

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02120335.0

[51] Int. Cl.

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 23/24 (2006.01)

B01J 23/88 (2006.01)

C07C 253/24 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1275693C

[22] 申请日 2002.5.23 [21] 申请号 02120335.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.23 [33] US [31] 60/292,996

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 A·M·加福尼 R·宋

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

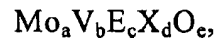
混合金属氧化物催化剂及其制备方法

[57] 摘要

一种含有混合金属氧化物的改进的催化剂是通过溶胶技术制备的。该催化剂被用于将烷、或烷烯混合物汽相催化氧化为不饱和羧酸，或者在氨存在下汽相催化氧化为不饱和腈。

1.一种改进型催化剂的制备方法,所述催化剂包含具有下述经验式的混合金属氧化物

5



其中 E 至少是一种选自 Te 和 Sb 的元素,X 至少是一种选自下述元素的元素:Nb,Ta,Ti 和 Al,并且其中当 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态,

所述方法包括:

10

(a)将 Mo,V,E 和 X 的化合物与至少一种溶剂混合形成凝胶;

(b)熟化由此形成的凝胶;和

(c)烧结所述凝胶。

2.根据权利要求 1 的方法,其中烧结所述凝胶之前,从所述凝胶中去掉溶剂形成干燥的凝胶,并将所述干燥的凝胶进行所述烧结(c)。

15

3.根据权利要求 1 的方法,其中所述至少一种溶剂是水。

4.根据权利要求 1 的方法,其中所述凝胶熟化 4 小时至 100 小时。

5.根据权利要求 1 的方法,其中所述烧结是这样进行的:在氧化性气氛中将所述凝胶加热到 $200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$ 的第一温度,所述凝胶在所述第一温度下在所述氧化性气氛中保持 15 分钟-8 小时的第一时间,将由此处理的凝胶在非氧化性气氛中从所述第一温度加热到 $500^{\circ}\text{C}-750^{\circ}\text{C}$ 的第二温度,并将所述凝胶在所述第二温度下在所述非氧化性气氛中保持 15 分钟-48 小时的第二时间。

20

6.根据权利要求 5 的方法,其中所述第二时间为 1 小时-24 小时。

25

混合金属氧化物催化剂及其制备方法

本发明涉及混合金属氧化物催化剂的制备方法。更具体地说，本发明涉及混合金属氧化物催化剂的制备方法，所述催化剂能够用于，例如将烷或烷烯混合物转变为不饱和羧酸或不饱和腈。本发明还公开了性能改进了的混合金属氧化物催化剂。

腈例如丙烯腈和甲基丙烯腈作为制备纤维、合成树脂、合成橡胶等的重要中间体已经被工业化生产。制备这种腈最常用的方法是在催化剂存在的高温下将烯烃例如丙烯或异丁烯与氨和氧气进行气相催化反应。进行该反应的公知催化剂包括 Mo-Bi-P-O 催化剂、V-Sb-O 催化剂、Sb-U-V-Ni-O 催化剂、Sb-Sn-O 催化剂、V-Sb-W-P-O 催化剂和通过机械混合 V-Sb-W-O 氧化物和 Bi-Ce-Mo-W-O 氧化物得到的催化剂。然而，考虑到丙烷和丙烯之间或异丁烷和异丁烯之间的价格差异，注意力集中在开发一种通过氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中低级烷例如丙烷或异丁烷作原料，在催化剂存在下气相中与氨和氧气催化反应。

特别是，US5,281,745 公开了一种制备不饱和腈的方法，包括将烷和氨在催化剂存在下气相中进行催化氧化，所述催化剂满足如下条件：

(1) 混合金属催化剂用经验式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{X}_n\text{O}_n$ 表示，其中 X 至少是一种选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钼、铂、铈、铋、硼和铈的元素，并且当 $a=1$ ， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $x=0.01-1.0$ ， n 为满足金属元素总价数的数值；和

(2) 催化剂在其 X 射线衍射图案的下述 2θ 角 ($\pm 0.3^\circ$) 处具有 X 射线衍射峰： 22.1° ， 28.2° ， 36.2° ， 45.2° 和 50.0° 。

类似地，日本专利申请公开 6-228073 公开了腈的制备方法，包括在混合的金属氧化物催化剂存在下将烷和氨进行气相接触反应，所述催化剂具有通式 $\text{W}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{X}_n\text{O}_n$ ，其中 X 表示一种或多种选自下述元素的元

素：铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钯、铂、铈、铋、铟和铈，并且当 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $x=0.01-1.0$, n 由元素的氧化态确定。

不饱和羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸是工业上制备多种合成树脂、涂料和增塑剂的重要原料，目前制备丙烯酸的方法包括由丙烯料流开始的两步催化氧化反应。第一阶段，丙烯通过改性钼酸铋催化剂转变为丙烯醛。第二阶段，使用主要由钼和钒氧化物组成的催化剂将第一阶段产生的丙烯醛转化为丙烯酸。大多数情况下，催化剂配方是催化剂供应商的所有权，但是该技术是成熟的。此外，存在一种动机，就是开发一种一步法由对应的烯制备不饱和酸的方法。现有技术描述了这种方法，其中复合金属氧化物催化剂被用于在一步法中由对应烯制备不饱和脂肪酸。

日本专利申请公开 07-053448 公开了在混合的金属氧化物存在下通过丙烯的汽相催化氧化方法制备丙烯酸，其中混合的金属氧化物含有 Mo, V, Te, O 和 X，其中 X 至少是一种选自 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Li, Na, K, Rb, Cs 和 Ce 的元素。

也存在使用成本低的丙烷原料制备丙烯酸的商业动机。因此，现有技术公开了这种方法，其中混合的金属氧化物催化剂被用于在一步法中将丙烷转化为丙烯酸。

US5,380,933 公开了一种制备不饱和羧酸的方法，包括在催化剂存在下将烷进行汽相催化氧化反应，其中催化剂含有作为必要组分的含有 Mo, V, Te, O 和 X 的混合金属氧化物，其中 X 至少是一种选自下述元素的元素：铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钯、铂、铈、铋、硼、铟和铈；其中以除了氧之外的必要组分总量计，各个基本组分的比例满足下述关系： $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$, $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$, $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 和 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中 $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ 和 $r(\text{X})$ 分别是以除了氧之外的必要组分的总量计、Mo, V, Te, 和 X 的摩尔分数。

不管怎样,现有技术都一直在寻找改进这种混合金属氧化物催化剂性能的方法。

一方面,本发明涉及一种制备催化剂的改进方法。具体地说,一个实施方式中提供一种制备改进了的催化剂的方法,所述催化剂含有具有下述经验式的混合金属氧化物



其中 E 至少是一种选自 Te 和 Sb 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, B, In, Ce 和 W, 并且当 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态,

所述方法包括:

- (a) 将 Mo, V, E 和 X 化合物与至少一种溶剂混合形成凝胶;
- (b) 熟化所述凝胶; 和
- (c) 烧结所述凝胶。

另一个实施方式中提供一种根据上述方法制备的、性能改进了的催化剂。

本发明在又一个实施方式中提供了一种制备不饱和腈的方法。

本发明的这些以及其它发明将从下面的详细描述中变得更加清楚。

根据典型的实施方式,本发明提供了制备混合金属氧化物催化剂的改进方法。根据本发明方法制备的催化剂能够有利地用于多种工艺中,特别是将烷或烷烯混合物氧化为对应的不饱和酸和不饱和腈的工艺。

本发明方法包括溶胶技术。对于本文中使用的术语“溶胶技术”是指通过下述方法得到的材料: 由于水解和缩聚作用形成胶态分散体或“凝胶”; 通过胶态分散体的进一步水解键合和连续缩聚产生相互连接的、硬网络或“凝胶”的形成。

大量混合金属氧化物和/或金属盐能够进行本发明方法中使用的这种溶胶方法。举例说明,能够使用的金属盐包括金属氯化物和金属

硝酸盐。举例说明，本发明方法中可以使用的金属氧化物和/或盐包括金属例如钼(Mo)、钒(V)、碲(Te)、锑(Sb)、铌(Nb)、钽(Ta)、钛(Ti)、铝(Al)、锆(Zr)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、铑(Rh)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、银(Ag)、硼(B)、铟(In)、铈(Ce)、钨(W)、的氧化物和/或盐以及它们的混合物。举例说明，优选的金属包括 Mo, V, Te 和 Nb。除了上面举例说明的之外，其它金属一旦适合本发明，就对本领域技术人员来说是显而易见的。

可以用于本发明的某些钼盐和/或氧化物包括，例如七钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ 、钼氧化物（例如 MoO_3 和 MoO_2 ）、氯化钼 (MoCl_5) 、氧氯化钼 (MoOCl_4) 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ，乙酰乙酸钼 $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_3\text{Mo}$ 、磷钼酸 $(\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$ 和硅钼酸 $(\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{MoO}_3)$ 。通常，可以由于本发明的钒盐和/或氧化物包括，例如偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 、钒氧化物（例如 V_2O_5 和 V_2O_3 ）、氧三氯钒 (VOCl_3) 、氯化钒 (VCl_4) 、氧三乙氧基钒 $(\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ 、乙酰乙酸钒 $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_3\text{V}$ 、和乙酰乙酸氧钒 $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_2\text{VO}$ 。在一些实施方式中，可以用于本发明方法中的碲盐和/或氧化物包括，例如碲酸 $(\text{Te}(\text{OH})_6)$ 、四氯化碲 (TeCl_4) 、乙氧化碲 $(\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5)$ 、异丙氧化碲 $(\text{Te}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4)$ 和二氧化碲 (TeO_2) 。典型的可以用于本发明中的铌盐和/或氧化物包括，例如草酸铌、氧化铌 (Nb_2O_3) 、氯化铌 (NbCl_5) 、铌酸、乙氧化铌 $(\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5)$ 和草酸铌。除了上面举例说明的之外，其它金属氧化物和盐只要适合本发明，就对本领域技术人员来说是显而易见的。

如上所述，上述金属氧化物和/或盐是以溶胶并且随后是凝胶的形式用于本发明方法的。很多种溶剂能够被结合用于溶胶技术中。溶胶制备中有用的典型溶剂是极性溶剂。更典型的极性溶剂包括，例如水，醇包括例如烷醇例如甲醇、乙醇和丙醇，和二醇例如乙二醇包括乙二醇和丙二醇。这些溶剂中更典型的是水。所用水的具体形式可以改变，一般是适用于化学合成的任何水，包括例如蒸馏水和去离子水。除了上面举例说明的之外，其它溶剂只要适合本发明，就对本领域技术人员来说是显而易见的。

制备中使用的溶剂的量可以改变，并且取决于例如使用的特定金属盐和/或氧化物，使用的特定溶剂等。一般来说，溶剂的用量要足以使盐和/或氧化物基本上成溶液，由此避免或减少组成和/或相分离。本文中结合在金属盐和/或氧化物溶液中使用的术语“基本上”是指，通常有至少 70% 的盐和/或氧化物变成了溶液。更通常地是，溶剂的用量要使至少 80% 优选至少 90% 的盐和/或氧化物变成溶液。更优选的是，溶剂的用量要使盐和/或氧化物完成变成溶液（即 100% 的盐和/或氧化物保留在溶液中）。

凝胶一形成就进行熟化，即静置 1 小时至几周，例如 3 周，优选 4 小时至 100 小时，更优选 6 小时至 60 小时。（凝胶形成是用溶胶支撑弹性应力的能力来表示的，这称作凝胶点，粘度的迅速增加伴随着凝胶化。从凝胶形成点开始测试熟化。）尽管有可能使凝胶进行熟化的时间比上述时间更长，但是催化剂的性能没有明显地进一步提高。尽管高温和/或低温是允许的，但是熟化通常在室温下进行。关于温度，应当高于所用溶剂或溶剂混合物的冰点并低于所用溶剂或溶剂混合物的沸点（大气压下）。根据熟化过程主要的条件，熟化过程中可能蒸发掉一些或所有的溶剂或溶剂混合物。

凝胶进行熟化后，烧结凝胶之前可以去掉残余溶剂以得到一基本上干的凝胶。只要适合本发明的技术，适用于去掉溶剂以得到干燥凝胶混合物的技术对本领域技术人员来说将是显而易见的。典型的方法包括，例如真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、旋转式蒸发器、和/或空气干燥。真空干燥通常在例如 10-500mm/Hg 的压力范围的所有组合和次级组合以及本文中的具体压力下进行。冷冻干燥通常利用例如液氮进行凝胶的冷冻并在真空下干燥冷冻材料。喷雾干燥通常在惰性气氛例如氮气或氩气中、入口温度为 125℃ - 200℃（该范围的所有组合和次级组合和本文中的具体温度）和出口温度为 75℃ - 150℃（该范围的所有组合和次级组合和本文中的具体温度）下进行的。旋转式蒸发器通常在浴温为例如 25 - 90℃ 和该温度范围的所有组合和次级组合以及本文中具体温度下进行的。通常，旋转式蒸发器的浴温为 40℃ - 90

℃, 有些实施方式中, 浴温为 40℃ - 60℃。旋转式蒸发器通常还在 10 - 760mm/Hg 压力和该范围的所有组合和次级组合和本文中的具体压力下进行。具体地说, 旋转式蒸发器在压力为 10 - 350mm/Hg 压力下进行, 其它实施方式在 10 - 40mm/Hg 压力下进行。空气干燥能够在, 例如温度为 25℃ - 90℃ 和该范围的所有组合和次级组合和本文中的具体温度下进行。在某些时候, 凝胶混合物基本上通过旋转式蒸发器或空气干燥法进行干燥。

根据本发明方法, 凝胶或基本上干燥的凝胶进行烧结。烧结可以在氧化气氛中进行, 例如空气、富氧空气或氧气、或基本上没有氧气例如惰性气氛或真空下进行。惰性气氛可以是基本上惰性即不与催化剂前体反应或相互作用的任何物质。合适的实例包括, 但不限于氮气、氩气、氦气、氖气或它们的混合物。优选的惰性气氛是氩气或氮气。该惰性气氛可以流过催化剂前体表面或者不流过(静态环境)。当该惰性气氛流过催化剂前体表面时, 流动速率可以在大的范围例如空速为 $1 - 500\text{hr}^{-1}$ 的范围内变化。

烧结进行的温度通常为 350℃ - 850℃, 优选 400℃ - 700℃, 更优选 500℃ - 640℃。烧结进行的时间要适于形成上述催化剂。通常, 为了得到所需要的改进的混合金属氧化物, 烧结进行 0.5-30 小时, 优选 1 - 25 小时, 更优选进行 1 - 15 小时。

在优选的操作模式中, 烧结按两个阶段进行。在第一阶段, 催化剂前体在 200℃ - 400℃ 优选 275℃ - 325℃ 温度下的氧化性环境(例如空气)中烧结 15 分钟 - 8 小时, 优选 1 - 3 小时。在第二阶段, 将第一阶段制成的物质在 500℃ - 750℃ 优选 550℃ - 650℃ 下的非氧化性环境(例如惰性气氛)中烧结 15 分钟 - 48 小时, 优选 1 - 24 小时, 最优选 2 - 10 小时。视具体情况而定, 第二阶段烧结过程中, 可以加入还原气体例如氨气或氢气。

在特别优选的实施模式中, 将要烧结的材料放置在室温下的所需要的氧化性气氛中, 然后升高到第一阶段烧结温度, 并持续第一阶段所需要的烧结时间。然后用第二烧结阶段所需要的非氧化性气氛置换

气氛将温度升高到第二阶段烧结所需要的温度并持续第二阶段烧结所需要的时间。

烧结可以在任何合适的加热设备例如炉子中进行。通常，任何类型的炉子都可以用于加热阶段。在本发明的某些实施方式中，加热阶段可以在所涉及的气体流下进行。在这种实施方式中，加热可以在床中、连续的气体流通过固体催化剂颗粒床下进行。

根据本发明，将凝胶材料在所需要的合适温度下烧结合适的时间能够得到含有混合金属氧化物的催化剂。本发明典型方法制备的催化剂比现有技术改进了性能。在更典型的方式中，本发明的催化剂当用于氧化丙烷制备丙烯酸时具有更高的选择性和产率。在更典型的方式中，混合金属氧化物催化剂具有通式



其中当 $a=1$,

b 为 $0.01-1.0$,

c 为 $0.01-1.0$,

d 为 $0.01-1.0$,

e 取决于存在的阳离子的氧化态,

E 至少是一种选自 Te 和 Sb 的元素,

X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb , Ta , Ti , Al , Zr , Cr , Mn , Fe , Ru , Co , Rh , Ni , Pd , Pt , Ag , Sb , Bi , B , In , Ce 和 W .

优选的是, 当 $a=1$, $b=0.1-0.5$, $c=0.05-0.5$, $d=0.01-0.5$. 更优选的是, 当 $a=1$, $b=0.15-0.45$, $c=0.05-0.45$, $d=0.01-0.1$. e 值即存在的氧量取决于催化剂中其它元素的氧化态. 然而, e 通常为 $3-4.7$.

根据本发明方法制备的催化剂能够有利地用于多种工艺中, 特别是将烷或烷烯混合物氧化为对应的不饱和酸. 在另一种方式中, 本发明催化剂能够用于将烷或烷烯混合物氨氧化为对应的不饱和腈.

在制备这种不饱和羧酸时, 优选的是使用含有蒸汽的原料气体. 此时, 作为供给到反应体系中的原料气体, 通常使用的是含有含蒸汽

烷或含蒸汽烷烯混合物和含氧气体的气体混合物。然而，含蒸汽烷或含蒸汽烷烯混合物和含氧气体的气体可以交替地供给反应系统中。使用的蒸汽可以以蒸汽气体的方式存在于反应体系中，加入的方式没有特别限制。

此外，可以供给惰性气体例如氮气、氩气或氦气作为稀释气体。原料气体中（烷或烷烯混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）的摩尔比优选为（1）：（0.1-10）：（0-20）：（0.2-70），更优选为（1）：（1-5.0）：（0-10）：（5-40）。

当蒸汽与作为原料气体的烷或烷烯混合物一起供给时，不饱和羧酸的选择性明显提高，并且不饱和羧酸可以简单地通过一步接触由烷或烷烯混合物高产率地制备。然而，常规技术使用稀释气体例如氮气、氩气或氦气来稀释原料。对于这种调整空速、氧气分压和蒸汽分压的稀释气体，惰性气体例如氮气、氩气或氦气可以同蒸汽一起使用。

对于原料烷，优选地是使用 C₃₋₈ 的烷，特别是丙烷、异丁烷或正丁烷；更优选的是丙烷或异丁烷；最优选的是丙烷。根据本发明，由这种烷，可以以高的产率制成不饱和羧酸例如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙烷或异丁烷作为原料烷时，可以分别以高的产率制成丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本发明中，对于原料烷烯混合物，有可能使用 C₃₋₈ 的烷和 C₃₋₈ 的烯的混合物，特别是丙烷和丙烯的混合物，异丁烷和异丁烯的混合物或正丁烷和正丁烯的混合物。对于原料烷烯混合物，更优选的是丙烷和丙烯混合物，或异丁烷和异丁烯的混合物。最优选的是丙烷和丙烯的混合物。根据本发明，由这种烷烯混合物，可以以高的产率制成不饱和羧酸例如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯混合物作为原料烷烯混合物时，将分别以高的产率制成丙烯酸或甲基丙烯酸。烷烯混合物中，优选的是，烷含量至少为 0.5wt%，更优选至少为 1.0wt%-95wt%，最优选 3wt%-90wt%。

作为另一种方式，在反应条件下将脱水形成其对应的烯即异丁烯的链烷醇例如异丁醇，也可以作原料加入到本发明方法中，或与上述

原料流结合起来用于本发明方法中。

原料烷的纯度没有特别限制，含有杂质低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳的烷可以使用而没有任何特别的问题。此外，原料烷可以是多种烷的混合物。类似地，原料烷烯混合物的纯度没有特别限制，含有杂质低级烯例如乙烯、低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳的烷烯混合物可以使用而没有任何特别问题。此外，原料烷烯混合物可以是多种烷和烯的混合物。

对烯的来源没有限制。它可以是单独购买的，或者是烷和/或其它杂质的混合物。另外，它可以是由烷氧化的副产物得到的。类似地，对烷的来源没有限制。它可以是单独购买的，或者是烯和/或其它杂质的混合物。此外，不管其来源，可以按照需要将烷和烯进行混合。

对本发明氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但是氧化反应是通过上述混合金属氧化物中存在的氧原子或原料气体中存在的分子氧进行的。为了将分子氧混入原料气体中，这种分子氧可以是纯氧气。然而，由于对纯度没有特殊要求，因此更经济地是使用含氧气体例如空气。

汽相催化反应中基本上没有分子氧时，也可以仅使用烷、或烷烯混合物。此时，优选的是选用一种方法，其中部分催化剂时不时适当地从反应区取出，然后送入氧化再生器中再生，然后回到反应区再用。对于催化剂的再生方法，举例说明，可以提及的方法包括一般在 300℃ - 600℃ 下，在再生器中将催化剂与氧化性气体例如氧气、空气或一氧化氮接触。

在本发明的这些方面将用丙烷作为原料烷，空气作为氧源的情况作更进一步详细地描述。反应系统可以是固定床系统或流化床系统。然而，由于反应是放热反应，因此流化床系统是优选使用的，由此便于控制反应温度。供应到反应体系中的空气的百分含量对于所得丙烯酸的选择性是重要的，通常每摩尔丙烷最多为 25 摩尔，优选为 0.2-18 摩尔，由此对丙烯酸能够具有高的选择性。该反应通常可以在大气压下进行，但可以在稍高压或稍低压下进行。对于其它烷例如异丁

烷，或烷烯混合物例如丙烷和丙烯混合物，原料气体的组成可以根据丙烷条件进行选择。

本发明实践中可以使用将丙烷或异丁烷氧化为丙烯酸或甲基丙烯酸的典型反应条件。该方法可以以单程方式（仅仅将新鲜原料加入到反应器中）或再循环方式（至少部分反应器排出物再回流到反应器中）进行。本发明方法的一般条件如下：反应温度可以为 200°C - 700°C ，但通常为 200°C - 550°C ，更优选为 250°C - 480°C ，最优选为 300°C - 400°C ；汽相反应中，气体空速 SV 通常为 $100 - 10,000\text{Hr}^{-1}$ ，优选为 $300 - 6,000\text{Hr}^{-1}$ ，更优选为 $300 - 2,000\text{Hr}^{-1}$ ；与催化剂的平均接触时间为 $0.01 - 10$ 秒或更多，但通常为 $0.1 - 10$ 秒，优选 $2 - 6$ 秒；反应区的压力通常为 $0 - 75\text{psig}$ ，但优选不超过 50psig 。在单程模式的方法中，优选的是，氧气是由含氧气体例如空气供给的。单程方式的方法也可以在加入氧气下进行。在循环模式方法的操作中，氧气本身是优选的氧气源以避免反应区中惰性气体的累积。

当然，在本发明的氧化反应中，原料气体中烃和氧浓度应保持为适当的水平以降低或避免反应区内或者特别是反应区的出口进入可燃状态，这一点是重要的。通常，优选的是，出口氧浓度应低以降低后燃烧，特别是循环模式操作中，降低循环气体排出流的氧含量。另外，低温（低于 450°C ）下的进行的反应特别有吸引力，因为后反应不再是问题，这能够为所需的产物达到更高的选择性。本发明的催化剂在比上述范围更低的温度下操作更有效，显著地降低乙酸和碳氧化物的形成，并增加了对丙烯酸的选择性。对于稀释气体，可以使用惰性气体例如氮气、氩气或氦气来调整空速和氧分压。

当用本发明方法进行丙烷的氧化反应，特别是丙烷和丙烯的氧化反应时，除了丙烯酸之外，可能产生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副产物。此外，在本发明方法中，根据反应条件，有时可能形成不饱和醛。例如，当丙烷存在于原料混合物中时，可能形成丙烯醛；而当异丁烷存在于原料混合物中时，可能形成甲基丙烯醛。此时，这种不饱和醛能够通过下述方法转变为所需的不饱和羧酸，所述方法为将其在

本发明改进的含混合金属氧化物催化剂存在下进行汽相催化氧化，或者将其在用于不饱和醛的常规氧化反应催化剂存在下进行汽相催化氧化反应。

另一方面，本发明提供了制备不饱和腈的方法，包括在本发明制备的催化剂存在下，将烷或烷烯混合物进行汽相催化氧化反应制成不饱和腈。

制备这种不饱和腈时，原料烷优选的是使用 C_{3-8} 烷例如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。然而，考虑到要制备的腈的工业应用，优选的是使用含有 3 个或 4 个碳原子的低级烷，特别是丙烷和异丁烷。

类似地，原料烷烯混合物优选的是使用 C_{3-8} 烷和 C_{3-8} 烯的混合物，例如丙烯和丙烯混合物，丁烷和丁烯混合物，异丁烷和异丁烯混合物，戊烷和戊烯混合物、己烷和己烯混合物，以及庚烷和庚烯混合物。然而，考虑到要制备的腈的工业应用，更优选的是使用具有 3 个或 4 个碳原子的低级烷和具有 3 个或 4 个碳原子的低级烯的混合物，特别是丙烷和丙烯混合物或异丁烷和异丁烯混合物。烷烯混合物中，优选的是，烯的含量至少为 0.5wt%，更优选至少为 1.0wt%-95wt%，最优选 3wt%-90wt%。

原料烷的纯度没有特别限制，含有杂质低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳的烷可以使用而没有任何特别的问题。此外，原料烷可以是多种烷的混合物。类似地，原料烷烯混合物的纯度没有特别限制，含有杂质低级烯例如乙烯、低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳的烷烯混合物可以使用而没有任何特别问题。此外，原料烷烯混合物可以是多种烷和烯的混合物。

对烯的来源没有限制。它可以是单独购买的，或者是烷和/或其它杂质的混合物。另外，它可以是由烷氧化的副产物得到的。类似地，对烷的来源没有限制。它本身可以是购买的，或者是烯和/或其它杂质的混合物。此外，可以将不管其来源的烷和不管其来源的烯进行混合。

对本发明这方面氨氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但是

氧化反应是通过上述改进的混合金属氧化物中存在的氧原子或原料气体中存在的分子氧进行的。当原料气体中混入了分子氧时，这种分子氧可以是纯氧气。然而，由于对纯度没有特殊要求，因此通常经济地是使用含氧气体例如空气。

对于原料气体，可以使用含有烷、或烷烯混合物、氨和含氧气体的气体混合物。然而，含有烷或烷烯混合物和氨的气体混合物和含氧气体可以交替供给。

当汽相催化反应是使用基本上不含有分子氧的烷或烷烯混合物和氨作为原料气体进行时，明智地是采用这样一种方法，即间隔地取出部分催化剂并送入氧化再生器中再生，并将再生的催化剂回送到反应区。对于再生催化剂的方法，可以提及的方法是，将氧化性气体例如氧气、空气或一氧化氮通常在 $300^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ 下流过再生器中的催化剂。

下面将对于用丙烷作为原料烷，空气作为氧源的情况，更进一步详细地描述本发明的这些方面。为反应区供应的空气的比例对于所得丙烯腈的选择性是重要的。也就是说，当每摩尔丙烷供给最多 25 摩尔，优选 1-15 摩尔空气时，对丙烯腈具有高的选择性。为反应供给的氨的比例为每摩尔丙烷优选为 0.2-5 摩尔，特别是 0.5-3 摩尔。该反应通常可以在大气压下进行，但可以在稍高压力或稍低压力下进行。对于其它烷例如异丁烷，或烷烯混合物例如丙烷和丙烯混合物，原料气体的组成可以根据丙烷条件进行选择。

本发明这些方面的方法可以在例如 $250^{\circ}\text{C} - 480^{\circ}\text{C}$ 下进行。更优选的是，该温度为 $300^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ 。汽相反应中的气体空速 SV 通常为 $100-10,000\text{hr}^{-1}$ ，优选为 $300-6,000\text{hr}^{-1}$ ，更优选为 $300-2,000\text{hr}^{-1}$ 。作为调整空速和氧气分压的稀释气体，可以使用的是惰性气体例如氮气、氩气或氦气。当用本发明方法进行丙烷的氨氧化时，除了丙烯腈之外，还可能形成一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸和丙烯醛副产物。

对于本发明，“转化率 %”等于（消耗的烷的摩尔数 / 供应的烷的摩尔数） $\times 100$ ；“产率 %”等于（生成的所需的不饱和羧酸的摩尔数 /

供应的烷的摩尔数) $\times$ (生成的所需的不饱和羧酸的碳原子数 / 供应的烷的碳原子数) $\times 100$.

实施例 1

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐 70℃ 下溶解在水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。在 5-10 分钟内形成桔红色凝胶。通过用 50℃ 和 28mm/Hg 温水的旋转式蒸发器除去水后, 将固体物质进一步在 25℃ 的真空烘箱中干燥一整夜, 然后烧结。(烧结是这样进行的, 将固体物质放在空气气氛中, 然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275℃ 的空气气氛中保持 1 小时; 然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃ 加热到 600℃ 并将该物质在 600℃ 氢气中保持 2 小时。) 最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中, 然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行随后的评估。

实施例 2

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐 70℃ 下溶解在水中制备的) 加入到 1000ml 的 polyvap 烧瓶中。然后将 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。在 5-10 分钟内形成桔红色凝胶。将该凝胶熟化 48 小时。通过用 50℃ 和 28mm/Hg 温水的 polyvap 蒸发器除去水后, 将固体物质进一步在 25℃ 的真空烘箱中干燥一整夜, 回收得到 34g 固体催化剂前体。然后将 17g 该固体前体烧结。烧结是这样进行的, 将固体物质放在空气气氛中, 然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275℃ 的空气气氛中保持 1 小时; 然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃ 加热到 600℃ 并将该物质在 600℃ 氢气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中, 然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行反应器评估。

实施例 3

将由实施例 2 制备的另外 17g 固体前体按照下述方式进行烧结：将固体物质放在空气气氛中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的空气气氛中保持 1 小时；然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氢气中保持 5 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行反应器评估。

实施例 4

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐 70℃下溶解在水中制备的) 加入到 1000ml 的 polyvap 烧瓶中。然后将 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。在 5-10 分钟内形成桔红色凝胶。将该凝胶熟化 48 小时。通过用 50℃和 28mm/Hg 温水的 polyvap 蒸发器除去水后，将固体物质进一步在 25℃的真空烘箱中干燥一整夜，回收得到 34g 固体催化剂前体。然后将 17g 该固体前体烧结。烧结是这样进行的，将固体物质放在空气气氛中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的空气气氛中保持 1 小时；然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氢气中保持 10 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行反应器评估。

实施例 5

将由实施例 4 制备的另外 17g 固体前体按照下述方式进行烧结：将固体物质放在空气气氛中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的空气气氛中保持 1 小时；然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氢气中保持 15 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行反应器评

估。

实施例 6

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐 70℃ 下溶解在水中制备的) 加入到 500ml 的烧杯中。然后将 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。在 5-10 分钟内形成桔红色凝胶。将该凝胶室温大气压下干燥三周。由此得到固体催化剂前体并按照下述方式进行烧结：将固体物质放在空气气氛中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275℃ 的空气气氛中保持 1 小时；然后将空气气氛换为氢气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃ 加热到 600℃ 并将该物质在 600℃ 氢气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10-20 目颗粒进行反应器评估。

评价和结果

催化剂是在 10cm 长的 Pyrex® 管式反应器 (内径为 3.9mm) 中进行评估的。将催化床 (4cm 长) 用玻璃棉固定在反应器的大约中间长度中，并用电炉加热。质量流量计调整气体流速。氧化是用丙烷、蒸汽和空气的原料气流 (丙烷:蒸汽:空气的加入比为 1:3:96) 进行的。用 FTIR 分析反应器的排出物。结果 (连同反应温度和停留时间) 列在表 1 中。

表 1

实施例	温度℃	停留时间 (秒)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸产率 (%)
1	390	3	41	17
2	390	3	49	25
3	390	3	53	34
4	390	3	56	28
5	390	3	58	28
6	390	3	45	24