

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410084590.7

[51] Int. Cl.

B01J 27/14 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)

C07C 57/055 (2006.01)

C07C 51/235 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100490973C

[22] 申请日 2004.11.26

[21] 申请号 200410084590.7

[73] 专利权人 上海华谊丙烯酸有限公司

地址 200137 上海市浦东新区浦东北路  
2031 号

[72] 发明人 张培璋 张春雷 温 新 庄 岩  
马建学

[56] 参考文献

US4596784A 1986.6.24

CN1116133A 1996.2.7

JP2002-239388A 2002.8.27

CN1047985A 1990.12.26

CN85104792A 1986.12.17

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 上海华工专利事务所

代理人 应云平 陈忠安

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

甲基丙烯醛选择氧化合成甲基丙烯酸的催化  
剂及其应用

[57] 摘要

本发明提供了一种甲基丙烯醛选择氧化合成甲基丙烯酸的催化剂及其催化气相氧化甲基丙烯醛合  
成甲基丙烯酸的方法，该催化剂是一种含钼、磷、  
钾、锑、铜和砷等组分的杂多酸盐，其催化活性和  
稳定性高，使用寿命长，在分子氧和稀释气体的存  
在下甲基丙烯醛转化率大于 85%，甲基丙烯酸选择  
性在 87% 以上。

1、一种甲基丙烯醛选择氧化合成甲基丙烯酸的催化剂，其特征在于该催化剂的组成通式为：



其中  $Mo_{12}P_aK_bSb_cCu_dAs_eA_fD_gQ_hO_i$  为主催化剂杂多酸盐；Z 为载体稀释导热剂；Mo、P、K、Sb、Cu 和 As 分别为钼、磷、钾、锑、铜和砷；A 代表钨 W、钒 V、铌 Nb 和铅 Pb 中至少一种元素；D 代表硼 B、镓 Ga、铟 In、锗 Ge 和硅 Si 中至少一种元素；Q 代表铷 Rb、铯 Cs 和铊 Tl 中至少一种元素，a~j 代表各元素的原子比；x、y 代表主催化剂和载体稀释导热剂 Z 的量， $y/x=11.1\sim50$  重量%；各元素的原子配比为：a=0.1~3，b=0.01~5，c=0.01~2，d=0.01~2，e=0.01~2，f=0.01~2，g=0.2~0.5，h=0.01~2，i 由其它各元素的原子比和价态决定，j=1~20。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于载体稀释导热剂 Z 选择  $SiC$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $TiO_2$  或  $ZrO_2$  中的一种，是在催化剂成型时加入的，占催化剂总重量的 10~30%。

3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于钼元素的加入方式为：在催化剂制备前期加入 12 重量份的钼，另有 1 重量份的钼在催化剂制备后期成型以  $MoO_3$  的形态加入。

4、一种按照权利要求 1 所述的催化剂的制备方法，其特征在于将相应组分元素的化合物分别溶解，混合搅匀后用氨水调节 pH=4~7，在 50~90℃ 搅拌熟化 1~10 小时，在 100℃ 蒸发成饼状，然后在 150~250℃ 预焙烧后，得固体粉末，加入三氧化钼，得到催化剂前体，加入载体稀释导热剂混匀成型，最后催化剂在 250~450℃ 下在空气流中焙烧活化 1~10 小时。

5、根据权利要求 4 所述的催化剂的制备方法，其特征在于制备催化剂所用的含钼化合物包括磷钼酸或钼酸盐；含磷化合物包括磷钼酸、磷酸、磷酸盐或五氧化二磷；含砷化合物包括砷钼酸、砷酸或五氧化二砷；含钒化合物包括偏钒酸盐；含钨化合物为钨酸盐；含锑化合物包括氯化物；含硅和硼的化合物分别为四氯化硅和硼酸；碱金属化合物用氢氧化物或硝酸盐；其它元素的化合物为硝酸盐、醋酸盐或氯化物。

6、一种按照权利要求 1 所述的催化剂的应用，其特征在于催化剂用于气相选择氧化甲基丙烯醛制备甲基丙烯酸的过程为：原料甲基丙烯醛、空气或含分子氧的稀释气体混合物及水蒸气经预热后，通入装有催化剂的固定床管壳反应器中进行选择氧化反应合成甲基丙烯酸。

7、根据权利要求 6 所述的催化剂的应用，其特征在于催化剂用于气相选择氧化反应的条件为：温度 220~450℃，压力 0.05~0.5MPa，反应原料混合气总空速 500~5000h<sup>-1</sup>，甲基丙烯醛的摩尔浓度 1~20%，O<sub>2</sub> 与甲基丙烯醛的摩尔比 0.5~8，水蒸气与甲基丙烯醛的摩尔比 1~15。

8、根据权利要求 6 所述的催化剂的应用，其特征在于催化剂用于气相选择氧化反应的条件为：温度 260~400℃，压力为常压，反应原料混合气总空速 800~3000h<sup>-1</sup>，甲基丙烯醛的摩尔浓度 3~8%，O<sub>2</sub> 与甲基丙烯醛的摩尔比 1~5，水蒸气与甲基丙烯醛的摩尔比 3~10。

9、根据权利要求 6 所述的催化剂的应用，其特征在于氧化反应所用含分子氧的稀释气体混合物中，分子氧来自于纯氧、富氧或空气，稀释气体是 N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 中的一种或其按任意比例的混合物。

## 甲基丙烯醛选择氧化合成甲基丙烯酸的 催化剂及其应用

### 技术领域

本发明涉及以甲基丙烯醛（MAL）通过选择氧化反应合成甲基丙烯酸（MAA）的杂多酸盐催化剂及其在 MAL 选择氧化反应中的应用。

### 背景技术

甲基丙烯酸是一种重要的有机合成原料和聚合单体，主要用于合成有机玻璃的聚合单体甲基丙烯酸甲酯（MMA）及合成热固性涂料、粘结剂、离子交换树脂、织物处理剂、皮革处理剂等精细化工产品。目前，世界上比较先进的工艺路线是以异丁烯或叔丁醇为原料，经由 MAL 中间体两步氧化合成。

涉及 MAL 氧化合成 MAA 催化剂的专利已有大量报道，几乎所有专利报道的都是以 P、Mo 和碱金属为主要成分的杂多酸盐（JP57-171443、CN1483014A 和 CN1273232A），但是该固体催化剂存在着热稳定性差、机械强度低、使用寿命短、生成 MAA 的选择性差等缺陷。为了避免这些缺陷，已有大量的专利对此作了改进，如采用往催化剂组成中加入金属硫酸盐（JP55-79340 和 CN1126718A）、或加入有机季铵盐（CN1130171A 和 CN1407961A）的办法来提高催化剂的机械强度，虽然机械强度有所改善，但却降低了催化剂的反应活性和选择性；美国专利 US4621155 中提供了往催

化剂组成中加入含氮杂环化合物以提高 MAA 的选择性的方法，然而却导致了催化剂机械强度的降低；还有一些专利（CN1048540A、CN1274619A 和 CN1461236A）通过把砷加入到催化剂组成中以达到提高其活性和选择性的目的，但由于砷的升华特性而导致催化剂的使用寿命缩短。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种 MAL 选择氧化制备 MAA 的催化剂及其制备方法，该催化剂具有反应活性和选择性高、热稳定性好、机械强度高和使用寿命长的特点。这些优良的特性是在催化剂制备过程中除 Mo、P、K 外，通过加入 Sb、Cu 和 As 三个组分和在催化剂成型时加入  $\text{MoO}_3$  和稀释导热剂来实现的，一方面通过加入 Sb、Cu 和 As 来提高催化剂的活性和选择性；另一方面通过加入  $\text{MoO}_3$  和载体稀释导热剂来提高催化剂的热稳定性、导热性能和机械强度，有效地抑制活性组分杂多酸盐的分解和降低催化剂床层热点温度，避免 Mo 和 As 的流失，延长催化剂使用寿命。

本发明提供的杂多酸盐催化剂的组成用下式表示：



其中  $\text{Mo}_{12}\text{P}_a\text{K}_b\text{Sb}_c\text{Cu}_d\text{As}_e\text{A}_f\text{D}_g\text{Q}_h\text{O}_i$  为主催化剂杂多酸盐；Z 为载体稀释导热剂，可选择  $\text{SiC}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  中的一种；Mo、P、K、Sb、Cu 和 As 分别为钼、磷、钾、锑、铜和砷；A 代表钨 (W)、钒 (V)、铌 (Nb)、铁 (Fe) 和铅 (Pb) 中至少一种元素；D 代表硼 (B)、镓 (Ga)、铟 (In)、锗 (Ge) 和硅 (Si) 中至少一种元素；Q 代表铷 (Rb)、铯 (Cs) 和铊 (Tl) 中至少一种元素，a~j 代表各元素的原子比；x、y 代表主催化剂和载体稀释导热剂 Z 的量，

$y/x=11.1\sim50\%$ （重量）；各元素的原子配比为： $a=0.1\sim3$ ,  $b=0.01\sim5$ ,  $c=0.01\sim2$ ,  $d=0.01\sim2$ ,  $e=0.01\sim2$ ,  $f=0.01\sim2$ ,  $g=0\sim0.5$ ,  $h=0.01\sim2$ ,  $i$ 由其它各元素的原子比和介态决定,  $j=1\sim20$ 。钼元素的加入方式为：在催化剂制备前期加入 12 重量份的钼，另有 1 重量份的钼在催化剂制备后期成型时以  $\text{MoO}_3$  的形态加入。

催化剂的制备过程是将相应组分元素的化合物分别溶解，混合搅匀后用氨水调节  $\text{pH}=4\sim7$ ，在  $50\sim90^\circ\text{C}$  搅拌熟化 1~10 小时，在  $100^\circ\text{C}$  蒸发成饼状，然后在  $150\sim250^\circ\text{C}$  预焙烧后，得固体粉末，加入三氧化钼，得催化剂前体，加入稀释导热剂混均成型，最后在  $250\sim450^\circ\text{C}$  下在空气流中焙烧活化 1~10 小时。载体稀释导热剂是在催化剂成型时加入的，占催化剂总重量的 10~30%。

制备催化剂所用的含钼化合物包括磷钼酸、钼酸盐或氧化钼；含磷化合物包括磷钼酸、磷酸、磷酸盐或五氧化二磷；含砷化合物包括砷钼酸、砷酸或五氧化二砷；含钒化合物包括偏钒酸盐或五氧化二钒；含钨化合物为钨酸盐或三氧化钨；含锑化合物包括氧化物和氯化物；含硅和硼的化合物分别为四氯化硅和硼酸；碱金属化合物用氢氧化物或硝酸盐；其它元素的化合物为硝酸盐、醋酸盐、氯化物或氧化物。

通过上述方法制备的催化剂用于气相选择氧化 MAL 合成 MAA 的过程为：原料 MAL、空气或含分子氧的稀释气体混合物及水蒸气经预热后，通入装有催化剂的固定床列管反应器中进行选择氧化反应合成 MAA。所用含分子氧的稀释气体混合物中，分子氧可以来自于纯氧、富氧或空气，稀释气体可以是  $\text{N}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  中的一种或它们按任意比例的混合物。

氧化反应条件为：温度  $220\sim450^\circ\text{C}$ ，优选  $260\sim400^\circ\text{C}$ ；压力  $0.05\sim0.5\text{MPa}$ ，优选常压；反应原料混合气总空速  $500\sim5000\text{h}^{-1}$ ，优选  $800\sim3000\text{h}^{-1}$ ；MAL

的摩尔浓度 1~20%，优选 3~8%；O<sub>2</sub>与 MAL 的摩尔比 0.5~8，优选 1~5；水蒸气与 MAL 的摩尔比为 1~15，优选 3~10。MAL 氧化合成 MAA 的转化率和选择性计算如下：

$$\text{MAL 的转化率} = \frac{\text{消耗的 MAL 摩尔数}}{\text{MAL 的进料摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{MAA 的选择性} = \frac{\text{生成的 MAA 摩尔数}}{\text{消耗的 MAL 摩尔数}} \times 100\%$$

## 具体实施方式

下面将用具体的实施例来说明高性能催化剂的制备方法，及其催化 MAL 选择氧化生成 MAA 的反应性能，但本发明的范围并不限于这些实施例。

### 实施例 1

一种用 85(Mo<sub>12</sub>P<sub>1.5</sub>K<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.3</sub>As<sub>0.2</sub>V<sub>0.5</sub>In<sub>0.3</sub>Cs<sub>0.2</sub>Mo<sub>2</sub>)/15ZrO<sub>2</sub> 表示的一段氧化物催化剂（构成活性组分的金属元素的原子比和载体导热稀释剂）的制备方法如下：

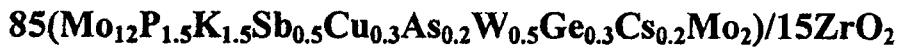
将 105.9 克仲钼酸铵、2.9 克偏钒酸铵、4.2 克氢氧化钾和 2.0 克硝酸铯溶解于 200 克的蒸馏水中，得溶液甲。将 7.4 克磷酸和 1.4 克砷酸溶于 20 克水中，得到溶液乙。将 5.7 克三氯化锑溶于 30 克 10% 重量的稀盐酸水溶液中，再加入 3.6 克硝酸铜和 4.5 克硝酸铟得溶液丙。在搅拌下先将溶液乙加入到溶液甲中，然后将溶液丙加入，并用氨水调节混合液的 pH=6，并升温至 70 °C 熟化 5 小时。在 100 °C 下蒸干后，在 110 °C 下烘干，并在空气气氛中 250

℃焙烧 3 小时，得到固体粉末。往该固体粉末中加入 14.4 克 MoO<sub>3</sub> 得催化剂前体。取 85 克催化剂前体粉末与 15 克 ZrO<sub>2</sub> 混匀，加入 5 克聚乙烯醇饱和溶液，挤压成型制成 10~20 目的颗粒，然后在 380℃ 空气流中焙烧 6 小时，制得最终的成品催化剂。用颗粒粉碎强度测定仪测定催化剂的机械强度为 3.0 千克/厘米。

将 20 克 10~20 目的催化剂颗粒与 20 克 10~20 目的碳化硅颗粒混合后装入固定床管壳式反应器中，在 320℃（热点温度）、常压、MAL:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:2:8:10、空速 1500h<sup>-1</sup> 下进行选择氧化反应。反应进行 80 小时后采集反应产物进行气相色谱分析，MAL 转化率为 85.6%，MAA 选择性 88.3%。在该条件下继续反应 1500 小时，分析结果为 MAL 转化率 85.9%，MAA 选择性 88.8%。在条件下反应 1500 小时催化剂性能稳定，催化剂几乎不发生劣化。

### 实施例 2

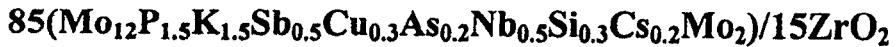
除了用 6.5 克仲钨酸铵和 3.2 克四氯化锗代替 2.9 克偏钒酸铵和 4.5 克硝酸铟。其余均按实施例 1 相同的方法制备催化剂。制得的催化剂组成为：



按实施例 1 相同的方法进行选择氧化反应，在 320℃（热点温度）下反应 80 小时的结果为：MAL 转化率 86.2%，MAA 选择性 87.8%。

### 实施例 3

除了用 3.3 克五氧化二铌和 2.5 克四氯化硅代替 2.9 克偏钒酸铵和 4.5 克硝酸铟，其余均按实施例 1 相同的方法制备催化剂。制得的催化剂组成为：



按实施例 1 相同的方法进行选择氧化反应，在 325℃（热点温度）下反应 80 小时的结果为：MAL 转化率 85.2%，MAA 选择性 87.9%。

#### 实施例 4

除了用 2.0 克五氧化二铌、3.2 克硝酸铅和 3.2 克四氯化锗代替 2.9 克偏钒酸铵和 4.5 克硝酸铟，其余均按实施例 1 相同的方法制备催化剂。制得的催化剂组成为：



按实施例 1 相同的方法进行选择氧化反应，在 325℃（热点温度）下反应 80 小时的结果为：MAL 转化率 86.5%，MAA 选择性 88.9%。

#### 实施例 5

除了用 1.5 克硝酸铷和 15 克碳化硅代替 2.0 克硝酸铯和 15 克 ZrO<sub>2</sub>，其余均按实施例 1 相同的方法制备催化剂。制得的催化剂组成为：



按实施例 1 相同的方法进行选择氧化反应，在 325℃（热点温度）下反应 80 小时的结果为：MAL 转化率 85.5%，MAA 选择性 88.2%。

#### 实施例 6~12

按实施例 1 相同的方法制备催化剂和相同的反应方法进行选择氧化反应，催化剂的组成和反应 80 小时的结果见表 1 和 2。

#### 比较例 1~10

按实施例 1 相同的方法制备催化剂和相同的反应方法进行选择氧化反应，催化剂的组成和反应 80 小时的结果见表 1 和 2。

表 1 催化剂组成

实例编号	催化剂组成
实施例 1	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> V <sub>0.5</sub> In <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 2	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> W <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 3	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.5</sub> Si <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 4	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.3</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 5	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.3</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ge <sub>0.3</sub> Rb <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15SiC
实施例 6	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.3</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ge <sub>0.3</sub> Tl <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15WO <sub>3</sub>
实施例 7	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> W <sub>0.3</sub> V <sub>0.2</sub> Ge <sub>0.3</sub> Rb <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15SiC
实施例 8	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.2</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 9	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 10	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.7</sub> Cu <sub>0.2</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
实施例 11	90(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/10ZrO <sub>2</sub>
实施例 12	75(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/25ZrO <sub>2</sub>
比较例 1	50(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/50ZrO <sub>2</sub>
比较例 2	100(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )
比较例 3	100(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> )
比较例 4	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 5	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Cu <sub>0.3</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 6	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 7	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 8	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> V <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 9	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.7</sub> Cu <sub>0.2</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>
比较例 10	85(Mo <sub>12</sub> P <sub>1.3</sub> K <sub>1.0</sub> Sb <sub>0.7</sub> Cu <sub>0.2</sub> As <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> )/15ZrO <sub>2</sub>

表 2 催化剂的机械强度、反应条件和反应结果

实例编号	颗粒粉碎强度 强度, kg/cm	反应温度 (热点), °C	MAL 转化 率, %	MAA 选择 性, %
实施例 1	3.0	320	85.6	88.3
实施例 2	2.9	320	86.2	87.8
实施例 3	3.0	325	85.2	87.9
实施例 4	3.1	325	86.5	88.9
实施例 5	3.2	325	85.5	88.2
实施例 6	3.2	320	85.9	87.9
实施例 7	3.4	320	86.9	88.0
实施例 8	3.0	330	86.1	87.2
实施例 9	2.9	330	87.1	88.3
实施例 10	2.9	330	86.3	88.1
实施例 11	2.5	320	87.2	88.0
实施例 12	3.5	330	85.5	88.6
比较例 1	3.6	335	82.4	83.9
比较例 2	1.8	320	89.6	76.9
比较例 3	0.9	320	90.3	70.4
比较例 4	3.0	330	84.3	78.9
比较例 5	2.9	330	85.6	77.8
比较例 6	2.9	330	86.5	78.2
比较例 7	2.9	330	80.2	73.8
比较例 8	2.8	330	75.3	72.9
比较例 9	2.9	330	85.7	85.1
比较例 10	2.8	330	78.2	68.9