

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 47/22

C07C 57/04

C07C 51/21 B01J 23/16

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108584.0

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1060154C

[22] 申请日 1995.5.31 [24] 颁证日 2000.9.30

[21] 申请号 95108584.0

[30] 优先权

[32] 1994.5.31 [33] JP [31] 118229/1994

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 栗本郁夫 川尻达也 小野寺秀夫

谷本道雄 青木幸雄

[56] 参考文献

EP456837 1991.11.21 C07C57/04

审查员 刘广新

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于生产不饱和醛和不饱和羧酸的催化剂及用此催化剂生产不饱和醛和不饱和羧酸的方法

[57] 摘要

提供一种用于通过至少一种选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物的气相催化氧化反应生产不饱和醛与不饱和羧酸的催化剂,且提供一种用此催化剂生产不饱和醛与饱和羧酸的方法,本发明催化剂包括(A)一种具有 Mo、Bi 和 Fe 作为基本成分且用于通过气相催化氧化反应生产不饱和醛与不饱和羧酸的催化剂及(B)酸强度(Ho)不大于-11.93 的固体酸。由于这种催化剂在催化活性和使用寿命方面性能优良,因此它能高产率,长时间稳定地生产不饱和醛与不饱和羧酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 一种用于通过至少一种选自气相的丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物与分子氧或含分子氧气体所进行氧化反应生产不饱和醛及不饱和羧酸的催化剂, 该催化剂包含成分(A), 该成分(A)是一种以下列通式(1)表示的复合氧化物:



其中 Mo 是钼, W 是钨, Bi 是铋, Fe 是铁, A 是至少一种选自镍和钴的元素, B 是至少一种选自碱金属和铈的元素, C 是一种至少选自碱土金属的元素, D 是至少一种选自磷、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈和铈的元素, E 是至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素, 及 O 是氧, a、b、c、d、e、f、g、h、i 和 x 分别是 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E 和 O 的原子比例, 当 a 固定为数字 12 时, b 为 0 至 10 范围内的数字, c 是 0.1 至 10 范围内的数字, d 是 0.1 至 20 范围内的数字, e 是 2 至 20 范围内的数字, f 是 0.001 至 10 范围内的数字, g 是 0 至 10 范围内的数字, h 是 0 至 4 范围内的数字, i 是 0 至 30 范围内的数字, 及 x 是通过元素的氧化态确定的数字, 以及成分(B) 该成分(B)是一种酸强度(Ho)不大于-11.93(Ho ≤ -11.93)的固体酸。

2. 按权利要求 1 的催化剂, 其中所述的成分(B)是一种  $\text{SO}_4$ /在元素周期表内的第 IV 族金属氧化物。

3. 按照权利要求 2 的催化剂, 其中所述的元素周期表内的第 IV 族金属元素是至少一种选自锆、钛、锡和铪的元素。

4. 按照权利要求 1 的催化剂, 其中所述的成分(B)是一种  $\text{SO}_4$ /氧化铁。

5. 按权利要求 1 的催催化剂, 其中所述的成分(B)是一种  $\text{SO}_4$ /二氧化硅。

6.按照权利要求 1 的催化剂,其中所述的成分(B)是一种  $\text{SO}_4$ /氧化铝。

7.按权利要求 1 的催化剂,其中所述的成分(B)是氧化钨、氧化钼或者钨-钼复合氧化物/氧化锆。

8.按权利要求 1 的催化剂,其中所述的成分(B)是氧化钨/氧化锡、二氧化钛、氧化铁或其中至少两种元素是选自锡、钛和铁元素的复合氧化物。

9.按权利要求 1 的催化剂,其中所述的成分(B)是一种磷钨酸盐和/或其碱金属盐。

10.按照权利要求 1 的催化剂,其中所述的成分(B)与作为氧化物的所述成分(A)的比例在 0.5 至 30 重量%范围内。

11.一种通过至少一种选自呈气相的丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物与分子氧或含分子氧气体的氧化反应生产不饱和醛及不饱和羧酸的方法,该方法包括在权利要求 1 至 10 中任一项权利要求所述的用于生产不饱和醛及不饱和羧酸的催化剂存在下,实现所述反应。

## 说 明 书

---

### 用于生产不饱和醛和不饱和 羧酸的催化剂及用此催化剂 生产不饱和醛和不饱和羧酸 的方法

本发明涉及一种用于生产不饱和醛和不饱和羧酸的催化剂及用此催化剂生产不饱和醛和不饱和羧酸的方法。更特别地，本发明涉及一种用于由至少一种选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基·叔丁基醚的化合物的气相催化氧化反应长时间高产率、稳定地生产不饱和醛和不饱和羧酸的催化剂，以及一种用此催化剂生产不饱和醛和不饱和羧酸的方法。

已经提出了用于通过(例如)丙烯或异丁烯气相催化氧化反应有效地生产不饱和醛和不饱和羧酸的各种改进的催化剂。例如,JP-A-50-13,308和JP-A-50-47,915公开了一种催化剂,它具有Mo,Bi,Fe,Sb和Ni以及至少一种选自K,Rb和Cs的元素作为基本成分,同时JP-A-64-56,634公开了一种催化剂,该催化剂具有Mo,Bi和Fe以及至少一种选自Ni和Co的元素作为基本成分。正如上述已公开的内容所表明的那样,大多数已提出的催化剂具有钼,铋和铁作为其主要成分。

这些催化剂面临的问题是这样的事实,即人们认为它们不仅对于不饱和醛和不饱和羧酸的产率,而且在催化剂的使用寿命方面仍有缺陷。另外,包含在该催化剂中的钼易于升华的事实引起催化剂

活性的不可逆降低,上述的氧化反应是一个剧烈的放热反应。由于预期考虑了在催化层中钼的显著升华,尤其称为"热点"的局部非正常的高温区域,必须竭力避免在高温时使用催化剂。一直渴望得到一种有高活性且显示其长时间稳定功能的催化剂。特别地,在针对高产率的高负荷操作中,鉴于在热点时较多的累积热量,再加上在高温时较长时间使用催化剂,因为与一般反应的情况相比较,催化剂的活性降低较快,所以认为一种具有高活性和显示其长时间稳定功能的催化剂是不可缺少的。

酸强度数值(Ho)(以下简称"酸强度"或者有时称作"Ho")不大于-11.93的固体酸通常被称为固体过度酸(super acid),例如详见"SHOKUBAI",Vol. 31, No. 7(1989), pp. 512至518中的介绍。根据这个文献,将过度酸定义为比100%硫酸( $Ho \leq -11.93$ )的酸性更强的酸,且据报道在象烃的分解、异构化、烷基化、聚合、酰化、脱水,和脱氢化这样用的(称作酸催化反应)的反应中过度酸可在比常见酸催化剂更温和的条件下使用。这种过度酸尤其当与钼-铋-铁类型催化剂结合时,在从(例如)丙烯和异丁烯生产不饱和醛与不饱和羧酸的气相催化氧化反应中是有效的,这种事实对本技术领域来说是根本不被人所知的。

因而,本发明的一个目的就是提供一种能高产率生产不饱和醛及不饱和羧酸的催化剂。

本发明的另一个目的就是提供一种生产不饱和醛及不饱和羧酸的催化剂,这种催化剂使用寿命长,而且使得该催化反应能够长时间稳定地进行。

本发明的再一个目的是提供一种生产不饱和醛及不饱和羧酸的

催化剂，该催化剂甚至在针对高产率的高负荷操作中使这种操作能长时间、稳定地进行。

此外本发明还有一个目的就是提供一种使用上面刚提到的催化剂有效地生产不饱和醛及不饱和羧酸的方法。

上述目的通过用于由至少一种选自呈气相的丙烯，异丁烯，叔丁醇和甲基-叔丁基醚中的化合物与一种含分子氧的气体的氧化反应生产不饱和醛及不饱和羧酸的催化剂实现。其中催化剂包含(A)一种具有钼、铋和铁作为基本成分的，而且适于通过丙烯，异丁烯，叔丁醇和/或甲基-叔丁基醚的气相催化氧化生产不饱和醛及不饱和羧酸的复合氧化物及(B)一种酸强度(Ho)不大于-11.93(Ho ≤ -11.93)的固体酸。在由至少一种选自呈气相的丙烯，异丁烯，叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物与含分子氧的气体所进行的氧化反应生产不饱和醛和不饱和羧酸的气相催化氧化反应中，通过一种生产不饱和醛及不饱和羧酸的方法来进一步实现这些目的，该方法在上述催化剂存在下对该反应有影响。

本发明人已经认识到把酸强度不大于-11.93的固体酸与具有作为基本组分的钼、铋和铁的复合氧化物相结合的催化剂组成作为生产不饱和醛与不饱和羧酸的催化剂，具有高活性且催化剂稳定性能优良，而且认识到使用这种催化剂组成就能达到上面提到的发明目的，本发明就是基于此认识来完成的。

既然本发明的催化剂保持高活性，它就有助于以高产率生产不饱和醛与不饱和羧酸。

因为本发明催化剂使用寿命长且能长时间保持这种杰出的性能，所以它能够长时间、稳定地生产不饱和醛和不饱和羧酸。甚至在长

时间的使用以后,这种催化剂在不明显增加反应温度的情况下,能够与在反应初期阶段期间相同的产率继续进行产生不饱和醛和不饱和羧酸的反应。

由于本发明催化剂甚至在低温时显示了高活性,因此它有助于以相同产率在比常用方法所需的反应温度低条件下,实现这个反应。

由于本发明催化剂甚至在针对高产率的高负荷操作条件下没有使催化性能降低,因此它使得长时间稳定、高操作效率地生产不饱和醛及不饱和羧酸成为可能。

通过本发明的方法,能够以工业规模有效地及便利地生产不饱和醛与不饱和羧酸。

下面将详细介绍本发明。

成分(A):

任何众所周知的复合氧化催化剂都可作为成分(A)使用,该催化剂含有钼、铋和铁作为基本成分且用于通过至少一种选自丙烯,异丁烯,叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物的气相催化氧化生产不饱和醛和不饱和羧酸。在这些催化剂中,最好使用以下列通式(1)表示的那些催化剂:



(其中Mo是钼,W是钨,Bi是铋,Fe是铁,A是至少一种选自镍和钴的元素,B是至少一种选自碱金属和铈的元素,C是一种至少选自碱土金属的元素,D是至少一种选自磷、铈、铈、锡、铈、铅、铈、铈、铈、铈和铈的元素,E是至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素.O是氧,a、b、c、d、e、f、g、h、i和x分别是Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E和O的原子比例,当a固定为12时,b为0至10,优选0.5至10范围内的数字,C是

0.1至10, 优选0.2至6范围的数字,d是0.1至20, 优选0.2至10范围内的数字e是2至20, 优选3至15范围内的数字,f是0.001至10, 优选0.002至5范围内的数字,g是0至10, 优选0至5范围的数字,h是0至4, 优选0至2范围内的数字,i是0至30, 优选0至15范围内的数字,及x是由元素的氧化态确定的数字)。

不能基于它们的制备方法,区别这些催化剂。可以用任何已知方法制备这些催化剂。没有用它的类型来特别限制含有作为原料的相关元素成分的化合物。可以使用任何含有相关元素成分的氧化物或当煅烧时生产氧化物的化合物。可以列举氢氧化物、金属酸、硝酸盐、碳酸盐、铵盐、乙酸盐、和甲酸盐作为当煅烧时生产氧化物化合物的典型例子。包含二个或更多上面所列举的元素成分的化合物同样也是可以使用的。

一般说来,通过(例如)在水介质中把所需量的含有作为原料的相关元素成分的化合物适当地溶解,在介质中加热和搅拌,然后将生成的液体混合物蒸发至干燥,同时当必要时进一步精细粉碎得到的干燥混合物获得成分(A)的复合氧化物。

成分(B):

正如在上面所提到的文献"SHOKUBAI"中所陈述的,固体过度酸作为成分(B)是已知的,其中过度酸有两种:载带硫酸的过度酸和载带氧化物的过度酸。可以列举下列过度酸(1)至(7)作为这些种类的典型例子。

(1)  $\text{SO}_4$ /元素周期表中第IV族金属的氧化物的过度酸:

在元素周期表的IV族金属中,合适地使用锆、钛、锡和铅。这些金属可以以两种或者更多种混合物形式使用。可以列举 $\text{SO}_4$ /二氧



化锆,  $\text{SO}_4/\text{二氧化钛}$ ,  $\text{SO}_4/\text{氧化锡}$ 和 $\text{SO}_4/\text{二氧化铪}$ 作为这类过度酸的典型例子。可将它们分别表示为 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ , 和  $\text{SO}_4/\text{HfO}_2$ 。除了上面提到的"SHOKUBAI"以外, 如文献"Advances in Catalysis", Vol 37, pp.182-191 (1990)和 "Applied Catalysis", Vol, 61, pp.1至25 (1990)中都论及了这些过度酸。

下面就锆作为一个例子, 将对这些过度酸的制备方法进行说明。 $\text{SO}_4/\text{氧化锆}$ 过度酸是这样得到的: 将氢氧化锆或无定形氧化锆与含硫酸根离子的溶液, 例如硫酸或硫酸水溶液结合, 然后除去过量的含硫酸根离子的溶液, 随后干燥生成潮湿的混合物, 并在惰性气体气氛例如空气或氮气中, 在 $350^\circ$ 至 $800^\circ\text{C}$ , 优选 $400^\circ$ 至 $700^\circ\text{C}$ 温度范围内煅烧此干燥混合物大约1至10小时, 优选2至8小时。而其它金属的过度酸可使用该金属的氢氧化物或无定形氧化物, 按此方法制备。

人们一般认为, 在正如上述所获得的过度酸中, 将硫酸根离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 键合成载带在金属氧化物上。在上面提到的"SHOKUBAI"和 "Advances in Catalysis"出版物中, 将这种过度酸表示为 $\text{SO}_4/\text{金属氧化物 (MeOx)}$ 。因而, 本发明所使用的过度酸将依照这种方式表示。

#### (2) $\text{SO}_4/\text{氧化铁}$ 过度酸:

这种过度酸表示为 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 且在" SHOKUBAI"和"Advances in Catalysis"出版物及在"Chemistry Letters", pp. 1259 至 1260 (1979)中也论述了这种过度酸。

这种过度酸是这样得到的: 将氢氧化铁或无定形氧化铁与含硫酸根离子的溶液, 例如硫酸或硫酸水溶液结合, 然后从生成的液体混合物中除去过量的含硫酸根离子的溶液, 再干燥潮湿的混合物, 并在

惰性气体气氛例如空气或氮气中,在350° 至800°C,优选400° 至650°C 温度范围内煅烧此干燥混合物大约1至10小时,优选2至8小时。

### (3) SO<sub>4</sub>/二氧化硅过度酸

这种过度酸表示为SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, 且在上述的"SHOKUBAI" 和 "Advances in Catalysis"出版物中论述了这种过度酸。

这种过度酸是这样得到的:将硅胶与含硫化合物,例如磺酰氯结合,然后干燥生成的液体混合物,随后在惰性气体气氛例如空气或氮气中,在300° 至600°C,优选350° 至500°C范围内煅烧此干燥混合物大约1至10小时,优选2至8小时。

### (4) SO<sub>4</sub>/氧化铝过度酸:

这种过度酸表示为SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且在上述的"SHOKUBAI" 和 "Advances in Catalysis"出版物中论述了这种过度酸的。

这种过度酸是这样得到的:将γ-氧化铝或氢氧化铝与含硫酸根离子溶液,例如硫酸或硫酸水溶液结合,接着除去过量的含硫酸根离子溶液,然后干燥生成的潮湿混合物,随后在惰性气体气氛例如空气或氮气中,在350° 至800°C,优选400° 至700°C范围内煅烧此干燥混合物大约1至10小时,优选2至8小时。

### (5) 氧化钨、氧化钼或钨-钼复合氧化物/氧化锆过度酸:

这些过度酸表示为WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, 和WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, 也在"SHOKUBAI" "Chemistry Letters" 和 "Advances in Catalysis"出版物及在"J. Chem. Soc., Chem. Commun." pp.1059至1060(1988)中论述了这些过度酸。

这些过度酸是这样得到的:将钨和/或钼沉积在氢氧化锆或无定形氧化锆上,然后在惰性气体气氛例如空气或氮气中,在500° 至

1,000°C, 优选650° 至850°C范围内煅烧此生成复合物大约1至10小时, 优选2至8小时。

以氧化钨的用量为基准, 沉积的氧化钨, 氧化钼, 或钨-钼复合氧化物的量一般在1至40重量%, 优选在3至40重量%范围内。

(6) 氧化钨/氧化锡、二氧化钛、氧化铁或至少两种选自锡、钛和铁元素的复合氧化物的过度酸:

这些过度酸表示为 $WO_3/SnO_2$ 、 $WO_3/TiO_2$ 、 $WO_3/Fe_2O_3$ 、 $WO_3/SnO_2-TiO_2$ 、 $WO_3/SnO_2-Fe_2O_3$ 、 $WO_3/TiO_2-Fe_2O_3$ 、和 $WO_3/SnO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ , 而且也在 "SHOKUBAI" 出版物和在 "Stud. Surf. Soc. Catal.", "Vol. 75, pp 2613至2616 (1953) 中论述过这些过度酸。

这些过度酸是这样得到的: 将一种钨化合物沉积到至少一种选自氢氧化锡, 无定形氧化锡, 氢氧化钛, 无定形二氧化钛, 氢氧化铁和无定形三氧化二铁中的化合物上, 然后在惰性气体气氛例如空气或氮气中, 在650° 至1200°C, 优选650° 至1,000 °C温度范围内煅烧此生成复合物大约1至10小时, 优选2至8小时。

以氧化物例如氧化锡或二氧化钛的量为基准, 载带的氧化钨的量一般在1至40重量%, 优选3至40重量%范围内。

(7) 磷钨酸盐和/或其碱金属盐的过度酸:

这些过度酸表示为 $H_3P_1W_{12}O_{40}$ 和 $H_{3-x}A_xP_1W_{12}O_{40}$  [其中A代表碱金属(钠, 钾, 铷; 和/或铯), x大于0而小于3 ( $0 < x < 3$ )]. 在 "Chem Tech.", November (1993), pp. 28至29中论述过这些过度酸。

这些过度酸是这样得到的: 在惰性气体气体例如空气或氮气中, 在350° 至500°C, 优选380° 至450°C温度范围内, 煅烧磷钨酸盐或其碱金属盐大约1至10小时, 优选2至8小时。

根据本发明，可以以结合的形式使用上面提到过各种过度酸中的两种或更多种作为成分(B)。

一些用作成分(B)的固体酸中的显示酸强度不大于-16.04 ( $\text{H}_0 \leq -16.04$ )。然而因为还没有建立测量酸强度小于-16.04的方法，所以不能确切测定这些酸强度数值。上述的过度酸(1)至(7)表明酸强度总是不大于-11.93，因而能够有效地用作本发明的成分(B)。

本发明的酸强度用下列目前通用的方法测定。

当要测量样品的颜色是白色时，把这个样品浸没在苯中，并将含有无已知PKa值的酸-碱指示剂的苯溶液加入其中。一直观察样品，直到该样品表面上的指示剂呈现酸性颜色为止。将呈现酸性颜色时最小PKa数值记录作为该样品的酸强度。

可用于这种测量的指示剂(PKa)包括(例如)间-硝基甲苯(-12.0)、对-硝基甲苯(-12.4)、对-硝基氟(代)苯(-12.7)、间-硝基氟(代)苯(-13.2)、2,4-二硝基甲苯(-13.8)、2,4-二硝基氟(代)苯(-14.5)，及1,3,5-三硝基苯(-16.0)。

当给定的样品呈现颜色时，首先将该样品放置在装有气体进口和气体出口管线的容器中。然后将盛有样品的容器进行排气，直到被截留的空气充分排出为止，并将氨气导入容器内且吸附在样品上。随后逐渐从容器中排出氨气，同时逐渐将容器的温度升高。用液氮收集以不同温度排出的容器内的氨气。因而，根据样品的重量确定所收集氨气的量。通过借助于由各已知酸强度数值的样品获得的标准曲线，估计该量，即可计算出该样品的酸强度。

催化剂：

本发明的催化剂包含有上述成分(A)和成分(B)。以成分(A)作

为氧化物)的重量为基准,成分(B)的量一般在0.5至30重量%,优选在1至20重量%范围内。如果成分(B)的量小于0.5重量%,将不能满意地达到添加此成分(B)的效果。相反地,如果加入量超过30重量%,就会发现催化剂的活性降低,从异丁烯等中对于不饱和醛和不饱和羧酸的选择性就会过分地小。而对于CO<sub>2</sub>和CO的选择性就会过分地大。具体地说,当单独使用成分(B)时,由于异丁烯等的转化率及对于不饱和醛和不饱和羧酸的选择性过分地低,所以很容易进行形成CO<sub>2</sub>和CO的反应。因而,成分(B)是一种不便于在本发明的气相催化氧化反应中单独使用的成分。

然而,实验证明通过将成分(B)引入到成分(A)中,因使用成分(A)改进了从异丁烯等中对于不饱和醛和不饱和羧酸的活性及选择性。尤其当以上述比例将成分(B)引入成分(A)内的时候,成分(B)作为助催化剂能够显著地显示它的作用。

本发明的催化剂都能单独使用。任意地,可以将催化剂沉积到惰性载体,例如氧化铝、硅铝、碳化硅、二氧化钛、氧化镁、或铝海绵状物上使用。在这种情况下,在已沉积的催化剂中可以掺混无机纤维如玻璃纤维或者各种须晶,众所周知,这些纤维可有效地改进催化剂的强度和消耗损失。另外,为了控制催化剂具有高重复性的物理性质,可以使用一般已知的可用作粉末的粘合剂的添加剂如硝酸铵、纤维素、淀粉、聚乙烯醇、和硬脂酸。没有根据形状特别区分催化剂。它可以呈现任何所需的形状,例如颗粒、珠粒、圆柱,环形,和片形。催化剂颗粒的平均直径一般为1至15mm,优选为3至10mm。

没有基于所采用的制备方法特别区别含成分(A)和成分(B)的催化剂。可通过任何需要的方法制备此催化剂。例如,可以采用首先

制备各自呈粉末形的成分,然后用球磨机将它们均匀混合的方法,也可以采用在制备成分(A)的过程中,在任何所需的阶段将预先制备的成分(B)分散在成分(A)中的方法。

一般说来,在成分(A)和成分(B)已经充分混合之后,将得到的混合物与作为模制助剂的水任意结合模制成所需形状,并将模制混合物在空气流下,在温度为 $300^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ ,优选 $350^{\circ}\text{C}$ 至 $550^{\circ}\text{C}$ 范围内煅烧大约1至10小时,优选2至8小时。因而,催化剂可以以模制品形式使用。

#### 蒸气相催化氧化反应。

没有基于要采用的设备和操作条件,特别区分本发明的气相催化氧化反应。对于反应条件,可以在如一般采用的通过上述反应生产不饱和醛和不饱和羧酸的条件下进行气相催化氧化反应。

例如,在 $250^{\circ}\text{C}$ 至 $450^{\circ}\text{C}$ ,优选 $280^{\circ}\text{C}$ 至 $420^{\circ}$  温度范围内,在常压至10个大气压,优选常压至8个大气压的条件下,以 $300$ 至 $5000\text{hr}^{-1}$  (STP),优选 $500$ 至 $4000\text{hr}^{-1}$  (STP)的空速,将混合气体与本发明的催化剂进行接触。其中混合气体包含1至10体积%,优选2至8体积%的至少一种选自丙烯,异丁烯,叔丁醇和甲基-叔丁基醚的化合物,体积为原料气体1至10倍,优选1至8倍的分子氧和惰性气体例如氮气,二氧化碳气体,和用作稀释剂的蒸汽(特别地,使用蒸汽有利于抑制副产物的形成且增加目的产品的产率)。

根据本发明的方法,对于不饱和醛和不饱和羧酸,可以分别从丙烯中得到丙烯醛和丙烯酸,可从异丁烯中得到2-甲基丙烯醛和甲基丙烯酸,从叔丁醇中得到2-甲基丙烯醛和甲基丙烯酸,及从甲基-叔丁基醚中得到2-甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

作用:

在酸催化反应中高度有效地固体过度酸也在氧化反应中显露出活性。确实,丁烷至CO和CO<sub>2</sub>的氧化反应,从乙烯中生成乙醛和丙酮,及从环己醇中生成环己酮,在现有技术中是已知的。不过,在导致生成不饱和醛和不饱和羧酸的氧化反应中,固体过度酸也是有效的事实迄今还从未被人们所知。

本发明的催化剂成分(B)的作用还没有完全阐明。然而,因为成分(B)的强酸性促进了反应物质如丙烯和异丁烯在催化剂上的吸附从而提高了催化剂的活性,还因为成分(B)具有大的表面积更进一步提高了耐热性能,所以推断成分(B)有助于稳定成分(A)的复合氧化物。不过,应该注意到上述的理论研究不限制本发明。

下面用实施例更具体地介绍本发明。术语"转化率"、"总选择性"及"总单程产率"定义如下:

转化率(%)

$$= [(\text{在反应中所消耗的原材料化合物的摩尔数}) / (\text{投入到反应中的原材料化合物的摩尔数})] (\times 100)$$

总选择性(%)

$$= [(\text{所生成的不饱和醛和不饱和羧酸的摩尔数}) / (\text{在反应中消耗的原材料化合物的摩尔数})] (\times 100)$$

总单程产率

$$= [(\text{所生成不饱和醛和不饱和羧酸的摩尔数}) / \text{投入到反应中的原材料化合物的摩尔数}] (\times 100)$$

实施例1

## 催化剂的制备:

### 成分(A)

在1升去离子水中,溶解1,456g硝酸钴和202g硝酸铁。同时在包含有30ml浓硝酸及120ml的去离子水的硝酸水溶液中溶解243g硝酸铋。

分别地,在3升加热的去离子水中,放入1,059g仲钨酸铵和265g仲钨酸铋,且搅拌直到溶解。将如上所述分别制备的两种水溶液滴加到得到的水溶液中,并进行混合。然后在生成的混合溶液中,顺序加入同时混合含有39g溶解在200ml去离子水中的硝酸铋水溶液及203g浓度为20重量%的硅溶胶。

将获得的淤浆加热和搅拌,蒸发至干燥,然后粉碎得到钨-钨-铋-铁型的复合氧化物(在下文中称为"粉末(A-1)")。

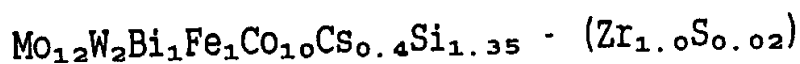
### 成分(B)

在去离子水中完全溶解250g硝酸氧锆(Zirconium Oxynitrate)。不断搅拌此溶液,并逐渐将氨水加入其中以产生氢氧化锆。过滤分离所生成的氢氧化锆,用去离子水充分冲洗,然后在100°C干燥24小时。把干的氢氧化物铺展在漏斗(滤纸)上,并将另外制备浓度为0.25mol的硫酸分10部分流过铺展的氢氧化物上,同时保持抽真空使过量的含硫酸根离子的溶液完全排出。干燥该氢氧化物,然后在空气流中500°C条件下煅烧3小时以获得酸强度为-14.5的 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 过度酸粉末(在下文称之为"粉末"(B-1))。

催化剂(1)是这样得到的:将1,699g粉末(A-1)(作为氧化物)与62.5g粉末(B-1)(作为氧化物)彻底混合,用水作为模制助剂模制生成的混合物得到外径为6mm、长度6.6mm的颗粒,然后在空气气流中,



500°C条件下煅烧该已干燥的颗粒6小时。粉末(B-1)对粉末(A-1) (作为氧化物)的比率为3.7重量%。以原子比例(排除氧;在下文中完全适用)表示催化剂(1)的元素组成如下。



氧化反应:

在直径为25.4mm的钢反应容器中填塞1,500ml催化剂(1)。把含有6体积%异丁烯,13.2体积%氧气,10体积%水蒸汽和70.8体积%氮气组成的混合气体通入该反应容器内使其在330°C反应温度下及1,600hr<sup>-1</sup>空速(space velocity)(STP)下进行氧化反应。其结果如表1所示。

对照例1

催化剂的制备:

采用实施例1的方法,但只使用粉末(A-1)制备催化剂(2):

氧化反应:

采用实施例1的方法但用催化剂(2)代替催化剂(1)且将反应温度改变至330°C或者340°C进行氧化反应。其结果如表1所示。

实施例1与对照例1的比较说明本发明的催化剂(1)在催化活性方面较优于催化剂(2),并且甚至在较低温度下也显示了相同程度的催化活性。

实施例2

催化剂的制备:

通过采用实施例1,制备粉末(A-1)的方法,同时把62.5g粉末(B

-1) 作为氧化物添加到淤浆中, 加热和搅拌得到的混合物, 并将该混合物蒸发至干燥, 用水作为模制助剂模制干燥混合物以获得外径为6mm, 长度为6.6mm的颗粒, 然后在空气气流下500 °C温度下煅烧干燥颗粒6小时制备催化剂(3)。催化剂(3)的元素组成及粉末(B-1)对粉末(A-1) (作为氧化物)的比例与催化剂(1)相同。

氧化反应:

采用实施例1的方法, 但使用催化剂(3)代替催化剂(1)进行氧化反应。其结果如表1所示。

### 实施例3

#### 催化剂的制备

通过按照实施例1中用于制备粉末(A-1)的方法, 同时预先将62.5g粉末(B-1) (作为氧化物)添加到其中含有仲钼酸铵和仲钨酸铵的去离子水中, 制备催化剂(4)。催化剂(4)的元素组成及粉末(B-1)对粉末(A-1) (作为氧化物)的比例与催化剂(1)相同。

氧化反应:

采用实施例1的方法, 但用催化剂(4)代替催化剂(1), 进行氧化反应。其结果如表1所示。

### 实施例4

氧化反应:

以与实施例2相同的方法, 使用催化剂(3)连续进行氧化反应4,000小时。反应4,000小时以后的结果如表1所示。

从表1的结果表明, 在氧化反应4,000小时后催化剂活性的降低

程度非常小,产率的减少也很小,可以忽略不计。很明显使用催化剂(3),可以长时间地持续进行极稳定的氧化反应。

#### 对照例2

##### 氧化反应:

用对照例1的方法,但将反应温度改成 $340^{\circ}\text{C}$ 及反应时间改成4,000小时,进行氧化反应。其结果如表1所示。

对照例1(反应温度 $340^{\circ}\text{C}$ )与对照例2的比较说明催化剂(2)在催化活性方面比较差,且在该反应长时间进行之后造成产率大幅度降低,因而催化剂(2)在稳定性方面还有问题。

#### 实施例5

##### 氧化反应:

采用实施例2的方法,但分别将反应温度改成 $360^{\circ}\text{C}$ 及空速率改成 $3,000\text{hr}^{-1}$ ,进行氧化反应。其结果如表1所示。

#### 对照例3

##### 氧化反应:

采用实施例5的方法,但用催化剂(2)代替催化剂(3),进行氧化反应。其结果如表1所示。

实施例5与对照例3的比较说明,甚至在高的空速率情况下,本发明的催化剂(3)在催化活性和产率方面都较优于催化剂(2)。

#### 实施例6

氧化反应:

采用实施例2的方法,但把原料气体中的异丁烯与氮气的比例分别改成7.0体积%,和69.8体积%,进行氧化反应。其结果如表1所示。

对照例4

氧化反应:

采用实施例6的方法,但用催化剂(2)代替催化剂(3),进行氧化反应。其结果如表1所示。

实施例6与对照例4的比较结果说明甚至当增大原料气体中异丁烯的浓度时,本发明催化剂(3)在催化活性和产率方面都优于催化剂(2)。

表 1

	催化剂 编号	反应温度 (°C)	异丁烯 的转化 率 (mol%)	总选择性 (mol%)	总单程 产率 (mol%)
实施例1	(1)	330	98.5	88.2	86.9
对照例1	(2)	330	96.5	88.1	85.0
		340	98.3	87.9	86.4
实施例2	(3)	330	98.7	88.0	86.9
实施例3	(4)	330	99.0	87.8	86.9
实施例4	(3)	330	98.2	88.4	86.8
对照例2	(2)	340	95.1	88.0	83.7
实施例5	(3)	360	98.6	88.4	87.2
对照例3	(2)	360	95.9	87.6	84.0
实施例6	(3)	330	98.9	87.6	86.6
对照例4	(2)	330	96.7	87.4	84.5

实施例7

氧化反应:

采用实施例2方法,但用叔丁醇作为原始物料气体代替异丁烯,

进行氧化反应。其结果如表2所示。

#### 对照例5

氧化反应:

采用实施例7方法,但用催化剂(2)代替催化剂(3),进行氧化反应。其结果如表2所示。

表 2

	催化剂 编号	反应温度 (°C)	叔丁醇 的转化 率 (mol%)	总选择性 (mol%)	总单程 产率 (mol%)
实施例7	(3)	330	100	87.1	87.1
对照例5	(2)	330	100	85.0	85.0

#### 实施例8

氧化反应:

采用实施例2的方法,但用包含有5体积%甲基-叔丁基醚(MTBE), 13.2体积%氧气、10体积%蒸汽和71.8体积%氮气的混合气体,且分别改变空速率和反应温度为 $1000\text{hr}^{-1}$ 和 $360^\circ\text{C}$ 进行氧化反应。其结

果如表3所示。

对照例6

氧化反应:

采用实施例8的方法,但用催化剂(2)代替催化剂(3)进行氧化反应。其结果如表3所示。

表 3

	催化剂 编号	反应温度 (°C)	MTBE 的转化 率 (mol%)	总选择性 (mol%)	总单程 产率 (mol%)
实施例8	(3)	360	99.0	86.5	85.6
对照例6	(2)	360	97.1	86.4	83.9

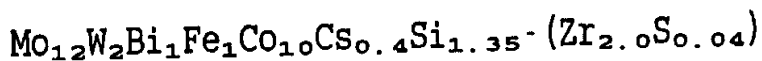
MTBE: 甲基-叔丁基醚

实施例9

催化剂的制备:

采用实施2的方法,但将粉末(B-1)与所添加的粉末(A-1)(作为氧化物)的比例改为7.4重量%制备催化剂(5)。用原子比例表示这种

催化剂(5)的元素组成如下:



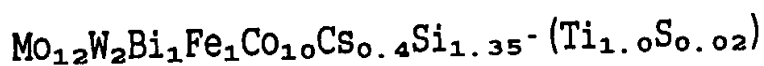
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(5)代替催化剂(1)进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例10

催化剂的制备:

采用实施例1中制备粉末(B-1)的方法,但用四氯化钛代替二氯化锆,且改变煅烧温度为520°C,制备一种酸强度为-13.8的 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-10)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-10)代替粉末(B-1),制备催化剂(6)。粉末(B-10)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为2.4重量%,以原子比例表示这个催化剂(6)的元素组成如下。



氧化反应:

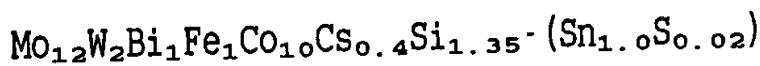
采用实施例1的方法,但用催化剂(6)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例11



### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(B-1)的方法,但用氯化锡代替二氯化锆且改变煅烧温度为550°C,制备酸强度为-14.5的SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-11)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-11)代替(B-1)制备催化剂(7)。粉末(B-11)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为4.5重量%。以原子比例表示此催化剂(7)的元素组成如下。



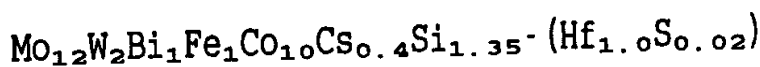
### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(7)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

### 实施例12

#### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(B-1)的方法,但用氯化铪代替二氯化锆且改变煅烧温度为650°C,制备酸强度为-13.2的SO<sub>4</sub>/HfO<sub>2</sub>过度酸(在下文称之为"粉末(B-12)").然后,采用实施例2的方法,但用粉末(B-12)代替粉末(B-1),制备催化剂(8)。粉末(B-12)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为6.2重量%。以原子比例表示此催化剂(8)的元素组成如下。



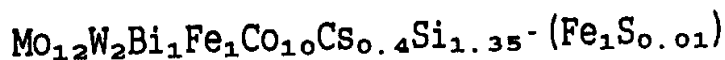
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(8)代替催化剂(1)进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例13

催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(B-1)的方法,但用氯化铁代替二氯化锆,制备一种酸强度为-12.7的 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-13)")。然后,采用实施例2的方法,但用粉末(B-13)代替粉末(B-1)制备催化剂(9)。粉末(B-13)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为2.4重量%。以原子比例表示此催化剂(9)的元素组成如下。



氧化反应:

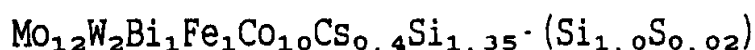
采用实施例1的方法,但用催化剂(9)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例14

催化剂的制备:

将100g硅酸乙酯溶解于去离子水中,向所得的溶液滴加几滴浓硝酸,并搅拌该混合物,就得到硅胶。在100°C温度下干燥此硅胶,然后将其浸没在 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 中,并在400°C温度下煅烧,得到一种酸强度为

-12.7的SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-14)")。然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-14)代替粉末(B-1),制备催化剂(10)。粉末(B-14)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为1.8重量%。以原子比例表示此催化剂(10)的元素组成如下。



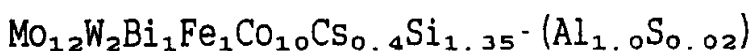
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(10)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例15

催化剂的制备:

通过将γ-氧化铝与5N硫酸结合且在600°C温度下煅烧得到的混合物,制得酸强度为-13.8的SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-15)")。然后用实施例2的方法,但用粉末(B-15)代替粉末(B-1),制备催化剂(11)。粉末(B-15)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为1.6重量%。以原子为数表示此催化剂(11)的元素组成如下。



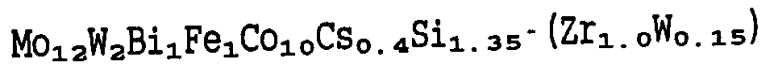
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(11)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

## 实施例16

### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(B-1)的方法,但用偏钨酸铵代替硫酸水溶液,制备酸强度为-13.8的 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 过度酸粉末(在下文,称之为"粉末(B-16)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-16)代替粉末(B-1),制备催化剂(12)。粉末(B-16)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为4.6重量%。以原子比例表示此催化剂(12)的元素组成如下。沉积在 $\text{ZrO}_2$ 上的 $\text{WO}_3$ 的量为28.2重量%。



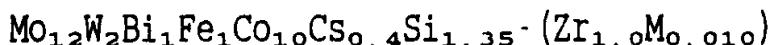
### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(12)代替催化剂(1)时,进行氧化反应。其结果如表4所示。

## 实施例17

### 催化剂的制备:

采用实施例16的方法,但用仲钼酸铵水溶液代替偏钨酸铵水溶液制备酸强度为-12.7的 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 过度酸粉末(在下文,称之为"粉末(B-17)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-17)代替粉末(B-1),制备催化剂(13)。粉末(B-17)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为4.0重量%。以原子比例表示此催化剂(13)的元素组成如下。沉积在 $\text{ZrO}_2$ 上的 $\text{MoO}_3$ 的量为11.7重量%。



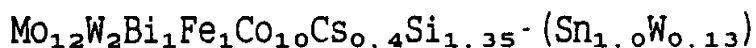
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(13)代替催化剂(1)时,进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例18

催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(B-1)的方法,但用干燥的氢氧化锡代替干燥的氢氧化锆,用偏钨酸铵水溶液代替硫酸水溶液,且改变煅烧温度为900°C制备一种酸强度为-12.0的 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 过度酸粉末(在下文,称之为"粉末(B-18)")。然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-18)代替粉末(B-1),制备催化剂(14)。粉末(B-18)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为5.3重量%。以原子比例表示此催化剂(14)的元素组成如下。沉积在 $\text{SnO}_2$ 上的 $\text{WO}_3$ 的量为20.0重量%。



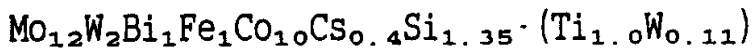
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(14)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例19

催化剂的制备:

采用实施例18中用于制备粉末(B-18)的方法,但用干燥的氢氧化钛代替干燥的氢氧化锡,且改变煅烧温度为700°C,制备酸强度为-12.4的WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-19)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-19)代替粉末(B-1),制备催化剂(15)。粉末(B-19)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为3.1重量%。以原子比例表示此催化剂(15)的元素组成如下。沉积在TiO<sub>2</sub>上的WO<sub>3</sub>的量为31.9重量%。



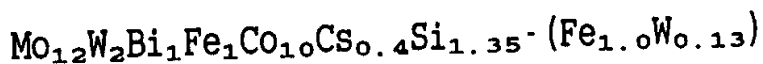
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(15)代替催化剂(1)时,进行氧化反应。其结果如表4所示。

实施例20

催化剂的制备:

采用实施例18中用于制备粉末(B-18)的方法,但用干燥氢氧化铁代替干燥氢氧化锡且改变煅烧温度为700°C,制备酸强度为-12.0的WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-20)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-20)代替粉末(B-1),制备催化剂(16)。粉末(B-20)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为3.2重量%。用原子比例表示此催化剂(16)的元素组成如下。沉积在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的WO<sub>3</sub>的量为37.8重量%。



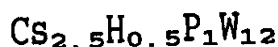
氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(16)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

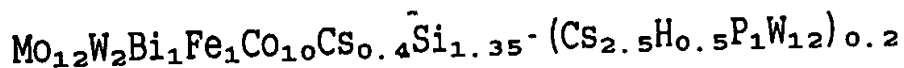
实施例21

催化剂的制备:

将磷钨酸盐 (Phosphorus tungstate)溶解在去离子水中,然后把此生成的溶液添加到预先在去离子水中溶解硝酸铯所得到的水溶液中,来制备下列组成(除氧以外)的化合物。



将此生成化合物在400°C条件下煅烧,得到酸强度为-12.4的磷钨酸铯过度酸粉末(在下文称之为"粉末(B-21)").然后采用实施例2的方法,但用粉末(B-21)代替粉末(B-1)制备催化剂(17)。粉末(B-21)对粉末(A-1)(作为氧化物)的比例为18.9重量%。以原子比的表示此催化剂(17)的元素组成如下。



氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(17)代替催化剂(1),进行氧化

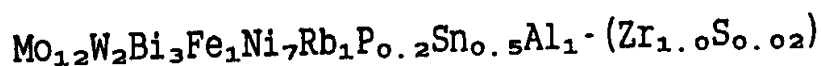
反应。其结果如表4所示。

### 实施例22

#### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(A-1)的方法,但用硝酸镍代替硝酸钴,在加入了仲钨酸铵之后加入磷酸,用硝酸铷代替硝酸铯,在加入硝酸铷以后再加入氧化锡且用硝酸铝代替硅溶胶,制备钼-钨-铋-铁型的复合氧化物粉末(在下文称之为"粉末(A-22)")。

除了用在实施例1中得到的粉末(B-1)与粉末(A-22)充分混合以外,采用与实施例1相同的方法得到催化剂(18)。粉末(B-1)对粉末(A-22)(作为氧化物)的比例为3.4重量%。以原子比例表示此催化剂(18)的元素组成如下。



#### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(18)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

### 对照例7

#### 催化剂的制备

采用实施例22的方法,但仅用粉末(A-22),制备催化剂(19)。

#### 氧化反应:

采用实施例22的方法,但用催化剂(19)代替催化剂(18),进行氧



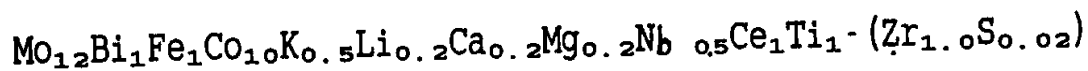
化反应。其结果如表4所示。

### 实施例23

#### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(A-1)的方法,但不使用仲钨酸铵,加入硝酸钾、硝酸锂、硝酸镁和硝酸钙来代替硝酸铈,用二氧化钛代替硅溶胶并在最终的过程中使用硝酸铈和五氧化铌,制备钼-铋-铁型的复合氧化物粉末(在下文称之为"粉末(A-23)")。

除了用在实施例1中所得到的粉末(B-1)与粉末(A-23)充分混合以外,采用与实施例1相同的方法得到催化剂(20)。粉末(B-1)对粉末(A-23)(作为氧化物)的比例为4.0重量%。以原子比例表示此催化剂(20)的元素组成如下。



#### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(20)代替催化剂(1)及改变煅烧反应温度为340°C,进行氧化反应。其结果如表4所示。

### 对照例8

#### 催化剂的制备:

采用实施例23的方法,但仅使用粉末(A-23),制备催化剂(21)。

#### 氧化反应:

采用实施例23的方法,但用催化剂(21)代替催化剂(20),进行氧

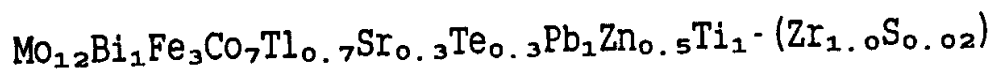
化反应。其结果如表4所示。

#### 实施例24

##### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(A-1)的方法,但不使用仲钨酸铵,加入硝酸铈和硝酸铋代替硝酸铈,而后往其中加入氧化碲、硝酸铅和硝酸锌且用二氧化钛代替硅溶胶,制备钼-铋-铁型复合氧化物粉末(在下文称之为"粉末(A-24)").

除了用在实施例1中得到的粉末(B-1)与粉末(A-24)充分混合以外,采用与实施例1相同的方法得到催化剂(22)。粉末(B-1)对粉末(A-24)(作为氧化物)的比例为3.8重量%。用原子比例表示此催化剂(22)的元素组成如下。



##### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(22)代替催化剂(1)且改变反应温度为340°C时,进行氧化反应。其结果如表4所示。

#### 对照例9

##### 催化剂的制备:

采用实施例24的方法,但仅使用粉末(A-24)制备催化剂(23)。

##### 氧化反应:

采用实施例24的方法,但用催化剂(23)代替催化剂(22),进行氧

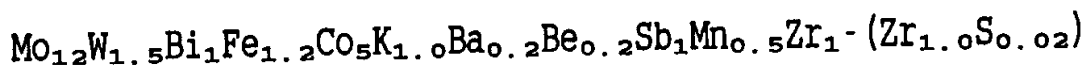
化反应。其结果如表4所示。

### 实施例25

#### 催化剂的制备:

采用实施例1中用于制备粉末(A-1)的方法,但用硝酸钾、硝酸钡和硝酸铍代替硝酸铈,而后向其中加入三氧化铈和硝酸锰,且用硝酸锆代替硅溶胶,制备钼-钨-铋-铁型的复合氧化物粉末(在下文文称之为"粉末(A-25)")。

除了用在实施例1中得到的粉末(B-1)与粉末(A-25)充分混合以外,采用与实施例1相同的方法得到催化剂(24)。粉末(B-1)对粉末(A-25)(作为氧化物)的比例为3.9重量%。以原子比例来表示此催化剂(24)的元素组成如下。



#### 氧化反应:

采用实施例1的方法,但用催化剂(24)代替催化剂(1),进行氧化反应。其结果如表4所示。

### 对照例10

#### 催化剂的制备:

采用实施例25中的方法,但仅使用粉末(A-25)制备催化剂(25)。

#### 氧化反应:

采用实施例25的方法,但用催化剂(25)代替催化剂(24)进行氧

化反应。其结果如表4所示。

表 4

	催化剂 编号	反应温度 (°C)	异丁烯 的转化 率 (mol%)	总选择性 (mol%)	总单程 产率 (mol%)
实施例9	(5)	330	98.8	87.8	86.7
实施例10	(6)	330	97.5	88.3	86.1
实施例11	(7)	330	98.3	88.2	86.7
实施例12	(8)	330	97.3	87.7	85.3
实施例13	(9)	330	97.5	88.0	85.8
实施例14	(10)	330	97.5	88.0	85.8
实施例15	(11)	330	97.7	88.1	86.1
实施例16	(12)	330	97.4	88.0	85.7
实施例17	(13)	330	97.0	88.2	85.6
实施例18	(14)	330	96.8	88.2	85.4
实施例19	(15)	330	97.0	87.9	85.3
实施例20	(16)	330	96.7	88.1	85.2
实施例21	(17)	330	96.4	87.8	84.6
实施例22	(18)	330	97.9	87.1	85.3
对照例7	(19)	330	95.7	87.0	83.3
实施例23	(20)	340	98.3	85.1	83.6
对照例8	(21)	340	96.1	85.2	81.9
实施例24	(22)	340	98.2	87.1	85.5
对照例9	(23)	340	96.3	87.1	83.9
实施例25	(24)	330	97.5	85.0	82.9
对照例10	(25)	330	95.3	85.3	81.3

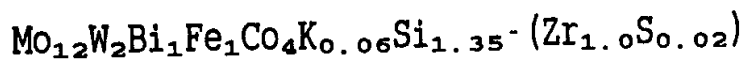
## 实施例26

### 催化剂的制备

用与实施例1相同的方法制备具有如下所述的基本组成(原子比例)的复合氧化物粉末(在下文称之为"粉末(A-26)")。



催化剂(26)是这样得到的:用在实施例1中得到的粉末(B-1)与粉末(A-26)充分混合,模制该生成混合物以得到外径6mm及长度6.6mm的颗粒且在空气流条件下,450°C时煅烧该颗粒6小时。粉末(B-1)对粉末(A-26)(作为氧化物)的比例为4.3重量%。以原子比例来表示此催化剂(26)的元素组成如下。



### 氧化反应:

用1,500ml催化剂(26),堵塞如实施例1中所用的反应容器。将含有6体积%丙烯,12体积%氧气,10体积%水蒸汽和72体积%氮气的混合气体通入该反应器内,且在反应温度为300°C及空间速率为 $2,000\text{hr}^{-1}$ 条件下进行氧化反应。结果,丙烯的转化率为98.5%,对于丙烯醛和丙烯酸总选择性及总单程产率分别为94.0%和92.6%。

### 对照例11

#### 催化剂的制备:

采用实施例26的方法,但不加入粉末(B-1),制备催化剂(27)。

氧化反应:

采用实施例26的方法,但用催化剂(27)代替催化剂(26),进行氧化反应。结果,丙烯的转化率为95.0%,对于丙烯醛和丙烯酸的总选择性及总单程产率分别为93.8和89.1%。