



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103769134 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201210409453. 0

CN 102441443 A, 2012. 05. 09, 说明书第

(22) 申请日 2012. 10. 24

9-13, 15, 19 段及实施例 1, 表 1.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

US 2004/0199008 A1, 2004. 10. 07, 实施例

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

1-9.

CN 102316978 A, 2012. 01. 11, 实施例 .

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

审查员 李小艳

(72) 发明人 金浩 孙素华 朱慧红 刘杰
杨光

(51) Int. Cl.

B01J 23/887(2006. 01)

C07C 47/22(2006. 01)

C07C 45/35(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1697694 A, 2005. 11. 16, 第 3 页第 31
行 - 第 4 页第 5 行, 实施例 1.

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备方法。该方法如下:将废加氢处理催化剂研磨粉碎,然后加入强无机酸溶解,过滤,向滤液中加入碱性溶液,调节溶液 pH 值在 9.0~12.0,然后加入 Bi 的前躯体溶于硝酸溶液,控制溶液 pH 值 7.0~9.0,产生沉淀,将沉淀物过滤、洗涤、干燥、焙烧,然后成型即得催化剂。该方法利用废加氢处理催化剂中的活性金属,同时充分利用了沉积的 Fe、Ni 和 V 以及添加的 Bi 作为活性金属组分,利用废催化剂中的 Al₂O₃作为催化剂的载体,制备出具有较大比表面积和较高活性的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂。本发明方法不仅简单、易于实施操作,而且可以充分利用废加氢处理催化剂中的载体和金属。

1. 一种异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备方法,包括:

(1) 将废加氢处理催化剂研磨粉碎;所述的废加氢处理催化剂为渣油加氢脱硫催化剂和/或渣油加氢脱金属催化剂;

(2) 向步骤(1)中加入强无机酸溶解,过滤除去固体不溶物;

(3) 向步骤(2)得到的滤液中加入碱性溶液,调节溶液 pH 值在 9.0~12.0;

(4) 将 Bi 的前躯体溶于硝酸溶液,加入到步骤(3)得到的混合物中,控制溶液 pH 值 7.0~9.0,产生沉淀,将沉淀物过滤、洗涤、干燥、焙烧,然后成型即得催化剂;

所述的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂,以催化剂的重量为基准,MoO₃的含量为 17%~26%,Bi₂O₃的含量为 2%~6%,CoO 的含量为 4%~9%,V₂O₅的含量为 3%~11%,Fe₂O₃的含量为 0.3%~1.5%,NiO 的含量为 1.2%~4.8%,Al₂O₃的含量为 50%~70%。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)中废加氢处理催化剂在粉碎前先经过抽提去除催化剂表面上的油,干燥后进行高温焙烧处理,焙烧温度为 300 °C~600 °C,焙烧 2 h~6 h。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)中废加氢处理催化剂研磨粉碎至 120 目以上。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述的强无机酸为浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸中的一种或多种混合酸。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述的强无机酸为浓硫酸或者浓硝酸和浓盐酸混合酸或者浓硝酸和浓硫酸混合酸。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述的强无机酸的浓度为 30 wt%~100 wt%;强无机酸的加入量,使强无机酸与废催化剂的体积比为 1:1~1:10。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述废加氢处理催化剂溶解过程中需要加热,温度在 40°C~80°C,溶解过程中需要强力搅拌。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(3)中所述碱性溶液为氨水、碳酸铵溶液或碳酸氢铵溶液,步骤(3)控制体系温度在 40°C~80°C。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(4)中所述 Bi 的前躯体为硝酸铋、氧化铋中的一种或多种;步骤(4)所用硝酸的浓度为 20wt%~40wt%。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(4)中沉淀过程中温度在 40°C~80°C,沉淀结束后在 50°C~70°C 下老化 1 h~3 h,然后再过滤。

11. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(4)中所述洗涤后的沉淀物在 80°C~120°C 下干燥 5 h~10 h,在 500 °C~700 °C 下焙烧 2 h~6 h。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:在步骤(3)中加入 Mo、Co、V、Ni、Fe 的前躯体的一种或几种,其中 Mo 的前躯体为七钼酸铵、四钼酸铵中的一种或多种;Co 的前躯体为硝酸钴、碳酸钴中的一种或多种;V 的前躯体为偏钒酸铵、五氧化二钒中的一种或多种;Ni 的前躯体为硝酸镍、氯化镍中的一种或多种;Fe 的前躯体为硝酸铁、氯化铁中的一种或多种。

异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由废催化剂制备氧化催化剂的方法,特别是由废加氢处理催化剂制备异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的方法。

背景技术

[0002] 每年全世界都要产生大量的无法进行再生的废催化剂,而其中加氢催化剂占有相当大的比重。企业一般将这些废催化剂丢弃或用作建筑等行业的填料,但这存在很大的问题:加氢催化剂中一般含有总量为 20 wt% ~ 40 wt% 的钼、钨、钴、镍等有价值的金属氧化物,如此处理会造成资源浪费;而且由于金属的流失会对环境造成一定的污染,尤其对水资源污染较为严重。最近,环保法规对废催化剂的丢弃越来越严格。废加氢催化剂被美国环境保护机构(USEPA)认为是危险废弃物。

[0003] 目前废催化剂的处理技术主要包括:(1) 焚烧,(2) 磨粉,(3) 氧化焙烧,(4) 碱性浸出回收钼、钨,(5) 酸性浸出回收钴、镍,(6) 废渣排放等。回收废催化剂中的金属是一种较好的选择,不仅可以节约资源,而且可以减少环境污染。但现有的废催化剂金属回收技术普遍存在一些问题:钼、钨、钴、镍等有价金属回收不完全,有的只回收其中的一种或两种;回收率较低,通常回收率只有 70 % ~ 80 %。金属回收方法对确实已经无使用价值的催化剂而言是一种较好的选择,但是其自身效益并不明显。尤其在我国,由于加氢催化剂负载金属的价格相对比较便宜,所以从废加氢催化剂中提取回收金属除了环保效益较好外,经济效益并不明显。所以,从环境和经济的观点,利用废催化剂为原料来生成其它有价值的产品是一个理想的选择。

[0004] 一些要求高活性和选择性催化剂的加氢处理装置,其催化剂失活后(或经过再生)适合其它较低要求的装置使用。当加氢处理催化剂随着使用其活性、选择性不断下降以至于其它低要求的加氢处理装置也无法使用,仍然可以考虑将其在某些非加氢装置上再利用。CN1354039A 介绍了一种用于氧化氮的选择性催化还原的催化剂制备方法,该催化剂是使用炼油厂的加氢脱硫过程排出的废催化剂而制备的,具有优异的氧化氮选择性去除作用以及更好地防止对氧化硫产生的催化剂中毒。CN1359751A 介绍了一种用于除去二氧芑的催化剂及其制备方法,该催化剂通过再生从炼油厂加氢脱硫法排出的废催化剂制备,具有优良的除二氧芑性能,并由于再生了废催化剂其制备成本较低。USP20050075528A1 介绍了一种使用废催化剂吸附脱除油品中硫、氮、芳烃的工艺,该工艺使用 NiMo/Al₂O₃ 和 CoMo/Al₂O₃ 型加氢脱硫废催化剂净化油品,使用前不用特殊处理,使用时不用加热。

[0005] 废加氢催化剂也通常用于制备新的加氢催化剂,但通常是废馏分油加氢催化剂。比如 US4888316 是将废加氢精制催化剂研碎,添加含氧化铝的物料,经成型、烧炭等处理过程,得到可以继续使用的加氢精制催化剂。CN1552521A 是向废加氢精制催化剂粉末中加入少量的活性金属组分然后再生,得到新的加氢精制催化剂。上述方法对废加氢精制催化剂部分的改变很小,而且根据废催化剂的用途制备新的同样用途的催化剂,通过增加部分载体或活性金属的方式,催化剂综合性能的提高很大程度上仍依赖于原有催化剂的性能。

[0006] 废渣油加氢处理催化剂由于其中沉积有大量的钒等杂质,覆盖了催化剂表面,使活性中心数减少,或堵塞催化剂孔口,阻碍了内表面的利用,并且沉积的钒等重金属会使催化剂的活性中心中毒,若是不能将其从催化剂中脱除,催化剂很难通过再生恢复活性,即使用于制备新的加氢催化剂,也会对催化剂性能造成很大影响,导致其快速失活。

[0007] 甲基丙烯醛是合成医药、农药、染料等重要精细化工产品的中间体,同时也是合成甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的重要中间体。甲基丙烯酸甲酯是一种重要的有机化工中间体,可用于生产有机玻璃、塑料改性剂、高级环保涂料及粘结剂等,广泛地应用于国防、建筑和精细化工等领域。目前,工业生产甲基丙烯酸甲酯的传统工艺主要是以丙酮和剧毒氢氰酸为原料的丙酮氰醇法,反应过程还要使用高腐蚀性的硫酸和烧碱,副产物多,原料成本高,严重污染环境。由异丁烯氧化法制备甲基丙烯酸甲酯的工艺,因原料来源广泛、原子利用率高、环境污染小等优点,C4 馏分中含有大量的异丁烯,以异丁烯为原料生产甲基丙烯酸甲酯是混合 C4 资源的优化利用,在环保及经济方面是最具竞争力的工艺路线。与目前工业上常用的方法相比,该方法在反应原料、催化剂性能、生产过程的绿色化程度等方面均有显著优势,整个工艺的原子利用率可达 74%。而异丁烯选择性氧化制备甲基丙烯醛是制备甲基丙烯酸甲酯的关键步骤。目前,异丁烯氧化制甲基丙烯醛的催化剂主要以钼-铋体系为主,通常采用共沉淀法和浸渍法制备。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术中的不足之处,本发明提供了一种异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备方法。该方法可有效利用废加氢处理催化剂,获得高性能的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂,不仅利用了废加氢处理催化剂中 Mo、Co、Ni 和氧化铝载体,而且充分利用了废加氢处理催化剂上沉积的 Fe、Ni 和 V,解决了废催化剂的污染问题,而且节约资源、提高效益,在技术上容易实施。

[0009] 所述的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的制备方法,包括:

[0010] (1) 将废加氢处理催化剂研磨粉碎;

[0011] (2) 向步骤(1)中加入强无机酸溶解,过滤除去固体不溶物;

[0012] (3) 向步骤(2)得到的滤液中加入碱性溶液,调节溶液 pH 值在 9.0~12.0;

[0013] (4) 将 Bi 的前躯体溶于硝酸溶液,加入到步骤(3)得到的混合物中,控制溶液 pH 值 7.0~9.0,产生沉淀,将沉淀物过滤、洗涤、干燥、焙烧,然后成型即得催化剂。

[0014] 其中步骤(1)所述废加氢处理催化剂指的是已经达不到原反应要求,或者由于级配原因而没有完全失活的固定床或沸腾床上使用的渣油加氢处理催化剂,以氧化铝为载体,含活性金属 Mo,一般为 MoCo、MoNiCo、MoNi 等渣油加氢脱硫催化剂、渣油加氢脱金属催化剂。

[0015] 所述的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂,以催化剂的重量为基准,MoO₃的含量为 17%~26%,Bi₂O₃的含量为 2%~6%,CoO 的含量为 4%~9%,V₂O₅的含量为 3%~11%,Fe₂O₃的含量为 0.3%~1.5%,NiO 的含量为 1.2%~4.8%,Al₂O₃的含量为 50%~70%。

[0016] 步骤(1)中废加氢处理催化剂在粉碎前先经过抽提去除催化剂表面上的油,干燥后进行高温焙烧处理,以除去碳及硫等物质。焙烧温度为 300℃~600℃,焙烧 2h~6h。

[0017] 步骤(1)中废加氢处理催化剂研磨粉碎至 120 目以上,优选 200 目以上。

[0018] 步骤(2)中所述的强无机酸为浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸中的一种或多种混合酸,最好为浓硫酸或者浓硝酸和浓盐酸混合酸或者浓硝酸和浓硫酸混合酸。强无机酸的浓度一般为 30 wt%~100 wt%,其中浓盐酸的浓度在 30 wt% 以上,浓硝酸的浓度在 50 wt% 以上,浓硫酸的浓度在 50 wt% 以上。强无机酸的加入量,使强无机酸与废催化剂的体积比为 1:1~1:10。

[0019] 步骤(2)中所述废加氢处理催化剂溶解过程中需要加热,温度在 40 °C~80 °C,溶解过程中需要强力搅拌。

[0020] 步骤(3)中所述碱性溶液为氨水、碳酸铵溶液或碳酸氢铵溶液,步骤(3)控制体系温度在 40 °C~80 °C。

[0021] 步骤(4)中所述 Bi 的前躯体为硝酸铋、氧化铋中的一种或多种。

[0022] 步骤(4)中所述硝酸浓度为 20 wt%~40 wt%。

[0023] 步骤(4)中沉淀过程中温度在 40°C~80 °C。沉淀结束后在 50°C~70 °C 下老化 1 h~3 h,混合物过滤,用去离子水洗涤。

[0024] 步骤(4)中所述洗涤后的沉淀物在 80 °C~120 °C 下干燥 5 h~10 h,在 500 °C~700 °C 下焙烧 2 h~6 h。

[0025] 本发明方法中,也可以根据需要按照废催化剂中金属 Mo、Co、V、Ni、Fe 的含量和所要制备催化剂的组成进行补充,在步骤(3)中加入 Mo、Co、V、Ni、Fe 的前躯体的一种或几种,其中 Mo 的前躯体为七钼酸铵、四钼酸铵中的一种或多种;Co 的前躯体为硝酸钴、碳酸钴中的一种或多种;V 的前躯体为偏钒酸铵、五氧化二钒中的一种或多种;Ni 的前躯体为硝酸镍、氯化镍中的一种或多种;Fe 的前躯体为硝酸铁、氯化铁中的一种或多种。

[0026] 本发明的方法与现有技术相比,具有以下优点和特点:

[0027] 1、本发明方法对废加氢处理催化剂的物理性质(比表面、孔容和孔径)和机械性能要求较低,特别适用于回收利用已经达不到原反应要求,或者由于级配原因而没有完全失活的固定床或沸腾床上使用的渣油加氢处理催化剂。

[0028] 2、本发明方法充分利用了废加氢处理催化剂中的金属 Mo、Co、Ni 和载体 Al_2O_3 ,同时也充分利用了沉积在催化剂上的 Fe、Ni 和 V,作为异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛催化剂的活性金属和载体,能够实现废催化剂上金属和载体的综合利用,提高了资源利用率,节约了大量成本。

[0029] 3、本发明通过向废催化剂中加入强无机酸溶液,使催化剂中的金属和载体氧化铝溶解进入溶液中,加入碱性溶液调节溶液在一定 pH 值范围,使铝能够全部沉淀,然后加入 Bi 的前躯体酸溶液,再使活性金属全部沉淀下来,避免了活性金属大量进入催化剂体相内部,这样不但提高了活性金属的利用率,而且提高了催化剂的催化活性。

[0030] 4、本发明工艺技术新颖,流程结构合理,方法简单,易于实施操作,能耗低。

具体实施方式

[0031] 下面通过具体实施例进一步说明本发明的方案和效果。wt% 为质量分数。

[0032] 实施例 1

[0033] (1) 催化剂的制备,步骤如下:

[0034] 选用固定床渣油加氢工业装置的废加氢脱硫 MoCo/ Al_2O_3 催化剂,经过抽提去除催

化剂表面上的油,干燥、焙烧后得到处理后废 HDS 催化剂(含 Mo :12.7 wt%,Co :2.2 wt%,V :2.4 wt%,Ni :1.7 wt%,Fe :0.15 wt%,Al₂O₃:71.6 wt%),将催化剂研磨至 200 目(指通过 200 目筛),称取粉末重量 100 克,加入 98 wt% 浓硫酸 250 mL,在 50 °C 下恒温搅拌,直到固体几乎全部溶解,过滤收集滤液,向滤液中加入 13.7 g 硝酸钴,0.58 g 硝酸镍,2.95 g 硝酸铁,搅拌溶解后,加入氨水调节 pH 值至 8.0,同时将 8.2 g 硝酸铋溶于 50 mL 40 wt% 的硝酸溶液中,然后加入到滤液中,马上产生沉淀,老化 4 h 后,将沉淀过滤,用去离子水洗涤 3 次,滤饼在 110 °C 下干燥 8 h,在 600 °C 下焙烧 4 h,压片成型后即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准,MoO₃ 的含量为 18.0 %,Bi₂O₃ 的含量为 3.6 %,CoO 的含量为 5.8 %,V₂O₅ 的含量为 3.9 %,Fe₂O₃ 的含量为 0.8 %,NiO 的含量为 2.2 %,Al₂O₃ 的含量为 65.7 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0035] (2) 催化剂评价

[0036] 催化剂性能评价在常压固定床微型反应装置上进行,催化剂装量 0.5 g,反应气组成 i-C₄H₈:Air=1.0:15.0,流速 :30 mL/min,空速 :3600 mL · h⁻¹ · g_{cat}⁻¹,反应温度 380 °C,原料气和产物用气相色谱仪在线分析。催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0037] 实施例 2

[0038] 将实施例 1 中使用的催化剂研磨至 200 目(指通过 200 目筛),称取粉末重量 100 克,加入 98 wt% 浓硫酸和 65 wt% 硝酸的混合溶液 300 mL,体积比为 2:1,在 50 °C 下恒温搅拌,直到固体几乎全部溶解,过滤收集滤液,向滤液中加入七钨酸铵 6.9 g,偏钒酸铵 1.05 g,硝酸钴 21.8 g,硝酸镍 3.8 g,硝酸铁 4.56 g,搅拌溶解后,加入氨水调节 pH 值至 9.0,同时将 10.7 g 硝酸铋溶于 50 mL 40 wt% 的硝酸溶液中,然后加入到滤液中,马上产生沉淀,老化 4 h 后,将沉淀过滤,用去离子水洗涤 3 次,滤饼在 110 °C 下干燥 8 h,在 600 °C 下焙烧 4 h,压片成型后即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准,MoO₃ 的含量为 20.7 %,Bi₂O₃ 的含量为 4.3 %,CoO 的含量为 7.1 %,V₂O₅ 的含量为 4.3 %,Fe₂O₃ 的含量为 0.9 %,NiO 的含量为 2.7 %,Al₂O₃ 的含量为 60 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0039] 催化剂的评价同实施例 1,催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0040] 实施例 3

[0041] 在实施例 1 中,将催化剂改为固定床渣油加氢工业装置的废加氢脱硫 HDS MoCoNi/Al₂O₃ 催化剂(含 Mo :15.6 wt%,Co :1.6 wt%,V :1.7 wt%,Ni :2.3 wt%,Fe :0.21 wt%,Al₂O₃:68.5 wt%),催化剂研磨至 200 目(指通过 200 目筛),称取粉末重量 100 克,加入 98 wt% 浓硫酸和 65 wt% 浓硝酸的混合溶液 350 mL,体积比为 1:1,在 50 °C 下恒温搅拌,直到固体几乎全部溶解,过滤收集滤液,向滤液中加入硝酸钴 15.4 g,硝酸镍 0.87 g,硝酸铁 3.7 g,搅拌溶解后,加入氨水调节 pH 值至 10.0,同时将 10.2 g 硝酸铋溶于 50 mL 40 wt% 的硝酸溶液中,然后加入到滤液中,马上产生沉淀,老化 4 h 后,将沉淀过滤,用去离子水洗涤 3 次,滤饼在 110 °C 下干燥 8 h,在 600 °C 下焙烧 4 h,压片成型后即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准,MoO₃ 的含量为 21.3 %,Bi₂O₃ 的含量为 4.5 %,CoO 的含量为 5.4 %,V₂O₅ 的含量为 2.7 %,Fe₂O₃ 的含量为 0.9 %,NiO 的含量为 2.8 %,Al₂O₃ 的含量为 62.4 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0042] 催化剂的评价同实施例 1, 催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0043] 实施例 4

[0044] 将实施例 3 中使用的催化剂研磨至 200 目(指通过 200 目筛), 称取粉末重量 100 克, 加入 35 wt% 浓盐酸和 65 wt% 浓硝酸的混合溶液 450 mL, 体积比为 1:1, 在 50 °C 下恒温搅拌, 直到固体几乎全部溶解, 过滤收集滤液, 向滤液中加入七钼酸铵 7.5 g, 偏钒酸铵 2.4 g, 硝酸钴 31.1 g, 硝酸镍 3.8 g, 硝酸铁 5.3 g, 搅拌溶解后, 加入氨水调节 pH 值至 11.0, 同时将 13 g 硝酸铋溶于 50 mL 40 wt% 的硝酸溶液中, 然后加入到滤液中, 马上产生沉淀, 老化 4 h 后, 将沉淀过滤, 用去离子水洗涤 3 次, 滤饼在 110 °C 下干燥 8 h, 在 600 °C 下焙烧 4 h, 压片成型后即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准, MoO₃ 的含量为 23.6 %, Bi₂O₃ 的含量为 5.0 %, CoO 的含量为 8.1 %, V₂O₅ 的含量为 4.0 %, Fe₂O₃ 的含量为 1.1 %, NiO 的含量为 3.0 %, Al₂O₃ 的含量为 55.2 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0045] 催化剂的评价同实施例 1, 催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0046] 实施例 5

[0047] 在实施例 1 中, 将催化剂改为固定床渣油加氢工业装置的废加氢脱金属 HDM MoNi/Al₂O₃ 催化剂(含 Mo :6.5 wt%, Ni :4.9 wt%, V :7.5 wt%, Fe :0.39 wt%, Al₂O₃:69.9 wt%), 催化剂研磨至 200 目(指通过 200 目筛), 称取粉末重量 100 克, 加入 98 wt% 浓硫酸 250 mL, 在 50 °C 下恒温搅拌, 直到固体几乎全部溶解, 过滤收集滤液, 向滤液中加入七钼酸铵 18.1 g, 硝酸钴 32 g, 硝酸铁 2.75 g, 搅拌溶解后, 加入氨水调节 pH 值至 10.0, 同时将 10.7 g 硝酸铋溶于 50 mL 40 wt% 的硝酸溶液中, 然后加入到滤液中, 马上产生沉淀, 老化 4 h 后, 将沉淀过滤, 用去离子水洗涤 3 次, 滤饼在 110 °C 下干燥 8 h, 在 600 °C 下焙烧 4 h, 压片成型后即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准, MoO₃ 的含量为 18.7 %, Bi₂O₃ 的含量为 4.0 %, CoO 的含量为 6.4 %, V₂O₅ 的含量为 10.6 %, Fe₂O₃ 的含量为 0.9 %, NiO 的含量为 4.8 %, Al₂O₃ 的含量为 54.6 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0048] 催化剂的评价同实施例 1, 催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0049] 比较例 1

[0050] 将七钼酸铵 26.2 g 和偏钒酸铵 5.5 g 溶于 40 mL 水中, 制得溶液 A; 将柠檬酸 28 g 溶于 40 mL 水中, 然后加入硝酸铋 9 g、硝酸钴 27.6 g、硝酸铁 4.6 g 和硝酸镍 10.5 g, 溶解后制得溶液 B; 将溶液 A 和溶液 B 混合制得溶液 C。将氧化铝载体 60 g 置于混合溶液 C 中 12 h, 然后在 70 °C 下将溶液搅拌蒸干, 固体物在 110 °C 干燥 8 h, 在 600 °C 下焙烧 4 h, 即得最终催化剂 MoBiCoVFeNi/Al₂O₃。以催化剂的重量为基准, MoO₃ 的含量为 20.7 %, Bi₂O₃ 的含量为 4.3 %, CoO 的含量为 7.1 %, V₂O₅ 的含量为 4.3 %, Fe₂O₃ 的含量为 0.9 %, NiO 的含量为 2.7 %, Al₂O₃ 的含量为 60 %。催化剂的物化性质列于表 1。

[0051] 催化剂的评价同实施例 1, 催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果见表 2。

[0052] 表 1 各例催化剂的物化性质

[0053]

实施例	比表面积, m ² /g	孔容, mL/g
实施例 1	168	0.33
实施例 2	157	0.30
实施例 3	155	0.32
实施例 4	142	0.26
实施例 5	144	0.28
比较例 1	140	0.35

[0054] 表 2 各例催化剂的异丁烯部分氧化制甲基丙烯醛反应结果

[0055]

实施例	异丁烯转化率, %	甲基丙烯醛选择性, mol%
实施例 1	83	87.1
实施例 2	89	91.2
实施例 3	86	90.5
实施例 4	91	92.1
实施例 5	85	87.8
比较例 1	87	90.8