



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101992128 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200910057792. 5

CN 1128680 A, 1996. 08. 14,

(22) 申请日 2009. 08. 31

US 4609635 A, 1986. 09. 02,

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 1110193 A, 1995. 10. 18,

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

CN 1226461 A, 1999. 08. 25,

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

CA 1092592 A1, 1980. 12. 30,

审查员 马彩霞

(72) 发明人 姜家乐 吴粮华 张顺海

(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 38/02* (2006. 01)

*B01J 23/887* (2006. 01)

*B01J 23/94* (2006. 01)

*C07C 255/08* (2006. 01)

*C07C 253/26* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1061163 A, 1992. 05. 20,

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

氨氧化流化床催化剂的再生方法

(57) 摘要

本发明涉及一种氨氧化流化床催化剂的再生方法,主要解决现有 Mo、Bi、Fe 氧化物体系催化剂在工业装置使用过程中 Mo 元素升华、K 元素流失,引起催化剂活性下降的问题。本发明通过采用将氨氧化流化床平衡催化剂按新鲜本体催化剂的组成要求,补充相应钼、钾含量后,在温度 550 ~ 700°C 时焙烧活化 0.5 ~ 12 小时得再生催化剂的技术方案,较好地解决了该问题,可用于氨氧化制丙烯腈或甲基丙烯腈装置的工业生产中。

1. 一种氨氧化流化床催化剂的再生方法, 通过将氨氧化流化床平衡催化剂按新鲜本体催化剂的组成要求, 补充相应含量钼和钾后, 在  $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$  的温度下焙烧活化  $0.5 \sim 12$  小时, 得再生催化剂成品。

2. 根据权利要求 1 所述的流化床催化剂的再生方法, 其特征在于催化剂再生过程中补充钼的原料选自七钼酸铵、四钼酸铵或氧化钼; 补充钾的原料选自硝酸钾、醋酸钾、碳酸钾或氢氧化钾。

3. 根据权利要求 2 所述的流化床催化剂的再生方法, 其特征在于催化剂再生过程中补充钼的原料选自七钼酸铵; 补充钾的原料选自硝酸钾。

4. 根据权利要求 1 所述的流化床催化剂的再生方法, 其特征在于催化剂再生过程中焙烧温度为  $570 \sim 650^{\circ}\text{C}$ , 焙烧时间为  $1 \sim 4$  小时。

5. 根据权利要求 4 所述的流化床催化剂的再生方法, 其特征在于催化剂再生过程中焙烧温度为  $570 \sim 620^{\circ}\text{C}$ ; 焙烧时间为  $1 \sim 2$  小时。

## 氨氧化流化床催化剂的再生方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氨氧化流化床催化剂的再生方法,特别是关于以 Mo、Bi、Fe 氧化物为主要活性组分的,用于丙烯、异丁烯氨氧化生产丙烯腈、甲基丙烯腈的流化床催化剂的再生方法。

### 背景技术

[0002] 目前丙烯腈工业生产是通过丙烯氨氧化反应工艺来实现的,此工艺过程由 BP 公司于上世纪六十年代发明。该过程使用一种主要组分为 Mo、Bi、Fe 氧化物的多组分复合氧化物催化剂。催化剂技术是该工艺的核心技术之一,经过多年的持续改进,催化剂性能得到了很大提高,目前新鲜催化剂丙烯腈单收可以达到 80% 以上。在工业装置长时间使用后,催化剂在工业装置使用过程中 Mo 元素升华、K 元素流失,催化剂活性逐渐下降,一般使用两年后,催化剂丙烯腈单收下降约 2 个百分点,影响工业生产装置的效益。由于催化剂价格昂贵,整塔更换因经济原因较少采用。工业上通常采用通过补加特定组成的补加型催化剂或对活性下降的催化剂进行再生来维持反应性能。

[0003] 氨氧化催化剂活性下降主要有以下几个原因:①使用过程中催化剂某些组分如 Mo 在高温及反应气氛特别是水蒸气作用下,升华损失, K 在高线速物料的冲蚀下流失,改变了催化剂的组成,使其偏离了最佳配比范围。②催化剂中某些具有氧化还原性质的组分被过度还原,如 Mo、Bi、Fe 氧化物均可不同程度的还原。③催化剂活性相结构在反应过程中逐渐发生变化。④催化剂粒度分布发生变化引起流化状态改变。⑤催化剂孔道积碳等。这些因素均可造成催化剂性能下降,针对以上原因,需采取特定措施恢复催化剂活性。

[0004] 一般包括以下措施:①补充催化剂某些组分恢复催化剂原始组成,如补充 Mo 元素。②在特定气氛下,通过高温焙烧改善催化剂氧化还原状态及活性相结构。③控制催化剂粒度分布优化装置流化状态。如日本专利特昭 63-33903 将活性下降的催化剂取出并补充钼组分后再投入反应器;US3882159 直接向反应器中加入氧化钼或负载有氧化钼的惰性微球物;US4425255 采用先将活性下降催化剂在还原性气氛下焙烧然后在空气气氛下焙烧的方法可优化催化剂氧化还原状态,提高催化剂选择性;CN1110193A 通过补充钼酸铵并在氮气空气混合气氛下再生催化剂。US4609635 及 US4052332 均采用将活性下降的催化剂经含催化剂某些组成的溶液浸渍然后焙烧的方法;US4590011 定期将反应器内催化剂抽出,筛去粗颗粒后放回反应器或加入细颗粒惰性粒子补充反应器细颗粒催化剂的损失,维持装置流化状态稳定。特昭 63-30065 将长时间使用的催化剂机械粉碎来增加细颗粒的含量;CN1061163A 采用特定组成的补加催化剂,并通过控制催化剂粒度分布来延长工业催化剂使用寿命。

[0005] 现有技术存在的问题主要表现在:对反应床层催化剂卸出进行机械粉碎或用某些组成的溶液浸渍,将会造成在溶液量较少时无法均匀浸渍,而溶液量增加后催化剂溶胀破碎,操作性差;此外现有再生方法所得的催化剂因未考虑到 K 元素的流失,再生催化剂在配方上未真正恢复至新鲜催化剂的组成,长期运行后丙烯腈收率仍较快下降、效果不佳。

## [0006] 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题现有技术存在的 Mo、Bi、Fe 氧化物体系催化剂在工业装置中 Mo 元素升华、K 元素流失,引起催化剂活性下降的问题,提供一种新的氨氧化流化床催化剂的再生方法。该方法具有能使平衡催化剂迅速补充 Mo 和 K 组分,从而使催化剂迅速恢复活性,且较稳定的优点。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种氨氧化流化床催化剂的再生方法,通过将氨氧化流化床平衡催化剂按新鲜本体催化剂的组成要求,补充相应钼和钾含量后,在 550 ~ 700℃ 的温度下焙烧活化 0.5 ~ 12 小时,得再生催化剂成品。

[0009] 上述技术方案中,催化剂再生过程中补充钼的原料优选方案选自七钼酸铵、四钼酸铵或氧化钼,更优选方案选自七钼酸铵;补充钾的原料优选方案选自硝酸钾、醋酸钾、碳酸钾或氢氧化钾,更优选方案选自硝酸钾;焙烧温度优选范围为 570 ~ 650℃,更优选范围为 570 ~ 620℃;焙烧时间优选范围为 1 ~ 4 小时,更优选范围为 1 ~ 2 小时。

[0010] 再生过程如下:将含 Mo 和 K 组分加入活性下降的平衡催化剂并混合均匀,在焙烧气氛下,通过转炉焙烧得到再生催化剂。

[0011] 钼组分:七钼酸铵、四钼酸铵晶体等;七钼酸铵溶液;氧化钼。优选七钼酸铵晶体。钾组分:硝酸钾、醋酸钾、碳酸钾或氢氧化钾等,优选硝酸钾晶体。

[0012] 焙烧温度:550 ~ 650℃,优选 570 ~ 620℃。

[0013] 焙烧时间:0.5 ~ 4 小时,优选 1 ~ 2 小时。

[0014] 在以下给出的实施例中,对催化剂的考察评价条件为:

[0015] 反应器:流化床反应器,内径 38 毫米

[0016] 催化剂填装量:550 克

[0017] 反应器顶压力:0.084MPa(表压)

[0018] 反应温度:440℃

[0019] 反应时间:4 小时

[0020] 原料比:丙烯/氨/空气 = 1/1.2/9.5

[0021] WWH:0.06 小时<sup>-1</sup>

[0022] 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。

[0023] 丙烯转化率、丙烯腈收率和选择性的定义为:

[0024]

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

[0025]

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

[0026]

## 丙烯腈单收

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

[0027] 采用本发明的再生方法用于氢氧化流化床催化剂再生时,不仅能够使催化剂的组成真正恢复到新鲜催化剂的配比,还原组分恢复到高价态,催化剂氧化能力增强,丙烯转化率提高;同时催化剂的表面酸碱性得到改善,丙烯腈选择性上升,有效地解决了催化剂因Mo、K组分流失,催化剂活性下降的问题,取得了较好的技术效果。

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

[0029] 【实施例 1】

[0030] 具体实施方式

[0031] 根据新鲜本体丙烯腈流化床催化剂 ( $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Mg}_{1.8}\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.05}\text{Cs}_{0.05}\text{Na}_{0.05}+50\% \text{SiO}_2$ ) 的组成要求,将平衡催化剂 ( $\text{Mo}_{11.3}\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Mg}_{1.8}\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.041}\text{Cs}_{0.05}\text{Na}_{0.05}+50\% \text{SiO}_2$ ) 补充相应含量的钼和钾组分,混合均匀,按表 1、2 的工艺条件对催化剂进行焙烧再生。结果表明:催化剂丙烯腈单收可以达到 82% 以上,比再生前平衡催化剂提高 6 个百分点以上。

[0032] 表 1 不同钼源再生效果

[0033]

组分	丙烯腈单收 (%)	丙烯转化率 (%)	丙烯腈选择性 (%)
平衡剂	77.0	94.7	81.4
不补钼	79.2	95.6	82.8
四钼酸铵	80.1	95.7	83.7
七钼酸铵	80.7	97.0	83.2
氧化钼	81.1	95.5	84.9
氧化钼、硝酸钾	81.6	96.4	84.6
七钼酸铵、硝酸钾	82.2	96.8	84.9
氧化钼、醋酸钾	81.3	96.2	84.5
七钼酸铵、醋酸钾	81.9	96.7	84.7
氧化钼、碳酸钾	81.5	96.1	84.8
氧化钼、氢氧化钾	80.8	97.3	83.0

[0034] \* 附注 1:AN 丙烯腈,ACN 乙腈,ACHO,丙烯醛,HCN 氢氰酸。

[0035] \* 附注 2:焙烧条件为空气气氛、580℃、1 小时。

[0036] 表 2 不同焙烧条件再生效果

[0037]

焙烧条件	丙烯腈单收 (%)	丙烯转化率 (%)	丙烯腈选择性 (%)
570℃	81.4	97.3	83.7
590℃	81.9	96.5	84.9
610℃	81.2	96.2	84.4
620℃	80.8	95.9	84.3
0.5 小时	81.7	97.8	83.5
1.0 小时	82.2	96.8	84.9
1.5 小时	82.0	96.4	85.1
2.0 小时	81.1	95.7	84.7

[0038] \* 附注 3:焙烧条件为空气,催化剂为平衡催化剂补充相应钼和钾含量的七钼酸铵、硝酸钾。

[0039] \* 附注 4:未经注明的焙烧时间为 1 小时、焙烧温度为 580℃。