



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101884929 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200910057218. X

C07C 255/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 13

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72) 发明人 姜家乐 杨斌 宋卫林

(74) 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限  
责任公司 31113

代理人 张惠明

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

C07C 253/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

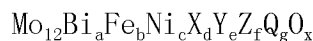
(54) 发明名称

丙烯氨氧化制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制丙烯腈的流化床催化剂,主要解决现有技术中存在丙烯腈催化剂反应副产物高,选择性不够好的问题。本发明通过采用以选自 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或其混合物为载体,含有的活性组份由下列通式表示: Mo<sub>12</sub>Bi<sub>a</sub>Fe<sub>b</sub>Ni<sub>c</sub>X<sub>d</sub>Y<sub>e</sub>Z<sub>f</sub>Q<sub>g</sub>O<sub>x</sub>, 其中 X 为选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb、Mn 或 Te 中的至少一种; Y 为选自 La、Ce 或 Sm 中的至少一种; Z 为选自 K、Rb、Na、Li 或 Cs 中的至少一种; Q 为选自 Ti、Zr、Nb 或 Sb 中的至少一种,在催化剂浆料制备完成后加入扩孔剂,然后喷雾干燥、焙烧活化制得催化剂的技术方案,较好地解决了该问题,可用于丙烯氨氧化制丙烯腈的工业生产中。

1. 一种氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂,以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或其混合物为载体,含有的活性组份由下列通式表示:



其中 :X 为选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb、Mn 或 Te 中的至少一种;

Y 为选自 La、Ce 或 Sm 中的至少一种;

Z 为选自 K、Rb、Na、Li 或 Cs 中的至少一种;

Q 为选自 Al、Ti、Zr、Nb 或 Sb 中的至少一种;

a 的取值范围为 0.1 ~ 6.0;

b 的取值范围为 0.1 ~ 10.0;

c 的取值范围为 0.1 ~ 10.0;

d 的取值范围为 0.1 ~ 10.0;

e 的取值范围为 0.1 ~ 9.5;

f 的取值范围为  $> 0 \sim 0.5$ ;

e+f 之和的取值范围为 0.15 ~ 10.0;

g 的取值范围为 0 ~ 5.0;

x 为满足其它元素化合价所需的氧原子总数,载体的用量为催化剂重量的 30 ~ 70%;

催化剂浆料制备完成后,喷雾干燥前加入扩孔剂,其加入量为催化剂重量的  $> 0 \sim 5\%$ ,扩孔剂选自乙胺、醋酸、硝酸、甲胺、甲酸、三氯乙酸、吡啶、苯甲酸、三乙醇胺、乙酰丙酮、抗坏血酸、二巯基丙醇、酒石酸、乙二胺、磺酸基苯酚、氨基酸类咪唑啉、氧化十二烷基二甲胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧乙烯壬基酚醚、聚乙烯醇、聚氧乙烯醚、聚丙烯酰胺、柠檬酸、甘露醇、乙二醇或丙三醇中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂,其特征在于扩孔剂加入量为催化剂重量的 0.1 ~ 2%。

## 丙烯氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂。

### 背景技术

[0002] 烯烃的氨氧化制备  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和腈工艺由 BP 公司于上世纪 60 年代开发, 该工艺的核心技术是使用一种活性组分含有 Mo、Bi 的催化剂。经过不断的改进, 目前 Mo-Bi 系催化剂已非常成熟, 在工业上由丙烯氨氧化制备丙烯腈工艺得到广泛的应用。以往催化剂的改进主要是从催化剂的活性和稳定性方面进行的, 如在活性组份中加入过渡金属以提高活性, 增加产物的单收; 加入稀土元素改善氧化还原能力; 加入 Na、P 等元素以提高催化剂的耐磨性; 加入 Fe、Co、Ni 等元素以抑制 Mo 的升华, 提高催化剂的稳定性等等。

[0003] 专利 CN 99119905.7、CN 99119906.5、CN 97106771.6 和 CN 96101529.2 均介绍了改进的用于丙烯、异丁烯氨氧化制不饱和腈催化剂的 Mo-Bi 催化剂, 这些催化剂的优点具有较好的氧化还原稳定性及较好的反应收率, 反应氨比空比和反应温度较低。

[0004] 专利 CN 01113194.2、CN 01113193.4 和 CN 01113192.6 介绍了在催化剂制备过程中取部分金属与有机配体、螯合剂或表面活性剂单独制备的方法来改善催化剂在低氨比反应条件下的性能。

[0005] 专利 CN 03151170.8 和 CN 03151169.4 介绍了催化剂制备过程中, 于载体起始物硅溶胶中加入 2 ~ 25% 的颗粒粒径为 5 ~ 100 纳米的固体二氧化硅来改善催化剂性能。

[0006] 以上专利技术对提高催化剂的转化率, 降低反应过程中氨比、进而减少硫酸铵废水的排放, 延长催化剂的寿命等方面有了一定效果; 然而催化剂的选择性仍不够好。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中丙烯腈催化剂用于丙烯氨氧化反应时存在反应副产物高, 选择性不够好的问题, 提供一种新的丙烯氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂。该催化剂适合于在较低的空比、氨比及较低的反应温度条件下运行, 具有优良的催化剂反应选择性的优点。

[0008] 为了解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂, 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或其混合物为载体, 含有的活性组份由下列通式表示:

[0009]  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{Z}_f\text{Q}_g\text{O}_x$

[0010] 其中: X 为选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb、Mn 或 Te 中的至少一种;

[0011] Y 为选自 La、Ce 或 Sm 中的至少一种;

[0012] Z 为选自 K、Rb、Na、Li 或 Cs 中的至少一种;

[0013] Q 为选自 Al、Ti、Zr、Nb 或 Sb 中的至少一种;

[0014] a 的取值范围为 0.1 ~ 6.0;

[0015] b 的取值范围为 0.1 ~ 10.0;

[0016] c 的取值范围为 0.1 ~ 10.0;

- [0017] d 的取值范围为 0.1 ~ 10.0 ;
- [0018] e 的取值范围为 0.1 ~ 9.5 ;
- [0019] f 的取值范围为 > 0 ~ 0.5 ;
- [0020] e+f 之和的取值范围为 0.15 ~ 10.0 ;
- [0021] g 的取值范围为 0 ~ 5.0 ;
- [0022] x 为满足其它元素化合价所需的氧原子总数,载体的用量为催化剂重量的 30 ~ 70% ;
- [0023] 催化剂浆料制备完成后,喷雾干燥前加入扩孔剂,其加入量为催化剂重量的 > 0 ~ 5%,扩孔剂选自乙胺、醋酸、硝酸、甲胺、甲酸、三氯乙酸、吡啶、苯甲酸、三乙醇胺、乙酰丙酮、抗坏血酸、二巯基丙醇、酒石酸、乙二胺、磺酸基苯酚、氨基酸类咪唑啉、氧化十二烷基二甲胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧乙烯壬基酚醚、聚乙烯醇、聚氧乙烯醚、聚丙烯酰胺、柠檬酸、甘露醇、乙二醇或丙三醇中的至少一种。
- [0024] 上述技术方案中,所需金属元素的起始物料为相应的水溶性盐,金属元素起始物料溶解以后制成混盐溶液,并与载体起始物料用共沉淀法制成浆料,浆料制备完成后加入扩孔剂,老化后喷雾干燥,干燥颗粒进行高温焙烧,焙烧温度为 550 ~ 750℃,优选 570 ~ 670℃。
- [0025] 在以下给出的实施例中,对催化剂的考察评价条件为 :
- [0026] 反应器 :流化床反应器,内径 38 毫米
- [0027] 催化剂填装量 :550 克
- [0028] 反应器顶压力 :0.084MPa (表压)
- [0029] 反应温度 :430℃
- [0030] 反应时间 :4 小时
- [0031] 原料比 :丙烯 / 氨 / 空气 = 1/0.8/8.0
- [0032] WWH :0.15 小时<sup>-1</sup>
- [0033] 反应产物用 0℃稀酸吸收,用气相色谱和化学分析结合分析产物。并计算碳平衡,当碳平衡在 (95 ~ 105)%时为有效数据。
- [0034] 丙烯转化率、丙烯腈收率和选择性的定义为 :
- [0035]

$$\text{丙烯转化率}(\%) = 1 - \frac{\text{未反应丙烯 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数(包括未反应丙烯)}} \times 100\%$$

[0036]

$$\text{丙烯腈单收}(\%) = \frac{\text{生成丙烯腈 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数(包括未反应丙烯)}} \times 100\%$$

[0037]

$$\text{丙烯腈选择性}(\%) = \frac{\text{丙烯腈单收}}{\text{丙烯转化率}} \times 100\%$$

[0038] 本发明通过加入扩孔剂,提高催化剂的孔容,降低内扩散对反应的影响,有利于反

应产物的脱附和扩散,抑制了反应产物的深度氧化,明显地提高了催化剂目标产物的选择性。采用本发明制备的丙烯氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂,在同样反应条件下的结果如表 2 所示,丙烯腈的选择性提高了 3 个百分点以上,取得了较好的技术效果。

[0039] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

#### [0040] 【比较例 1】

[0041] 将 440 克  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入到 330 克 70℃ 的温水中,搅拌使其全部溶解,加入 1400 克 40% (重量) 的硅溶胶制成物料 A。

[0042] 将 211 克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入 150 克的 70℃ 热水中,搅拌溶解后再加入 201.8 克  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 274.8 克  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 96.3 克  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 73.6 克  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  搅拌溶解后制成物料 B。

[0043] 在 20 克水中加入 1.0 克  $\text{KNO}_3$  和 1.8 克  $\text{CsNO}_3$  溶解后将其加入物料 B 中形成物料 C。

[0044] 将物料 C 在快速搅拌下滴加于物料 A 中,形成催化剂浆料。于 70℃ 老化 3 小时后喷雾干燥,将所得的颗粒在回转焙烧炉中于 580℃ 下焙烧 3 小时,得成品催化剂。

#### [0045] 【实施例 1 ~ 15】

[0046] 按照比较例 1 相同的催化剂组成和工艺,区别在于依照表 1 制备条件在催化剂浆料制备完成后加入特定的扩孔剂。成品催化剂按上述考察评价条件进行考察,初活性结果见表 2。

[0047] 表 1 催化剂制备条件

[0048]

	焙烧温度/°C	扩孔剂用量 /%	催化剂孔容 /ml/g	扩孔剂
比较例 1	580	0	0.20	
实施例 1	580	0.5	0.25	聚乙烯醇
实施例 2	600	0.3	0.23	聚乙烯吡咯烷酮
实施例 3	690	0.8	0.28	乙二胺
实施例 4	550	1.5	0.31	30%抗坏血酸和 70%甘露醇
实施例 5	745	2.5	0.29	聚丙烯酰胺
实施例 6	630	4.0	0.26	氨基酸类咪唑啉
实施例 7	640	1.7	0.24	10%酒石酸和 90%乙酰丙酮
实施例 8	720	5.0	0.28	聚氧乙烯醚
实施例 9	565	0.02	0.22	磺酸基苯酚
实施例 10	590	0.1	0.27	丙三醇
实施例 11	570	3.0	0.36	20%乙胺和 80%三乙醇胺
实施例 12	620	3.7	0.24	50%柠檬酸和 50%苯甲酸
实施例 13	605	0.6	0.26	15%甲胺和 85%吡啶
实施例 14	670	2.3	0.30	聚氧乙烯壬基酚醚
实施例 15	640	1.8	0.27	乙二醇

[0049] 表 2 初活性考察结果

[0050]

	丙烯腈单收 (%)	丙烯腈选择性 (%)	丙烯转化率 (%)
比较例	77.8	79.8	97.0
实施例 1	79.6	86.7	91.8
实施例 2	79.5	89.5	88.8
实施例 3	78.6	85.1	92.4
实施例 4	81.1	86.3	94.0
实施例 5	83.5	87.0	96.0
实施例 6	82.0	90.1	91.0
实施例 7	81.9	91.0	90.0
实施例 8	80.5	82.8	97.2
实施例 9	83.9	84.7	99.1

	丙烯腈单收 (%)	丙烯腈选择性 (%)	丙烯转化率 (%)
实施例 10	79.3	83.4	95.1
实施例 11	79.8	80.6	99.0
实施例 12	81.6	87.2	93.6
实施例 13	79.8	86.1	92.7
实施例 14	78.5	85.8	91.5
实施例 15	84.1	83.9	95.5