〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
B01J 23/26
B01J23/88
C07C 121/32
C07C 120/14

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 86 1 01301 A

CN 86 1 01301 A

〔43〕公开日 1986年9月10日

〔21〕申请号 86 1 01301
〔22〕申请日 86.3.7
〔30〕优先权
〔32〕85.3.7 〔33〕日本 〔31〕45186/85
〔71〕申请人 三菱化成工业株式会社
地址 日本东京都
〔72〕发明人 波多野正克 大岛一典
井原达也 清野健一

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 罗英铭 陈季壮

〔54〕发明名称 催化组合物

〔57〕摘要

适用于从丙烯，氨和氧(或含氧气体)生产丙烯氰的催化剂组合物。其组成为：$(Mo)_a(W)_b(Bi)_c(Pb)_d(B)_e(Sb)_f(X)_g(O)_h$，其中X为铬或铁；a，b，c，d，e，f，g，h分别代钼，钨，铋，铅，硼，锑，X，氧的原子个数；且如给定 $a+b=12$，$0\leqslant b\leqslant 7$，$0.4\leqslant c\leqslant 7$，$2\leqslant d\leqslant 12$，$0.2/22\leqslant e/a\leqslant 40/22$，$0\leqslant f/a\leqslant 25/22$，$0\leqslant g/a\leqslant 3/22$；且 h代表需要使每个非氧组分原子价满足的氧原子个数。

北京市期刊登记证第1405号

权　利　要　求　书

1.适合用于从丙烯，氨和氧，或和含氧气体生产丙烯氰的催化剂组合物，其特征在于组成如下式所示：

$(Mo)_a(W)_b(Bi)_c(Pb)_d(B)_e(Sb)_f(X)_g(O)_h$

其中，X为铬或铁；a,b,c,d,e,f,g,h 分别代表钼，钨，铋，铅，硼锑，X，氧的原子个数；其中如果给定a+b = 12

$0 \leqslant b \leqslant 7$

$0.4 \leqslant c \leqslant 7$

$2 \leqslant d \leqslant 12$

$0.2/22 \leqslant e/a \leqslant 40/22$

$0 \leqslant f/a \leqslant 25/22$

$0 \leqslant g/a \leqslant 3/22$

并且，h 代表需要使每个非氧组份元素原子价满足的氧原子个数。

2.根据权利要求1 的催化剂组合物，其特征在于所说催化剂组合物承载在选自下列物质的载体上，硅土，铝土，钛土和碳化硅。

3.根据权利要求1 的催化剂组合物，其特征在于，在上述化学式中如果给定a+b = 12，

$0 \leqslant b \leqslant 5.5$

$0.6 \leqslant c \leqslant 6$

$3 \leqslant d \leqslant 11$

$0.3/22 \leqslant e/a \leqslant 30/22$

$0.5/22 \leqslant f/a \leqslant 18/22$

$0.05/22 \leqslant g/a \leqslant 2/22$

说　　明　　书

催　化　组　合　物

本发明涉及催化组合物；更具体地讲，涉及用丙烯、氨和氧气（或含氧气体）的气相反应生产丙烯氰的反应中表现显著催化效果的催化组合物。

对在气相中，通过丙烯、氨和氧（或　含氧体）相结触，以生产丙烯氰的所谓“氨解氧化”法以前已经提出了多种催化剂。例如，日本专利公告22138/1963公开了制备 P- Mo- Bi- B- O型催化剂的方法；日本未审查专利公开号143843/1983 公开了制备其中含有Mo，Bi 和 B的多组份氧化物催化剂。

但是，这些催化剂在抑制副反应方面还不令人满意；并且，当丙烯的转化率提高时，催化剂的选择性降低成这样，使反应变得难以得到满意的高产率的丙烯氰。

另外，在丙烯氰的生产中，Mo- Bi-W- Pb- O型催化剂有很高的催化剂效果是人所共知。（参看日本专利公告号32618/1982）。

本发明人在努力开发把硼加到Mo- Bi-W- Pb- O或Mo- Bi-W- Pb- O型催化剂得到能以高选择性生产丙烯氰的催化剂方面进行了研究和探索。

作为研究的结果，他们发现，当使用含有钼，铋，铅，硼和氧在特定的组成范围的催化剂时，或者使用向上述催化剂元素添加一定量的钨，锑，铬和/或铁后得到的催化剂时，就可能以很大的改进的产率生产丙烯氰，并且能够在长时期内维持这样的高产率。基于这一发现，他们取得本发明。

因此，本发明的目的是提供一种能够对工业生产丙烯氰有很高效率的催化剂组合物。

根据本发明，上述目的的实现是用有下述化学式的组合催化剂：

(Mo)a(W)b(Bi)c(Pb)d(B)e(Sb)f(X)g(O) h

此处：X是铬或铁；a,b,c,d,e,f,g 和h 分别代表钼，钨，铋，铅，硼，锑，X和氧的原子个数，其中，如果给定a+b = 12

0 ≤b ≤7

0.4 ≤c ≤7

2 ≤d ≤12

0.2/22≤e/a ≤40/22

0 ≤f/a ≤25/22

0 ≤g/a ≤3/22

并且，h 代表为满足每个非氧组份的原子价所需要的氧原子个数。

为改进丙烯氰的产率，根据本发明，对每个具体元素组分在催化剂组合物中的具体适合的原子个数如下：如果给定a+b = 12，

0 ≤b ≤5.5

0.6 ≤c ≤6

3 ≤d ≤11

0.3/22≤e/a ≤30/22

0.5/22≤f/a ≤18/22

0.05/22 ≤g/a ≤2/22

根据本发明的催化剂组合物的化学结构虽然不能精确限定，但最好含有钼酸铅作为主要成份，其中铋和硼以固溶的形式出现，如X- 射线衍射所示。

本发明的催化剂组合物可自身成形，不使用载体。也可使用例如硅石，铝土，钛土，碳化硅等载体使其成形。成形的催化剂的尺寸和几何形状没有特别的限制；根据使用条件，可将催化组合物制成任意形状和大小的催化颗粒，例如，凡，片，球，颗粒等。

对制备本发明的催化组合物有用的含钼化合物包括钼的氧化物，如三

氧化钼等；钼酸或其盐，及磷钼酸或其盐。这些钼的化合物中，钼酸盐，例如顺钼酸铵首先选用。

有用的钨化合物包括钨的氧化物，如三氧化钨等，钨酸或它的缩聚酸或它的盐，及磷钨酸或其盐。

本发明的目的能使用的铋化合物包括铋盐，如硝酸铋，硫酸铋等，以及铋的各种氧化物和氢氧化物。

至于对本发明的目的有用的铅化合物，可列举铅盐，如硝酸铅，硫酸铅等；以及各种铅的氧化物和氢氧化物。

硼化合物，可用硼酸，硼酸盐，如硼酸按，硼酸酯，如硼酸三甲酯等，以及氧化硼。

有用的锑化合物包括氧化物，如三氧化锑，氯化物如三氯化锑，及金属锑。

有用的铬化合物包括铬盐，如硝酸铬，硫酸铬，重铬酸铵等，以及各种铬的氧化物和氢氧化物。

有用的铁化合物包括铁盐，如硝酸铁和硫酸铁，及各种铁的氧化物和氢氧化物。

为制备催化组合物，将使用的原料，组分元素的化合物，溶解或悬浮在水中，在某些情况下载体的溶胶，如硅胶，铝土胶或者载体颗粒，如钛土粉也悬浮在水中，使这些原料成为均匀的浆或水溶液，然后将其煅烧。

在用喷撒干燥法使催化剂组合物成形的情况下，浆料的 PH值在干燥前控制在1 ～6 之间，这样能得到出色的抗冲击性能催化组合物。

制备催化组合物中，当使用顺钼酸铵和顺钨酸铵水溶液作为钼和钨的化合物时，最好添加可溶性的稳定剂，如氨，到含这些盐的水溶液中，以提高它们在溶解状态的稳定性。

当用硝酸铋或硫酸铋作铋化合物时，最好这些化合物分别在硝酸或硫酸的水溶液中提供。当三氧化锑用作锑化合物时，它可溶于有机酸的水溶

液中，如酒石酸等。而且，在使用三氧化锑粉末的情况下，得到的含有所有催化组份的浆料最好要均匀搅拌，调 pH值到7 或略低，并且要在40℃或更高的温度热处理1 ～8 小时。

成形步骤之后，成形的催化颗粒一般要在400 ～800 ℃，最好是500～750 ℃之间煅烧5 分钟～4 小时，但是煅烧步骤的时间和温度并非只限定在上述具体范围。

为生产丙烯氰，在本发明的催化组合物存在的情况下，使气相的丙烯，氨和氧气（或含氧气体）相接触。并非总是需要丙烯气体原料是高纯度的。丙烯中可以含有对反应是惰性的一定量的其他气体，例如，饱和烃的丙烷等。工业生产中空气常用作含氧气体。氧对丙烯的摩尔比通常在1 ：1 ～4 ：1 或最好在1.5 ：1 ～2.5 ：1 之间。氨对送进反应区的丙烯的摩尔比一般在0.8 ：1 ～2.5 ：1 或最好在0.9 ：1 ～1.5 ：1 之间。反应一般在大气压下进行，但根据情况，也可在高于或低于大气压下进行。反应温度通常在360 ～540 ℃或最好在400 ～500 ℃之间。供给原料气体反应物的空间速度可在100 ～3000小时$^{-1}$，或最好在200 ～2000小时$^{-1}$，或最好在200 ～2000小时$^{-1}$之间适当选择。

本发明的催化组合物即可用于流动床系统也可用于固定床系统。

如上文已详细说明，本发明的催化组合物能够以高度的选择性生产丙烯氰，甚致，由于丙烯的氨解氧化作用使气相原料的转化增加的情况下也是如此，因此，它能够有利地在工业生丙烯氰中使用。

已经一般地叙述了本发明，参考首选实施例能够更完全地理解本发明；这些实例提供在此只是为了说明的目的，它们不以任何方式对本发明的范围造成限制。

本文使用的术语“转化”“选择性”和“丙烯氰的产率”用下文公式定义：

$$\text{转化}(\%) = \frac{\text{消耗的丙烯摩尔数}}{\text{供给的丙烯摩尔数}}$$

$$\text{选择性}(\%) = \frac{\text{生成的丙烯氰摩尔数}}{\text{消耗的丙烯摩尔数}}$$

丙烯氰产率(%) = [转化(%)] · [选择性(%)] · 1/100

例1

向1.5 毫升含有0.1 摩尔/ 升的[$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$] 钨源的1 % (重量) 的氨水中加入15.03 克的20% (重量) 的硅胶。然后在搅拌下再加入: a)9.15毫升含1 摩尔 /升的[$Pb(NO_3)_2$] 铅源水溶液; b)12.6毫升含1 摩尔/ 升顺钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$] 的5 % (重量) 的氨水; c)2.4 毫升含1 摩尔/ 升硝酸铋铋源的10% (重量) 的硝酸水溶液。然后, 向上述混合物中添加3.44毫升含0.5 摩尔/ 升 H_3BO_3 的硼源水溶液, 再加入10% (重量) 的硝酸水溶液使混合液的 PH值调到2.2; 然后, 在一块热板上在搅动的条件下, 加热得到的浆液混合物, 直至不再放出 NO_2 。继续加热直到浆液至干。在压力下将得到的剩留物或形成6mm 直径, 3m厚的片状, 将其在空气流中, 600 ℃煅烧2 小时。然后, 将固体产物破碎成16～24目[泰勒标准(Tyler standord)] 的催化剂颗粒。

这样得到的催化剂有下列组成:

$Mo_{11.8}W_{0.14}Bi_{2.26}Pb_{8.63}B_{1.62}O_{50.45}$。作为载体的硅石对全部催化组分的重量比为40 : 60。将1 毫升催化剂装入耐热玻璃反应器, 然后以500 小时 的空间速度向管式反应器送入摩尔比为1 : 1.2 : 10的丙烯, 氨, 空气的混合气体, 反应在460 ℃进行。结果示于表1 。

例2 ～6

与上述例1 相同的方法, 制备示于表1 中的各种催化组合物, 并用于

上述例1 中进行的同样反应。结果也示于表1 。

例7

向1.5 毫升含0.1 摩尔/ 升的[($NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$] 钨源的1 % (重量) 的氨水中，加15.51 克的20% (重量) 的硅胶。然后，搅拌中加入下述溶液：a)9.15毫升含1 摩尔 /升[$Pb(NO_3)_2$] 铅源的水溶液；b)12.6毫升含[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$] 钼源的5 % (重量) 的氨水溶液；c)2.4 毫升含1 摩尔/ 升[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$] 铋源的10% (重量) 的硝酸水溶液。然后，将市售的29.15 克 Sb_2O_3粉末与120 毫升水，21.2 毫升25% (重量) 的氨水和45.04 克酒石酸混合，加热使混合物溶解。然后，用水稀释浆料，向其中加入制备好的2.86毫升含0.2 摩/ 升的锑的溶液和6.87毫升含0.5 摩尔/ 升硼源的硼酸水溶液。另外，向上述浆料中添加10% (重量) 的硝酸水溶液使其 PH值调到2.2 。

按上述例1 同样的方法，将浆料制成催化组合物，然后进行与例1 同样的反应。催化组合物及反应的结果示于表1 。

例8 ～14

按上述例7 同样的方法，制备表1 所示的催化组化物，并进行与例1 同样的反应。催化组合物和反应结果示于表1 。从例7 ～14明显看到，包括锑的催化组合物进一步改善了反应效果。

例15～17

除了浆料蒸发前的 PH从2.2 变成4.0 之外，其他都按上述例7 的同样加工操作进行，由此制备了表1 所示的催化组合物。然后进行与上述例1 中同样的反应。催化组合物的成份和反应结果示于表1 。

比较例1

除增加例1 中添加硼的量之外，重复上述例1 所作的实验。催化剂的组成和反应结果示于表2 。

比较例2

除在例1 中不添加硼之外，重复上述例1 所作的实验。催化剂的组成和反应结果示于表2 。

比较例3

向12 .79 克20% 的硅胶中，搅拌下加入下列溶液。

a)12毫升含1 摩尔/ 升[($NH_4)_6$ $Mo_7O_{24}\cdot 4$ H_2O] 的钼源的15% (重量) 的氨水溶液；

b)8 毫升含1 摩尔/ 升[$Bi(NO_3)_3\cdot 5$ H_2O] 的铋源的10% (重量) 的硝酸水溶液；

c)14 .18 毫升含0 .5 摩尔/ 升H_3BO_3硼源的硼酸水溶液。然后，向浆料中添加10% (重量) 的硝酸水溶液调 PH值到2 .2 。

得到的浆料按上述例1 同样的方法制成催化组合物，并将其用于例1 中的同样反应。催化剂的成分和反应结果示于表2 。

比较例4

除在例1 中减少硼的添加量之外，重复例1 所作的实验。催化剂的组成和反应结果示于表2 。

例18

向含有0 .1 摩尔/ 升顺钨酸铵[($NH_4)_{10}$ W_{12} $O_{41}\cdot 5$ H_2O] 作为钨源的1 .5 毫升1 % (重量) 的氨水溶液中加入15 .89 克的20% (重量) 的硅胶。然后在搅拌下加入下述溶液：a)9 .15毫升含1 摩尔 /升硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$] 的铅源的水溶液；b)12 .6毫升含1 摩尔/ 升顺钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4$ H_2O] 作为钼源的5 % (重量) 的氨水溶液；c) 2 .4 毫升含1 摩尔/ 升硝酸铋[$Bi(NO_3)_3\cdot 5$ H_2O] 作为铋源的10% (重量) 硝酸水溶液。另外，将29 .15 克市售三氧化锑(Sb_2O_3) 粉末与120 毫升水，21 .2毫升25% (重量) 的氨水和45 .04 克酒石酸混合，得到的混合物加热溶解。然后，将上面的浆料在mes-瓶内(mes-flask) 用水稀释，并向其中加入7 .14毫升制备好的，含有0 .2 摩/ 升锑的溶液，然后再

向浆料中加入下述溶液：a)1.14毫升含0.1 摩尔/ 升硝酸铬[$Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$] 作为铬源的水溶液；b)5.71毫升含0.5 摩尔/ 升硼酸(H_3BO_3) 作为硼源的水溶液；用另外加入10%（重量）的硝酸水溶液的方法将 PH 值调到2.2 ，然后把得到的浆料在热平板上，在搅动下加热、直到停止放出 NO_x 继续加热，直到浆液蒸发变干。在压力作用下，将得到的剩留固体或形成直径6mm ，厚3mm 的片状，在空气流中630 ℃将其煅烧2 小时。然后，将煅烧产品破碎，得到16～24目（泰勒标准）的颗粒催化剂。

这样得到的催化剂有下列组成：

$Mo_{11.86}W_{0.14}Bi_{2.26}Pb_{8.63}Cr_{0.11}Sb_{1.35}B_{2.70}O_{54.26}$

作为载体的硅石对全部催化成份的重量比为40∶60。将1 毫升催化剂装入耐热玻璃反应器，然后，以500 小时 的空间速度将摩尔比为1 ∶1.2 ∶10的丙烯，氨，空气的混合气体送入管式反应器，并且在460 ℃进行反应。经过2 小时后的反应结果示于表3 。

例19～26

按上述例18中同样的方法，制备下表所示的组合物催化剂。经2 小时后反应的结果示于表3 。

例27和28

除了在上述例18中使用硝酸铬的位置使用比例为含0.1 摩尔/ 升的硝酸铁[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$] 的铁源水溶液，煅烧在680 ℃进行之外，重复与例1 同样的实验。催化剂的组成和经2 小时的反应结果示于下表4 。

例29～30

在与例18同样的反应条件下，使用与例18和27同样组分的催化剂进行长时期的反应。经100 小时后反应的结果示于下表4 。从例27和比较例5的对比，可看出本发明的催化剂能够在长时期内保持催化效果。

比较例5

除了不添加硝酸铬之外，按上述例18同样的方法制备下表5 所示的组

合催化剂。然后，在与例18同样的反应条件下，在长时期的反应中使用制得的催化剂。经100 小时后反应结果示于下表4 。从例27和比较例5 的对比，可看到本发明的催化剂能够长时期保持催化剂效果。

比较例6

除了在例18中不添加硼之外，重复例18的同样实验。催化剂的组合经2 小时后的反应结果示于表5 。

比较例7

除了将例18中硝酸铬的添加量增加之外，重复例18中同样的实验。催化剂的组成和2 小时后的反应结果示于表5 。

例31

除了不添加顺钨酸铵之外，重复例18中同样的实验。得到的催化剂有下列组分：

$Mo_{12.0}Bi_{2.29}Pb_{8.21}B_{2.72}Cr_{0.11}Sb_{1.36}O_{54.93}$。反应2 小时后，转化为97 .8% ，对丙烯氰的选择性为88 .1% ，丙烯氰产率为86 .2% 。

表 1

例子序号	催化剂的组分（原子比）							反应温度 (°C)	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	Sb	O				
1	11.86	0.14	2.26	8.61	1.62		50.43	460	100	72.0	72.0
2	"	"	"	"	3.23		52.85	"	"	73.3	73.3
3	"	"	"	"	5.39		56.09	"	"	76.3	76.3
4	"	"	"	"	7.01		58.52	"	"	77.9	77.9
5	"	"	"	"	10.78		64.17	"	99.8	80.2	80.0
6	"	"	"	"	14.02		69.03	"	98.2	82.6	81.1
7	"	"	"	"	1.62	0.54	51.24	"	100	81.0	81.0
8	"	"	"	"	3.23	"	53.66	"	99.8	85.2	85.0
9	"	"	"	"	4.85	"	56.09	"	99.0	87.1	86.2
10	"	"	"	"	6.47	"	58.52	"	98.1	88.4	86.4

表 1（续）

例子序号	催化剂组份（原子比）							反应温度 (°C)	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	Sb	O				
11	11.86	0.14	2.26	8.61	8.63	0.54	61.76	470	98.0	88.0	86.2
12	"	"	"	"	10.78	"	64.98	480	96.7	88.0	85.1
13	"	"	"	"	3.23	1.08	54.47	470	96.6	89.0	86.0
14	"	"	"	"	0.27	2.16	51.65	460	98.8	87.2	86.2
15	"	"	"	"	2.70	2.70	56.1	"	98.0	88.6	86.9
16	"	"	"	"	"	3.77	57.7	470	96.9	89.1	86.4
17	"	"	"	"	0.27	4.85	55.68	460	97.9	87.7	85.8

表 2

例子序号	催化剂组份（原子比）						反应温度 (°C)	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	O				
1	11.86	0.14	2.26	8.61	28.03	90.05	490	63.2	67.7	42.8
2	"	"	"	"		48.0	460	100.0	70.4	70.4
3	12.0	0	8	0	7.09	58.64	"	98.1	70.3	69.0
4	11.86	0.14	2.26	8.61	0.05	48.08	"	100.0	70.6	70.6

表 3

例子序号	催化剂组份（原子比）								反应温度 (°C)	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	Sb	Cr	O				
18	11.86	0.14	2.26	8.61	2.69	1.35	0.11	54.23	460	98.0	88.5	86.7
19	10.71	1.29	3.42	6.85	4.07	1.14	0.16	56.04	"	"	86.9	85.2
20	11.89	0.11	3.49	6.91	4.04	1.05	"	55.87	"	97.4	88.4	86.2
21	11.85	0.15	1.74	9.39	2.07	1.20	0.08	53.03	"	98.7	87.8	86.7
22	7.07	4.93	0.99	10.52	1.18	0.87	0.05	51.16	"	98.1	88.0	86.3
23	11.28	0.72	2.40	8.40	2.86	1.31	0.11	54.42	"	97.5	88.6	86.4
24	11.36	0.64	3.43	6.86	4.08	0.98	0.16	55.84	"	99.2	86.5	85.8
25	11.86	0.14	2.26	8.61	2.69	2.00	0.61	55.95	"	98.4	87.4	86.0
26	"	"	"	"	8.07	0.81	0.11	61.49	"	"	87.7	86.4

表 4

例子序号	催化剂组份（原子比）									反应温度 (°C)	反应时间（小时）	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	Sb	Cr	Fe	O					
27	11.86	0.14	2.26	8.61	5.38	0.97	/	0.28	57.95	460	2	97.5	88.0	85.8
28	〃	〃	〃	〃	2.69	1.57	/	0.61	55.31	〃	〃	98.2	87.2	85.6
29	〃	〃	〃	〃	〃	1.35	0.11	/	54.23	〃	100	99.1	87.4	86.6
30	〃	〃	〃	〃	5.38	0.97	/	0.28	57.95	〃	〃	98.8	86.8	85.2

表 5

比较例序号	催化剂组份（原子比）								反应温度 (°C)	反应时间（小时）	丙烯转化 (%)	丙烯氰选择性 (%)	丙烯氰产率 (%)
	Mo	W	Bi	Pb	B	Sb	Cr	O					
5	11.86	0.14	2.26	8.61	6.47	0.54	/	58.52	460	2	98.1	88.4	86.4
	"	"	"	"	"	"	/	"	"	100	95.2	84.0	80.0
6	"	"	"	"	/	1.35	0.11	50.19	"	2	100	82.2	82.2
7	"	"	"	"	2.69	"	2.70	58.11	"	"	"	77.5	77.5