



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103769127 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201210393207. 0

CN 1172472 A, 1998. 02. 04, 实施例 1-7.

(22) 申请日 2012. 10. 17

US 4760159 A, 1988. 07. 26, 实施例 1-46.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李小艳

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 吴粮华 姜家乐 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 101797510 A, 2010. 08. 11, 实施例 1-7.

CN 102371156 A, 2012. 03. 14, 实施例 1-15.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,主要解决现有技术中丙烯腈催化剂储氧和释放氧的能力低、比表面低,且在反应温度下易于烧结,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: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_2\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{K}_f\text{Z}_g\text{Q}_h\text{O}_x$, 其中 Z 与 Q 在沉淀剂作用下先形成固溶体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. 一种氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,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 Q 先形成固溶体后再制备成催化剂;

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 为选自 Ti 或 Zr 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, 且不为零;

f 的取值范围为 0 ~ 0.2, 且不为零;

g 的取值范围为 0.1 ~ 3;

h 的取值范围为 0.1 ~ 1.0;

g/h 比值的取值范围为 0.05 ~ 20.0;

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%。

2. 根据权利要求 1 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 g/h 比值的取值范围为 0.1 ~ 10.0。

3. 根据权利要求 2 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 g/h 比值的取值范围为 1 ~ 5。

4. 根据权利要求 1 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,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 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 X 为选自 Mg、Co、Ca 或 Mn 中的至少一种。

6. 根据权利要求 5 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 X 为选自 Mg 或 Mn 中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 Q 选自 Ti 和 Zr。

8. 根据权利要求 1 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 e 的取值范围为 0.01 ~ 0.3。

9. 根据权利要求 1 所述的氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,其特征在于 f 的取值范围为 0.01 ~ 0.15。

氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂

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,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。

背景技术

[0002] 烯烃的氨氧化制备 α 、 β 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储氧和释放氧的能力低、比表面低,且在反应温度下易于烧结,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是现有技术中存在丙烯腈催化剂储氧和释放氧的能力低、比表面低,且在反应温度下易于烧结,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。该催化剂具有有效提高了催化剂储氧和释放氧的能力、比表面和抗烧结能力,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:一种氨氧化法制不饱和腈流化床催化剂,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 Q 先形成固溶体后再制备成催化剂;

[0010] 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 Rb、Li 或 Cs 中的至少一种;

- [0012] Z 为选自 La、Ce、Pr、Nd 或 Sm 中的至少一种；
 [0013] Q 为选自 Ti 或 Zr 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 ~ 0.5；
 [0019] f 的取值范围为 >0 ~ 0.2；
 [0020] g 的取值范围为 0.1 ~ 3；
 [0021] h 的取值范围为 0.1 ~ 1.0；
 [0022] g/h 比值的取值范围为 0.05 ~ 20.0；
 [0023] 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%。

[0024] 上述技术方案中，g/h 比值的取值范围为 0.1 ~ 10.0，最佳取值范围为 1 ~ 5。载体的用量优选范围为催化剂重量的 40 ~ 60%。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。X 为优选方案为选自 Mg、Co、Ca 或 Mn 中的至少一种，更优选方案为选自 Mg 或 Mn 中的至少一种。Q 优选方案为选自 Ti 和 Zr。e 的取值优选范围为 0.01 ~ 0.3。f 的取值优选范围为 0.01 ~ 0.15。

[0025] 催化剂可用本领域技术人员熟悉的共沉淀法制备。所需金属元素的起始物料为相应的水溶性盐，和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，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。

[0026] 在以下给出的实施例中，对催化剂的考察评价条件为：

[0027] 反应器：流化床反应器，内径 38 毫米

[0028] 催化剂填装量：550 克

[0029] 反应器顶压力：0.084 MPa（表压）

[0030] 反应温度：430 °C

[0031] 反应时间：4 小时

[0032] 原料比：丙烯 / 氨 / 空气 = 1/1.1/9.5，

[0033] WWH：0.06 小时⁻¹

[0034] 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。

[0035] 丙烯转化率、丙烯腈收率和选择性的定义为：

[0036] 未反应丙烯 C 摩尔数

[0037] 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] 所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)

[0039] 生成丙烯腈 C 摩尔数

[0040] 丙烯腈单收 (%) = $\frac{\text{生成丙烯腈 C 摩尔数}}{\text{所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)}} \times 100 \%$

[0041] 所有产物 C 摩尔数 (包括未反应丙烯)

[0042] 丙烯腈单收

[0043] 丙烯腈选择性 (%) = _____ × 100 %

[0044] 丙烯转化率

[0045] 本发明通过在丙烯腈催化剂配方中稀土元素与高价组分 Ti、Zr 先形成固溶体, 然后制成催化剂, 由于稀土阳离子与高价组分 Ti、Zr 阳离子半径的明显差异导致晶格畸变和表面缺陷显著提高, 促进体相氧的氧化-还原、导致高的储存和释放氧的能力, 催化剂比表面增加, 从而增强氧化还原性能, 增加丙烯与晶格氧的选择性氧化反应, 进而也显著提高了丙烯腈选择性, 丙烯腈收率明显提高。如表 2 结果所示: 催化剂的储氧量由比较例 1 的 92 $\mu\text{mol/g}$ 提高至实施例的约 200 ~ 400 $\mu\text{mol/g}$, 上升比例约 3 ~ 5 倍, 放氧量由比较例 1 的 58 $\mu\text{mol/g}$ 提高至实施例的约 200 $\mu\text{mol/g}$, 上升比例约 3 ~ 4 倍, 比表面由比较例 1 的 31 m^2/g 提高至实施例的约 40 ~ 50 m^2/g , 效果显著; 丙烯腈选择性由比较例 1 的 81.5% 提高至实施例的 86% 左右, 丙烯转化率由比较例 1 的 98.5% 提高至实施例的 99% 以上, 丙烯腈单收则由 80.3% 提高至最高达 86.7%, 取得了较好的技术效果。

[0046] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0047] 【比较例 1】

[0048] 将 1400 克 40% (重量) 的硅溶胶, 搅拌 0.5 小时, 得到物料 A。

[0049] 将 441.4 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到 330 克 70 $^\circ\text{C}$ 的温水中, 搅拌使其全部溶解得到物料 B, 将 A 快速加入强力搅拌的 B 中, 得到物料 C。

[0050] 将 213.1 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 150 克的 70 $^\circ\text{C}$ 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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 72.5 克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 18.6 克 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 9.0 克 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料 D。

[0051] 在 20 克水中加入 1.1 克 KNO_3 、0.9 克 NaNO_3 和 2.0 克 CsNO_3 溶解后将其加入物料 D 中形成物料 E。

[0052] 将物料 E 在快速搅拌下滴加于物料 C 中, 形成催化剂浆料。于 70 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 小时, 得成品催化剂。

[0053] 【实施例 1 ~ 15】

[0054] 按照比较例 1 相同的制备过程, 依照表 1 催化剂组成制备催化剂, 区别仅在于稀土元素先与高价组分 Ti、Zr 通过氨水共沉淀、烘干、焙烧, 形成固溶体, 然后研磨至 20 微米以下加入。催化剂按上述考察评价条件进行考察, 活性评价结果、催化剂储氧、释放氧量和比表面分析结果见表 2。

[0055] 表 1

[0056]

[0057] 表 2
[0058]

催化剂组成	
比较例 1	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{2,0}\text{Fe}_{2,5}\text{Ni}_{4,5}\text{Mg}_{1,8}\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}\text{Na}_{0,05}+50\%\text{SiO}_2$
实施例 1	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{2,0}\text{Fe}_{2,5}\text{Ni}_{4,5}\text{Mg}_{1,8}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}\text{Na}_{0,05})(\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Zr}_{0,1})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 2	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{2,2}\text{Ni}_{5,4}\text{Mg}_{2,4}\text{K}_{0,1}\text{Rb}_{0,08})(\text{Nd}_{0,2}\text{Zr}_{0,05})+46\%\text{SiO}_2$
实施例 3	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,7}\text{Fe}_{1,5}\text{Ni}_{6,8}\text{Mg}_{1,6}\text{K}_{0,1}\text{Cs}_{0,05})(\text{La}_{0,3}\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,6}\text{Zr}_{0,05})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 4	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,4}\text{Fe}_{1,6}\text{Ni}_{4,7}\text{Co}_{3,0}\text{K}_{0,02}\text{Cs}_{0,09})(\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,1}\text{Sm}_{0,2}\text{Nd}_{0,1}\text{Ti}_{0,05}\text{Zr}_{0,05})+52\%\text{SiO}_2$
实施例 5	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{3,2}\text{Ni}_{3,0}\text{Mg}_{1,8}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05})(\text{Sm}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 6	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{Ni}_{5,3}\text{Mn}_{0,7}\text{K}_{0,11}\text{Cs}_{0,05})(\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{Sm}_{0,2}\text{Ti}_{0,05})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 7	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,9}\text{Fe}_{3,2}\text{Ni}_{5,5}\text{Mg}_{2,8}\text{K}_{0,12}\text{Cs}_{0,13})(\text{Pr}_{0,1}\text{Ti}_{0,05}\text{Zr}_{0,05})+52\%\text{SiO}_2$
实施例 8	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{2,2}\text{Ni}_{5,6}\text{K}_{0,15}\text{Cs}_{0,1}\text{Li}_{0,05})(\text{Ce}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})+47\%\text{SiO}_2$
实施例 9	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{Ni}_{4,1}\text{Mg}_{3,5}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,1})(\text{Pr}_{0,1}\text{Nd}_{0,2}\text{Zr}_{0,03}\text{Ti}_{0,2})+48\%\text{SiO}_2$
实施例 10	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,3}\text{Fe}_{2,0}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{1,8}\text{K}_{0,08}\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,05})(\text{Ce}_{0,1}\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,5})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 11	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,2}\text{Fe}_{3,5}\text{Ni}_{2,7}\text{Mg}_{2,5}\text{K}_{0,12}\text{Cs}_{0,07}\text{Li}_{0,03})(\text{La}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{Sm}_{0,2}\text{Ti}_{0,08})+51\%\text{SiO}_2$
实施例 12	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,2}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{1,5}\text{K}_{0,15}\text{Cs}_{0,05})(\text{Sm}_{1,4}\text{Ti}_{0,05})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 13	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_{1,4}\text{Ni}_{6,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}\text{K}_{0,11}\text{Cs}_{0,09})(\text{Sm}_{0,02}\text{Pr}_{0,1}\text{Ti}_{0,05}\text{Zr}_{0,05})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 14	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{Ni}_{4,5}\text{Mg}_{0,8}\text{K}_{0,06}\text{Rb}_{0,07}\text{Cs}_{0,08})(\text{Ce}_{0,02}\text{La}_{0,01}\text{Sm}_{0,02}\text{Ti}_{0,8})+50\%\text{SiO}_2$
实施例 15	$(\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{3,2}\text{Ni}_{1,5}\text{Mg}_{2,8}\text{K}_{0,14}\text{Cs}_{0,12})(\text{Ce}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{Nd}_{0,2}\text{Zr}_{0,02})+51\%\text{SiO}_2$

	丙烯酸回收 (%)	丙烯酸选择性 (%)	丙烯酸转化率 (%)	储氧能力 $\mu\text{mol/g}$	放氧能力 $\mu\text{mol/g}$	比表面 m^2/g
比较例 1	80.3	81.5	98.5	92	58	31
实施例 1	81.8	82.5	99.1	215	134	41
实施例 2	83.3	83.8	99.4	268	172	39
实施例 3	83.6	84.6	98.8	198	118	38
实施例 4	86.1	86.5	99.5	318	251	48
实施例 5	83.6	84.4	99.0	278	197	45
实施例 6	86.7	86.9	99.8	362	231	43
实施例 7	85.0	85.3	99.6	326	207	42
实施例 8	84.8	85.7	98.9	303	195	46
实施例 9	84.9	85.2	99.7	259	167	44
实施例 10	86.0	86.2	99.8	284	176	46
实施例 11	86.2	86.8	99.3	389	245	49
实施例 12	84.3	85.2	98.9	305	214	44
实施例 13	84.8	85.2	99.5	354	246	47
实施例 14	85.5	85.8	99.7	298	186	45
实施例 15	84.8	85.4	99.3	269	173	41