



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113828322 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202010590835.2

B01J 37/03 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.24

B01J 37/08 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

C07C 253/26 (2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

C07C 255/08 (2006.01)

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

C01G 39/02 (2006.01)

(72) 发明人 张顺海 吴粮华 李静霞

(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 张娜 张宝香

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 27/192 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

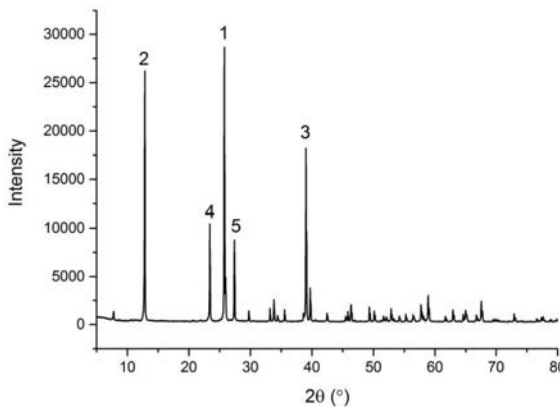
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种氧化钼、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种氧化钼、其制备方法及其应用。本发明提供的氧化钼含有硅元素，硅质量含量为0.8%-3.5%；根据所述氧化钼XRD谱图，氧化钼晶相 2θ 为 $25.8\pm 1^\circ$ 时为最强峰， $12.8\pm 1^\circ$ 为次强峰，第三强峰为 $39.1\pm 1^\circ$ 。使用本发明提供的氧化钼与钼系催化剂形成补加体系，用于丙烯氨氧化反应的连续补加过程中，能够在较高的丙烯负荷下获得较高的丙烯腈收率，并且长期保持稳定。



1. 一种氧化钼,所述氧化钼中含有硅元素,硅质量含量为0.8%-3.5%;所述氧化钼XRD谱图信息见下表:

2 θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8±1	68-95
23.3±1	14-45
25.8±1	100
27.3±1	17-36
39.1±1	42-68

2. 根据权利要求1所述的氧化钼,其特征在于,所述氧化钼XRD谱图信息见下表:

2 θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8±1	74-92
23.3±1	17-42
25.8±1	100
27.3±1	19-33
39.1±1	45-63

3. 根据权利要求1所述的氧化钼,其特征在于,所述氧化钼中硅质量含量为1.1%-2.5%。

4. 根据权利要求1-3任一所述的氧化钼,其特征在于,所述氧化钼为10微米-50微米颗粒。

5. 一种根据权利要求1-4任意一项所述的氧化钼的制备方法,包括以下步骤:

将含硅的钼精矿经过脱硫处理后,再进行还原处理;冷却后,在程序升温条件下和氧化性气氛下,氧化得到氧化钼前体;然后将氧化钼前体在惰性气氛中焙烧,制备得到氧化钼。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述脱硫处理的方法为:将含硅的钼精矿先在富氧或空气气氛下,480-680℃焙烧2-6小时,直至无法检测到硫含量;所述还原气氛采用具有还原性的气体,优选氢气和惰性气体的混合气;还原温度为800-1000℃。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述冷却是将物料冷却至室温-300℃。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述程序升温采用1℃/分钟-30℃/分钟,优选5℃/分钟-20℃/分钟,氧化过程的温度为500-750℃,优选655-700℃,氧化时间为0.5-2h。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛采用氮气、氩气或它们的混合气,焙烧温度范围为650-700℃,焙烧时间范围为0.5-3h。

10. 一种根据权利要求1-4任意一项所述的氧化钼用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中的应用,所述补加体系包括所述氧化钼和钼系催化剂。

一种氧化钼、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化钼材料,特别是一种用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中的氧化钼。

背景技术

[0002] 钼是过渡族元素,因其特殊性能,在催化剂行业有广泛应用。而其中,氧化钼是一种重要的氧化物,已有研究发现,具有各向异性的三氧化钼,更显示出其特殊的催化性能,可广泛用作催化剂,例如用于低碳醇合成和部分氧化的催化剂,尤其是在烃类的选择氧化和氨氧化过程中,以三氧化钼为主要组分的催化剂因其高活性和选择性而得到广泛的研究与应用。目前,现有的氧化钼的合成方法有水热法、溶胶凝胶法、共沉淀法和气相沉积法等。例如共沉淀法,一般是将粗氧化钼在碱性介质(铵或氢氧化钠)中分解,然后经过沉淀和过滤(或溶剂萃取)除去杂质,所得到的钼酸铵溶液再经过结晶或酸沉、煅烧可进一步加工成高纯三氧化钼。CN201811622854.8公开了精制颗粒三氧化钼的制备方法,该方法采用钼酸铵和钼酸钾的混合方法,但该方法会另外引入金属元素钾,用于丙烯腈生产过程中。

[0003] 丙烯腈是石油化工的重要产品,在由丙烯氨氧化生产丙烯腈过程中,催化剂的作用举足轻重。催化剂组成中,钼是主要活性成份,钼以钼酸盐和三氧化钼形式存在,与其它活性组份协同作用,催化完成丙烯氨氧化为丙烯腈的过程。然而,研究发现,在钼系催化剂中,由于必要组分Mo容易在高温以及反应气氛特别是水蒸气作用下,升华损失,导致催化剂配方组成发生改变,偏离最佳配方。另外,由于长期运行中,催化剂中某些具有氧化还原性质的组分被过度还原、催化剂活性相结构发生改变、催化剂粒度分布发生变化引起流化状态改变以及催化剂孔道积碳等因素,造成氨氧化催化剂性能下降。

[0004] 因此,新鲜催化剂丙烯腈单程收率虽然较高,但在工业装置长时间使用后,催化剂活性会逐渐下降,一般使用两年后,催化剂丙烯腈单程收率下降1个百分点以上,这对于长期运行的工业生产而言,明显影响了装置经济效益。而由于催化剂价格昂贵,因经济原因较少采用整塔更换。工业上通常采用通过补加催化剂或对活性下降的催化剂进行再生来维持反应性能。例如CN1061163A公开了一种保持丙烯腈流化床钼系催化剂活性稳定的补加催化剂,该补加催化剂的各元素组成与原钼系催化剂的各元素组成相同或接近,仅钼含量高于原钼系催化剂,但采用该方法,补加催化剂活性不高,丙烯腈单程收率在78%以下,不能使催化剂长周期稳定高效运行。

[0005] 目前,能够开发出保持丙烯腈生产工业装置长时间稳定高效运转的补加体系,仍是本领域的一项重要任务。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是提供一种氧化钼,该氧化钼可以作为丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中重要组分之一,用于丙烯腈生产过程中能够长时间维持催化剂性能稳定,提高装置的生产效率和经济效益。

[0007] 本发明所要解决的技术问题之二是提供上述技术问题之一所述氧化钼的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之三是提供上述技术问题之一所述氧化钼用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中的应用。

[0009] 本发明第一方面提供了一种氧化钼,所述氧化钼中含有硅元素,硅质量含量为0.8%-3.5%;所述氧化钼XRD谱图信息见下表:

2 θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8 ± 1	68-95
23.3 ± 1	14-45
25.8 ± 1	100
27.3 ± 1	17-36
39.1 ± 1	42-68

[0011]

[0012] 如表所示,其中氧化钼晶相2 θ 为25.8 ± 1°时为最强峰,12.8 ± 1°为次强峰,第三强峰为39.1 ± 1°。

[0013] 进一步地,所述氧化钼XRD谱图信息见下表:

2 θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8 ± 1	74-92
23.3 ± 1	17-42
25.8 ± 1	100
27.3 ± 1	19-33
39.1 ± 1	45-63

[0015]

[0016] 进一步地,所述氧化钼中硅质量含量为1.1%-2.5%。

[0017] 进一步地,氧化钼的颗粒尺寸为10微米-50微米。

[0018] 本发明第二方面提供了一种上述氧化钼的制备方法,包括以下步骤:

[0019] 将含硅的钼精矿经过脱硫处理后,再进行还原处理;冷却后,再在程序升温条件下和氧化性气氛下,氧化得到氧化钼前体;然后将氧化钼前体在惰性气氛中焙烧,制备得到氧化钼。

[0020] 进一步地,所述脱硫处理的方法为:将含硅的钼精矿先在富氧或空气气氛下,480-680℃焙烧2-6小时,直至无法检测到硫含量。

[0021] 进一步地,所述氧化钼的制备方法中,所述还原气氛可以采用本领域常用具有还原性的气体,例如但不限于来源于CO、纯氢等等,还原气氛优选氢气和惰性气体的混合气,还原温度优选为800-1000℃。

[0022] 进一步地,所述冷却是将物料冷却至室温-300℃。

[0023] 进一步地,程序升温程序采用1℃/分钟-30℃/分钟,优选5℃/分钟-20℃/分钟,氧化过程的温度为500-750℃,优选655-700℃,氧化时间为0.5-2h。

[0024] 进一步地,所述惰性气体气氛可以采用本领域常用惰性气体,例如但不限于来源于氮气、氩气等等或它们的混合气。焙烧温度优选范围为650-700℃。焙烧时间优选范围为

0.5-3h。

[0025] 进一步地,所述氧化性气氛可以采用本领域常用具有氧化性的气体,例如但不限于来源于富氧、纯氧、空气等等,优选空气。

[0026] 进一步地,将焙烧后的氧化钼颗粒筛分得到10微米-50微米颗粒。

[0027] 本发明第三方面提供了一种上述氧化钼用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中的应用,所述补加体系包括所述氧化钼和钼系催化剂。

[0028] 进一步地,所述补加体系中,钼系催化剂是用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应的钼系催化剂。钼系催化剂的粒径为20-80微米。

[0029] 进一步地,所述补加体系中,钼系催化剂与所述氧化钼的重量比为4-50。

[0030] 进一步地,所述补加体系中,钼系催化剂含有载体和活性组分,所述活性组分为Mo-Bi-Fe系催化剂,其中钼系催化剂中Mo与烯炔氨氧化制不饱和腈本体催化剂中Mo的质量比为2.0-1.0。

[0031] 进一步地,所述钼系催化剂的活性组分以原子比计化学通式可以如下:



[0033] 式中:A选自Li、Na、K、Rb和Cs元素中的至少一种;Q包括选自Be、Mg、Ca、Sr和Ba元素中的至少一种;

[0034] 其中,a的取值范围为0.01-2.50;b的取值范围为0.01-15.00;c取值范围为0.01-5.00;d的取值范围为1.00-10.00;e的取值范围为0.01-5.00;x为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数。

[0035] 进一步地,所述钼系催化剂的载体以重量计含量可以为30-70wt%,所述活性组分以重量计含量可以为30-70wt%。所述钼系催化剂中载体可以包括选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锆中的至少一种。

[0036] 进一步地,所述钼系催化剂中,所述活性组分Q还可以优选为B和L,其中B选自Be、Mg、Ca、Sr和Ba元素中的至少一种,L选自Nb、Pr、Yb、Tm和Er元素中的至少一种,此时所述活性组分以原子比计化学通式可表示为:



[0038] 其中:

[0039] B选自Be、Mg、Ca、Sr和Ba元素中的至少一种;

[0040] L选自Nb、Pr、Yb、Tm和Er元素中的至少一种;

[0041] m的取值范围为0.10-10.00;

[0042] n的取值范围为0.01-5.00。

[0043] 进一步地,a的取值范围优选为0.05-1.50,在这个取值范围内,a的非限制性具体点值可以是0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40等等。进一步地,m的非限制性具体点值可以是0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、1.80、2.00、2.20、2.40、2.60、2.80、3.00、3.20、3.40、3.80、4.20、4.80、5.20、5.80、6.20、6.80、7.20、7.80、8.20、8.40、8.60、8.80、9.20、9.60、9.80等等。进一步地,n的非限制性具体点值可以是0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.60、1.80、2.00、2.20、2.40、2.60、2.80、3.00、3.20、3.40、4.20、4.60、4.80等等。进一步地,c的取值范围优选为0.05-3.50,在这个取值范围内,c的非限制性具体点值可

以是0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.60、1.80、2.00、2.20、2.40、2.60、2.80、3.00、3.20、3.40等。进一步地，d的取值范围优选为1.50-9.00，在这个取值范围内，d的非限制性具体点值可以是1.60、1.80、2.00、2.20、2.40、2.60、2.80、3.00、3.20、3.40、3.80、4.20、4.80、5.20、5.80、6.20、6.80、7.20、7.80、8.20、8.80等等。进一步地，e的取值范围优选为0.05-3.00，在这个取值范围内，e的非限制性具体点值可以是0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.60、1.80、2.00、2.20、2.40、2.60、2.80等等。

[0044] 进一步地，所述补加体系中的钼系催化剂与氧化钼的重量比取值范围优选为6-45，非限制性具体点值可以是7.0、9.0、11.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0等等。

[0045] 本发明采用的烯烃氨氧化制不饱和腈本体催化剂是指本领域常规采用的烯烃氨氧化制不饱和腈所用的催化剂，例如Mo-Bi-Fe系催化剂不仅限于Mo-Bi-Fe，该催化剂还可以包含碱金属元素、碱土金属元素、镧系金属等中的至少一种。本体催化剂的常规制备方法为：将相应组分元素的化合物分别溶解于水中，混合搅匀后和载体溶胶混合，得到催化剂浆料，浆料喷雾干燥，然后在氧化性气氛中焙烧得到本体催化剂。本体催化剂的粒径一般为25-75微米。

[0046] 进一步地，本发明采用的烯烃氨氧化制不饱和腈本体催化剂可以与补加体系中的钼系催化剂相同，也可以不同。

[0047] 进一步地，所述补加体系中的钼系催化剂的制备步骤如下：将相应组分元素的化合物分别溶解于水中，混合搅匀后和载体溶胶混合，得到催化剂浆料，浆料喷雾干燥，然后在氧化性气氛中焙烧得到钼系催化剂。

[0048] 进一步地，所述补加体系中的钼系催化剂的制备方法如下：

[0049] (a) 所用A的原料溶解后得到物料I；所用钼的原料溶解后得到物料II；所用Q的原料和Fe、Bi、Ni的原料溶解后得到物料III；

[0050] (b) 将物料I与载体溶胶混合，搅拌下依次加入物料II和物料III得到催化剂浆料，催化剂浆料喷雾干燥得到组合物前体；

[0051] (c) 组合物前体在氧化性气氛中焙烧得到钼系催化剂。

[0052] 进一步地，所述钼系催化剂的制备方法中，制得催化剂浆料之后喷雾干燥之前，优选还包括：对催化剂浆料进行热处理的步骤；所述热处理的温度为80-150℃；热处理的时间为1-50分钟。

[0053] 进一步地，所述钼系催化剂的制备方法中，所述喷雾干燥的工艺条件没有特别限制，本领域技术人员可以合理选择且不必付出创造性劳动。

[0054] 进一步地，所述钼系催化剂的制备方法中，焙烧温度为500-700℃，所述焙烧时间为0.25-4小时。

[0055] 进一步地，所述钼系催化剂的制备方法中，钼系催化剂中钼的原料优选氧化钼或钼酸铵中的至少一种；所述A的原料、B的原料、L的原料、Fe的原料、Ni的原料和Bi的原料为其硝酸盐、草酸盐、氢氧化物、氧化物或可分解为氧化物的盐类。

[0056] 进一步地，所述钼系催化剂的制备方法中，所述氧化性气氛可以采用本领域常用具有氧化性的气体，例如但不限于来源于富氧、纯氧、空气等等，优选空气。

[0057] 进一步地，所述应用中，所述丙烯氨氧化制丙烯腈的反应体系，优选采用流化床反

应体系。

[0058] 进一步地,所述应用中,在烯烃氨氧化制不饱和腈本体催化剂存在下,补加体系的补加方式为连续补加方式。

[0059] 进一步地,所述应用中,补加催化剂以0.3-0.7公斤/吨丙烯腈的速率补加,控制床层催化剂密度为330-520kg/m³。

[0060] 进一步地,所述应用中,反应温度为410-460℃;以摩尔比计,丙烯:氨:氧气为1:(1.05-1.35):(1.7-2.5);催化剂负荷WWH可以为0.04-0.12h⁻¹;反应压力为30-100KPa。

[0061] 进一步地,所述应用中,所述氧气没有特别限制,可以采用本领域常用的含氧气体,例如但不限于来源于富氧、纯氧、空气等等。

[0062] 采用本发明的补加体系中制造丙烯腈所需的丙烯、氨和分子氧的规格与使用其它氨氧化制丙烯腈催化剂相同。虽然原料丙烯中的低分子饱和烃含量对反应并无影响,但从经济观点考虑丙烯浓度最好大于85%(摩尔)。氨可用肥料级液氨。反应所需分子氧从技术角度可用纯氧、富氧或空气,但从经济和安全考虑最好用空气。

[0063] 用本发明的氧化钼用于补加体系制造丙烯腈的产品回收精制工艺,可用已有的生产工艺,不需做任何改造。即流化床反应器的流出气体经中和塔除去未反应氨,再用低温水将全部有机产物吸收。吸收液经萃取蒸馏,脱氢氰酸和脱水处理后得到高纯度丙烯腈产品。

[0064] 本发明的技术方案中,本体催化剂存在初活性高,但存在钼易升华等问题,本发明提供的氧化钼含有特定的硅元素,适宜的粒径大小,且具有特殊XRD衍射峰,其中氧化钼晶相2θ为25.8±1°时为最强峰,12.8±1°为次强峰,第三强峰为39.1±1°,而且各个衍射峰之间具有特定的比例,使得本发明的氧化钼具有独特的物化性质,用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应补加体系中,在丙烯腈生产过程中能长时间维持催化剂性能稳定,降低烯烃氨氧化制不饱和腈本体催化剂中元素钼的流失速度,提高装置的生产效率和经济效益。尤其在补加体系中采用本发明提供的含有特定晶相和性能的含硅氧化钼,少量的氧化硅与氧化钼形成化学稳定的结构,形成Mo-Si-O化学键,改变氧化钼的性能,并且本发明的氧化钼为具有一定强度的颗粒状结构,具有维持丙烯腈装置稳定生产,丙烯腈收率高等特点。使用本发明中的补加催化剂进行丙烯氨氧化反应,能够在较高的丙烯负荷下获得较高的丙烯腈收率,并且长期保持稳定。

附图说明

[0065] 图1为【实施例1】制备得到的氧化钼XRD衍射谱图;

[0066] 图2为【实施例3】制备得到的氧化钼XRD衍射谱图;

[0067] 图3为【比较例1】制备得到的氧化钼XRD衍射谱图。

具体实施方式

[0068] 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:

$$[0069] \quad \text{丙烯转化率(\%)} = \frac{\text{反应的丙烯摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

$$[0070] \quad \text{丙烯腈选择性(\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{反应的丙烯摩尔数}} \times 100$$

$$[0071] \quad \text{丙烯腈单程收率}(\%) = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100$$

[0072] 本发明中,XRD分析在BRUKER D8 ADVANCE衍射仪上进行,采用Cu K α 射线源($\lambda=0.15406\text{nm}$),Ni单色器。工作条件,管压40kV,管流250mA,扫描速度为12°/min,测试2 θ 范围为5-80°。

[0073] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但实施例并不限制本发明的保护范围。

[0074] **【实施例1】**

[0075] (1) 钼系催化剂的制备方法:

[0076] 8.12克氢氧化钾加水15克并加热后溶解,得到物料I;将319.1克七钼酸铵(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于300克80℃热水中,得物料II;将109.1克硝酸铋Bi(NO₃)₃·5H₂O、177.0克硝酸钙Ca(NO₃)₂·4H₂O、242.2克硝酸镍Ni(NO₃)₂·6H₂O、110.1克硝酸铁Fe(NO₃)₃·9H₂O、162.8克硝酸钕Nd(NO₃)₃·6H₂O混合,加水120克,加热溶解后作为物料III。

[0077] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合,在搅拌下依次加入物料II和物料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为60.1微米,组成为:

[0078] 50%K_{0.80}Ca_{5.00}Nd_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{12.00}O_x+50%SiO₂

[0079] (2) 氧化钼的制备方法:

[0080] 将800克含硅的钼精矿在610℃空气气氛下焙烧3小时,进行脱硫处理,直至XRD无法检测到硫化钼晶相;950℃氢气和氮气混合气氛下还原处理制得硅质量含量为2.5%颗粒状钼粉;将冷却至200℃后的钼粉,在空气气氛下以每分钟10℃的程序升温速率升温至680℃,时间保持1h,氧化成氧化钼前体;将氧化钼前体在675℃下在氮气气氛下焙烧1小时,冷却后,筛分得到10微米-50微米氧化钼。

[0081] (3) 将360克钼系催化剂和40克氧化钼均匀混合下形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1。

[0082] 其中,制备得到的氧化钼XRD谱图见图1,XRD谱图信息如下表所示,其中氧化钼晶相2 θ 为25.8°时为最强峰,12.8°为次强峰,第三强峰为39.1°。

2 θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8	91.3
23.3	36.4
25.8	100
27.3	30.6
39.1	63.6

[0084] 2、催化剂评价

[0085] 补加体系中的性能评价是在规模为8万吨/年丙烯腈装置流化床反应器中进行的。反应条件为:

[0086] 反应温度 435℃

[0087] 反应压力 70kPa

[0088] 催化剂装填量 140吨

[0089] 催化剂丙烯负荷(WWH) 0.080小时⁻¹

[0090] 原料配比(摩尔) C₃H₆/NH₃/氧气=1/1.15/1.9。

[0091] 采用的烯烃氨氧化制不饱和腈本体催化剂为:50%K_{0.80}Ca_{5.00}Nd_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{11.80}x+50%SiO₂。催化剂粒径为58.1微米。

[0092] 工业装置通过连续补加的方式补加实施例1所述的钼系催化剂和氧化钼,以0.4公斤/吨丙烯腈的速率补加,床层催化剂密度控制为400kg/m³。

[0093] 补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1,催化性能结果见表2。

[0094] **【实施例2】**

[0095] (1) 钼系催化剂的制备方法:

[0096] 8.14克氢氧化钾加水15克并加热后溶解,得到物料I;将319.9克七钼酸铵(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于300克80℃热水中,得物料II;将109.3克硝酸铋Bi(NO₃)₃·5H₂O、177.4克硝酸钙Ca(NO₃)₂·4H₂O、242.8克硝酸镍Ni(NO₃)₂·6H₂O、110.4克硝酸铁Fe(NO₃)₃·9H₂O、161.8克硝酸镨Pr(NO₃)₃·6H₂O混合,加水120克,加热溶解后作为物料III。

[0097] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合,在搅拌下依次加入物料II和物料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米(φ89×1700毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为55.8微米,组成为:

[0098] 50%K_{0.80}Ca_{5.00}Pr_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{12.00}x+50%SiO₂

[0099] (2) 氧化钼的制备方法:

[0100] 将800克含硅的钼精矿在600℃空气气氛下焙烧3小时,进行脱硫处理,直至XRD无法检测到硫化钼晶相;950℃氢气和氮气混合气氛下还原处理,制得硅质量含量为1.9%颗粒状钼粉;将冷却至200℃后的钼粉,在空气气氛下以每分钟10℃的程序升温速率升温至680℃,时间保持1h,氧化成氧化钼前体;将氧化钼前体在675℃下在氮气气氛下焙烧1小时,冷却后,筛分得到10微米-50微米氧化钼。

[0101] (3) 将350克钼系催化剂和50克氧化钼均匀混合形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1。

[0102] 其中,制备得到的氧化钼XRD谱图同实施例1。氧化钼XRD谱图信息见下表,根据表所述,氧化钼晶相2θ为25.8°时为最强峰,12.8°为次强峰,第三强峰为39.1°。

2θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8	76.4
23.3	22.1
25.8	100
27.3	20.2
39.1	49.8

[0104] **【实施例3】**

[0105] (1) 钼系催化剂的制备方法:

[0106] 8.12克氢氧化钾加水15克并加热后溶解,得到物料I;将319.0克七钼酸铵(NH₄)

$6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于300克80℃热水中,得物料II;将109.0克硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、176.9克硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、242.1克硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、110.1克硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、159.4克硝酸钕 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.2克硝酸镱 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合,加水120克,加热溶解后作为物料III。

[0107] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合,在搅拌下依次加入物料II和物料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为54.9微米,组成为:

[0108] $50\% \text{K}_{0.80}\text{Ca}_{5.00}\text{Nd}_{2.45}\text{Yb}_{0.05}\text{Fe}_{1.80}\text{Ni}_{5.50}\text{Bi}_{1.50}\text{Mo}_{12.0}\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$

[0109] (2) 氧化钼的制备方法:

[0110] 将800克含硅的钼精矿在580℃空气气氛下焙烧3小时,进行脱硫处理,直至XRD无法检测到硫化钼晶相;980℃氢气和氮气混合气气氛下还原处理制得硅质量含量为1.1%颗粒状钼粉;将冷却至250℃后的钼粉,在空气气氛下以每分钟10℃的程序升温速率升温至700℃,时间保持1h,氧化成氧化钼前体;将氧化钼前体在675℃下在氮气气氛下焙烧1小时,冷却后,筛分得到10微米-50微米氧化钼。

[0111] (3) 将375克钼系催化剂和25克氧化钼均匀混合形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1。

[0112] 其中,制备得到的氧化钼晶相结构如图2所示。氧化钼XRD谱图信息见下表,根据表所述,氧化钼晶相 2θ 为 25.8° 时为最强峰, 12.8° 为次强峰,第三强峰为 39.1° 。

2θ ($^\circ$)	相对强度, $(I/I_0) \times 100$
12.8	82.0
23.3	32.7
25.8	100
27.3	25.4
39.1	55.4

[0114] 【实施例4】

[0115] (1) 钼系催化剂的制备方法:

[0116] 3.26克氢氧化钾和3.2克硝酸铷加水15克并加热后溶解,得到物料I;将461.4克七钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于450克80℃热水中,得物料II;将36.8克硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、102.3克硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、318.3克硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、176.9克硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、140.7克硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、31.5克硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合,55.6克硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.5克98%磷酸混合,加水120克,加热溶解后作为物料III。

[0117] 将物料I与1000克重量浓度为40%的硅溶胶混合,在搅拌下依次加入物料II和物料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为60.1微米,组成为:

[0118] $60\% \text{P}_{0.06}\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{0.1}\text{Fe}_{2.0}\text{Ni}_{5.0}\text{Co}_{0.5}\text{Ca}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}\text{La}_{1.5}\text{Bi}_{0.35}\text{Mo}_{12.0}\text{O}_x + 40\% \text{SiO}_2$

[0119] (2) 氧化钼的制备方法:

[0120] 将800克含硅的钼精矿在610℃空气气氛下焙烧3小时,进行脱硫处理,直至XRD无

法检测到硫化钼晶相；950℃氢气和氮气混合气气氛下还原处理制得硅质量含量为2.5%颗粒状钼粉；将冷却至200℃后的钼粉，在空气气氛下以每分钟10℃的程序升温速率升温至680℃，时间保持1h，氧化成氧化钼前体；将氧化钼前体在675℃下在氮气气氛下焙烧1小时，冷却后，筛分得到10微米-50微米氧化钼。

[0121] (3) 将360克钼系催化剂和40克氧化钼均匀混合下形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1。其中，制备得到的氧化钼XRD谱图同实施例1。

[0122] 【比较例1】

[0123] 1、钼系催化剂的制备方法：

[0124] 8.12克氢氧化钾加水15克并加热后溶解，得到物料I；将319.1克七钼酸铵(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于300克80℃热水中，得物料II；将109.1克硝酸铋Bi(NO₃)₃·5H₂O、177.0克硝酸钙Ca(NO₃)₂·4H₂O、242.2克硝酸镍Ni(NO₃)₂·6H₂O、110.1克硝酸铁Fe(NO₃)₃·9H₂O、162.8克硝酸钕Nd(NO₃)₃·6H₂O混合，加水120克，加热溶解后作为物料III。

[0125] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合，在搅拌下依次加入物料II和物料III，经充分搅拌后得浆料，将浆料在100℃下热处理25分钟，然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，最后在内径为89毫米，长度为1700毫米(φ89×1700毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时，制成钼系催化剂平均粒径为56.6微米，组成为：

[0126] 50%K_{0.80}Ca_{5.00}Nd_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{12.00}O_x+50%SiO₂

[0127] (2) 氧化钼的制备方法

[0128] 将800克钼酸铵在900℃氢气和氮气混合气气氛下还原处理，制得粉末状钼粉；将冷却至200℃后的钼粉在450℃空气气氛下氧化1小时，冷却后制得氧化钼。

[0129] (3) 将360克钼系催化剂和40克氧化钼均匀混合形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼组成和性质见表1。

[0130] 其中，氧化钼晶相结构如图3所示。氧化钼XRD谱图如下表所示，氧化钼晶相2θ为12.8°时为最强峰，25.8°为次强峰，第三强峰为39.1°。

2θ (°)	相对强度, (I/I ₀) × 100
12.8	105.5
23.3	12.4
25.8	100
27.3	10.5
39.1	49.2

[0132] 2、催化剂评价同实施例1

[0133] 性能结果见表2。

[0134] 【比较例2】

[0135] (1) 钼系催化剂的制备方法

[0136] 8.12克氢氧化钾加水15克并加热后溶解，得到物料I；将319.1克七钼酸铵(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于300克80℃热水中，得物料II；将109.1克硝酸铋Bi(NO₃)₃·5H₂O、177.0克硝酸钙Ca(NO₃)₂·4H₂O、242.2克硝酸镍Ni(NO₃)₂·6H₂O、110.1克硝酸铁Fe(NO₃)₃·9H₂O、162.8克硝酸钕Nd(NO₃)₃·6H₂O混合，加水120克，加热溶解后作为物料III。

[0137] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合，在搅拌下依次加入物料II和物

料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为56.6微米,组成为:

[0138] $50\%K_{0.80}Ca_{5.00}Nd_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{12.0}O_x+50\%SiO_2$

[0139] 未添加任一氧化钼,仅将400克钼系催化剂用于补加体系中。钼系催化剂组成和性质见表1。

[0140] 2、催化剂评价同实施例1

[0141] 补加体系中不添加氧化钼,本体催化剂中的钼易流失,反应性能不能长期保持稳定,3个月后丙烯转化率由初期的98.5%下降到97.1%,丙烯腈选择性由初期的84.1%下降到82.1%,下降趋势明显,不能长期保持稳定。而此时,丙烯腈收率在79.7%左右时,在反应器内本体催化剂和该钼系催化剂运行一段时间的基础上,通过补加本发明实施例1的氧化钼和钼系催化剂,丙烯腈收率会逐步上升,并且也能长时间保持稳定。

[0142] 【比较例3】

[0143] (1) 钼系催化剂的制备方法:

[0144] 8.12克氢氧化钾加水15克并加热后溶解,得到物料I;将319.1克七钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$)溶于300克80℃热水中,得物料II;将109.1克硝酸铋 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、177.0克硝酸钙 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、242.2克硝酸镍 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、110.1克硝酸铁 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、162.8克硝酸钕 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 混合,加水120克,加热溶解后作为物料III。

[0145] 将物料I与1250克重量浓度为40%的硅溶胶混合,在搅拌下依次加入物料II和物料III,经充分搅拌后得浆料,将浆料在100℃下热处理25分钟,然后依常法将热处理后的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型,最后在内径为89毫米,长度为1700毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于585℃焙烧2.0小时,制成钼系催化剂平均粒径为56.6微米,组成为:

[0146] $50\%K_{0.80}Ca_{5.00}Nd_{2.50}Fe_{1.80}Ni_{5.50}Bi_{1.50}Mo_{12.0}O_x+50\%SiO_2$

[0147] (2) 氧化钼的制备方法:

[0148] 将800克含硅的钼精矿在850℃空气气氛下焙烧3小时,进行脱硫处理,直至XRD无法检测到硫化钼晶相;950℃氢气和氮气混合气气氛下还原处理,制得硅质量含量为9.5%颗粒状钼粉;将冷却至200℃后的钼粉,在空气气氛下以每分钟10℃的程序升温速率升温至680℃,时间保持1h,氧化成氧化钼前体;将氧化钼前体在675℃下在氮气气氛下焙烧1小时,冷却后筛分得到10微米-50微米氧化钼。

[0149] (3) 将360克钼系催化剂和40克氧化钼均匀混合形成补加体系。补加体系中钼系催化剂和氧化钼的组成和性质见表1。

[0150] 氧化钼XRD谱图信息见下表,根据表所述,氧化钼晶相 2θ 为 25.8° 时为最强峰, 12.8° 为次强峰,第三强峰为 39.1° 。

[0151]

2θ ($^\circ$)	相对强度, $(I/I_0) \times 100$
12.8	65
23.3	51
25.8	100
27.3	40
39.1	44

[0152] 2、催化剂评价同实施例1,性能结果见表2。

[0153] 表1实施例和比较例补加体系钼系催化剂和氧化钼的组成和性质

[0154]

序号	钼系催化剂	氧化钼中 Si 含量	钼系催化剂: 氧化钼的重量比	氧化钼粒径
实施例 1	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Nd _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	2.5%	9:1	10 -50μm
实施例 2	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Pr _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	1.9%	7:1	10 -50μm
实施例 3	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Nd _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	1.1%	15:1	10 -50μm
实施例 4	60%P _{0.06} K _{0.15} Rb _{0.1} Fe _{2.0} Ni _{5.0} Co _{0.5} Ca _{2.0} Mg _{1.0} La _{1.5} Bi _{0.35} Mo _{12.0} O _x + 40%SiO ₂	2.5%	9:1	10 -50μm
比较例 1	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Nd _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	0	9:1	10 -50μm
比较例 2	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Nd _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	0	-	10 -50μm
比较例 3	50%K _{0.80} Ca _{5.00} Nd _{2.50} Fe _{1.80} Ni _{5.50} Bi _{1.50} Mo _{12.0} O _x + 50%SiO ₂	9.5%	9:1	10 -50μm

[0155] 表2各实施例和比较例的性能结果

[0156]

	初期转化率 (%)	3 个月后的转化率 (%)	初期选择性 (%)	3 个月后的选择性 (%)	运转周期
实施例 1	98.6	98.6	84.0	84.1	4 年以上
实施例 3	98.7	98.6	84.2	84.3	5 年以上
比较例 1	98.4	97.0	84.0	81.9	1 年
比较例 3	98.6	97.1	84.2	82.1	1.1 年

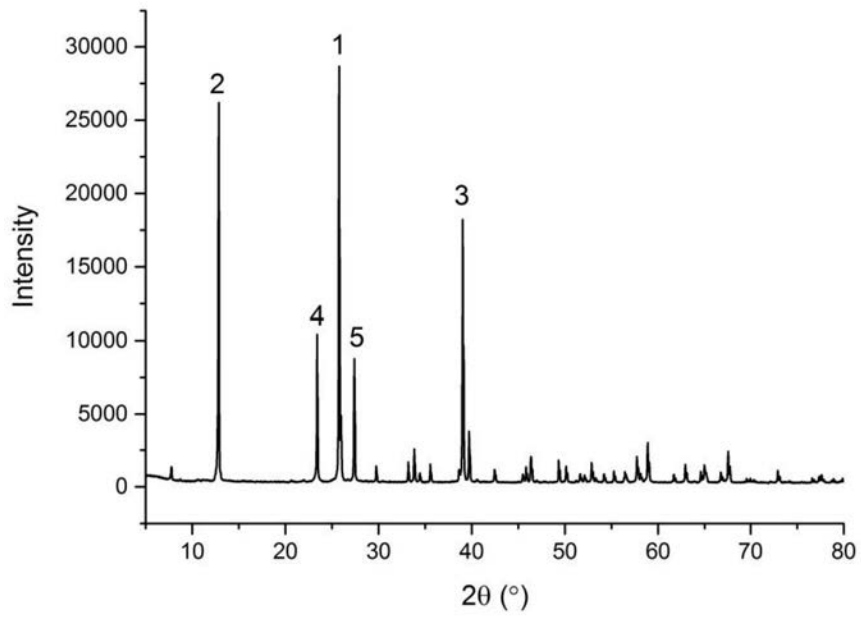


图1

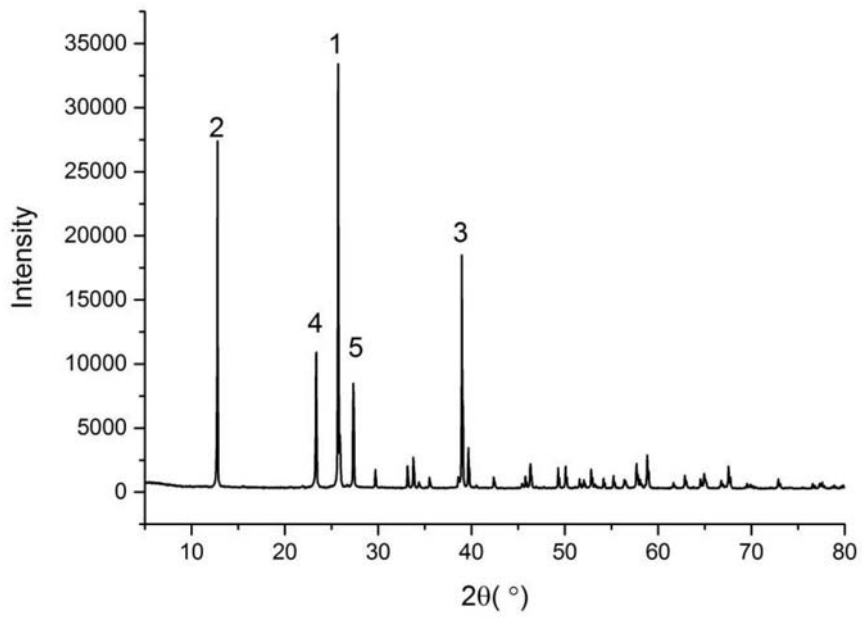


图2

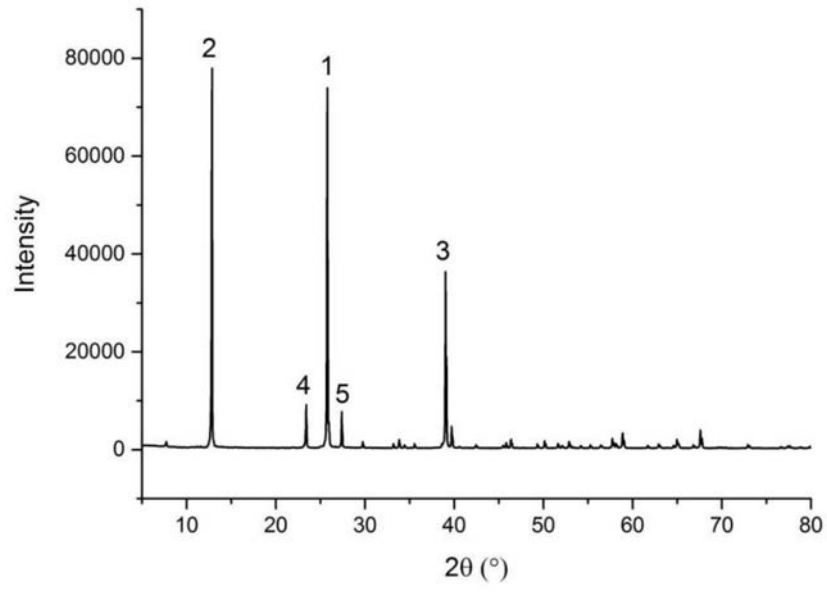


图3