



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103769128 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201210393313. 9

US 2006/0199730 A1, 2006. 09. 07, 全文 .

(22) 申请日 2012. 10. 17

US 5576469 A, 1996. 11. 19, 全文 .

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 岳晓宁

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

专利权人 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 吴粮华 张顺海

(51) Int. Cl.

*B01J 23/887*(2006. 01)

*B01J 23/889*(2006. 01)

*C07C 255/08*(2006. 01)

*C07C 255/07*(2006. 01)

*C07C 253/26*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101884929 A, 2010. 11. 17, 全文 .

CN 1393286 A, 2003. 01. 29, 全文 .

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法, 主要解决现有技术中丙烯腈催化剂晶粒过大, 且在反应温度下易于烧结聚集, 造成丙烯转化率低, 丙烯腈选择性低, 且快速下降, 导致丙烯腈收率低的问题。本发明通过采用以硅溶胶为载体, 含有以下通式表示的活性组份:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{K}_f\text{Z}_g\text{Q}_h\text{O}_x$ , 其中 Z 为稀土元素或其混合物, 与模板剂 Q 先形成的纳米固溶体微晶后再制备成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. 一种氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,所述催化剂以硅溶胶为载体,含有以下通式表示的活性组分:

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{K}_f\text{Z}_g\text{Q}_h\text{O}_x$ , 其中 Z 与模板剂 Q 先形成纳米固溶体微晶后再制备成催化剂, 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 Rb、Li 或 Cs 中的至少一种;

Z 为选自 La、Ce、Pr、Nd 或 Sm 中的至少一种;

Q 为模板剂,选自二正丙胺、二异丙胺、吡咯烷、乙二胺、正丁胺、二乙胺、三乙胺、四丙基铵、环己胺、聚乙二醇、甲基纤维素、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙稀吡咯烷酮或十二烷基苯磺酸铵中的至少一种;

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 ~ 0.5;

f 的取值范围为 0 ~ 0.2;

g 的取值范围为 0.1 ~ 3;

h 的取值范围为 0.001 ~ 0.5;

g/h 比值的取值范围为 1 ~ 100;

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%;

上述金属元素的起始物料为相应的水溶性盐,硅溶胶载体用共沉淀法制成浆料,浆料老化后喷雾干燥造粒,然后高温焙烧得到催化剂成品;

所述浆料经喷雾造粒后,于 520 ~ 660℃ 下焙烧活化 0.2 ~ 4 小时得所需的催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于 g/h 比值的取值范围为 1 ~ 50。

3. 根据权利要求 2 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于 g/h 比值的取值范围为 5 ~ 20。

4. 根据权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于载体的用量为催化剂重量 40 ~ 60%。

5. 根据权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于催化剂的焙烧活化温度范围为 550 ~ 640℃。

6. 根据权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于焙烧活化时间范围为 0.5 ~ 2 小时。

7. 权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于 e 的取值范围为 0.01 ~ 0.35。

8. 权利要求 1 所述的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,其特征在于 f 的取值范围为 0.001 ~ 0.1。

## 氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氨氧化制不饱和腈的流化床催化剂的制备方法,特别是关于丙烯、丁烯氨氧化制丙烯腈、丁烯腈的流化床催化剂的制备方法。

### 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通过催化剂配方的设计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;然而迄今为止的专利报导,均存在丙烯腈催化剂晶粒过大,且在反应温度下易于烧结聚集,造成丙烯转化率低,丙烯腈选择性低,且快速下降,导致丙烯腈收率低的问题。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在丙烯腈催化剂晶粒过大,且在反应温度下易于烧结聚集,造成丙烯转化率低,丙烯腈选择性低,且快速下降,导致丙烯腈收率低的问题,提供一种新的氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法。该方法制备的催化剂具有能有效降低催化剂晶粒尺寸、提高催化剂抗烧结能力,用于氨氧化制不饱和腈的反应,丙烯腈收率高的优点。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种氨氧化制不饱和腈流化床催化剂的制备方法,所述催化剂以硅溶胶为载体,含有以下通式表示的活性组分:

[0009]  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{K}_f\text{Z}_g\text{Q}_h\text{O}_x$ , 其中 Z 与模板剂 Q 先形成纳米固溶体微晶后再制备成催化剂,

[0010] 其中:

- [0011] X 为选自 Mg、Co、Ca、Be、Cu、Zn、Pb、Mn 或 Te 中的至少一种；
- [0012] Y 为选自 Rb、Li 或 Cs 中的至少一种；
- [0013] Z 为选自 La、Ce、Pr、Nd 或 Sm 中的至少一种；
- [0014] Q 为模板剂，选自二正丙胺、二异丙胺、吡咯烷、乙二胺、正丁胺、二乙胺、三乙胺、四丙基铵、环己胺、聚乙二醇、甲基纤维素、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙稀吡咯烷酮或十二烷基苯磺酸铵中的至少一种；
- [0015] a 的取值范围为 0.1 ~ 6.0；
- [0016] b 的取值范围为 0.1 ~ 10.0；
- [0017] c 的取值范围为 0.1 ~ 10.0；
- [0018] d 的取值范围为 0.1 ~ 10.0；
- [0019] e 的取值范围为 >0 ~ 0.5；
- [0020] f 的取值范围为 >0 ~ 0.2；
- [0021] g 的取值范围为 0.1 ~ 3；
- [0022] h 的取值范围为 0.001 ~ 0.5；
- [0023] g/h 比值的取值范围为 1 ~ 100；
- [0024] 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%。

[0025] 上述技术方案中 g/h 比值的优选取值范围为 1 ~ 50，最佳取值范围为 5 ~ 20。载体的用量优选范围为催化剂重量的 40 ~ 60%。催化剂的浆料经喷雾造粒后，于 520 ~ 660℃ 下焙烧活化 0.2 ~ 4 小时得所需的催化剂。催化剂的焙烧活化温度优选范围为 550 ~ 640℃；焙烧活化时间优选范围为 0.5 ~ 2 小时。e 的取值优选范围为 0.01 ~ 0.35。f 的取值优选范围为 0.001 ~ 0.1。

[0026] 所需金属元素的起始物料为相应的水溶性盐，硅溶胶载体用共沉淀法制成浆料，浆料老化后喷雾干燥造粒，然后高温焙烧得到催化剂成品。

[0027] 在以下给出的实施例中，对催化剂的考察评价条件为：

- [0028] 反应器：流化床反应器，内径 38 毫米
- [0029] 催化剂填装量：550 克
- [0030] 反应器顶压力：0.084 MPa（表压）
- [0031] 反应温度：430 °C
- [0032] 反应时间：4 小时
- [0033] 原料比：丙烯 / 氨 / 空气 = 1/1.1/9.5，
- [0034] WWH：0.06 小时<sup>-1</sup>

[0035] 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。

[0036] 丙烯转化率、丙烯腈收率和选择性的定义为：

$$[0037] \quad \text{丙烯转化率 (\%)} = 1 - \frac{\text{未反应丙烯 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)}} \times 100 \%$$

[0038] 丙烯转化率 (%) = 1 -  $\frac{\text{未反应丙烯 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)}} \times 100 \%$

[0039] 丙烯腈收率 (%) =  $\frac{\text{生成丙烯腈 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)}} \times 100 \%$



	催化剂组成	模板剂(Q <sub>n</sub> )
比较例 1	Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>4</sub> Mg <sub>15</sub> La <sub>05</sub> Sm <sub>02</sub> K <sub>005</sub> Cs <sub>0.05</sub> Na <sub>0.05</sub> +50%SiO <sub>2</sub>	无
实施例 1	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>4</sub> Mg <sub>15</sub> K <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> Na <sub>0.05</sub> )(La <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	二乙胺 <sub>0.1</sub> +三乙胺 <sub>0.4</sub>
实施例 2	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>4</sub> Mg <sub>15</sub> K <sub>0.1</sub> Rb <sub>0.05</sub> )(Nd <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> )+46%SiO <sub>2</sub>	CTAB <sub>0.01</sub> + ADBS <sub>0.02</sub>
实施例 3	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>4</sub> Mg <sub>15</sub> K <sub>0.1</sub> Cs <sub>0.05</sub> )(La <sub>0.3</sub> Nd <sub>0.2</sub> Sm <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> ) +50%SiO <sub>2</sub>	聚乙二醇 <sub>0.05</sub>
实施例 4	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>12</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> K <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.10</sub> )(La <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.3</sub> Nd <sub>0.1</sub> Q <sub>n</sub> )+52%SiO <sub>2</sub>	吡咯烷 <sub>0.01</sub> +乙二胺 <sub>0.005</sub> +正丁胺 <sub>0.005</sub>
实施例 5	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>2.5</sub> Mg <sub>2.5</sub> K <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> )(Sm <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	四丙基铵 <sub>0.05</sub>
实施例 6	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Ca 1K <sub>0.11</sub> Cs <sub>0.05</sub> XCe <sub>0.4</sub> La <sub>0.1</sub> Pr <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.3</sub> Nd <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	PVP <sub>0.2</sub> +甲基纤维素 <sub>0.00</sub>
实施例 7	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>16</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Mg <sub>2.0</sub> K <sub>0.12</sub> Cs <sub>0.13</sub> )(Pr <sub>0.1</sub> Q <sub>n</sub> )+52% SiO <sub>2</sub>	二异丙胺 <sub>0.02</sub> +环己胺 <sub>0.01</sub>
实施例 8	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>24</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>6</sub> Ca <sub>0.2</sub> K <sub>0.15</sub> Cs <sub>0.1</sub> La <sub>0.05</sub> XCe <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> ) +47%SiO <sub>2</sub>	二正丙胺 <sub>0.3</sub>
实施例 9	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Mg <sub>2.4</sub> K <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.1</sub> )(Pr <sub>0.1</sub> Nd <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> ) +48%SiO <sub>2</sub>	聚乙二醇 <sub>0.01</sub> +三乙胺 <sub>0.04</sub>
实施例 10	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>15</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>9</sub> Mg <sub>2</sub> K <sub>0.05</sub> Rb <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> )(Ce <sub>0.1</sub> Nd <sub>0.10</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	吡咯烷 <sub>0.03</sub> +聚乙二醇 <sub>0.01</sub>
实施例 11	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>16</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>2.7</sub> Mg <sub>4.5</sub> K <sub>0.12</sub> Cs <sub>0.07</sub> )(La <sub>0.1</sub> Pr <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> ) +51%SiO <sub>2</sub>	PVP <sub>0.02</sub> + ADBS <sub>0.03</sub>
实施例 12	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>6.0</sub> Mg <sub>2.3</sub> K <sub>0.13</sub> Cs <sub>0.05</sub> )(Sm <sub>0.14</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	聚乙二醇 <sub>0.2</sub> +环己胺 <sub>0.1</sub>
实施例 13	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>3.3</sub> Mn <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.2</sub> K <sub>0.11</sub> Cs <sub>0.09</sub> )(Sm <sub>0.03</sub> Pr <sub>0.1</sub> Q <sub>n</sub> ) +50%SiO <sub>2</sub>	四丙基铵 <sub>0.005</sub> +乙二胺 <sub>0.01</sub>
实施例 14	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>24</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Mg <sub>2.9</sub> K <sub>0.05</sub> Rb <sub>0.07</sub> Cs <sub>0.05</sub> )(Ce <sub>0.03</sub> La <sub>0.01</sub> Sm <sub>0.02</sub> Q <sub>n</sub> )+50%SiO <sub>2</sub>	乙二胺 <sub>0.005</sub> + CTAB <sub>0.001</sub>
实施例 15	(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>7.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> K <sub>0.15</sub> Cs <sub>0.12</sub> )(Ce <sub>0.3</sub> La <sub>0.1</sub> Pr <sub>0.1</sub> Nd <sub>0.2</sub> Q <sub>n</sub> )+51%SiO <sub>2</sub>	三乙胺 <sub>0.03</sub>

[0058] 表 2

[0059]

	丙烯腈单收 (%)	丙烯腈选择性 (%)	丙烯转化率 (%)	晶粒尺寸 (nm)
比较例 1	78.5	80.3	97.8	26.4
实施例 1	82.6	84.2	98.1	18.2
实施例 2	83.8	84.5	99.2	12.9
实施例 3	85.4	86.3	98.9	10.5
实施例 4	86.3	86.6	99.7	5.3
实施例 5	84.0	84.8	99.1	9.6
实施例 6	84.7	85.7	98.8	16.4
实施例 7	84.4	84.8	99.5	14.2
实施例 8	83.8	84.7	98.9	13.1
实施例 9	86.5	86.8	99.7	7.1
实施例 10	84.4	85.4	98.8	4.6
实施例 11	86.2	86.5	99.6	4.9

---

实施例 12	83.7	84.6	98.9	14.4
实施例 13	84.0	84.8	99.1	17.7
实施例 14	84.7	85.3	99.3	11.5
实施例 15	84.9	85.6	99.2	14.1