

## 钼系催化剂的生产技术(续 2)



秦玉楠

(成都化学制药厂科研所 成都 610072)

**摘要** 阐述了新型高活性、低成本 Fe - Mo - Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫变换催化剂和 Fe - Mo 系无铬(中)高温变换催化剂的生产方法和应用效果,介绍了 C<sub>1</sub> 化学中几类重要的含钼催化剂的开发及应用情况,详述了从废催化剂中回收钴、钼的新工艺。

**关键词** 钼系催化剂 新型耐硫变换催化剂 无铬型(中)高温变换催化剂 C<sub>1</sub> 化学催化剂 废催化剂

### PRODUCTIVE TECHNOLOGY OF THE MOLYBDENUM SERIES CATALYSTS( SEQUEL 2)

Qin Yunan

(Chengdu Chemical Pharmaceutical Factory ,Chengdu ,610072)

**Abstract** The Component part ,productive methods and applied effect of new Mo series catalysts on three respect were described in this paper. New technique of recovering Co and Mo from the waste catalysts had been also related.

**Key words** Mo series catalysts ,New sulphur resistant transformation catalysts ,Non - Cr (mid) high temperature convertible catalysts ,C<sub>1</sub> - chemical catalysts ,Waste catalysts

当今在工业发达国家,催化技术均是国家关键的科学技术之一。含钼催化剂的开发与应用,不仅使我国的化工生产技术水平迈进了新世纪,而且也是全面振兴中国钼业,变资源优势为产业优势,整体开发钼化工、钼精细化工及专用化学品的一项重要任务。

关于钼系催化剂的生产技术及其设计方法等具体细节内容,笔者曾专门撰文详述<sup>[1~3]</sup>。为臻全面,本文拟再阐述下述4个方面的有关课题:新型高活性、低成本 Fe - Mo - Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫变换催化剂、新型 Fe - Mo 系无铬型(中)高温变换催化剂、C<sub>1</sub> 化学及其含钼催化剂、废催化剂回收钴、钼新工艺。

### 1 新型高活性 Fe - Mo - Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫变换催化剂

目前我国中小型合成氨厂采用的 Fe - Mo - Cr 系中温变换催化剂 B112 型,因其活性好、耐硫性强而得到广泛应用。该催化剂的制备方法有两种。

一种是采用 Fe - Mo - Cr 固体(盐类形态)混碾法工艺制备的。其中 Mo 是以钼精矿粉(细度 > 300 目)的形式混碾在 Fe、Cr 共沉淀后所生成的氧化物中。催化剂中的铁含量以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计为 65% ~ 90%, 钼含量以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计为 5% ~ 10%, 钼含量以 MoO<sub>3</sub> 计

为 0.05% ~ 5%。

另一种是采用共沉淀法制备工艺。系将可溶性的铁、铬、钼盐在碱性溶液(NaOH、KOH)中进行共沉淀,然后将所制得的共沉淀物洗涤、过滤、干燥、活化焙烧、复配打片制成。此法制得的催化剂比前法具有更高的反应活性,更佳的抗粉化能力。

上述国产 Fe - Mo - Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中温 CO 变换催化剂,近年来曾一度被我国自行研制开发的 Co - Mo - K/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 新型耐硫变换催化剂所替代。后者以其活性优异、耐硫性强而广泛应用,国内已有 B301、B302Q、B303Q 等几十种牌号的,但美中不足的是,因其主要组分原料 Co、Mo 等价格昂贵而导致生产成本居高不下。

鉴于上述情况,笔者开发了一种既有 Co - Mo - K/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的优越性,又有 Fe - Mo - Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂生产成本较低的特点的新型耐硫变换催化剂。其具体技术方案是:将可溶性铁盐[如 FeSO<sub>4</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、铬盐(如铬酐)配成混合水溶液,向该溶液中加入碱液(如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铵、氨水),使 Fe、Cr 共沉淀,然后将共沉淀物进行充分洗涤后,压滤、干燥,再向粉体干燥物中加入沉淀物焙烧后重量的 1.5% ~ 10% 的 Co - Mo - K/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

耐硫变换催化剂粉末,经充分碾匀后,在420~500℃下活化焙烧2h,再打片成型。上述所应用的Co-Mo-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐硫变换催化剂粉末系制备Co-Mo-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂过筛后的粉末废弃物或报废的催化剂粉末,其具体加入量占焙烧后Fe-Cr催化剂重量的1.5%~10%,最佳为3.5%~5.5%。由于Co-Mo-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐硫变换催化剂有极佳的低温活性和耐硫性能,其反应活性是传统的铬-铁系中温变换催化剂的80倍,所以它具有很好的促进作用和起活能力,从而可大大提高反应活性和耐硫效果等。

## 2 新型Fe-Mo系无铬型(中)高温变换催化剂

多年来,Fe-Cr系(中)高温变换催化剂在化肥、化工行业的应用一直是以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等为其主要成分。由于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在该类型催化剂的生产和使用中,既损害工人健康,又污染环境,所以国内外已在开发生产低铬型(中)高温变换催化剂。我国现已成功开发研制出多种(如FBW型、B121A型)新型无铬系Fe-Mo(中)高温变换催化剂。由于这类催化剂中不含铬,因而可以消除其对人体健康的损害,也不污染环境。现将一种新型无铬Fe-Mo(中)高温变换催化剂的具体生产方法详述于下。

该种催化剂的有效组分的质量分数为: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75%~90%, CeO<sub>2</sub> 0.5%(或CoO 1%~6%), MoO<sub>3</sub> 适量, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%~4.0%, K<sub>2</sub>O 0.5%~1.0%。该催化剂的生产工艺过程是:以硫酸亚铁、硫酸铁,或以硫酸亚铁、硫酸、氯酸钾(氯酸钠)为原料,在45~60℃条件下制成铁液,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量浓度为120~160g/L,铁比(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)为0.5~2.0,将此铁液与稀氨水并流加入到装有快速搅拌装置的中和槽内进行中和,并依次加入计量好的助剂CeO<sub>2</sub>(CoO)、MoO<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等相应的可溶性盐类,搅拌均匀,中和时温度为80℃,pH值为5.8~7.0,中和结束后,精细调节稀氨水流量,使料液的整体pH值为7.6~10.0,再在65~85℃条件下“熟化”沉淀50~90min,将所得的共沉淀物用水洗涤5~6次,至洗水的电阻值>700Ω后,再经压滤、干燥、碾匀(此时配入占成品质量0.5%~1.0%的KOH),活化焙烧温度为320~360℃,焙烧时间为2~2.5h。

本工艺所制备的Fe-Mo系无铬(中)高温变换催化剂的助剂总含量为1.5%~8.0%。该催化剂

依据ZB G74001-98标准检测,耐热后活性为52%~65%(标准为45%),颗粒径向抗压碎强度>200N/cm,磨损率<8%,灼烧失重<3%。

与现有技术相比,该新型催化剂具有下列优点:催化活性佳,起活温度低,在280℃已有显著的CO变换反应,入炉温度低,中变炉触媒热点温度在420~440℃,出口CO含量为1.5%~2.2%,变换率92%以上;入炉汽气比<0.9,蒸气耗量降低,节能、增产效果明显;机械强度高,系统阻力小,抗硫性能佳,生产系统稳定;生产成本低,无毒,具有十分显著的经济效益和社会效益。

## 3 C<sub>1</sub>化学及其含钼催化剂

C<sub>1</sub>化学是指用煤和甲烷(天然气)为原料而制得的CO去合成基本有机原料如甲醇、乙醇、乙二醇等的化学,而不是用石油为原料的乙烯路线。由于当今世界上石油资源日益短缺,为了满足基本有机化工原料及产品日益增长的需求,各发达国家都制订了相应的长期规划,抓紧开发研制与之相关的催化剂,并取得了进展,现分述于下。

### 3.1 合成甲醇的催化剂

全世界甲醇的产量为1650万t以上,是具有代表性的C<sub>1</sub>化学产品,是可用作进一步生产甲醛、乙醛、乙酸及各种酯类的原料。1923年德国的Mittash等发明用Zn-Cr系催化剂,在35.46~40.53MPa(350~400atm)、320~380℃反应条件下,可由CO和H<sub>2</sub>制取甲醇,工业化生产以来,催化剂经过了不断改进和完善,现在ICI公司的Cu-Zn-Cr-Mo系,Lurgi公司的Cu-Mo系催化剂等,在5.07MPa(50atm)、250℃条件下就可制得高质量的甲醇,现在生产规模在2000t/d以上。

### 3.2 合成基本有机原料的催化剂

80年代日本将“以合成气为原料制备基本有机产品的新技术”列为重大课题,共有14家日本大型公司和6个大型研究所共同参加研究,迄今已完成中间试验并实现工业化生产。其中,催化剂的开发研制是关键性技术项目。

例如用合成气制取乙二醇时要用铈-磷-钼(钇)-胺配位体为主催化剂,在49.03MPa(500kg/cm<sup>2</sup>)、220℃条件下进行均相反应,时空收率为259g/(g·h),碳利用率>75%。直接由合成气制取乙醇时,气相法的主催化剂为Rh-Mn-Mo/SiO<sub>2</sub>,助催化剂为Cu-Zn/SiO<sub>2</sub>,在4.90MPa(50kg/cm<sup>2</sup>)、260~280℃,V(H<sub>2</sub>)/V(CO)=1:1的条

件下,时-空收率为 220 g/(g·h),碳利用率达 85% 以上;液相法的主催化剂为 Ru-Co-Mo 系羰基化合物,以膦系为助催化剂,效果亦佳。在由合成气直接生产乙酸方面,已正式应用的主催化剂为 Rh-Mn-Ir-Li-Mo/SiO<sub>2</sub>,可成功地在 9.81 MPa(100 kg/cm<sup>2</sup>),300 条件下,(乙酸+乙醛)时-空收率达 400 g/(g·h)以上,碳利用率 > 86%,优于原沿用的孟山都法催化剂(未含 Mo)。

### 3.3 其它 C<sub>1</sub> 化学用催化剂

为节省能源,国外许多企业正在努力开发由甲烷直接合成烯烃的催化剂,这些新开发的催化剂,一般都在主催化剂或助催化剂组分设计中含有 Mo,其中以 Arcochemical 催化剂的开发研制进展最快。这种新催化剂采用锰、钼氧化物和焦磷酸钠复合组分为主体设计,可在低甲烷转化率的条件下,得到高选择性的乙烯和乙烷。

此外,用含 Mo 的适当复合催化剂(例如新型 Mo-Fe 自身载体复合钼酸铁催化剂),把甲烷直接氧化成甲醇或甲醛,这在能源合理利用上也优于用 CO 为原料的工艺路线。

从 1995 年以来,各国主要致力于开发研制固体催化剂技术。在这方面,最有工业化前途的新催化剂首选以 Mo、Ni、Fe、V、Co 的氧化物为其主要组分,都以 SiO<sub>2</sub> 为载体。例如当以 N<sub>2</sub>O 为氧化剂,低甲烷转化率时,上述新系列催化剂均可高选择地生成高质量的甲醇和甲醛。目前,新催化剂已可在用空气或氧气作为氧化剂时,成功地实现上述合成目标。

## 4 废催化剂回收钴钼新工艺

我国化工行业在合成氨生产中,低温变换 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的使用寿命为 3~5 年。故对废催化剂(含 1.2%~4%CoO 和 5.8%~6.5%MoO<sub>3</sub> 等有用成分)中的钴、钼回收利用,具有显著的经济效益和社会效益,应予以高度重视。现专门将其新工

艺详述如下。

废钴钼低温变换催化剂中,钴、钼均以硫化物的形式存在。因此先将废催化剂碾匀至 80~100 目,用饱和碳酸钠溶液充分搅拌浸渍后,在 580~600 下焙烧 4 h 左右,使钴、钼的硫化物转化为氧化钴及水溶性钼酸钠,再用水(90~95 )浸取、压滤,滤液经除杂处理后,用硝酸中和至 pH=1,可制得钼酸产品。除去钼的滤饼(主要含 CoO),则利用 CoO 的两性性质而加入浓碱(浓度为 36%~40%),搅拌浸提,固液比 1:3.5,液温 85~90 ,浸取操作达终点时,可用少量温水适当稀释料液密度至 1.28~1.30 g/cm<sup>3</sup>,然后保温过滤(压滤),滤液冷却至常温后,向其中通入空气进行氧化反应,至反应体系中不再生成 Co(OH)<sub>3</sub> 为止,料液经压滤后,滤饼经充分洗涤,再经 250 下干燥,450 下焙烧分解处理而制得 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产品。滤液经浓缩、结晶,制得偏钼酸钠(NaAlO<sub>2</sub>)产品,母液经除杂处理后,可返回含 CoO 滤饼的“碱浸”工序配料套用。

回收钴、钼新工艺的生产实践表明,在正常操作条件下,废催化剂中的钴回收率可达 93%,钼回收率可达 95%以上,应予以推广应用。

### 参考文献

- 1 秦玉楠.钼系催化剂的生产技术(续 1).中国铝业,1998,22(2):30~34.
- 2 秦玉楠.新型 Mo-Fe(自身载体复合钼酸铁)催化剂及其生产工艺.中国铝业,1998,22(1):25~26.
- 3 秦玉楠.“丁烯氧化制顺丁烯二酸酐”催化剂的设计程序和制备方法——含钼催化剂设计实例.中国铝业,1998,22(3):8~12.

(1999-10-13 收稿)

作者简介 秦玉楠,男,民建成员,四川大学化学系毕业,高级工程师,成都化学制药厂及研究所总工程师,中国化工学会理事,精细化工专业委员会委员,《中国铝业》、《精细化工》、《成都化工》编委。技术专长:有机合成及化学制药工艺。

## 利用活性剂液膜分离钼的研究

日本一所大学的专家利用一种合成的表面活性剂液膜,以乙基己基磷酸为载体对选择分离钼进行了研究。他们研究了表面活性剂的种类和载体浓度以及内外液相条件对分离钼的影响。选择解吸剂是关键,使用甘露糖醇作为内液相的解吸剂能够有效

地分离钼。

活性剂对内液相中钼的提取率有很大影响。一种阳离子活性剂对分离钼和提高钼浓度具有极好的效果,使用稳定的乳状液膜对提高钼浓度有重要的作用。(李惠萍)