

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

B01J 23/68 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

专利号 ZL 03823973.6

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100352543C

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03823973.6

[30] 优先权

[32] 2002.10.10 [33] GB [31] 0223681.8

[86] 国际申请 PCT/GB2003/004060 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/033090 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.8

[73] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

[72] 发明人 B·艾利斯

[56] 参考文献

CN1347756A 2002.5.8

CN1303320A 2001.7.11

CN1269259A 2000.10.11

“Mo - V - Nb Oxide Catalysis for the Partial Oxidation of Ethane II Chemical and Catalytic Properties and Structure Function Relationships”. RUTH. K., et al. . Journal of Catalysis, , Vol. 175 (1) . 1998

审查员 王智勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

混合金属氧化物催化剂以及制备乙酸的方法

[57] 摘要

用于将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物及其用途，该组合物包含与氧结合的元素钼、钒、铌和金，并且不存在钨，其成分式为： $Mo_a W_b Au_c V_d Nb_e Y_f (I)$ ，其中 Y 是选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 中的一种或多种元素；和 a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比：0—5。

1. 用于将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物, 该组合物包含与氧结合的元素钼、钒、铌和金, 并且不存在钯, 其成分式为: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Au}_c\text{V}_d\text{Nb}_e\text{Y}_f$ (I), 其中 Y 是选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 中的一种或多种元素; a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比, 从而

$$0 < a \leq 1; 0 \leq b < 1, \text{ 且 } a + b = 1;$$

$$10^{-5} < c \leq 0.02;$$

$$0.4 \leq d \leq 0.865; 0.135 \leq e \leq 0.23; \text{ 和 } 0.55 \leq d + e \leq 1; \text{ 和}$$

$$0 \leq f \leq 2.$$

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中 $a > 0.01$, $0.0001 < c \leq 0.002$, $0.425 \leq d \leq 0.8$, $0.14 \leq e \leq 0.20$, $0.6 \leq d + e \leq 0.95$, 和 $f \leq 0.2$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂组合物, 其中 $0.0005 < c \leq 0.001$, $0.45 \leq d \leq 0.7$, $e \geq 0.15$, $d + e \leq 0.9$, 和 $f \leq 0.02$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂组合物, 其中 $d \geq 0.5$, $e \leq 0.18$, 和 $d + e \geq 0.7$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂组合物, 其中 $d + e \geq 0.8$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中 $a = 1$, $b = 0$ 和 $f = 0$ 。

7. 根据权利要求 1 的催化剂组合物, 其中 $a = 1$ 。

8. 根据权利要求 1 的催化剂组合物, 其中 Y 选自 Sn、Sb、Cu、Pt、Ag、Fe 和 Re。

9. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其具有选自 $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.455}\text{Nb}_{0.200}\text{Au}_{0.0008}\text{O}_y$; $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.547}\text{Nb}_{0.163}\text{Au}_{0.0009}\text{O}_y$ 和 $\text{Mo}_{1.000}\text{V}_{0.661}\text{Nb}_{0.174}\text{Au}_{0.0009}\text{O}_y$ 的通式, 其中 y 是满足组合物中元素化合价的氧的数目。

10. 由包含乙烷和/或乙烯的气体混合物选择性制备乙酸的方法, 该方法包括在上述任一权利要求中的催化剂组合物的存在下用含分子氧的气体在 200 至 500°C 的温度范围内接触该气体混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中该催化剂以流化床的形式使用。

混合金属氧化物催化剂以及制备乙酸的方法

本发明涉及用于乙烷到乙酸的选择性氧化和/或乙烯到乙酸的选择性氧化的催化剂，还涉及利用上述催化剂制备乙酸的方法。

用于氧化乙烷和乙烯制备乙酸的方法的含有与氧结合的钼、钒和铈的催化剂在本领域是已知的，例如 US4,250,346、EP-A-1043064、W099/20592 和 DE19630832。

美国专利 4250346 公开了在低于约 550℃，在气相反应中以较高的转化率、选择性和生产率由乙烷向乙烯的氧化脱氢，利用含有比率为 $Mo_xX_bY_c$ 的元素钼、X 和 Y 的组合物作为催化剂，其中 X 是 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V 和/或 W，优选 Mn、Nb、V 和/或 W；Y 是 Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和/或 U，优选 Sb、Ce 和/或 U，a 是 1，b 是 0.05-1.0，和 c 是 0-2，优选 0.05-1.0，条件是 Co、Ni 和/或 Fe 的 c 的总值小于 0.5。

W099/20592 涉及在通式为 $Mo_xPd_bX_cY_d$ 的催化剂的存在下，在高温下由乙烷、乙烯或其混合物和氧选择性制备乙酸的方法，其中 X 代表 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V、Te 和 W 中的一种或几种；Y 代表 B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Au、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Nb、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和 U 中的一种或几种，a = 1，b = 0.0001-0.01，c = 0.4-1 和 d = 0.005-1。

德国专利申请 DE19630832A1 涉及相似的催化剂组合物，其中 a = 1，b > 0，c > 0 和 d = 0-2。优选地，a = 1，b = 0.0001-0.5，c = 0.1-1.0 和 d = 0-1.0。

W099/20592 和 DE19630832 两者的催化剂都需要钼的存在。

EP-A-1043064 公开了一种用于由乙烷向乙烯和/或乙酸的氧化和/或乙烯向乙酸的氧化的催化剂组合物，该组合物在没有钼的存在下包含与氧结合的元素钼、钒、铈和金，如下面的成分式：



其中 Y 是选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、

Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 中的一种或多种元素；a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比： $0 < a < 1$ ； $0 < b < 1$ ，且 $a + b = 1$ ； $10^{-5} < c < 0.02$ ； $0 < d < 2$ ； $0 < e < 1$ ；和 $0 < f < 2$ 。

仍然需要研究用于乙烷和/或乙烯向乙酸氧化的催化剂以及利用该催化剂制备乙酸的方法，其中的催化剂赋予所得的乙酸高的选择性。

令人惊奇地，现已发现利用含有与氧结合的钼、钒、铌和金的催化剂，在没有钨的存在下，乙烷和/或乙烯可被氧化为乙酸，并且对乙酸的选择性提高，其中钼、钒、铌和金以特定的量存在。另外发现，利用本发明的催化剂可获得对乙酸的高选择性，并降低了对乙烯的选择性。

因此，本发明提供了用于将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物，该组合物包含与氧结合的元素钼、钒、铌和金，并且不存在钨，如成分式： $Mo_xW_bAu_cV_dNb_eY_f$ (I)

其中 Y 是选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 中的一种或多种元素；a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比，从而：

$$0 < a < 1; 0 < b < 1, \text{ 且 } a + b = 1;$$

$$10^{-5} < c < 0.02;$$

$$0.4 < d < 0.865; 0.135 < e < 0.23; \text{ 且 } 0.55 < d + e < 1;$$

$$0 < f < 2.$$

包含在通式 (I) 中的催化剂包括：



适合的通式 (I) 催化剂的实例包括：



$Mo_{1.000}V_{0.661}Nb_{0.174}Au_{0.0009}O_y$ ，其中 y 是满足组合物中元素化合价的氧的数目。

优选地， $a > 0.01$ ，最优选 $a = 1$ 。

优选地, $c > 0.0001$, 最优选 $c > 0.0005$ 。优选地, $c < 0.002$, 最优选 $c < 0.001$ 。

优选地, $d > 0.425$, 如 $d > 0.45$, 最优选 $d > 0.5$ 。优选地, $d < 0.8$, 最优选 $d < 0.7$ 。

优选地, $e > 0.14$, 最优选 $e > 0.15$ 。优选地, $e < 0.20$, 最优选 $e < 0.18$ 。

优选地 $d + e > 0.6$, 如 $d + e > 0.7$ 。最优选 $d + e > 0.8$ 。优选 $d + e < 0.95$, 更优选 $d + e < 0.9$ 。

优选地, $f < 0.2$, 最优选 $f < 0.02$ 。

在一个优选的实施方案中, $a > 0.01$, $0.0001 < c < 0.002$, $0.425 < d < 0.8$, $0.14 < e < 0.20$, $0.6 < d + e < 0.95$, $f < 0.2$; 更优选地, 其中 $0.0005 < c < 0.001$, $0.45 < d < 0.7$, $e > 0.15$, $d + e < 0.9$, $f < 0.02$; 特别地, 其中 $d > 0.5$, $e < 0.18$, $d + e > 0.7$, 如 $d + e > 0.8$ 。在该优选的实施方案中, 最优选 $a = 1$ 。

Y, 当存在时, 优选选自 Sn、Sb、Cu、Pt、Ag、Fe 和 Re。

与非本发明的组合物相比, 本发明催化剂组合物的一个优点是在乙烷和/或乙烯向乙酸的转化中更有活性和选择性。一般地, 利用本发明的组合物, 可达到至少 55 摩尔%的乙酸选择性。更优选地, 可达到的乙酸选择性超过 60%, 如高于 70%。

特别地, 利用本发明的催化剂组合物, 可得到高的乙酸选择性, 并且如果存在, 具有低的乙烯选择性。

一般地, 利用本发明的催化剂组合物, 对乙烯的选择性小于 30 摩尔%, 优选小于 20 摩尔%, 最优选小于 10 摩尔%。

优选地, 利用本发明的催化剂组合物, 乙酸选择性至少 70 摩尔%, 乙烯选择性小于 10 摩尔%。

本文使用的选择性指的是, 与所形成的产物中的总碳数相比, 反映制备的所需乙酸产物量的百分数:

$$\% \text{ 选择性} = 100 \times \text{制备的乙酸摩尔数} / S$$

其中 S = 所有含碳产物中摩尔酸当量和 (基于碳), 排出的烷烃除外。

该催化剂组合物可通过催化剂制备中常规使用的任一方法来制备。催化剂适合于从每种金属的可溶化合物和/或络合物和/或化合物

的溶液制备。该溶液优选为 20-100℃ 下 pH 为 1-12，优选 2-8 的含水体系。

通常，含有所述元素的化合物的混合物通过溶解足量的可溶化合物和分散任一不溶的化合物来制备，以便在催化剂组合物中得到所需的元素克原子比。然后通过从混合物中除去溶剂来制备所述催化剂组合物。所述催化剂可通过加热至 200-550℃，适合于在空气或氧气中，煅烧 1 分钟至 24 小时。优选地，空气或氧气缓慢流动。

所述催化剂可使用或不使用载体。适合的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化锆、二氧化钛、碳化硅以及其中两种或多种的混合物。

制备催化剂组合物的适合方法的更详细的细节可参见例如 EP-A-0166438。

催化剂可以固定床或流化床的形式使用。

在另一实施方案中，本发明提供了由包含乙烷和/或乙烯的气体混合物选择性制备乙酸的方法，该方法包括在上文所述催化剂组合物的存在下用含分子氧的气体在高温下接触该气体混合物。

原料气体包含乙烷和/或乙烯，优选乙烷。

乙烷和/或乙烯可单独以基本纯的形式使用，或与大量例如高于 5% 体积的氮气、甲烷、二氧化碳和蒸汽形式的水中的一种或多种混合使用，或与少量例如小于 5% 体积的氢气、一氧化碳、C₃/C₄ 烯烃和烯烃中的一种或多种混合使用。

含分子氧的气体可以是空气或分子氧比空气丰富或稀少的气体，例如氧气。适合的气体可以用适合的稀释剂如氮气稀释的氧气。

除了乙烷和/或乙烯和含分子氧气体外，优选加入水（蒸汽），因为它能提高乙酸选择性。

适合的高温可以是 200-500℃，优选 200-400℃。

压力适合为大气压或超大气压，例如 1-50 巴，优选 1-30 巴。

在本发明方法中该催化剂组合物在使用前优选经过煅烧。煅烧适合于在适当的温度 250-500℃，在含氧气体如空气的存在下通过加热来完成。

操作条件和其他实施本发明用到的信息可参见上述的现有技术，例如美国专利 4250346。

现在根据下面的实施例对本发明方法进行更详细的描述。

催化剂的制备

本发明的实施例

催化剂 A ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.455}\text{Nb}_{0.200}\text{Au}_{0.0008}\text{O}_y$)

通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0369g 氯化金铵在 70℃溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 6.652g 钒酸铵在 70℃溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 6.704g 五氯化铌和 7.821g 草酸在 70℃溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。然后在 70℃，在搅拌下，将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。混合溶液 B/C 在 70℃搅拌 15 分钟，然后迅速地加入到溶液 A 中。最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃再搅拌 15 分钟，之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发，得到干糊。将带有干糊的烧杯然后转移到烘箱中在 120℃再干燥 2 小时。干燥后，将催化剂前体研磨成细粉末，然后用 0.2mm 的网筛过筛。所得的粉末状的催化剂饼然后在静态空气中在 400℃的烘箱中煅烧 4 小时，获得的氧化物催化剂的标称通式是：



催化剂 B ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.547}\text{Nb}_{0.163}\text{Au}_{0.0009}\text{O}_y$)

通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0359g 氯化金铵在 70℃溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 6.555g 钒酸铵在 70℃溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 5.134g 五氯化铌和 5.992g 草酸在 70℃溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃，在搅拌下，将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃搅拌 15 分钟，然后迅速地加入到溶液 A 中。最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃再搅拌 15 分钟，之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发，得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃再干燥 2 小时。干燥后，将催化剂前体研磨成细粉末，然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃的烘箱中煅烧 4 小时，获得的氧

化物催化剂的标称通式是：



催化剂 C ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.661}\text{Nb}_{0.174}\text{Au}_{0.0009}\text{O}_y$)

通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0382g 氯化金铵在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 8.005g 钒酸铵在 70℃ 溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 5.488g 五氯化铌和 6.404g 草酸在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃，在搅拌下，将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃ 搅拌 15 分钟，然后迅速地加入到溶液 A 中。将最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃ 再搅拌 15 分钟，之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发，得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃ 再干燥 2 小时。干燥后，将催化剂前体研磨成细粉末，然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃ 的烘箱中煅烧 4 小时。获得的氧化物催化剂的标称通式是：



非本发明的实施例

对比实施例 1. ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.423}\text{Nb}_{0.115}\text{Au}_{0.0008}\text{O}_y$)

通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0345g 氯化金铵在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 6.220g 钒酸铵在 70℃ 溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 3.918g 五氯化铌和 4.570g 草酸在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃，在搅拌下，将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃ 搅拌 15 分钟，然后迅速地加入到溶液 A 中。将最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃ 再搅拌 15 分钟，之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发，得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃ 再干燥 2 小时。干燥后，将催化剂前体研磨成细粉末，然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的

粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃ 的烘箱中煅烧 4 小时, 获得的氧化物催化剂的标称通式是:



对比实施例 2. ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{Au}_{0.0008}\text{O}_y$)

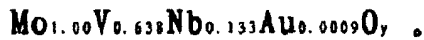
通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0411g 氯化金铵在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 7.741g 钒酸铵在 70℃ 溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 4.189g 五氯化铌和 4.889g 草酸在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃, 在搅拌下, 将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃ 搅拌 15 分钟, 然后迅速地加入到溶液 A 中。将最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃ 再搅拌 15 分钟, 之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发, 得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃ 再干燥 2 小时。干燥后, 将催化剂前体研磨成细粉末, 然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃ 的烘箱中煅烧 4 小时, 获得的氧化物催化剂的标称通式是:



对比实施例 3. ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.638}\text{Nb}_{0.133}\text{Au}_{0.0009}\text{O}_y$)

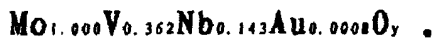
通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0395g 氯化金铵在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 9.356g 钒酸铵在 70℃ 溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 4.487g 五氯化铌和 5.234g 草酸在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃, 在搅拌下, 将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃ 搅拌 15 分钟, 然后迅速地加入到溶液 A 中。将最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃ 再搅拌 15 分钟, 之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发, 得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃ 再干燥 2 小时。干燥后, 将催化剂前体研磨成细粉末, 然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的

粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃ 的烘箱中煅烧 4 小时, 获得的氧化物催化剂的标称通式是:



对比实施例 4. ($\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.362}\text{Nb}_{0.143}\text{Au}_{0.0008}\text{O}_y$)

通过将 22.070g 钼酸铵和 0.0336g 氯化金铵在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘A’。通过将 5.281g 钒酸铵在 70℃ 溶解在 150ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘B’。通过将 4.828g 五氯化铌和 5.632g 草酸在 70℃ 溶解在 100ml 蒸馏水中并伴随着搅拌来制备溶液‘C’。将溶液 A、B 和 C 中的每一种静置 15 分钟使成分达到最大增溶。在 70℃, 在搅拌下将溶液 C 迅速地加入到溶液 B 中。将混合溶液 B/C 在 70℃ 搅拌 15 分钟, 然后迅速地加入到溶液 A 中。将最终的混合溶液 A/B/C 在 70℃ 再搅拌 15 分钟, 之后将溶液加热至沸腾以便蒸发出水分。反应混合物在 1.5 小时内完全蒸发, 得到干糊。然后将带有干糊的烧杯转移到烘箱中在 120℃ 再干燥 2 小时。干燥后, 将催化剂前体研磨成细粉末, 然后用 0.2mm 的网筛过筛。然后将所得的粉末状的催化剂饼在静态空气中在 400℃ 的烘箱中煅烧 4 小时, 获得的氧化物催化剂的标称通式是:



一般的乙烷氧化反应方法

一般地, 将 5ml 粉末状的催化剂与 15ml 直径为 0.4mm 的玻璃珠混合形成体积为 20ml 的稀释的催化剂床。然后将经稀释的催化剂加入到由哈斯特洛伊耐蚀镍基合金制成的固定床反应器中, 尺寸大小为内径 12mm, 长 40cm。用石英插头将催化剂定位在反应器的中央, 催化剂床的上面和下面有情性包装材料。然后用氮气在 20 巴对该装置进行压力测试, 检查是否泄漏。然后将催化剂在 16 巴在氮气中以 5℃/分钟加热至 220℃ 来活化 1 小时, 以确保催化剂前体完全分解。

然后, 将所需要的乙烷、乙烯、氮气中 20% 的氧和水的物流通入到反应器中, 以确保所需要的入口组成。该组成为 52% v/v 乙烷、6.6% v/v 氧气、10% v/v 乙烯、5% v/v 水和余量氮气。总的原料流量保持在一定的水平以确保原料 GHSV 为 3200/小时。平衡 60 分钟后, 由

出口气流取出气体样品通入到 GC 体系 (Unicam 4400 型) 中测定乙烷、乙烯、氧气和氮气的量。

为了便于直接比较, 催化剂 A-C 中每一种的反应器温度都维持在 300℃。再平衡 60 分钟后, 开始收集液体产物, 再继续一段时间, 一般 18 小时。在运行期间, 利用 GC 分析 (ProGC, Unicam) 测量排出的气体组成。运行期间释放的气体体积通过水-气表测量。运行周期后收集液体产物并称重。利用气相色谱分析 (分别配有 TCD 和 FID 检测器的 Unicam 4400 和 4200) 来测量液体产物的组成。

由原料和产物流量和组成的分析, 计算下面的参数:

转化率:

乙烷转化率 = (入口乙烷摩尔数 - 出口乙烷摩尔数) / 入口乙烷摩尔数 * 100

氧气转化率 = (入口氧气摩尔数 - 出口氧气摩尔数) / 入口氧气摩尔数 * 100

选择性:

对乙酸选择性 (C-摩尔%) = (出口乙酸摩尔数 * 2) / ((出口乙烯摩尔数 * 2 - 入口乙烯摩尔数 * 2) + 出口 CO 摩尔数 + 出口 CO₂ 摩尔数 + 出口乙酸摩尔数 * 2) * 100

对乙烯选择性 (C-摩尔%) = (出口乙烯摩尔数 * 2) / ((出口乙烯摩尔数 * 2 - 入口乙烯摩尔数 * 2) + 出口 CO 摩尔数 + 出口 CO₂ 摩尔数 + 出口乙酸摩尔数 * 2) * 100

对 CO 选择性 (C-摩尔%) = (出口 CO 摩尔数) / ((出口乙烯摩尔数 * 2 - 入口乙烯摩尔数 * 2) + 出口 CO 摩尔数 + 出口 CO₂ 摩尔数 + 出口乙酸摩尔数 * 2) * 100

对 CO₂ 选择性 (C-摩尔%) = (出口 CO₂ 摩尔数) / ((出口乙烯摩尔数 * 2 - 入口乙烯摩尔数 * 2) + 出口 CO 摩尔数 + 出口 CO₂ 摩尔数 + 出口乙酸摩尔数 * 2) * 100

对 CO₂ 选择性 = 对 CO 选择性 (C-摩尔%) + 对 CO₂ 选择性 (C-摩尔%)

STY (时空产率) % = (g 乙酸) / kg 催化剂床 / 小时

一般地, 反应的质量平衡 (mass balance) 和碳平衡 (carbon balance) 为 100 ± 5%。

实验 A-C 和对比实施例 1-4

每一种催化剂都在上文所述的一般反应方法中使用，结果在表 I 中给出。每种催化剂在指定的标准条件下进行评价。

表 I

催化剂	转化率 (%)	选择性 (C-摩尔%)				
		乙烷	乙烯	AcOH	CO	CO ₂
1 (对比)	7.3	29.9	54.1	10.6	5.5	16.1
2 (对比)	8.9	32.7	51.8	10.2	5.3	15.5
3 (对比)	4.5	31.6	51.3	13.6	3.6	17.2
4 (对比)	7.2	38.2	48.8	9.6	3.4	13.0
A	3.4	3.7	68.5	16.8	11.1	27.9
B	4.6	9.0	74.5	12.3	4.2	16.6
C	4.1	0.0	80.8	14.6	4.6	19.2

条件:

52% v/v 乙烷、6.6% v/v 氧气、10% v/v 乙烯、5% v/v 水、余量氮气，温度 = 300℃，GHSV = 3200h⁻¹, 16 barg.

表 I 中的结果表明，对于本发明的 Mo-V-Nb-Au 催化剂，与对比实施例相比，选择性分布图出乎预料地消耗乙烯向 AcOH 产物转变。