



(10) 授权公告号 CN 107405609 B

(45) 授权公告日 2020.09.29

(21) 申请号 201680011931.9

(22) 申请日 2016.02.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107405609 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据
2015-037574 2015.02.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/055650 2016.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/136882 JA 2016.09.01

(73) 专利权人 日本化药株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 河村智志 杉山元彦 平冈良太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 27/14 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 3145101 B2, 2001.03.12

审查员 魏莹菲

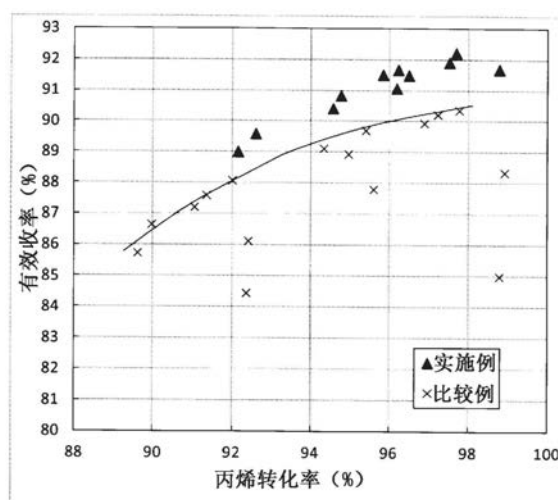
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化
剂及其制造方法以及不饱和醛和/或不饱和羧酸
的制造方法

(57) 摘要

一种用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的
催化剂,其通过下述方法制备,该方法中,将钼成
分原料设定为仅钼酸铵,使钼酸铵溶解的水的
重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量为8.5倍以
下,并且将钼成分原料设定为仅硝酸钼,使硝酸
钼溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸钼中所
含的钼的重量为2.3倍以上,并且使硝酸钼溶解
的硝酸水溶液的硝酸浓度为10重量%以上。



1. 一种用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其含有由下述通式(1)表示的化合物,并通过下述方法制备,该方法中,在调配由下述通式(1)表示的化合物的工序中,将钼成分原料设定为仅钼酸铵,使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量为4.0倍以上且8.5倍以下,并且将铋成分原料设定为仅硝酸铋,使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸铋中所含的铋的重量为2.3倍以上,并且使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的硝酸浓度为10重量%以上,

通式(1)



式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)和钨(W)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)构成的组中的至少一种元素,a~g表示各成分的原子比率,h为由催化剂成分的氧化度决定的数值,a=0.40以上且小于0.80,b=1.0~2.5,c=4.5~7.5,d=1.6~3.5,e=0~10,f=0~10,g=0.015~0.12,h以满足其它元素的氧化态的数值表示,d/a为3.3以上且8.8以下,d/g为14以上且100以下,并且a/g为3.5以上且小于53.3。

2. 如权利要求1所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其中,所述通式(1)的e和f为0。

3. 如权利要求1或2所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其中,所述催化剂通过以下方式得到:将含有所述通式(1)的成分的浆料干燥而得到干燥粉体,将该干燥粉体在200℃以上且600℃以下的温度下煅烧,对所得到的预煅烧粉体进行成形,再次在200℃以上且600℃以下的温度下煅烧。

4. 如权利要求1或2所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其中,催化剂的成形方法为在球形载体上涂布催化剂活性成分的方法,所得到的催化剂的平均粒径为3.0mm~10.0mm,催化剂活性成分的重量在催化剂整体中所占的比例为20重量%~80重量%。

5. 一种催化剂的制造方法,其为权利要求1~4中任一项所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂的制造方法,其中,在调配由所述通式(1)表示的化合物的工序中,将钼成分原料设定为仅钼酸铵,将使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量调节为4.0倍以上且8.5倍以下,并且将铋成分原料设定为仅硝酸铋,将使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸铋中所含的铋的重量调节为2.3倍以上,并且将使溶解硝酸铋的硝酸水溶液的硝酸浓度调节为10重量%以上。

6. 一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其使用权利要求1~4中任一项所述的催化剂。

用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂及其制造方法 以及不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在氧化催化剂的存在下利用分子氧或含分子氧的气体对烯烃进行气相氧化而制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸时使用的复合金属氧化物催化剂及其制造方法以及不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法。

背景技术

[0002] 在工业上广泛实施用于以烯烃作为原料制造对应的不饱和醛和不饱和羧酸的催化剂的生产和制造。其中,关于利用分子氧对丙烯进行气相催化氧化而合成丙烯醛和丙烯酸催化剂,以往提出了众多方案。其中,专利文献1中记载了涉及铁与钴、镍的原子比率的技术,并记载了通过将铁相对于钴和/或镍的原子比率调节为特定的范围,能够提高活性和选择性。专利文献2中公开了制备多种在使铁相对于钴和/或镍的原子比率保持恒定的同时改变了相对于钴和镍的原子比率的钴的原子比率的催化剂、并填充至反应器内的两层以上的反应区中进行使用的技术。专利文献3中公开了涉及将相对于钼的原子比率的钴的原子比率、相对于铁的原子比率的钴的原子比率调节为特定值的非负载型环形催化剂的技术。专利文献4中公开了使用三氧化钼或次碳酸钼作为钼原料并利用超声波进行处理而得到的催化剂。专利文献5中记载了:对于形成特定的原子比率、以钴和/或镍的钼酸盐作为主要成分并且存在钼酸铁作为第二成分的氧化物而言,能够提高活性和选择性,但是限定了氧化物内不包含三氧化钼。专利文献6中,除了优化各元素相对于钼的原子比率以外,详细地研究了相对于钼的原子比率的镍的原子比率、相对于碱金属成分的原子比率的镍的原子比率、相对于碱金属成分的原子比率的钼的原子比率,并明确了其效果,但是未发现明确原子比率对收率造成的影响的研究。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2003-164763号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2003-146920号公报

[0007] 专利文献3:日本特表2007-511565号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2008-149263号公报

[0009] 专利文献5:日本专利第4683508号

[0010] 专利文献6:国际公开第2014/181839号

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 即使利用上述手段谋求改良,在利用烯烃的部分氧化反应制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸中,仍要求进一步改善收率。例如,目标产物的收率会影响制造所需要的烯烃的使用量,对制造成本产生很大的影响。另外,由于以低收率持续运转会大量生成副产

物,因此会给纯化工序带来很大负荷,产生纯化工序所花费的时间和运转成本升高的问题。此外,根据副产物的种类,有时这些副产物会堆积在催化剂表面或催化剂附近的气体流路内。这些副产物覆盖催化剂表面的必要的反应活性位点,由此使催化剂的活性降低,因此需要强制性地提高活性,并且不得不提高反应浴温度。于是,催化剂受到热应力,引起寿命的降低或选择率的进一步降低,也会导致收率的降低。另外还认为,由于堆积在体系内的副产物而引起体系内压力的上升,由此选择率也会降低,导致收率降低,最差的情况下,认为会由于内部压力的急剧上升而引起温度异常,甚至导致反应失控。如果是这样的话,也可以设想需要长期运转后停止运转,进行体系内清洁或催化剂更换。因此,本发明的目的在于提供能够安全、廉价地制造不饱和醛和/或不饱和羧酸且目标产物的收率高的催化剂。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:具有满足特定原子比率的催化剂组成,并且在该催化剂的调配中钼成分原料为钼酸铵、溶解钼酸铵的溶剂为水,另外,铋成分原料为硝酸铋、溶解硝酸铋的溶剂为硝酸水溶液,上述水的重量、上述硝酸水溶液的重量和硝酸水溶液的酸浓度分别满足特定的范围,而且相对于钼组成比率12,铋的组成比在0.4以上且小于0.8的范围内制备而成的复合金属氧化物催化剂能够以高选择率和高收率得到目标产物,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及:

[0016] (1)一种用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其含有由下述通式(1)表示的化合物,并通过下述方法制备,该方法中,在调配由下述通式(1)表示的化合物的工序中,将钼成分原料设定为仅钼酸铵,使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量为4.0倍以上且8.5倍以下,并且将铋成分原料设定为仅硝酸铋,使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸铋中所含的铋的重量为2.3倍以上,并且使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的硝酸浓度为10重量%以上。

[0017] 通式(1)

[0018] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Xe}_f\text{Z}_g\text{O}_h$

[0019] (式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)和钨(W)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)构成的组中的至少一种元素,a~g表示各成分的原子比率,h为由催化剂成分的氧化度决定的数值,a=0.40以上且小于0.80,b=1.0~2.5,c=4.5~7.5,d=1.6~3.5,e=0~10,f=0~10,g=0.015~0.12,h以满足其它元素的氧化态的数值表示,d/a大于2.0且为8.8以下,d/g为14以上且100以下,并且a/g为3.5以上且小于53.3。)

[0020] (2)如(1)所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其中,上述通式(1)的e和f为0。

[0021] (3)如(1)或(2)所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其中,所述催化剂通过以下方式得到:将含有上述通式(1)的成分的浆料干燥而得到干燥粉体,将该干燥粉体在200℃以上且600℃以下的温度下煅烧,对所得到的预煅烧粉体进行成形,再次在200℃以上且600℃以下的温度下煅烧。

[0022] (4)如(1)~(3)中任一项所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂,其

中,催化剂的成形方法为在球形载体上涂布催化剂活性成分的方法,所得到的催化剂的平均粒径为3.0mm~10.0mm,催化剂活性成分的重量在催化剂整体中所占的比例为20重量%~80重量%。

[0023] (5)一种催化剂的制造方法,其为(1)~(4)中任一项所述的用于制造不饱和醛和/或不饱和羧酸的催化剂的制造方法,其中,在调配由所述通式(1)表示的化合物的工序中,将钼成分原料设定为仅钼酸铵,将使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量调节为4.0倍以上且8.5倍以下,并且将铋成分原料设定为仅硝酸铋,将使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸铋中所含的铋的重量调节为2.3倍以上,并且将使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的硝酸浓度调节为10重量%以上。

[0024] (6)一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其使用(1)~(4)中任一项所述的催化剂。

[0025] 发明效果

[0026] 根据该发明,能够得到用于由烯烃制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的选择性和目标产物的收率高的催化剂。利用该催化剂,能够安全且稳定地以低成本长期运转。

附图说明

[0027] 图1是示出实施例和比较例中的各催化剂的相对于丙烯转化率(%)的有效收率(%)的图。

[0028] 图2是示出实施例中的各催化剂的相对于丙烯转化率(%)的有效收率(%)和改变具有与比较例1的催化剂相同的原子比率的催化剂的煅烧温度、反应浴温度并进行评价而得到的相对于丙烯转化率(%)的有效收率(%)的点的线性近似曲线的图。

具体实施方式

[0029] 由下述通式(1)表示的本发明的催化剂可以经过以下的工序来制备。

[0030] 通式(1)

[0031] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Xe}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{O}_h$

[0032] (式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)和钨(W)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)构成的组中的至少一种元素,a~g表示各成分的原子比率,h为由催化剂成分的氧化度决定的数值,a=0.40以上且小于0.80,b=1.0~2.5,c=4.5~7.5,d=1.6~3.5,e=0~10,f=0~10,g=0.015~0.12,h以满足其它元素的氧化态的数值表示,d/a大于2.0且为8.8以下,d/g为14以上且100以下,并且a/g为3.5以上且小于53.3。优选a=0.45以上且小于0.75,b=1.5~2.4,c=4.7~7.0,d=1.8~3.2,e=0~10,f=0~10,g=0.02~0.11,h以满足其它元素的氧化态的数值表示,d/a大于2.5且为7.0以下,d/g为20以上且为90以下,并且a/g为5以上且小于25。)

[0033] 工序a):调配

[0034] 本发明中,关于构成催化剂的各元素的起始原料,在使用钼酸铵作为钼成分原料的情况下,能够得到高性能催化剂。特别是,钼酸铵中存在二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵等多种化合物,其中最优选使用七钼酸铵的情况。在使用硝酸铋作为铋成分原料的情况下,能

够得到高性能的催化剂。作为铁、钴、镍和其它元素的原料,通常可以使用氧化物或者可以通过灼烧而形成氧化物的硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐、氢氧化物等或它们的混合物。例如,将铁成分原料与钴成分原料和/或镍成分原料以所期望的比率在 $10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的条件下溶解混合于水中,在 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的条件下与另行调配的钼成分原料和Z成分原料水溶液或浆料混合,在 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的条件下加热搅拌约1小时,然后添加溶解有铋成分原料的水溶液并根据需要添加X成分原料、Y成分原料,从而得到含有催化剂成分的水溶液或浆料。以下,将两者统称为调配液(A)。

[0035] 在此,调配液(A)不一定需要含有所有的催化剂构成元素,可以将其一部分元素或一部分量在之后的工序中添加。另外,在对调配液(A)进行调配时,溶解各成分原料的水的量或在添加硫酸、硝酸、盐酸、酒石酸、乙酸等酸的情况下如果足以将原料溶解的水溶液中的酸浓度不在例如5重量%~99重量%的范围中选择适当的值,则无法得到调配液(A)的适度的粘度,在稳定生产的方面是不优选的。特别是,在使钼成分原料溶解时,将钼成分原料设定为仅钼酸铵,使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量为4.0倍以上且8.5倍以下,并且在使铋成分原料溶解时,将铋成分原料设定为仅硝酸铋,使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的重量相对于硝酸铋中所含的铋的重量为2.3倍以上,并且使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的硝酸浓度为10重量%以上。作为由此得到的调配液(A)的形态,从得到优良的催化剂的方面考虑优选为水溶液或浆料。关于使钼酸铵溶解的水的量,在使钼酸铵溶解的水的重量相对于钼酸铵中所含的钼的重量小于4.0倍的情况下,钼酸铵无法充分溶解而形成均匀的浆料,而且粘度过高,因此在制造上不优选。

[0036] 在此,作为构成元素比,作为催化剂主要成分之一的铋与对活性产生很大影响的镍和碱金属的比率是重要的,通过作为镍相对于铋的比率的 d/a 大于2.0且为8.8以下,并且作为镍相对于碱金属的比率的 d/g 为14以上且100以下,并且作为铋相对于碱金属的比率的 a/g 为3.5以上且小于53.3,成为目标产物的选择性和收率高的优良的催化剂。另外,通过将铋的量调节为0.40以上且小于0.80、优选为0.45以上且小于0.75,能够得到高收率。该效果不取决于其填充方法,例如可以为单一层的填充,考虑到反应效率、温度分布的平衡等,该效果也可以将它们进行多层填充,或者在多层中与其它组成的催化剂组合填充而得到。另外,也可以通过在单一层填充、多层填充中的任意一层或全部的层中根据需要进行与惰性物质混合和/或对粒径进行调节来应对。

[0037] 工序b):干燥

[0038] 接着,将上述得到的调配液(A)干燥,从而制成干燥粉体。干燥方法只要是能够将调配液(A)完全干燥的方法就没有特别限制,可以列举例如滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干固等。这些方法之中,在本发明中特别优选能够在短时间内从浆料干燥为粉体或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆料的浓度、给液速度等而不同,但是干燥机的出口处的温度大致为 $70^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。另外,优选进行干燥使得此时得到的干燥粉体的平均粒径为 $10\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ 。以这样的方式得到干燥粉体(B)。

[0039] 工序c):预煅烧

[0040] 通过将所得到的干燥粉体(B)在空气流通下在 200°C 至 600°C 下、优选在 300°C 至 600°C 下进行煅烧,具有催化剂的成形性、机械强度、催化剂性能提高的倾向。煅烧时间优选为1小时至12小时。以这样的方式得到预煅烧粉体(C)。

[0041] 工序d):成形

[0042] 成形方法没有特别限制,在成形为圆柱状、环状时,优选使用压片成形机、挤出成形机等的方法。进一步优选的是成形为球形的情况,可以利用成形机将预煅烧粉体(C)成形为球形,但是优选将预煅烧粉体(C)(根据需要含有成形助剂、强度提高剂)负载于惰性的陶瓷等载体上的方法。在此,作为负载方法,广为人知的有旋转造粒法、使用离心流动涂布装置的方法、浸涂法(ウォッシュコート方法)等,只要是能够将预煅烧粉体(C)均匀地负载于载体上的方法就没有特别限定,在考虑到催化剂的制造效率、所制备的催化剂的性能的情况下,更优选为下述方法:在固定圆筒容器的底部具备平坦或具有凹凸的圆盘的装置中,使圆盘以高速旋转,由此利用载体本身的自转运动和公转运动将填充于容器内的载体剧烈搅拌,向其中添加预煅烧粉体(C)以及根据需要的成形助剂和/或强度提高剂、致孔剂,由此将粉体成分负载于载体上。需要说明的是,负载时,优选使用粘结剂。作为可以使用的粘结剂的具体例,可以列举水或乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、作为无机粘结剂的硅胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇、多元醇,更优选乙二醇等二元醇或甘油等三元醇等。通过使用适量的甘油水溶液,成形性变得良好,能够得到机械强度高的高性能催化剂,具体而言,在使用甘油的浓度为5重量%以上的水溶液的情况下,能够得到特别高性能的催化剂。相对于预煅烧粉体(C)100重量份,这些粘结剂的使用量通常为2~80重量份。对于惰性载体而言,通常使用约2mm~约8mm的惰性载体,在其上负载预煅烧粉体(C),其负载率考虑催化剂使用条件、例如反应原料的空速、原料浓度等反应条件来决定,通常为20重量%至80重量%。在此,负载率由下述式(3)表示。以这样的方式得到成形体(D)。成形体(D)在工序e)的完全煅烧前进行干燥,可以将所使用的粘结剂的一部分蒸发。

[0043] 式(3)

[0044] 负载率(重量%)

[0045]
$$=100 \times [\text{成形中使用的预煅烧粉体(C)的重量} / (\text{成形中使用的预煅烧粉体(C)的重量} + \text{成形中使用的惰性载体的重量} + \text{成形中使用的成形助剂和强度提高剂的重量})]$$

[0046] 工序e):完全煅烧

[0047] 通过将成形体(D)在200℃~600℃的温度下煅烧约1小时~约12小时,具有催化剂活性、有效收率提高的倾向。煅烧温度优选为400℃以上且600℃以下,更优选为500℃以上且600℃以下。作为流通的气体,空气是简便的,因而优选,此外,也可以使用作为惰性气体的氮气、二氧化碳、用于形成还原气氛的含氮氧化物气体、含氨气体、氢气和它们的混合物。以这样的方式得到催化剂(E)。通过提高煅烧温度,能够适当抑制活性。这样的催化剂例如可以在产生热点这样的原料气体入口侧使用。

[0048] 使用由本发明得到的复合氧化物催化剂的烯烃的气相催化氧化反应通过以下方式实施:将包含1~12体积%的烯烃、5~18体积%的分子氧、0~60体积%的水蒸气和20~70体积%的惰性气体例如氮气、二氧化碳气体等作为原料气体组成的混合气体在250℃~450℃的温度范围和常压~10个大气压的压力下以300/小时~10000/小时的空速引入如上所述制备的催化剂上。本发明中,烯烃也包含在其分子内脱水反应中生成烯烃的醇类例如叔丁醇。

[0049] 本发明的催化剂可以用于不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造。具体而言,可以用于利用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化而制造丙烯醛和丙烯酸的方法、利

用分子氧或含分子氧的气体对异丁烯和/或叔丁醇进行气相催化氧化而制造异丁烯醛和甲基丙烯酸的方法。其中,优选用于丙烯醛和丙烯酸的制造。

[0050] 实施例

[0051] 以下,列举具体例并示出实施例,但是本发明只要不脱离其宗旨就不限定于实施例。

[0052] 实施例1

[0053] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水715ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%) 23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度530℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂1。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0054] 球形催化剂1的原子比率为 $d/a=6.0$ 、 $d/g=37.5$ 、 $a/g=6.3$,

[0055] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.50:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0056] 实施例2

[0057] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.2重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物259.3重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水655.7ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度540℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂2。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0058] 球形催化剂2的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=40$ 、 $a/g=12$ 、

[0059] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:1.7:6.5:2.4:0.06$ 。

[0060] 实施例3

[0061] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物289.8重量份、硝酸钴六水合物692.4重量份和硝酸镍六

水合物252.5重量份溶解于加热至60℃的纯水654.4ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度530℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂3。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0062] 球形催化剂3的原子比率为 $d/a=3.3$ 、 $d/g=29$ 、 $a/g=9$ 、

[0063] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:1.9:6.3:2.3:0.08$ 。

[0064] 实施例4

[0065] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸铷1.1重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂4。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0066] 球形催化剂4的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0067] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Rb=12:0.70:2.0:6.5:3.0:0.04$ 。

[0068] 实施例5

[0069] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸铯2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.6重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂5。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0070] 球形催化剂5的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0071] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.04$ 。

[0072] 实施例6

[0073] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂6。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0074] 球形催化剂6的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=9$ 、

[0075] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0076] 实施例7

[0077] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物324.9重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂7。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0078] 球形催化剂7的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0079] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.04$ 。

[0080] 实施例8

[0081] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物259.3重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水655.7ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝

酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂8。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0082] 球形催化剂8的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=30$ 、 $a/g=9$ 、

[0083] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:1.7:6.5:2.4:0.08$ 。

[0084] 实施例9

[0085] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾3.7重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物350.8重量份、硝酸钴六水合物538.5重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水611.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂9。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0086] 球形催化剂9的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=24$ 、 $a/g=7$ 、

[0087] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.3:4.9:2.4:0.1$ 。

[0088] 实施例10

[0089] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾3.7重量份溶解于纯水42ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物259.3重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物324.9重量份溶解于加热至60℃的纯水690.6ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂10。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0090] 球形催化剂10的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=30$ 、 $a/g=7$ 、

[0091] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:1.7:6.5:3.0:0.1$ 。

[0092] 实施例11

[0093] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾3.7重量份溶解于纯水42ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物350.8重量份、硝酸钴六水合物549.5重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水616.8ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到本发明的平均粒径5.2mm的球形催化剂11。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0094] 球形催化剂11的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=24$ 、 $a/g=7$ 、

[0095] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.3:5.0:2.4:0.1$ 。

[0096] 比较例1

[0097] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾3.7重量份溶解于纯水42ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物274.6重量份、硝酸钴六水合物571.5重量份和硝酸镍六水合物307.4重量份溶解于加热至60℃的纯水611.4ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水330.1ml中添加硝酸(60重量%) 79.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋311.4重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度550℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂12。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0098] 球形催化剂12的原子比率为 $d/a=1.6$ 、 $d/g=28$ 、 $a/g=17$ 、

[0099] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.7:1.8:5.2:2.8:0.1$ 。

[0100] 比较例2

[0101] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,硝酸铯2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水174.7ml中添加硝酸(60重量%) 42.0重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋164.8重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用

30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度540℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂13。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0102] 球形催化剂13的原子比率为 $d/a=3.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=23$ 、

[0103] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.9:2.0:6.5:3.0:0.04$ 。

[0104] 比较例3

[0105] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.0重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物259.3重量份、硝酸钴六水合物769.4重量份和硝酸镍六水合物219.6重量份溶解于加热至60℃的纯水661.6ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水194.2ml中添加硝酸(60重量%)46.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋183.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度540℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂14。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0106] 球形催化剂14的原子比率为 $d/a=2$ 、 $d/g=67$ 、 $a/g=33$ 、

[0107] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:1.7:7.0:2.0:0.03$ 。

[0108] 比较例4

[0109] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾19.0重量份溶解于纯水200ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%)23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂15。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0110] 球形催化剂15的原子比率为 $d/a=6.0$ 、 $d/g=6$ 、 $a/g=1$ 、

[0111] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.5$ 。

[0112] 比较例5

[0113] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,硝酸铯1.5重量份溶解于纯水200ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物259.3重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水

合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%)23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂16。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0114] 球形催化剂16的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=120$ 、 $a/g=35$ 、

[0115] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.7:1.7:6.5:2.4:0.02$ 。

[0116] 比较例6

[0117] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾7.5重量份溶解于纯水200ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%)32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂17。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0118] 球形催化剂17的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=15$ 、 $a/g=4$ 、

[0119] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.2$ 。

[0120] 比较例7

[0121] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水165.0ml中添加硝酸(60重量%)39.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋155.7重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂18。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0122] 球形催化剂18的原子比率为 $d/a=3.3$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=11$ 、

[0123] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.9:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0124] 比较例8

[0125] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水242.7ml中添加硝酸(60重量%) 58.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋228.9重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂19。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0126] 球形催化剂19的原子比率为 $d/a=1.8$ 、 $d/g=30$ 、 $a/g=16$ 、

[0127] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.3:2.0:6.5:2.4:0.08$ 。

[0128] 比较例9

[0129] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.8重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物149.5重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂20。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0130] 球形催化剂20的原子比率为 $d/a=3.4$ 、 $d/g=48$ 、 $a/g=14$ 、

[0131] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:0.9:6.5:2.4:0.05$ 。

[0132] 比较例10

[0133] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物228.8重量份、硝酸钴六水合物769.4重量份和硝酸镍六水合物131.8重量份溶解于加热至60℃的纯水598.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝

酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂21。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0134] 球形催化剂21的原子比率为 $d/a=1.7$ 、 $d/g=30$ 、 $a/g=18$ 、

[0135] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:1.5:7.0:1.2:0.04$ 。

[0136] 比较例11

[0137] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物442.4重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水787.7ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%)32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂22。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0138] 球形催化剂22的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0139] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.9:6.5:3.0:0.04$ 。

[0140] 比较例12

[0141] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾5.6重量份溶解于纯水65ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%)23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂23。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0142] 球形催化剂23的原子比率为 $d/a=6$ 、 $d/g=20$ 、 $a/g=3$ 、

[0143] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.15$ 。

[0144] 比较例13

[0145] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾7.5重量份溶解于纯水85ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%) 23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂24。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0146] 球形催化剂24的原子比率为 $d/a=6$ 、 $d/g=15$ 、 $a/g=2.5$ 、

[0147] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.20$ 。

[0148] 比较例14

[0149] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾5.6重量份溶解于纯水65ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂25。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0150] 球形催化剂25的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=20$ 、 $a/g=5$ 、

[0151] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.15$ 。

[0152] 比较例15

[0153] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水58.2ml中添加硝酸(60重量%) 14.0重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋54.9重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30

重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂26。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0154] 球形催化剂26的原子比率为 $d/a=10$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=4$ 、

[0155] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.3:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0156] 比较例16

[0157] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.2重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物439.2重量份溶解于加热至60℃的纯水773.1ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%)32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂27。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0158] 球形催化剂27的原子比率为 $d/a=5.7$ 、 $d/g=114$ 、 $a/g=20$ 、

[0159] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:4.0:0.035$ 。

[0160] 比较例17

[0161] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%)32.6重量份,将在硝酸浓度为9重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂28。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0162] 球形催化剂28的原子比率为 $d/a=6$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=6$ 、

[0163] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0164] 催化剂28通过改变实施例1的硝酸浓度而得到,但是与实施例1相比,活性大幅降低。

[0165] 比较例18

[0166] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对

于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水714.9ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水63.1ml中添加硝酸(60重量%)15.8重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2倍的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂29。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0167] 球形催化剂29的原子比率为 $d/a=6$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=6$ 、

[0168] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0169] 催化剂29通过改变实施例1的硝酸溶液重量而得到,但是与实施例1相比,活性大幅降低。

[0170] 比较例19

[0171] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3912重量份(相对于钼的重量为9.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾2.9重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水97.1ml中添加硝酸(60重量%)23.3重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋91.6重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂30。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0172] 球形催化剂30的原子比率为 $d/a=6$ 、 $d/g=38$ 、 $a/g=6$ 、

[0173] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.5:2.0:6.5:3.0:0.08$ 。

[0174] 催化剂30通过增加实施例1的溶解钼酸铵的水的量而得到,但是与实施例1相比,活性大幅降低。

[0175] 比较例20

[0176] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾0.2重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物714.4重量份和硝酸镍六水合物219.6重量份溶解于加热至60℃的纯水680.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水77.7ml中添加硝酸(60重量%)18.7重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸

铋73.3重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂31。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0177] 球形催化剂31的原子比率为 $d/a=5$ 、 $d/g=200$ 、 $a/g=40$ 、

[0178] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.4:2.0:6.5:2.0:0.01$ 。

[0179] 比较例21

[0180] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物901.2重量份和硝酸镍六水合物263.5重量份溶解于加热至60℃的纯水779.0ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水174.7ml中添加硝酸(60重量%)42重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋164.8重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂32。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0181] 球形催化剂32的原子比率为 $d/a=2.7$ 、 $d/g=60$ 、 $a/g=23$ 、

[0182] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.9:2.0:8.2:2.4:0.04$ 。

[0183] 比较例22

[0184] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水30ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物439.6重量份和硝酸镍六水合物329.4重量份溶解于加热至60℃的纯水569.3ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%)32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂33。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0185] 球形催化剂33的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0186] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:4.0:3.0:0.04$ 。

[0187] 比较例23

[0188] 使七钼酸铵四水合物800重量份完全溶解于加热至60℃的纯水3040重量份(相对于钼的重量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾1.4重量份溶解于纯水100ml中,并添加至上述溶液中。接着,使硝酸铁九水合物305.1重量份、硝酸钴六水合物879.3重量份和硝酸镍六水合物324.9重量份溶解于加热至60℃的纯水802.3ml中。在搅拌的同时将这些溶液缓慢混合。接着,向纯水135.9ml中添加硝酸(60重量%) 32.6重量份,将在硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于待溶解的硝酸铋五水合物中的铋的重量为2.3倍以上的重量)中添加硝酸铋128.2重量份并使其完全溶解而得到的溶液添加至上述溶液中,并进行搅拌混合。利用喷雾干燥法将该浆料干燥,并将所得到的干燥粉体在最高温度440℃下保持4小时而进行预煅烧。向预煅烧粉体中添加5重量%的量的结晶纤维素,充分混合后,利用旋转造粒法,使用30重量%甘油溶液作为粘结剂,在惰性的球形载体上负载成形为球形使得负载率为50重量%。接着,在最高温度520℃下保持4小时而进行煅烧,从而得到比较用的平均粒径5.2mm的球形催化剂34。由投入原料计算出的催化剂为具有下述原子比率的复合金属氧化物。

[0189] 球形催化剂34的原子比率为 $d/a=4.3$ 、 $d/g=75$ 、 $a/g=18$ 、

[0190] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:8.0:3.0:0.04$ 。

[0191] 由此开始,示出丙烯的氧化反应的结果,在此,丙烯转化率、丙烯醛收率、丙烯酸收率、有效收率的定义如下所述。

[0192] 丙烯转化率(摩尔%)

[0193] $= (\text{反应的丙烯的摩尔数} / \text{供给的丙烯的摩尔数}) \times 100$

[0194] 丙烯醛收率(摩尔%)

[0195] $= (\text{生成的丙烯醛的摩尔数} / \text{供给的丙烯的摩尔数}) \times 100$

[0196] 丙烯酸收率(摩尔%)

[0197] $= (\text{生成的丙烯酸的摩尔数} / \text{供给的丙烯的摩尔数}) \times 100$

[0198] 有效收率(摩尔%)

[0199] $= \text{丙烯醛收率} + \text{丙烯酸收率}$

[0200] (反应条件)

[0201] 使用以上述方式制备的球形催化剂1~催化剂34,实施丙烯的氧化反应,求出丙烯转化率、丙烯醛收率、丙烯酸收率、有效收率。将催化剂67.7ml填充至内径28.4mm的不锈钢制反应管中,以约860/小时的空速引入丙烯8体积%、空气67体积%、水蒸气25体积%的混合气体,实施丙烯的氧化反应,求出有效收率达到最大时的反应浴温度和丙烯转化率,示于表1。

[0202] [表1]

[0203]

	a	b	c	d	g	d/a	d/g	a/g	反应浴温度 (°C)	丙烯转化率 (摩尔%)	有效收率 (摩尔%)
实施例 1	0.5	2.0	6.5	3.0	0.08	6.0	38	6	340	96.50	91.50
实施例 2	0.7	1.7	6.5	2.4	0.06	3.4	40	12	330	95.84	91.52
实施例 3	0.7	1.9	6.3	2.3	0.08	3.3	29	9	350	92.60	89.60
实施例 4	0.7	2.0	6.5	3.0	0.04	4.3	75	18	320	98.78	91.70
实施例 5	0.7	2.0	6.5	3.0	0.04	4.3	75	18	350	96.19	91.08
实施例 6	0.7	2.0	6.5	3.0	0.08	4.3	38	9	310	97.52	91.92
实施例 7	0.7	2.0	6.5	3.0	0.04	4.3	75	18	310	97.69	92.23
实施例 8	0.7	1.7	6.5	2.4	0.08	3.4	30	9	330	94.77	90.85
实施例 9	0.7	2.3	4.9	2.4	0.1	3.4	24	7	350	92.15	89.02
实施例 10	0.7	1.7	6.5	3.0	0.1	4.3	30	7	310	96.23	91.68
实施例 11	0.7	2.3	5.0	2.4	0.1	3.4	24	7	330	94.57	90.43
比较例 1	1.7	1.8	5.2	2.8	0.1	1.6	28	17	330	91.05	87.21
比较例 2	0.9	2.0	6.5	3.0	0.04	3.3	75	23	330	91.35	87.60
比较例 3	1.0	1.7	7.0	2.0	0.03	2.0	67	33	310	98.91	88.35
比较例 4	0.5	2.0	6.5	3.0	0.5	6.0	6	1	350	92.36	84.46
比较例 5	0.7	1.7	6.5	2.4	0.02	3.4	120	35	320	92.41	86.13
比较例 6	0.7	2.0	6.5	3.0	0.2	4.3	15	4	320	97.23	90.23
比较例 7	0.9	2.0	6.5	3.0	0.08	3.3	38	11	310	96.89	89.95
比较例 8	1.3	2.0	6.5	2.4	0.08	1.8	30	16	330	98.78	85.01
比较例 9	0.7	0.9	6.5	2.4	0.05	3.4	48	14	340	89.60	85.74
比较例 10	0.7	1.5	7.0	1.2	0.04	1.7	30	18	350	92.00	88.08
比较例 11	0.7	2.9	6.5	3.0	0.04	4.3	75	18	270	91.50	74.16
比较例 12	0.5	2.0	6.5	3.0	0.15	6.0	20	3	320	95.40	89.71
比较例 13	0.5	2.0	6.5	3.0	0.2	6.0	15	3	320	94.96	88.94
比较例 14	0.7	2.0	6.5	3.0	0.15	4.3	20	5	320	97.77	90.38
比较例 15	0.3	2.0	6.5	3.0	0.08	10.0	38	4	360	89.96	86.66
比较例 16	0.7	2.0	6.5	4.0	0.035	5.7	114	20	270	93.60	77.11
比较例 17	0.5	2.0	6.5	3.0	0.08	6.0	38	6	340	74.13	72.17
比较例 18	0.5	2.0	6.5	3.0	0.08	6.0	38	6	350	83.74	81.05
比较例 19	0.5	2.0	6.5	3.0	0.08	6.0	38	6	340	83.90	81.20
比较例 20	0.4	2.0	6.5	2.0	0.01	5.0	200	40	310	95.60	87.80
比较例 21	0.9	2.0	8.2	2.4	0.04	2.7	60	23	260	78.14	64.93
比较例 22	0.7	2.0	4.0	3.0	0.04	4.3	75	18	320	94.33	89.13
比较例 23	0.7	2.0	8.0	3.0	0.04	4.3	75	18	329	85.03	52.98

[0204] 关于催化剂的活性,由于如果转化率上升则有效收率也同时上升,因此利用与转化率相应的有效收率进行比较。图1示出了实施例和比较例的各催化剂的相对于丙烯转化率的有效收率。比较例中,将相对于丙烯转化率显示出高有效收率的点连接起来,结果确认到,与相同的丙烯转化率下的该曲线上的有效收率相比,性能良好的实施例的催化剂均显示出更高的有效收率,相对于比较例具有更优越的活性。

[0205] 另外,对于包含与相当于比较例1的球形催化剂12相同的原子比率组成的催化剂,在各种煅烧温度和反应浴温度下实施了评价。将它们的相对于丙烯转化率的有效收率的点的线性近似曲线与实施例一同示于图2中。性能良好的实施例的催化剂均显示出比相同的丙烯转化率下的该曲线上的有效收率更高的有效收率,具有更优越的活性。换言之,对于偏离本申请催化剂组成范围的催化剂,即使改变煅烧条件、反应浴温度条件,也不显示出本申请催化剂这样的相对于丙烯转化率的优良的有效收率。

[0206] 参考特定方式详细地对本发明进行了说明,但是对于本领域技术人员显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更和修正。

[0207] 需要说明的是,本申请基于2015年2月27日提交的日本专利申请(2015-037574),

并通过引用援引其整体。另外,在此引用的全部参考作为整体并入本说明书中。

[0208] 产业实用性

[0209] 本发明的催化剂在不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造中 useful。

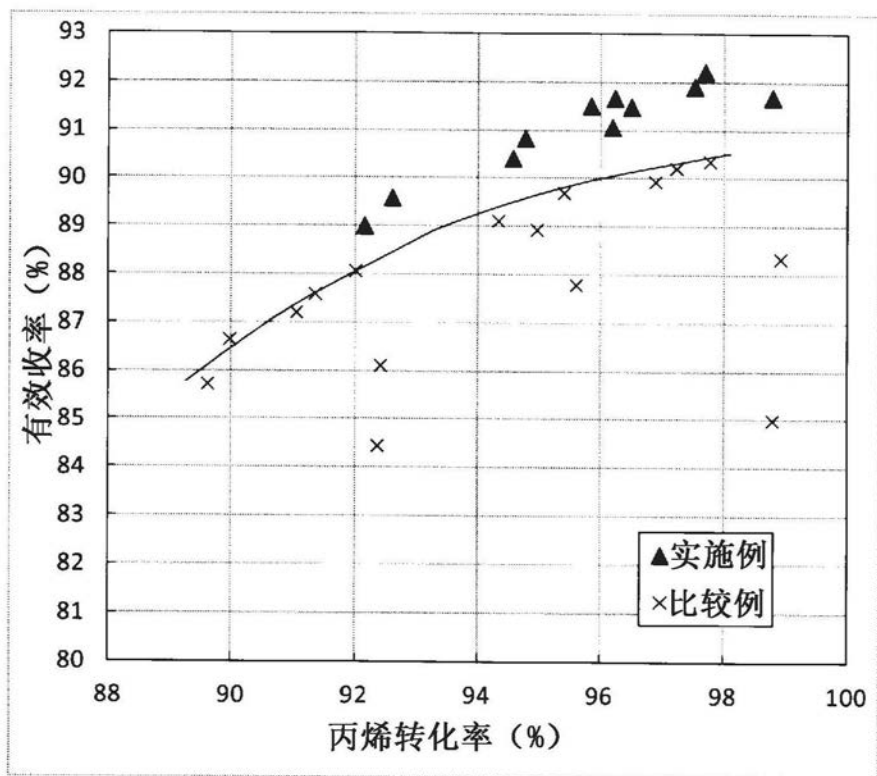


图1

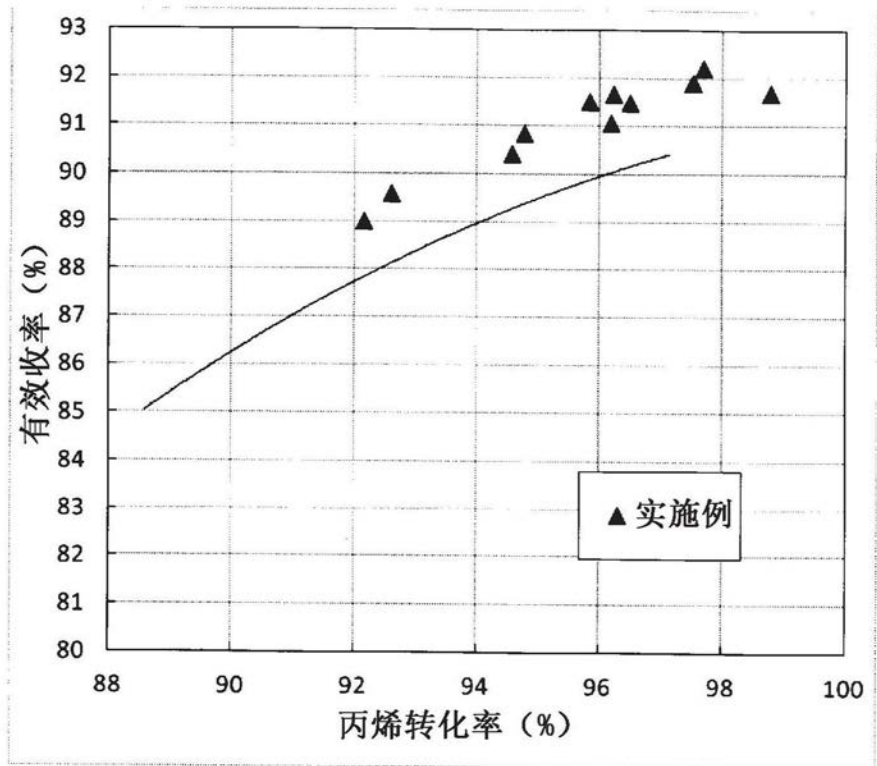


图2