

[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 02139965.4

[51] Int. Cl.

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 23/18 (2006.01)

C07C 253/24 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100402143C

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02139965.4

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] US [31] 10/036866

[73] 专利权人 沙地基本工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 E·A·马梅多夫 K·A·贝思科

S·N·谢克赫 A·阿劳乔

N·K·库卡尼 A·克霍达科夫

[56] 参考文献

CN 1134854A 1996.6.6

Ammoxidation of propane over modified V – Sb – Al – oxides —therole of acidity and redox properties of the catalysts. ZANTHOFF H W 等. Applied Catalysis A: General, Elsevier Science, Amsterdam, NL, Vol. 164 No. 1.2. 1997

审查员 李雪霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 7 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54] 发明名称

烷烃和烯烃氨氧化用的催化剂组合物及其制造和使用方法

[57] 摘要

一种用于烷烃和烯烃汽相氨氧化的催化剂组合物具有如下经验通式:  $VSb_aM_bO_x$ ,  $VSb_aM_bM'_{b'}O_x$ ,  $VSb_aM_bQ_cO_x$ , 和  $VSb_aM_bQ_cQ'_{c'}O_x$ , 其中, M 和 M' 选自镁、铝、铅、硅、钪、钛和铌中的元素, M 与 M' 不同, Q 和 Q' 是至少一种选自铈、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钨、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、铈、钴、镍、镉、铜、铟、钡、钙、银、钾、钠和铯, Q 与 Q' 不同, a 为 0.5 – 20, b 为 2 – 50, b' 为 0 – 50, c 为 0 – 10, c' 为 0 – 10, x 依据元素的原子价确定。向至少一种或多种 M 的氧化物中分别引入钒和铈的化合物, 并按相对原子比经共沉淀或浸渍加入一种或多种任选的 Q, 制备在惰性基体中含析出钒和铈的催化剂组合物。

1.一种用于烷烃和烯烃汽相氨氧化的催化剂组合物，包括以下通式的化合物：



其中，V是钒，Sb是锑，M是至少一种选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的元素，a为0.5-20，b为2-50，x依据存在的其它元素化合价要求确定，和其中，在M氧化物的基体中析出钒和锑。

2.权利要求1的催化剂组合物，其中M是选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的一种元素。

3.权利要求1的催化剂组合物，其中通式为：



其中，M和M'分别选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的一种元素，M与M'不同，b'为0-50，不包括0。

4.权利要求3的催化剂组合物，其中M是铝，M'是铌或镁。

5.权利要求3的催化剂组合物，其中M是锆，M'是铌或镁。

6.权利要求1的催化剂组合物，其中通式为：



其中，Q是至少一种选自铈、钨、钼、钽、钒、磷、铈、锡、硼、钪、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、铈、钡、钙、银、钾、钠和铯中的元素，c为0-10，不包括0。

7.权利要求6的催化剂组合物，其中M是铝，Q是钾、钙、铈、钡、硼、钪、磷、钇、锌、钨、铜、钒、钼、铈、钽、铋、镓、铟、锡、铁、钴、镍、镉或铋。

8.权利要求6的催化剂组合物，其中M是锆，Q是磷、钇、镧、钨、钼、铈、铋、钠、钒、镓、铬、锌或银。

9.权利要求6的催化剂组合物，其中M是镁，Q是钨。

10.权利要求1的催化剂组合物，其中通式为：



其中，Q和Q'分别是一种选自铈、钨、钼、钽、钒、磷、铈、锡、硼、钪、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、铈、钡、钙、银、钾、钠和铯中的元素，c'为0-10，不包括0。

11.权利要求10的催化剂组合物,其中M是铝,Q是钨,Q'是选自硼、铟、钇、铈、铋和铊中的一种元素。

12.权利要求10的催化剂组合物,其中M是镁,Q是钨,Q'是选自钠、铬、铁、镓和铋中的一种元素。

13.权利要求1的催化剂组合物,其中使钒、锑和M共沉淀。

14.权利要求3的催化剂组合物,其中使钒、锑、M和M'共沉淀。

15.权利要求6的催化剂组合物,其中使钒、锑、M和Q共沉淀。

16.一种制造权利要求1的用于烷烃和烯烃汽相氨氧化的催化剂组合物的方法,包括:

a)形成钒化合物、锑化合物和至少一种M化合物的溶液,其中M选自镁、铝、锆、硅、铅、钛和铌;

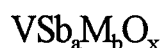
b)加入碱,并将碱与该溶液混合;

c)共沉淀钒、锑和M的氢氧化物;

d)从溶液中分离共沉淀的氢氧化物固体;

e)干燥该氢氧化物固体;和

f)煅烧该氢氧化物固体,形成具有以下通式的催化剂:



其中,a,b,x如权利要求1中的定义。

17.权利要求16的方法,其中通过以下方法形成溶液:

1)制备单独的钒化合物溶液、单独的锑化合物溶液和单独的M化合物溶液;  
和

2)将这些单独的溶液混合在一起。

18.权利要求16的方法,其中将钒化合物、锑化合物和M的化合物溶于水、乙醇或它们的混合物。

19.权利要求16的方法,其中将钒化合物、锑化合物和M的化合物溶于酸或碱。

20.权利要求16的方法,其中将溶液加热到50-90℃。

21.权利要求16的方法,其中钒化合物是偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒、氯化氧钒或五氯化钒。

22.权利要求16的方法,其中锑化合物是氧化锑、卤化锑或卤氧化锑。

23.权利要求22的方法,其中锑化合物是氧化锑、三氯化锑、五氯化锑或氯

氧化铈。

24.权利要求 16 的方法，其中 M 的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

25.权利要求16的方法，其中碱是氢氧化铵、羧酸铵、尿素或乙醇。

26.权利要求25的方法，其中羧酸铵是醋酸铵、酒石酸铵或柠檬酸铵。

27.权利要求16的方法，其中加入碱并混合以使pH值保持在5-10。

28.权利要求27的方法，其中pH值为8。

29.权利要求16的方法，其中通过过滤或蒸发从液体中分离沉淀的氢氧化物。

30.权利要求16的方法，其中在大气压、30-200℃下干燥氢氧化物。

31.权利要求30的方法，其中在100-150℃下干燥氢氧化物。

32.权利要求16的方法，其中在600-950℃下煅烧氢氧化物。

33.权利要求 16 的方法，其中在 650-850℃下煅烧氢氧化物。

34.权利要求16的方法，其中在空气中煅烧氢氧化物。

35.权利要求16的方法，其中由钒化合物、铈化合物和一种M的化合物以及至少一种M'的化合物形成溶液，并且其中催化剂具有以下通式：



其中，M和M'选自镁、铝、锆、硅、铅、钛和铌，并且M与M'不同，b'为0-50，不包括0。

36.权利要求35的方法，其中通过以下方法形成溶液：

a)制备单独的钒化合物溶液、单独的铈化合物溶液、单独的 M 化合物溶液和单独的 M'化合物的溶液；和

b)将这些单独的溶液混合在一起。

37.权利要求35的方法，其中钒化合物、铈化合物、M的化合物和M'的化合物溶于水、乙醇或它们的混合物中。

38.权利要求35的方法，其中钒化合物、铈化合物、M的化合物和M'的化合物溶于酸或碱。

39.权利要求35的方法，其中将溶液加热到50-90℃。

40.权利要求35的方法，其中钒化合物是偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒、氯化氧钒或五氟化钒。

41.权利要求35的方法，其中铈化合物是氧化铈、卤化铈或卤氧化铈。

42.权利要求41的方法，其中铈化合物是氧化铈、三氯化铈、五氯化铈或氯

氧化铈。

43. 权利要求 35 的方法, 其中 M 的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

44. 权利要求 35 的方法, 其中 M 的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

45. 权利要求35的方法，其中碱是氢氧化铵、羧酸铵、尿素或乙醇。

46. 权利要求 43 的方法, 其中羧酸铵是醋酸铵、酒石酸铵或柠檬酸铵。

47. 权利要求35的方法，其中加入碱并混合以使pH值保持在5-10。

48.权利要求47的方法, 其中pH值为8。

49. 权利要求35的方法，其中通过过滤或蒸发从液体中分离沉淀的氢氧化物。

50. 权利要求 35 的方法, 其中在大气压、30-200°C 下干燥氢氧化物。

51. 权利要求 50 的方法, 其中在 100-150°C 下干燥氢氧化物。

52. 权利要求 35 的方法, 其中在 600-950°C 下煅烧氢氧化物。

53. 权利要求 35 的方法, 其中在 650-850°C 下煅烧氢氧化物。

54. 权利要求 35 的方法, 其中在空气中煅烧氢氧化物。

55.权利要求16的方法，其中催化剂额外包括Q的化合物，所述Q的化合物是在煅烧步骤之前或之后加入并与其它元素一起沉淀的或浸渍在固体上的，其中Q选自铈、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钪、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、锆、钡、钙、银、钾、钠和铯，形成具有如下通式的催化剂：



其中, c 为 0-10, 不包括 0。

56. 权利要求 55 的方法, 其中通过以下方法形成溶液:

a)制备单独的钒化合物溶液、单独的铈化合物溶液、单独的 M 化合物溶液和单独的 O 化合物溶液：和

b)将这些单独的溶液混合在一起。

57. 权利要求 55 的方法, 其中钒化合物、铈化合物、M 的化合物和 Q 的化合物溶于水、乙醇或它们的混合物中。

58. 权利要求55的方法，其中钒化合物、铈化合物、M的化合物和Q的化合物溶于酸或碱。

59. 权利要求55的方法，其中将溶液加热到50-90℃。

60.权利要求55的方法,其中钒化合物是偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒、氯化氧钒或五氟化钒。

61.权利要求55的方法,其中铈化合物是氧化铈、卤化铈或卤氧化铈。

62.权利要求61的方法,其中铈化合物是氧化铈、三氯化铈、五氯化铈或氯氧化铈。

63.权利要求55的方法,其中M的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

64.权利要求55的方法,其中Q的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

65.权利要求55的方法,其中碱是氢氧化铵、羧酸铵、尿素或乙醇。

66.权利要求65的方法,其中羧酸铵是醋酸铵、酒石酸铵或柠檬酸铵。

67.权利要求55的方法,其中加入碱并混合以使pH值保持在5-10。

68.权利要求67的方法,其中加入碱并混合以使pH值保持8。

69.权利要求55的方法,其中通过过滤或蒸发从液体中分离沉淀的氢氧化物。

70.权利要求55的方法,其中在大气压、30-200℃下干燥氢氧化物。

71.权利要求70的方法,其中在100-150℃下干燥氢氧化物。

72.权利要求55的方法,其中在600-950℃下煅烧氢氧化物。

73.权利要求55的方法,其中在650-850℃下煅烧氢氧化物。

74.权利要求55的方法,其中在煅烧步骤之前或之后浸渍Q的化合物。

75.权利要求74的方法,其中在煅烧步骤之后浸渍Q形成固体,并且方法还包括在600-950℃下煅烧该固体。

76.权利要求75的方法,其中在850℃以下进行额外的煅烧步骤。

77.权利要求16的方法,其中催化剂还包括Q和Q'的化合物,所述Q和Q'的化合物是在煅烧步骤之前或之后加入并与其它元素一起沉淀的或浸渍在固体上的,其中Q和Q'选自铈、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钆、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、铈、钡、钙、银、钾、钠和铯,形成具有如下通式的催化剂:



其中,c和c'为0-10,不包括0。

78.权利要求77的方法,其中通过以下方法形成溶液:

a)制备单独的钒化合物溶液、单独的铈化合物溶液、单独的M化合物溶液、

单独的 Q 化合物溶液和单独的 Q'化合物溶液;

b)将这些单独的溶液混合在一起。

79.权利要求 77 的方法,其中钒化合物、铈化合物、M 的化合物、Q 的化合物和 Q'的化合物溶于水、乙醇或它们的混合物中。

80.权利要求77的方法,其中钒化合物、铈化合物、M的化合物、Q的化合物和Q'的化合物溶于酸或碱。

81.权利要求 77 的方法,其中将溶液加热到 50-90℃。

82.权利要求77的方法,其中钒化合物是偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒、氯化氧钒或五氟化钒。

83.权利要求 77 的方法,其中铈化合物是氧化铈、卤化铈或卤氧化铈。

84.权利要求77的方法,其中铈化合物是氧化铈、三氯化铈、五氯化铈或氯氧化铈。

85.权利要求 77 的方法,其中 M 的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

86.权利要求77的方法,其中Q的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

87.权利要求77的方法,其中Q'的化合物是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐或氢氧化物。

88.权利要求77的方法,其中碱是氢氧化铵、羧酸铵、尿素或乙醇。

89.权利要求 88 的方法,其中羧酸铵是醋酸铵、酒石酸铵或柠檬酸铵。

90.权利要求 77 的方法,其中加入碱并混合以使 pH 值保持在 5-10。

91.权利要求 90 的方法,其中加入碱并混合以使 pH 值保持 8。

92.权利要求77的方法,其中通过过滤或蒸发从液体中分离沉淀的氢氧化物。

93.权利要求77的方法,其中在大气压、30-200℃下干燥氢氧化物。

94.权利要求93的方法,其中在100-150℃下干燥氢氧化物。

95.权利要求 77 的方法,其中在 600-950℃下煅烧氢氧化物。

96.权利要求77的方法,其中在650-850℃下煅烧氢氧化物。

97.权利要求 77 的方法,其中在空气中煅烧氢氧化物。

98.一种烷烃和烯烃的氨氧化方法,包括:

使气相中的烷烃或烯烃、氨和分子氧的混合物与具有如下通式的催化剂组合物接触:



其中, V 是钒, Sb 是锑, M 是至少一种选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的元素, a 为 0.5-20, b 为 2-50, x 依据存在的其它元素化合价要求确定,

其中, 在 M 氧化物的基体中析出钒和锑。

99. 权利要求 98 的方法, 其中催化剂在固定床、流化床或移动床中。

100. 权利要求 98 的方法, 其中烷烃与氨的摩尔比为 0.5-10。

101. 权利要求 100 的方法, 其中烷烃与氨的摩尔比为 1-2.5。

102. 权利要求 98 的方法, 其中烷烃与氧的摩尔比为 0.1-10。

103. 权利要求 102 的方法, 其中烷烃与氧的摩尔比为 0.5-2。

104. 权利要求 98 的方法, 其中烷烃具有 2-8 个碳原子。

105. 权利要求 104 的方法, 其中烷烃是丙烷或异丁烷。

106. 权利要求 98 的方法, 其中在 350-550℃ 下进行接触。

107. 权利要求 106 的方法, 其中温度为 425-500℃。

108. 权利要求 98 的方法, 其中压力是大气压。

109. 权利要求 98 的方法, 其中接触时间为 0.01-10 秒。

110. 权利要求 109 的方法, 其中接触时间为 0.05-8 秒。

111. 权利要求 110 的方法, 其中接触时间为 0.1-5 秒。

112. 权利要求 98 的方法, 其中催化剂组合物具有以下通式:



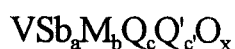
其中, M 和 M' 是分别选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的一种元素, b' 为 0-50, 不包括 0。

113. 权利要求 98 的方法, 其中催化剂组合物具有以下通式:



其中, Q 是至少一种选自镱、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钪、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、锆、钡、钙、银、钾、钠和铯中的元素, c 为 0-10, 不包括 0。

114. 权利要求 98 的方法, 其中催化剂组合物具有以下通式:



其中, Q、Q' 各自是一种选自镱、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钪、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、锌、钴、镍、镉、铜、锆、钡、钙、银、钾、钠、铯中的元素, c 为 0-10, 不包括 0, c' 为 0-10, 不包括 0。



## 烷烃和烯烃氨氧化用的催化剂组合物 及其制造和使用方法

### 发明背景

#### 发明领域

本发明涉及用于烷烃和烯烃催化氨氧化的催化剂，更具体地说是利用公开的催化剂，将 $C_3-C_5$ 石蜡或烯烃，例如丙烷或异丁烷和丙烯或异丁烯催化氨氧化成相应 $\alpha,\beta$ -不饱和单腈，例如丙烯腈和甲基丙烯腈。此外，可以在将二甲苯和甲基吡啶氨氧化成相应的单腈或二腈中使用该催化剂。

本发明还涉及制造在基体中含析出钒和铈的催化剂，所述基体由通常用作载体或稀释剂的元素的氧化物形成。本发明还涉及在烷烃和烯烃的催化氨氧化过程中使用该催化剂。

#### 现有技术描述

工业上，用金属氧化物催化剂对丙烯进行氨氧化来制备丙烯腈。由于丙烷比丙烯的成本低，所以大量研究都集中在发现由丙烷形成丙烯腈的催化剂选择上。大多数这样的催化剂都基于V-Sb氧化物。

美国专利US 3,860,534公开了将只含氧化形式钒和铈的催化剂用于丙烷氨氧化。英国专利GB 1,336,136教导了除钒和铈之外，催化剂还可以含唯一一种其它金属，其公开的是锡。美国专利US 4,746,641公开了石蜡的氨氧化催化剂，除了钒和铈之外，其还含钨和，任选地，锡、硼、钼、镓、铁、钴、镍、铬、锰、锌、硒、碲、砷、钙、锶、钡或铯。美国专利US 4,784,979和4,879,264公开了制造钒-铈催化剂的方法。美国专利US 4,797,381公开了一种基于钒-铈的催化剂，该催化剂还具有钨、锡、钼、硼、磷、锗、铜、银、铌、钽、钛、铁、钴、镍、铬、铅、锰、锌、硒、碲、镓、铟、砷、碱金属、碱土金属或稀土中的至少一种。美国专利US 4,871,706公开了一种具有钨和磷的钒-铈催化剂。美国专利US 4,873,215公开了在二氧化硅-氧化铝或氧化铝负载的催化剂中，除了钒和铈之外，还有钨和磷而没有钼。美国专利US 4,888,438公开了一种具有钨、锡、钼、硼、磷或锗和，任选地，铁、钴、镍、铬、铅、锰、锌、硒、碲、镓、铟、砷、

碱金属、铟、镁、钙、锶或钡的钒-铈催化剂。美国专利US 5,008,427公开了一种使用催化剂的方法，所述催化剂除了钒和铈之外，还具有钛、锡、铁、铬或镓。美国专利US 5,079,207公开了一种除了钒-铈之外，还具有碲或铋的催化剂。美国专利US 5,094,989公开了一种铈:钒的原子比在特定范围内的催化剂。美国专利US 5,214,016和5,854,172公开了一种钒-铈-锡催化剂。美国专利US 5,332,855公开了一种钒-铈催化剂，任选还含铁、镓、铟或它们的混合物。美国专利US 5,336,804公开了一种钒-铈-铋催化剂，任选还含铁、镓、铟或它们的混合物。美国专利US 5,498,588公开了一种具有钒和铈的催化剂，该催化剂还具有钛、锡、铁、铬、镓、锂、镁、钙、锶、钡、钴、镍、锌、锆、铌、锆、钼、钨、铜、碲、钽、硒、铋、铈、铟、砷、浸渍锂、银、铁、钴、铜、铬、锰、 $(VO)^{2+}(PW_{12}O_{40})^3-$ 或 $(PMo_{12}O_{40})^3-$ 的硼或锰。美国专利US 5,576,469和5,693,587公开一种钒-铈催化剂，任选地还具有锡、钛、锂、镁、钠、钙、锶、钡、钴、铁、铬、镓、镍、锌、锆、铌、锆、钼、钨、铜、碲、钽、硒、铋、铈、铟、砷、硼、铝、磷或锰。美国专利US 5,994,259公开了一种基于钒-铈的催化剂，其中，任选地存在锡、钛或铁。美国专利US 6,072,070公开了一种含 $TiO_2$ 的钒-铈-钛催化剂。美国专利US 6,083,869公开了一种共沉淀钒-铈-铁催化剂。美国专利US 6,156,920公开了一种基于钒-铈的催化剂，其中必须存在钛、锡、铁、铬或镓和，任选地存在锂、镁、钙、锶、钡、钴、镍、锌、锆、铌、锆、钼、钨、铜、碲、钽、硒、铋、铈、铟、砷、硼、锰或钼。美国专利US 6,162,760公开了基于钒-铈的催化剂，其中必须存在钼、钨、铌、砷、碲或硒和，任选地存在锂、镁、钙、锶、钡、钴、镍、锌、锆、钼、铜、钽、铋、铈、铟、硼或锰。

对于在烷烃氨氧化过程中使用而申请专利的钒-铈基氧化物催化剂可以包括一种或多种构成该催化剂活性相的混合钒、铈及其它氧化物，或另外还可以包括另一种无机氧化物，例如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化镁、二氧化钛或氧化铌，其中通过使用各种现有技术中已知的方法，例如浸渍或浆料沉积将活性相沉积在这些无机氧化物上，例如美国专利US 4,797,381；或使活性相与这些无机氧化物混合，例如美国专利US 4,871,706。用作催化剂载体或稀释剂的氧化物主要用于改善催化剂耐磨性和/或降低其成本，该氧化物基本上不影响活性相的催化性能。通常，专利中催化剂的通式不包括载体材料。

上述专利文件中没有一篇描述使用载体材料作为催化剂中钒和铈析出用基

体。以WO 00/12208公布的PCT国际申请公开了分散在基体中并通过溶胶-凝胶法分布在整个基体中的钒铈氧化物(各5摩尔%), 所述基体包括硅、钛、钽和铌的氧化物, 所述钒铈氧化物用作将丁二烯氧化成呋喃的催化剂。没有提到用于氨氧化反应的这些催化剂的效用。该专利也没有公开或建议将钒铈氧化物注入到氧化铝、氧化镁、氧化锆和氧化钪中以形成实用的催化剂。可以使用氧化铝作为基体材料的一些指示来自J. Nilsson等人在J. Catalysis, 1999, 186, 442中最近公开的用钒-铈、钒-铈-铝和钒-铈-钨-铝氧化物催化剂对丙烷进行氨氧化的数据。本发明公开了将钒和铈氧化物引入到惰性氧化物基体, 例如氧化铝、氧化锆、氧化镁及其它氧化物中, 这能从催化剂活性的稳定性和选择性方面改善丙烷氨氧化的催化性能。

### 发明概述

本发明提供含钒和铈的混合金属氧化物催化剂, 该催化剂用于将石蜡氨氧化成不饱和单腈, 特别是将丙烷和异丁烷分别氨氧化成丙烯腈和甲基丙烯腈。

本发明提供在惰性基体中含析出钒和铈的混合金属氧化物催化剂的制备方法。

本发明提供使用在惰性基体中含钒和铈的混合金属氧化物催化剂, 由低级石蜡制造不饱和单腈, 特别是由丙烷和异丁烷制造丙烯腈和甲基丙烯腈的氨氧化方法。

从附加说明和权利要求中, 本发明的实施方案、观点、特点和优点将变得很明显。

根据本发明的一个方面, 提供包含以下经验式所示比例元素的一种催化剂组合物:



其中, M是选自镁、铝、锆、硅、钪、钛和铌中的至少一种元素;

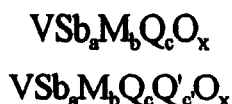
$$0.5 \leq a \leq 20$$

$$2 \leq b \leq 50 \text{ 和}$$

x依据存在元素的化合价要求确定。

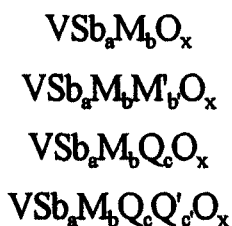
在本发明的相关方面中, 提供包含以下经验式所示比例元素的催化剂组合物:





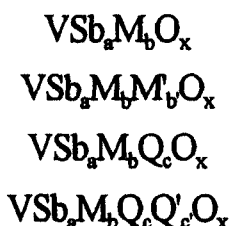
其中, M选自镁、铝、镓、硅、铅、钛和铌, M与M'不同, 并且 $0 < b' \leq 50$ ; Q和Q'是选自铈、钨、钼、钽、锰、磷、铈、锡、硼、钨、铋、镓、铟、铁、铬、镧、钇、铈、钴、镍、镉、铜、锆、钡、钙、银、钾、钠和铯中的一种或多种元素, Q与Q'不同,  $0 < c \leq 10$ 且 $0 < c' \leq 10$ ; M、a、b和x与上面限定的一样。

在本发明的另一个方面中, 提供制备具有以下经验公式的催化剂的方法:



其中, M、M'、Q、Q'、a、b、b'、c、c'和x与上面限定的一样。该方法包括: 根据需要, 从钒、锑、M、M'、Q和Q'化合物的溶液或悬浮体中沉淀出混合氢氧化物而获得特定催化剂组合物, 从沉淀物中除去溶剂形成干燥的催化剂前体, 在600—950°C的终温下煅烧生成的干燥前体而在 $\text{M}_b\text{O}_x$ 或 $\text{M}_b\text{M}'_{b'}\text{O}_x$ 基体中形成含析出钒和锑的催化剂。在与其它元素一起加入并沉淀出的Q和Q'元素的另一方案中, 可以在煅烧前后将一种或两种元素浸渍到 $\text{VSb}_a\text{M}_b$ 固体上。

本发明还提供在有催化剂存在下, 通过丙烷或异丁烷、氧气和氨的气相反应制造 $\alpha,\beta$ -不饱和单腈的方法, 所述催化剂具有由以下经验公式所示的元素及比例:



其中, M、M'、Q、Q'、a、b、b'、c、c'和x与上面限定的一样。

也可以在将丙烯和异丁烯氨氧化成丙烯腈和甲基丙烯腈, 以及在将二甲苯和甲基吡啶氨氧化成相应的单腈和/或二腈中使用该催化剂。

#### 附图简述

当认为与附图有关时, 通过参考以下详细说明将会更容易地完全理解本发明和许多其附带的优点, 其中:

附图显示了掺有 $\text{ZrO}_2$ 的 $\text{VSb}_3$ 氧化物的催化剂的X射线衍射(XRD)图,该催化剂和具有 $\text{VSb}_3$ 的催化剂负载在 $\text{ZrO}_2$ 上。

### 本发明实施方案描述

在本发明中,通过从钒、锑、M(在本说明书中,适当的时候应理解为包括M')和,任选地,Q(在本说明书中,适当的时候应理解为包括Q')化合物的溶液中沉淀出的氢氧化物来制备催化剂前体。在本说明书中,“溶液”不仅包括溶质完全溶解的溶液,也包括部分溶质以未溶解的形式存在处于悬浮液状态的溶液。

优选地,钒、锑、M和Q化合物可溶于水、饱和醇或水和醇的混合物。当化合物不溶于水时,为了溶解它,可以使用酸或碱,或者为了便于溶解,可以将溶液加热至50—90℃。通常,可以通过溶解两种或多种化合物,例如通过向含M化合物的溶液中加入锑化合物制备溶液。在另一种方法中,单独制备钒、锑或M化合物的每一种溶液。

示范性的可溶钒化合物包括偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒、氯化氧钒、五氟化钒及其它卤化钒。示范性的可溶锑化合物包括氧化锑、氯化锑、三氯化锑、五氯化锑及其它卤化锑。含由M代表的元素的化合物可以是硝酸盐、氯化物、碳酸盐、草酸盐、氢氧化物及其它优选可溶的化合物。可以使用类似的化合物作为由Q代表的元素源。

然后,加入这样获得的溶液,并与碱混合,沉淀出金属氢氧化物。可以通过加入氢氧化铵、羧酸铵(例如,乙酸铵、酒石酸铵或柠檬酸铵)、尿素或醇进行此步骤。达到pH5—10,并且优选地保持此pH值。更优选的是约pH8。为了保持该pH值,必需使用碱性化合物逐渐中和在金属氢氧化物沉淀过程中可能形成的酸(例如,当使用锑的卤化物时,形成氢卤酸)。在本发明的生产过程中,优选的是向前体溶液中加入氢氧化铵水溶液或将前体溶液加入到氢氧化铵水溶液中实现中和反应。

沉淀出本发明的金属氢氧化物后,通过任何常规方法,特别是对于本发明,通过过滤或蒸发将沉淀物与液态溶剂分离。然后,在大气压下,在30—200℃,优选的是100—150℃下干燥析出的金属氢氧化物。

在各种气氛中,优选地,在空气中,在600—950℃,最优选的是650—850℃的终温煅烧经干燥的氢氧化物。

这样获得的钒、锑、M和Q的复合氧化物可以包括单独和混合氧化物相，这些相主要含锑和用M表示的元素。人们认为：存在M元素与锑的混合氧化物，例如 $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{AlSbO}_4$ 和 $\text{Nb}_3\text{Sb}_3\text{O}_{13}$ 暗示它们并非仅仅起载体或稀释剂的作用，而的确与钒和锑一起构成催化活性组分的一部分。通过X射线衍射(XRD)披露的这些组合物的另一个特点是不含钒相（用“\*”表示），这表明在催化剂组合物中钒位置是孤立的。如附图所示，在氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )负载的催化剂具有用“\*”表示的峰，而将 $\text{ZrO}_2$ 掺入催化剂中的催化剂正如本发明所指示的，未显示这些特异峰。这些发现表明本发明的催化剂组合物与现有技术催化剂中压实且载带的钒-锑氧化物不同，现有技术催化剂通常在对氨氧化反应有效的活性组分形态中含 $\text{VSbO}_4$ 相。

既可以将含Q元素的化合物在沉淀或浸渍在 $\text{VSb}_x\text{M}_y$ 氧化物上之前加入，也可以在煅烧步骤前后加入。如果向煅烧的 $\text{VSb}_x\text{M}_y$ 氧化物中加入含Q元素的化合物，则可以在高达 $950^\circ\text{C}$ 下，但优选的是在 $850^\circ\text{C}$ 下再煅烧一次得到的固体。

根据许多现有技术中已知的方法，可以以粉末的形式使用该催化剂，或例如，可以将该催化剂成形为珠状、球状、丸状、挤出或粉碎的颗粒。在本发明下面的实施例中，将新制备的催化剂磨成细粉，在20千磅/英寸<sup>2</sup> ( $1.4 \times 10^6 \text{Pa}$ ) 下压成片，粉碎，筛分至18—30目并装到反应器中。

在本发明的氨氧化方法中，在催化剂的固定床或流化床或移动床(提升管反应器)中，通过含石蜡的混合物、氨和分子氧，如果需要的话和稀释剂接触而在气相中进行该反应。石蜡与氨的摩尔比通常是0.5—10，优选的是1—2.5，石蜡与氧气的摩尔比通常是0.1—10，优选的是0.5—2。气体稀释剂，例如 $\text{N}_2$ 、He、Ar、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 与石蜡的摩尔比通常为0—20，优选的是0—10。可以使用较高摩尔比，通常是不经济的。

在本方法中，对作为原料的石蜡没有特别限制，它可以是具有2—8个碳原子的任何低级烷烃。然而，从可获得腈的工业应用的观点看，优选是使用丙烷或异丁烷。还可以使用低重量烯烃，例如丙烯和异丁烯分别用于制造丙烯腈和甲基丙烯腈。根据本发明的方法更特别适合于丙烷的氨氧化。

反应温度可以在 $350$ — $550^\circ\text{C}$ ，优选 $425$ — $500^\circ\text{C}$ 范围内改变。在丙烷氨氧化成丙烯腈的情况下， $425$ — $500^\circ\text{C}$ 的温度范围是特别实用的。

反应的压力可以大于或等于大气压，也可以是1—40磅/英寸<sup>2</sup> ( $100$ — $450 \text{kPa}$ )。

优选地, 压力为1—20磅/英寸<sup>2</sup> (100-240 kPa)。

有效的接触时间为0.01—10秒, 但优选的是0.05—8秒, 更优选的是0.1—5秒。

对于由给定的供料产生所需的结果, 可以通过常规的试验方法确定温度、压力和接触时间的最有益组合。

在下面的实施例中更详细地描述了本发明。然而, 应该清楚的是本发明决不限于这些具体的实施例。

#### 对比例1

##### 标称组合物VSb<sub>9</sub>O<sub>x</sub>

在80℃下, 将1.75克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶于90毫升水中。同时, 将30.59克SbCl<sub>3</sub>溶解在60毫升HNO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O的体积比为1:3的稀硝酸中。将该SbCl<sub>3</sub>溶液加入到80℃的NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶液中, 并停止加热。搅拌该混合物30分钟。逐滴加入30%NH<sub>4</sub>OH溶液直至pH值达到8。过滤固体, 然后用260毫升水洗涤。在通流动空气的马弗炉中煅烧该固体。以5℃/分钟将温度升高至120℃, 并在此温度下保持5小时。然后, 以20℃/分钟将其加热至427℃, 并在此温度下保持4小时。以20℃/分钟将温度进一步升高至650℃, 并在此温度下保持4.5小时。压制该催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例2

##### 标称组合物VSb<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>x</sub>

在室温下, 将17.17克Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶于300毫升去离子水中。加入30重量%NH<sub>4</sub>OH将其pH值调整到8.0而获得白色凝胶。将15.4克SbCl<sub>3</sub>放入150毫升去离子水中并强烈搅拌30分钟而获得乳白色悬浮物。将在80℃下, 溶解在50毫升水中的0.877克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>加入到此悬浮物中而获得浅黄色悬浮物。将其加热到80℃, 获得绿白色悬浮物。冷却时, 向该强烈搅拌的悬浮物中逐滴加入30%NH<sub>4</sub>OH, 并将pH值调整到8.0。将生成的褐绿色悬浮物加入到预先制备的、pH值为8.0的铝凝胶中, 并搅拌1小时。过滤沉淀物, 并将其压成浅灰绿色滤饼。将该糊状材料转移到瓷皿上, 在空气中, 在以下条件下干燥并煅烧该材料: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保温5小时; 以20℃/分钟升温至430℃, 保温4小时; 以20℃/分钟升温至650℃, 保温6.5小时。将煅烧的材料冷却至室温, 磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

#### 实施例3

### 标称组合物 $\text{VSb}_3\text{Mg}_5\text{O}_x$

在80℃下, 将1.486克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于45毫升去离子水中。同时, 将14.5克 $\text{SbCl}_3$ 溶解在30毫升 $\text{HNO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为1:3的稀硝酸中。将该 $\text{SbCl}_3$ 溶液加入到80℃的 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶液中, 并停止加热。搅拌该混合物30分钟。逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液直至pH值达到8。将16.27克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于267毫升去离子水中, 并逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 而将pH值调整到10。然后, 将此溶液与含铈和钒化合物的溶液混合, 并搅拌得到的混合物1小时。过滤该固体, 用200毫升去离子水洗涤, 并在通流动空气的马弗炉中煅烧。以5℃/分钟将温度升高至120℃, 并在此温度下保持5小时。然后, 以20℃/分钟将其加热至427℃, 并在此温度下保持4小时。以20℃/分钟将温度进一步升高至650℃, 并在此温度下保持4.5小时。压制该催化剂并筛分至18—30目。

### 实施例4

#### 标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Hf}_6\text{O}_x$

将31.3克 $\text{HfOC}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 放入200毫升去离子水中而形成溶液。将26.1克 $\text{SbCl}_3$ 加入到此溶液中。将1.50克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升75℃的去离子水中而形成第二溶液。将此溶液注入到含铈和铈化合物的第一溶液中。用去离子水将130毫升30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 稀释至最终体积为200毫升。在室温下, 将铈、铈和铈溶液逐滴加入到氨水中。过滤该溶液, 将固体转移到烧杯中, 并用500毫升去离子水洗涤。再过滤一次。在120℃下干燥该固体12小时, 并粉碎。然后, 在通流动空气的马弗炉中, 以0.9℃/分钟将其加热至800℃, 并在此温度下保持3小时。压制该煅烧的催化剂并筛分至18—30目。

### 实施例5

#### 标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Nb}_6\text{O}_x$

使干燥的空气流过装备有加料漏斗和磁性搅拌棒的三口烧瓶。将300毫升99.5%的乙醇放入到加料漏斗中。将20.51克 $\text{NbCl}_3$ 加入到三口烧瓶中。向 $\text{NbCl}_3$ 中逐滴加入乙醇。通过注射器, 将14.5毫升 $\text{SbCl}_3$ 注入加料漏斗中。然后, 将 $\text{SbCl}_3$ 逐滴加入到烧瓶中的溶液中。加入 $\text{SbCl}_3$ 后, 将3.36克乙酰丙酮氧钒加入到该乙醇溶液中。将71.0克乙酸铵放入烧杯中, 并加入去离子水至总体积为500毫升。将 $\text{VSbNb}$ 溶液逐滴加入到该乙酸铵溶液中。通过逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 而使pH值保持为6—7.5。过滤该溶液, 将固体转移到烧杯中, 并用500毫升去离子水洗涤。



再过滤一次后, 在120℃干燥该固体12小时, 粉碎, 并在通流动空气的马弗炉中, 以0.9℃/分钟将其加热到800℃。在此温度下保持3小时后, 压制该催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例6

##### 标称组合物VSb<sub>9</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>x</sub>

在强烈搅拌下, 通过滴液漏斗将8.68克TiCl<sub>4</sub>加入到300毫升室温去离子水中。发生放热反应, 并形成白色沉淀物。加入TiCl<sub>4</sub>后, 用30%NH<sub>4</sub>OH将pH值调整到9.0而得到白色悬浮液。将15.4克SbCl<sub>3</sub>溶解在30毫升HNO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O的体积比为1:3的稀硝酸中, 得到糖浆状悬浮液。将此悬浮液加入到0.877克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶解在50毫升90℃的去离子水中形成的浅黄色溶液中。停止对该悬浮物的加热, 并搅拌该悬浮液30分钟。用30%NH<sub>4</sub>OH将该浅绿白色悬浮液的pH值调整到8.5。然后, 将此碱性悬浮液加入到上面制备的TiCl<sub>4</sub>悬浮液中, 并搅拌1小时。过滤该沉淀物, 并将其转移到瓷皿上, 在空气中, 在以下升温条件下干燥并煅烧该沉淀物: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保温5小时; 以20℃/分钟升温至430℃, 保温4小时; 以20℃/分钟升温至650℃, 保温6.5小时。将该煅烧的材料冷却至室温, 磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

#### 实施例7

##### 标称组合物VSb<sub>9</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>x</sub>

在室温下, 将9.53克Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>逐滴加入到270毫升去离子水中而形成悬浮物。搅拌15分钟后, 将30%NH<sub>4</sub>OH加入到此悬浮物中而将其pH值调整到8.5。将0.877克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶于45毫升90℃的去离子水中, 得到浅黄色溶液。将15.4克SbCl<sub>3</sub>溶于30毫升稀硝酸(HNO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O的体积比为1:3)中, 强烈搅拌10分钟, 得到黄色糊浆。将此糊浆加入到80℃的钒酸铵溶液中, 并形成浅绿白色的沉淀物。通过加入30%NH<sub>4</sub>OH将此沉淀物的pH值调整到8.5, 并搅拌30分钟。将这样获得的悬浮液加入到上面制备的Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>的碱性溶液中。在恒定搅拌下, 在加热板上, 将该沉淀物干燥成灰色固体, 并转移到瓷皿上以进行干燥和煅烧。在空气中, 在以下条件下加热装有材料的瓷皿: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保温5小时; 以15℃/分钟升温至430℃, 在此温度下保持4小时; 以20℃/分钟升温至650℃, 保持4.5小时。冷却至室温后, 将混合金属氧化物材料磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

## 实施例8

### 标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Nb}_8\text{O}_x$

在室温下, 将17.17克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于300毫升去离子水中, 并将pH值调整到8.5。获得白色凝胶。将15.4克 $\text{SbCl}_3$ 溶解在30毫升稀硝酸( $\text{HNO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为1:3)中, 得到糖浆状悬浮液。将此悬浮液加入到0.877克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶解在50毫升90℃的去离子水中形成的浅黄色溶液中, 形成悬浮物。停止对此悬浮物的加热, 将溶解在25毫升浓 $\text{HCl}$ 中的16.2克 $\text{NbCl}_5$ 加入到含锑和钽化合物的溶液中。搅拌30分钟后, 用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 将这样获得的浅绿白色悬浮液的pH值调整到8.5。然后, 将此碱性悬浮液加入到上面制备的氧化铝凝胶中, 并搅拌1小时。过滤该沉淀物, 并将其转移到瓷皿上, 在空气中, 在下列条件下加热该沉淀物: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保温5小时; 以20℃/分钟升温至430℃, 保温4小时; 以20℃/分钟升温至650℃, 保温6.5小时。将生成的固体冷却至室温, 磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

## 实施例9

### 标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Mg}_{0.2}\text{O}_x$

将17.17克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于300毫升去离子水中。在恒定的搅拌下, 加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 至胶状沉淀物的pH值为8。单独地, 将0.877克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于45毫升85℃的水中, 然后将其加入到通过将15.4克 $\text{SbCl}_3$ 溶解在150毫升水中制备的悬浮液中。将0.385克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在5毫升水中形成的溶液加入到此混合物中, 用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液将pH值调整到8.0而获得银灰色沉淀物。将此沉淀物加入到预先制备的氧化铝凝胶中, 通过搅拌1小时均化, 并过滤成滤饼。在空气中, 在下列升温条件下干燥并煅烧该沉淀物: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保温5小时; 以20℃/分钟升温至430℃, 保温4小时; 以20℃/分钟升温至650℃, 保温4.5小时。将该煅烧的氧化物材料冷却至室温, 磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

在1/4英寸(内径)涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中, 在大气压、500℃、50毫升/分钟的流速下测试对比例1和实施例2—8对丙烷的氨氧化。进料由以下成分组成: 18% $\text{C}_3\text{H}_8$ 、8% $\text{NH}_3$ 、14% $\text{O}_2$ , 其余的是 $\text{He}$ 。通过在线气相色谱法分析反应产物。结果列在下面的表1中, 其中AN表示丙烯腈。

表 1

| 实施例   | 接触时间<br>(秒) | %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>转化率 | %选择率                          |      |                    |      |                 |
|-------|-------------|---------------------------------------|-------------------------------|------|--------------------|------|-----------------|
|       |             |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | AN   | CH <sub>3</sub> CN | HCN  | CO <sub>x</sub> |
| 对比例 1 | 0.6         | 5                                     | 22                            | 34   | 4                  | 14   | 26              |
|       | 1.8         | 18                                    | 6                             | 38   | 3                  | 12   | 41              |
| 2     | 0.6         | 8                                     | 7                             | 56   | 3                  | 11   | 22              |
| 3     | 0.6         | 16                                    | 9                             | 43   | 2                  | 16   | 31              |
| 4     | 0.6         | 7                                     | 33                            | 30   | 3                  | 15   | 20              |
| 5     | 0.6         | 14                                    | 31                            | 23   | 4                  | 17   | 24              |
| 6     | 0.6         | 9                                     | 5                             | 51   | 2                  | 12   | 30              |
| 7     | 0.6         | 16                                    | 8                             | 55   | 3                  | 12   | 22              |
| 8     | 0.6         | 9                                     | 4                             | 62   | 3                  | 11   | 20              |
| 9     | 4.8         | 8.1                                   | 15.6                          | 42.5 | 4.3                | 14.1 | 22.4            |

对比例10

标称组合物VSb<sub>5</sub>O<sub>x</sub>

用去离子水稀释34毫升HNO<sub>3</sub>至总体积为422毫升。向此混合物中加入28.94克SbCl<sub>3</sub>。将2.99克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>放入100毫升去离子水中，加热至75℃。将此溶液注入到SbCl<sub>3</sub>溶液中，并加入422克尿素。使得到的溶液沸腾6小时而获得凝胶。沸腾时，定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该溶液，将固体转移到烧杯中，并用500毫升去离子水洗涤。再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，然后在流动的空气中，以0.9℃/分钟将其加热至600℃。在600℃下保温3小时。压制该锻烧的催化剂并筛分至18—30目。

实施例11

标称组合物VSb<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>x</sub>

将100克水合硝酸氧锆与80毫升浓硝酸混合。半小时后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将57.87克SbCl<sub>3</sub>加入到844毫升硝酸氧锆溶液中。向200毫升去离子水中加入5.94克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>，并加热至75℃。然后，将此热的溶液与含锑和锆化合物的溶液混合，随后加入844克尿素。使该溶液沸腾6小时而获得凝胶(定时加入去离子水以保持体积恒定)。过滤后，将固体转移到烧杯中，用500毫升去离子水洗涤并再过滤一

次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，然后在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟加热至600℃。在空气中，在600℃下煅烧3小时后，使催化剂冷却至室温，压制该催化剂并筛分至18—30目。

在 1/4 英寸（内径）涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中，在大气压、500℃下测试对比例 10 和实施例 11 对丙烷的氨氧化，接触时间为 1.2 秒。50 毫升/分钟进料由以下成分组成：18% $C_3H_8$ 、8% $NH_3$ 、14% $O_2$ ，其余是 He。通过在线气相色谱法分析产品。发现对比例 10 的转化率和选择性随运行时间（TOS）改变。与对比例 10 中的  $VSb_5O_x$  不同，在相同的反应条件下运行长达 200 分钟，实施例 11 的  $VSb_5ZrO_5$  在活性和选择性方面也没显示变化。 $C_3H_8$  转化率是 18%。选择性为 18% $C_3H_6$ 、35%AN、2% $CH_3CN$ 、4%HCN 和 42% $CO_x$ 。这些催化剂的结果列在下面的表 2 中。

表 2

| 实施例    | TOS<br>(分钟) | % $C_3H_8$<br>转化率 | %选择率     |    |          |     |        |
|--------|-------------|-------------------|----------|----|----------|-----|--------|
|        |             |                   | $C_3H_6$ | AN | $CH_3CN$ | HCN | $CO_x$ |
| 对比例 10 | 25          | 5                 | 22       | 28 | 2        | 14  | 33     |
|        | 83          | 11                | 21       | 20 | 2        | 11  | 46     |
|        | 115         | 14                | 22       | 17 | 2        | 11  | 48     |
|        | 146         | 16                | 22       | 15 | 2        | 11  | 50     |
|        | 178         | 18                | 23       | 13 | 2        | 11  | 52     |
|        | 210         | 19                | 23       | 12 | 1        | 10  | 53     |
| 实施例 11 | 200         | 18                | 18       | 35 | 2        | 4   | 42     |

对比例12

标称组合物 $VSb_{7.5}O_x$

用去离子水稀释34毫升 $HNO_3$ 至最终体积为422毫升。向此混合物中加入43.42克 $SbCl_3$ 。将2.98克 $NH_4VO_3$ 放入100毫升去离子水中，并加热至75℃。将此溶液注入到 $SbCl_3$ 溶液中，并向该混合物中加入422克尿素，然后使该混合物沸腾6小时而获得凝胶。定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤溶液。将固体转移到烧杯中，并用500毫升去离子水洗涤。再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其加热到800℃，并在此温度下煅烧其3小时。压制该制成的催化剂并筛分至18—30目。

### 实施例13

#### 标称组合物VSb<sub>7.5</sub>Zr<sub>7.5</sub>O<sub>x</sub>

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将29克SbCl<sub>3</sub>加入到422毫升硝酸氧锆溶液中。向100毫升去离子水中加入1.98克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>，并加热至75℃。然后，将此热溶液加入到锑和锆混合物中，随后加入422克尿素。使得到的溶液沸腾6小时而获得凝胶，同时定时加入去离子水以保持体积恒定。通过过滤分离固体，将该固体转移到烧杯中，用500毫升去离子水洗涤并再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其加热到800℃，并在此温度下保持3小时。压制该锻烧的固体并筛分至18—30目。

在1/4英寸（内径）涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中，在大气压、475℃、50毫升/分钟的流速下测试对比例12和实施例13对丙烷的氨氧化。进料由以下成分组成：18%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、8%NH<sub>3</sub>、14%O<sub>2</sub>，其余的是He。用在线气相色谱法分析反应产物。这些实施例运行的结果列于表3中。

表 3

| 实施例    | 接触时间<br>(秒) | %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>转化率 | %选择率                          |    |                    |     |                 |
|--------|-------------|---------------------------------------|-------------------------------|----|--------------------|-----|-----------------|
|        |             |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | AN | CH <sub>3</sub> CN | HCN | CO <sub>x</sub> |
| 对比例 12 | 2.4         | 12                                    | 11                            | 36 | 5                  | 14  | 34              |
| 13     | 1.2         | 13                                    | 16                            | 42 | 3                  | 12  | 27              |

### 实施例14

#### 用氢氧化铵共沉淀的标称组合物VSb<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>x</sub>

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将14.47克SbCl<sub>3</sub>加入到211毫升硝酸氧锆溶液中。将1.49克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶于100毫升去离子水中，将其加热到75℃，并将其加入到含锑和锆化合物的溶液中。用去离子水将130毫升30%NH<sub>4</sub>OH稀释至总体积为200毫升。将VSbZr溶液逐滴加入到NH<sub>4</sub>OH溶液中，形成沉淀物。过滤后，将固体转移到烧杯中，用500毫升去离子水洗涤该固体并再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，然后在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟加热至800℃，并在800℃下保持3小时。压制该

锻烧的催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例15

用尿素共沉淀的标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。半小时后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将32.3克 $\text{SbCl}_3$ 加入到476毫升硝酸氧锆溶液中。将3.34克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于150毫升去离子水中，在80℃下加热，并将其加入到锑和锆混合物中。向此溶液中加入476克尿素，并沸腾6小时而形成凝胶。沸腾时，定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该溶液，将固体转移到烧杯中，并用1升去离子水洗涤。再过滤一次。在120℃下干燥该固体16小时，粉碎，然后在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟加热至800℃。在800℃下保温3小时。压制该锻烧的催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例16

标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{Nb}_2\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将14.5克 $\text{SbCl}_3$ 加入到211毫升硝酸氧锆溶液中。将1.48克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升75℃的去离子水中，并将其加入到含锑和锆化合物的溶液中。然后，将其与在40毫升水中含6.86克 $\text{NbCl}_5$ 的热溶液混合，并向该混合物中加入211克尿素。使得到的溶液沸腾6小时而获得凝胶，定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤后，在120℃干燥该固体一夜，粉碎，并在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其加热到800℃。在800℃下保持该催化剂3小时，冷却，然后压制该催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例17

标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{Mg}_{0.3}\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将28.95克 $\text{SbCl}_3$ 加入到422毫升硝酸氧锆溶液中。将2.98克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升去离子水中，并在75℃下加热。将1.974克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于5毫升水中，并将其加入到 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶液中。将得到的混合物加入到含锆和锑化合物的溶液中，随后加入422克尿素。使该溶液沸腾6小时而获得凝胶，定时加入去离子水以保持体

积恒定。过滤该溶液，并将固体转移到烧杯中，用去离子水洗涤，并再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，粉碎，然后在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟加热至800℃。在800℃下保温3小时。压制该煅烧的催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例18—30

通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{Q}_c\text{O}_x$

其中，Q=P(18)、Y(19)、La(20)、W(21)、Mo(22)、Ce(23)、Bi(24)、Na(25)、Mn(26)、Ga(27)、Cr(28)、Zn(29)和Ag(30)。

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将14.5克 $\text{SbCl}_3$ 加入到211毫升硝酸氧锆溶液中。将1.49克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升去离子水中，在75℃下加热，并将其与含锑和锆化合物的溶液混合。向得到的溶液中加入含Q元素的化合物。这些化合物是 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AgNO}_3$ 。根据表4中所列的元素原子比(Qc)计算这些化合物的重量。此后，将211克尿素加入到该混合物中，并使该溶液沸腾6小时而获得凝胶。在沸腾期间，定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该溶液，将固体转移到烧杯中，并用750毫升去离子水洗涤。将其再过滤一次，并在120℃下干燥固体一夜，粉碎，在流动的空气中，以0.9℃/分钟将其加热至800℃。在800℃下煅烧该固体3小时，冷却，然后压制该固体并筛分至18—30目。

#### 实施例31

通过浸渍制备标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{Mo}_{0.05}\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。30分钟后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将43.4克 $\text{SbCl}_3$ 加入到633毫升硝酸氧锆溶液中。将4.46克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升去离子水中，在75℃下加热，并将其加入到含锑和锆化合物的溶液中。向此混合溶液中加入633克尿素并沸腾5小时而获得凝胶，定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该溶液，将固体转移到烧杯中，并用500毫升去离子水洗涤。将其再过滤一次，并在120℃下干燥固体一夜，并粉碎。将0.296克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶

于45毫升去离子水中。将该溶液倒在49.39克VSbZr干固体上，并蒸发掉液体。将该浸渍的固体在120℃下干燥一夜，然后在流动的空气中，以0.9℃/分钟加热至800℃。在800℃下锻烧3小时后，压制该催化剂并筛分至18—30目。

### 实施例32

通过浸渍制备标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{P}_{0.1}\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。半小时后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将43.4克 $\text{SbCl}_3$ 加入到633毫升硝酸氧锆溶液中。将4.46克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升去离子水中，在75℃下加热，并将其加入到含锑的锆化合物的溶液中。向此混合物中加入633克尿素，并使得到的溶液沸腾6小时而获得凝胶。定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该悬浮物，将固体转移到烧杯中，用750毫升去离子水洗涤，并再过滤一次。在120℃下干燥该固体一夜，并粉碎。将0.466克 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶于100毫升热去离子水中，并将其倒在54.93克上面制备的VSbZr干固体上。蒸发掉液体，并在120℃下干燥该浸渍的固体一夜，粉碎，在流动的空气中，以0.9℃/分钟将其加热至800℃。在800℃下保持该催化剂3小时，冷却，压制该催化剂并筛分至18—30目。

### 实施例33

通过浸渍制备标称组合物 $\text{VSb}_5\text{Zr}_5\text{W}_{0.05}\text{O}_x$

将100克硝酸氧锆水合物与80毫升浓硝酸混合。半小时后，用去离子水将该溶液稀释至总体积为1升。静置一夜后，从液体中分离出不溶的固体并丢弃。将32.3克 $\text{SbCl}_3$ 加入到476毫升硝酸氧锆溶液中。将3.34克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于100毫升去离子水中，在75℃下加热，并将其与含锑和锆化合物的溶液混合。向此混合物中加入476克尿素，并沸腾6小时而获得凝胶。定时加入去离子水以保持体积恒定。过滤该悬浮物，将固体转移到烧杯中，并用1升去离子水洗涤。将其再过滤一次，在120℃下干燥该固体一夜，并粉碎。将0.346克偏钨酸铵溶于70毫升加热的去离子水中。将该溶液倒在39.5克上面制备的VSbZr干固体上，并蒸发掉液体。在120℃下干燥该浸渍的固体一夜，在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其加热至800℃，并在800℃下保持3小时。压制该锻烧的催化剂并筛分至18—30目。

在1/4英寸（内径）涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中，在大气压、475℃、50毫升/分钟的流速下测试实施例14—33对丙烷的氨氧化。进料由以下成分组成：



18% $C_3H_8$ 、8% $NH_3$ 、14% $O_2$ ，其余的是He。用在线气相色谱法分析反应产物。这些实施例运行的结果列于表4中。

表 4

| 实施<br>例 | Qc          | 接触时间<br>(秒) | % $C_3H_8$<br>转化率 | %选择率     |    |          |     |        |
|---------|-------------|-------------|-------------------|----------|----|----------|-----|--------|
|         |             |             |                   | $C_3H_6$ | AN | $CH_3CN$ | HCN | $CO_x$ |
| 14      | 无           | 1.2         | 10                | 16       | 36 | 4        | 12  | 31     |
| 15      | 无           | 1.2         | 19                | 9        | 42 | 2        | 19  | 27     |
| 16      | 无           | 0.36        | 14                | 26       | 30 | 5        | 15  | 24     |
| 17      | 无           | 0.24        | 12                | 28       | 30 | 4        | 14  | 24     |
| 18      | $P_4$       | 1.2         | 11                | 35       | 33 | 4        | 13  | 16     |
| 19      | $Y_1$       | 1.2         | 16                | 24       | 33 | 3        | 13  | 28     |
| 20      | $La_{0.3}$  | 0.6         | 17                | 25       | 30 | 3        | 14  | 29     |
| 21      | $W_{0.3}$   | 1.2         | 27                | 20       | 25 | 4        | 14  | 37     |
| 22      | $Mo_{0.3}$  | 1.2         | 14                | 30       | 19 | 6        | 16  | 29     |
| 23      | $Ce_{0.3}$  | 1.2         | 16                | 18       | 36 | 1        | 12  | 33     |
| 24      | $Bi_1$      | 1.2         | 20                | 22       | 31 | 2        | 10  | 35     |
| 25      | $Na_{0.3}$  | 1.2         | 12                | 28       | 34 | 3        | 11  | 25     |
| 26      | $Mn_1$      | 0.6         | 9                 | 30       | 32 | 3        | 11  | 23     |
| 27      | $Ca_{0.3}$  | 1.2         | 16                | 17       | 42 | 3        | 11  | 28     |
| 28      | $Cr_1$      | 0.36        | 13                | 16       | 39 | 3        | 13  | 28     |
| 29      | $Zn_{0.3}$  | 0.6         | 14                | 15       | 41 | 3        | 14  | 28     |
| 30      | $Ag_{0.3}$  | 1.2         | 10                | 26       | 30 | 3        | 8   | 34     |
| 31      | $Mo_{0.05}$ | 1.2         | 5                 | 47       | 22 | 4        | 9   | 18     |
| 32      | $P_{0.1}$   | 1.2         | 11                | 32       | 33 | 4        | 15  | 16     |
| 33      | $W_{0.05}$  | 1.2         | 17                | 12       | 42 | 3        | 19  | 24     |

#### 实施例34

通过共沉淀制备标称组合物 $VSb_9Al_6K_2O_x$

将17.17克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于300毫升去离子水中。在恒定搅拌下，加入30% $NH_4OH$ 至pH值为8.0。产生一种凝胶状沉淀。将0.877克 $NH_4VO_3$ 溶于45毫升

85℃的去离子水中并将其加入到15.4克 $\text{SbCl}_3$ 溶解在150毫升去离子水中形成的浆料中。向此混合物中加入0.96克 $\text{KOH}$ (13重量% $\text{H}_2\text{O}$ )溶解在5毫升水中形成的溶液,用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液将生成浆料的pH值调整至8.0,从而获得银灰色沉淀物。在搅拌下,将此沉淀物加入到预先制备的氧化铝浆料中而获得均匀混合物。搅拌1小时之后,将其过滤成滤饼,在空气中,在下列条件下干燥并煅烧该滤饼:以5℃/分钟从室温升温至120℃,保持5小时;以20℃/分钟至430℃,保持4小时;以20℃/分钟至650℃,保持4.5小时。将这样制备的混合金属氧化物材料冷却至室温,研磨成细粉,压制并筛分至18—30目。

#### 实施例35—46

通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Q}_c\text{O}_x$

其中,  $\text{Q}=\text{Ca}(35)$ 、 $\text{Sr}(36)$ 、 $\text{Ba}(37)$ 、 $\text{B}(38)$ 、 $\text{P}(39)$ 、 $\text{Y}(40)$ 、 $\text{Zn}(41)$ 、 $\text{W}(42)$ 、 $\text{Cu}(43)$ 、 $\text{Mn}(44)$ 、 $\text{Mo}(45)$ 、 $\text{Ce}(46)$ 。

催化剂中表示为 $\text{Q}_c$ 的这些元素的原子比在表7中给出。除了用相应的溶于5—10毫升去离子水中的金属盐替代 $\text{KOH}$ 之外,根据实施例34合成下列催化剂。用于制备催化剂的金属盐列在表5中。

表 5

| 实施例 | 金属盐                                                   | 重量(克) | 浆料的最终颜色 |
|-----|-------------------------------------------------------|-------|---------|
| 34  | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 0.355 | 灰色      |
| 36  | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$                            | 0.317 | 灰绿色     |
| 37  | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$                            | 0.393 | 绿灰色     |
| 38  | $\text{H}_3\text{BO}_3$                               | 0.232 | 灰色      |
| 39  | 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$                           | 0.422 | 深灰色     |
| 40  | $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | 0.722 | 灰褐色     |
| 41  | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 0.680 | 银灰色     |
| 42  | $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{42}$        | 1.911 | 灰绿色     |
| 43  | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 0.665 | 灰绿色     |
| 44  | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 1.885 | 灰绿色     |
| 45  | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$                         | 0.490 | 灰绿色     |
| 46  | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 0.976 | 浅棕色     |

#### 实施例47

### 通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Ta}_1\text{O}_x$

在室温下, 将17.17克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于270毫升去离子水中, 并用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 将pH值调整至8.0。得到白色凝胶。将15.4克 $\text{SbCl}_3$ 放入150毫升去离子水中, 并强烈搅拌30分钟而获得乳白色悬浮体。在搅拌下, 向该氯化锑悬浮体中加入2.68克固体 $\text{TaCl}_5$ 。向该生成的悬浮体中加入溶解在50毫升80℃水中的0.877克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 同时将其加热至80℃而获得浅黄色沉淀物。获得浅绿白色悬浮体。停止加热, 在强烈搅拌下, 逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 而将pH值调整至8.0。得到浅棕色悬浮体。然后, 将此材料加入到预先制备的pH值为8.0的铝凝胶中, 并搅拌1小时。过滤沉淀物并压成滤饼。在静止的气流中, 在下列条件下干燥并锻烧该糊状材料: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保持5小时; 以20℃/分钟至430℃, 保持4小时; 以20℃/分钟至650℃, 保持4.5小时。将该锻烧的材料研磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

#### 实施例48

### 通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Re}_{23}\text{O}_x$

在室温下, 将17.2克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于270毫升去离子水中, 并用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 将pH值调整至8.0而获得白色凝胶。将15.4克 $\text{SbCl}_3$ 浸于150毫升去离子水中, 并强烈搅拌30分钟而获得乳白色悬浮体。在搅拌下, 将4.53克固体 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 和0.877克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶解在75毫升80℃的去离子水中而获得浅黄色溶液。在室温下, 将此溶液加入到氯化锑浆料中, 并将其加热到80℃而获得黄绿色悬浮体。停止加热, 在强烈搅拌下, 逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 而将pH值调整至8.0。获得浅樱桃色的悬浮体, 将其加入到预先制备的pH值为8.0的铝凝胶中, 并搅拌1小时。过滤沉淀物并压成滤饼。在空气中, 在下列条件下干燥并锻烧该糊状材料: 以5℃/分钟从室温升温至120℃, 保持5小时; 以20℃/分钟至430℃, 保持4小时; 以20℃/分钟至650℃, 保持6.5小时。将该锻烧的催化剂研磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

#### 实施例49

### 通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Ga}_2\text{O}_x$

在室温下, 将17.2克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于267毫升去离子水中, 并用30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 将pH值调整至8.0, 获得白色凝胶。将15.4克 $\text{SbCl}_3$ 溶于30毫升稀硝酸( $\text{HNO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为1:3)中, 并强烈搅拌30分钟而获得乳白色悬浮体。在搅

拌下, 将0.877克 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶解在45毫升80°C的去离子水中, 获得浅黄色溶液。然后, 将氯化铈悬浮体加入到该钒酸铵溶液中。然后, 在80°C下, 将此混合溶液与4.28克 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在24毫升稀硝酸( $\text{HNO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为1:3)中形成的透明溶液混合。停止加热, 搅拌30分钟后, 逐滴加入30% $\text{NH}_4\text{OH}$ 至将pH值调整为8.0。然后, 将生成的悬浮体加入到预先制备的pH值为8.0的铝凝胶中, 并搅拌1小时。过滤沉淀物并将其压成滤饼, 在空气中, 在下列条件下干燥并加热该滤饼: 以5°C/分钟从室温升温至120°C, 保持5小时; 以20°C/分钟至430°C, 保持4小时; 以20°C/分钟至650°C, 保持6.5小时。将该煅烧的混合金属氧化物催化剂研磨成细粉, 压制并筛分至18—30目。

#### 实施例50—56

通过共沉淀制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Q}_c\text{O}_x$

其中,  $\text{Q}=\text{In}(50)$ 、 $\text{Sn}(51)$ 、 $\text{Fe}(52)$ 、 $\text{Co}(53)$ 、 $\text{Ni}(54)$ 、 $\text{Cd}(55)$ 、 $\text{Bi}(56)$ 。

表示为 $\text{Qc}$ 的 $\text{Q}$ 元素原子比在表7中给出。除了使用表6中列举的金属盐代替 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之外, 用上述实施例48中的方法制备这些催化剂。作为它们的溶剂, 使用稀硝酸( $\text{HNO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为1:3)。

表 6

| 实施例 | 金属盐                                                  | 重量 (克) | 溶剂 (毫升) |
|-----|------------------------------------------------------|--------|---------|
| 50  | $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 4.78   | 24      |
| 51  | $\text{Sn}(\text{II})\text{tartarate}$               | 4.03   | 60      |
| 52* | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1.00   | 4       |
| 53* | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.72   | 4       |
| 54* | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 4.36   | 24      |
| 55  | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4.62   | 24      |
| 56  | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1.20   | 4       |

\*用200毫升去离子水洗涤滤饼

#### 实施例57—60

通过浸渍制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{Q}_c\text{O}_x$

其中,  $\text{Q}=\text{P}(57)$ 、 $\text{Zn}(58)$ 、 $\text{B}(59)$ 和 $\text{W}(60)$

用实施例2中描述的方法制备碱性氧化物组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{O}_x$ 。通过用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 初湿 (incipient wetness) 来浸渍此混合金属氧化

物的粉末。根据表7中列举的元素原子比(Qc)计算溶解在7毫升去离子水中的这些化合物重量。按照实施例2干燥并煅烧这些浸渍的材料。

在1/4英寸（内径）涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中，在大气压、500℃下测试实施例33—59对丙烷的氨氧化，接触时间为0.6秒。50毫升/分钟进料由以下成分组成：18% $C_3H_8$ 、8% $NH_3$ 、14% $O_2$ ，其余的是He。通过在线气相色谱法分析反应产物。这些实施例运行的结果在表7中给出。

表 7

| 实施例 | Qc                 | %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>转化率 | %选择率                          |      |                    |      |                 |
|-----|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------|--------------------|------|-----------------|
|     |                    |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | AN   | CH <sub>3</sub> CN | HCN  | CO <sub>x</sub> |
| 34  | K <sub>2</sub>     | 6.7                                   | 17.9                          | 37.7 | 2.2                | 8.7  | 33.5            |
| 35  | Ca <sub>0.2</sub>  | 24.8                                  | 19.5                          | 39.3 | 2.7                | 10.8 | 27.6            |
| 36  | Sr <sub>0.2</sub>  | 12.7                                  | 3.9                           | 54.6 | 2.3                | 11.6 | 27.8            |
| 37  | Ba <sub>0.2</sub>  | 215                                   | 18.6                          | 41.2 | 2.2                | 10.3 | 27.8            |
| 38  | B <sub>0.5</sub>   | 12.9                                  | 4.2                           | 57.4 | 3.0                | 11.8 | 23.6            |
| 39  | P <sub>0.5</sub>   | 11.0                                  | 4.7                           | 54.7 | 2.8                | 12.2 | 25.6            |
| 40  | Y <sub>0.2</sub>   | 19.0                                  | 18.1                          | 39.0 | 1.8                | 10.7 | 30.4            |
| 41  | Zn <sub>0.3</sub>  | 8.7                                   | 7.3                           | 58.0 | 3.2                | 11.1 | 20.4            |
| 42  | W <sub>1</sub>     | 13.8                                  | 11.8                          | 57.4 | 3.5                | 11.7 | 15.6            |
| 43* | Cu <sub>0.3</sub>  | 17.7                                  | 16.9                          | 40.4 | 1.9                | 8.5  | 32.3            |
| 44* | Mn <sub>0.5</sub>  | 14.6                                  | 23.1                          | 39.2 | 2.8                | 11.3 | 23.6            |
| 45  | Mo <sub>0.3</sub>  | 9.7                                   | 7.8                           | 60.7 | 3.1                | 10.6 | 17.8            |
| 46  | Ce <sub>0.3</sub>  | 14.6                                  | 19.1                          | 37.4 | 1.7                | 11.8 | 30.8            |
| 47  | Ta <sub>1</sub>    | 20.6                                  | 18.0                          | 40.7 | 2.6                | 11.0 | 27.7            |
| 48  | Re <sub>2.3</sub>  | 9.1                                   | 5.7                           | 54.0 | 3.4                | 16.8 | 18.4            |
| 49  | Ga <sub>2</sub>    | 17.7                                  | 12.2                          | 42.8 | 2.9                | 10.5 | 31.6            |
| 50  | In <sub>2</sub>    | 20.9                                  | 16.6                          | 39.4 | 2.0                | 9.7  | 32.3            |
| 51  | Sn <sub>2</sub>    | 15.1                                  | 13.4                          | 44.1 | 2.4                | 10.1 | 30.0            |
| 52  | Fe <sub>0.3</sub>  | 12.7                                  | 5.7                           | 47.0 | 2.4                | 12.1 | 32.7            |
| 53  | Co <sub>0.3</sub>  | 8.3                                   | 8.4                           | 50.9 | 3.7                | 11.4 | 25.6            |
| 54  | Ni <sub>2</sub>    | 9.1                                   | 27.4                          | 40.0 | 3.5                | 9.0  | 20.4            |
| 55  | Cd <sub>2</sub>    | 24.2                                  | 20.8                          | 37.6 | 2.7                | 10.8 | 28.2            |
| 56  | Bi <sub>0.3</sub>  | 12.6                                  | 4.0                           | 54.3 | 3.6                | 12.3 | 25.7            |
| 57  | P <sub>0.05</sub>  | 9.2                                   | 4.1                           | 56.7 | 3.8                | 13.5 | 22.0            |
| 58  | Zn <sub>0.05</sub> | 10.9                                  | 2.5                           | 53.0 | 3.4                | 12.4 | 28.7            |
| 59  | B <sub>0.05</sub>  | 8.7                                   | 3.5                           | 56.3 | 3.8                | 13.2 | 23.4            |
| 60  | W <sub>0.06</sub>  | 12.0                                  | 4.7                           | 61.3 | 3.4                | 12.4 | 18.1            |

\*接触时间0.2秒

## 实施例61—68

通过浸渍制备标称组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{W}_{0.06}\text{Q}_x\text{O}_x$

其中，Q=B(61—63)、In(64)、Y(65)、Sc(66)、Bi(67)和Ta(68)。

用实施例2中描述的方法制备碱性氧化物组合物 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{O}_x$ 。用含钨酸铵和Q元素盐的混合溶液初湿来浸渍5克此材料。通过将47.6毫克 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶解在15毫升去离子水中，随后加入Q前体制备该溶液。根据实施例61—68中描述的原子比计算的Q前体以及它们数量列于表8中。将溶液倒在碱性 $\text{VSb}_9\text{Al}_6\text{O}_x$ 上，并在连续搅拌下，在加热板上蒸发掉液体。在120℃下干燥这样浸渍的固体5小时，并在马弗炉中，在空气中，在430℃下加热4小时，然后在650℃下加热4.5小时。加热速率与实施例2中提到一样。压制该煅烧的催化剂并筛分至18—30目。

表 8

| 实施例编号  | Q 元素盐                                                | 盐重量 (毫克) | 溶剂 (毫升)                   |
|--------|------------------------------------------------------|----------|---------------------------|
| 61, 62 | $\text{H}_2\text{BO}_3$                              | 10.4     | 水 (15)                    |
| 63     | $\text{H}_3\text{BO}_3$                              | 41.6     | 水 (15)                    |
| 64     | $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 26.8     | 水 (15)                    |
| 65     | $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 32.2     | 水 (15)                    |
| 66     | $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 25.5     | 水 (15)                    |
| 67     | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 81.5     | 2.0 N $\text{HNO}_3$ (15) |
| 68     | $\text{TaCl}_5$                                      | 60.2     | 水 (15)                    |

在1/4英寸（内径）涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中，在大气压、500℃下测试实施例61—68对丙烷的氨氧化，接触时间为0.6秒。50毫升/分钟进料由以下成分组成：18%丙烷、8.0%氨、14%氧，其余是氮。用在线气相色谱法分析反应产物。这些实施例运行的结果列在表9中，其中AN表示丙烯腈。

表9

| 实施例 |                     | %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub><br>转化率 | %选择率                          |      |                    |      |                 |
|-----|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------|--------------------|------|-----------------|
| 编号  | Q <sub>c</sub>      |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | AN   | CH <sub>3</sub> CN | HCN  | CO <sub>x</sub> |
| 61  | B <sub>0.06</sub>   | 11.1                                  | 5.3                           | 63.4 | 3.2                | 11.9 | 16.2            |
| 62  | B <sub>0.06</sub> * | 21.2                                  | 2.0                           | 60.6 | 2.6                | 11.6 | 23.2            |
| 63  | B <sub>0.24</sub>   | 11.8                                  | 3.8                           | 62.7 | 3.2                | 12.4 | 17.8            |
| 64  | In <sub>0.06</sub>  | 10.2                                  | 6.1                           | 63.5 | 3.3                | 11.7 | 15.5            |
| 65  | Y <sub>0.03</sub>   | 11.1                                  | 6.4                           | 61.6 | 2.9                | 11.8 | 17.3            |
| 66  | Sc <sub>0.03</sub>  | 9.9                                   | 5.7                           | 62.6 | 3.2                | 11.2 | 17.2            |
| 67  | Bi <sub>0.06</sub>  | 13.6                                  | 3.4                           | 63.1 | 3.1                | 12.3 | 18.2            |
| 68  | Ta <sub>0.06</sub>  | 9.9                                   | 5.7                           | 62.3 | 3.6                | 11.6 | 16.8            |

\*接触时间为1.6秒

#### 实施例69

##### 标称组合物VSb<sub>10</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>x</sub>

将0.88克NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶于45毫升80℃的去离子水中。同时，将10.9克Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶于30毫升HNO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O的体积比为1:3的稀硝酸中。将NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶液加入到锑悬浮液中，搅拌该混合物30分钟而不进行加热。逐滴加入30%NH<sub>4</sub>OH溶液至pH值为8。将5.87克Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于267毫升去离子水中，并逐滴加入30%NH<sub>4</sub>OH至将pH值调整到10。然后，将此浆料与含锑和钒化合物的浆料混合，并搅拌得到的混合物1小时。在加热板上加热该混合物直至大部分溶液蒸发，剩下糊状材料。在120℃下干燥该糊状材料一夜。然后，在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其煅烧至800℃，并在800℃下保持3小时。压制该催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例70

##### 通过浸渍制备标称组合物VSb<sub>10</sub>Mg<sub>3</sub>W<sub>0.04</sub>O<sub>x</sub>

将0.0480克钨酸铵溶于60毫升去离子水中。将该溶液倒在5.671克煅烧的按实施例68制备的VSb<sub>10</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>x</sub>上。在加热板上蒸发掉液体。在120℃下干燥该浸渍的固体一夜。然后，在通流动空气的马弗炉中，以0.9℃/分钟将其加热至800℃，并在800℃下保持3小时。压制该煅烧的催化剂并筛分至18—30目。

#### 实施例71—75

通过浸渍制备标称组合物VSb<sub>10</sub>Mg<sub>3</sub>W<sub>0.04</sub>Q<sub>c</sub>O<sub>x</sub>，其中Q=Na(71)、Cr(72)、



Fe(73)、Ga(74)和Bi(75)。

将偏钨酸铵溶解在 60 毫升去离子水中, 随后溶解由  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  组成的 Q 前体。将该溶液倒在  $120^\circ\text{C}$  下干燥而不是煅烧的  $\text{VSb}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_x$  基体上, 该  $\text{VSb}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_x$  基体按实施例 68 制备的。表 10 列出了用于每一实施例的偏钨酸铵、Q 前体和干燥  $\text{VSb}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_x$  基体材料的数量。

表 10

| 实施例 | Q 元素盐                                                | 偏钨酸铵的克数 | Q 前体的克数 | 干燥 $\text{VSb}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_x$ 的克数 |
|-----|------------------------------------------------------|---------|---------|-----------------------------------------------|
| 71  | $\text{NaNO}_3$                                      | 0.101   | 0.035   | 16.18                                         |
| 72  | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.062   | 0.100   | 10.01                                         |
| 73  | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.102   | 0.167   | 16.65                                         |
| 74  | $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.063   | 0.098   | 10.34                                         |
| 75  | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.068   | 0.128   | 10.49                                         |

在 1/4 英寸 (内径) 涂二氧化硅的不锈钢固定床反应器中, 在大气压、 $500^\circ\text{C}$  下测试实施例 69—75 对丙烷的氨氧化。50 毫升/分钟进料由以下成分组成:  $18\%\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $8\%\text{NH}_3$ 、 $14\%\text{O}_2$ , 其余是 He。用在线气相色谱法分析反应产物。这些实施例运行的结果列于表 11 中。

表 11

| 实施例 | Qc                                | 接触时间(秒) | $\%\text{C}_3\text{H}_8$ 转化率 | %选择率                   |      |                        |      |               |
|-----|-----------------------------------|---------|------------------------------|------------------------|------|------------------------|------|---------------|
|     |                                   |         |                              | $\text{C}_3\text{H}_6$ | AN   | $\text{CH}_3\text{CN}$ | HCN  | $\text{CO}_x$ |
| 69  | 无                                 | 0.6     | 8.3                          | 20.6                   | 37.3 | 2.3                    | 10.7 | 29.1          |
| 70  | $\text{W}_{0.04}$                 | 1.2     | 11.1                         | 4.4                    | 54.8 | 3                      | 15.7 | 22.1          |
| 71  | $\text{Na}_{0.05}\text{W}_{0.04}$ | 1.8     | 12.9                         | 5.8                    | 52.8 | 3.2                    | 17.0 | 21.2          |
| 72  | $\text{Cr}_{0.04}\text{W}_{0.04}$ | 1.2     | 16.9                         | 3.4                    | 55.5 | 3.5                    | 14.8 | 22.7          |
| 73  | $\text{Fe}_{0.04}\text{W}_{0.04}$ | 1.2     | 11.7                         | 6.3                    | 51.1 | 3.4                    | 18.8 | 20.3          |
| 74  | $\text{Ga}_{0.04}\text{W}_{0.04}$ | 1.2     | 17.9                         | 5.6                    | 50.2 | 3.2                    | 13.7 | 27.3          |
| 75  | $\text{Bi}_{0.05}\text{W}_{0.04}$ | 1.2     | 19.8                         | 5.1                    | 51.1 | 3.6                    | 15.8 | 24.4          |

显而易见, 根据上述教导, 能够对本发明进行许多改进和变化。因此, 应该理解: 本发明除了本文具体描述的以外, 还可以在从属权利要求的范围内实施。

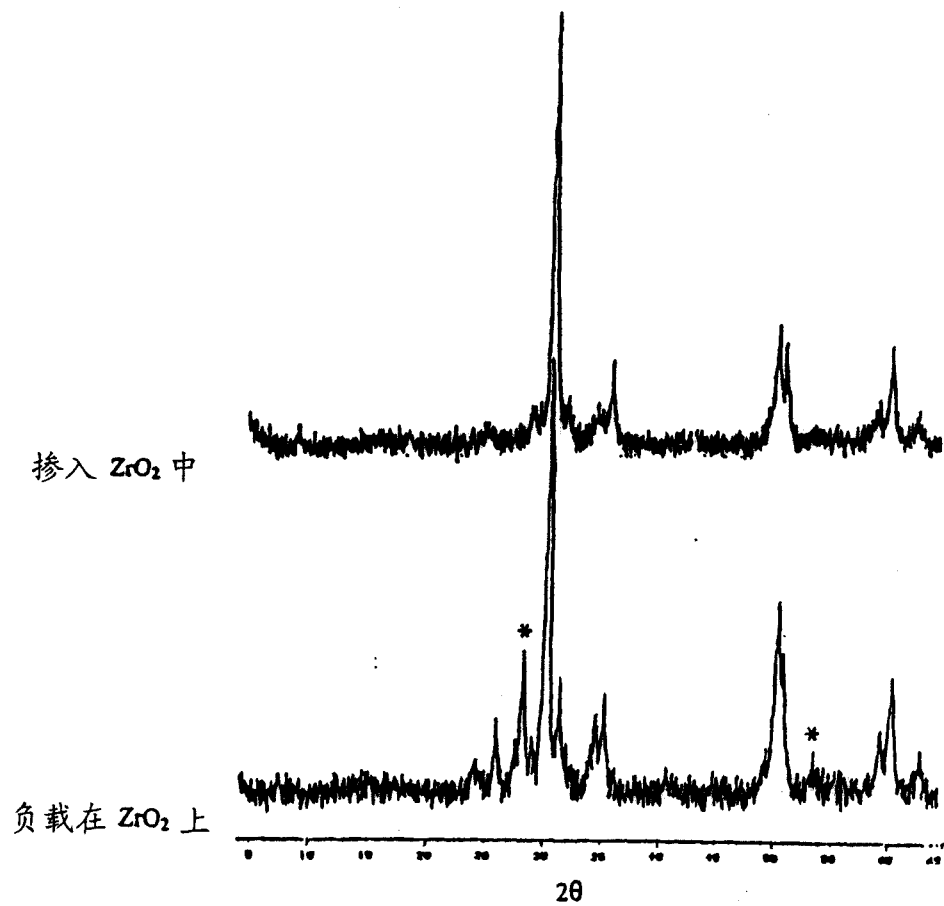


图 1 掺入和负载在  $ZrO_2$  上的  $VSb_5$  氧化物的XRD图，  
其中\*表示  $VSbO_4$  相