



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113332993 A

(43) 申请公布日 2021.09.03

(21) 申请号 202110681199.9

C07C 255/08 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.19

(71) 申请人 营口风光新材料股份有限公司

地址 115005 辽宁省营口市老边区江家村  
519号

(72) 发明人 许才宇 王磊 刘江 高志峰  
张成林

(74) 专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限  
公司 21207

代理人 金春华

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂及其制备方法和应用。所述催化剂是以硅溶胶中的二氧化硅为载体，含有通式  $A_a B_b C_c Bi_d Mo_{13.2} O_x$  表示的活性组分；其中，A选自K、Rb和Cs中的至少一种；B选自Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、W、Sr和Ba中的至少一种；C选自稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Pm和Sm中的至少一种；a的取值范围为0.01~2.5；b的取值范围为1~15；c的取值范围为0.01~5；d的取值范围为0.01~3；x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。本发明制备的催化剂很好的解决了国产硅溶胶难适用于丙烯腈催化剂的问题，可用于丙烯氨氧化生产丙烯腈的工业生产中。

1. 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,其特征在于,所述催化剂是以硅溶胶中的二氧化硅为载体,含有通式 $A_a B_b C_c Bi_d Mo_{13.2} O_x$ 表示的活性组分;其中,A选自K、Rb和Cs中的至少一种;B选自Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、W、Sr和Ba中的至少一种;C选自稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Pm和Sm中的至少一种;a的取值范围为0.01~2.5;b的取值范围为1~15;c的取值范围为0.01~5;d的取值范围为0.01~3;x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。

2. 根据权利要求1所述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,其特征在于,所述硅溶胶中,二氧化硅的粒径为5-75nm。

3. 根据权利要求1所述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,其特征在于,硅溶胶用量为催化剂重量的30~70%。

4. 根据权利要求1所述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,其特征在于,硅溶胶用量为催化剂重量的40~60%。

5. 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将所需量的A、B、C和Bi的化合物溶解于水中,得到溶液I;

2) 将所需量钼的钼酸盐溶解于水中,并与硅溶胶混合,得到溶液II;

3) 将溶液I和溶液II混合,在20~90℃下搅拌,获得pH为1~7的浆料I;

4) 将浆料I经喷雾干燥后,在550~650℃下焙烧1~3小时,得用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,浆料I的pH为3~5。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,在60~80℃下搅拌。

8. 权利要求1-4任意一项所述的催化剂在催化丙烯氨氧化制丙烯腈中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,方法如下:以丙烯、氨和空气为原料,以用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂作为催化剂,反应温度420~440℃,反应压力为0.06~0.14MPa,催化剂的丙烯负荷 $WWH=0.06\sim 0.10h^{-1}$ 。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,按摩尔比,丙烯:氨:空气=1:(1.05~1.3):(9.2~9.8)。

## 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,特别涉及一种用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 丙烯腈是三大合成的重要单体,目前主要用它生产聚丙烯腈纤维(腈纶)。其次用于生产ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物)和合成橡胶(丙烯腈-丁二烯共聚物)。丙烯腈水解得到的丙烯酸是合成丙烯酸树脂的单体。丙烯腈电解加氢,制得己二腈,是生产尼龙-66的原料,是石油化工重要产品之一。在现有合成方法中,采用的硅溶胶,存在的主要问题是:国内硅溶胶碱金属杂质含量高,粒径分布宽,粘度大,在高浓度下胶凝时间短,合成的丙烯腈催化剂与用进口硅溶胶合成的催化剂相比,催化性能差距明显,因此国内丙烯腈催化剂的生产对于进口硅溶胶的依赖性很强。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂及其制备方法和应用。

[0004] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案是:用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,所述催化剂是以硅溶胶中的二氧化硅为载体,含有通式 $A_a B_b C_c Bi_d Mo_{13.2} O_x$ 表示的活性组分;其中,A选自K、Rb和Cs中的至少一种;B选自Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、W、Sr和Ba中的至少一种;C选自稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Pm和Sm中的至少一种;a的取值范围为0.01~2.5;b的取值范围为1~15;c的取值范围为0.01~5;d的取值范围为0.01~3;x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。

[0005] 优选的,上述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,所述硅溶胶中,二氧化硅的粒径为5-75nm。

[0006] 更优选的,上述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,所述硅溶胶中,二氧化硅的粒径为20nm。

[0007] 优选的,上述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,硅溶胶用量为催化剂重量的30~70%。

[0008] 更优选的,上述的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,硅溶胶用量为催化剂重量的40~60%。

[0009] 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 1) 将所需量的A、B、C和Bi的化合物溶解于水中,得到溶液I;

[0011] 2) 将所需量钼的钼酸盐溶解于水中,并与硅溶胶混合,得到溶液II;

[0012] 3) 将溶液I和溶液II混合,在20~90℃下搅拌,获得pH为1~7的浆料I;

[0013] 4) 将浆料I经喷雾干燥后,在550~650℃下焙烧1~3小时,得用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂。

- [0014] 优选的,上述的制备方法,步骤3)中,浆料I的pH为3~5。
- [0015] 优选的,上述的制备方法,步骤3)中,在60~80℃下搅拌。
- [0016] 本发明提供的催化剂在催化丙烯氨氧化制丙烯腈中的应用。
- [0017] 优选的,方法如下:以丙烯、氨和空气为原料,以用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂作为催化剂,反应温度420~440℃,反应压力为0.06~0.14MPa,催化剂的丙烯负荷 $WWH=0.06\sim 0.10h^{-1}$ 。
- [0018] 优选的,按摩尔比,丙烯:氨:空气=1:(1.05~1.3):(9.2~9.8)。
- [0019] 本发明的有益效果是:
- [0020] 1、本发明用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,通过引入La、Ce、Pr、Nd、Pm和Sm等稀土元素,提高了催化剂的晶格氧数量,改善了催化剂的催化性能,提高了催化剂的选择性,提高了丙烯腈收率,提高了氢氰酸收率和降低了乙腈收率。
- [0021] 2、本发明用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的制备方法,反应条件温和,降低了反应的温度,减缓了催化剂活性衰减的速度,延长了催化剂的寿命。
- [0022] 3、本发明用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,提高了催化剂的处理能力,满足装置扩能的需求;通过引入碱金属元素Cs、Rb和K等元素,对催化剂进行表面修饰和酸碱性的调节,改善催化剂的选择性和活性。

#### 附图说明

- [0023] 图1是实施例1制备的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的气相色谱图。
- [0024] 图2是实施例1制备的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的液相色谱图。
- [0025] 图3是实施例2制备的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的气相色谱图。
- [0026] 图4是实施例3制备的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的气相色谱图。

#### 具体实施方式

- [0027] 实施例1
- [0028] 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,制备方法包括如下步骤:
- [0029] 1) 分别将3.53克硝酸钾、7.81克硝酸铯、278.6克硝酸铁、522.2克硝酸镍、123.5克硝酸镁、156.4克硝酸钡、5.97克硝酸镨和109.7克硝酸铋溶解于60ml的水中后,将所得水溶液混合均匀,得到溶液I;
- [0030] 2) 将853.7克钼酸铵溶解于100ml水中,然后加入2715.6克硅溶胶(硅溶胶中所含二氧化硅的粒径约为20nm)得到溶液II;
- [0031] 3) 将溶液I和溶液II进行混合,调节混合溶液的pH为4-6,在80℃下搅拌30min,得到浆料I。
- [0032] 4) 将浆料I经喷雾干燥后,造粒成型,在620℃下焙烧3小时,得用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂。
- [0033] 所得产品经气相色谱和液相色谱检测,结果如图1和图2所示,由图1和图2可见,产品稳定,杂质少,产物选择性高。
- [0034] 实施例2
- [0035] 1) 分别将3.71克硝酸钾、2.82克硝酸铷、8.21克硝酸铯、292.53克硝酸铁、548.31

克硝酸镍、129.68克硝酸镁、6.269克硝酸镨和115.19克硝酸铋溶解于60ml的水中后,将所得水溶液混合均匀,得到溶液I;

[0036] 2) 将896.39克钼酸铵溶解于100ml水中,然后加入2851.38克硅溶胶(硅溶胶中所含二氧化硅的粒径约为20nm)得到溶液II;

[0037] 3) 将溶液I和溶液II进行混合,调节混合溶液的pH为4-6,在80℃下搅拌30min,得到浆料I。

[0038] 4) 将浆料I经喷雾干燥后,造粒成型,在620℃下焙烧3小时,得用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂。

[0039] 所得产品经气相色谱检测,结果如图3所示,由图3可见,产品稳定,杂质少,产物选择性高。

[0040] 实施例3

[0041] 1) 分别将3.60克硝酸钾、7.97克硝酸铯、284.17克硝酸铁、532.65克硝酸镍、125.97克硝酸镁、73.86克硝酸钴、6.09克硝酸镨和111.90克硝酸铋溶解于60ml的水中后,将所得水溶液混合均匀,得到溶液I;

[0042] 2) 将870.77克钼酸铵溶解于100ml水中,然后加入2769.91克硅溶胶(硅溶胶中所含二氧化硅的粒径约为20nm)得到溶液II;

[0043] 3) 将溶液I和溶液II进行混合,调节混合溶液的pH为4-6,在80℃下搅拌30min,得到浆料I。

[0044] 4) 将浆料I经喷雾干燥后,造粒成型,在620℃下焙烧3小时,得用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂。

[0045] 所得产品经气相色谱检测,结果如图4所示,由图4可见,产品稳定,杂质少,产物选择性高。

[0046] 实施例4用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的应用

[0047] 催化剂的活性用催化丙烯氨氧化制丙烯腈考察。

[0048] 丙烯转化率、丙烯腈选择性和单程收率的定义如下:

[0049] 丙烯转化率(%) = 反应消耗的丙烯摩尔数/丙烯进料摩尔数 × 100%

[0050] 丙烯腈选择性(%) = 生成不饱和腈的摩尔数/反应消耗的丙烯摩尔数 × 100%

[0051] 单程收率(%) = 生成物质的摩尔数/丙烯进料的摩尔数 × 100%

[0052] (一) 活性组分不同对催化丙烯氨氧化制丙烯腈的影响

[0053] 方法如下:在内径为38毫米的流化床反应器中,分别装填450克实施例1、实施例2和实施例3制备的用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,然后通入丙烯、氨气和空气,在反应温度为440℃、反应压力为0.080Mpa,反应负荷为(WWH)0.07h<sup>-1</sup>的条件下,操作1000h。按摩尔比,丙烯:氨气:空气=1:1.25:9.7。结果如表1。

[0054] 表1

[0055]

	实施例1	实施例2	实施例3
丙烯转化率(%)	98.21	97.56	97.88
丙烯腈选择性(%)	87.11	86.42	86.03
丙烯腈单收率(100%)	83.35	82.11	82.42
乙腈单收率(100%)	1.97	2.35	2.86

氢氰酸单收率(100%)	2.45	3.49	4.08
--------------	------	------	------

[0056] (二) 不同二氧化硅粒径对催化丙烯氨氧化制丙烯腈

[0057] 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂的制备:活性组分和配比与实施例1完全相同,不同点在于采用的硅溶胶中,所含二氧化硅的粒径分别约为5nm、15nm、20nm、30nm、50nm、75nm、100nm。结果如表2。

[0058] 表2

	5nm	15nm	20nm	30nm	50nm	75nm	100nm
丙烯转化率(%)	98.88	98.47	98.21	92.48	88.41	76.32	55.43
丙烯腈选择性(%)	87.64	87.59	87.11	78.55	63.27	55.46	47.35
丙烯腈单收率(100%)	84.15	83.57	83.35	75.32	62.34	55.38	43.25
乙腈单收率(100%)	1.67	1.88	1.97	3.88	5.33	8.24	12.27
氢氰酸单收率(100%)	1.33	1.99	2.45	5.02	8.35	10.68	15.34

[0060] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

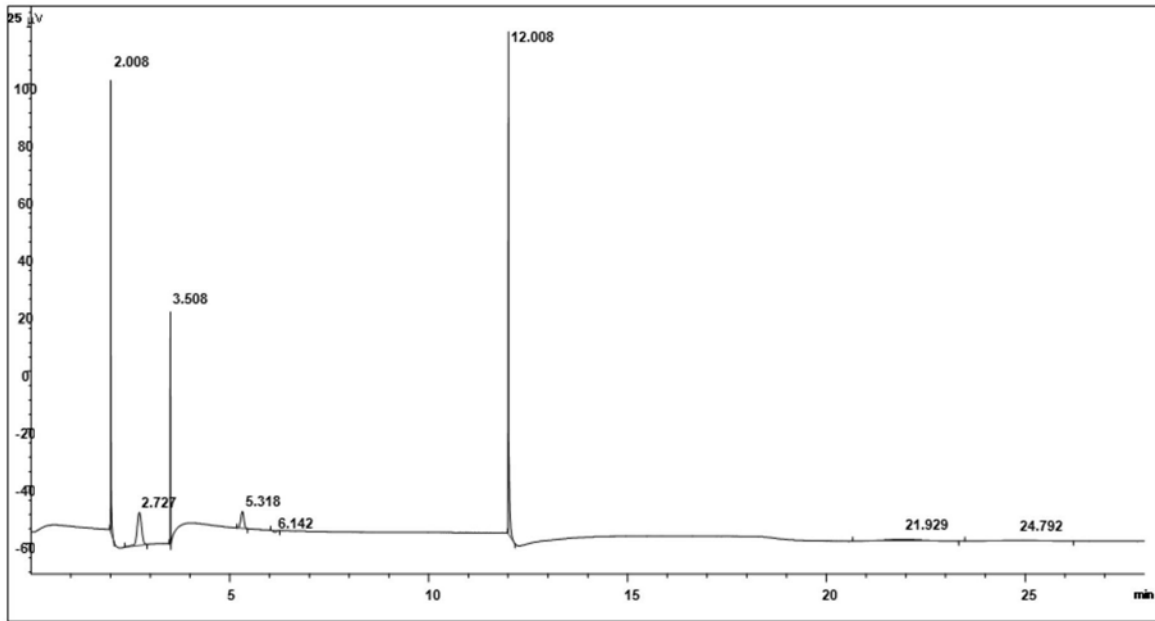


图1

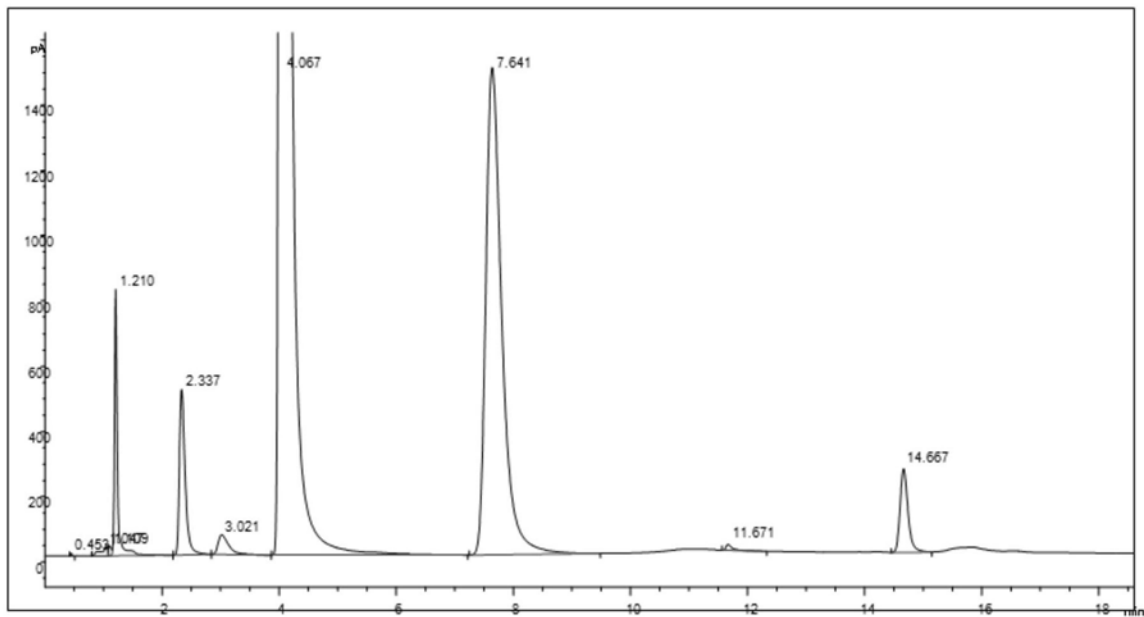


图2

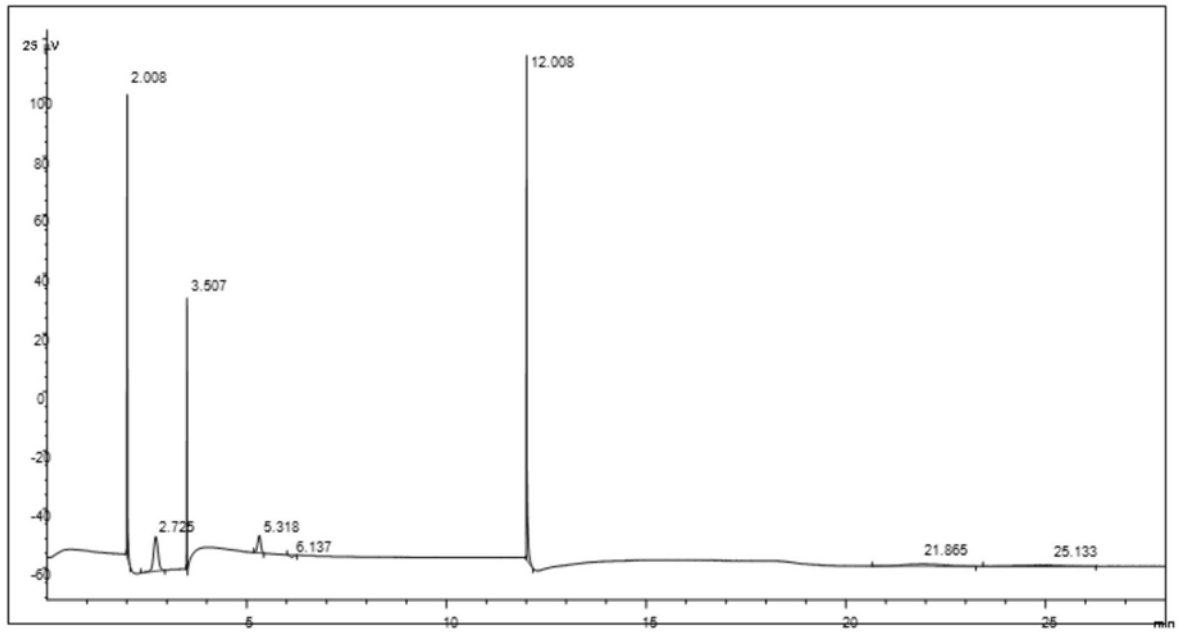


图3

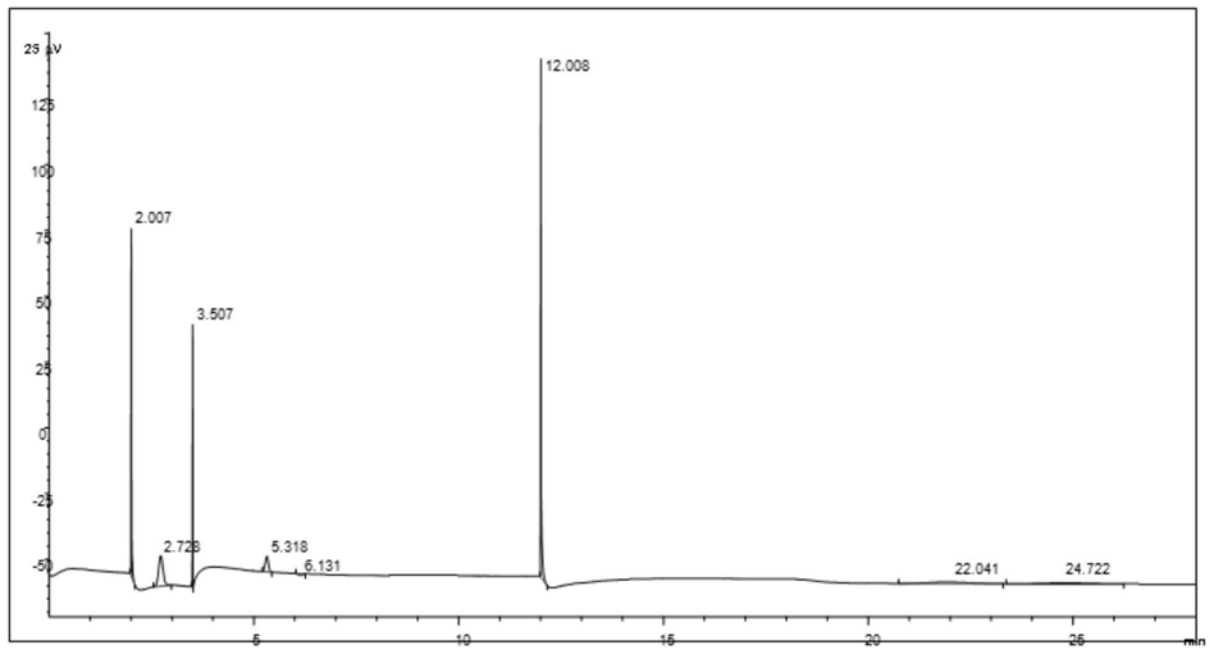


图4