



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107282060 A

(43)申请公布日 2017.10.24

(21)申请号 201610225888.8

(22)申请日 2016.04.13

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72)发明人 李静霞 吴粮华

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006.01)

C07C 253/26(2006.01)

C07C 255/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

氨氧化工艺丙烯腈催化剂

(57)摘要

本发明涉及氨氧化工艺丙烯腈催化剂,主要解决现有技术中存在的用于丙烯氨氧化反应的催化剂选择性低,稳定性能差的问题。本发明采用氨氧化工艺丙烯腈催化剂,包括载体和含有以下通式表示的活性组分: $A_aB_bC_cNi_dFe_eBi_fMo_{13.6}O_x$,式中A选自K、Rb和Cs中的至少一种;B选自Ca、Mn、Co、Mg、Cr、W、P和Nb中的至少一种;C选自稀土元素中的至少一种;所述的载体包括二氧化硅和载体改性剂,所述载体改性剂选自氧化锆和氧化钛中的至少一种的方案,较好的解决了该问题,可用于丙烯氨氧化生产丙烯腈的工业生产中。

1. 氨氧化工艺丙烯腈催化剂,包括载体和含有以下通式表示的活性组分:



式中A选自K、Rb和Cs中的至少一种;B选自Ca、Mn、Co、Mg、Cr、W、P和Nb中的至少一种;C选自稀土元素中的至少一种;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1~20;e的取值范围为1~15;f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;

所述的载体包括二氧化硅和载体改性剂,所述载体改性剂选自氧化锆和氧化钛中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于载体的用量为催化剂重量的30~70wt%。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于载体中载体改性剂含量为0.1~5wt%。

4. 权利要求1所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(a)将所需量的除Mo外的相应活性组分元素的至少一种盐进行溶解,得到溶液I;

(b)将所需量的硅溶胶与载体改性剂混合,得到混合液II;

(c)将所需量含钼的钼酸盐进行溶解,并与混合液II混合,得到混合液III;

(d)将溶液I和混合液III混合,在pH为1~7和温度在20~90℃下搅拌,得到浆料I;

(e)浆料I经喷雾干燥和在520~660℃下焙烧活化0.2~4小时得所需催化剂。

5. 根据权利要求4所述的催化剂的制备方法,其特征在于步骤(d)所述的pH为1~5。

6. 根据权利要求4所述的催化剂的制备方法,其特征在于步骤(d)所述的温度优选为50~80℃。

7. 根据权利要求4所述的催化剂的制备方法,其特征在于焙烧活化温度为550~640℃。

8. 根据权利要求所述的催化剂的制备方法,其特征在于,焙烧活化时间为0.5~2h。

9. 丙烯氨氧化生产丙烯腈的方法,在权利要求1~3所述催化剂存在下,以丙烯、氨和空气为原料,反应得到丙烯腈。优选原料摩尔比丙烯/氨/空气=1:1.05~1.3:9.2~9.8。优选反应温度420~440℃。优选反应压力为0.06~0.14MPa。优选催化剂的丙烯负荷 $WWH=0.06\sim 0.10h^{-1}$ 。

氨氧化工艺丙烯腈催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及氨氧化工艺丙烯腈催化剂。

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] 专利CN1210033A、CN1285238A、CN1294942A、CN1751790A提出的Mo-Bi系催化剂适用于较高的反应压力和高丙烯负荷条件下使用,仍能保持很高的丙烯腈单收的特点。

[0004] 专利CN03151170.8和CN03151169.4介绍了催化剂制备过程中,于载体起始物硅溶胶中加入2~25%的颗粒粒径为5~100纳米的固体二氧化硅来改善催化剂性能。

[0005] 在以上所有的专利文献中,氧化物催化剂被载在一种二氧化硅载体上,而且在这样的氧化催化剂制备方法中,均使用硅溶胶作为二氧化硅的来源,然而硅溶胶的影响因素在以上专利文献中均没有提及。

[0006] 专利CN1129408A提出在催化剂制备过程中加入的硅溶胶的铝含量进行规定,可以显著地改进丙烯腈的选择性,但并没有对其他组分的含量有明确规定。

[0007] 专利CN1744949A提出通过改变二氧化硅原料的初始粒径对催化剂的孔度分布进行控制。

[0008] 在用于不饱和烯烃氨氧化中的催化剂,一般均包括含有钼、铋、铁和至少一种选自钾、铷和铯等元素的氧化物组成的氧化物催化剂,以及使氧化物催化剂载于其上的二氧化硅载体。本发明通过进一步研究,发现载体中的添加物对丙烯氨氧化反应的选择性以及稳定性有明显影响。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂选择性低、稳定性差的问题,提供一种丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,该催化剂具有选择性高、稳定性好的特点。

[0010] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种上述技术问题之一所述催化剂的制备方法。

[0011] 本发明所要解决的技术问题之三是采用上述技术问题之一所述催化剂的丙烯氨

氧化生产丙烯腈的合成方法。

[0012] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:

[0013] 氨氧化工艺丙烯腈催化剂,包括载体和含有以下通式表示的活性组分:



[0014] 式中A选自K、Rb和Cs中的至少一种;B选自Ca、Mn、Co、Mg、Cr、W、P和Nb中的至少一种;C选自稀土元素中的至少一种;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1~20;e的取值范围为1~15;f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;

[0015] 所述的载体包括二氧化硅和载体改性剂,所述载体改性剂选自氧化锆和氧化钛中的至少一种。

[0016] 上述技术方案中,所述载体改性剂同时包括氧化钛和氧化锆,此时两者在提高选择性和稳定性方面具有协同作用。对氧化锆和氧化钛两者重量比没有特别限制,例如但不限于1:1~10,进一步优选为1:1~5。

[0017] 上述技术方案中,所述二氧化硅优选源自硅溶胶。

[0018] 上述技术方案中,载体的用量没有特别限制,优选为催化剂重量的30~70wt%。

[0019] 上述技术方案中,载体中载体改性剂含量优选为0.1~5wt%。

[0020] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:上述技术问题之一中所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (a)将所需量的除Mo外的相应活性组分元素的至少一种盐进行溶解,得到溶液I;

[0022] (b)将所需量的硅溶胶与载体改性剂混合,得到混合液II;

[0023] (c)将所需量含钼的钼酸盐进行溶解,并与混合液II混合,得到混合液III;

[0024] (d)将溶液I和混合液III混合,在pH为1~7和温度在20~90℃下搅拌,得到浆料I;

[0025] (e)浆料I经喷雾干燥和在520~660℃下焙烧活化0.2~4小时得所需催化剂。

[0026] 上述技术方案中,本领域技术人员能够理解,步骤(b)为了得到分散较为均匀的混合液II,载体改性剂采取细颗粒形式与硅溶胶混合,但载体改性剂颗粒的粒径没有特别限制,均可以得到可比的发明效果。因此,至于采取载体改性剂溶胶的形式与硅溶胶混合,还是硅溶胶与载体改性剂粉末混合,均可以得到本发明预期的效果。当采用硅溶胶与载体改性剂粉末方式混合的时,例如但不限于加入的载体改性剂粉末的粒径为10~200nm,优选10~100nm,为了各实施例和比较例达到同比的目的,本发明具体实施方式中,载体改性剂的粒径均为20nm。

[0027] 上述技术方案中,步骤(d)的pH优选为1~5。

[0028] 上述技术方案中,步骤(d)的温度优选为50~80℃。

[0029] 上述技术方案中,焙烧活化温度优选为550~640℃。

[0030] 上述技术方案中,焙烧活化时间优选为0.5~2h。

[0031] 为解决上述技术问题之三,本发明采用的技术方案如下:丙烯氨氧化生产丙烯腈的方法,在技术问题一中任一项所述催化剂存在下,以丙烯、氨和空气为原料,反应得到丙烯腈。

[0032] 上述技术方案中,在本发明思路启示下,本领域技术人员可以合理确定反应的工艺条件而不必付出创造性劳动。

[0033] 例如但不限于所述反应工艺为：

[0034] 1、原料摩尔比丙烯/氨/空气=1:1.05~1.3:9.2~9.8。

[0035] 2、反应温度420~440℃。

[0036] 3、反应压力为0.06~0.14MPa。

[0037] 4、催化剂的丙烯负荷 $WWH=0.06\sim 0.10h^{-1}$ 。

[0038] 本发明的技术关键是通过载体中包括载体改性剂，提高了催化剂对丙烯腈的选择性和稳定性。本发明催化剂的活性考评是在内径为38毫米的流化床反应器中进行的。催化剂装填量400克，在反应温度为430℃、空气:丙烯摩尔比为9.7:1，反应压力为0.085Mpa，反应负荷为0.06小时⁻¹的条件下操作1000h，丙烯腈单程收率达到83%左右，取得较好的效果。

[0039] 在本发明中丙烯转化率、丙烯腈选择性和单程收率的定义如下：

$$[0040] \text{ 丙烯转化率(\%)} = \frac{\text{反应的丙烯摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

$$[0041] \text{ 丙烯腈选择性(\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{反应的丙烯摩尔数}} \times 100$$

$$[0042] \text{ 丙烯腈单程收率(\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

[0043] 下面通过实施例来对本发明作进一步阐述：

具体实施方式

[0044] 比较例1

[0045] 将111.1克 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、124.8克 $Mn(NO_3)_2$ 、517.6克 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、287.6克 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、135.5克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.6克KOH、60.7克 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和21.4克 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 在160克水中加热溶解后，得到溶液I。将846.0克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 在890克水中溶解，并加入2500克重量浓度为40%的硅溶胶，得到混合液II，将溶液I和混合液II进行混合，在pH为5，温度为80℃条件下进行搅拌，得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时，制得所需催化剂。

[0046] 比较例2

[0047] 将111.1克 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、124.8克 $Mn(NO_3)_2$ 、517.6克 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、287.6克 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、135.5克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.6克KOH、60.7克 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和21.4克 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 在160克水中加热溶解后，得到溶液I。将2487克浓度为40%的硅溶胶，8克水及5克氧化锆混合形成混合液II，其中混合液II中载体重量浓度为40%，载体中含0.5wt%氧化锆。将846.0克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 在890克水中溶解，并加入混合液II，形成混合液III，将溶液I和混合液III进行混合，在PH为5，温度为80℃条件下进行搅拌，得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时，制得所需催化剂。

[0048] 比较例3

[0049] 将111.1克 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、124.8克 $Mn(NO_3)_2$ 、517.6克 $Ni(O)_2 \cdot 6H_2O$ 、287.6克 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、135.5克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.6克KOH、60.7克 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和21.4克 Cr

$(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及30克氧化锆混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含3wt%氧化锆。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0050] 比较例4

[0051] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2400克浓度为40%的硅溶胶,60克水及40克氧化锆混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含4wt%氧化锆。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0052] 比较例5

[0053] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2487克浓度为40%的硅溶胶,8克水及5克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.5wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0054] 比较例6

[0055] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及30克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含3wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0056] 比较例7

[0057] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2400克浓度为40%的硅溶胶,60克水及40克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含4wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将

溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0058] 实施例1

[0059] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及10克氧化锆和20克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含1wt%氧化锆和2wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0060] 实施例2

[0061] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及15克氧化锆和15克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含1.5wt%氧化锆和1.5wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0062] 实施例3

[0063] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及7.5克氧化锆和22.5克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.75wt%氧化锆和22.5wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0064] 实施例4

[0065] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及6克氧化锆和24克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.6wt%氧化锆和2.4wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0066] 实施例5

[0067] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2425克浓度为40%的硅溶胶,45克水及5克氧化锆和25克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.5wt%氧化锆和2.5wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0068] 实施例6

[0069] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2487克浓度为40%的硅溶胶,8克水及1.7克氧化锆和3.3克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.17wt%氧化锆和0.33wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0070] 实施例7

[0071] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2450克浓度为40%的硅溶胶,30克水及6.7克氧化锆和13.3克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含0.67wt%氧化锆和1.33wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0072] 实施例8

[0073] 将111.1克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、124.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、517.6克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、287.6克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、135.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6克KOH、60.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和21.4克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在160克水中加热溶解后,得到溶液I。将2400克浓度为40%的硅溶胶,60克水及13.3克氧化锆和26.7克氧化钛混合形成混合液II,其中混合液II中载体重量浓度为40%,载体中含1.33wt%氧化锆和2.67wt%氧化钛。将846.0克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在890克水中溶解,并加入混合液II,形成混合液III,将溶液I和混合液III进行混合,在PH为5,温度为80℃条件下进行搅拌,得到浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在旋转焙烧炉中于590℃焙烧2.0小时,制得所需催化剂。

[0074] 实施例1~8及比较例1~7中所制得的催化剂在下述的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应,结果见表1。

[0075] 上述实施例与比较例的反应条件为:

- [0076] ϕ 38毫米流化床反应器
- [0077] 反应温度 435℃
- [0078] 反应压力 0.085MPa
- [0079] 催化剂装填量 400克
- [0080] 催化剂丙烯负荷(WWH) 0.06小时⁻¹
- [0081] 原料配比(摩尔) C₃⁼/NH₃/空气=1/1.25/9.7
- [0082] 表1催化剂组成及评价结果

[0083]

	组合物组成 (重量百分含量%)	载体改性剂				丙烯酸腈 选择性 %	丙烯酸腈 收率 %
		载体中 氧化锆 含量 wt%	载体中 氧化钛 含量 wt%	氧化锆: 氧化钛 (重量比)	氧化锆+ 氧化钛 wt%		
比较 例 1	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	-	-	-	-	73.2	72.5
比较 例 2	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.5%	-	-	0.5%	74.2	73.6
比较 例 3	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	3%	-	-	3%	78.3	76.7
比较 例 4	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	4%	-	-	4%	77.0	76.0
比较 例 5	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	-	0.5%	-	0.5%	74.1	73.2
比较 例 6	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	-	3%	-	3%	75.6	74.8
比较 例 7	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	-	4%	-	4%	74.2	73.4
实施 例 1	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	1%	2%	1: 2	3%	84.0	83.6
实施 例 2	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	1.5%	1.5%	1: 1	3%	83.7	82.9
实施 例 3	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.75%	2.25%	1: 3	3%	83.8	83.3
实施 例 4	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.6%	2.4%	1: 4	3%	83.2	82.5
实施 例 5	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.5%	2.5%	1: 5	3%	81.8	81.2
实施 例 6	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.17%	0.33%	1: 2	0.5%	82.6	81.9
实施 例 7	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	0.67%	1.33%	1: 2	2%	82.5	82.0
实施 例 8	50%K _{0.15} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Mn _{1.0} Mg _{1.5} Cr _{0.6} Pr _{0.4} Bi _{0.6} 5Mo _{13.6} O _x +50%载体	1.33%	2.67%	1: 2	4%	82.7	82.6