



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104437581 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201310435162.3

C07C 51/25(2006.01)

(22)申请日 2013.09.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104437581 A

CN 1146439 A,1997.04.02,

DE 102004021763 A1,2005.05.25,

CN 1204966 C,2005.06.08,

(43)申请公布日 2015.03.25

审查员 施露

(73)专利权人 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

专利权人 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 徐文杰 杨斌 奚美珍 缪晓春

汪国军

(51)Int.Cl.

B01J 27/232(2006.01)

C07C 57/055(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

用于丙烯酸合成的催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及用于丙烯酸合成的催化剂、催化剂的制备方法及丙烯酸合成方法,主要解决现有技术中催化剂活性和选择性较低的问题。本发明通过采用丙烯醛氧化合成丙烯酸的催化剂,以重量份数计包括以下组分:5-60份的类水滑石载体;和其载于其上的40-95份的活性组分 $Mo_{12}V_aCu_bW_cX_dY_eZ_fO_g$ ;其中X表示Cr、Mn、Sb中的至少一种元素;Y为选自Fe、Bi、Co、Ni、Ge、Ga、Nb、Ce、La、Zr、Sr中的至少一种元素;Z为选自碱金属或碱土金属中的至少一种元素的技术方案,较好地解决了该问题,可用于丙烯酸的工业生产中。

1. 用于丙烯酸合成的催化剂,以体积份数计包括以下组分:

5-60份的类水滑石载体;和其载于其上的40-95份的活性组分 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Cu}_b\text{W}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{Z}_f\text{O}_g$ ;

其中类水滑石载体结构式为 $\text{M}^{2+}_{1-q}\text{M}^{3+}_q(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{q/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示的非化学计量化合物, $\text{M}^{2+}$ 表示二价金属, $\text{M}^{3+}$ 表示三价金属, $\text{A}^{n-}$ 表示阴离子;

其中Mo、V、Cu、W和O表示元素钼、钒、铜、钨和氧;X表示Cr、Mn、Sb中的至少一种元素;Y为选自Fe、Bi、Co、Ni、Ge、Ga、Nb、Ce、La、Zr、Sr中的至少一种元素;Z为选自碱金属或碱土金属中的至少一种元素;a、b、c、d、e、f和g表示它们各自元素的原子比,基于Mo元素的原子比为12,a的取值范围为0.5~4.0,b的取值范围为0.1~5.0,c的取值范围为0~5.0,d的取值范围为0~5.0,e的取值范围为0~5.0,f的取值范围为0~1.0,g是满足其它元素总化合价的所需的氧原子的数目;

其中 $\text{A}^{n-}$ 为 $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{M}^{2+}$ 选自 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 中的至少一种; $\text{M}^{3+}$ 为 $\text{Al}^{3+}$ 。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于Q为0.3~0.9,n=1或2,m=0~2。

3. 权利要求1所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(a) 将下列元素的化合物分散到水中得到混合分散体,然后干燥和焙烧得到所述活性组分:Mo、V、Cu、W、X、Y和Z;

(b) 将类水滑石载体、步骤(a)中得到的活性组分的粉末、以及粘结剂和造孔剂混合,成型,干燥和焙烧得到所述催化剂。

4. 根据权利要求3所述催化剂的制备方法,其特征在于其中造孔剂为结晶纤维素或PEG,重均分子量范围是4000至15万,加入量占催化剂重量的0-10%。

5. 根据权利要求3所述催化剂的制备方法,其特征在于其中粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、钛溶胶、蒙脱石和高岭土中的一种。

6. 根据权利要求3所述催化剂的制备方法,其特征在于焙烧温度为300~500℃。

7. 丙烯酸的合成方法,以包括丙烯醛、空气和水蒸汽的物料为反应原料,在如权利要求1所述催化剂存在下反应生成丙烯酸。

## 用于丙烯酸合成的催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于丙烯酸合成的催化剂、制备方法及丙烯酸合成方法。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ )是最简单的不饱和羧酸,它是重要的有机合成原料及合成树脂单体。丙烯酸主要用于合成高级吸水性树脂和水处理剂等,一部分丙烯酸用于酯化用以制造丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸酯类,而丙烯酸酯聚合物主要应用于胶粘剂、涂料、纺织、塑料、皮革、造纸等领域。

[0003] 丙烯酸及其系列产品,近年得到迅速发展,2011年,丙烯酸及其酯类全世界总产量已达到537.9万t/a,较2010年年底的515.6万t/a增长了4.3%,目前丙烯酸的生产装置主要集中在美国、欧洲、日本和中国,其中中国是近年来丙烯酸产能发展最快的国家,预计到2012年年底中国将成为全球丙烯酸产能最大的国家。全世界工业生产丙烯酸的大型装置都采用丙烯氧化技术,该技术已经有几十年的历史,大量的技术开发使其生产工艺日趋完善。

[0004] 至今为止,许多专利授予了用于从丙烯醛生产丙烯酸方法的催化剂有关的发明,其中大多数是含有钼-钒(Mo-V)的催化剂,如中国专利CN 1070468C, CN 1031488A, CN 1146438A, CN 100378058C, CN 1031050C、CN 1169619C、CN 1583261A和CN 1146439A等,这些专利所描述的催化剂,其制备方法多为多金属化合物在溶剂或者水存在下制成溶液,再加入不溶性氧化物在加热和搅拌下蒸发干,然后煅烧、粉碎和成型的制备方法。而目前公开的专利所述的元素组成差异较大,如中国专利CN 1169619C公开的催化剂主成分为钼、钒和铜,再加入必要的碲,认为碲可以使这种催化剂的活性相氧化钼和钼酸铜更加稳定,可以延缓催化剂因Mo流失导致失活;中国专利CN 1583261A公开的催化剂是由①钼、钒、铜为主要活性组分,②必不可少的至少由钛和锆的稳定组分以及③镍、铁、硅、铝、碱金属碱土金属组成的复合化合物;中国专利CN 1050779C公开的催化剂其基本组成包括氧化物形式的钼、钒、钨、铜和镍元素;中国专利CN 1146439A公开的催化剂含有钼、钒、铜并含有元素钨、铋、钽、铬和铈中的一种或者多种元素,以及含有铜、钼和至少一种选自元素钨、钒、铋和钽中元素的HT钼酸铜结构类型的氧代金属氧化物。

[0005] 但现有技术的催化剂活性低、丙烯酸的收率低。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是现在技术中在丙烯醛氧化生产丙烯酸反应中存在的丙烯醛转化率低和丙烯酸收率低的问题,提供用于丙烯酸合成的催化剂。该催化剂用于丙烯醛氧化合成丙烯酸反应,具有丙烯醛转化率高和丙烯酸收率高的特点。

[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催化剂的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之三是提供采用上述技术问题之一所述催化剂的丙烯酸的合成方法。

[0009] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 用于丙烯酸合成的催化剂,以体积份数计包括以下组分:

[0011] 5-60份的类水滑石载体;和其载于其上的40-95份的活性组分 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Cu}_b\text{W}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{Z}_f\text{O}_g$ ;

[0012] 其中类水滑石载体结构式为 $\text{M}^{2+}_{1-q}\text{M}^{3+}_q(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{q/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示的非化学计量化合物, $\text{M}^{2+}$ 表示二价金属, $\text{M}^{3+}$ 表示三价金属, $\text{A}^{n-}$ 表示阴离子;

[0013] 其中Mo、V、Cu、W和O表示元素钼、钒、铜、钨和氧;X表示Cr、Mn、Sb中的至少一种元素;Y为选自Fe、Bi、Co、Ni、Ge、Ga、Nb、Ce、La、Zr、Sr中的至少一种元素;Z为选自碱金属或碱土金属中的至少一种元素;a、b、c、d、e、f和g表示它们各自元素的原子比,基于Mo元素的原子比为12,a的取值范围为0.5~4.0,b的取值范围为0.1~5.0,c的取值范围为0~5.0,d的取值范围为0~5.0,e的取值范围为0~5.0,f的取值范围为0~1.0,g是满足其它元素总化合价的所需的氧原子的数目。

[0014] 上述技术方案中,优选Q为0.3~0.9、n=1或2、m=0~2的类水滑石。 $\text{A}^{n-}$ 优选自 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 中的至少一种,最优选 $\text{CO}_3^{2-}$ 。 $\text{M}^{2+}$ 优选自 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 中的至少一种。 $\text{M}^{3+}$ 优选自 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}$ 中的至少一种。

[0015] 本发明催化剂的关键点不在于催化剂的几何形状和尺寸,因此对催化剂的形状和尺寸没有特别限制,现有载体的各种形状和尺寸均可用于本发明并得到同比的结果。例如本发明的载体可以采取球形、拉西环或圆柱形等。球形直径可优选3~5mm;拉西环外径可优选4~7mm,内径优选1.5~3mm,长度优选3~5mm;圆柱形外径可优选4~7mm,长度优选3~5mm。

[0016] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:上述技术问题之一所述技术方案中任一项所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0017] (a)将下列元素的化合物分散到水中得到混合分散体,然后干燥和焙烧得到所述活性组分:Mo、V、Cu、W、X、Y和Z;

[0018] (b)将类水滑石载体、步骤(a)中得到的活性组分的粉末、以及粘结剂和造孔剂混合,成型,干燥和焙烧得到所述催化剂。

[0019] 所述的成型方式不是本发明的关键,本领域技术人员所知的成型方式均可用于本发明。例如挤出成型、压制成型、滚制成型等。

[0020] 上述技术方案中,步骤(b)中造孔剂优选为结晶纤维素或PEG,重均分子量范围优选为4000至15万,加入量优选占催化剂重量的0-10%。

[0021] 上述技术方案中,步骤(b)中粘结剂优选自硅溶胶、铝溶胶、钛溶胶、蒙脱石和高岭土中的一种,加入量优选占催化剂重量的0-10%。

[0022] 上述技术方案中,步骤(b)中焙烧温度优选为300~500℃。

[0023] 为解决上述技术问题之三,本发明的技术方案如下:丙烯酸的合成方法,以包括丙烯醛、空气和水蒸汽的物料为反应原料,在上述技术问题之一所述技术方案中所述催化剂存在下反应生成含丙烯酸。

[0024] 上述技术方案中,反应的温度优选为240~350℃,以体积比计所述反应原料中丙烯醛:空气:水蒸汽优选为1:(2.5~8):(1~3),反应原料体积空速优选为800~1600小时<sup>-1</sup>。

[0025] 使用本发明的催化剂用于丙烯醛选择氧化制备丙烯酸,在反应温度为260℃、反应空速为1400小时<sup>-1</sup>的条件下,1000小时后,其丙烯醛转化率可达98.9%、产物丙烯酸收率可达87.5%,取得了较好的技术效果。

- [0026] 在以下给出的实施例中,对催化剂的考察评价条件为:
- [0027] 反应器:固定床反应器,内径25.4毫米,反应器长度750毫米
- [0028] 催化剂填装量:150克
- [0029] 反应温度:240~350℃
- [0030] 反应时间:2000小时
- [0031] 原料体积比:丙烯醛:空气:水蒸汽= 1:(2.5~5):(1~3)
- [0032] 原料体积空速:1000~1600小时<sup>-1</sup>
- [0033] 反应产物用0℃稀酸吸收,用气相色谱分析产物。并计算碳平衡,当碳平衡在95~105%时为有效数据。
- [0034] 丙烯醛转化率、产物收率和选择性的定义为:
- [0035] 
$$\text{丙烯醛转化率 (\%)} = 1 - \frac{\text{未反应丙烯醛碳摩尔数}}{\text{所有产物碳摩尔数 (包括未反应丙烯醛)}} \times 100\%$$
- [0036] 
$$\text{某产物收率 (\%)} = \frac{\text{生成某产物碳摩尔数}}{\text{所有产物碳摩尔数 (包括未反应丙烯醛)}} \times 100\%$$
- [0037] 
$$\text{某产物选择性 (\%)} = \frac{\text{某产物收率}}{\text{丙烯醛转化率}} \times 100\%$$
- [0038] 下面通过实施例来对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

- [0039] 比较例1
- [0040] 在装有搅拌马达的配料灌A中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)、34.2克硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、32.9克偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和30.6克钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O)溶解并剧烈搅拌。在配料桶B中200ml去离子水中,加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、19.3克硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)和0.64克氢氧化钾(KOH),并将所获得的水分散体加入配料灌A中,并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,旋转蒸发后获得粉料。
- [0041] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分(I)中取出200克用于成型,其中加入133克SiO<sub>2</sub>粉末,10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶(SiO<sub>2</sub>含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。
- [0042] 比较例2
- [0043] 在装有搅拌马达的配料灌A中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)、34.2克硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、32.9克偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和30.6克钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O)溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、19.3克硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0044] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克SiO<sub>2</sub>粉末,10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶(SiO<sub>2</sub>含量50wt%)、10克去离子水和30克Span80,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

[0045] 比较例3

[0046] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入742.4ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)、31.9克硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、32.9克偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)、30.6克钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O)10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、19.3克硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)和0.64克氢氧化钾(KOH)溶解并剧烈搅拌,并在80℃下持续搅拌1小时,得到水分散体。

[0047] 将成型SiO<sub>2</sub>载体(球形,3mm直径,吸水率80V%)预先过夜烘干,然后将320克成型SiO<sub>2</sub>载体投入制备好的水分散体中,浸渍24小时后,烘干后,然后在500℃下焙烧2小时,最后得到催化剂成品。催化剂的主要制备条件和催化剂组成见表1,催化剂的考察结果列于表2。

[0048] 实施例1

[0049] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)、34.2克硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、32.9克偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和30.6克钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O)溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、19.3克硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0050] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克Mg<sup>2+</sup><sub>2/3</sub>Al<sup>3+</sup><sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>1/6</sub>粉末(制备方法见《广东化工》2009年第8期13页),10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶(SiO<sub>2</sub>含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

[0051] 实施例2

[0052] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)、34.2克硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、32.9克偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和30.6克钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O)溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、19.3克硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0053] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克Co<sup>2+</sup><sub>2/3</sub>Al<sup>3+</sup><sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>1/6</sub>粉末(制备方法见《合成化学》2007年15卷第5卷585页),10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶(SiO<sub>2</sub>含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

**[0054] 实施例3**

[0055] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和30.6克钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0056] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克 $\text{Ni}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$ 粉末(制备方法见《无机化学学报》2005年21卷第8期1181页),10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

**[0057] 实施例4**

[0058] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和30.6克钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0059] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克 $\text{Zn}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$ 粉末(制备方法见《合成化学》2007年15卷第5期585页),10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

**[0060] 实施例5**

[0061] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和30.6克钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.64克氢氧化钾(KOH),并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0062] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克 $\text{Ca}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$ 粉末(制备方法见《塑料》2009年38卷第3期52页),10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

**[0063] 实施例6**

[0064] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和30.6克

钨酸铵  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和0.64克氢氧化钾  $\text{KOH}$ ,并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0065] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入300克  $\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$  粉末,10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

#### [0066] 实施例7

[0067] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和30.6克钨酸铵  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和0.64克氢氧化钾  $\text{KOH}$ ,并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0068] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入22克  $\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$  粉末,10克甲基纤维素(重均分子量20000)、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

#### [0069] 实施例8

[0070] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和30.6克钨酸铵  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和0.64克氢氧化钾  $\text{KOH}$ ,并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,喷雾干燥后获得粉料,喷雾干燥条件为:进口温度250℃,出口温度120℃,雾化盘转速20000rpm/min.

[0071] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取出200克用于成型,其中加入133克  $\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$  粉末和10g高岭土,将两种粉末混合均匀,使用硅溶胶作为粘结剂,滚球成型,得到5mm的球形颗粒,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

#### [0072] 实施例9

[0073] 在装有搅拌马达的配料灌中,加入1000ml的100℃去离子水,将200克钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、34.2克硝酸铜  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、32.9克偏钒酸铵  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和30.6克钨酸铵  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解并剧烈搅拌,继续加入10克浓度为50wt%的硝酸锰水溶液  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、19.3克硝酸铁  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和0.64克氢氧化钾  $\text{KOH}$ ,并在80℃下搅拌2小时,形成催化剂浆料,将浆料放入烘箱内烘干后,粉碎过筛。

[0074] 再将获得的粉料经过250℃预焙烧1小时后得到活性组分,从得到的活性组分中取



出200克用于成型,其中加入11克 $\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$ 粉末,21克PEG-4000、44.4克硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量50wt%)、10克去离子水,捏合2小时后剂出成型,得到外径为5mm,内径为1.5mm长度为5mm的拉西环,然后焙烧2小时得到催化剂成品,焙烧温度为400℃,反应考评结果列于表2。

[0075] 表1(待续)、催化剂组成和制备条件

[0076]

	催化剂形状	催化剂载体
比较例1	拉西环	$\text{SiO}_2$
比较例2	拉西环	$\text{SiO}_2$
比较例3	球形	$\text{SiO}_2$
实施例1	拉西环	$\text{Mg}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例2	拉西环	$\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例3	拉西环	$\text{Ni}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例4	拉西环	$\text{Zn}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例5	拉西环	$\text{Ca}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例6	拉西环	$\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例7	拉西环	$\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例8	球形	$\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$
实施例9	拉西环	$\text{Co}^{2+}_{2/3}\text{Al}^{3+}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{1/6}$

[0077] 表1(待)、催化剂组成和制备条件

[0078]

	载体含量(质量分数)	催化剂活性组份
比较例1	60%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
比较例2	60%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
比较例3	60%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例1	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例2	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例3	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例4	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例5	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例6	60%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例7	10%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例8	40%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$
实施例9	5%	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{1.5}\text{W}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_g$

[0079] 表2、比较例和实施例考察结果

[0080]

	反应温度	丙烯醛:空气:水蒸汽	体积空速	丙烯酸收率(%)	丙烯醛转化率(%)
比较例1	260	1:3.2:2.1	1400	73.0	85.3
比较例2	260	1:3.2:2.1	1400	78.2	88.3
比较例3	260	1:3.2:2.1	1400	77.3	90.8

实施例1	260	1:3.2:2.1	1400	81.2	92.5
实施例2	260	1:3.2:2.1	1400	82.6	93.4
实施例3	260	1:3.2:2.1	1400	80.6	91.6
实施例4	260	1:3.2:2.1	1400	84.5	95.6
实施例5	260	1:3.2:2.1	1400	86.5	98.0
实施例6	260	1:3.2:2.1	1400	85.0	97.5
实施例7	260	1:3.2:2.1	1400	83.6	96.6
实施例8	260	1:3.2:2.1	1400	87.5	98.9
实施例9	260	1:3.2:2.1	1400	84.1	94.3