



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113828337 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202010592265.0

C07C 255/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.24

(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

(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理  
有限公司 11568

代理人 张宝香 彭晓玲

(51) Int. Cl.

B01J 27/192 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

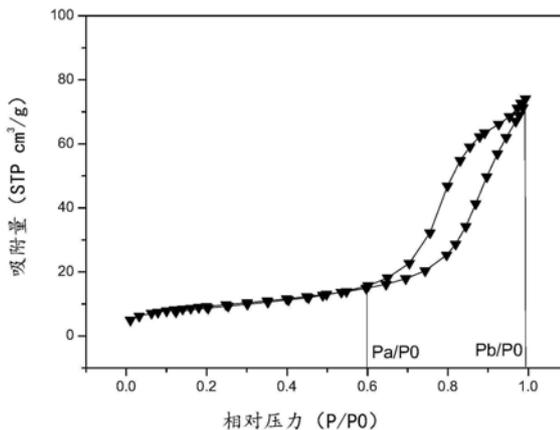
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂及其制备方法和应用。该催化剂包括活性组分和载体,所述催化剂孔分布中,孔直径为50~200Å的孔所占的孔体积为总孔体积的40%以上。所述催化剂的制备方法,包括:将结构导向剂与载体前驱体混合制得溶液I,再与活性组分前驱体溶液混合,形成浆料I,浆料I经喷雾干燥,焙烧,得到所述的催化剂。该催化剂用于丙烯氨氧化制丙烯腈时,不但丙烯转化率高,而且能够提高丙烯腈选择性以及催化剂的稳定性能。



1. 一种丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂,包括活性组分和载体,所述催化剂孔分布中,孔直径为50~200Å的孔所占的孔体积为总孔体积的40%以上,优选为40%~80%。

2. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所述催化剂的氮气吸脱附曲线具有的滞后环特征如下:滞后环的起始相对压力 $P_a/P_0$ 不小于0.4,滞后环的终止相对压力 $P_b/P_0$ 与起始相对压力 $P_a/P_0$ 的差值不大于0.5。

3. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所述的载体为二氧化硅。

4. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所述的活性组分为复合氧化物,至少包括Mo、Fe、Bi。

5. 按照权利要求4所述的催化剂,其特征在于:所述的活性组分中,Bi/Mo的原子比为0.008~0.25,优选为0.01~0.20;Fe/Bi的原子比为1.0~7.0,优选为2.0~6.0。

6. 按照权利要求1或4所述的催化剂,其特征在于:以催化剂的重量为基准,活性组分以氧化物计的含量为30%~90%,载体的含量为10%~70%。

7. 权利要求1-6任一所述的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

将结构导向剂与载体前驱体混合制得溶液I,再与活性组分前驱体溶液混合,形成浆料I,浆料I经喷雾干燥,焙烧,得到所述的催化剂。

8. 按照权利要求7所述的方法,其特征在于:所述的载体前驱体为二氧化硅前驱体,优选为硅溶胶,所述硅溶胶的固含量以二氧化硅计为20wt%~50wt%,平均粒度为5~35nm。

9. 按照权利要求7或8所述的方法,其特征在于:所述的结构导向剂选自酒石酸、草酸、柠檬酸、尿素、十六烷基溴化铵、聚乙二醇、P123中的一种或几种;所述的结构导向剂加入量相对于载体前驱体以二氧化硅计的质量分数为0.01%~2.0%,优选为0.2%~1.4%。

10. 权利要求1-6任一所述的催化剂在丙烯氨氧化制丙烯腈中的应用。

## 丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 目前Mo-Bi系催化剂广泛用于烯烃氨氧化制备不饱和腈的工业生产中,各国均有相关专利记载。US4264476公开了以二氧化硅为载体的钼铋系催化剂。CN102371156A提出采用在硅溶胶中加入特定元素,嵌入硅溶胶胶团,通过阻止催化剂在后期焙烧过程中的团聚从而制得具有较窄孔径的催化剂。CN1600423A通过在载体硅溶胶中加入部分固体颗粒来改善催化剂性能。

[0003] CN1744949A公开了一种粒状多孔氨氧化催化剂,包括金属氧化物和负载该金属氧化物的二氧化硅载体,金属氧化物含有至少两种选自钼、铋、铁、钒、锑、碲和铈的元素,该催化剂具有的粒度分布为:粒径为5~200微米的催化剂颗粒占催化剂的90~100%,孔度分布为:孔径为80Å或更小的孔的累计体积至多为该催化剂的总孔体积的20%,且孔径为1000Å或更大的孔的累计体积至多为该催化剂的总孔体积的20%。该催化剂是利用两种粒径不同的硅溶胶与金属氧化物化合物混合后,经喷雾干燥和焙烧而得。

[0004] CN1585673A公开了一种可用于丙烯气相氧化制丙烯腈的复合氧化物催化剂及其制备方法,其比表面积为5~25m<sup>2</sup>/g、其细孔容积为0.2~0.7cc/g,细孔直径分布:细孔径具有0.03~0.1微米的细孔占的细孔容积是总细孔容积的30%以上,具有0.1~1微米的细孔占的细孔容积是总细孔容积的20%以上及比0.03微米小的比例是10%以下。

[0005] 现有技术中,虽然对Mo-Bi-Fe系复合氧化物催化剂的组成以及孔结构的研究较多,但目前仍未达到满意的水平,对于如何提高丙烯腈选择性、稳定性能仍是本领域中一直努力的目标。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中的不足,本发明提供了一种丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂及其制备方法和应用。该催化剂用于丙烯氨氧化制丙烯腈时,不但丙烯转化率高,而且能够提高丙烯腈选择性、提高催化剂的稳定性能。

[0007] 本发明第一方面提供了一种丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂,包括活性组分和载体,所述催化剂孔分布中,孔直径为50~200Å的孔所占的孔体积为总孔体积的40%以上,优选为40%~80%。

[0008] 上述技术方案中,所述催化剂的氮气吸脱附曲线具有的滞后环特征如下:滞后环的起始相对压力P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>不小于0.4,滞后环的终止相对压力P<sub>b</sub>/P<sub>0</sub>与起始相对压力P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>的差值不大于0.5。

[0009] 上述技术方案中,所述催化剂孔分布中,孔直径小于50Å的孔所占的孔体积为总孔体积的10%以下,孔直径大于200Å的孔所占的孔体积为总孔体积的50%以下。

[0010] 上述技术方案中,所述的催化剂的比表面积为 $25\sim 45\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.07\sim 0.14\text{mL}/\text{g}$ 。

[0011] 上述技术方案中,所述的活性组分为复合氧化物,至少包括Mo、Fe、Bi,优选地,Bi/Mo的原子比为 $0.008\sim 0.25$ ,优选为 $0.01\sim 0.20$ ,例如但不限于 $0.02$ 、 $0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.08$ 、 $0.10$ 、 $0.11$ 、 $0.12$ 、 $0.13$ 、 $0.14$ 、 $0.16$ 、 $0.18$ 、 $0.20$ ;Fe/Bi的原子比为 $1.0\sim 7.0$ ,优选为 $2.0\sim 6.0$ ,例如但不限于 $2.5$ 、 $3.0$ 、 $3.3$ 、 $3.4$ 、 $3.5$ 、 $3.6$ 、 $3.8$ 、 $4.0$ 、 $4.5$ 、 $5.0$ 、 $5.5$ 、 $6.0$ 。

[0012] 上述技术方案中,所述的活性组分为复合氧化物,

[0013] 上述技术方案中,所述的活性组分为复合氧化物,优选由式1表示:

[0014]  $\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{Fe}_e\text{Bi}_f\text{Mo}_g\text{O}_x$  式1,

[0015] 其中,A可以含有,也可以不含有,A选自Al、Ga、In、Ca、Zn、Sr、Ba、Co、Mn、Ni、Mg、Ag、Au、Ru、Rh、Hg、Ti、Zr、Ge、Pb、Pd和Pt中的至少一种;B可以含有,也可以不含有,B选自稀土元素中的至少一种,优选为La、Ce、Pr、Nd、Sm中的至少一种;C可以含有,也可以不含有,C选自Na、K、Rb、Cs中的至少一种;D可以含有,也可以不含有,D选自B、W、Cr、P、V、Nb、Sb、Te中的至少一种;

[0016] a为 $0\sim 15$ ,优选为 $0.1\sim 13$ ;

[0017] b为 $0\sim 2.5$ ,优选为 $0.01\sim 2$ ;

[0018] c为 $0\sim 5$ ,优选为 $0.01\sim 3$ ;

[0019] d为 $0\sim 12$ ,优选为 $0.1\sim 10$ ;

[0020] e为 $0.1\sim 12$ ,优选为 $0.1\sim 10$ ;

[0021] f为 $0.01\sim 7$ ,优选为 $0.01\sim 5$ ;

[0022] g为 $8\sim 18$ ,优选为 $10\sim 16$ ;并且

[0023] x为满足所述活性组分中各元素化合价所需的氧原子数。

[0024] 上述技术方案中,所述复合氧化物中,至少含有A、B、C和D中的一种,即a、b、c、d至少之一不为0。

[0025] 上述技术方案中,f/g为 $0.008\sim 0.25$ ,优选为 $0.01\sim 0.20$ ,例如但不限于 $0.02$ 、 $0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.08$ 、 $0.10$ 、 $0.11$ 、 $0.12$ 、 $0.13$ 、 $0.14$ 、 $0.16$ 、 $0.18$ 、 $0.20$ ;e/f为 $1.0\sim 7.0$ ,优选为 $2.0\sim 6.0$ ,例如但不限于 $2.5$ 、 $3.0$ 、 $3.3$ 、 $3.4$ 、 $3.5$ 、 $3.6$ 、 $3.8$ 、 $4.0$ 、 $4.5$ 、 $5.0$ 、 $5.5$ 、 $6.0$ 。

[0026] 上述技术方案中,所述的载体为二氧化硅。

[0027] 上述技术方案中,以催化剂的重量为基准,活性组分以氧化物计的含量为 $30\%\sim 90\%$ ,载体的含量为 $10\%\sim 70\%$ 。

[0028] 本发明第二方面提供了上述丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 将结构导向剂与载体前驱体混合制得溶液I,再与活性组分前驱体溶液混合,形成浆料I,浆料I经喷雾干燥,焙烧,得到所述的催化剂。

[0030] 上述技术方案中,所述催化剂的具体制备方法,根据活性组分组成的情况选择如下制备方法。

[0031] 当活性组分中含有D时,所述催化剂的制备方法包括:

[0032] (a) 将结构导向剂与载体前驱体混合制得溶液I;

[0033] (b) 将Mo的前驱体溶液与步骤(a)所得的溶液I混合,得到溶液II;

- [0034] (c) 将D中的元素前驱体制成溶液III;
- [0035] (d) 将步骤(c)所得的溶液III与步骤(b)所得的溶液II混合,得到溶液IV;
- [0036] (e) 将除Mo及D以外的元素的前驱体制成溶液V,溶液V加入步骤(d)所得的溶液IV中,形成浆料I;
- [0037] (f) 步骤(e)所得的浆料I经喷雾干燥,焙烧,得到所述的催化剂。
- [0038] 当活性组分中不含有D时,省去步骤(c)和步骤(d),所述催化剂的制备方法包括:
- [0039] (a) 将结构导向剂与载体前驱体混合制得溶液I;
- [0040] (b) 将Mo的前驱体溶液与步骤(a)所得的溶液I混合,得到溶液II;
- [0041] (e) 将除Mo及D以外的元素的前驱体制成溶液V,溶液V加入步骤(b)所得的溶液II中,形成浆料I;
- [0042] (f) 步骤(e)所得的浆料I经喷雾干燥,焙烧,得到所述的催化剂。
- [0043] 上述技术方案中,步骤(a)所述的载体前驱体为二氧化硅前驱体,特别可以举出水溶性含硅化合物或者在水介质中可以水解形成硅凝胶或溶胶的含硅化合物。具体实施案例中,所述硅溶胶的固含量(以二氧化硅计)通常为20wt%~50wt%,平均粒度为5~35nm。优选的是,所述硅溶胶的粒度分布符合正态分布曲线。且催化剂中载体的比例以形成氧化物计,为10wt%~70wt%。
- [0044] 上述技术方案中,步骤(a)所述的结构导向剂选自酒石酸、草酸、柠檬酸、尿素、十六烷基溴化铵、聚乙二醇、P123中的一种或几种。所述的结构导向剂加入量相对于载体前驱体(以二氧化硅计)的质量分数为0.01%~2.0%,优选为0.2%~1.4%。
- [0045] 上述技术方案中,步骤(a)所述的溶液I中,结构导向剂溶于适量的溶剂,对溶剂没有特殊限定,可以采用使结构导向剂溶解的任何液体,更具体比如可以举出醇和水,特别是C<sub>1-6</sub>一元醇(比如乙醇)和水,优选水。这些液体可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,本发明对所述液体的用量没有特别的限定,只要可以实现全部结构导向剂的溶解且易于浆料搅拌即可,本领域技术人员可以常规选择。
- [0046] 上述技术方案中,催化剂中活性组分Mo、Bi、Fe、A、B、C、D的前驱体可采用本领域中常用的化合物,本发明中并没有特别限定。
- [0047] 上述技术方案中,步骤(f)所述的干燥条件如下:干燥热源为空气,干燥温度一般为250~350℃,优选300~350℃,干燥时间一般为0.1~2.0h,优选0.2~1.0h,喷雾液滴平均直径一般为20~200μm,优选40~180μm。所述的焙烧条件如下:在200~300℃的温度下进行第一焙烧0.5~5h,然后在500~750℃的温度下进行第二焙烧0.5~5h。
- [0048] 本发明第三方面提供了上述催化剂在丙烯氨氧化制丙烯腈中的应用。
- [0049] 上述技术方案中,所述氨氧化反应的反应条件包括:丙烯/氨/空气的摩尔比为1:1.1~1.3:9.2~9.8,反应温度为420~440℃,反应压力为0.06~0.14MPa,催化剂的丙烯负荷(WWH)为0.06~0.10h<sup>-1</sup>。
- [0050] 上述技术方案中,采用流化床工艺,催化剂平均粒度可以为40~60微米。
- [0051] 本领域技术人员知道,催化剂的孔结构对催化剂性能的影响是相当大的,当小孔较多时,不利于反应生成的产物分子扩散,从而进一步发生深度氧化反应,导致副产两碳的增多及丙烯腈选择性的降低,而当大孔较多时,不利于催化剂活性的提高。那么,活性的提高与选择性的提高是相对矛盾的,这也是困扰本领域技术人员的难点之一。同时已知催化

剂的孔结构影响催化剂的磨耗,较多的小孔有利于磨耗的降低,而大孔的增多则会导致催化剂磨耗的增多。而如何在提高活性的同时,又能提高丙烯腈的选择性、降低磨耗和提高稳定性呢?发明人经过大量试验发现,当孔直径为50~200Å的孔所占的孔体积为总孔体积的40%以上时,更有利于催化剂活性和选择性的提高,尤其是当氮气吸脱附曲线的滞后环的起始相对压力 $P_a/P_0$ 不小于0.4,滞后环的终止相对压力 $P_b/P_0$ 与起始相对压力 $P_a/P_0$ 的差值不大于0.5时,此孔结构的性能更佳。

[0052] 本发明采用优选的方案,尤其是丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂通过适宜的孔结构与活性组分的配合作用下,在提高丙烯腈的选择性,提高丙烯的转化率,及提高催化剂的磨耗方面,效果尤为突出。

### 附图说明

[0053] 图1为对比例1所得催化剂的氮气吸脱附曲线图,

[0054] 图2为实施例1所得催化剂的氮气吸脱附曲线图。

### 具体实施方式

[0055] 本发明中,比表面积、孔容、孔分布以及氮气吸脱附曲线采用美国麦克仪器公司的ASAP2020M Tristar3000型仪器进行样品的 $N_2$ 吸脱附研究。样品测试之前需要在100℃进行充分烘干1~2h,然后在一定的真空度下脱气2h。催化剂的比表面积采用BET的方法计算得出。孔容及孔分布采用BJH法采用脱附支数据计算。

[0056] 本发明中,磨耗数据采用磨耗仪测得,磨耗仪参数为:反应管直径3cm,高度50cm,椎体高度1.5cm。实验参数为:空气流量20L/min,样品装填量10g,测定时间20h。

[0057] 本发明中,粒度数据采用马尔文公司的激光粒度仪测得,粒度仪的参数为:采用水为分散剂。

[0058] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步说明。但实施例仅是范例性的,并不对本发明的保护范围构成任何限制;本领域技术人员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0059] 【对比例1】

[0060] 将781.1克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 在水中溶解,加入5500克重量浓度为20%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径为10nm),得到溶液I。将23.2克 $CrO_3$ 在水中溶解形成溶液后,加入溶液I中,形成溶液II。将18.5g  $H_3PO_4$ 、3.29克KOH、245克 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、475.5克 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、721.3克 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、124.5克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、69.7克 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、114.7克 $Mn(NO_3)_2$ 在水中溶解,得到溶液III,缓慢加入溶液II中,搅拌后,形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,干燥温度为300℃,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径100μm,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉300℃焙烧2h,后升至620℃焙烧4h,制得所需催化剂。

[0061] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0062]  $50\%K_{0.15}Fe_{5.46}Ni_{5.0}Mn_{1.0}Mg_{1.5}Cr_{0.6}Pr_{0.5}P_{0.5}Bi_{1.56}Mo_{13}O_x + 50\%SiO_2$ ,

[0063] 催化剂的性质如下:比表面积为 $45m^2/g$ ,孔容为 $0.135mL/g$ ,平均孔径为55Å,其中

孔分布如下： $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的32%。氮气吸脱附曲线中， $P_a/P_0=0.45$ ， $P_b/P_0=1.0$ ， $P_b/P_0-P_a/P_0=0.55$ 。

[0064] 催化剂磨耗数据为2.0%。

[0065] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为： $\phi 38$ 毫米流化床反应器上，催化剂平均粒度为50微米，反应温度： $430\text{ }^\circ\text{C}$ ；反应压力： $0.084\text{MPa}$ ；催化剂装填量：300克；催化剂丙烯负荷(WWH)： $0.085\text{小时}^{-1}$ ；原料配比(摩尔)： $\text{C}_3^-/\text{NH}_3/\text{空气}=1/1.25/9.6$ 。运行3小时后，反应结果如下：丙烯转化率为99.7%，丙烯腈的选择性为80.2%。

[0066] 【实施例1】

[0067] 将7.1g柠檬酸(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)加入水中溶解后，加入5500克重量浓度为20%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径为10nm)中，形成溶液I。将溶液I加入在水中溶解的781.1克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中，形成溶液II。将23.2克 $\text{CrO}_3$ 溶解于水后，形成溶液III，加入溶液II中，形成溶液IV。将18.5g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、3.29克 $\text{KOH}$ 、245克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、475.5克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、721.3克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、124.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、69.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、114.7克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 在水中溶解，得到溶液V，缓慢加入溶液IV中，搅拌后，形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，干燥温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ，干燥时间0.5h，喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ ，得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2h，后升至 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧4h，制得所需催化剂。

[0068] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示：

[0069]  $50\% \text{K}_{0.15}\text{Fe}_{5.46}\text{Ni}_{5.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Pr}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Bi}_{1.56}\text{Mo}_{13}\text{O}_x+50\% \text{SiO}_2$ ，

[0070] 催化剂的性质如下：比表面积为 $36\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.10\text{mL}/\text{g}$ ，平均孔径为 $90\text{\AA}$ ，其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的50%，孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的5%，孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的45%。氮气吸脱附曲线，如图1所示， $P_a/P_0=0.60$ ， $P_b/P_0=1.0$ ， $P_b/P_0-P_a/P_0=0.40$ 。

[0071] 催化剂磨耗数据为0.8%。

[0072] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为： $\phi 38$ 毫米流化床反应器上，催化剂平均粒度为50微米，反应温度： $430\text{ }^\circ\text{C}$ ；反应压力： $0.084\text{MPa}$ ；催化剂装填量：300克；催化剂丙烯负荷(WWH)： $0.085\text{小时}^{-1}$ ；原料配比(摩尔)： $\text{C}_3^-/\text{NH}_3/\text{空气}=1/1.25/9.6$ 。运行3小时后。反应结果如下：丙烯转化率为99.5%，丙烯腈选择性为85.1%。

[0073] 【实施例2】

[0074] 将7.1g草酸(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)加入水中溶解后，加入3667克重量浓度为30%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒度为15nm)，形成溶液I。将溶液I加入在水中溶解的781.1克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中，形成溶液II。将23.2克 $\text{CrO}_3$ 溶解于水后，形成溶液III，加入溶液II中，形成溶液IV。将18.5g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、3.29克 $\text{KOH}$ 、245克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、475.5克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、721.3克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、124.5克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、69.7克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、114.7克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 在水中溶解，得到溶液V，缓慢加入溶液IV中，搅拌后，形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，干燥温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ，干燥时间0.5h，喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ ，得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2h，后升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2h，

制得所需催化剂。

[0075] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示：

[0076]  $50\%K_{0.15}Fe_{5.46}Ni_{5.0}Mn_{1.0}Mg_{1.5}Cr_{0.6}Pr_{0.5}P_{0.5}Bi_{1.56}Mo_{13}O_x+50\%SiO_2$ ,

[0077] 催化剂的性质如下：比表面积为 $38m^2/g$ ，孔容为 $0.11mL/g$ ，平均孔径为 $150\text{\AA}$ ，其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的 $50\%$ ，孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的 $4.5\%$ ，孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的 $45.5\%$ 。氮气吸脱附曲线中， $P_a/P_0=0.68$ ， $P_b/P_0=1.0$ ， $P_b/P_0-P_a/P_0=0.32$ 。

[0078] 催化剂磨耗数据为 $1.2\%$ 。

[0079] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为： $\phi 38$ 毫米流化床反应器上，催化剂平均粒度为 $50$ 微米，反应温度： $430^\circ C$ ；反应压力： $0.084MPa$ ；催化剂装填量： $300$ 克；催化剂丙烯负荷（WWH）： $0.085$ 小时 $^{-1}$ ；原料配比（摩尔）： $C_3^-/NH_3/空气=1/1.25/9.6$ 。运行 $3$ 小时后。反应结果如下：丙烯转化率为 $99.7\%$ ，丙烯腈选择性为 $85.8\%$ 。

[0080] 【实施例3】

[0081] 将 $3.3g$ 十六烷基三甲基溴化胺（相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为 $0.30wt\%$ ）加入水中溶解后，加入 $2750g$ 重量浓度为 $40\%$ 的硅溶胶（硅溶胶粒子粒度为 $20nm$ ），形成溶液I。将溶液I加入在水中溶解的 $781.1g(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 中，形成溶液II。将 $23.2gCrO_3$ 溶解于水中后，形成溶液III，加入溶液II中，形成溶液IV。将 $18.5gH_3PO_4$ 、 $3.29gKOH$ 、 $245gBi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ 、 $475.5gNi(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 $721.3gFe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 、 $124.5gMg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 $69.7gPr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 、 $114.7gMn(NO_3)_2$ 在水中溶解，得到溶液V，缓慢加入溶液IV中，搅拌后，形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，干燥温度为 $300^\circ C$ ，干燥时间 $0.5h$ ，喷雾液滴平均直径 $100\mu m$ ，得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉 $300^\circ C$ 焙烧 $2h$ ，后升至 $750^\circ C$ 焙烧 $2h$ ，制得所需催化剂。

[0082] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示：

[0083]  $50\%K_{0.15}Fe_{5.46}Ni_{5.0}Mn_{1.0}Mg_{1.5}Cr_{0.6}Pr_{0.5}P_{0.5}Bi_{1.56}Mo_{13}O_x+50\%SiO_2$ ,

[0084] 催化剂的性质如下：比表面积为 $32m^2/g$ ，孔容为 $0.108mL/g$ ，平均孔径为 $110\text{\AA}$ ，其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的 $56\%$ ，孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的 $5.5\%$ ，孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的 $38.5\%$ 。氮气吸脱附曲线中， $P_a/P_0=0.70$ ， $P_b/P_0=1.0$ ， $P_b/P_0-P_a/P_0=0.30$ 。

[0085] 催化剂磨耗数据为 $1.6\%$ 。

[0086] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为： $\phi 38$ 毫米流化床反应器上，催化剂平均粒度为 $50$ 微米，反应温度： $430^\circ C$ ；反应压力： $0.084MPa$ ；催化剂装填量： $300$ 克；催化剂丙烯负荷（WWH）： $0.085$ 小时 $^{-1}$ ；原料配比（摩尔）： $C_3^-/NH_3/空气=1/1.25/9.6$ 。运行 $3$ 小时后。反应结果如下：丙烯转化率为 $99.3\%$ ，丙烯腈选择性为 $85.5\%$ 。

[0087] 【实施例4】

[0088] 将 $5.5gP123$ （相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为 $0.5\%$ ）溶于水后，加入 $2750g$ 重量浓度为 $40\%$ 的硅溶胶（硅溶胶粒子粒径 $15nm$ ），得到溶液I，将溶液I加入在水中溶解的 $779.3g(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 中，形成溶液II。将 $23.28gCrO_3$ 溶解于水后，形成溶液

III,加入溶液II中,形成溶液IV。将277.3克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、474.4克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、817.2克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、124.2克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、11.4克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、34.8克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、28.1克 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.13克 $\text{CsNO}_3$ 、3.3克 $\text{KOH}$ 加热溶解后,得到溶液V。将溶液V加入溶液IV中,进行混合,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,干燥温度为 $350^\circ\text{C}$ ,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ ,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉 $300^\circ\text{C}$ 焙烧2h,后升至 $620^\circ\text{C}$ 焙烧1h,制得所需催化剂。

[0089] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0090]  $50\% \text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15}\text{Fe}_{6.2}\text{Ni}_{5.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.20}\text{Bi}_{1.77}\text{Mo}_{13.6}\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$

[0091] 催化剂的性质如下:比表面积为 $33\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.11\text{mL}/\text{g}$ ,平均孔径为 $105\text{\AA}$ ,其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的66%,孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的3.5%,孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的30.5%。氮气吸脱附曲线中, $P_a/P_0=0.75$ , $P_b/P_0=1.0$ , $P_b/P_0-P_a/P_0=0.25$ 。

[0092] 催化剂磨耗数据为1.1%。

[0093] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为: $\phi 38$ 毫米流化床反应器上,催化剂平均粒度为50微米,反应温度: $430^\circ\text{C}$ ;反应压力: $0.084\text{MPa}$ ;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH): $0.085\text{小时}^{-1}$ ;原料配比(摩尔): $\text{C}_3^-/\text{NH}_3/\text{空气}=1/1.25/9.6$ 。运行3小时后,丙烯的转化率为99.1%,丙烯选择性为83.9%。

[0094] 【实施例5】

[0095] 将7.1g尿素(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)溶于水,加入2750克重量浓度为40%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径15nm),形成溶液I,混合均匀后加入在水中溶解的776.7克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中,得到溶液II。将19.5克 $\text{CrO}_3$ 溶解于水中,形成溶液III,加入溶液II中,形成溶液IV。将276.4克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、472.8克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、814.5克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、123.8克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、11.4克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、25.6克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、35.0克 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.37克 $\text{RbNO}_3$ 、9.36克 $\text{CsNO}_3$ 加热溶解后,得到溶液V。将溶液V加入溶液IV中,进行混合,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,干燥温度为 $300^\circ\text{C}$ ,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ ,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉在 $300^\circ\text{C}$ 焙烧2h,后升至 $750^\circ\text{C}$ 焙烧0.5h,制得所需催化剂。

[0096] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0097]  $50\% \text{Rb}_{0.05}\text{Cs}_{0.15}\text{Fe}_{6.2}\text{Ni}_{5.0}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Nd}_{0.25}\text{La}_{0.20}\text{Bi}_{1.77}\text{Mo}_{13.6}\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$

[0098] 催化剂的性质如下:比表面积为 $37\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.12\text{mL}/\text{g}$ ,平均孔径为 $75\text{\AA}$ ,其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的70%,孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的4.2%,孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的25.8%。氮气吸脱附曲线中, $P_a/P_0=0.78$ , $P_b/P_0=1.0$ , $P_b/P_0-P_a/P_0=0.22$ 。

[0099] 催化剂磨耗数据为1.3%。

[0100] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为: $\phi 38$ 毫米流化床反应器上,催化剂平均粒度为50微米,反应温度: $430^\circ\text{C}$ ;反应压力: $0.084\text{MPa}$ ;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH): $0.10^{-1}$ ;原料配比(摩尔): $\text{C}_3^-/\text{NH}_3/\text{空气}$ (以分子氧计)=1/

1.25/9.6,运行3h后,丙烯的转化率为99.5%,丙烯选择性为86.0%。

[0101] 【实施例6】

[0102] 将5.72g尿素(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)溶于水,加入2200克重量浓度为40%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径15nm),形成溶液I,混合均匀后加入在水中溶解的933克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中,得到溶液II。将23.4克 $\text{CrO}_3$ 溶解于水中,形成溶液III,加入溶液II中,形成溶液IV。将332克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、567.9克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、978.4克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、148.7克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.8克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、30.7克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、42.0克 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.85克 $\text{RbNO}_3$ 、11.25克 $\text{CsNO}_3$ 加热溶解后,得到溶液V。将溶液V加入溶液IV中,进行混合,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,干燥温度为300℃,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径100 $\mu\text{m}$ ,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉在300℃焙烧2h,后升至750℃焙烧0.5h,制得所需催化剂。

[0103] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0104]  $60\% \text{Rb}_{0.05}\text{Cs}_{0.15}\text{Fe}_{6.2}\text{Ni}_{5.0}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Nd}_{0.25}\text{La}_{0.20}\text{Bi}_{1.77}\text{Mo}_{13.6}\text{O}_x + 40\% \text{SiO}_2$

[0105] 催化剂的性质如下:比表面积为38 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为0.11 $\text{mL}/\text{g}$ ,平均孔径为79 $\text{\AA}$ ,其中50~200 $\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的73%,孔直径小于50 $\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的4.0%,孔直径大于200 $\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的23.0%。氮气吸脱附曲线中, $P_a/P_0=0.78$ , $P_b/P_0=1.0$ , $P_b/P_0-P_a/P_0=0.22$ 。

[0106] 催化剂磨耗数据为1.5%。

[0107] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为: $\phi 38$ 毫米流化床反应器上,催化剂平均粒度为50微米,反应温度:430℃;反应压力:0.084MPa;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH): $0.10^{-1}$ ;原料配比(摩尔): $\text{C}_3 = / \text{NH}_3 / \text{空气}$ (以分子氧计)=1/1.25/9.6,运行3h后,丙烯的转化率为99.0%,丙烯选择性为85.5%。

[0108] 【实施例7】

[0109] 将5.72g尿素(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)溶于水,加入2200克重量浓度为40%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径15nm),形成溶液I,混合均匀后加入在水中溶解的889.6克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中,得到溶液II。将22.3克 $\text{CrO}_3$ 溶解于水中,形成溶液III,加入溶液II中,形成溶液IV。将316.5克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、649.8克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、932.8克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、141.8克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.5克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、160.1克 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.72克 $\text{RbNO}_3$ 、11.73克 $\text{CsNO}_3$ 加热溶解后,得到溶液V。将溶液V加入溶液IV中,进行混合,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,干燥温度为300℃,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径100 $\mu\text{m}$ ,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉在300℃焙烧2h,后升至750℃焙烧0.5h,制得所需催化剂。

[0110] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0111]  $60\% \text{Rb}_{0.05}\text{Cs}_{0.15}\text{Fe}_{6.2}\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Nd}_{1.0}\text{Bi}_{1.77}\text{Mo}_{13.6}\text{O}_x + 40\% \text{SiO}_2$

[0112] 催化剂的性质如下:比表面积为39 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为0.13 $\text{mL}/\text{g}$ ,平均孔径为85 $\text{\AA}$ ,其中50~200 $\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的75%,孔直径小于50 $\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的3.0%,孔直径大于200 $\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的22.0%。氮气吸脱附曲线

中,  $P_a/P_0=0.78$ ,  $P_b/P_0=1.0$ ,  $P_b/P_0-P_a/P_0=0.22$ 。

[0113] 催化剂磨耗数据为1.5%。

[0114] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为:  $\phi 38$ 毫米流化床反应器上, 催化剂平均粒度为50微米, 反应温度:  $430^\circ\text{C}$ ; 反应压力:  $0.084\text{MPa}$ ; 催化剂装填量: 300克; 催化剂丙烯负荷(WWH):  $0.10^{-1}$ ; 原料配比(摩尔):  $\text{C}_3=\text{NH}_3/\text{空气}$ (以分子氧计) =  $1/1.25/9.6$ , 运行3h后, 丙烯的转化率为99.6%, 丙烯选择性为85.1%。

[0115] 【实施例8】

[0116] 将5.72g尿素(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)溶于水, 加入2200克重量浓度为40%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径30nm), 形成溶液I, 混合均匀后加入在水中溶解的864.3克  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中, 得到溶液II。将21.7克  $\text{CrO}_3$ 溶解于水中, 形成溶液III, 加入溶液II中, 形成溶液IV。将307.5克  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、631.4克  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、906.4克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、137.8克  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.3克  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、160.1克  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热溶解后, 得到溶液V。将溶液V加入溶液IV中, 进行混合, 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, 干燥温度为 $300^\circ\text{C}$ , 干燥时间0.5h, 喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ , 得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉在 $300^\circ\text{C}$ 焙烧2h, 后升至 $750^\circ\text{C}$ 焙烧0.5h, 制得所需催化剂。

[0117] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0118]  $60\% \text{Co}_{4.0} \text{Fe}_{6.2} \text{Ni}_{6.0} \text{Mn}_{0.05} \text{Mg}_{1.5} \text{Cr}_{0.6} \text{Bi}_{1.77} \text{Mo}_{13.6} \text{O}_x + 40\% \text{SiO}_2$

[0119] 催化剂的性质如下: 比表面积为 $35\text{m}^2/\text{g}$ , 孔容为 $0.12\text{mL}/\text{g}$ , 平均孔径为 $130\text{\AA}$ , 其中 $50\sim 200\text{\AA}$ 的孔所占孔体积为总孔体积的68%, 孔直径小于 $50\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的0.5%, 孔直径大于 $200\text{\AA}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的31.5%。氮气吸脱附曲线中,  $P_a/P_0=0.78$ ,  $P_b/P_0=1.0$ ,  $P_b/P_0-P_a/P_0=0.22$ 。

[0120] 催化剂磨耗数据为1.9%。

[0121] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为:  $\phi 38$ 毫米流化床反应器上, 催化剂平均粒度为50微米, 反应温度:  $430^\circ\text{C}$ ; 反应压力:  $0.084\text{MPa}$ ; 催化剂装填量: 300克; 催化剂丙烯负荷(WWH):  $0.10^{-1}$ ; 原料配比(摩尔):  $\text{C}_3=\text{NH}_3/\text{空气}$ (以分子氧计) =  $1/1.25/9.6$ , 运行3h后, 丙烯的转化率为99.8%, 丙烯选择性为83.1%。

[0122] 【对比例2】

[0123] 将 $\text{SiO}_2$ 含量为30重量%且平均二氧化硅初级粒径为58nm的1833g硅水溶胶与 $\text{SiO}_2$ 含量为20重量%且平均二氧化硅初级粒径为8nm的2750g硅水溶胶混合, 从而得到二氧化硅原料。将7.1g柠檬酸(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)加入硅溶胶, 混合均匀后加入在水中溶解的781.1克  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中, 得到溶液II。将23.2克  $\text{CrO}_3$ 溶解于水中, 形成溶液III, 加入溶液II中, 形成溶液IV。将18.5g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、3.29克  $\text{KOH}$ 、245克  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、475.5克  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、721.3克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、124.5克  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、69.7克  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、114.7克  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 在水中溶解, 得到溶液V, 缓慢加入溶液IV中, 搅拌后, 形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型, 干燥温度为 $300^\circ\text{C}$ , 干燥时间0.5h, 喷雾液滴平均直径 $100\mu\text{m}$ , 得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉 $300^\circ\text{C}$ 焙烧2h, 后升至 $620^\circ\text{C}$ 焙烧4h, 制得所需催化剂。

[0124] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0125] 50%K<sub>0.15</sub>Fe<sub>5.46</sub>Ni<sub>5.46</sub>Mn<sub>1.0</sub>Mg<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.5</sub>Po<sub>0.5</sub>Bi<sub>1.56</sub>Mo<sub>13</sub>O<sub>x</sub>+50%SiO<sub>2</sub>,

[0126] 催化剂的性质如下:比表面积为36m<sup>2</sup>/g,孔容为0.10mL/g,平均孔径为70Å,其中50~200Å的孔所占孔体积为总孔体积的25%。氮气吸脱附曲线中,P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>=0.35,P<sub>b</sub>/P<sub>0</sub>=1.0,P<sub>b</sub>/P<sub>0</sub>-P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>=0.65。

[0127] 催化剂磨耗数据为4.7%。

[0128] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为:φ38毫米流化床反应器上,催化剂粒度为50微米,反应温度:430℃;反应压力:0.084MPa;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH):0.085小时<sup>-1</sup>;原料配比(摩尔):C<sub>3</sub>=/NH<sub>3</sub>/空气=1/1.25/9.6。运行3小时后。反应结果如下:丙烯转化率为96.5%,丙烯腈选择性为80.2%。

[0129]

[0130] 【对比例3】

[0131] 将7.1g柠檬酸(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)加入2750克质量浓度为40%的硅溶胶(硅溶胶粒径为35nm),混合均匀后加入在水中溶解的781.1克(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O中,得到溶液II。将23.2克CrO<sub>3</sub>溶解于水中,形成溶液III,加入溶液II中,形成溶液IV。将18.5g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、3.29克KOH、245克Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、475.5克Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、721.3克Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、124.5克Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、69.7克Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、114.7克Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在水中溶解,得到溶液V,缓慢加入溶液IV中,搅拌后,形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,干燥温度为300℃,干燥时间0.5h,喷雾液滴平均直径100μm,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉300℃焙烧2h,后升至620℃焙烧4h,制得所需催化剂。

[0132] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0133] 50%K<sub>0.15</sub>Fe<sub>5.46</sub>Ni<sub>5.46</sub>Mn<sub>1.0</sub>Mg<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.5</sub>Po<sub>0.5</sub>Bi<sub>1.56</sub>Mo<sub>13</sub>O<sub>x</sub>+50%SiO<sub>2</sub>,

[0134] 催化剂的性质如下:比表面积为40m<sup>2</sup>/g,孔容为0.09mL/g,平均孔径为180Å,其中50~200Å的孔所占孔体积为总孔体积的30%。氮气吸脱附曲线中,P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>=0.45,P<sub>b</sub>/P<sub>0</sub>=1.0,P<sub>b</sub>/P<sub>0</sub>-P<sub>a</sub>/P<sub>0</sub>=0.55。

[0135] 催化剂磨耗数据为4.0%。

[0136] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为:φ38毫米流化床反应器上,催化剂平均粒度为50微米,反应温度:430℃;反应压力:0.084MPa;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH):0.085小时<sup>-1</sup>;原料配比(摩尔):C<sub>3</sub>=/NH<sub>3</sub>/空气=1/1.25/9.6。运行3小时后。反应结果如下:丙烯转化率为98.1%,丙烯腈选择性为78.3%。

[0137] 【对比例4】

[0138] 将7.1g三氯乙酸(相对于硅溶胶以二氧化硅计的质量分数为0.65wt%)加入水中溶解后,加入5500克重量浓度为20%的硅溶胶(硅溶胶粒子粒径为10nm)中,形成溶液I。将溶液I加入在水中溶解的781.1克(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O中,形成溶液II。将23.2克CrO<sub>3</sub>溶解于水,形成溶液III,加入溶液II中,形成溶液IV。将18.5g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、3.29克KOH、245克Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、475.5克Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、721.3克Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、124.5克Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、69.7克Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、114.7克Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在水中溶解,得到溶液V,缓慢加入溶液IV中,搅拌后,形成浆料I。将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,干燥温度为300℃,干燥时间0.5h,喷

雾液滴平均直径100 $\mu\text{m}$ ,得到颗粒物。最后在旋转焙烧炉300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h,后升至620 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧4h,制得所需催化剂。

[0139] 按照以上步骤获得的催化剂的组成如下式表示:

[0140]  $50\% \text{K}_{0.15}\text{Fe}_{5.46}\text{Ni}_{5.46}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Pr}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Bi}_{1.56}\text{Mo}_{13}\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$ ,

[0141] 催化剂的性质如下:比表面积为41 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为0.09 $\text{mL}/\text{g}$ ,平均孔径为150 $\text{\AA}$ ,其中50~200 $\text{\AA}$ 的孔所孔体积为占总孔体积的35%。氮气吸脱附曲线中, $P_a/P_0=0.40$ , $P_b/P_0=1.0$ , $P_b/P_0-P_a/P_0=0.60$ 。

[0142] 催化剂磨耗数据为3.2%。

[0143] 上述催化剂进行丙烯氨氧化生产丙烯腈的反应条件为: $\phi 38$ 毫米流化床反应器上,催化剂平均粒度为50微米,反应温度:430 $^{\circ}\text{C}$ ;反应压力:0.084 $\text{MPa}$ ;催化剂装填量:300克;催化剂丙烯负荷(WWH):0.085 $\text{小时}^{-1}$ ;原料配比(摩尔): $\text{C}_3^-/\text{NH}_3/\text{空气}=1/1.25/9.6$ 。运行3小时后。反应结果如下:丙烯转化率为97.5%,丙烯腈选择性为82.1%。

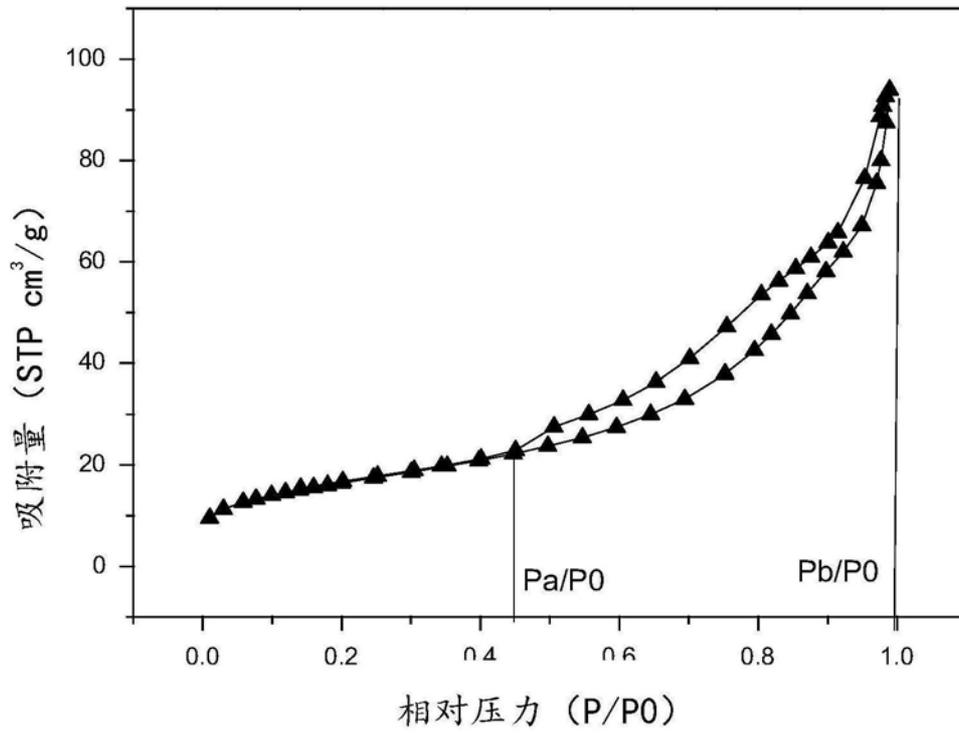


图1

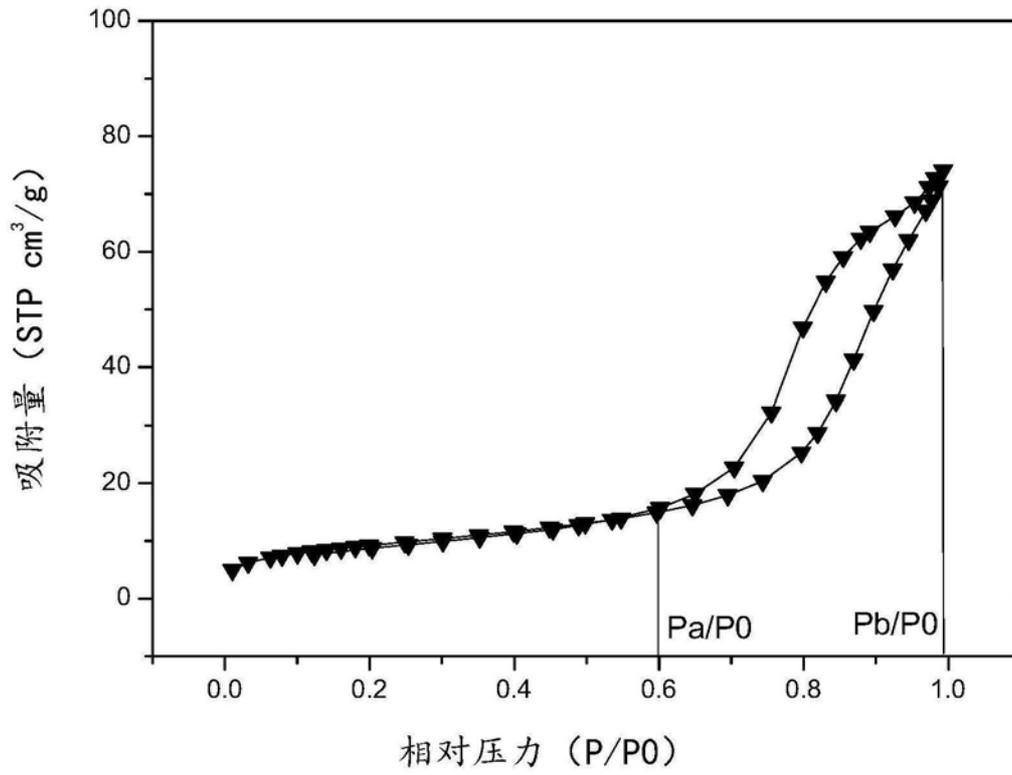


图2