

[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 02118861.0

[51] Int. Cl.

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 23/16 (2006.01)

B01J 23/88 (2006.01)

C07C 253/24 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年6月7日

[11] 授权公告号 CN 1258400C

[22] 申请日 2002.4.29 [21] 申请号 02118861.0

[30] 优先权

[32] 2001.4.30 [33] US [31] 60/287,506

[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 L·E·小博根 A·帕克

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

高温混合

[57] 摘要

一种包含混合金属氧化物的催化剂适用于链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物至不饱和羧酸的气相氧化，并适用于链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物至不饱和腈的气相氨氧化。

1. 一种改进催化剂的生产方法，所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物：



其中 N 为 Te，

X 为 Nb，

和

10 当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ，和 $d=0.01$ 至 1.0 ，并且 f 取决于其它元素的氧化态，所述方法包括：

(a) 在大于或等于 45°C 的温度下使元素 Mo、V、N 和 X 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中 Mo、V、N 和 X 的存在量使 Mo:V:N:X 之原子比为 $a:b:c:d$ ，当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ，和 $d=0.01$ 至 1.0 ；

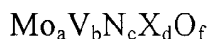
15 (b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体；和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂前体分两段焙烧，前一段中在氧化气氛下进行焙烧，第二段中在非氧化气氛下进行焙烧。

3. 通过权利要求 1 所述方法生产的催化剂。

20 4. 一种不饱和羧酸的生产方法，包括在催化剂存在下使链烷烃、或链烷烃和链烯烃的混合物经气相催化氧化反应，所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物：



其中 N 为 Te，

25 X 为 Nb，并且

当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ，和 $d=0.01$ 至 1.0 ，并且 f 取决于其它元素的氧化态，通过包括以下步骤的方法制备：

(a) 在大于或等于 45°C 的温度下使元素 Mo、V、N 和 X 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中 Mo、V、N 和 X 的存在量使 Mo:V:N:X 之原子比为 a:b:c:d, 当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, 和 d=0.01 至 1.0;

(b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体; 和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

- 5 5. 一种不饱和腈的生产方法, 包括在催化剂存在下使链烷烃、或链烷烃和链烯烃的混合物与氨经气相催化氧化反应, 所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物:



其中 N 为 Te,

- 10 X 为 Nb, 并且

当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, 和 d=0.01 至 1.0, 并且 f 取决于其它元素的氧化态, 通过包括以下步骤的方法制备:

(a) 在大于或等于 45°C 的温度下使元素 Mo、V、N 和 X 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物,

- 15 其中 Mo、V、N 和 X 的存在量使 Mo:V:N:X 之原子比为 a:b:c:d, 当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, 和 d=0.01 至 1.0;

(b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体; 和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

高温混合

技术领域

本发明涉及使链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物气相催化氧化成相应不饱和羧酸的改进方法。

本发明还涉及使链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物气相催化氧化成相应不饱和腈的方法。

此外，本发明还涉及一种包含混合金属氧化物的改进催化剂的生产方法及所形成的催化剂。

背景技术

工业上生产腈如丙烯腈和甲基丙烯腈作为重要的中间体用于制备纤维、合成树脂、合成橡胶等。生产这种腈的最普遍方法是使烯烃如丙烯或异丁烯在高温下在催化剂存在下与氨和氧气发生气相催化反应。用于进行该反应的已知催化剂包括 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，鉴于丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯之间的价格差，已致力于开发通过氨氧化反应生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中用低级链烷烃如丙烷或异丁烷作原料，在催化剂存在下在气相中与氨和氧气发生催化反应。

特别地，US5 281 745 公开了一种不饱和腈的生产方法，包括在催化剂存在下使链烷烃和氨在气态催化氧化，所述催化剂满足以下条件：

(1) 所述混合金属氧化物催化剂由以下经验式表示：

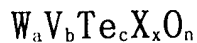


其中 X 为选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钡、铂、铈、铋、硼和铈的至少一种元素，当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $x=0.01$ 至 1.0 ， n 为满足所述金属元素总化合价的数；和

(2) 所述催化剂在其 X-射线衍射图中在以下 2θ 角度 ($\pm 0.3^\circ$) 有

X-射线衍射峰：22.1°、28.2°、36.2°、45.2°、和50.0°。

类似地，JP-A-6-228073公开了一种腈的制备方法，包括在下式的混合金属氧化物催化剂存在下使链烷烃在气相接触反应中与氨反应：



其中X代表一或多种选自铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钒、钴、铈、镍、钇、铂、铈、铋、铟和铈的元素，当a=1时，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，x=0.01至1.0，n由所述元素的氧化物形式决定。

不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸作为各种合成树脂、涂料和增塑剂的原料在工业上很重要。目前丙烯酸的生产方法由丙烯原料开始涉及两步催化氧化反应。第一步中，在改性钼酸铋催化剂上使丙烯转化成丙烯醛。第二步中，用主要由钼和钒氧化物组成的催化剂使来自第一步的丙烯醛产品转化成丙烯酸。多数情况下，催化剂配方归催化剂供应商所有，但技术是非常确实的。此外，需要开发由相应的链烯烃制备不饱和酸的一步法。因此，现有技术描述了利用复合金属氧化物催化剂由相应的链烯烃一步制备不饱和酸的方法。

工业上还需要利用成本较低的丙烷进料生产丙烯酸。因此，现有技术描述了利用混合金属氧化物催化剂使丙烷一步转化成丙烯酸。

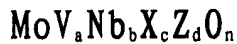
US5 380 933公开一种不饱和羧酸的生产方法，包括在包含混合金属氧化物的催化剂存在下使链烷烃经气相催化氧化反应，所述混合金属氧化物包括Mo、V、Te、O和X作为主要成分，其中X为选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钒、钴、铈、镍、钇、铂、铈、铋、铟和铈的至少一种元素；各主要成分的比例基于除氧之外所述主要成分的总量满足以下关系：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ ，和 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中r(Mo)、r(V)、r(Te)和r(X)分别是基于除氧之外所述主要成分的总量的Mo、V、Te和X的摩尔份数。

US 5 994 580公开了一种通过气相催化氧化反应由丙烷和氧气生产丙烯酸的方法，所述方法包括用包含元素Mo、V、Sb和A（其中A为选自Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、Cr和Co的至少一种元素）的金

属氧化物催化剂进行所述反应。

JP-A-2000-037623 公开了一种不饱和羧酸的生产方法，包括在催化剂存在下使链烷烃气相催化氧化，所述催化剂有以下经验式：



其中 X 为选自 Te 和 Sb 的至少一种元素，Z 为选自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的至少一种元素， $0.1 \leq a < 1.0$ ， $0.01 < b < 1.0$ ， $0.01 < c < 1.0$ ， $0 < d < 1.0$ 和 n 由其它元素的氧化态决定。

尽管上述努力试图提供用于链烷烃氧化成不饱和羧酸的新的改进的催化剂，但提供用于此催化氧化的工业可行方法的障碍之一是确定提供适当转化率和适合选择性的催化剂，从而提供足够产率的不饱和产品。

发明内容

本发明提供一种催化剂，其活性和选择性提高，因而所要反应产品的总产率也提高。

因此，在第一实施方案中，提供一种改进催化剂的生产方法，所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物：



其中 N 为选自 Te 和 Sb 的至少一种元素，

X 为选自 Nb、Ta、Ti、W、Se、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的至少一种元素，

Z 为选自 Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 和 I 的至少一种元素，和

当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 ， $e=0$ 至 0.1 ，f 取决于其它元素的氧化态，所述方法包括：

(a) 在大于或等于 45°C 的温度下使元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中 Mo、V、N、X 和 Z 的存在量使 Mo: V: N: X: Z 之原子比为 a:b:c:d:e, 当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, d=0.01 至 1.0, e=0 至 0.1;

(b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体; 和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

第二实施方案中, 本发明提供通过所述第一实施方案的方法制备的改进催化剂。

第三实施方案中, 本发明提供一种不饱和羧酸的生产方法, 包括在催化剂存在下使链烷烃、或链烷烃和链烯烃的混合物经气相催化氧化反应, 所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物:



其中 N 为选自 Te 和 Sb 的至少一种元素,

X 为选自 Nb、Ta、Ti、W、Se、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的至少一种元素,

Z 为选自 Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 和 I 的至少一种元素, 和

当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, d=0.01 至 1.0, e=0 至 0.1, f 取决于其它元素的氧化态, 通过包括以下步骤的方法制备:

(a) 在大于或等于 45℃ 的温度下使元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物,

其中 Mo、V、N、X 和 Z 的存在量使 Mo: V: N: X: Z 之原子比为 a:b:c:d:e, 当 a=1 时, b=0.01 至 1.0, c=0.01 至 1.0, d=0.01 至 1.0, e=0 至 0.1;

(b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体; 和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

在第四实施方案中，本发明提供一种不饱和腈的生产方法，包括在催化剂存在下使链烷烃、或链烷烃和链烯烃的混合物与氨经气相催化氧化反应，所述催化剂包括有以下经验式的混合金属氧化物：



其中 N 为选自 Te 和 Sb 的至少一种元素，

X 为选自 Nb、Ta、Ti、W、Se、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的至少一种元素，

Z 为选自 Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 和 I 的至少一种元素，和

当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 ， $e=0$ 至 0.1 ， f 取决于其它元素的氧化态，通过包括以下步骤的方法制备：

(a) 在大于或等于 45°C 的温度下使元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中 Mo、V、N、X 和 Z 的存在量使 Mo: V: N: X: Z 之原子比为 $a:b:c:d:e$ ，当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 ， $e=0$ 至 0.1 ；

(b) 从所形成的混合物中除去所述至少一种溶剂形成催化剂前体；和

(c) 焙烧所述催化剂前体得到所述混合金属氧化物。

作为本发明催化剂组分的混合金属氧化物有以下经验式：



其中 N 为选自 Te 和 Sb 的至少一种元素，

X 为选自 Nb、Ta、Ti、W、Se、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的至少一种元素，

Z 为选自 Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、

Cu、Sc、Cl、F 和 I 的至少一种元素，和

当 $a=1$ 时， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 ， $e=0$ 至 0.1 ， f 取决于其它元素的氧化态。

优选当 $a=1$ 时， $b=0.1$ 至 0.5 ， $c=0.05$ 至 0.5 ， $d=0.01$ 至 0.5 和 $e=0.001$ 至 0.1 。更优选当 $a=1$ 时， $b=0.15$ 至 0.45 ， $c=0.05$ 至 0.45 ， $d=0.01$ 至 0.1 和 $e=0.001$ 至 0.1 。 f 的值即氧的存在量取决于所述催化剂中其它元素的氧化态。但典型地 f 在 3 至 4.7 的范围内。

优选的促进的混合金属氧化物有以下经验式： $Mo_aV_bTe_cNb_dZ_eO_f$ 和 $Mo_aV_bSb_cNb_dZ_eO_f$ ，其中 Z 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 如前面所定义。

所述混合金属氧化物可以下述方式制备。

在第一步中，在大于或等于 45°C 、优选大于或等于 50°C 、更优选大于或等于 60°C 的温度下使适量的金属化合物(优选至少之一含有氧)与至少一种溶剂混合形成浆液或溶液。所述金属化合物包含前面所定义的 Mo 、 V 、 N 、 X 和 Z 。在大于或等于 45°C 的温度下使所述金属化合物与至少一种溶剂混合意指所述混合物中所有组分都加完时，所述混合物处于大于或等于 45°C 的温度下。例如，加入所述混合物中的每种成分可在大于或等于 45°C 的温度下。或者，每种成分可在大于或等于 60°C 的温度下，只要所有成分都加在一起时，所得混合物的温度大于或等于 60°C 。所形成混合物的温度上限无特殊限制，但为易于操作，可用 100°C 作为切实可行的上限。

适用的溶剂包括：水；醇类，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇和二元醇等；以及本领域已知的其它极性溶剂。一般优选水。所述水是适用于化学合成的任何水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。水的存在量优选足以使所述元素保持基本溶解状态足够长时间以避免在所述制备步骤期间发生成分和/或相分离或使之最小。因此，水的量将随混合物料的量和溶解度改变。

例如，要制备式 $Mo_aV_bTe_cNb_dO_f$ 的混合金属氧化物(其中元素 N 为 Te ，元素 X 为 Nb)时，可将草酸铌的水溶液加入七钼酸铵、偏钒酸铵和碲酸的水溶液或浆液中，使各金属元素的原子比在所规定的比例内。

形成混合物即含水浆液或水溶液后，通过本领域已知的任何适用方法除去水形成催化剂前体。所述方法包括但不限于真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、旋转蒸发、和风干。真空干燥一般在 10 至 500mmHg 范围内的压力下进行。冷冻干燥典型地需要冷冻所述浆液或溶液（例如用液氮），在真空下干燥所述冷冻浆液或溶液。喷雾干燥一般在惰性气氛如氮气或氩气下进行，入口温度在 125 至 200℃ 的范围内，出口温度在 75 至 150℃ 的范围内。旋转蒸发一般在 25 至 90℃ 的浴温和 10 至 760mmHg 的压力下进行，优选在 40 至 90℃ 的浴温和 10 至 350mmHg 的压力下进行，更优选在 40 至 60℃ 的浴温和 10 至 40mmHg 的压力下进行。风干可在 25 至 90℃ 的温度下进行。一般采用旋转蒸发。

得到催化剂前体后，将其焙烧。所述焙烧可在含氧气氛中或在基本上不含氧的情况下例如在惰性气氛或真空中进行。所述惰性气氛可以是基本上惰性的任何物质，即不与所述催化剂前体反应或相互作用。适合的例子包括但不限于氮气、氩气、氦气、氖气或其混合物。优选所述惰性气氛为氩气或氮气。所述惰性气氛可流过所述催化剂前体的表面或者可不在其上流动（静态环境）。所述惰性气氛流过所述催化剂前体的表面时，流速可在很宽的范围内改变，例如在 1 至 500 hr^{-1} 的空速下。

所述焙烧通常在 350 至 850℃、优选 400 至 700℃、更优选 500 至 640℃ 的温度下进行。进行所述焙烧的时间应适合于形成上述催化剂。典型地焙烧 0.5 至 30 小时、优选 1 至 25 小时、更优选 1 至 15 小时，以得到所要促进的混合金属氧化物。

一优选操作方式中，分两段焙烧所述催化剂前体。第一段将所述催化剂前体在氧化气氛（例如空气）中在 200 至 400℃、优选 275 至 325℃ 的温度下焙烧 15 分钟至 8 小时、优选 1 至 3 小时。第二段将来自第一段的材料在非氧化环境（例如惰性气氛）中在 500 至 750℃、优选 550 至 650℃ 的温度下焙烧 15 分钟至 8 小时、优选 1 至 3 小时。任选地，可在第二段焙烧期间加入还原气如氮气或氢气。

一特别优选的操作方式中，在第一段中，将催化剂前体放在室温

下要求的氧化气氛中，然后升至第一段焙烧温度，并保持要求的第一段焙烧时间。然后，用所述第二段焙烧所要求的非氧化气氛替换所述气氛，使温度升至要求的第二段焙烧温度，并保持要求的第二段焙烧时间。

虽然所述焙烧期间可采用任何类型的加热机构例如加热炉，但优选在指定的气体环境流下进行焙烧。因此，利于在有要求的气体连续流过固体催化剂前体颗粒床的床中进行焙烧。

焙烧后形成包括有下式的催化剂： $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{N}_c\text{X}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ ，其中 N、X、Z、a、b、c、d、e 和 f 如前面所定义。

上述促进的混合金属氧化物的原料不限于上面所述那些。可使用宽范围的物料，例如氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、醇盐、乙酰丙酮化物和有机金属化合物。例如，可用七钼酸铵作为催化剂的钼源。但也可用诸如 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、 MoOCl_4 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙酰丙酮化钼、磷钼酸和硅钼酸等化合物代替七钼酸铵。类似地，可用偏钒酸铵作为催化剂的钒源。但也可用诸如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、硫酸氧钒、乙酰丙酮化钒和乙酰丙酮化氧钒等化合物代替偏钒酸铵。所述碲源可包括碲酸、 TeCl_4 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 和 TeO_2 。所述铌源可包括草酸铌铵、 Nb_2O_5 、 NbCl_5 、铌酸或 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以及更常用的草酸铌。

所得混合金属氧化物本身表现出极好的催化活性。但通过与选自有机酸、醇、无机酸和过氧化氢的液体接触组分接触可使所述混合金属氧化物转化成活性更高的催化剂。

与选自有机酸、醇、无机酸和过氧化氢的液体接触组分的接触可在无任何特殊限制的情况下进行。在此方面，所述接触液体组分的用量通常为所述混合金属氧化物或第一次焙烧后的前体的 1 至 100 倍（体积），优选 3 至 50 倍（体积），更优选 5 至 25 倍（体积）。可允许在升温下接触，但如果延长接触时间不是需要考虑的问题，则可采用在室温下接触。通常，采用室温至 100°C 的接触温度，优选 50 至 90°C ，更优选 60 至 80°C 。如前面所述，进行接触时的温度将影响接触

时间。通常，采用 1 至 100 小时的接触时间，优选 2 至 20 小时，更优选 5 至 10 小时。所述接触过程中优选搅动所述接触混合物。

可用作所述接触液体组分的有机酸无特殊限制。例如，可使用草酸、甲酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸，但优选草酸。如果所述有机酸为液体，可原样使用或以水溶液形式使用。如果所述有机酸为固体，则以水溶液形式使用。使用水溶液时，所述有机酸的浓度无特殊限制。通常，所述水溶液中有机酸的浓度可在 0.1 至 50%（重）的范围内改变，优选 1 至 15%（重）。

可用作所述接触液体组分的醇无特殊限制。例如，可使用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇和二元醇，但优选有一至四个碳原子的醇，特别优选乙二醇。所述醇可以水溶液形式使用，但如果这样的话，水含量应保持在 20%（重）或更低以获得最佳效率。

类似地，可用作所述接触液体组分的无机酸也无特殊限制。例如，可使用碲酸、硝酸、硫酸、磷酸、盐酸、高氯酸、氯酸和次氯酸。所述无机酸典型地以水溶液形式使用，酸浓度在 0.1 至 50%（重）的范围内，优选 0.1 至 10%（重）。

用过氧化氢作为接触液体组分时，可以水溶液形式使用，浓度在 0.1 至 50%（重）的范围内，优选 0.1 至 10%（重）。

与所述接触液体组分接触之后，从所形成的接触混合物中回收不溶物。可通过任何常规方法如离心分离或过滤回收所述不溶物。如果所述接触在升温下进行，可在回收所述不溶物之前使接触混合物冷却。需要时，可用前面所公开的溶剂之一（优选水）洗涤所回收的不溶物。此外，可将回收的不溶物再焙烧。如果进行再焙烧，则优选在惰性气氛下进行。

此外，通过研磨可使所述混合金属氧化物转化成有更高活性的催化剂。

对研磨方法无特殊限制，可采用常规方法。作为干磨法，可提及例如使用气流研磨机的方法，其中使粗颗粒在高速气流中相互碰撞进行研磨。不仅可通过机械方式进行研磨，而且在小规模操作中还可

研钵等进行研磨。

作为通过向上述混合金属氧化物中加水或有机溶剂在湿态进行研磨的湿磨法，可提及使用转筒型介质研磨机或介质搅拌型研磨机的传统方法。所述转筒型介质研磨机是其中使被研磨物的容器旋转类型的湿式研磨机，包括例如球磨机和棒磨机。介质搅拌型研磨机是其中用搅拌装置搅拌容器中所含被研磨物类型的湿式研磨机，包括例如旋转螺杆式研磨机和转盘式研磨机。

可适当地设定研磨条件以满足上述促进的混合金属氧化物的性质、粘度、采用湿磨的情况下所用溶剂的浓度等、或研磨装置的最佳条件。

此外，某些情况下，可通过向研磨过的催化剂前体中进一步添加溶剂形成溶液或浆液，然后再干燥，进一步改善催化活性。所述溶液或浆液的浓度无特殊限制，通常将所述溶液或浆液调至所述研磨过的催化剂前体的原料化合物总量为 10 至 60%（重）。然后通过诸如喷雾干燥、冷冻干燥、蒸发至干或真空干燥等方法（优选喷雾干燥法）使该溶液或浆液干燥。此外，在进行湿磨的情况下也可进行类似的干燥。

上述方法所得氧化物可用作最终催化剂，但可进一步在 200 至 700 °C 的温度下热处理 0.1 至 10 小时。

如此所得混合金属氧化物本身可用作固体催化剂，但也与适合载体如氧化硅、氧化铝、氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆一起制成催化剂。此外，可根据反应器的规模或体系将其模制成适合的形状和粒度。

或者，可通过传统的初润湿技术使上述催化剂的金属组分负载于诸如氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛等材料上。一典型方法中，使包含所述金属的溶液与干载体接触使所述载体润湿；然后使所得润湿材料干燥，例如在室温至 200 °C 的温度下，然后如前面所述焙烧。另一方法中，使金属溶液与载体接触，典型地以大于 3:1（金属溶液：载体）的体积比，搅拌所述溶液使所述金属离子在所述载体上离子交换。然后如前面所述使包含所述金属的载体干燥和焙烧。

无论如何，所述组分即金属化合物和溶剂的混合物必须产生温度大于或等于 45℃ 的混合物。

如前面所述，本发明提供一种不饱和羧酸的生产方法，包括在上述催化剂存在下使链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物经气相催化氧化反应产生不饱和羧酸。

这种不饱和羧酸的生产中，优选使用含水蒸汽的原料气。在此情况下，作为要供入所述反应体系的原料气，通常使用包括含水蒸汽的链烷烃、或含水蒸汽的链烷烃和链烯烃的混合物、和含氧气体的气体混合物。但也可将所述含水蒸汽的链烷烃、或所述含水蒸汽的链烷烃和链烯烃的混合物、和所述含氧气体交替地供入反应体系。所用水蒸汽可以水蒸汽气体形式存在于反应体系中，其引入方式无特殊限制。

此外，可供入惰性气体如氮气、氩气或氦气作为稀释气体。所述原料气中（链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）之摩尔比优选为（1）：（0.1 至 10）：（0 至 20）：（0.2 至 70），更优选为（1）：（1 至 5.0）：（0 至 10）：（5 至 40）。

水蒸汽与所述链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物一起作为原料气供入时，对不饱和羧酸的选择性明显改善，可简单地通过一步接触以良好的产率由所述链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物获得所述不饱和羧酸。但传统技术用稀释气如氮气、氩气或氦气稀释所述原料。为调节空速、氧气分压和水蒸汽分压，可用惰性气体如氮气、氩气或氦气作为此稀释气与水蒸汽一起使用。

作为所述原料链烷烃，优选使用 C₃₋₈ 链烷烃，特别是丙烷、异丁烷或正丁烷；更优选丙烷或异丁烷；最优选丙烷。根据本发明，可由此链烷烃以良好的产率获得不饱和羧酸如 α , β -不饱和羧酸。例如，用丙烷或异丁烷作为所述原料链烷烃时，以良好的产率分别得到丙烯酸或甲基丙烯酸。

本发明中，作为所述链烷烃和链烯烃混合物原料，优选使用 C₃₋₈ 链烷烃和 C₃₋₈ 链烯烃的混合物，特别是丙烷和丙烯、异丁烷和异丁烯、

或正丁烷和正丁烯的混合物。作为所述链烷烃和链烯烃混合物原料，更优选丙烷和丙烯、或异丁烷和异丁烯。最优选丙烷和丙烯的混合物。根据本发明，由此链烷烃和链烯烃的混合物，可以良好的产率获得不饱和羧酸如 α 、 β -不饱和羧酸。例如，用丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯作为所述链烷烃和链烯烃混合物原料时，以良好的产率分别得到丙烯酸或甲基丙烯酸。优选在所述链烷烃和链烯烃的混合物中，所述链烯烃的存在量为至少0.5%（重），更优选至少1.0%（重）至95%（重），最优选3至90%（重）。

可选地，也可用链烷醇如异丁醇作为本发明方法的原料或与上述原料流一起使用，它们在所述反应条件下将脱水生成其相应的链烯烃即异丁烯。

所述原料链烷烃的纯度无特殊限制，可使用含低级链烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的链烷烃。此外，所述原料链烷烃可以是不同链烷烃的混合物。类似地，所述链烷烃和链烯烃混合物原料的纯度也无特殊限制，可使用含低级链烯烃如乙烯、低级链烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的链烷烃和链烯烃混合物。此外，所述链烷烃和链烯烃混合物原料可以是不同链烷烃和链烯烃的混合物。

对所述链烯烃的来源没有限制。可以是购买的、本身或与链烷烃和/或其它杂质混合的。或者，也可作为链烷烃氧化的副产物获得。类似地，对所述链烷烃的来源没有限制。可以是购买的、本身或与链烯烃和/或其它杂质混合的。此外，可根据需要使所述链烷烃（不管来源）和所述链烯烃（不管来源）共混。

本发明氧化反应的详细机理尚不清楚，但所述氧化反应靠上述促进的混合金属氧化物中存在的氧原子或所述原料气中存在的分子氧进行。为向所述原料气中掺入分子氧，此分子氧可以是纯氧气。但使用含氧气体如空气通常更经济，因为纯度无特殊要求。

也可仅使用链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物，基本上在不存在分子氧的情况下进行所述气相催化反应。在此情况下，优选采用以下

方法：不时地从所述反应区适当取出一部分催化剂，然后送入氧化再生器中再生，再返回反应区再利用。作为所述催化剂的再生方法，可提及例如通常在 300 至 600℃ 的温度下使氧化气如氧气、空气或一氧化氮与催化剂在再生器中接触。

本发明的这些方面将针对用丙烷作为所述原料链烷烃和用空气作为所述氧源的情况详细描述。所述反应体系可以是固定床或流化床系统。但由于所述反应是放热反应，可能优选使用流化床系统，从而易于控制反应温度。供入反应系统的空气比例对于所得丙烯酸的选择性很重要，通常为至多 25mol、优选 0.2 至 18mol/mol 丙烷，从而获得对丙烯酸的高选择性。该反应通常在大气压下进行，但也可在稍微加压或稍微减压下进行。对于其它链烷烃如异丁烷或链烷烃和链烯烃的混合物如丙烷和丙烯，可按丙烷的条件选择原料气的组成。

实施本发明中可采用丙烷或异丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸的典型反应条件。该方法可以单程方式（仅向反应器供应新鲜原料）或以循环方式（至少部分反应器流出物返回反应器）进行。本发明方法的一般条件如下：反应温度可在 200 至 700℃ 范围内改变，但通常在 200 至 550℃ 的范围内，更优选 250 至 480℃，最优选 300 至 400℃；在气相反应中气体空速 SV 通常在 100 至 10 000hr⁻¹ 的范围内，优选 300 至 6 000 hr⁻¹，更优选 300 至 2 000 hr⁻¹；与催化剂的平均接触时间可为 0.01 至 10 秒或更长，但通常在 0.1 至 10 秒的范围内，优选 2 至 6 秒；反应区内的压力通常在 0 至 75psig 的范围内，但优选不大于 50psig。在单程方式的方法中，所述氧优选由含氧气体如空气提供。所述单程方式的方法也可添加氧气进行。实施循环方式的方法中，氧气本身是优选的氧源以避免惰性气体在反应区内积累。

当然，本发明氧化反应中，重要的是使原料气中烃和氧的浓度保持在适当水平以避免在反应区内或者特别是在反应区出口处进入可燃状态或使之最小。一般地，优选所述出口氧含量低至使后烧最小而且特别是在循环操作方式中使循环的气态流出物流中氧含量最小。此外，所述反应在低温（低于 450℃）下操作极有吸引力，因为后烧不成问

题，能获得更高的对所要产品的选择性。本发明催化剂在上述较低温度范围内更有效地运行，显著减少乙酸和氧化碳的生成，对丙烯酸的选择性提高。可用惰性气体如氮气、氩气或氦气作为稀释气调节空速和氧气分压。

通过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，除丙烯酸之外，还可能产生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副产物。此外，本发明方法中，取决于反应条件，有时可能生成不饱和醛。例如，原料混合物中存在丙烷时，可能生成丙烯醛；原料混合物中存在异丁烷时，可能生成甲基丙烯醛。在此情况下，可使之再经历使用本发明所述含促进的混合金属氧化物催化剂的气相催化氧化或者使之经历使用传统的用于不饱和醛的氧化反应催化剂的气相催化氧化，使不饱和醛转化成所要不饱和羧酸。

如前面所述，本发明方法提供一种不饱和腈的生产方法，包括在上述催化剂存在下使链烷烃或链烷烃和链烯烃混合物与氨经气相催化氧化反应产生不饱和腈。

生产此不饱和腈中，作为所述原料链烷烃，优选使用 C_{3-8} 链烷烃如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。但考虑到所生产腈的工业应用，优选使用有 3 或 4 个碳原子的低级链烷烃，特别是丙烷和异丁烷。

类似地，作为链烷烃和链烯烃混合物原料，优选使用 C_{3-8} 链烷烃和 C_{3-8} 链烯烃的混合物如丙烷和丙烯、丁烷和丁烯、异丁烷和异丁烯、戊烷和戊烯、己烷和己烯、庚烷和庚烯。但考虑到所生产腈的工业应用，更优选使用有 3 或 4 个碳原子的低级链烷烃和有 3 或 4 个碳原子的低级链烯烃的混合物，特别是丙烷和丙烯、或异丁烷和异丁烯。在链烷烃和链烯烃的混合物中，链烯烃的存在量优选为至少 0.5%（重）、更优选至少 1.0 至 95%（重）、最优选 3 至 90%（重）。

所述原料链烷烃的纯度无特殊限制，可使用含低级链烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的链烷烃。此外，所述原料链烷烃可以是不同链烷烃的混合物。类似地，所述链烷烃和链烯烃混合物原

料的纯度也无特殊限制，可使用含低级链烯烃如乙烯、低级链烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的链烷烃和链烯烃混合物。此外，所述链烷烃和链烯烃混合物原料可以是不同链烷烃和链烯烃的混合物。

对所述链烯烃的来源没有限制。可以是购买的、本身或与链烷烃和/或其它杂质混合的。或者，也可作为链烷烃氧化的副产物获得。类似地，对所述链烷烃的来源没有限制。可以是购买的、本身或与链烯烃和/或其它杂质混合的。此外，可根据需要使所述链烷烃（不管来源）和所述链烯烃（不管来源）共混。

本发明此方面的氨氧化反应的详细机理尚不清楚。但所述氧化反应靠上述促进的混合金属氧化物中存在的氧原子或所述原料气中存在的分子氧进行。所述原料气中掺入分子氧时，此氧可以是纯氧气。但由于不需要高纯度，使用含氧气体如空气通常更经济。

作为原料气，可使用含链烷烃、或链烷烃和链烯烃的混合物、氨气和含氧气体的气体混合物。但也可交替地供入含链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物和氨气的气体混合物、和含氧气体。

用链烷烃或链烷烃和链烯烃的混合物、和基本上不含分子氧的氨气作为原料气进行所述气相催化反应时，优选采用以下方法：周期性地取出一部分催化剂，送入氧化再生器中再生，再生催化剂返回反应区。作为所述催化剂的再生方法，可提及以下方法：通常在 300 至 600 °C 的温度下使氧化气如氧气、空气或一氧化氮流过再生器中的催化剂。

本发明的这些方面将针对用丙烷作为所述原料链烷烃和用空气作为所述氧源的情况详细描述。供给反应的空气比例对于所得丙烯腈的选择性很重要。即在至多 25mol、特别是 1 至 15mol/mol 丙烷的范围内供应空气时，获得对丙烯腈的高选择性。供给反应的氨气比例优选在 0.2 至 5mol、特别是 0.5 至 3mol/mol 丙烷的范围内。该反应通常在大气压下进行，但也可在稍微加压或稍微减压下进行。对于其它链烷烃如异丁烷或链烷烃和链烯烃的混合物如丙烷和丙烯，可按丙烷的条件选择原料气的组成。

本发明这些方面的方法可在 250 至 480℃ 的温度下进行。更优选所述温度为 300 至 400℃。在气相反应中气体空速 SV 通常在 100 至 10 000 hr⁻¹ 的范围内，优选 300 至 6 000 hr⁻¹，更优选 300 至 2 000 hr⁻¹。为调节空速和氧气分压，可用惰性气体如氮气、氩气或氦气作为稀释气。按本发明方法进行丙烷的氨氧化时，除丙烯腈之外，还可能作为副产物生成一氧化碳、二氧化碳、丙烯腈、氢氰酸和丙烯醛。

具体实施方式

催化剂的制备

对比例 1

使七钼酸铵 (49.7g)、偏钒酸铵 (9.8g) 和碲酸 (14.9g) 溶于 80℃ 的水中，使该溶液冷却至 65℃。使二水合草酸 (5.5g) 溶于 6.5%w/w 草酸铌的水 (289.9g) 溶液中，将温度为 25℃ 的所得草酸铌溶液加至温度为 65℃ 的所述第一溶液中。使所述混合物在旋转蒸发器中干燥，然后在真空下干燥过夜。将所述干燥固体在空气中于 275℃ 焙烧 1 小时，然后在氩气中于 600℃ 焙烧 2 小时。

实施例 1

所述催化剂用与对比例 1 相同的方法制备，但不同的是使所述第一溶液保持在 80℃，将温度为 25℃ 的草酸铌溶液加至温度为 80℃ 的所述第一溶液中。

实施例 2

所述催化剂用与对比例 1 相同的方法制备，但不同的是将所述第一溶液加热至 100℃，将所述草酸铌溶液加热至 100℃，将温度为 100℃ 的草酸铌溶液加至温度为 100℃ 的所述第一溶液中。

对比例 2

所述催化剂用与对比例 1 相同的方法制备，但不同的是使所述第一溶液冷却至 25℃，将温度为 25℃ 的草酸铌溶液加至温度为 25℃ 的所述第一溶液中。

评价和结果

用于使丙烷部分氧化成丙烯酸评价这些催化剂。结果示于表 1 中。

表 1

实施例	混合温度 (℃)	反应温度 (℃)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸选择 性 (%)	丙烯酸产率 (%)
对比例 1	65/25	364	68.4	54.2	37.0
实施例 1	80/25	361	79.5	62.3	49.6
实施例 2	100/100	350	74.2	58.0	43.1
对比例 2	25/25	380	63.5	57.6	36.6