

甲醇氨氧化制取氢氰酸催化剂的成型工艺研究

潘蓉*, 李振虎, 琚裕波, 李超, 杨璐, 许凯

(华阳新材料科技集团有限公司碳基合成材料研发中心, 山西太原 030000)

摘要:研究了甲醇氨氧化制取氢氰酸的 Fe-Mo 氧化物催化剂的挤出成型工艺,通过考察成型助剂对催化剂机械强度和活性的影响,并结合具体的成型过程和表征测试结果,筛选出催化剂最佳成型条件:水粉比为 0.15~0.30,田菁粉添加量为 1%,硝酸添加量为 5%,甲基纤维素添加量为 2%。200 h 的长周期稳定性考察实验结果表明,成型催化剂的活性和机械强度都比较稳定,可以为下一步的工业放大生产提供重要参考。

关键词:催化剂;成型;甲醇;氨氧化;氢氰酸

中图分类号:TQ426.68

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0315-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.063

Molding process of catalyst for ammoxidation of methanol to hydrogen cyanide

PAN Rong*, LI Zhen-hu, JU Yu-bo, LI Chao, YANG Lu, XU Kai

(Carbon-based Synthetic Materials R&D Center, Huayang New Material Technology Group Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

Abstract: The extrusion molding process for the preparation of Fe-Mo oxide, which is the catalyst for the ammoxidation of methanol to hydrogen cyanide, is studied. The effects of different molding additives on the mechanical strength and activity of the catalyst are investigated. Combined with the specific molding process and characterization test results, the optimal molding conditions for the catalyst are selected as follows: the mass ratio of powder/water is 0.15-0.30, the dosages of sesbania powder, nitric acid and methylcellulose is 1%, 5% and 2%, respectively. The catalyst prepared under the optimum conditions has been tested for 200 hours, and the results indicate that both the activity and mechanical strength of catalyst are quite stable, which provides important reference for scale-up industrial production.

Key words: catalyst; molding process; methanol; ammoxidation; hydrogen cyanide

氢氰酸是有机化工合成的重要原料,在医药、染料、农药、助剂和冶金等方面都有着广泛的应用,市场需求量很大^[1]。由于氢氰酸为剧毒易挥发物质,无法长距离运输,目前工业上采用的安氏法和丙烯腈副产法受天然气原料运输和丙烯腈装置建设地等影响,限制较大,而甲醇氨氧化法合成氢氰酸技术的甲醇原料来源广泛、方便运输,同时反应温度低、副产物较少,有望成为氢氰酸工业生产的重要路线^[2]。

催化剂是甲醇氨氧化制取氢氰酸技术的核心,其中 Fe-Mo 氧化物催化剂活性高且结构简单受到广泛关注。现有文献对 Fe-Mo 氧化物催化剂的制备方法和结构性能等进行了一定研究,其中大多采用共沉淀法制备,然后通过喷雾干燥方式制得微米级催化剂粉末,主要用于流化床反应器^[3-6],存在催化剂损失率大、成本高等问题;也有文献报道采用硅胶载体浸渍负载制取 Fe-Mo 氧化物催化剂,并对催化剂的活性组分和反应机理等进行了研究^[7-9],但

负载在载体上的表面涂层不够稳定,容易发生脱落使得催化剂失活,寿命缩短。挤出成型是固体催化剂常用的成型方法,在成型过程中添加胶溶剂、润滑剂等助剂不仅能够改善催化剂的机械强度,也会影响催化剂的活性和稳定性^[10-12]。为了改善 Fe-Mo 氧化物催化剂的寿命和稳定性,本研究采用挤出成型法,通过考察不同的成型助剂对制备过程及催化性能的影响,优化筛选出最佳成型工艺,为甲醇氨氧化催化剂的工业放大生产和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料及成型设备

硝酸铁、氨水、钼酸铵、硝酸、甲醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硅溶胶(SW-30,德州市晶火技术玻璃有限公司);田菁粉(99%,郑州明瑞化工产品有限公司);甲基纤维素(黏度 40 000 MPa·s,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

收稿日期:2022-03-01;修回日期:2022-07-01

作者简介:潘蓉(1989-),女,硕士,工程师,研究方向为己二腈技术开发,通讯联系人,776360508@qq.com。

多功能催化剂成型机 (CD4-1TS 型), 广州华工光机电科技有限公司; 电热鼓风干燥箱 (DHG-9245A 型), 上海一恒科学仪器有限公司; 节能箱式电炉 (SX-G16103 型), 天津市中环实验电炉有限公司。

1.2 成型催化剂的制备

按照 Fe/Mo 原子比 1.5:1 配制硝酸铁溶液和钼酸铵溶液, 在一定温度和 pH 下反应得到棕黄色沉淀, 按比例加入硅溶胶载体, 搅拌均匀并经过热处理得到催化剂前驱体浆液, 浓缩烘干后得到催化剂原粉。

称取一定量的催化剂原粉 (60~80 目), 按一定的质量配比称量去离子水和成型助剂, 混合均匀后加入捏合机内进行充分捏合, 成团后放入双螺杆挤出机料斗内, 采用直径 2 mm 的圆柱形孔板挤压成型; 成型后的条状催化剂在室温下晾干, 放入烘箱内 120℃ 干燥 6 h 以上; 在马弗炉内 750℃ 焙烧 3 h, 即得成型条状催化剂。催化剂原粉不经成型, 直接焙烧后筛分得到颗粒状催化剂 (20~40 目)。

1.3 催化剂的表征

采用南京科环分析仪器有限公司的 KQ-3 颗粒强度测定仪对催化剂的径向侧压强度进行测试; 采用美国康塔仪器公司的 QuadraSorb SI 型物理吸附仪对催化剂进行比表面积分析及孔结构测试; 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂样品进行物相表征。

1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性评价实验在单管固定床反应器内进行, 氨气先与惰性气体混合后再与压缩空气混合, 混合气从甲醇进料管口四周进入管式汽化炉, 向上推动甲醇汽化混合。混合气体经预热后进入反应管内, 反应后的混合气体进入气相色谱进行在线检测分析。反应条件: 甲醇、氨气和氧气的进料摩尔比为 1:1.1:2.0, 反应管内催化剂装填段温度为 390~410℃, 反应压力 0.1 MPa, 催化剂装填量为 12.5 mL, 反应空速 (GHSV) 测量范围 2 000~6 000 h⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 水粉比

水是最常用的润滑剂和黏合剂, 在催化剂挤条成型过程中, 物料的水粉比 (水与催化剂原粉质量的比值) 对挤条效果有直接的影响^[13]。

对 Fe-Mo/SiO₂ 催化剂成型过程中的水粉比进行了考察, 实验结果表明, 当水粉比为 0.35 时, 加入水量偏多导致物料太湿, 物料捏合难度大, 粘附在容器壁上较多, 挤出时抱杆严重, 表面湿黏难以形成均

匀的条状; 水粉质量比为 0.10 时, 加入的水量过少, 物料太干, 不能有效捏合成团, 挤出时压力很大, 容易堵塞卡住螺杆, 难以挤出; 当水粉比在 0.15~0.30 时, 物料的硬度和强度适中, 捏合成团效果较好, 不会粘在容器壁上, 挤出时也比较顺畅均匀, 不易断裂。

2.2 润滑剂

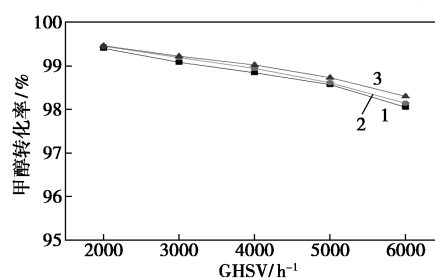
挤出成型过程中常使用润滑剂来减小塑性物料与螺杆及缸壁之间的摩擦作用, 从而将压力均匀地传递到整个物料上, 避免抱杆或打滑等现象, 使物料能够顺利挤出^[14]。

本研究选取工业上常用的田菁粉作为润滑剂, 成型过程中发现, 添加田菁粉后, 捏合及挤条过程均比较顺利, 出条速度明显加快, 且表面光滑没有毛刺; 但成型后催化剂的机械强度较差 (见表 1), 且随着田菁粉含量的增加强度逐步降低, 最高只有 68 N/cm, 无法满足工业生产要求。

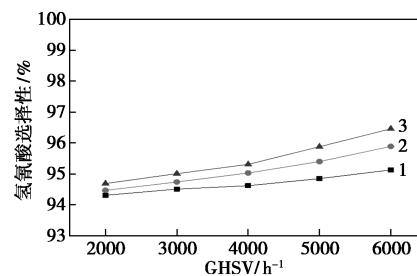
表 1 田菁粉对催化剂强度的影响

w(田菁粉)/%	强度/(N·cm ⁻¹)
0	61
1	68
2	65

考察田菁粉对成型催化剂活性的影响, 结果如图 1 所示。可以看出, 随着田菁粉含量的增加, 相同空速下甲醇转化率变化不大, 氢氰酸选择性则有小幅度提升。加入田菁粉后催化剂强度较低, 但考虑到



(a) 甲醇转化率



(b) 氢氰酸选择性

1—0; 2—1%; 3—2%

图 1 田菁粉添加量对催化剂活性的影响

其对成型效率及催化剂活性的提升作用,选择1%的田菁粉作为润滑剂。

2.3 胶溶剂

为了提高催化剂的机械强度,在成型过程中通常可加入少量胶溶剂,常用的有硝酸、盐酸、乙酸、柠檬酸等,其中硝酸作为无机酸,胶溶能力较强,能明显提高催化剂的强度^[15]。

本研究在水粉比0.15、田菁粉含量1%的条件下,考察硝酸作胶溶剂时对成型催化剂强度和活性的影响(见图2、图3)。从图2可以看出,随着硝酸用量的增加,成型后催化剂的侧压强度先增大后减小,硝酸添加量5%时强度最高。这说明适量的硝酸具有良好的胶溶性,可以提高催化剂原粉颗粒之间的粘结力,表现出较高的强度,但当硝酸用量过大时,可能是因为酸浓度太高,渗透到催化剂内层,破坏了催化剂的内部结构反而使得强度降低。

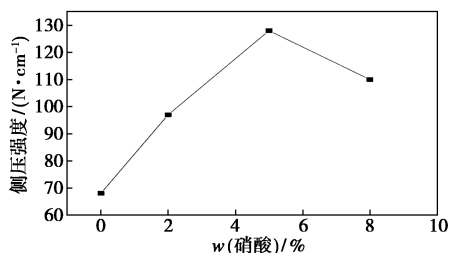
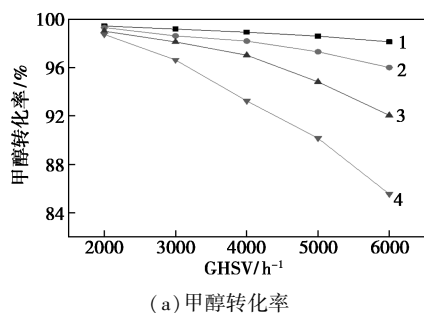
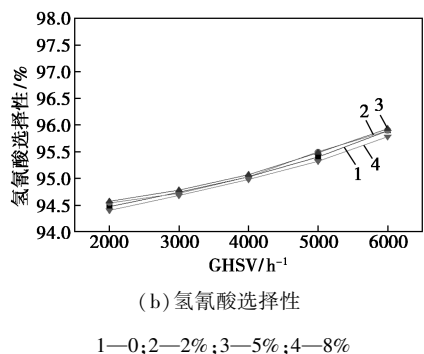


图2 硝酸添加量对催化剂强度的影响

从图3可以看出,随着硝酸含量的增加,氢氰酸的选择性变化不大;甲醇转化率在低空速时(2000 h⁻¹)



(a) 甲醇转化率



(b) 氢氰酸选择性

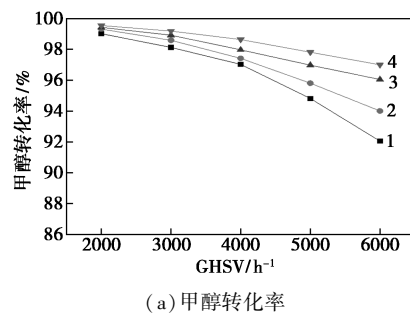
1—0;2—2%;3—5%;4—8%

图3 硝酸添加量对催化剂活性的影响

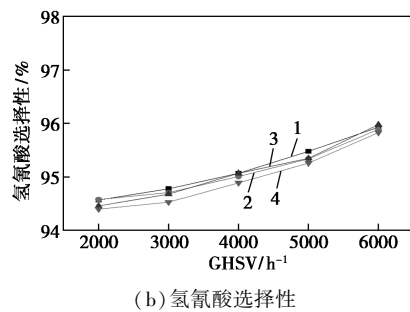
变化不大,但随着反应空速的增大转化率出现明显下降,尤其当硝酸添加量为8%时,甲醇转化率最低降至85.5%(6000 h⁻¹)。综合考虑成型催化剂的强度和活性,选择硝酸胶溶剂添加量为5%。

2.4 造孔剂

添加硝酸胶溶剂后催化剂的机械强度有了明显提升,但可能由于比表面积减小导致甲醇的转化率随空速增大而大幅降低。为了改善催化剂的活性,本研究采用甲基纤维素作为造孔剂^[16],观察其对催化剂活性的影响,结果见图4。可以看出,相比只添加硝酸(5%)和田菁粉(1%)的催化剂,添加甲基纤维素后,催化剂的活性有了明显回升。甲基纤维素含量为3%时,随着反应空速的增大,甲醇最低转化率由92.1%(不添加甲基纤维素)提高到了97.0%,平均值达到98.4%;氢氰酸的选择性基本不受影响,只在甲基纤维素添加量3%时有小幅降低。



(a) 甲醇转化率



(b) 氢氰酸选择性

1—0;2—1%;3—2%;4—3%

图4 甲基纤维素添加量对催化剂活性的影响

图5考察了甲基纤维素对催化剂强度的影响。可以看出,成型后催化剂的径向侧压强度随甲基纤维素添加量的增大而降低,但仍能满足工业生产的

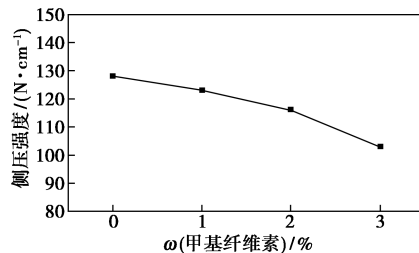


图5 甲基纤维素添加量对催化剂强度的影响

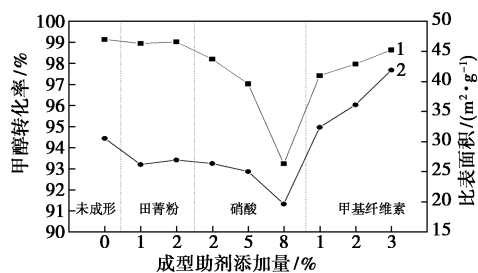
基本要求。结合催化剂强度及对反应转化率和选择性的影响,选择甲基纤维素的最佳添加量为 2%。

2.5 催化剂的表征及稳定性考察

2.5.1 比表面积和孔结构测试

对制备的各成型催化剂样品进行 BET 测试,观察各成型助剂对催化剂的比表面积和孔结构的影响。

图 6 为催化剂成型过程中,添加各种助剂及含量对催化剂比表面积的影响,同时与反应空速 4 000 h⁻¹ 下的转化率进行对比。可以看出,挤条成型后,催化剂的比表面积减小,田菁粉含量 1%~2% 对比表面积影响不大;添加硝酸后,催化剂比表面积随硝酸含量的增加而降低,硝酸含量 8% 时催化剂比表面积降幅最为明显,说明硝酸量过大对催化剂内部结构造成了破坏;甲基纤维素造孔作用明显,对催化剂比表面积提升有利。整体来看,甲醇的转化率与催化剂比表面积呈正相关,提升催化剂比表面积可有效提高甲醇转化率。



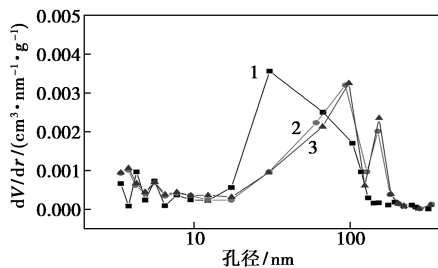
1—甲醇转化率(4 000 h⁻¹); 2—比表面积

图 6 催化剂成型过程中比表面积的变化情况

田菁粉对催化剂孔结构的影响见表 2 和图 7。可以看出,添加田菁粉后成型催化剂孔径分布较宽,

表 2 田菁粉对催化剂孔结构的影响

w(田菁粉)/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
0	30.55	0.26	33.94
1	26.21	0.22	34.23
2	26.95	0.22	34.89



1—0; 2—1%; 3—2%

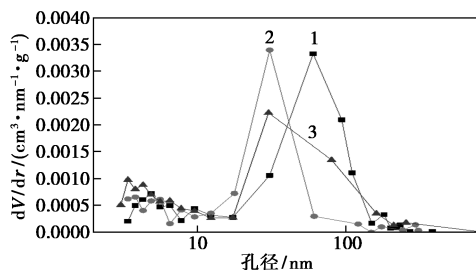
图 7 田菁粉对催化剂孔径分布的影响

出现明显的双峰结构,说明田菁粉焙烧分解后造成了一定的孔道坍塌,因此催化剂强度较低。100 nm 左右的较大孔多,田菁粉对氢氰酸选择性的提升作用可能是由于大孔有利于产物氢氰酸生成后及时扩散出去,停留时间缩短避免了进一步的深度氧化反应。

硝酸对催化剂孔结构的影响见表 3 和图 8。可以看出,加入硝酸后,催化剂的孔径分布得到显著改善,孔径向小孔方向移动,说明硝酸良好的胶溶性能使得粒子间粘合更紧密,孔径分布更加集中,催化剂的结构更稳定,因此机械强度更高;当硝酸含量达到 8% 时,酸量过高使得成型催化剂的孔容和比表面积明显下降,孔径分布变宽,降低了结构的稳定性,因此机械强度反而降低。

表 3 硝酸对催化剂孔结构的影响

w(硝酸)/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
0	26.201	0.22	34.23
2	26.377	0.21	31.60
5	25.050	0.17	27.65
8	19.646	0.13	26.0177



1—2%; 2—5%; 3—8%

图 8 硝酸对催化剂孔径分布的影响

甲基纤维素对催化剂孔结构的影响见表 4 和图 9。可以看出,甲基纤维素能够显著提高催化剂的比表面积和孔容,同时孔径分布较均匀;当甲基纤维素添加量 3% 时,催化剂的小孔数量增加,孔径分布较宽,结构稳定性下降,另外小孔数量增多可能影响氢氰酸产物的扩散,导致选择性降低。

表 4 造孔剂对催化剂孔结构的影响

w(甲基纤维素)/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
0	25.05	0.17	27.65
1	32.39	0.21	26.03
2	36.12	0.23	25.36
3	41.89	0.23	21.84

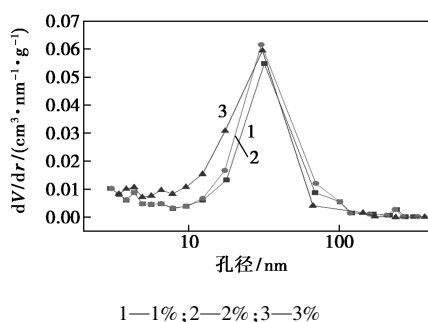


图9 甲基纤维素对催化剂孔径分布的影响

2.5.2 XRD 测试

由上述实验结果可知,催化剂的最佳成型条件为:水粉比 0.15、田菁粉添加量 1%、硝酸添加量 5%、甲基纤维素添加量 2%。将最佳成型条件下制备得到的催化剂与直接研磨得到的催化剂颗粒(20~40目)进行 XRD 表征对比,结果如图 10 所示。可以看出,成型后的催化剂在 13.8° 、 15.29° 、 22.8° 、 27.5° 等处出现了 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的特征峰,在 33.15° 、 35.61° 、 49.48° 、 54.09° 等处出现了 Fe_2O_3 的特征峰,与粉体催化剂特征峰一致,各项成型助剂的添加没有改变催化剂的活性组分,从而保证了成型催化剂基本性能的稳定。

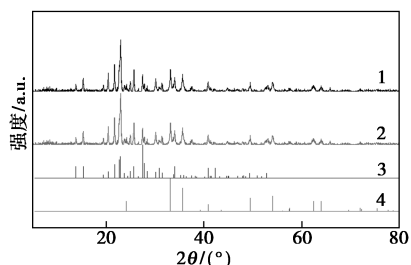
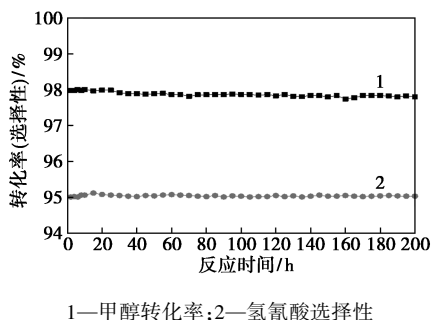
1—未成型催化剂;2—成型催化剂;3— $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$;4— Fe_2O_3

图10 催化剂的 XRD 图

2.5.3 稳定性测试

将上述最佳成型条件下制备的催化剂颗粒装填在单管固定床反应器内,在空速 $4\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的条件下对其进行长周期(200 h)运转的稳定性考察实验,结



1—甲醇转化率;2—氢氰酸选择性

图11 催化剂稳定性实验

果如图 11 所示。可以看出,长周期运转期间,成型催化剂的转化率稳定在 98% 左右,氢氰酸的选择性稳定在 95%。实验完毕拆卸后的催化剂结构完整,基本上没有出现破裂的现象,掉粉磨损极少,机械强度符合工业应用的基本要求。

3 结论

(1)对甲醇氨氧化制取氢氰酸的 Fe-Mo 氧化物催化剂的挤出成型工艺进行了研究,考察了水粉比和成型助剂对催化剂性能的影响,得到最佳成型条件为:水粉比 0.15~0.30,田菁粉添加量 1%,硝酸添加量 5%,甲基纤维素添加量 2%。

(2)对成型催化剂进行了 200 h 的长周期稳定性考察实验,结果表明,反应空速 $4\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,成型催化剂的转化率稳定在 98% 左右,氢氰酸的选择性稳定在 95%;实验完毕拆卸后的催化剂结构完整,机械强度符合工业应用的基本要求。

参考文献

- [1] 王立忠.氢氰酸的产业链[J].精细与专用化学品,2011,19(1):6-7.
- [2] 安炜.氨氧化法制氢氰酸新进展[J].石油化工,1996,25(3):200-203.
- [3] Tatsuo S, Hieoshi I, Fumiyoshi K. Process for preparing hydrogen cyanide: US3911089[P].1975-10-07.
- [4] Jerry R E. Catalysts for the oxidation and ammoxidation of alcohols: US4425260[P].1984-01-10.
- [5] Ebner J R, Gleaves J T, Kuechler T C, et al. Ammoxidation of methanol to hydrogen cyanide [M]. Industrial Chemical via C1 Processes, 1987: 189-205.
- [6] 陈聪,陈志荣,王志轩,等.一种用于甲醇氨氧化制备氢氰酸的催化剂及其制备方法和应用:CN104275190[P].2015-01-14.
- [7] 范淑蓉,杨桐兰,王秋波,等.甲醇氨氧化合成氢氰酸 Fe-Mo 氧化物催化剂的研究[J].石油化工,1989,18(6):355.
- [8] 王誉富.甲醇氨氧化制氢氰酸的铁钼催化剂活性组分的研究[J].化工学报,1990,41(1):37-42.
- [9] 王誉富.甲醇氨氧化制氢氰酸沸腾床催化剂活性组分及其催化作用的研究[J].化工学报,1991,42(5):638-641.
- [10] 苏玉蕾,何丰,李华波.催化剂成型工艺及技术研究[J].工业催化,2013,21(4):11-15.
- [11] 周治峰.固体催化剂成型工艺的研究进展[J].辽宁化工,2015,44(2):155-157.
- [12] 朱洪法,刘丽芝.催化剂制备及应用技术[M].北京:中国石化出版社,2011:244-261.
- [13] 谢倩倩,余铭程,刘学武.醋酸乙酯加氢制乙醇催化剂成型工艺研究[J].天然气化工·C1化学与化工,2016,41(4):48-54.
- [14] 谢春芳.钼基耐硫甲烷化催化剂放大制备与成型研究[D].天津:天津大学,2017.
- [15] 关颖,王林,张伟,等.硝酸胺溶剂对 ZSM-5 甲醇制丙烯催化性能的影响[J].化工技术与开发,2013,(10):10-12.
- [16] 李胜楠,张光旭,韩洋,等.挤出成型 Mg/Sn/W 复合氧化物催化剂制备及性能表征[J].华中师范大学学报(自然科学版),2018,52(1):64-65. ■