

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 27/19

B01J 23/881

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192316.1

[45]授权公告日 2002年8月14日

[11]授权公告号 CN 1089038C

[22]申请日 1995.3.30

[21]申请号 95192316.1

[30]优先权

[32]1994.4.1 [33]FR [31]94/03875

[86]国际申请 PCT/FR95/00407 1995.3.30

[87]国际公布 WO95/26820 法 1995.10.12

[85]进入国家阶段日期 1996.9.27

[73]专利权人 罗纳-普朗克动物营养素公司

地址 法国安东尼

[72]发明人 H·旁斯布兰克

审查员 沙开清

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 含镍、钴、钨的包裹型催化组合物及其制备不饱和醛的用途

[57]摘要

本发明涉及采用含有具体以铈、钨和/或钨、钴、镍、铁、氧为主要组分的,掺杂磷和至少一种碱金属元素的活性相包裹载体的催化组合物,所述的活性相占催化组合物的 15 - 33% (重量),其特征在于活性相的原子比 $100 \times (P + \text{碱金属元素}) / \text{Ni}$ 为 0.9 - 10。本发明还涉及这些催化组合物用于通过氧化相应链烯烃制备不饱和醛。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

- 1.一种通过氧化链烯烃制备不饱和 $\alpha-\beta$ 醛的催化组合物,由占组合物的15-33%重量的活性相和被所述的活性相包裹的载体构成,所述的活性相
- 5 由 $\text{Co}_{6.1}\text{Ni}_{3.8}\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{P}_{0.075-0.05}\text{K}_{0.1-0.15}\text{O}_a$ 组成。
- 2.根据权利要求1所述的催化组合物,其中所述的活性相占组合物的20-30%重量。
- 3.根据权利要求1所述的催化组合物,其中所述的载体选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、焙烧的粘土、硅藻土、氧化镁、硅酸镁、堇
- 10 青石、模来石、瓷料、氮化硅和碳化硅。
- 4.根据权利要求1或3所述的催化组合物,其中载体呈直径为0.5-6毫米的小球状。
- 5.一种制备如权利要求1所述的催化组合物的方法,它包括:
- 第一步,用粘合剂溶液湿润载体;
- 15 第二步,制备氧化铋、氧化钼、氧化钴、氧化镍、氧化铁;
- 第三步,用第二步得到的氧化物、含有粘合剂和选自磷酸氢钾或磷酸二氢钾的掺杂剂的溶液包裹第一步得到的载体;
- 第四步,第三步得到的产品在450-500°C下煅烧3-15小时。
- 6.一种通过气相氧化丙烯制备丙烯醛的方法,其特征在于,该方法是在
- 20 权利要求1所述的催化组合物存在下进行的。

说明书

含镍、钴、钼的包裹型催化组合物及其制备不饱和醛的用途

本发明涉及含有一种载体的催化剂,在这种载体上沉积具体以钼、镍、钴、铋、铁为主要组分的,掺杂磷和至少一种碱金属元素的活性相。

本发明还涉及这些催化组合物用于通过氧化烯烃制备相应的不饱和醛。

使用具体以钼、铋和铁为主要组分的催化组合物,通过氧化烯烃制备醛已为本技术领域技术人员所熟知,并且构成许多研究工作的主题。

因此,使用各种不同类型的催化剂进行这种反应。第一种类型的催化剂是由与惰性稀释剂(载体)混合或不混合的块状催化组合物构成的。这些组合物可以呈颗粒、挤压物或片剂。

如果这些催化剂是生产的,则它们具有的缺陷是难于以工业规模的固定床使用。事实上,在这些条件下,可以看到在催化床中温度升高,这可能是这种反应失控的根源。

这便是研制含有在其上沉积催化活性相的惰性载体的催化剂的诸多原因中的一种原因。采用这种方法,在固定催化床中的温度控制,更准确地说这种温度均匀性的控制是比较容易的。

然而,这种特定的催化剂成型方式意味着大部分所述催化剂应留在载体上。有效地,这种载体通常为制成的催化剂重量的一半以上。这样,与稀释的块状催化剂中活性相的量相比,进入包裹催化剂组合物中活性的量大大降低。其直接结果是大大降低包裹催化剂的生产率。

可以预料有多种解决方案能使这类催化剂更具吸引力。

第一种方案在于或者增加工业设备的尺寸,或者增加反应的温度,以便保持使用块状催化剂所达到的生产能力。但是,这些方法不仅有经济方面的问题,而且还有直接与该反应的化学和与催化剂性能相关的问题。事实上,随着温度的增加,生成醛的选择性降低,在这些条件下所用催化剂失活比在较低温度下使用的催化剂更快。

另一种解决方案将是增加最后催化剂中活性相的部分,换句话说,增加在载体上沉积的活性相层的厚度。不过,在这类情况下,将面临的催化剂就其机械强度,尤其是耐摩性对于工业规模的固定床应用来说不是足够的大。

另一种可考虑的,肯定更加令人满意的解决方案是在这种活性相中加入能够提高催化剂生产醛的选择性的掺杂剂。因此,人们提出在催化组合物中添加如磷、钾之类的添加剂。使用这些添加剂表现得比较复杂。事实上,若这些化合物对醛的反应选择性具有肯定的作用,这些组分的比例在活性相中过大的话,则这些化合物是降低催化剂性能(活性方面)的原因。

本发明的目的在于一种没有上述缺陷的包裹类型的催化剂组合物。这样,这种组合物用于制备不饱和醛的氧化反应时能够得到较高的选择性并且,因此能够达到较高的生成醛的产率,与具有相同掺杂剂含量的通常包裹催化剂相比,还同时保持更高的生产率。

另外,它具有肯定的优点,人们看到,随着时间的推移,本发明的组合物具有很高的性能稳定性,因此其寿命显著增长。

这样,本发明的目的还在于一种含有载体的催化组合物,这种载体是由以铋、铜和/或钨、钴、镍、铁、氧为主要组分的,掺杂了磷和至少一种碱金属元素的活性相包裹的,所述的活性相是催化组合物的15-33%(重量)。本发明组合物中的活性相还具有原子比 $100 \times (P + \text{碱金属元素}) / \text{Ni}$ 为0.9-10。

在上述催化组合物的存在下,采用气相氧化链烯烃制备不饱和 α - β 醛的方法构成本发明的第二个目的。

然而,本说明书和下述的实施例将更清楚地体现本发明的其他优点和特点。

如同前面所指出的,本发明的催化组合物含有在其上沉积一种活性相的载体。

选择构成载体的材料,以致在使用催化组合物的条件下它应该是惰性的。作为这类材料使用的材料实例,可以列举二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、焙烧的粘土、硅藻土、氧化镁、硅酸镁和例如堇青石、模来石、瓷料、氮化硅、碳化硅之类的陶瓷材料。

更具体地,载体呈直径为0.5-6mm的小球状。

这种活性相,即本发明组合物构成元素是以铋、钼和/或钨、钴、镍、铁、氧为主要组分的,掺杂了磷和至少一种碱金属元素。更具体地,碱金属元素是钾。

除了上述元素外,活性相还可以含有其他构成元素。如是,有可能包括砷、硼或它们的混合物。还有可能用锰、镁、铅或它们的混合物取代部分镍/钴混合物,不过要保持在组合物中已存在的这两种元素。

但是,根据本发明的优选实施方式,活性相是在所列第一类中列举的元素作为主要组分的。

加入本发明催化组合物中的活性相的特征还在于原子比 $100 \times (P + \text{碱金属元素}) / \text{Ni}$ (下面命名为原子比)。这样,活性相具有原子比为0.9-10。

根据本发明的特定实施方式,原子比是0.9-7。

另外,本发明催化组合物具有一种活性相,其中以镍和钴总量计镍的量为10-60%(摩尔)。

还非常惊奇地看到,如前面所定义的含镍的催化组合物可以含有掺杂元素(磷和碱金属元素)的量比无镍组合物的大得多,除非人们还看到对所得到的催化组合物活性产生有害的影响。

因此,本发明的组合物用到链烯烃氧化反应中时尤其具有对醛的选择性,还具有可接受的生产率。

根据一种特定的实施方式,碱金属元素与磷的原子比是包括0.3和3在内的0.3-3。

优选地,这个比是包括0.5和2在内的0.5-2。

正如前面所指出的,催化组合物含有一种沉积在载体上的活性相。活性相的量是催化组合物的15-33%(重量)。优选地,活性相的量是催化组合物的20-30%(重量)。

活性相可以采用任何通常的方法得到。

例如,可以考虑采用将活性相的构成元素氧化物混合或将升到高温时能转化成氧化物的化合物混合制备活性相。然后将混合物经过煅烧步骤,或许接着和/或在之前磨碎所述混合物(熟料技术)。

适合制备活性相的另一种方法在于制备以活性相的构成元素为主要组分的混合物,进行干燥操作,然后煅烧所得到的产物。

根据这种方法所用的构成元素具体可以呈氧化物或氧化物前体形式,如无机酸盐或有机酸盐。作为实例,可以列举硝酸盐、硫酸盐、卤化物、铵盐、甲酸盐、草酸盐、酒石酸盐、乙酸盐。具体如氢氧化物、卤氧化物、醇盐、甘醇盐(glycoxyde)之类的氧化物衍生物也是适用的。

然后将所述的盐在任何适宜的溶剂或分散剂中,优选地在水中制成悬浮液或溶液。

可以通过蒸发直至干燥状态或通过雾化进行干燥操作,更特别地在非还原气氛下进行这种干燥操作。

根据第一种实施方案,分二步进行干燥:第一步是蒸发混合物中的溶剂或分散剂,直至达到干燥状态,第二步是干燥如此得到的膏体。一般地,第一步是在温度20-100℃搅拌下进行的,其时间为达到不流动的膏体所必要的时间。在第二步,优选地在例如氧或空气之类的非还原气氛下干燥所得到的膏。这最后一操作是在干燥温度约120℃下进行平均时间为15小时。

根据第二种实施方案,采用本技术领域技术人员已知的任何方法,例如在已公开的法国专利申请(2 257 326,2 419 754,2 431 321)中要求保护的"闪光"类型雾化器,或BUCHI类型雾化器将溶液或悬浮液雾化而进行干燥。雾化的温度一般是约150-300℃,如前面所述,进行雾化的气氛优选地是非还原性的。

然后,将干燥的产物在非还原性气氛下于适宜的温度进行煅烧步骤,以便将其转化成氧化物。所述温度通常为200-1200℃。

在煅烧步骤之前,可以让干燥的产物经过磨碎步骤。值得指出的是煅烧的产物或许还要经过这种处理。

适于制备活性相的第三种方式是使呈可溶性形式的构成元素进行一步或多步相继沉淀。这个步骤在干燥之前进行,在上述方案中所提到的其他步骤还保留。

能够作为沉淀剂使用的化合物选自将一种或多种构成元素结合成在介质中不溶解的化合物形式,所述不溶解的化合物是氧化物的前体。通常地,但不是对其加以限制,氨、盐酸、柠檬酸是适用的。

一般地,沉淀是在搅拌下进行的。

进行沉淀的温度一般是20℃至所选择溶剂的沸腾温度。

最后,必要的话,一次或多次沉淀步骤后可接陈化步骤。这些陈化步骤在于在搅拌下让沉淀悬浮达约30分钟至4小时。

根据制备本发明催化组合物方法的优选实施方式,首先制备没有掺杂剂,即没有磷和碱金属元素的活性相;这些掺杂剂只是在活性相沉积在载体上时加入(包裹)。

包裹是在载体小球周围逐渐覆盖一层外层活性相的操作。

这种操作是通过将所述小球以本身已知的方式加入旋转包裹机(drageoir)进行的。这种包裹机配置了加入活性相颗粒的部件,这种颗粒的粒度优选地小于400 μm,和加入粘合剂水溶液的部件。正如前面所提到的,并根据本方法的有利特征,在这个步骤中加入掺杂剂。

更具体地,在包裹机中加入至少一种碱金属元素化合物,优选地是钾,和至少一种呈溶液形式,尤其呈含水溶液形式的磷化合物,随同加入无所述掺杂剂的催化组合物,和一种粘合剂溶液。优选地,在25℃测定的这种或这些磷化合物在水中的溶解度和这种或这些碱金属元素化合物在水中的溶解度高于10g/l。

所述化合物选自对包裹溶液的其他组分不干扰或是惰性的那些化合物,所述其他组分具体如粘合剂和必要时如膨胀剂之类的其他添加剂。这些化合物还可以是在最后煅烧时因受热可分解的。

实际上,添加选自磷和碱金属元素(具体是钾)的化合物应该得到pH值为3-11的水溶液。

根据第一种实施方案,使用含有一种或另一种上述掺杂剂的化合物。这样,作为有碱金属元素的化合物,可以提到钾碱、苏打。关于以磷为主要成分的化合物,可以列举但不限于无机磷酸盐或有机磷酸盐、磷酸。

根据第二种本发明优选实施方案,使用至少一种以两类掺杂剂为主要组分的化合物,例如磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、磷酸一氢钾、磷酸一氢钠。

值得指出的是,将上述二种实施方案结合起来是完全可以考虑的。当实施第二种实施方案,补充一种和/或另一种掺杂剂是必要时,尤其表明了这一点。

根据一种特定的实施方式,将磷化合物和碱金属元素化合物加入粘合剂水溶液中。

包裹操作是在旋转速度为10-20转/分的旋转包裹机中进行的,在这种包裹机中放入需要量的、待覆盖活性相的粗糙、除尘的载体小球。这时采用給料槽同时加入磨碎的中间催化组合物和粘合剂水溶液和一种或多种磷与碱金属元素的化合物。

在优选的实施方案中,预先用不含掺杂剂的粘合剂水溶液润湿小球。

继续这种操作,直至使用完了全部包裹溶液,然后是全部活性相。让其包裹机继续旋转几分钟,以便使活性相层很好地压实在小球上。

然后,用80-150℃热空气干燥小球10-30分钟,再煅烧小球。

根据一种特定的实施方式,煅烧步骤分两段时间进行。第一段是在温度450-500℃煅烧3-15小时,其次,将这种混合物冷却3-10小时。

在优选的实施方案中,在与第一段煅烧相同的温度变化条件下相继进行第二段煅烧。

在另一种优选实施方案中,煅烧温度是480℃。

最后本发明涉及一种通过气相氧化相应的链烯烃制备不饱和 α - β 醛的方法,该反应是在本发明催化组合物存在下进行的。

更具体地,本发明适于通过分别氧化丙烯或异丁烯制备丙烯醛或甲基丙烯醛。

该反应在于在反应器中加入链烯烃、氧源和视具体情况而存在的水。

纯氧或稀释在如氮气、碳氧化物和/或稀有气体之类惰性气体中的氧可以用作氧源,值得指出的是这类气体可来自该方法中的循环气体。

有利地,使用的氧源是空气。

在进料流中链烯烃的量通常是6-10%(摩尔)。

在进料流中氧的量一般是10-15%(摩尔)。

加入的水蒸汽的量通常是0-40%(摩尔)。优选地,水量是20-40%(摩尔)。

将上述惰性气体补充到100%。

一般地,反应温度是约100-450℃。

在反应器进口反应物的压力是1-5巴。更具体地,压力是1-3巴。

优选地,这种压力稍微高于大气压力,为的是考虑物料在设备中的损失。

通常,这种反应是在催化剂固定床存在下进行的,尽管使用流化床是可考虑的。

现在列出本发明的具体而非限制性实施例。

实施例1

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

制造下列溶液

A:167.6g七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

760ml软化水

在80℃下进行搅拌混合。

B:(a)32.1g硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$

25ml软化水

(b)38.4g硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

4ml纯硝酸($d=1.33$),然后用28.5ml水稀释,在搅拌下滴加将溶液(a)滴加到溶液(b)中。

C:(a)138g硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

90ml水

(b)91.9g硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

10ml水

然后将溶液(a)和(b)混合。

在搅拌下缓慢地将溶液B加入溶液C中。

将得到的混合物在剧烈搅拌下于30分钟内加入溶液A中。在混合物加完后介质的pH是2.05,得到玫瑰色的悬浮液。

在搅拌下于20分钟内将150ml氨水($d=0.92$)加入该悬浮液中。加入结束时的pH是7.1,得到浅灰褐-栗色悬浮液。

这时在搅拌下于60℃加热悬浮液4小时。

然后在既不加热也不搅拌的条件下让介质放置2小时。

过滤其固体,并用总量为1升的软化水洗涤。

再在120℃烘箱中干燥固体16小时,然后在400℃空气下煅烧6小时,并磨碎。

2-包裹催化组合物的制备

在装有100g表面粗糙度0.3和直径4.8mm的于1100℃焙烧的粘土小球、直径20cm的包裹机中进行包裹。预先用以2.5-3.5ml/mn流量喷洒0.1g/l第一种葡萄糖溶液润湿这些小球。

当所有小球都被润湿时,給料槽能够在约30分钟加入44g无掺杂剂的活性相。在加入粉末期间,包裹机继续旋转,将10ml 0.1g/l第二种葡萄糖溶液(含有13.56g/l K_2HPO_4)喷洒到小球上。

一旦所有溶液和无掺杂剂的活性相加完,保持旋转几分钟。然后在热气流中继续干燥15分钟。

将如此包裹和干燥的小球放到有通风的烘箱中,为的是进行煅烧。

温度曲线如下:

在6小时内升到240℃,然后在8小时内升到480℃;

在480℃水平部分为6小时;

在10小时内冷却到150℃;

在10小时内升到480℃;

在480℃水平部分为6小时;

在10小时内最后冷却直至室温。

因此从烘箱取出143.5g最后的催化剂,其上活性相的质量比率是30%。

实施例2

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

如实施例1那样进行制备。

2-包裹催化组合物的制备

如上述实施例那样制备,只是第二种葡萄糖溶液(10ml)含有20.32g/l K_2HPO_4 。

对比实施例3

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

如实施例1那样操作,不同的是使用230.2g硝酸钴代替硝酸镍(溶液C)。

2-催化组合物的制备

如实施例1那样制备,只是第二种葡萄糖溶液含有3.42g/l K_2HPO_4 。

实施例4

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

如实施例1那样进行制备,只是溶液C是由在90ml水中含207.5g硝酸钴的溶液与在10ml水中含23g硝酸镍的溶液混合得到的。

2-催化组合物的制备

如实施例1那样制备,只是第二种葡萄糖溶液不含掺杂剂。

另外,进行操作以便使生成的催化剂含有18%(重量)活性相。

实施例5

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

如实施例1那样进行制备。

2-催化组合物的制备

如实施例1那样制备,只是第二种葡萄糖溶液不含掺杂剂。

另外,进行操作以便使生成的催化剂含有18%(重量)活性相。

对比实施例6

制备具有下述通式的催化剂:



1-无掺杂剂的活性相的制备

如实施例1那样进行制备,只是溶液C由90ml水与230.2g硝酸钴组成。

2-催化组合物的制备

如实施例1那样制备,只是第二种葡萄糖溶液不含掺杂剂。

另外,进行操作以便使生成的催化剂含有18%(重量)活性相。

实施例7

在下述条件下测定了实施例1、2和对比实施例3中描述的催化剂的性能:

将90ml未稀释的包裹催化剂装进高80cm和内径15.5mm的反应器中。

反应器进口气体是由丙烯、空气和水组成的,其摩尔比(以%表示)为7/57/36的混合物。

反应器中的压力保持在1.8绝对巴。

以总气体流量(Nl/h)与催化剂体积之比定义的每小时体积速度是 1265h^{-1} ,即每小时每升催化剂的丙烯进料为166g。

由下述比定义丙烯的转化率 $X_{\text{C}_3\text{H}_6}$:

$$\frac{\text{已转化的丙烯摩尔数}}{\text{在进口的丙烯摩尔数}} \times 100$$

由下述比定义产物i的选择性 S_i :

$$\frac{\text{已生成产物的摩尔数}}{\text{已转化丙烯的摩尔数}} \times 100$$

以 $X_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 与 S_i 的乘积定义产物i的产率 R_i 。

催化剂的催化性能是在反应物中30小时后测定的。

表1

实施例	浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	XC_3H_6 6 (%)	Sacro (%)	Sacry (%)	SCO_x (%)	R_{acro} (%)
实施例1	330	89.5	87.7	7.2	1.9	78.5
实施例2	330	82.7	90.9	4.5	1.5	75.2
对比实施例3	330	94.5	78.0	11.0	5.2	73.7

acro=丙烯醛

acry=丙烯酸

CO_x =燃烧的产物

实施例8

随时间变化的稳定性试验。

在实施例2和对比实施例3中描述的催化剂的催化性能稳定性是以下述条件测定的：

将2升未稀释的包裹催化剂装进内径26mm和高4m的反应器中。

反应器进口的气体是由丙烯、空气和水组成的,其摩尔比(以%表示)为8.9/62.5/28.6。

反应器中的压力保持在1.8绝对巴。

以实施例3定义的每小时体积速度是 1370h^{-1} ,即每小时每升催化剂的丙烯进料为230g。

在保持丙烯转化率值恒定等于约90%,逐渐提高浴的温度条件下进行这些试验。

表2能够比较为保持转化率恒定所必需的浴温度的水平,和约2000小时试验期间实施例2和对比实施例3催化剂的催化性能。

丙烯转化率 XC_3H_6 、选择性 S_i 和不同产物 i 的产率如上述实施例中所定义。

表2

实施例	催化剂化学式	时间 (小时)	T浴 (℃)	XC ₃ H ₆ (%)	Sacro (%)	Racro (%)
实施例2	Co _{6.1} Ni _{3.8} Fe ₁ Bi ₁ Mo ₁₂ P _{0.075} K _{0.15} O _α	800	328	89.0	92.2	82.1
		1400	327	90.0	92.2	83
		1600	328	90.2	91.9	82.9
		1800	327.5	90.8	92.5	84.0
对比实 施例3	Co _{9.6} Fe ₁ Bi ₁ Mo ₁₂ P _{0.0125} K _{0.025} O _α	1400	343.5	89.5	86.0	77.0
		1600	345.5	89.9	85.2	76.6
		1800	347	91.3	84.0	76.7
		2000	352	90.7	83.0	75.3

这个表清楚地表明本发明的催化剂具有的稳定性非常明显地高于现有技术,即使在1800小时以后,浴的温度也是与起始温度相同的。

另外,在现有技术的催化剂的情况下,T浴增加近10℃。

实施例9

加速老化试验

在实施例4和5与对比实施例6中得到的无掺杂剂的催化剂是在下述条件下进行试验的:

由非包裹粘土小球稀释四分之一(体积)的包裹催化剂构成的90ml床被装入实施例7所规定的反应器中。

反应器进口的气体是由丙烯、空气和水组成的,其摩尔比(以%表示)为7/57/36。

反应器中的压力保持在1.8绝对巴。

每小时体积速度是4285h⁻¹,即562g丙烯物料/h/升活性催化剂。

进行了随着时间而增加浴的温度(400-420℃)的老化试验。

将这个催化试验结果汇集于下面的表3中,在这个表中表明了100小时试验时损失的转化率数值(Xg)。

实施例	催化剂化学式	△转化
实施例4	$\text{Co}_9\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_\alpha$	8
实施例5	$\text{Co}_{6.1}\text{Ni}_{3.8}\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_\alpha$	4
对比实施例6	$\text{Co}_{9.6}\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_\alpha$	12

这个表表明,与无镍催化剂相比,含镍的催化剂具有随时间改变而更稳定的催化活性,此外,这种作用由于活性相中镍的含量高而显得更加重要。

说明书附图

