



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113828324 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202111206687.0

C07C 255/08 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.18

(71) 申请人 黑龙江省君鑫化工有限公司

地址 152300 黑龙江省绥化市安达市万宝山精细化工产业园D-21地块

(72) 发明人 苑广君 苑泽宇

(74) 专利代理机构 黑龙江省百盾知识产权代理  
事务所(普通合伙) 23218

代理人 孙淑荣

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 27/192 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种丙烯腈生产用催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯腈生产用催化剂,涉及化工生产催化剂技术领域,具体为一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在于:包括含有铁、铋、钼、镁、碳的基本体与任选的含有锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡、磷、硼、锑、铬、钨、钒中一种或多种元素的催化氧化物的复合物以及催化剂载体,具有以下通式:AaBbMgcFedCeBifMogOx。该丙烯腈生产用催化剂,通过在催化剂中设置铁、铋、钼、镁、碳的基本体之外,在催化剂中加入锂、钠、钾、铷、铯、钡、磷、硼等活泼元素的一种或几种,提高催化剂整体的活性,从而降低催化剂反应时所需的温度与压力,降低了对生产设备的限制,从而降低了制备成本,同时降低反应所需的温度与压力,提高了生产时的安全性。

1. 一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:包括含有铁、铋、钼、镁、碳的基本体与任选的含有锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡、磷、硼、铟、铬、钨、钒中一种或多种元素的催化氧化物的复合物以及催化剂载体,具有以下通式: $AaBbMgcFedCeBifMogOx$ ,其中:

A是锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡中的一种或者多种元素;

B是磷、硼、铟、铬、钨、钒中的一种或者多种元素;

a是大于0小于4之间的数;

b是大于0小于3之间的数;

c是0至0.4之间的数;

d、e、f以及g均为0至8之间的数;

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所述的一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:所述a与b之和大于0至7。

3. 根据权利要求1-2中任一项的丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:所述催化剂担载在一种催化剂载体上,该催化剂载体可以为氧化铝、硅胶、碳纳米、二氧化硅中的任意一中或者多种混合。

4. 根据权利要求3所述的一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:所述催化剂载体包括球体骨架以及改性剂,所述催化剂喷涂于骨架载体上。

5. 根据权利要求4所述的一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:所述催化剂载体含量为30-65wt%,所述改性剂含量为0.1-3wt%。

6. 根据权利要求1-5中任一项的一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在於:包括以下制备方法:

S1、将所需量除Mo外的相应活性组分元素的盐进行溶解,得到溶液1;

S2、将所需量的骨架载体与改性剂溶液混合,得到处理后的催化剂载体;

S3、将所需量含钼的钼酸盐进行溶解,并与溶液1混合,在pH为1~7 (pH优选为4) 和温度在30~90℃ (温度优选为60℃) 下搅拌,得到浆料1;

S4、浆料1经喷雾干燥和在500-650℃ (温度优选为600℃) 下焙烧活化0.2-0.5 (时间优选为0.35) 小时,得到所需催化剂,通过喷涂设备将催化剂喷涂在骨架催化剂载体上,实现对催化剂的生产。

## 一种丙烯腈生产用催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工生产催化剂技术领域,具体为一种丙烯腈生产用催化剂。

### 背景技术

[0002] 目前烯烃氨氧化制备不饱和腈的工业生产仍普遍采用流化床氨氧化工艺,催化剂作为该工艺的核心技术之一,其研究、改进一直得到重视。当前工业丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂主要有两类:Mo-Bi系和Sb系,其中Mo-Bi系催化剂占主导地位,达到烯烃氧化市场的95%,前人研究和探索也主要集中在Mo-Bi系催化剂上。通过在催化剂中引入具有可变价态的金属组分如Fe、Ce等元素提高催化剂的氧化-还原性能,加快恢复催化剂活性组分的有效状态;通过引入离子半径大于0.8nm和小于0.8nm的金属元素,如Cr、Ni、Mg、Mn、Zn、Al等元素,起到结构和电子助剂作用,改进催化剂的结构和稳定性能;通过引入稀土元素,提高催化剂的晶格氧数量,改善催化剂的催化性能;通过引入Cs、Rb、P、B、Al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。

[0003] 目前常见的丙烯腈生产用催化剂,在使用时需要在较高温度与压力下才能保持较高活性,满足催化要求,导致丙烯腈生产条件严格,进一步导致生产成本急剧增加,同时,在高温高压下对丙烯腈进行制备,具有一定的安全隐患,此外,现有催化剂通常担载在催化剂载体上,如球状硅胶载体,将催化剂包裹在球状载体上,但是在催化剂使用时,只有球状载体最外圈的催化剂可直接与丙烯腈原料接触反应,接触面积较小,导致丙烯腈原料整体反应速率较慢,造成整体生产周期的延长,为此我们提出一种丙烯腈生产用催化剂以解决上述提出的问题。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种丙烯腈生产用催化剂,解决了上述背景技术中提出的问题。

[0005] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:一种丙烯腈生产用催化剂,包括含有铁、铋、钼、镁、碳的基本体与任选的含有锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡、磷、硼、锑、铬、钨、钒中一种或多种元素的催化氧化物的复合物以及催化剂载体,具有以下通式:  $AaBbMgcFedCeBifMogO_x$ ,通过在催化剂中设置铁、铋、钼、镁、碳的基本体之外,在催化剂中加入锂、钠、钾、铷、铯、钡、磷、硼等活泼元素的一种或几种,提高催化剂整体的活性,从而降低催化剂反应时所需的温度与压力,降低了对生产设备的限制,从而降低了制备成本,大大增进该方法的效率和经济性,此外该催化剂可在较低温度下对丙烯腈进行制备,降低反应所需的温度与压力,提高了生产时的安全性,其中:

[0006] A是锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡中的一种或者多种元素;

[0007] B是磷、硼、锑、铬、钨、钒中的一种或者多种元素;

[0008] a是大于0小于4之间的数;

[0009] b是大于0小于3之间的数;

[0010] c是0至0.4之间的数；

[0011] d、e、f以及g均为0至8之间的数；

[0012] x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。

[0013] 优选的,所述a与b之和大于0至7,该催化剂可以在较低温度下对丙烯腈进行制备,同时具有较好的氧化还原稳定性,因此可以采用较低的过程空气/烯烃比例和较高的重量时空速率,该催化剂可有效地利用氨,大大降低了反应器流出物中未反应的氨含量,从而减少了中和流出物中氨所需硫酸用量。

[0014] 优选的,所述催化剂担载在一种催化剂载体上,该催化剂载体可以为氧化铝、硅胶、碳纳米、二氧化硅中的任意一中或者多种混合。

[0015] 优选的,所述催化剂载体包括球体骨架以及改性剂,所述催化剂喷涂于骨架载体上,通过将催化剂载体设备为球体骨架结构,在反应时,球状骨架表面以及内部的催化剂均可与丙烯腈接触,使催化剂可以充分与丙烯腈原料接触,提高丙烯腈原料的反应速率,进一步的缩短了生产周期,通过在将催化剂制备完成后,可直接喷涂在催化剂载体上,降低了制备难度。

[0016] 优选的,所述催化剂载体含量为30-65wt%,所述改性剂含量为0.1-3wt%。

[0017] 优选的,一种丙烯腈生产用催化剂,包括以下制备方法:

[0018] S1、将所需量除Mo外的相应活性组分元素的盐进行溶解,得到溶液1;

[0019] S2、将所需量的骨架载体与改性剂溶液混合,得到处理后的催化剂载体;

[0020] S3、将所需量含钼的钼酸盐进行溶解,并与溶液1混合,在pH为1~7 (pH优选为4)和温度在30~90℃(温度优选为60℃)下搅拌,得到浆料1;

[0021] S4、浆料1经喷雾干燥和在500-650℃(温度优选为600℃)下焙烧活化 0.2-0.5(时间优选为0.35)小时,得到所需催化剂,通过喷涂设备将催化剂喷涂在骨架催化剂载体上,实现对催化剂的生产。

[0022] 本发明提供了一种丙烯腈生产用催化剂,具备以下有益效果:

[0023] 1、该丙烯腈生产用催化剂,通过在催化剂中设置铁、铋、钼、镁、碳的基本体之外,在催化剂中加入锂、钠、钾、铷、钡、磷、硼等活泼元素的一种或几种,提高催化剂整体的活性,从而降低催化剂反应时所需的温度与压力,降低了对生产设备的限制,从而降低了制备成本,同时降低反应所需的温度与压力,提高了生产时的安全性。

[0024] 2、该丙烯腈生产用催化剂,该催化剂可以在较低温度下对丙烯腈进行制备,同时具有较好的氧化还原稳定性,因此可以采用较低的过程空气/烯烃比例和较高的重量时空速率,该催化剂可有效地利用氨,大大降低了反应器流出物中未反应的氨含量,从而减少了中和流出物中氨所需硫酸用量。

[0025] 3、该丙烯腈生产用催化剂,通过将催化剂载体设备为球体骨架结构,在反应时,球状骨架表面以及内部的催化剂均可与丙烯腈接触,使催化剂可以充分与丙烯腈原料接触,提高丙烯腈原料的反应速率,进一步的缩短了生产周期,通过在将催化剂制备完成后,可直接喷涂在催化剂载体上,降低了制备难度。

## 具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描

述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0027] 本发明提供一种技术方案:一种丙烯腈生产用催化剂,其特征在于:包括含有铁、铋、钼、镁、碳的基本体与任选的含有锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡、磷、硼、锑、铬、钨、钒中一种或多种元素的催化氧化物的复合物以及催化剂载体,具有以下通式: $AaBbMgcFedCeBifMogO_x$ ,通过在催化剂中设置铁、铋、钼、镁、碳的基本体之外,在催化剂中加入锂、钠、钾、铷、铯、钡、磷、硼等活泼元素的一种或几种,提高催化剂整体的活性,从而降低催化剂反应时所需的温度与压力,降低了对生产设备的限制,从而降低了制备成本,大大增进该方法的效率和经济性,此外该催化剂可在较低温度下对丙烯腈进行制备,降低反应所需的温度与压力,提高了生产时的安全性,其中:

[0028] A是锂、钠、钾、铷、铯、钴、镍、锶、锰、钙、钡中的一种或者多种元素;

[0029] B是磷、硼、锑、铬、钨、钒中的一种或者多种元素;

[0030] a是大于0小于4之间的数;

[0031] b是大于0小于3之间的数;

[0032] c是0至0.4之间的数;

[0033] d、e、f以及g均为0至8之间的数;

[0034] x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。

[0035] 所述a与b之和大于0至7,该催化剂可以在较低温度下对丙烯腈进行制备,同时具有较好的氧化还原稳定性,因此可以采用较低的过程空气/烯烃比例和较高的重量时空速率,该催化剂可有效地利用氨,大大降低了反应器流出物中未反应的氨含量,从而减少了中和流出物中氨所需硫酸用量。

[0036] 所述催化剂担载在一种催化剂载体上,该催化剂载体可以为氧化铝、硅胶、碳纳米、二氧化硅中的任意一种或者多种混合,该催化剂可以担载在多种载体上,降低了限制条件,且将该催化剂担载在不同的载体上,通过单一载体或者多种载体的配合使用,使该催化剂可在不同工况下进行使用,增加适用范围,降低局限性,同时使该催化剂可对不同的化工原料进行催化。

[0037] 所述催化剂载体包括球体骨架以及改性剂,所述催化剂喷涂于骨架载体上,通过将催化剂载体设备为球体骨架结构,在反应时,球状骨架表面以及内部的催化剂均可与丙烯腈接触,使催化剂可以充分与丙烯腈原料接触,提高丙烯腈原料的反应速率,进一步的缩短了生产周期,通过在将催化剂制备完成后,可直接喷涂在催化剂载体上,降低了制备难度。

[0038] 所述催化剂载体含量为30-65wt%,所述改性剂含量为0.1-3wt%,通过对催化剂含量进行限制,保证球体骨架结构的载体可以担载合适数量的催化剂,从而实现增加催化剂与丙烯腈原料接触面积的目的,提高反应速率。

[0039] 一种丙烯腈生产用催化剂,包括以下制备方法:

[0040] S1、将所需量除Mo外的相应活性组分元素的盐进行溶解,得到溶液1;

[0041] S2、将所需量的骨架载体与改性剂溶液混合,得到处理后的催化剂载体;

[0042] S3、将所需量含钼的钼酸盐进行溶解,并与溶液1混合,在pH为1~7 (pH优选为4)和温度在30~90℃ (温度优选为60℃)下搅拌,得到浆料1;

[0043] S4、浆料1经喷雾干燥和在500-650℃ (温度优选为600℃)下焙烧活化 0.2-0.5 (时

间优选为0.35)小时,得到所需催化剂,通过喷涂设备将催化剂喷涂在骨架催化剂载体上,实现对催化剂的生产。

[0044] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制;术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性,此外,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0045] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。