其氧化物或可分解为氧化物的盐类。

组份 C 类元素中的磷、砷和硼最好用相应的酸类或其铵盐, 铬最好用三氧化铬(六价铬)、硝酸铬或二者的混合物, 铈可用三氧化二铈、五氧化二铈、水解生成氧化铈的卤化物及铈溶胶。

组份钠可用硝酸钠、氢氧化钠、硅酸钠或任何可以分解的钠化合物。

组份镍、钴、铁、铋可用其氧化物或分解为氧化物的盐类, 所用的盐类最好是水溶性的硝酸盐。

组份钼可用氧化钼或钼酸铵。

组份 E 类元素中的氯、溴、碘可用卤素盐类直接加入或卤素化合物水溶液浸渍加入。

组份 F 类元素可用其硝酸盐、氢氧化物或可分解为氧化物的盐类加入。

本发明催化剂的制备方法与 CN1021638C 中所述的相同。

本发明催化剂的活性考察是在内径为 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 °C，反应压力 0.082 兆帕，原料配比为丙烯：氨：空气 = 1：1.2：9.8，催化剂的丙烯负荷(WWH)为 0.045。

以下是本发明催化剂的实例，其中丙烯转化率、丙烯腈选择性和单程收率的定义如下：

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

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

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

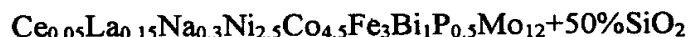
$$\text{氨气转化率}(\%) = \frac{\text{氨进料摩尔数} - \text{未反应氨摩尔数}}{\text{氨进料摩尔数}} \times 100$$

未反应氨的测定方法为：反应气体用盐酸水溶液吸收，其中未反应氨与吸收瓶中的盐酸中和反应生成 NH_4Cl ，残留 HCl 量的测定为取 10 毫升已稀释至一定体积的吸收液用 0.1N NaOH 滴定，甲基紫为指示剂，流出物中未反应氨量用原来吸收瓶中 HCl 总量与残留 HCl 量的差数来计算。

本发明中，由于在催化剂组成中加入了稀土元素、锆或它们的混合物，使催化剂的氨转化率以及丙烯腈单程收率均取得了很好的效果，丙烯腈单收达到了 80%，同时氨转化率达到了 96 ~ 97%。

【实施例 1】

按中国专利 90108810.2 (CN1025552C) 中的实施例 1，但加入了硝酸铈、硝酸镧配成溶液制成催化剂前体，其化学组成为：



经测定此催化剂前体对水的吸附量每公斤为 250 毫升，取上述催化剂前体 1 公斤置于 5 升体积的大口瓶中，取 2.61 克溴化钾溶于 275 毫升水中，将装有催化剂的大口瓶转动，用喷雾器将溴化钾溶液喷在催化剂表面上，并不停地转动大口瓶，使催化剂尽可能吸附均

匀。

吸附过溴化钾溶液的催化剂前体置于直径为 100mm 转炉中加热干燥, 在接近 100 °C 时升温速度要缓慢进行, 以防止水蒸发速度过快而使催化剂喷出炉外, 当水蒸气停止产生后, 升温到 200 ~ 250 °C, 并保持 1 小时, 制得的本发明催化剂的化学组成如下:



按本发明提供的工艺条件进行考察, 其结果如下:

丙烯转化率	96.0%
丙烯腈选择性	83.5%
丙烯腈单收	80.2%
氨转化率	96.0%

【比较例 1】

用中国专利 90108810.2(CN1025552C)中实施例 1 的催化剂, 其化学组成为:



按本发明提供的工艺条件进行考察, 其结果如下:

丙烯转化率	93.2%
丙烯腈选择性	83.5%
丙烯腈单收	77.8%
氨转化率	92.4%

【实施例 2】

按实施例 1 的催化剂制备方法, 但改用 4.55 克碘化钾溶于 275 毫升水中组成的溶液作吸附液, 组成的催化剂化学组成为:



按本发明提供的工艺条件进行考察, 其结果如下:

丙烯转化率	96.7%
丙烯腈选择性	83.2%
丙烯腈单收	80.5%
氨转化率	96.7%

【实施例 3】

按实施例 1 的催化剂制备方法，但改用 2.04 克氯化钾溶于 275 毫升水中组成的溶液作吸附液，组成的催化剂化学组成为：



按本发明提供的工艺条件进行考察，其结果如下：

丙烯转化率	97.3%
丙烯腈选择性	82.7%
丙烯腈单收	80.5%
氨转化率	97.2%

【实施例 4】

按中国专利 87103455.7(CN1005248B)中的实施例 4，但不加钾组分组成催化剂前体，取 1 公斤催化剂前体吸附 0.88 克溴化钾溶于 275 毫升水中的溶液作吸附液，制成的催化剂化学组成为：



按本发明提供的工艺条件进行考察，其结果如下：

丙烯转化率	95.3%
丙烯腈选择性	83.6%
丙烯腈单收	79.7%
氨转化率	95.8%