



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113828325 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202010592271.6 *B01J 37/08* (2006.01)
(22) 申请日 2020.06.24 *C07C 45/35* (2006.01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C07C 47/22* (2006.01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *C07C 51/25* (2006.01)
22号 *C07C 57/04* (2006.01)
申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院
(72) 发明人 杨斌 徐文杰 奚美珍 王伟华
宋卫林
(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理
有限公司 11568
代理人 张宝香 彭晓玲
(51) Int.Cl.
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂及其制备方法。该催化剂包括载体和活性金属组分,其中,该催化剂的还原率为0.5%~1.5%,该制备方法包括:a)将含有活性金属组分前驱物的物料与载体前驱体混合,得到浆料;b)将步骤a)所得浆料进行老化,然后干燥、成型,得到催化剂前体;c)将步骤b)所得催化剂前体进行焙烧,得到催化剂;其中,所述焙烧为两段焙烧,且第一段焙烧为高温焙烧,焙烧气氛为含氧气体,第二段焙烧为低温焙烧,焙烧气氛为含有还原性气体的混合气。本发明催化剂具有适宜的还原率,用于丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸的工业生产中,催化活性和选择性均较好。

1. 一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂,包括载体和活性金属组分,其特征在于:该催化剂的还原率为0.5%~1.5%,优选为0.65%~1.3%,更优选为0.72%~1.05%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所述载体选自SiO₂、Al₂O₃或TiO₂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于:所述活性金属组分由下列通式表示:Mo₁₋₂Bi_aFe_bX_cY_dZ_eO_x,其中,X为选自Zn、Ni、Mg、Ba、Sr、Co、Ca、Sn、Be、Cu、Pb或Mn中的至少一种,Y为选自Ag、K、Rb、Na、Li、Tl或Cs中的至少一种;Z为Al、La、Ce、Sc、Sm或Th中的至少一种;其中,a的取值范围为0.2~5.2;b的取值范围为0.2~4.8;c的取值范围为0.7~9.3;d的取值范围为0.1~1.2;e的取值范围为0.2~3.7;x为满足其它元素化合价所需的氧原子总数。

4. 根据权利要求1-3任一所述的催化剂,其特征在于:以催化剂的重量为基准,载体的含量为5%~40%,活性金属组分的含量为60%~95%。

5. 一种根据权利要求1-4任一所述催化剂的制备方法,包括:

a) 将含有活性金属组分前驱物的物料与载体前驱体混合,得到浆料;

b) 将步骤a) 所得浆料进行老化,然后干燥、成型,得到催化剂前体;

c) 将步骤b) 所得催化剂前体进行焙烧,得到催化剂;

其中,所述焙烧为两段焙烧,且第一段焙烧为高温焙烧,焙烧气氛为含氧气体,第二段焙烧为低温焙烧,焙烧气氛为含有还原性气体的混合气。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤c) 中,第一段焙烧的条件为:焙烧温度为420~540℃,焙烧时间为50~150min;第二段焙烧的条件为:焙烧温度为200~360℃,焙烧时间为40~120min。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于:第一段焙烧时,所述含氧气体的流量为5~10L/(min·kgcat);第二段焙烧时,所述混合气的流量为3~10L/(min·kgcat)。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤c) 中,所述含氧气体为空气,所述还原性气体为H₂、CO或甲醛中的至少一种,优选为甲醛。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:所述还原性气体占混合气的体积比例为2%~8%,所述混合气的其余组分为氮气或惰性气体中的至少一种。

10. 一种丙烯氧化制备丙烯醛、丙烯酸的方法,其特征在于:该方法采用权利要求1-4任一所述催化剂或权利要求5-9任一所述方法制备的催化剂进行反应。

一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,特别是一种由丙烯选择氧化制备丙烯醛、丙烯酸催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 由 α 烯烃的选择氧化制备相应的 α 、 β 不饱和醛是重要的化工过程,该过程也可作为制备 α 、 β 不饱和酸的第一步反应。该过程通常采用固定床列管式反应器,所用催化剂为Mo、Bi系多组分复合氧化物。通常催化剂的改进主要是对催化剂的配方组成进行优化,如加入Fe、Co、Ni等元素与以抑制Mo的升华,提高催化剂的使用寿命等;加入稀土元素改善晶格氧的传递和生成。

[0003] CN1564709A公开了一种制备丙烯部分氧化反应催化剂的方法,该方法主要通过在催化剂浆料制备时加入有机羧酸控制催化剂金属组分沉淀条件,进而阻止浆料分层带来的催化剂不均匀现象来改善催化剂性能,丙烯转化率最高可达98.12%,丙烯醛、丙烯酸总收率为91.05%。US7960308通过控制催化剂粒径均匀性来抑制热点产生并长时间保持催化剂稳定性,丙烯转化率可达98.5%,丙烯酸收率可达89.6%。CN01111960.8通过调变催化剂活性金属组分与惰性载体的比例、改变催化剂中主要助组分与Mo的比例、催化剂的煅烧温度及调节碱金属种类用量等来改善催化剂的性能。

[0004] 以上专利公开的制备丙烯氧化催化剂及其方法中,催化剂焙烧活化阶段一般是在完全氧化气氛下进行,而以上方法即便可以得到催化活性较好的催化剂,但催化剂的选择性均达不到最佳效果。如何制备催化剂综合性能更好的丙烯氧化催化剂,一直是本领域研究的热点。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂及其制备方法,该催化剂具有适宜的还原率,丙烯转化率高,还可以提高产物丙烯醛、丙烯酸的总选择性,取得了很好的技术效果。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂,该催化剂包括载体和活性金属组分,其中该催化剂的还原率为0.5%~1.5%,优选为0.65%~1.3%,更优选为0.72%~1.05%。

[0007] 所述催化剂包括载体和活性金属组分,其中载体选自SiO₂、Al₂O₃或TiO₂中的至少一种。

[0008] 所述活性金属组分由下列通式表示:Mo₁₂Bi_aFe_bX_cY_dZeO_x,其中,X为选自Zn、Ni、Mg、Ba、Sr、Co、Ca、Sn、Be、Cu、Pb或Mn中的至少一种,优选为Zn、Ni、Mg、Ba、Co、Ca、Cu、Mn中的至少一种;Y为选自Ag、K、Rb、Na、Li、Tl或Cs中的至少一种,优选为K、Rb、Na、Li、Cs中的至少一种;Z为Al、La、Ce、Sc、Sm或Th中的至少一种,优选为La、Ce、Sm中的至少一种;a的取值范围为0.2~5.2;b的取值范围为0.2~4.8;c的取值范围为0.7~9.3;d的取值范围为0.1~1.2;e的取

值范围为0.2~3.7;x为满足其它元素化合价所需的氧原子总数。

[0009] 进一步地,以催化剂的重量为基准,载体的含量为5%~40%,活性金属组分的含量为60%~95%。

[0010] 第二方面,本发明提供了一种丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0011] a) 将含有活性金属组分前驱物的物料与载体前驱体混合,得到浆料;

[0012] b) 将步骤a) 所得浆料进行老化,然后干燥、成型,得到催化剂前体;

[0013] c) 将步骤b) 所得催化剂前体进行焙烧,得到催化剂;

[0014] 其中,所述焙烧为两段焙烧,且第一段焙烧为高温焙烧,焙烧气氛为含氧气体,第二段焙烧为低温焙烧,焙烧气氛为含有还原性气体的混合气。

[0015] 进一步地,所述步骤a) 为:1) 先将钼酸铵和含Y组分金属可溶性盐溶解在水中形成物料I;2) 将含Bi、Fe及X、Z的金属可溶性盐溶解在水中形成物料II;3) 然后将催化剂载体前驱体加入物料I中,之后再加入物料II,形成浆料。

[0016] 进一步地,步骤a) 中,所述催化剂活性金属组分前驱物为本领域的常规物质;所述催化剂载体前驱体可以选自硅溶胶、铝溶胶或二氧化钛中的至少一种。

[0017] 进一步地,步骤b) 中,所述老化的条件为:老化时间为1~3小时,老化温度为50~100℃。

[0018] 进一步地,步骤b) 中,所述干燥为喷雾干燥或采用常规方法烘干后再粉碎,得到微粉。所述的干燥条件为:喷雾器出口温度或烘干温度为110~150℃,烘干时间6~12小时。

[0019] 进一步地,步骤b) 中,所述成型可采用本领域的常规方法进行,如滚动成型、挤出成型或打片,从而得到催化剂前体。

[0020] 进一步地,步骤c) 中,第一段焙烧的条件为:焙烧温度为420~540℃,优选为440~520℃,更优选为470~515℃,焙烧时间为50~150min,优选为70~140min,更优选为90~135min。

[0021] 进一步地,步骤c) 中,所述含氧气体中,氧气的体积分数为10%~25%,所述含氧气体可以为空气。

[0022] 第一段焙烧时,所述含氧气体的流量为5~10L/(min·kgcat),优选为6~9L/(min·kgcat)。

[0023] 进一步地,步骤c) 中,第二段焙烧的条件为:焙烧温度为200~360℃,优选为220~340℃,更优选为250~320℃,焙烧时间为40~120min,优选为50~100min,更优选为60~90min。

[0024] 进一步地,步骤c) 中,所述还原性气体为H₂、CO或甲醛中的至少一种,优选为甲醛。其中,所述还原性气体占混合气的体积比例(v/v)为2%~8%,优选为3%~6%,其中混合气其余组分为氮气或惰性气体中的至少一种,惰性气体如氦气、氩气等中的至少一种。第二段焙烧时,所述混合气的流量为3~10L/(min·kgcat),优选为4~7L/(min·kgcat)。

[0025] 第三方面,本发明提供了一种丙烯氧化制备丙烯醛、丙烯酸的方法,该方法采用第一方面所述催化剂或第二方面所述方法制备的催化剂进行反应。

[0026] 进一步地,所述反应的条件为:以丙烯和空气为反应原料,在所述催化剂下进行反应,其中原料摩尔比为:丙烯:空气=1:6.5~9.5,反应温度为360~430℃,选为370~410

℃,反应压力为0~0.08MPa,原料体积空速800~1500h⁻¹,优选为1000~1300h⁻¹,生成丙烯醛和丙烯酸。

[0027] 进一步地,所述反应可以在固定床单管反应器中进行。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0029] 本发明的丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸催化剂,具有最适宜的还原率,用于丙烯选择氧化制备丙烯醛、丙烯酸时,其丙烯转化率可高达99.0%、丙烯醛、丙烯酸总选择性可高达94.8%、丙烯醛、丙烯酸总收率性可高达93.9%。

[0030] 本发明提供的制备方法,采用了特定的两段焙烧工艺,其中第一段焙烧为高温焙烧,焙烧气氛为含氧气体,第二段焙烧为低温焙烧,焙烧气氛为含有还原性气体的混合气,发明人研究发现,该方法与常规的焙烧方法制备的催化剂相比,所得催化剂的活性和选择性均较高,即提高催化剂选择性的同时也能保持丙烯转化率高的优点。

具体实施方式

[0031] 下面通过实施例和比较例来对本发明作进一步阐述,但并不因此限制本发明的范围,本发明中%如无特殊说明,均为质量分数。

[0032] 本发明方法得到的催化剂的考察评价条件如下:

[0033] 反应器:固定床单管反应器,内径28.0毫米,反应器长度4000毫米

[0034] 催化剂:1040mL

[0035] 反应温度:360~430℃

[0036] 反应压力:0~0.08MPa

[0037] 原料摩尔比:丙烯:空气=1:6.5~9.5

[0038] 反应空速:800~1500h⁻¹

[0039] 反应产物用0℃稀酸吸收,用气相色谱分析产物。并计算碳平衡,当碳平衡在(95~105)%时为有效数据。

[0040] 其中,丙烯转化率、产物收率和选择性的定义为:

$$[0041] \quad \text{丙烯转化率}(\%) = 1 - \frac{\text{未反应丙烯}C\text{摩尔数}}{\text{所有产物}C\text{摩尔数(包括未反应丙烯)}} \times 100\%$$

$$[0042] \quad \text{某产物收率}(\%) = \frac{\text{生成某产物}C\text{摩尔数}}{\text{所有产物}C\text{摩尔数(包括未反应丙烯)}} \times 100\%$$

$$[0043] \quad \text{某产物选择性}(\%) = \frac{\text{某产物收率}}{\text{丙烯转化率}} \times 100\%$$

[0044] 本发明催化剂还原率的测定采用化学氧化还原滴定的方法。具体方法如下,取催化剂10克,加入50克30wt%硫酸溶液,加热到60℃,搅拌使催化剂中金属氧化物与酸反应5min形成溶液,取0.08mol/L的KMnO₄溶液进行化学滴定,化学终点以滴定液中KMnO₄颜色保持15s不褪去为准。

[0045] 还原率 = (2.5 × KMnO₄体积 × KMnO₄摩尔浓度) / (催化剂质量 × 单位质量催化剂活性氧摩尔数) × 100%。

[0046] 实施例1

[0047] 将1000克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到1000克70℃的温水中,搅拌使其全部溶解,然后加入3.20克 KNO_3 、8.24克 CsNO_3 得到物料1;将135克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入150克的70℃的温水中,搅拌溶解后再加入218克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、618克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、305克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、34克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、24克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、36克 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、28克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、74克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、63克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、66克 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料2。物料1中加入810克40wt%硅溶胶,然后将物料2在快速搅拌下加于物料1中,形成催化剂浆料;

[0048] 所得浆料在80℃下老化1.5小时后,转移到烘箱在140℃烘干8小时,粉碎后打片得到 $\phi 5*5*2$ 拉西环状催化剂前体;

[0049] 取所得催化剂前体1.55kg,焙烧后得到催化剂成品在固定床装置进行评价。

[0050] 催化剂具体组成如下:

[0051] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.95}\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{2.20}\text{Co}_{4.50}\text{Mg}_{0.20}\text{Mn}_{0.17}\text{Cu}_{0.30}\text{Ca}_{0.32}\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.36}\text{Sm}_{0.4}\text{K}_{0.10}\text{Cs}_{0.09}+\text{SiO}_2$

[0052] 其中, SiO_2 占催化剂总重量的20%,其余为活性金属组分。

[0053] 催化剂焙烧条件、催化剂还原率测定结果及催化剂评价结果分别见表1、表2和表3。

[0054] 实施例2

[0055] 将1000克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到1000克70℃的温水中,搅拌使其全部溶解,然后加入2.34克 NaN_3 、4.85克 RbNO_3 得到物料1;将131克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入150克的70℃热水中,搅拌溶解后再加入213克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、639克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、325克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、34克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、30克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、59.2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、74克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、63克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、41克 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料2。物料1中加入772克40wt%硅溶胶,然后将物料2在快速搅拌下加于物料1中,形成催化剂浆料;

[0056] 所得浆料在80℃下老化1.5小时后,转移到烘箱在145℃烘干7.5小时,粉碎后打片得到 $\phi 5*5*2$ 拉西环状催化剂前体;

[0057] 取所得催化剂前体1.55kg,焙烧后得到催化剂成品在固定床装置进行评价。

[0058] 催化剂具体组成如下:

[0059] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.93}\text{Fe}_{0.68}\text{Ni}_{2.34}\text{Co}_{4.65}\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.30}\text{Ba}_{0.48}\text{La}_{0.32}\text{Sm}_{0.25}\text{Na}_{0.12}\text{Rb}_{0.07}+\text{SiO}_2$

[0060] 其中, SiO_2 占催化剂总重量的19.8%,其余为活性金属组分。

[0061] 催化剂焙烧条件、催化剂还原率测定结果及催化剂评价结果分别见表1、表2和表3。

[0062] 实施例3

[0063] 将1000克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到1000克70℃的温水中,搅拌使其全部溶解,然后加入7.62克 RbNO_3 、8.24克 CsNO_3 得到物料1;将144克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入150克的70℃热水中,搅拌溶解后再加入199克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、650克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、305克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、29克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、31克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、37克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、26克 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、20克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、107克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料2。物料1中加入766克40wt%硅溶胶,然后将物料2在快速搅拌下加于物料1中,形成催化剂浆料;

[0064] 所得浆料在80℃下老化1.5小时后,转移到烘箱在140℃烘干9小时,粉碎后打片得到 $\phi 5*5*2$ 拉西环状催化剂前体;

[0065] 取所得催化剂前体1.55kg,焙烧后得到催化剂成品在固定床装置进行评价。

[0066] 催化剂具体组成如下：

[0067] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.87}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{2.20}\text{Co}_{4.73}\text{Mg}_{0.26}\text{Zn}_{0.26}\text{Mn}_{0.12}\text{Cu}_{0.25}\text{Ca}_{0.23}\text{Ce}_{0.52}\text{Rb}_{0.11}\text{Cs}_{0.09}+\text{SiO}_2$

[0068] 其中， SiO_2 占催化剂总重量的19.5%，其余为活性金属组分。

[0069] 催化剂焙烧条件、催化剂还原率测定结果及催化剂评价结果分别见表1、表2和表3。

[0070] 实施例4

[0071] 将1000克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到1000克70℃的温水中，搅拌使其全部溶解，然后加入4.79克 KNO_3 、6.41克 CsNO_3 得到物料1；将135克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入150克的70℃热水中，搅拌溶解后再加入218克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、659克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、291克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、43克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、34克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、31克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、32克 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、55克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、65克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、搅拌溶解后制成物料2。物料1中加入863克40wt%硅溶胶，然后将物料2在快速搅拌下加于物料1中，形成催化剂浆料；

[0072] 所得浆料在80℃下老化1.5小时后，转移到烘箱在140℃烘干8小时，粉碎后打片得到 $\phi 5*5*2$ 拉西环状催化剂前体；

[0073] 取所得催化剂前体1.55kg，焙烧后得到催化剂成品在固定床装置进行评价。

[0074] 催化剂具体组成如下：

[0075] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.95}\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{2.10}\text{Co}_{4.80}\text{Mg}_{0.28}\text{Cu}_{0.38}\text{Ca}_{0.29} \text{Zn}_{0.22}\text{La}_{0.33}\text{Ce}_{0.27}\text{K}_{0.15}\text{Cs}_{0.07}+\text{SiO}_2$

[0076] 其中， SiO_2 占催化剂总重量的21.4%，其余为活性金属组分。

[0077] 催化剂焙烧条件、催化剂还原率测定结果及催化剂评价结果分别见表1、表2和表3。

[0078] 实施例5

[0079] 将1000克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到1000克70℃的温水中，搅拌使其全部溶解，然后加入7.62克 RbNO_3 、8.24克 CsNO_3 得到物料1；将164克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入150克的70℃热水中，搅拌溶解后再加入252克 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、648克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、286克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、34克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、40克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、32克 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、37克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、90克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、41克 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后制成物料2。物料1中加入1136克40wt%硅溶胶，然后将物料2在快速搅拌下加于物料1中，形成催化剂浆料；

[0080] 所得浆料在80℃下老化1.5小时后，转移到烘箱在140℃烘干8小时，粉碎后打片得到 $\phi 5*5*2$ 拉西环状催化剂前体；

[0081] 取所得催化剂前体1.55kg，焙烧后得到催化剂成品在固定床装置进行评价。

[0082] 催化剂具体组成如下：

[0083] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{2.06}\text{Co}_{4.720}\text{Mg}_{0.33}\text{Cu}_{0.30}\text{Ba}_{0.42}\text{Ca}_{0.29}\text{La}_{0.46}\text{Ce}_{0.18}\text{Sm}_{0.25}\text{Rb}_{0.11}\text{Cs}_{0.09}+\text{SiO}_2$

[0084] 其中， SiO_2 占催化剂总重量的25.8%，其余为活性金属组分。

[0085] 催化剂焙烧条件、催化剂还原率测定结果及催化剂评价结果分别见表1、表2和表3。

[0086] 比较例1-3

[0087] 比较例1-比较例3的催化剂前体制备过程同实施例1。其中，比较例1和比较例2均采用两段焙烧，不同之处在于，比较例1的第一、二段焙烧的气氛均为空气；比较例2的第一段焙烧的气氛为空气，第二段焙烧的气氛为氮气。比较例3仅采用一段焙烧，其中焙烧气氛

同实施例1的第二段焙烧的气氛。

[0088] 具体焙烧条件、还原率及反应结果见表1-3。其中,比较例1-3的催化剂具体组成同实施例1。

[0089] 表1、催化剂焙烧条件

催化剂	第一段焙烧			第二段焙烧			
	温度(°C)	时间(min)	空气流量(L/min·kgcat)	温度(°C)	时间(min)	混合气流量(L/min·kgcat)	混合气组成(v%)
实施例 1	492	115	7.0	280	70	5.5	5.0%甲醛/氮气
实施例 2	490	100	6.8	285	70	5.6	4.5%甲醛/氮气
[0090] 实施例 3	495	120	7.0	270	60	5.2	4.5%甲醛/氮气
实施例 4	488	110	6.5	274	75	5.2	4.5%甲醛/氮气
实施例 5	502	105	7.1	282	65	5.8	4.5%甲醛/氮气
比较例 1	492	115	7.0	280	70	5.5	空气
比较例 2	492	115	7.0	280	70	5.5	氮气
比较例 3	-	-	-	492	115	5.5	5.0%甲醛/氮气

[0091] 表2、催化剂还原率测定结果

催化剂	KMnO ₄ 体积 (mL)	每克催化剂活性氧摩尔数	催化剂还原率 (%)
实施例 1	5.72	0.0138	0.831
实施例 2	5.75	0.0140	0.820
[0092] 实施例 3	5.93	0.0141	0.840
实施例 4	5.91	0.0138	0.861
实施例 5	6.12	0.0129	0.951
比较例 1	0.02	0.0138	0.003
比较例 2	0.03	0.0138	0.004
比较例 3	66.30	0.0138	9.63

[0093] 表3、催化剂评价结果

[0094]

催化剂	空速 (h ⁻¹)	反应表压 (MPa)	原料摩尔比 (C ₃ :Air)	反应温 度 (°C)	反应结果		
					丙烯转化 率 (%)	丙烯醛、丙烯 酸总选择性 (%)	丙烯醛、 丙烯酸总 收率 (%)
实施例 1	1270	0.020	1:8.1	376	99.0	94.8	93.9
实施例 2	1280	0.042	1:7.9	385	99.0	94.6	93.7
实施例 3	1250	0.010	1:7.8	380	98.9	94.7	93.7
实施例 4	1360	0.056	1:8.1	380	98.8	94.8	93.7
实施例 5	1400	0.063	1:8.3	383	98.7	94.8	93.6
比较例 1	1270	0.020	1:8.1	376	99.0	91.2	90.3
比较例 2	1270	0.020	1:8.1	376	99.0	91.3	90.4
比较例 3	1270	0.020	1:8.1	376	90.2	94.8	85.5