

工业技术 (441 ~ 444)

XYA-5 型丙烯腈催化剂的工业应用

王崇明¹, 李贵贤¹, 李吉春^{1,2}, 吕春³, 宋帮勇², 王燕², 常桂祖²

(1. 兰州理工大学化工学院, 甘肃 兰州 730030; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;
3. 营口向阳催化剂有限公司, 辽宁 营口 115005)

摘要:介绍了在中国石油兰州石化公司 3.12 万 t/a 丙烯腈装置上进行 XYA-5 型催化剂应用的试验情况。结果表明,在丙烯投料量为 1 850 ~ 2 250 m³/h、反应温度为 425 ~ 428 °C,反应压力为 0.06 ~ 0.07 MPa,丙烯/氨/空气的摩尔比为 1.00 : (1.12 ~ 1.18) : (9.30 ~ 9.70)、催化剂负荷为 0.07 ~ 0.08 t/(t·h⁻¹)的操作条件下,丙烯氨氧化转化率达 98.77%,丙烯腈单程收率为 81.06%,副产物乙腈、氢氰酸、CO₂的收率分别为 3.32%, 5.93%, 7.23%,主要原料丙烯、氨、硫酸的单耗分别为 1.048, 0.483, 0.092 t/t,丙烯腈产品质量达到优级品的指标要求。

关键词:丙烯腈;氨氧化;催化剂;丙烯腈收率;丙烯氨氧化转化率;原料消耗;工业应用

中图分类号:TQ 222.4*21 **文献标识码:**B **文章编号:**1009-0045(2009)05-0441-04

丙烯腈(AN)是用于合成纤维腈纶的原料单体,也是用于生产丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)等热塑性合成树脂、丁腈橡胶、己二腈与丙烯酰胺及其他衍生物的原料,是石油化工重要的产品之一。丙烯氨氧化生产丙烯腈的工艺技术已日趋成熟,而研制性能优良的丙烯腈催化剂是丙烯腈行业关注的热点^[1]。

20 世纪 60 年代美国 Sohi 公司(现为 BP 公司)开发出了丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂(CA 型 P/Mo/Bi/SiO₂ 催化剂)和新工艺,从而完全替代了氢氰酸法,实现了丙烯腈合成在原料和工艺技术路线上的重大突破。目前,全世界 95% 以上的丙烯腈生产技术采用 BP 公司开发的丙烯氨氧化法生产工艺。该工艺以丙烯和氨气为原料生产丙烯腈,副产乙腈和氢氰酸,具有原料易得、工序简单、操作稳定、产品精制方便等优点。

多年来,我国在丙烯腈催化剂研制上也进行了大量的工作,上海石油化工研究院^[2-3]先后研制出 8 代丙烯腈催化剂并得到工业应用。其在 20 世纪 80 年代中期开发的 MB-82 型催化剂在国内 5 家工厂投入应用,2000 年又推出了适应高压、高空速的 MB-98 型催化剂,并在 2001 年得到工业应用。由该院研制出的 MB 系列和

CTA-6 系列丙烯腈催化剂其性能与进口同类型丙烯腈催化剂相当,并在国内多套工业装置上得到广泛应用。

近年来,中国石油兰州化工研究中心与辽宁营口向阳催化剂有限公司合作开发丙烯腈催化剂。在实验室研制、催化剂反应特性研究及工业技术放大研究的基础上^[4-5],研制出工业用 XYA-5 型丙烯腈催化剂。2006 年 6 月,在中国石油兰州石化公司 3.12 万 t/a 丙烯腈装置上进行了 XYA-5 型催化剂的工业化应用。至 2009 年 6 月,该催化剂已平稳运行 3 年,取得了令人满意的效果,表现出良好的工业应用性能。

1 XYA-5 型催化剂的物理性能

XYA-5 型催化剂分为 XYA-5-1 补加型和 XYA-5 本体型 2 种类型^[3-4]。2 种催化剂的物理性能列于表 1。

收稿日期:2009-03-25;修回日期:2009-06-22

基金项目:中国石油天然气股份有限公司基金资助项目(项目名称:丙烯腈催化剂研制与工业应用;项目编号:0604A14-01)。

作者简介:王崇明(1972—),男,甘肃兰州人,高级工程师,工程硕士。从事炼化生产技术管理工作。

表 1 2 种 XYA-5 型催化剂的物理性能指标

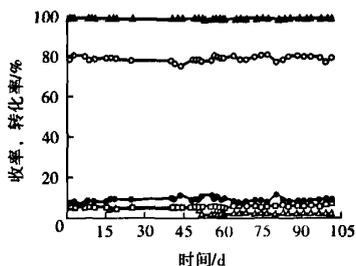
项目	XYA-5 本体型	XYA-5-1 补加型
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	36~48	≥ 30
孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05
粒度分布/%		
$\geq 90 \mu m$	<30.0	<20.0
$\leq 45 \mu m$	30.0~50.0	30.0~65.0
$\leq 20 \mu m$	<7.0	<7.0
磨损率/%	≤ 4.0	
堆积密度/($g \cdot mL^{-1}$)	0.88~1.12	0.88~1.12
压紧密度/($g \cdot mL^{-1}$)	1.04~1.28	1.04~1.28

2 XYA-5 型催化剂工业应用试验

XYA-5 型催化剂在丙烯腈装置上的工业应用试验分为 2 个阶段进行:第一阶段,在装置原用催化剂中补加适量的 XYA-5-1 型催化剂,补加试验历经 4 个月,试验过程中丙烯腈装置运行平稳,XYA-5-1 型催化剂表现出较好的兼容性,且其添加量越大,丙烯氨氧化制丙烯腈的反应效果越好。第二阶段,采用 XYA-5 本体型催化剂整体更换装置原用催化剂,进行了为期 4 个月的工业试验。

2.1 补加试验

补加试验期间,反应器的操作条件同使用原催化剂的操作条件:丙烯投料量为 $1850 \sim 2250 m^3/h$,反应温度为 $440 \text{ }^\circ C$,反应压力为 $0.06 \sim 0.07 MPa$,原料丙烯/氨/空气的摩尔比为 $1.00 : (1.15 \sim 1.20) : (9.30 \sim 9.50)$,催化剂负荷为 $0.07 \sim 0.08 t/(t \cdot h^{-1})$ 。XYA-5-1 补加型催化剂的补加速率为 $1.6 kg/h$ 。试验期间各产物收率及丙烯氨氧化转化率(以下简称丙烯转化率)的变化情况如图 1 所示。



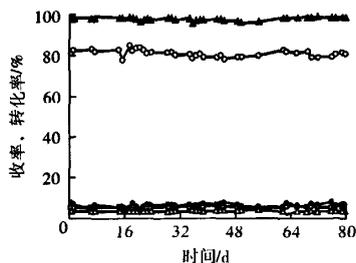
○—丙烯腈收率;△—乙腈收率;□—氢氰酸收率;
●—CO₂收率;▲—丙烯转化率

图 1 XYA-5-1 型催化剂补加试验期间各产物收率及丙烯转化率的变化曲线

由图 1 可见,在 XYA-5-1 型催化剂补加试验期间,丙烯转化率始终保持在 98% 以上;随着 XYA-5-1 型催化剂补加量的增加,主产物丙烯腈的单程收率及副产物乙腈的收率分布合理,前者基本稳定在 80%,后者降到约 2.5%;氢氰酸和 CO₂ 的收率则无明显变化。这表明 XYA-5-1 补加型催化剂的兼容性较好,适合丙烯腈装置的工艺状况及操作条件。

2.2 工业试验

在补加试验的基础上,将丙烯腈装置原用催化剂全部卸出,整体更换为 XYA-5 本体型催化剂进行工业试验。试验期间反应器中丙烯投料量为 $1850 \sim 2250 m^3/h$ 、反应温度为 $425 \sim 428 \text{ }^\circ C$ 、反应压力为 $0.06 \sim 0.07 MPa$ 、原料丙烯/氨/空气的摩尔比为 $1.00 : (1.12 \sim 1.18) : (9.30 \sim 9.70)$ 、催化剂负荷为 $0.07 \sim 0.08 t/(t \cdot h^{-1})$ 。XYA-5 本体型催化剂运行期间各产物收率及丙烯转化率的变化情况如图 2 所示,主要试验数据列于表 2。



○—丙烯腈收率;△—乙腈收率;□—氢氰酸收率;
●—CO₂收率;▲—丙烯转化率

图 2 XYA-5 本体型催化剂工业试验期间各产物收率及丙烯转化率的变化曲线

表 2 XYA-5 本体型催化剂工业试验数据

项目	数值
操作条件	
反应温度/ $^\circ C$	426.4
进料量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	2056
丙烯:氨:空气(摩尔比)	1.00 : 1.13 : 9.60
丙烯腈收率/%	81.79
乙腈收率/%	3.31
氢氰酸收率/%	5.78
一氧化碳收率/%	2.62
二氧化碳收率/%	4.45
丙烯转化率/%	98.40

由图2可见,在工业试验期间,丙烯转化率始终保持在98%以上,丙烯腈的单程收率基本稳定在80%(略有波动,这与装置工艺操作条件的调整有关),副产物乙腈的收率约为2.5%;副产物乙腈、氢氰酸、CO₂的收率以及丙烯的转化率均比较稳定。

由表2可见,使用XYA-5本体型催化剂时,丙烯氨氧化反应温度和氨烯摩尔比均较低,而丙烯腈收率和丙烯转化率则较高。可见反应原料在XYA-5型催化剂上的丙烯氨氧化反应活性稳定,工业装置运行平稳。

3 XYA-5型催化剂工业应用标定

3.1 装置运行

在XYA-5型催化剂工业运行稳定后进行了72h标定,生产出的丙烯腈产品性能均达到GB 7717.1-94标准优级品的指标要求。标定期间的操作条件及运行结果列于表3,并与装置原用催化剂的运行数据进行了对比。

表3 丙烯腈装置标定操作条件及结果

项目	工艺指标	XYA-5型催化剂	原用催化剂
操作条件			
丙烯进料量/(m ³ ·h ⁻¹)	2 200~2 250	2 281	2 182
氨烯摩尔比	1.12~1.80	1.14	1.17
空烯摩尔比	9.30~9.70	9.50	9.40
操作线速度/(m·s ⁻¹)	0.53~0.55	0.55	
反应温度/℃	427~428	427	440
反应压力/MPa	0.068~0.071	0.069	0.069
催化剂负荷/[t·(t·h ⁻¹) ⁻¹]	0.060~0.100	0.084	0.070
产物收率/%			
丙烯腈	>79.00	81.06	78.16
乙腈		3.32	4.37
氢氰酸		5.93	6.01
CO		2.65	3.20
CO ₂		4.58	6.50
丙烯转化率/%	>98.00	98.77	98.28
x(尾气中的氧气)/%	1.00~2.00	1.10	

由表3可见,应用XYA-5型催化剂后,丙烯氨氧化反应温度比原用催化剂降低13℃,催化剂负荷提高了20%,丙烯腈收率提高了2.90个百分点,丙烯转化率提高了0.49个百分点。这表明XYA-5型催化剂具有优良的工业应用性能,在反应温度低、催化剂负荷高和丙烯腈收率高方面的优势突出。

3.2 装置物耗

XYA-5型催化剂工业应用标定期间装置的主要物耗情况列于表4,并将其与装置原用催化剂的单耗进行了对比。结果表明,使用XYA-5型催化剂,主要原料丙烯、氨、硫酸的单耗均低于原用催化剂的相应单耗,也低于装置的相应设计值。

表4 丙烯腈装置主要物耗情况对比

物耗/(t·t ⁻¹)	设计值	XYA-5型催化剂	原用催化剂
丙烯	1.059	1.048	1.101
氨	0.493	0.483	0.493
硫酸	0.109	0.092	0.109

3.3 产品质量

XYA-5型催化剂标定期间所产丙烯腈的产品质量列于表5。

表5 XYA-5型催化剂标定期间丙烯腈的产品质量

项目	优级品指标	丙烯腈产品
外观	透明液体,无悬浮物	无色透明
色度(铂-钴)	≤5	<5
ρ(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.800~0.807	0.804
沸程/℃	74.5~79.0	74.5~79.0
酸度(以乙酸计)/%	≤0.002 0	0.000 8
w(水分)/%	≤0.45	0.16
总腈质量分数(以氢氰酸计)/%	≤0.000 5	0.000 2
w(丙酮)/%	≤0.010	0.003
w(丙烯醛)/%	≤0.001	—
w(乙腈)/%	≤0.015	0.009
总醛质量分数(以乙醛计)/%	≤0.005	<0.005
过氧化物质量分数(以过氧化氢计)/%	≤0.000 02	<0.000 01
w(铁)/%	≤0.000 01	<0.000 01
w(铜)/%	≤0.000 01	<0.000 01
w(阻聚剂MEHQ)/%	0.003 5~0.004 5	0.003 9

由表5可见,XYA-5型催化剂工业应用标定期间,丙烯腈产品质量达到优级品标准,产品中杂质丙烯醛、噁唑均未检出,过氧化物质量分数小于0.000 01%。

另外,装置排出废水中总氰含量小于5 mg/L,COD含量小于2 000 mg/L,废水排出合格率大于98%;副产物粗乙腈中杂质含量明显降低,氢氰酸质量分数由5.0%降至3.0%以下;副产物硫酸铵母液产量较原来降低15%~20%,硫酸单元操作过程中聚合物量明显减少,产品外观也较以

前有明显改善;反应系统及回收系统的废水外观清澈,未见聚合物。

4 结论

a. XYA-5 型催化剂在 3.12 万 t/a 丙烯腈装置上的工业运行结果表明,该催化剂操作性能好、活性高、反应温度低、氨烯摩尔比低、催化剂负荷高,显示出良好的工业应用性能,能满足丙烯腈装置高负荷生产的要求。

b. 在丙烯投料量为 1 850 ~ 2 250 m³/h、反应温度为 425 ~ 428 ℃、反应压力为 0.06 ~ 0.07 MPa、原料丙烯/氨/空气的摩尔比为 1.00 : (1.12 ~ 1.18) : (9.30 ~ 9.70)、催化剂负荷为 0.07 ~ 0.08 t/(t · h⁻¹) 的操作条件下,丙烯转化率达 98.77%,丙烯腈单程收率达 81.06%,副产物乙腈、氢氰酸、CO₂ 的单程收率分别为 3.32%、5.93%、7.23%。

c. XYA-5 型催化剂工业试验标定结果表明,主要原料丙烯、氨、硫酸的单耗分别为 1.048, 0.483, 0.092 t/t;丙烯腈产品质量达到优级品标准,产品中杂质丙烯醛、噁唑均未检出;副产物粗乙腈中杂质含量低,产品外观较以前有明显改善;反应系统和回收系统的废水外观清澈,未见聚合物。

参考文献:

- [1] 田春云. 有机化工工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1998: 166-174.
- [2] 柳永敬. 兰化 2.5 万吨/年丙烯腈装置试运行总结[J]. 石化技术与应用,1992,10(4):263-267.
- [3] 王立才,宋巨伟,李伟,等. 用于丙烯、异丁烯氨氧化的流化床催化剂:中国,1736592[P]. 2005-10-04.
- [4] 赵旭涛,王立才,李吉春,等. 烯炔氨氧化生产不饱和腈的催化剂:中国,200610113992.4[P]. 2006-10-24.
- [5] 康秀娟,李建萍,李刚,等. 丙烯氨氧化制丙烯腈 XYA-5 催化剂的性能评价[J]. 石化技术与应用,2009,27(2): 123-126.
- [7] 吴粮华,汪国军,陈欣. 丙烯氨氧化生产丙烯腈的流化床催化剂:中国,02155110.3[P]. 2004-06-30.

相关文献链接:

- [1] 赵震,张惠民,徐春明,等. 丙烯氨氧化催化剂研究进展[J]. 黑龙江大学学报:自然科学版,2005,22(2):237-240.
- [2] 张文钰. 氨氧化催化剂研发进展[J]. 中国铝业,2004,28(3):3-6.
- [3] 安炜. 多组分 Mo-Bi-Fe-O 催化剂上丙烯氨氧化研究进展[J]. 化学研究,2002,13(3):55-60.
- [4] Chen Fengqiu, Zhan Xiaoli. Kinetics of ammoxidative decomposition over the commercial propylene ammoxidation catalyst (Mo-Bi)[J]. Shiyou Huagong,2001,30(7):524-527.
- [5] 宫气健一,柳田元男,森邦夫. 氨氧化催化剂的制备方法:中国,02819966.9[P]. 2005-01-19.
- [6] 安炜,吴粮华,陈欣. 丙烯氨氧化制丙烯腈的流化床催化剂:中国,02155109.X[P]. 2004-06-30.

Industrial application of acrylonitrile catalyst XYA-5

Wang Chongming¹, Li Guixian¹, Li Jichun^{1,2}, Lv Chun³, Song Bangyong², Wang Yan², Chang Guizu²

(1. College of Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730030, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

3. Yingkou Xiangyang Catalyst Co Ltd, Yingkou 115005, China)

Abstract: The industrial application of a novel acrylonitrile catalyst XYA-5 was carried out in 31.2 kt/a acrylonitrile unit in Lanzhou Petrochemical Company. The results showed that under the conditions of propylene flow 1 850 ~ 2 250 m³/h, reaction temperature 425 ~ 428 ℃, reaction pressure 0.06 ~ 0.07 MPa, propylene/ammonia/air molar ratio 1.00 : (1.12 ~ 1.18) : (9.30 ~ 9.70), catalyst loading 0.07 ~ 0.08 t/(t · h⁻¹), the propylene ammonia oxidation conversion and the single-pass yield of acrylonitrile could reach 98.77%, 81.06%

respectively, and the yields of by-products such as acetonitrile, hydrocyanic acid, CO₂ were 3.32%, 5.93%, 7.23% respectively. The consumption of propylene, ammonia and sulfuric acid were 1.048, 0.483, 0.092 t/t. The product quality of propylene could meet the demand of high-class product.

Key words: acrylonitrile; ammonia oxidation; catalyst; acrylonitrile yield; propylene ammonia oxidation conversion; feedstock consumption; industrial application