

丙烯氧化制丙烯醛催化剂放大成型及产业化应用

刘肖飞^{1*}, 姚文君¹, 张丽桦¹, 黄鑫¹, 魏珍妮¹, 谷育英²
(1. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;
2. 兰州金润宏成新材料科技有限公司, 甘肃 兰州 730070)

摘要:对丙烯氧化制备丙烯醛催化剂放大成型过程中催化剂颗粒强度低、抗磨损性能差的问题进行了研究。在优化的成型工艺条件下,生产的催化剂颗粒强度由 20 N/cm 提高至 30 N/cm,磨损率由 3% 降低至 1%,丙烯转化率 \geq 98.0%,丙烯醛收率 \geq 83%。丙烯醛催化剂成功应用于 8 万 t/a 丙烯酸生产装置,实现了对进口催化剂的替代,催化剂综合性能与进口催化剂相当。

关键词:催化剂;丙烯;丙烯醛;丙烯酸;成型工艺

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0355-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.071

Amplification molding and industrial application of catalyst for propylene to acrolein

LIU Xiao-fei¹, YAO Wen-jun¹, ZHANG Li-hua¹, HUANG Xin¹, WEI Zhen-ni¹, GU Yu-ying²

(1.Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China;
2.Lanzhou JRHC Chemical Technology Co., Ltd., Lanzhou 730070, China)

Abstract:The problems of low particle strength and poor wear resistance of catalyst during the amplification molding of catalyst for propylene to acrolein are studied in detail.The particle strength of the catalyst prepared under the optimized molding process conditions is improved to $30 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ from $20 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$, wear resistance decreases from 3% to 1%, propylene conversion exceeds 98% and acrolein yield exceed 83%.The prepared catalyst is successfully applied in an 80 thousand tons per year acrylic acid production plant, realizing the substitution of imported catalysts. Application result shows that the catalyst shows an equivalent comprehensive performance to the imported catalyst.

Key words:catalyst; propylene; acrolein; acrylic acid; molding process

丙烯醛可广泛应用于化学品、树脂、医药、农药、饲料添加剂、水处理剂的生产^[1-2]。2019年,全球丙烯醛市场规模约 79 亿元,预计 2025 年市场规模将达到 104 亿元。受益于饲料领域对蛋氨酸需求的不断上升,我国以及全球范围内的丙烯醛市场需求将不断增长。

丙烯醛生产工艺主要有丙烯催化氧化法、甘油脱水法、甲醛乙醛法等^[3-10]。在丙烯催化氧化工艺过程中,关键技术在于高效能丙烯氧化制丙烯醛催化剂的开发^[11-16]。目前国外进口催化剂占据中国市场的主导地位,进一步提高国产丙烯醛催化剂产品质量、切实增强其市场竞争力,具有十分重要的意义。

丙烯氧化制丙烯醛催化剂为 Mo-Bi-Co 系复合金属氧化物,前驱体物料中硝酸盐含量较高,具有较

强的热塑性,该物料成型过程不仅对粘结剂种类、加入量有严格限制,对成型设备的要求更高。当硝酸盐含量达到一定程度后,物料随挤出机料筒内温度升高迅速变软,经挤出机筒进入模具段,温度略有下降,物料又迅速僵硬,这一特性导致该物料成型难度很大。本文通过优化成型过程工艺控制方案,解决了设备对物料的适应性问题,考察了成型压力、切刀转速对催化剂成型过程的影响,在确保丙烯转化率、丙烯酸收率指标满足要求的前提下,提高了催化剂颗粒强度及抗磨损性能。

1 实验

1.1 催化剂表征

催化剂的形貌和尺寸采用 Philips 公司生产的 XL-20 型扫描电子显微镜(SEM)观察,其中任意点

收稿日期:2022-02-15;修回日期:2022-04-28

作者简介:刘肖飞(1982-),女,硕士,高级工程师,主要从事低碳烯烃催化氧化制不饱和醛、不饱和酸催化剂的研发及技术推广,通讯联系人,liuxiaofei3@petrochina.com.cn。

的定量分析在 DX-4.0 型能谱仪上完成;催化剂的孔结构采用美国麦克公司自动吸附仪测定;催化剂侧压强度分析采用日之阳颗粒强度仪测定,计算方法依据 HG/T 2782—1996;磨耗率的测定采用大连鹏辉 KM-5D 颗粒磨耗测定仪。

1.2 催化剂反应性能评价

丙烯氧化制备丙烯醛反应过程在列管式固定床反应器中进行,原料丙烯、空气及水蒸气计量后混合经预热进入反应器发生反应,生成的氧化产物丙烯醛、丙烯酸、乙酸、乙醛等经过吸收获取,不凝气体 CO_x 等经计量后放空。

1.3 催化剂活性和选择性定义

反应产物主要有气相产物和液相产物两种。气相产物由气相色谱法完成检测,液相产物由色谱法和化学分析法完成检测。

催化剂性能评价指标定义如式(1)~式(5)所示:

$$\text{丙烯转化率}(\%) = (\text{参与反应的丙烯总摩尔数} / \text{原料中丙烯的摩尔数}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{丙烯醛的收率}(\%) = (\text{生成丙烯醛的摩尔数} / \text{供给丙烯的摩尔数}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{丙烯酸的收率}(\%) = (\text{生成丙烯酸的摩尔数} / \text{供给丙烯的摩尔数}) \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{丙烯醛选择性}(\%) = (\text{生成丙烯醛的摩尔数} / \text{生成产物的总摩尔数}) \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{丙烯酸选择性}(\%) = (\text{生成丙烯酸的摩尔数} / \text{生成产物的总摩尔数}) \times 100\% \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 物料特性分析

同国内绝大多数工业催化剂的成型工艺过程一样,目前丙烯醛催化剂的成型工艺过程都是由经验决定的,缺乏成型基础理论的系统研究^[17-19]。

根据文献[20],在制备丙烯醛催化剂过程中,相对较大的铋、钴、铁和镍的存在,增加了硝酸根阴离子的量,这些硝酸根阴离子具有不利影响,会恶化催化剂组合物的模压性能。当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{Mo}]$ 的比值超过 1.8 时,造成模压性能的恶化;而当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{Mo}]$ 的比值为 1 或更小时,所使用的元素之间的反应性能下降,导致催化剂活性降低。因此,在丙烯醛催化剂原料组分中, $[\text{NO}_3^-]/[\text{Mo}]$ 的比值一方面对催化性能有重要影响,另一方面影响物料成型过程、成型工艺及方法的选择。

本文开发的丙烯醛催化剂 $[\text{NO}_3^-]/[\text{Mo}] = 2$,比

文献资料所报道的值略高,成型过程中所表现出的现象与文献报道一致,即物料的模压性能恶化,要想完全充模存在一定的难度,且随着制备批量逐渐扩大和成型过程时间延长,设备传动部分间的不断摩擦产生的热量使物料软化加剧,催化剂粉料的热塑性能更为突出,放大生产过程中丙烯醛催化剂突显的问题是颗粒强度低、抗磨损性能差。

2.2 采取的措施

为了解决丙烯醛催化剂存在的问题,在总结出成型、模压成型工艺优缺点的基础上,开发了改进的模压打片成型工艺,实现了丙烯醛催化剂物料成型工艺过程优化。

2.2.1 挤出段和模具段的温控改造

成型过程中,丙烯醛催化剂前驱体物料从挤出段物料仓加入,随着粉体物料向前推进,物料经历输送、压缩过程,压缩力可推动物料,使其受到挤压,紧密度增加,即物料以低于或等于螺杆本身的速度向前推进,筒内压力逐渐增大,最终获得紧密度高、软硬度适中的棒状物料再进入模具段;在模具段,因不存在螺杆旋转带来的摩擦生热效应,物料温度随不断前移逐渐下降,使在挤出段软硬度合适的物料逐渐变硬,存在部分模具中物料不能充满模具腔、断料、废料偏多的现象。

同时,实验过程中还发现,随运转时间延长,螺杆、机头部分发热严重,物料抱轴、打滑,移动速率缓慢,导致挤出压力下降,继续加料过程中料斗返料现象突出,物料因不断摩擦产生热量,物料仓温度高达 60°C ,加剧了物料的软化和打滑。

通过研究认为,要想使得模头四周挤出速度与中心处挤出速度相近,使得物料充满模具腔,得到长度和密度均匀的制品,必须保证物料在挤出段至模具段性质一致,避免因温度变化导致结晶水得失而引起物料软硬度的改变,保证物料的流动性。

根据上述分析,对模压成型机挤出段和模具段实施了温控改造,实现挤出段冷却降温至 $20\sim 30^\circ\text{C}$,模具段加热保温至 $25\sim 35^\circ\text{C}$,既避免了物料在螺杆、机头因发热严重导致的物料抱轴、打滑,又保证了物料不会因温度下降而变硬导致不能充满模腔。

2.2.2 螺杆螺纹元件的定制设计

螺杆是挤条机的关键部件,它起着对物料压实及输送的作用。螺杆的长径比是一项重要技术参数,增加长径比能改善产品的外观和内在质量,提高机械强度。但长径比增加会对螺杆制造和装配带来

困难。螺槽深度对成型物的质量及产量也有影响,螺槽深度浅,挤出量均匀。一般螺槽深度取决于成型物的流动性及热稳定性。流动性好的采用浅螺槽螺杆为好,热稳定性差的适用深螺槽螺杆。

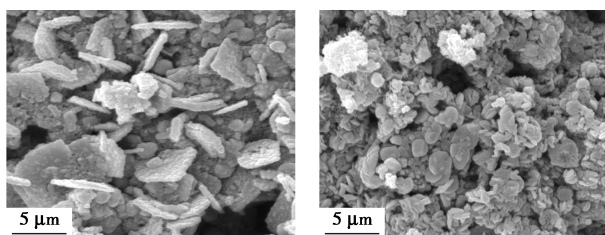
结合丙烯醛物料的特性,定制设计了螺杆螺纹元件,通过增加剪切块及反牙提高物料移动和增压的速率,来提高过程控制压力。成型压力由 3 MPa 提升至 10 MPa,提高了物料的增压速率和生产效率,也有利于颗粒强度的提高。

2.2.3 确定成型压力对催化剂物性的影响

通过考察粉料的组成和性质、成型压力与压缩比、模具的材质和加工精度等工艺参数,认为成型压力是各种因素中对催化剂性能影响最大的。在一定范围内,催化剂的抗压强度随成型压力的提高而提高,但超过此范围,强度增势渐趋平缓。

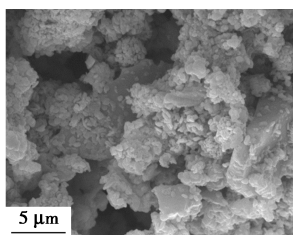
采取成型压力分别为 4 000、6 000 和 8 000 kg 3 种成型方案,考察不同压力下制备得到样品的微观形貌、比表面积、堆积密度和催化活性。

从图 1 可以看出,随着成型压力提高,颗粒进一步受到挤压,且彼此互相作用,片状颗粒尺寸变小,直观表现为微孔进一步细密化,催化剂比表面积变小,颗粒强度逐渐增加;压力为 6 000 kg 时得到相对比较均匀的片状物料层,分布更为细密化;成型压力继续提高,均匀分布的片状物料层被压实成坚硬颗粒基团,物料孔隙结构变化引起的催化剂活性、选择性的改变越来越明显。结合表 1 中的数据可知,当成型压力达到 8 000 kg 时,颗粒堆积密度超过 1.05 g/mL,同时丙烯转化率下降,副产物 CO_x 增加,



(a) 成型压力 4 000 kg

(b) 成型压力 6 000 kg



(c) 成型压力 8 000 kg

图 1 不同成型压力下的催化剂 SEM 表征

表 1 不同成型压力得到催化剂的物理化学性能

成型压力/ kg	堆密度/ (g·mL ⁻¹)	颗粒强度/ (N·cm ⁻¹)	比表面积/ (g·m ⁻²)	丙烯转化率/ %	丙烯醛收率/ %	CO _x 收率/ %
4000	0.96	27	7.3	97.53	83.30	4.65
6000	1.02	31	6.9	97.96	83.98	4.52
8000	1.06	34	4.1	95.47	82.11	5.01

因此,必须控制成型压力在合理范围内,以保证单位质量催化剂活性、选择性不受影响。确定最佳成型压力为 6 000 kg。

2.2.4 确定匹配的螺杆转速和切刀转速

螺杆转速过慢会造成注料端物料被压得更加压实,有助于颗粒强度的提高,但转速过高会对催化剂性能不利;切刀转速的大小影响成型颗粒规则度和成品率。因此,必须确定匹配的螺杆转速和切刀转速,使成型后的物料具有合适规格尺寸的同时提高催化剂生产效率。

当螺杆转速与模具转速匹配得当时,成型后的物料在具有很好的化学性能的同时兼具较高的颗粒强度。结合表 2 中评价数据,确定匹配的螺杆转速为 45 r/min、切刀转速为 22 r/min。该条件下,物料挤出顺畅,流动性好,模具中心和四周物料基本能全部充满。

表 2 不同螺杆转速和切刀转速对丙烯醛催化剂性能的影响

螺杆转速/ (r·min ⁻¹)	切刀转速/ (r·min ⁻¹)	颗粒强度/ (N·cm ⁻¹)	磨损率/%	丙烯转化率/%	丙烯醛收率/%	丙烯酸收率/%	CO _x 收率/%
50	20	26	2.2	97.65	82.69	11.53	4.99
45	22	30	1.0	98.18	83.59	9.66	4.37
40	25	34	0.8	97.34	82.30	10.64	4.39

2.3 取得的效果

将成型后的催化剂颗粒置入 120℃ 恒温干燥箱中干燥,马弗炉中 450℃ 进行焙烧,然后经 10 目筛筛分,监测 5 批次 100 kg 成型后物料的质量,并进行性能评价。由表 3 数据可知,相比原模压打片成型工艺,催化剂颗粒强度由 20 N/cm 提高至 30 N/cm,磨损率由 3% 降低至 1%,丙烯转化率 ≥ 98.0%,丙烯醛收率 ≥ 83%,催化剂物理化学性能优异。不同工艺获得的催化剂 SEM 图见图 2。

表 3 两种成型工艺制备的催化剂反应性能对比

成型方式	丙烯 转化 率/%	丙烯醛 收率/ %	丙烯酸 收率/ %	CO _x 收率/ %	颗粒 强度/ (N·cm ⁻¹)	磨损 率/%
原模压成型	98.25	83.28	8.28	4.13	20	3.0
改进模压成型	98.13	83.10	8.12	4.26	30	1.0

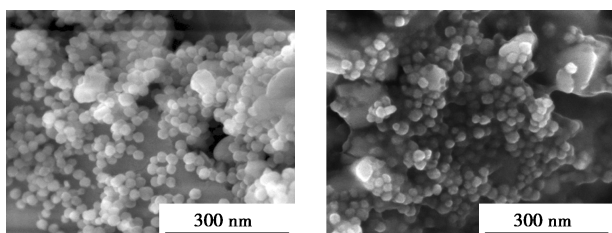


图 2 不同工艺获得的催化剂 SEM 图(300 nm)

2.4 产业化应用

本项研究较好地解决了催化剂放大制备过程中制约颗粒强度、抗磨损性能的关键技术问题,成功实现了催化剂的吨级放大制备,并在多套生产装置实现了产业化应用。以 8 万 t/a 丙烯酸装置为例,选取了开车同期的运行数据,以对比本研究丙烯醛催化剂和进口催化剂在同一生产装置、相同运行负荷下的使用性能,见表 4。

表 4 本研究丙烯醛催化剂和进口催化剂运行对比

项目	反应 温度/ ℃	床层 温升/ ℃	丙烯 转化 率/%	丙烯醛 收率/ %	乙酸 收率/ %	丙烯醛 收率/ %	CO 收率/ %	CO ₂ 收率/ %
国产催化剂	326	41	99.56	7.00	0.45	83.53	1.65	2.94
进口催化剂	324	59	98.77	5.34	0.33	83.71	1.55	3.86

表 4 数据表明,在相同丙烯负荷下,本研究丙烯醛催化剂床层温升比进口催化剂低 18℃,工艺操作弹性更大,丙烯转化率高于进口催化剂 0.8%,丙烯醛收率≥83%,催化剂综合性能与进口催化剂相当。

3 结论

从改进催化剂成型工艺方面进行攻关,在保证催化剂丙烯转化活性、产物选择性不下降的前提下,解决了催化剂颗粒强度低、抗磨损性能差的问题,并实现了吨位级的生产以及催化剂的工业应用。

该成果已于 2015 年起实现工业转化,转化方式为技术推广应用,目前在用装置规模共计 40 万 t/a,

运行情况良好,各项指标满足合同要求,且成本优势明显,具备在国内丙烯酸装置大范围推广的条件,未来将进一步打破进口丙烯酸催化剂在国内市场的垄断地位,推动进口丙烯酸催化剂价格下降,为国家节省外汇,也为生产企业带来更大的利润空间。

参考文献

- [1] 赵汉彬,邓凯,安宁,等.丙烯醛的工业生产工艺及其下游产品的开发[J].化工生产与技术,2015,22(1):30-35.
- [2] 张明智.丙烯醛的生产及应用[J].应用化工,2000,(4):4-6.
- [3] 徐燊.丙烯醛生产工艺技术进展[J].价值工程,2014,33(22):304-305.
- [4] 刘肖飞,景志刚,李燕,等.制备工艺条件对丙烯醛催化剂性能的影响[J].炼油与化工,2014,25(6):22-24.
- [5] 葛汉青,刘肖飞,段子辉,等.丙烯氧化制备丙烯酸催化剂生产工艺研究[J].石油炼制与化工,2012,43(11):51-54.
- [6] 刘肖飞,葛汉青,王峰,等.丙烯氧化制备丙烯酸催化剂研究[J].当代化工,2012,41(7):698-700.
- [7] 赵亮.甘油选择性催化脱水制备丙烯醛的研究[D].天津:天津大学,2017.
- [8] 吴梁鹏,周舟宇,李新军.甘油制备丙烯醛的最新研究进展[J].现代化工,2012,32(2):28-32.
- [9] 黄士学,崔洪友,钱绍松,等.甘油脱水制丙烯醛催化剂的研究进展[J].化工进展,2012,31(1):74-82.
- [10] 韩琪.负载型杂多酸及其盐催化剂的气相甘油制丙烯醛性能研究[D].北京:中国石油大学(北京),2018.
- [11] 赵俊,孟东,孙伟.丙烯氧化合成丙烯酸工艺及催化剂的研究进展[J].内蒙古煤炭经济,2015,(4):12-19.
- [12] 汪劲松,张剑,苏东风.工业丙烯酸催化剂研究进展 I.丙烯醛催化剂[J].工业催化,2013,21(6):5-10.
- [13] 郭萍,张新,张磊,等.关于对丙烯氧化催化剂的研究和分析[J].广东化工,2011,38(6):54-55.
- [14] 刘肖飞,黄鑫,魏珍妮,等.钼基复合金属氧化物催化活性位缺陷结构调控技术开发[J].中国科技成果,2021,22(18):8-9.
- [15] 郭玲玲.铜基催化剂在丙烯选择性氧化制备丙烯醛反应中的“构效关系”研究[D].上海:中国科学院大学(中国科学院大学上海物理应用研究所),2020.
- [16] Panov G I, Parfenov M V, Starokon E V, et al. Investigation of propene oxidation to acrolein by the method of ultralow conversion: A new mechanism of the reaction[J]. Journal of Catalysis, 2018, 368: 315-323.
- [17] 朱洪法.催化剂成型技术[J].石油化工,1981,10(11):769-778.
- [18] 姜浩锡,张继炎,王日杰.成型压力对固体催化剂模压成型过程的影响[J].石油化工,2003,32(11):962-966.
- [19] 姜浩锡.固体催化剂的模压成型过程和机械强度研究[D].天津:天津大学,2003.
- [20] 木村直正,谷本道雄,小野寺秀夫.复合氧化物催化剂以及制备(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的方法:CN1282630[P].2001-02-07.■