



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105772013 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 20

(21) 申请号 201410837894. X

C07C 45/35(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 25

C07C 45/37(2006. 01)

(71) 申请人 上海华谊新材料有限公司

地址 201424 上海市奉贤区苍工路 295 弄
100 号 357 室

申请人 上海华谊丙烯酸有限公司

(72) 发明人 唐晓林 李雪梅 庄岩 秦春华
马建学 褚小东 季金华

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

B01J 23/883(2006. 01)

C07C 47/22(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

复合多金属氧化物催化剂及制备方法

(57) 摘要

公开了复合多金属氧化物催化剂及制备方法。该催化剂用于由丙烯制备丙烯醛、异丁烯或叔丁醇制备甲基丙烯醛的气相催化氧化反应。该催化剂的成分为 $Mo_{1.5} Bi_b Co_c Ni_d Fe_e A_f B_g C_h D_i O_j$, 加热处理催化剂各必须成分的原料盐溶液的混合浆液, 制得失重量在 20 ~ 37% 的催化剂前驱体, 将催化剂前驱体 / 或混合载体进行预焙烧得催化剂前体粉末, 催化剂前体粉末在 150 ~ 520℃ 的失重量在 3 ~ 5%。将催化剂前体混合相对于前体粉末 18 ~ 38wt. % 粘结剂 (水) 和 / 或 5 ~ 15wt. % 扩孔剂后成型、焙烧得催化剂。该发明催化剂具有良好机械强度, 催化剂的活性和对目标产物的选择性明显提高, 该复合多金属氧化物催化剂发明方法的工业应用价值极大。

1. 一种复合金属氧化物催化剂,它具有下述通式 (I) :



其中 Mo 为钼、Bi 为铋、Co 为钴、Ni 为镍、Fe 为铁、O 为氧 ;

A 为从钠、钾、铷、铯、铊中选出的至少一种元素 ;

B 为从硼、磷、锰、锌、砷、铋、锡、锑、铅、铈中选出的至少一种元素 ;

C 为从铈、铬、铈、钨、钨、钨中选出的至少一种元素 ;

D 为从钙、镁、钡、铈、铈中选出的至少一种元素 ,

a ~ j 表示各个元素的原子比,当 a = 12.5 时, b = 0.3 ~ 5.5、c = 1 ~ 10、d = 1 ~ 12、e = 0.05 ~ 3.5、f = 0 ~ 2、g = 0.01 ~ 2、h = 0.03 ~ 3、i = 0 ~ 4, j 是满足其他元素的氧化状态的数值 ;

所述催化剂是用如下方法制得的 :

(i) 将前驱体化合物混合,得到催化剂前驱体 ;

(ii) 在 120-300℃ 的温度下,对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时 ;

(iii) 加入粘合剂和扩孔剂,焙烧之。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于 :

A 为钠和 / 或钾, B 为铈, C 为铈, D 为钙和 / 或镁 ;

当 a = 12.5 时, b = 0.5-5.0, c = 1.5-9.5, d = 2-11, e = 0.15-3.2, f = 0.3-1.8, g = 0.1-1.8, h = 0.08-2.6, i = 0.5-3.5 ; j 是满足其他元素的氧化状态的数值。

3. 如权利要求 2 所述的催化剂,其特征在于 :

当 a = 12.5 时, b = 2.0-3.5, c = 3-8, d = 5-8, e = 0.8-2.0, f = 0.9-1.2, g = 0.3-1.2, h = 0.8-2.0, i = 1.5-2.0, j 是满足其他元素的氧化状态的数值。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂,其特征在于预焙烧温度为 120-240℃, 阶梯温度为 120、150、175、180、190、210 和 240℃、各阶梯温度段升温速率为 0.2-5℃ /min, 较佳为 0.5-2.5℃ /min ; 各阶梯温度段预焙烧时间为 0.2-5h, 较佳为 0.3-2h。

5. 如权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂,其特征在于所述预焙烧的气氛是氮气、水蒸气、氦气、空气或者其混合气体。

6. 如权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂,其特征在于所述粘合剂是水 ; 所述扩孔剂选自乙二醇、甘油、羟丙基纤维素、甲壳素、硝酸铵、对苯二甲酸、或者两种或更多种的混合物。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述催化剂的制造方法,包括 :

(i) 将前驱体化合物混合,得到催化剂前驱体 ;

(ii) 在 120-300℃ 的温度下,对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时 ;

(iii) 加入粘合剂和扩孔剂,焙烧之。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于预焙烧温度为 120-240℃, 阶梯温度为 120、150、175、180、190、210 和 240℃、各阶梯温度间的升温速率为 0.2-5℃ /min, 较佳为 0.5-2.5℃ /min ; 各阶梯温度段预焙烧时间为 0.2-5h, 较佳为 0.3-2h。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于所述预焙烧的气氛是氮气、水蒸气、氦气、空气或者其混合气体。

10. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于所述粘合剂是水 ; 所述扩孔剂选自乙二

醇、甘油、羟丙基纤维素、甲壳素、硝酸铵、对苯二甲酸、或者两种或更多种的混合物。

复合多金属氧化物催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合氧化物催化剂,该催化剂用于由丙烯制备丙烯醛、异丁烯或叔丁醇制备甲基丙烯醛的气相催化氧化反应。本发明所述催化剂具有良好机械强度、催化剂的活性和对目标产物的选择性。本发明还涉及所述复合氧化物催化剂的制造方法。

背景技术

[0002] 丙烯酸和甲基丙烯酸是重要的有机化工原料和聚合物的中间体,工业上主要由丙烯或异丁烯(叔丁醇)两步法气相催化氧化制备,即烯烃与空气和水蒸气按一定比例混合后,进入装有适宜将烯烃氧化为醛催化剂的第一段反应器中,该一段催化剂为 Mo-Bi 系复合氧化物催化剂。若要提高生产装置的产能,在提高空速的情况下,除了要优化复合氧化物催化剂各元素配比外,还要选择合适的惰性载体,通过引入扩孔剂对催化剂的表面积、孔容孔径的改善。通过载体以及扩孔剂使复合氧化物催化剂得到较高的性能,即原料转化率和选择性的提高,得到的产物的单耗减低,可大幅度的使石油能源的有效利用。

[0003] 现有技术对所述催化剂进行了各种研究和改进,使得催化剂的性能和氧化反应的性能得到了提高。

[0004] 例如,日本三菱化学株式会社的中国专利 CN101066528B 公开了一种催化剂,它具有如下化学通式:

[0005] $\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Co}_c \text{Ni}_d \text{Fe}_e \text{X}_f \text{Y}_g \text{Z}_h \text{Si}_i \text{O}_j$,

[0006] 其中 X 是从含镁(Mg)、钙(Ca)、锌(Zn)、铈(Ce)、钐(Sm)及卤素元素中选出的至少一种元素,

[0007] Y 是从含钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)及铊(Tl)的元素中选出至少一种元素,

[0008] Z 是从含硼(B)、磷(P)、砷(As)及钨(W)的元素中选出至少一种元素, a ~ j 表示各个元素的原子比, a = 12 时, b = 0.5 ~ 7、c = 0 ~ 10、d = 0 ~ 10 (但是 c+d = 1 ~ 10)、e = 0.05 ~ 3、f = 0 ~ 2、g = 0.04 ~ 2、h = 0 ~ 3、i = 5 ~ 48, j 是满足其他元素的氧化状态的数值。

[0009] 使用时将该催化剂 20ml 填充到内径 15mm 的不锈钢制的带有奈塔夹套的反应管内,在常压、接触时间 2.0 秒下通过丙烯浓度 10%、蒸汽浓度 17% 及空气浓度 73% 的原料气体,实施丙烯的氧化反应时,在 310℃ 的反应温度下,丙烯转化率 99%,丙烯醛选择性 95.2%,丙烯醛收率 94.2%。

[0010] 日本触媒株式会社的中国专利申请 CN1440834A 公开了一种催化剂及其制备方法。该申请目的在于提供合适的复合金属氧化物催化剂制备方法,可以重现性良好的制备活性、选择性和机械强度优良的合成不饱和醛和/或不饱和羧酸用催化剂。使用时,在该催化剂存在下,将丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中选出的至少一种化合物作为原料,通过分子态氧气或者含分子态氧气的气体来进行气相催化氧化,制备相应的不饱和醛和/或不饱和羧酸。其催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0011] 在加热处理以钼、铋和铁为必须成分的原料盐水溶液或者水性浆液,制备催化剂

前体 P1, 向该 P1 中添加粘结剂, 混合制备成催化剂前体 P2, 将 P2 成型烧结, 制备不饱和醛和 / 或不饱和羧酸合成用催化剂, 其中前述催化剂前体 P1 减少率在 10 质量%以上、低于 40 质量%的范围。在该方法中, 向催化剂前体 P1 中添加水或者成型助剂和气孔形成剂, 使催化剂形成良好的孔结构。作为这些物质, 优选对催化剂的性能 (活性、目标产物的选择性) 没有不良影响的物质, 但是此类物质使催化剂的耐磨强度和测压强度下降, 不利于工业使用。

[0012] 尽管上述研究和改进, 使得催化剂的性能和氧化反应的性能得到了一定的提高, 但是仍在催化剂的强度、主产物选择性和稳定性的提高等方面存在不足之处。众所周知, 当催化剂的孔容、孔径的增大, 细孔内扩散效率明显上升, 催化剂的活性和对目标产物的选择性提高。但是, 这种改变也会带来催化剂强度的下降, 并产生一些问题: 例如, 催化剂装填过程中容易破碎, 反应管底部在较大压力下碎裂, 引起反应管压降的增加。

[0013] 因此, 仍需要开发一种催化剂, 它在保持或者改进催化剂的催化活性和产物选择性的同时具有高的机械强度和低粉化率。还需要开发这种催化剂的制造方法。

发明内容

[0014] 因此, 本发明的一个目的是提供这样一种催化剂, 它在保持或者改进催化剂的催化活性和产物选择性的同时具有高的机械强度和低粉化率。

[0015] 本发明的另一个目的是提供所述催化剂的制造方法。

[0016] 因此, 本发明的一个方面是提供一种复合金属氧化物催化剂, 它具有下述通式 (I) :

[0017] $\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Co}_c \text{Ni}_d \text{Fe}_e \text{A}_f \text{B}_g \text{C}_h \text{D}_i \text{O}_j$ (I)

[0018] 其中 Mo 为钼、Bi 为铋、Co 为钴、Ni 为镍、Fe 为铁、O 为氧 ;

[0019] A 为从钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、铯 (Cs) 中选出的至少一种元素 ;

[0020] B 为从硼 (B)、磷 (P)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、砷 (As)、铌 (Nb)、锡 (Sn)、铟 (In)、碲 (Te)、铅 (Pb)、锑 (Sb) 中选出的至少一种元素 ;

[0021] C 为从铈 (Ce)、铬 (Cr)、铼 (Re)、钨 (W)、钐 (Sm) 中选出的至少一种元素 ;

[0022] D 为从钙 (Ca)、镁 (Mg)、钡 (Ba)、铊 (Tl)、镓 (Ga) 中选出的至少一种元素,

[0023] a ~ j 表示各个元素的原子比, 当 a = 12.5 时, b = 0.3 ~ 5.5、c = 1 ~ 10、d = 1 ~ 12、e = 0.05 ~ 3.5、f = 0 ~ 2、g = 0.01 ~ 2、h = 0.03 ~ 3、i = 0 ~ 4, j 是满足其他元素的氧化状态的数值 ;

[0024] 所述催化剂是用如下方法制得的 :

[0025] (i) 将前驱体化合物混合, 得到催化剂前驱体 ;

[0026] (ii) 在 120-300℃ 的温度下, 对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时 ;

[0027] (iii) 加入粘合剂和扩孔剂, 焙烧之。

[0028] 本发明的另一方面涉及一种催化剂的制造方法, 所述催化剂具有如下通式 (I) :

[0029] $\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Co}_c \text{Ni}_d \text{Fe}_e \text{A}_f \text{B}_g \text{C}_h \text{D}_i \text{O}_j$ (I)

[0030] 其中 Mo 为钼、Bi 为铋、Co 为钴、Ni 为镍、Fe 为铁、O 为氧 ;

[0031] A 为从钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、铯 (Cs) 中选出的至少一种元素 ;

[0032] B 为从硼 (B)、磷 (P)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、砷 (As)、铌 (Nb)、锡 (Sn)、铟 (In)、碲 (Te)、

铅 (Pb)、锑 (Sb) 中选出的至少一种元素 ;

[0033] C 为从铈 (Ce)、铬 (Cr)、铼 (Re)、钨 (W)、钐 (Sm) 中选出的至少一种元素 ;

[0034] D 为从钙 (Ca)、镁 (Mg)、钡 (Ba)、铟 (Tl)、镓 (Ga) 中选出的至少一种元素 ,

[0035] $a \sim j$ 表示各个元素的原子比, 当 $a = 12.5$ 时, $b = 0.3 \sim 5.5$ 、 $c = 1 \sim 10$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0.05 \sim 3.5$ 、 $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.01 \sim 2$ 、 $h = 0.03 \sim 3$ 、 $i = 0 \sim 4$, j 是满足其他元素的氧化状态的数值 ;

[0036] 所述方法包括 :

[0037] (i) 将前驱体化合物混合, 得到催化剂前驱体 ;

[0038] (ii) 在 $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时 ;

[0039] (iii) 加入粘合剂和扩孔剂, 焙烧之。

具体实施方式

[0040] a) 复合金属氧化物催化剂

[0041] 本发明复合金属氧化物催化剂具有下述通式 (I) :

[0042] $\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Co}_c \text{Ni}_d \text{Fe}_e \text{A}_f \text{B}_g \text{C}_h \text{D}_i \text{O}_j$ (I)

[0043] 其中 Mo 为钼、Bi 为铋、Co 为钴、Ni 为镍、Fe 为铁、O 为氧 ;

[0044] A 为从钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、铯 (Cs) 中选出的至少一种元素 ; 较好为钠 (Na) 和 / 或钾 (K) ; 更好为钾 (K) ;

[0045] B 为从硼 (B)、磷 (P)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、砷 (As)、铌 (Nb)、锡 (Sn)、铟 (In)、碲 (Te)、铅 (Pb)、锑 (Sb) 中选出的至少一种元素 ; 较好为磷 (P)、砷 (As)、锑 (Sb) 中选出的至少一种元素 ; 优选为锑 (Sb) ;

[0046] C 为从铈 (Ce)、铬 (Cr)、铼 (Re)、钨 (W)、铈 (Ce) 中选出的至少一种元素 ; 较好为铈 (Ce) 和 / 或铈 (Ce) ; 优选为铈 (Ce) ;

[0047] D 为从钙 (Ca)、镁 (Mg)、钡 (Ba)、铟 (Tl)、镓 (Ga) 中选出的至少一种元素 ; 较好为钙 (Ca)、镁 (Mg)、钡 (Ba) 中选出的至少一种元素 ; 优选钙 (Ca) 和 / 或镁 (Mg) ;

[0048] $a \sim j$ 表示各个元素的原子比, 当 $a = 12.5$ 时,

[0049] $b = 0.3 \sim 5.5$, 较好为 $0.5\sim 5.0$, 更好为 $1\sim 4.5$, 宜为 $1.5\sim 4.0$, 优选 $2.0\sim 3.5$;

[0050] $c = 1 \sim 10$, 较好为 $1.5\sim 9.5$, 更好为 $2\sim 9$, 宜为 $2.5\sim 8.5$, 优选 $3\sim 8$;

[0051] $d = 1 \sim 12$, 较好为 $2\sim 11$, 更好为 $3\sim 10$, 宜为 $4\sim 9$, 优选 $5\sim 8$;

[0052] $e = 0.05 \sim 3.5$, 较好为 $0.15\sim 3.2$, 更好为 $0.3\sim 3.0$, 宜为 $0.5\sim 2.5$, 优选 $0.8\sim 2.0$;

[0053] $f = 0 \sim 2$, 较好为 $0.3\sim 1.8$, 更好为 $0.5\sim 1.6$, 宜为 $0.8\sim 1.4$, 优选 $0.9\sim 1.2$;

[0054] $g = 0.01 \sim 2$, 较好为 $0.1\sim 1.8$, 更好为 $0.15\sim 1.6$, 宜为 $0.25\sim 1.4$, 优选 $0.3\sim 1.2$;

[0055] $h = 0.03 \sim 3$, 较好为 $0.08\sim 2.6$, 更好为 $0.18\sim 2.4$, 宜为 $0.3\sim 2.2$, 优选 $0.8\sim 2.0$;

[0056] $i = 0 \sim 4$, 较好为 $0.5\sim 3.5$, 更好为 $0.8\sim 3.2$, 宜为 $1.2\sim 2.8$, 优选 $1.5\sim 2.0$;

[0057] j 是满足其他元素的氧化状态的数值。

[0058] 本发明催化剂制造方法包括如下步骤 :

[0059] (i) 将前驱体化合物混合, 得到催化剂前驱体 ;

[0060] 在本发明中, 术语“前驱体化合物”是指含有催化剂所需元素的水溶性化合物或者氧化物。例如, 钼元素的前驱体化合物有磷钼酸、钼酸盐或氧化钼 ; 钨元素的前驱体化合物

有钨酸盐或三氧化钨；碱金属或碱土金属元素的前驱体化合物有该元素的氢氧化物、硝酸盐或者氧化物；其它元素前驱体化合物包括其醋酸盐、硝酸盐、氯化物或氧化物，优选使用铵盐和硝酸盐。

[0061] 当用于本发明方法的前驱体化合物是催化剂所需元素的氧化物时，本发明所述步骤包括均匀混合该氧化物，得到催化剂前驱体。

[0062] 当用于本发明方法的前驱体化合物是水溶性化合物时，例如催化剂所需元素的铵盐和 / 或硝酸盐时，本发明所述步骤包括将所述化合物混合均匀，调节 pH 使之共沉淀，随后干燥得到所述催化剂前驱体。

[0063] 适用的共沉淀方法无特别的限制，可以是本领域已知的任何常规共沉淀方法。在本发明的一个实例中，所述共沉淀方法包括用碱调节 pH。适用的碱无特别的限制，可以是本领域已知的常规碱性化合物。在本发明的一个实例中，采用氨水调节 pH 使之共沉淀。

[0064] 在本发明中，术语“催化剂前驱体”是指所需催化剂元素的例如氧化物的混合物，该混合物经烧制后可得到所需的催化剂。

[0065] 在本发明的一个实例中，复合金属氧化物催化剂的前驱体化合物（或者称为原料盐）的水性浆液可以通过共沉淀的方法得到，即将上述催化剂原料制成水溶液，并将它们顺序混合、搅拌，混合的顺序和压力没有特殊限制，温度控制在 60 ~ 70℃，共沉淀的过程中可以氨水或者尿素控制水溶液的 pH。

[0066] 在本发明的一个实例中，将浆液的 PH 值控制在 1.5 ~ 3，较好 1.8-2.8，更好 1.9-2.5，优选 2-2.3。

[0067] 在本发明的一个实例中，将如此制得的催化剂原料混合浆液进行加热处理，制得催化剂前驱体。制备催化剂前驱体的加热处理方法，可以用喷雾干燥或者转鼓式干燥等制得粉末状的催化剂前驱体，也可以通过箱式烘箱、隧道窑等在气流中加热制得。

[0068] 在本发明的一个较好实例中，通过差热仪对催化剂前驱体进行差热分析，符合要求的前驱体粉末在 150 ~ 500℃ 之间的失重量在 10 ~ 40wt. % 范围，优选为 20 ~ 37wt. %。前驱体粉末在 150 ~ 500℃ 之间的失重量可以通过调节蒸气温度和 / 或蒸气的线速度和 / 或加热处理时间进行控制。加热蒸气温度越高，蒸气线速度越大，加热处理时间越长，催化剂前驱体的失重量越小。

[0069] (ii) 在 120-300℃ 的温度下，对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时

[0070] 对催化剂前驱体进行预焙烧的加工条件是达到本发明发明目的的关键。申请人发现，当对催化剂前驱体进行特定的预焙烧处理，可使最终制得的复合氧化物催化剂在扩孔剂的作用下不仅具有改进的催化活性和选择性，而且还具有改进的催化剂机械强度和低的粉化率。

[0071] 本发明对催化剂前驱体的预焙烧是在 120-300℃ 的温度下进行的，最好在 120-240℃ 的温度下进行预焙烧。在本发明的一个实例中，预焙烧是一种阶梯式的焙烧过程，即将其加热至一预定温度（即第一阶梯温度），保温预定的时间，随后再加热至另一预定的温度（即第二阶梯温度），再保温预定的时间，…，直至在最高的预焙烧温度保温预定的时间。

[0072] 在本发明的一个实例中，所述预焙烧是在 120-240℃ 的温度下进行的，其中具有 7 个均分的阶梯温度，每个阶梯温度保温 20-40 分钟，较好保温 28-32 分钟。在本发明的一个

较好的实例中,将催化剂前驱体在 120、150、175、180、190、210 和 240℃的阶梯温度下焙烧保温 30 分钟。

[0073] 在本发明的一个实例中,所述预焙烧是在 120℃、150℃、175℃、180℃、190℃、210℃和 240℃的阶梯温度下进行的。在本发明的一个实例中,所述预焙烧的两个阶梯温度之间的升温速率为 0.2-5℃/min,较佳为 0.5-2.5℃/min。

[0074] 本发明对催化剂前驱体进行预焙烧的预焙烧各温度段预焙烧时间为 0.2-5h,较佳为 0.3-2h。

[0075] 在本发明的一个实例中,采用分段加热的方法进行预焙烧,每个温度段的加热时间为 0.2-5 小时,较佳为 0.3-4 小时,宜为 0.5-3 小时,优选 0.8-2 小时。在本发明的一个较好实例中,所述预焙烧在是以 0.2 小时、5 小时、0.3 小时、4 小时、0.5 小时、3 小时、0.8 小时、2 小时中的任意两个为端点形成的时间范围内进行的分段进行的。

[0076] 本发明预焙烧的气氛可以是氮气、水蒸气、氦气、空气或者其混合气体。在本发明的一个实例中,所述预焙烧是在空气中或者在 5-50%氧含量的氧氮混合气体中进行的。

[0077] 在本发明的一个实例中,所述预焙烧时的气体流速为 0.1-25.0ml/g_{催化剂}·min,较佳为 0.4-15ml/g_{催化剂}·min。

[0078] 本发明催化剂前驱体可以单独预焙烧或者与担载催化剂的惰性载体混合后进行预焙烧。所述惰性载体的非限定性例子有,例如二氧化硅粉末、氧化钛粉末、硅粉粉末、碳化硅粉末、石墨粉末、氧化铝粉末或其混合粉末。这些物质的加入可有效改善催化剂的机械强度,当需要更高的机械强度时,可以适当添加这些载体物质。

[0079] 在本发明的一个实例中,将催化剂前驱体与所述惰性载体以 100:1-30 的重量比,较好以 100:5-25 的重量比,更好 100:8-20 的重量比,宜为 100:10-15 的重量比相混合,随后进行预焙烧。

[0080] 预焙烧程序结束后,在同样的气氛下降至室温,即得到后续成型使用的催化剂前体粉末。

[0081] (iii) 加入粘合剂和扩孔剂,焙烧之。

[0082] 添加、混合到催化剂前体粉末的粘合剂、扩孔剂种类没有特殊限制,例如可以举出催化剂成型的公知的粘合剂,优选水。

[0083] 添加、混合到催化剂前体的粘合剂(例如水)的量为相对于上述催化剂前体粉末,为 5~50wt.%,优选为 12~45wt.%,更优选为 18~38wt.%。

[0084] 与粘合剂(例如水)共同添加作为扩孔剂的物质,这些物质一方面可以使催化剂成型后形成较发达孔结构,另一方面可以提高催化剂的侧压强度和耐磨强度。添加的这些扩孔剂,优选为对催化剂的性能(活性、目标产物的选择性)没有不良影响的物质。即焙烧后不残留在催化剂中,即使焙烧后残留在催化剂中,也对催化剂的物质组成没有任何影响。

[0085] 所述扩孔剂的非限定性例子可以举出有机扩孔剂,例如乙二醇、甘油、羟丙基纤维素、甲壳素、对苯二甲酸或者两种或更多种的混合物等,和无机混合物,例如硝酸铵、碳酸铵或其混合物等。

[0086] 添加扩孔剂的量相对于催化剂前体粉末,为 1-25wt%,较好 3-22wt%,更好 5-18wt%,优选为 8-15wt%。如果扩孔剂添加量过低,则催化剂不能形成发达的孔结构;相反,如果扩孔剂的添加量过多,则催化剂的机械强度会显著降低,所以优选的添加量为不使

催化剂的测压强度和 / 或者耐磨强度下降到工业使用不能容忍的程度的最大量,保障催化剂具有良好的孔结构。

[0087] 本发明催化剂的成型方法可以是挤出成型、压片成型或者载持成型等,这样得到催化剂形状为球形、圆柱形或不规则形状等实心或空心颗粒。

[0088] 催化剂平均直径为 1 ~ 15mm,优选为 4 ~ 8mm。

[0089] 本发明方法还包括将所述成型催化剂在 350-600℃、优选在 450-550℃ 的温度下于氧含量为 1% -21% 的含分子氧的气体中焙烧 1-20 小时。所述焙烧气氛中的分子氧来自于空气或纯氧,其余为 N₂、H₂O、He 或 Ar 中的一种或其按任意比例的混合物,焙烧气体相对催化剂的体积空速为 10-1500h⁻¹。

[0090] 这样制得的催化剂进行机械强度测试,测试方法如下:压片成型所得催化剂的侧压强度在大连智能试验机厂 ZQ-2 型智能颗粒试验机上进行测试,取 100 个颗粒进行测试并计算其平均值,单位为 N/cm。

[0091] 本发明催化剂的侧压强度为 26N/cm 或更高,较好为 28N/cm 或更高,宜为 30N/cm 或更高,优选 32N/cm 或更高(工业能容忍的最低测压强度为 25N/cm)。

[0092] 将催化剂放入不同目数的筛子内进行一定程度的筛分来考察催化剂的耐磨强度,优选的筛子为 7 目和 60 目,采用如下方法算得耐磨强度:

[0093] 耐磨强度 = 过筛之后催化剂的质量 / 未筛催化剂质量

[0094] 本发明优选 7 目过筛耐磨强度 >99.5%,60 目过筛耐磨强度 >99.7%。

[0095] b) 催化剂的制造方法

[0096] 本发明催化剂可采用上面描述的方法制得。具体地说,本发明催化剂的制造方法包括如下步骤:

[0097] (i) 将前驱体化合物混合,得到催化剂前驱体;

[0098] (ii) 在 120-300℃ 的温度下,对该催化剂前驱体预焙烧 18-22 小时;

[0099] (iii) 加入粘合剂和扩孔剂,焙烧之。

[0100] 本发明催化剂制造方法的具体细节可参见上面的描述。

[0101] c) 催化反应

[0102] 本发明基于 Mo-Bi-Fe-Co 的复合金属氧化物可作为催化剂,用于丙烯部分氧化制备丙烯醛或异丁烯(叔丁醇)部分氧化制备甲基丙烯醛的反应。

[0103] 在本发明的一个实例中,丙烯选择氧化反应条件为:温度 280-380℃,绝压 0.1-0.5MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹(STP) 或更高, O₂与丙烯的摩尔比为 1-10,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1-15, N₂与丙烯的摩尔比为 0-10。

[0104] 在本发明的一个实例中,异丁烯或叔丁醇选择氧化反应条件为:温度 300-390℃,绝压 0.1-0.5MPa,反应原料混合气体总空速 500-5000h⁻¹, O₂与异丁烯或叔丁醇的摩尔比为 1-10,水蒸气与异丁烯或叔丁醇的摩尔比为 1-15。

[0105] 本发明中,对转化率、选择性和收率定义如下:

[0106] 转化率(mol%) = (已反应的丙烯或异丁烯(叔丁醇)的摩尔数) / (供应的丙烯或异丁烯(叔丁醇)的摩尔数) × 100

[0107] 选择性(mol%) = (得到的目的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸摩尔数) / (已反应的丙烯或异丁烯(叔丁醇)的摩尔数) × 100

[0108] 收率(mol%) = (得到的目的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸摩尔数)/(供应的丙烯或异丁烯(叔丁醇)的摩尔数) × 100

[0109] 反应混合物中产物的量可采用本领域已知的任何常规方法测定。在本发明的一个实例中,反应产物分布采用日本岛津气相色谱仪进行分析。氧化反应产物气体通过十通阀进样,先通过预柱进行预分离,将低沸点气体(包括烯烃、CO₂、O₂、N₂和CO等)和高沸点的有机产物分离开,再通过六通阀将烯烃、CO₂、O₂、N₂和CO分离并通过TCD分析检测,有机产物被反吹进入一套毛细管色谱系统用FID检测器检测。通过定量管进样分析含N₂、CO、CO₂、丙烯和丙酮的标准气体,多次分析取各物质峰面积的平均值,测得各物质的相对摩尔校正因子。再配制含丙酮、丙烯醛和丙烯酸等有机产物的标准溶液,多次进样分析,取各物质峰面积的平均值,以标准气体测得丙酮的绝对校正因子为参照,计算得到各种有机产物的相对校正因子。一次进样后,可得到各物质的摩尔百分含量。由于氮气不参与反应,其流量恒定,将所有含碳物质和氮气相关联,计算含碳物质的摩尔量,再和进料量计算,可以计算各物质的收率和丙烯的转化率,同时计算碳平衡,以下讨论所使用的数据均为碳平衡在95%~105%之间的数据。

[0110] 下面通过实施例对本发明作进一步的描述,但保护范围不受实施例的限制。

[0111] 实施例 1

[0112] 1. 催化剂的制备

[0113] 烧杯中加入450ml水并加热至65℃后,加入钼酸铵148.64g、硝酸钾0.81g、三氧化二锑1.89g,搅拌溶解得溶液A,溶液A温度保持在70℃。然后在另一烧杯中加入130ml水加热至60℃后,依次加入硝酸铁56.90g、硝酸钴104.98g、硝酸镍51.19g、硝酸铈1.47g、醋酸钙1.07g,充分搅拌混合,再加入3ml硝酸,之后慢慢添加硝酸铋49.02g,充分搅拌溶解得溶液B,溶液B温度保持在60℃。准备30ml氨水。在70℃剧烈搅拌下,将(B)溶液滴入(A)溶液,同时加入氨水保持浆状液的PH值,加入完毕后继续搅拌至混合均匀。浆状液倒入磁盘中,于200℃烘箱中干燥20小时,干燥好的产物粉碎混合后得到催化剂活性相前驱体。

[0114] 取活性相前驱体粉末140g与60g硅粉混合,在300ml/min空气中、在120~240℃的温度下以120℃、150℃、175℃、180℃、190℃、210℃和240℃为阶梯温度、两个阶梯温度之间的升温速率为4℃/min,每个阶梯温度的保温时间为30分钟,总共预焙烧22小时,降温冷却后的催化剂前体粉末100g与10g扩孔剂(羟丙基纤维素)混合,用小型成型机将得到的催化剂前体粉末压片成外径5mm、内径2mm、长3mm的圆柱型中空颗粒,颗粒在窑炉内510℃焙烧得到催化剂。

[0115] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0116] 2. 催化反应

[0117] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为120h⁻¹(STP),O₂与丙烯的摩尔比为1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为1.5。

[0118] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0119] 实施例 2

[0120] 1. 制备催化剂

[0121] 烧杯中加入450ml水并加热至65℃后,加入钼酸铵148.64g、硝酸钾0.81g,搅拌溶

解得溶液 A, 溶液 A 温度保持在 70℃。然后在另一烧杯中加入 130ml 水加热至 60℃后, 依次加入硝酸铁 56.90g、硝酸钴 104.98g、硝酸镍 51.19g, 充分搅拌混合, 再加入 3ml 硝酸, 之后慢慢添加硝酸铋 49.02g, 充分搅拌溶解得溶液 B, 溶液 B 温度保持在 60℃。准备 30ml 氨水。在 70℃剧烈搅拌下, 将 (B) 溶液滴入 (A) 溶液, 同时加入氨水保持浆状液的 PH 值, 加入完毕后继续搅拌至混合均匀。浆状液倒入磁盘中, 于 150℃烘箱中干燥 20 小时, 干燥好的产物粉碎混合后得到催化剂活性相前驱体。

[0122] 取活性相前驱体粉末 140g 与 60g 硅粉混合, 在 300ml/min 空气中、在 120 ~ 240℃ 的温度下以 120℃、150℃、175℃、180℃、190℃、210℃ 和 240℃ 为阶梯温度、两个阶梯温度之间的升温速率为 4℃ /min, 每个阶梯温度的保温时间为 30 分钟, 总共预焙烧 22 小时, 降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合, 用小型成型机将得到的催化剂前体粉末压片成外径 5mm、内径 2mm、长 3mm 的圆柱型中空颗粒, 颗粒在窑炉内 510℃ 焙烧得到催化剂。

[0123] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度, 结果列于下表。

[0124] 2. 催化反应

[0125] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为: 绝压 0.1MPa, 烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹ (STP), O₂ 与丙烯的摩尔比为 1.6, 水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0126] 测定转化率和收率, 结果如下表所示。

[0127] 对比例 1

[0128] 1. 制备催化剂

[0129] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 140g 与 60g 硅粉混合, 在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧, 预焙烧程序同实施例 1, 降温冷却、成型、焙烧得催化剂。

[0130] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度, 结果列于下表。

[0131] 2. 催化反应

[0132] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为: 绝压 0.1MPa, 烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹ (STP), O₂ 与丙烯的摩尔比为 1.6, 水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0133] 测定转化率和收率, 结果如下表所示。

[0134] 实施例 3

[0135] 1. 制备催化剂

[0136] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 200g, 在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧, 预焙烧程序同实施例 1, 降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合, 成型、焙烧得催化剂。

[0137] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度, 结果列于下表。

[0138] 2. 催化反应

[0139] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为: 绝压 0.1MPa, 烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹ (STP), O₂ 与丙烯的摩尔比为 1.6, 水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0140] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0141] 实施例 4

[0142] 1. 制备催化剂

[0143] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 15g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0144] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0145] 2. 催化反应

[0146] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0147] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0148] 实施例 5

[0149] 1. 制备催化剂

[0150] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 5g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0151] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0152] 2. 催化反应

[0153] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0154] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0155] 实施例 6

[0156] 1. 制备催化剂

[0157] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 甲壳素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0158] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0159] 2. 催化反应

[0160] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0161] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0162] 实施例 7

[0163] 1. 制备催化剂

[0164] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 硝酸铵混合,成型、焙烧得催化剂。

[0165] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0166] 2. 催化反应

[0167] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0168] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0169] 实施例 8

[0170] 1. 制备催化剂

[0171] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 对苯二甲酸混合,成型、焙烧得催化剂。

[0172] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0173] 2. 催化反应

[0174] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0175] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0176] 对比例 2

[0177] 1. 制备催化剂

[0178] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 140g 与 60g 硅粉混合,在通 300ml/min 空气条件下,280℃ 温度下预焙烧 22h,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0179] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0180] 2. 催化反应

[0181] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0182] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0183] 对比例 3

[0184] 1. 制备催化剂

[0185] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 140g 与 60g 硅粉混合,在通 300ml/min 空气条件下,450℃ 温度下预焙烧 22h,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0186] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0187] 2. 催化反应

[0188] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h^{-1} (STP), O_2 与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0189] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0190] 对比例 4

[0191] 1. 制备催化剂

[0192] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 140g 与 60g 硅粉混合,在通 300ml/min 空气条件下,120℃开始不分段直接预焙烧至 240℃,升温速率同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0193] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0194] 2. 催化反应

[0195] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹(STP),O₂与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0196] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0197] 实施例 9

[0198] 1. 制备催化剂

[0199] 催化剂活性前驱体的制备方法同实施例 1。取活性相前驱体粉末 180g 与 20g 硅粉混合,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 羟丙基纤维素混合,成型、焙烧得催化剂。

[0200] 测定该催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0201] 2. 催化反应

[0202] 将上面制得的催化剂用于丙烯部分氧化制备丙烯醛。丙烯选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,烯烃相对于催化剂的体积空速为 120h⁻¹(STP),O₂与丙烯的摩尔比为 1.6,水蒸气与丙烯的摩尔比为 1.5。

[0203] 测定转化率和收率,结果如下表所示。

[0204] 实施例 10

[0205] 1. 制备催化剂

[0206] 将 1000g 仲钨酸铵溶解于 2L 蒸馏水中,记为溶液 A,溶液 A 温度保持在 70℃;将 192.6g 硝酸铁、755.5g 硝酸钴、27.5g 硝酸镍、9.5g 硝酸钾、5.5g 硝酸铯溶于 1.5L 蒸馏水中,记为溶液 B,溶液 B 温度保持在 60℃,向 B 溶液中加入 5ml 硝酸,再加入 297.6g 硝酸铋。将溶液 B 在搅拌下加入溶液 A 中,并向上述混合溶液中加入络合剂,在 70℃下继续搅拌 1h。之后将上述浆料转移至烘箱中 150℃干燥 20 小时,得到催化剂活性相前驱体。取活性相前驱体粉末 200g,在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧,预焙烧程序同实施例 1,降温冷却后的催化剂前体粉末 100g 与 10g 对苯二甲酸混合,成型、焙烧得催化剂。

[0207] 测定催化剂的侧压强度和耐磨强度,结果列于下表。

[0208] 2. 催化氧化反应

[0209] 将上面制得的催化剂用于异丁烯(叔丁醇)部分氧化制备甲基丙烯醛的反应。异丁烯或叔丁醇选择氧化反应条件为:绝压 0.1MPa,反应原料混合气体总空速 1000h⁻¹,O₂与异丁烯或叔丁醇的摩尔比为 2.5。

[0210] 测定转化率和收率,结果列于下表。

[0211] 对比例 5

[0212] 1. 制备催化剂

[0213] 将 1000g 仲钨酸铵溶解于 2L 蒸馏水中, 记为溶液 A, 溶液 A 温度保持在 70℃; 将 192.6g 硝酸铁、755.5g 硝酸钴、27.5g 硝酸镍、9.5g 硝酸钾、5.5g 硝酸铯溶于 1.5L 蒸馏水中, 记为溶液 B, 溶液 B 温度保持在 60℃, 向 B 溶液中加入 5ml 硝酸, 再加入 297.6g 硝酸铋。将溶液 B 在搅拌下加入溶液 A 中, 并向上述混合溶液中加入络合剂, 在 70℃下继续搅拌 1h。之后将上述浆料转移至烘箱中 150℃干燥 20h, 得到催化剂活性相前驱体。取活性相前驱体粉末 100g, 在通 300ml/min 空气条件下进行预焙烧, 预焙烧程序同实施例 1, 降温冷却后的催化剂前体粉末成型、焙烧得催化剂。

[0214] 测定催化剂的侧压强度和耐磨强度, 结果列于下表。

[0215] 2. 催化氧化反应

[0216] 将上面制得的催化剂用于异丁烯(叔丁醇)部分氧化制备甲基丙烯醛的反应。异丁烯或叔丁醇选择氧化反应条件为: 绝压 0.1MPa, 反应原料混合气体总空速 1000h^{-1} , O_2 与异丁烯或叔丁醇的摩尔比为 2.5。

[0217] 测定转化率和收率, 结果列于下表。

[0218]

实施例	反应温度 (℃)	转化率 (%)	收率 (%)		侧压强度 (N/cm)	7 目耐磨强度 (%)
			丙烯醛	丙烯酸		
Ex1	340	98.01	84.62	9.30	25.56	96.24
Ex2	339	98.05	83.10	9.57	26.45	99.50
Ex3	335	98.01	86.78	9.88	35.68	99.80
Ex4	330	98.24	87.67	10.03	24.76	99.46
Ex5	338	98.18	84.89	9.78	41.08	99.84
Ex6	340	97.99	84.89	9.24	33.39	99.67
Ex7	337	98.23	85.78	9.79	43.98	99.89
Ex8	325	98.14	88.98	9.43	37.89	99.73
Ex9	338	98.10	84.02	9.49	27.77	97.02
Cx1	370	97.24	80.56	7.87	41.23	99.84
Cx2	353	97.02	79.62	9.14	30.28	99.24
Cx3	358	97.43	74.25	8.46	44.66	99.78
Cx4	355	97.56	77.62	6.65	32.91	99.34
Ex10	370	98.80	86.10	2.02	27.57	99.57
Cx5	380	91.70	81.90	2.10	28.49	99.49

[0219] 如以上所述, 根据本发明可以良好地制备活性、选择性和机械强度优良的丙烯部分氧化制备丙烯醛或异丁烯(叔丁醇)部分氧化制备甲基丙烯醛用催化剂, 提供了合适的催化剂制备方法, 在该制备方法制得的复合金属氧化物催化剂存在下, 以丙烯或者异丁烯

(叔丁醇)为原料,通过分子状态氧或者含有分子状态氧的气体进行气相催化氧化,来制备相应的不饱和醛。该发明方法的工业应用价值极大。