(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 2 月 14 日 (14.02.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/029358 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/28 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01) *C07C 5/333* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/096942

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 25 日 (25.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710672211.3 2017年8月8日 (08.08.2017) CN

(71) 申请人: 天 津 大 学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中 国 天 津 市 南 开 区 卫 津 路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 巩 金 龙 (GONG, Jinlong); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 陈 赛 (CHEN, Sai); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 曾 亮 (ZENG, Liang); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 慕 仁 涛 (MU, Rentao); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天 津 创 智 天 诚 知 识 产 权 代 理 事 务 所 (普通合伙) (TIANJIN CZTC IP FIRM); 中国天津市华苑产业区华天道6号海泰大厦H座208室, Tianjin 300384 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

(54) **Title:** MOLYBDENUM-VANADIUM BIMETAL OXIDE CATALYST AND USE THEREOF IN CHEMICAL CHAIN DEHYDROGENATION OF LOWER ALKANE

(54) **发明名称**: 钼钒双金属氧化物催化剂及其在低碳烷烃化学链脱氢中的应用

(57) **Abstract:** A molybdenum-vanadium bimetal oxide catalyst and use thereof in chemical chain dehydrogenation of lower alkanes. The molybdenum-vanadium bimetal oxide catalyst has a molecular formula of Mo_1V_y, y representing the molar ratio of vanadium atom to molybdenum atom, and is prepared by means of a dipping method, the Mo_1V_y oxygen carrier being obtained by means of dipping, drying, calcining and tabletting. The supported molybdenum-vanadium bimetal oxide is used for the dehydrogenation of lower alkanes to olefins at a reaction temperature of 450-550°C, and can achieve highly active, highly selective oxidative dehydrogenation of propane to propylene, the propane conversion rate being 30 -40%, propylene selectivity being 80-90%. The fresh oxygen carrier reacts with propane to change from a high valence state to a low valence state, and the oxygen carrier of a low valence state reacts with air or oxygen to be oxidized to a high valence state, and thus lattice oxygen is obtained and circulated again; moreover, the oxygen carrier has very stable reaction performance after repeated regeneration, being useful in reaction devices such as a fixed bed reactor, a moving bed reactor or a circulating fluidized bed.

(57) **摘要**: 一种钼钒双金属氧化物催化剂及其在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，钼钒双金属氧化物催化剂分子式为Mo_1V_y，y表示钒钼原子摩尔比，采用浸渍法制备，通过浸渍、干燥、焙烧和压片得到Mo_1V_y载氧体。利用负载型钼钒双金属氧化物进行低碳烷烃脱氢制烯烃反应，反应温度在450-550℃，可以实现高活性、高选择性的将丙烷氧化脱氢为丙烯，丙烷转化率保持在30-40%，丙烯选择性在80-90%。新鲜的载氧体与丙烷反应后从高价态变为低价态，而低价态载氧体与空气或者氧气反应被氧化为高价态，重新获得晶格氧并再次循环，而且在反复多次再生后反应性能非常稳定，可用于固定床反应器、移动床反应器或者循环流化床等反应装置。

WO 2019/029358 A1

[见续页]

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

钼钒双金属氧化物催化剂及其在低碳烷烃化学链脱氢中的应用

技术领域

本发明涉及一种利用金属氧化物进行低碳烷烃脱氢的技术，更加具体的说，涉及负载型钼钒双金属氧化物用于低碳烷烃氧化脱氢制烯烃的方法和应用。

背景技术

页岩气作为一种重要的非常规天然气资源，富含低碳烷烃，将页岩气中的低碳烷烃转化成更高价值的化工产品具有重要的能源与环境意义。近年来，利用烷烃脱氢制备相对应的烯烃得到了充分的发展。

以丙烷脱氢制取丙烯为例，传统的无氧脱氢（PDH）技术使用 Pt 系或者 Cr 系催化剂，PDH 反应在 Pt 系催化剂催化条件下丙烯选择性很高，但是由于受到的热力学限制导致单程转化率不能有效提高，而且无氧脱氢作为吸热反应在反应阶段能耗很大；Cr 系催化剂虽然解决了 Pt 系催化剂成本较高的问题，但是 Cr 对环境以及人体毒性较大，热力学限制也没有得到解决，促使人们寻找更经济更高效的丙烷生产丙烯的方式。有氧脱氢（ODH）作为一种潜在的脱氢方式，在反应体系中引入分子氧，突破了热力学限制，在分子氧存在的条件下，丙烷和丙烯容易发生完全氧化反应，生成 CO_2，影响反应选择性与经济性，并且，还原性气体与氧气混合存在安全隐患，对反应条件控制要求严苛，因此工业推广难度较大。

化学链技术作为一种先进高效的热化学技术，在燃料转化的同时可以实现产物的近零能耗原位分离，已经得到广泛的关注[Fan L-S, Zeng L, Wang W, Luo S. Chemical looping processes for CO_2 capture and carbonaceous fuel conversion - prospect and opportunity[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5 (6), 7254-7280.]。而化学链式氧化脱氢（CL-ODH）是指利用金属氧化物（载氧体）中的晶格氧，高选择性的活化丙烷生成丙烯。既解决了无氧脱氢中热力学限制的影响，又避免了分子氧存在条件下丙烷与丙烯发生深度氧化的倾向。丙烷化学链氧化脱氢（CL-ODH）的装置和过程如附图 1 所示，在固定床反应器中设置金属氧化物催化剂，在进气管路上设置气体切换装置，气体切换装置分别于原料气路、惰性气体气路和氧化气路相连，并能够进行切换，以使进气管路能够分别与原料气路、惰性气体气路和氧化气路相连。原料气路，用于向固定床反应器

中通入原料低碳烷烃，惰性气体气路，用于向进气管路和固定床反应器中吹扫惰性气氛，以使反应在绝氧条件下进行。氧化气路，用于向固定床反应器中通入氧气或者空气，以使金属氧化物催化剂氧化再生。在进行使用时，首先以惰性气体气路、进气管路、固定床反应器和出气管联通，以排除整个反应系统中的氧，再更换原料气路，以向固定床反应器中通入原料低碳烷烃进行反应，在反应过程中监测金属氧化物催化剂的活性，如产物组成、反应时间、金属氧化物价态等参数，待金属氧化物催化剂活性临近极限时，更换氧化气路通入氧气或者空气，以使金属氧化物催化剂氧化再生，由低价态转变为高价态；再生后，更换惰性气体气路进行除氧，更换原料气路进行反应，更换氧化气路进行再生。采用两台以上固定床反应器组合的反应系统，在任意时刻确保有至少一个固定床反应器处于反应阶段，其余固定床反应器处于再生阶段或者除氧阶段，实现整个反应过程的连续生产。

目前，用于 CL-ODH 的载氧体主要是单组份金属氧化物，包括氧化钒、氧化铬、氧化钨等。但是这些单一的金属氧化物由于自身晶体结构的影响，使其晶格氧活性收到多种因素的影响，不能高活性、高选择性的活化丙烷碳氢键生成丙烯。所以，如何通过构筑复合金属氧化物，合理可控的调节晶格氧活性，具有重要的科学和经济效益。在前期的研究中，我们申请了一种用于烷烃脱氢的催化剂及用于固定床、移动床和循环流化床反应装置。该发明中的催化剂为非贵金属、无毒无害的，并且可在与该催化剂相配套的反应器中进行连续反应再生。而在维持高催化活性的同时，催化剂的选择性有待进一步的提高。

发明内容

本发明目的在于克服现有技术的不足，热力学限制、丙烯选择性较低、反应经济性较低等缺陷，提供了一种钼钒双金属氧化物催化剂及其在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，将钼钒双金属氧化物催化剂作为载氧体，载氧体中的晶格氧与活化的丙烷中氢原子反应生成水，有效推动反应向生成丙烯的方向移动。Mo 的添加相对于单一的氧化钒基氧化物，其表面氧活性得到明显抑制，丙烷反应转化率与丙烯选择性都得到了显著的提升，这使丙烯收率和反应经济性得到有效提高。

本发明的技术目的通过下述技术方案予以实现：

钼钒双金属氧化物催化剂为由金属钼的氧化物和金属钒的氧化物组成的固溶体，金

属 Mo 和金属 V 的摩尔比为 1：（4～30），优选 1：（6～18）。

金属 Mo 进入了 V_2O_5 的体相晶格，造成了 V_2O_5 晶格畸变，形成钼钒固溶体。

催化剂为负载型催化剂，载体为 Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 或者分子筛，钼的氧化物质量百分比（即钼的氧化物质量/载体质量）为 1～30%，优选 10～20%，钒的氧化物质量百分比（即钼的氧化物质量/载体质量）为 4～60%，优选 40～60%。

在进行制备时，按照下述步骤进行：

步骤 1，将偏钒酸铵和草酸均匀分散在去离子水中，按照钼钒原子比再加入钼酸铵混合均匀，形成浸渍液；

步骤 2，将载体浸渍于步骤 1 制备的浸渍液中进行等体积浸渍；

步骤 3，经过步骤 2 浸渍的载体在室温 20～25 摄氏度下干燥 8～12 h，再在 70～90 ℃下干燥 8～12 h，最后在 500～600℃下空气气氛下焙烧 2～4h，即可得到钼钒双金属氧化物催化剂，其分子式为 Mo_1V_y，其中，y 表示 V 相对于 1 molMo 的物质的量，即金属 V 和金属 Mo 的摩尔比。

在步骤 1 中，草酸和偏钒酸铵的质量比为（2.8～3）：（1.5～2）。

在步骤 2 中，载体为 Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 或者分子筛。

在步骤 3 中，在室温 20～25 摄氏度下干燥 10～12h，再在 80～90℃下干燥 10～12h，最后在 550～600℃下空气气氛下焙烧 2～4h。

在步骤 3 中，将钼钒双金属氧化物催化剂粉末压片成型制成大小 20～40 目的颗粒状催化剂。

本发明的催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，反应在无氧条件下进行以催化剂为载氧体，与低碳烷烃发生氧化脱氢反应，载氧体中的晶格氧与低碳烷烃中的氢原子结合生成水，载氧体被还原为低价态，低碳烷烃被氧化为对应的烯烃。

低碳烷烃为至少一个碳原子的烷烃，更优选的包括一个碳原子的直链烷烃，最优选的，所述的烷烃包括优选乙烷、丙烷、正丁烷或异丁烷。

催化剂中的晶格氧参与反应，因此随着反应的进行，晶格氧会逐渐消耗，造成催化剂活性降低，因此，需要进行催化剂的循环再生。低价态载氧体与空气或者氧气反应被氧化为高价态，重新获得晶格氧并再次循环返回反应器进行反应。

在氧化脱氢反应中，气固两相（气相主要为原料低碳烷烃和产物低碳烯烃，固相主要为金属氧化物载氧体）接触方式主要有气固逆流接触和气固并流接触两种操作方式。

具体选择固定床反应器、移动床反应器或者循环流化床。

在进行使用时，将催化剂和石英砂混合均匀进行使用，在常压下进行反应，反应温度为 450～500℃，通入氮气以排除氧气和空气，之后通入丙烷，丙烷和氮气总流量为20—50ml/min，丙烷体积百分数为 10～30%。催化剂和石英砂的质量比为（0.2～1）：1，优选（0.5～0.8）：1。

与现有技术相比，本发明具有如效益：

（1）本发明为负载型双金属氧化物，氧化钒与氧化钼形成双金属复合氧化物。与单一的氧化钒相比，低碳烯烃的选择性出现了明显的提高；与单一氧化钼相比，低碳烷烃的转化率得到了提高。通过调节钼与钒的比例，可以得到转化率与选择性的最优值。

（2）本发明载氧体采用浸渍法制备，操作简单，造价低廉。

（3）载氧体在晶格氧消耗之后还可以保持一个较高的转化率与选择性。

（4）载氧体在经历若干个氧化还原再生循环后基本保持结构和性能的稳定性，转化率和选择性基本不变

（5）催化剂在再生阶段需要通入氧气或空气，一方面可以氧化低价态载氧体补充晶格氧，另一方面载氧体氧化为放热反应，并且伴随着积碳的燃烧，放出的热量可以通过载氧体的导热作用进入反应器为脱氢反应提供热量，通过调节载氧体的质量可以实现热量的完全匹配。

（6）本发明的烷烃脱氢催化剂用于化学链脱氢反应装置中，与现有技术相比，本发明的突出的优势在于烷烃单程转化率高，目的产物烯烃的选择性高，催化剂的活性组分为非贵金属，且对环境无不利影响，且无硫化介质的引入。

附图说明

图 1 是本发明中使用的丙烷化学链脱氢的装置和过程示意图。

图 2 是在丙烷化学链脱氢过程中使用不同 Mo 添加量的催化剂的活性测试结果图。

图 3 是在丙烷化学链脱氢过程中不同温度下活性测试结果图。

图 4 是在丙烷化学链脱氢过程中不同空速下活性测试结果图。

图 5 是在丙烷化学链脱氢过程中分别使用 VO_x 和 Mo1V6 催化剂时，不同反应时间下活性测试结果图。

图 6 是本发明制备的新鲜载氧体（催化剂）的 H_2-TPR 测试结果谱图。

图 7 是本发明制备的新鲜载氧体（催化剂）的 XRD 测试结果谱图。

图 8 是在丙烷化学链脱氢过程中使用催化剂 Mo1V6 进行反应再生循环的循环稳定性测试结果图。

图 9 是在丙烷化学链脱氢过程中使用催化剂 Mo1V6 进行反应再生循环前后的载氧体测试结果图。

图 10 是在丙烷化学链脱氢过程中不同反应时间下催化剂 VO_x 和 Mo1V6 的晶格氧消耗结果图。

图 11 是在丙烷化学链脱氢过程中不同反应时间下催化剂 VO_x 和 Mo1V6 的物相变化示意图。

具体实施方式

下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

首先进行钼钒双金属氧化物催化剂的制备，每一质量份为 1g，同时制备金属 V 和金属 Mo 的单金属氧化物催化剂，作为对比验证使用，在进行制备时选择相同的制备工艺参数进行三种金属氧化物催化剂的制备。

实施例 1

步骤 1，取 1.8 质量份的偏钒酸铵（NH_4VO_3）与 2.9 质量份的草酸（$C_2H_2O_4$）溶于 3 mL 去离子水中，待反应完全之后，按照钼钒原子比加入一定质量的钼酸铵（$(MH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$），将 2.0 质量份的 Al_2O_3 浸渍于上述溶液中。

步骤 2，将步骤 1 所得物质在室温 25 摄氏度下干燥 12 h，再在 70℃下干燥 12h，最后在 600℃下空气气氛下焙烧 4h，得到负载于氧化铝上的钼钒双金属复合氧化物，其分子式为 Mo_1V_y。其中，y 表示 V 相对于 1 molMo 的物质的量，y=4, 6, 9, 12, 18, 30，即金属 V 和金属 Mo 的摩尔比。

步骤 3，将 Mo_1V_y 固体粉末压片成型制成大小 20～40 目的颗粒状催化剂。

实施例 2

采用实施例 1 方法进行反应，其区别仅在于步骤（1）的钼酸铵的质量为 0，得到 VO_x 催化剂。

实施例 3

步骤 1，取 1.472 质量份的钼酸铵（$(MH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$），溶于 3 mL 去离子水

中，将 2.0 质量份 Al_2O_3 浸渍于上述溶液中，室温干燥 12h，80°C 干燥 2h；

步骤 2，将步骤 1 所得物质在室温 25 摄氏度下干燥 12 h，再在 70℃下干燥 12h，最后在 600℃下空气气氛下焙烧 4h，得到负载于氧化铝上的氧化钼，其分子式为 MoO_x。

步骤 3，将 MoO_x 固体粉末压片成型制成大小 20～40 目的颗粒状催化剂。

实施例 4

实施例 1～3 中所得的 VO_x、Mo_1V_y、MoO_x 载氧体（即三种氧化物催化剂），分别称取 0.25～0.8g 与石英砂（SiC）2mL 混合，加入固定床管式反应器，实验在 450～500 ℃常压条件下进行。通入 N_2，以排除氧气和空气，之后通入丙烷，其中丙烷和氮气总流量为 21ml/min，丙烷体积分数为 20%。产品组成由气相色谱检测。

丙烷转化率由如下公式计算：

$$X_{C_3H_6} = \frac{F_{C_3H_6}^{in} - F_{C_3H_6}^{out}}{F_{C_3H_6}^{in}}$$

其中：$X_{C_3H_6}$——丙烷转化率，%

$F_{C_3H_6}^{in}$——反应器进口丙烷摩尔流量，*mol/min*

$F_{C_3H_6}^{out}$——反应器出口丙烷摩尔流量，*mol/min*

产品气相选择性由如下公式计算：

$$S_{产物A} = \frac{n_{产物A}}{\sum n_{产物}} = x_{产物A}$$

其中：$S_{产物A}$——气相产物 A 的选择性，%

$n_{产物A}$——气相产物 A 的产量，*mol*

$\sum n_{产物}$——气相所有产物物质的量之和，*mol*

$x_{产物A}$——气相产物 A 在所有气相产物中的含量

气相产物 A 包括：C_3H_6，CO_x（碳氧化物，即一氧化碳，二氧化碳），CH_4，C_2H_6，C_2H_4。

以上实施例的催化剂反应活性均为反应时间为 5min 时的活性，如图 2 所示，柱状图为产物转化率或者选择性，星形对应丙烯产率。随着钼含量的增加，丙烷的转化率随之升高，丙烯的选择性有所上升，均保持在 80%以上，最高的为 Mo1V6 下的丙烯选择

性为89%；纯的氧化钒 VO_x，表面氧活性较高，导致丙烷或丙烯被完全氧化为 CO_x；纯的氧化钼 MoO_x，表面氧化性较低，使得丙烷转化率较低，丙烷或丙烯被完全氧化为 CO_x 较低（VO_x、Mo_1V_y、MoO_x、同时使用 VO_x 和 MoO_x）。而钼钒双金属氧化物可以在抑制表面氧活性的同时，有效提高丙烯的选择性。而过多的钼的添加，会导致丙烷的转化率和丙烯的选择性有所降低。所以最佳 Mo 添加量的钼钒双金属氧化物为 Mo1V6。（各个图中柱状图代表的产物，与附图 2 一致）。

以最佳 Mo 添加量的钼钒双金属氧化物为 Mo1V6 为参考，图 3 中 Mo1V6 随反应温度性能测试结果可以看出，随着反应温度的提高，丙烷的转化率有所提高，CO_x 的选择性逐渐减低，但随着反应温度的进一步升高，丙烷 C-C 断裂生成甲烷的倾向增大，导致丙烯的选择性有所降低。图 4 中 VO_x 和 Mo1V6 丙烷化学链脱氢过程不同空速下活性测试结果图表明，Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ分别对应载氧体 0.25g、0.5g 和 0.8g（空速为气体流量/催化剂质量，在气体流量保持不变的情况下通过改变催化剂质量来实现空速调整），随着反应空速的降低，丙烷的转化率有所增加，但是丙烯的选择性有所降低，主要是因为停留时间的减少会造成丙烷或丙烯被表面较强活性的氧化物完全氧化生成 CO_x。

图 5 是在丙烷化学链脱氢过程中分别使用 VO_x 和 Mo1V6 催化剂时，不同反应时间下活性测试结果图，柱状图对应为丙烯收率，曲线 1—4 对应使用金属 V 氧化物催化剂的曲线，曲线 1 为丙烯选择性，曲线 2 为丙烷转化率，曲线 3 为碳氧化物选择性，曲线 4 为甲烷、乙烷和乙烯等的选择性，曲线 5—8 对应使用金属钼钒双金属催化剂的曲线，曲线 5 为丙烯选择性，曲线 6 为丙烷转化率，曲线 7 为碳氧化物选择性，曲线 8 为甲烷、乙烷和乙烯等的选择性。随着反应时间的增加，载氧体中的晶格氧逐渐被消耗，从图 5 中 VO_x 和 Mo1V6 丙烷化学链脱氢过程不同反应时间下活性测试结果图中可以看出，反应初始阶段 0～3 min 晶格氧活性最高，丙烷转化率最高，但是较高的氧活性造成了完全氧化生成 CO_x。随着表面晶格氧的逐渐消耗殆尽，在 3～5 min 时，此时有着最高的 C_3H_6 产率，说明了此时体相晶格氧是活化丙烷生成丙烯的主要活性氧物种。在反应的末期 10～15 min，晶格氧消耗殆尽，此时发生的主要是丙烷在 V_2O_3 上的无氧脱氢反应。

将本发明中制备的新鲜载氧体（催化剂）进行 H_2-TPR 测试，结果如附图 6 所示，氧载体中主要存在着两种类型的氧物种，OI 和 OII，而在较低温度下释氧放的晶格氧 OI 活性较高，是完全氧化丙烷或丙烯的主要氧物种，而在较高温度下释放的晶格氧 OII，活性适中，可以选择性的将丙烷养活脱氢为丙烯。并且，醉着 Mo 含量的增加，OI 物种

的还原峰逐渐被削弱，而 OII 物种的还原峰逐渐增加，也说明了 Mo 的添加的确有效调控了载氧体中晶格氧物种的活性，抑制活性较强的 OI 物种。XRD 实验在型号 Rigaku C/mx-2500 的 X 射线衍射仪上进行，如附图 7 所示，刚刚制备的新鲜催化剂主要含 V_2O_5，随着 Mo 含量的添加，V_2O_5 的特征峰出现了一定角度的偏移，说明了 Mo 进入了 V_2O_5 的体相晶格，造成了 V_2O_5 晶格畸变，晶格常数发生了变化，为钼钒固溶体的形成提供证据。

在完成反应后，晶格氧逐渐消耗，造成催化剂活性降低，使用氧气或者空气对催化剂进行再生（即被氧化为高价态），重新获得晶格氧并循环返回反应器中进行反应，丙烷化学链脱氢过程循环稳定性测试附图 8（每个产物对应附图中标记）结果表明，氧化还原循环过程中性能基本保持不变，说明钼钒双金属氧化物具有很好的氧化再生性能。50 个循环之后（“反应—再生—反应—再生”的循环）氧载体和新鲜氧载体的 XRD 和 H_2-TPR，如附图 9 所示，左侧为 XRD，曲线 1 和 2 分别为新鲜载体和循环后氧载体的 XRD 谱线谱图，曲线右侧为 H_2-TPR，曲线 3 和 4 分别为新鲜载体和循环后氧载体的 H_2-TPR 谱线谱图，对比可以看出，载氧体的物相结构基本没有发生变化，也很好的解释了钼钒固溶体优异的稳定性能。

如附图 10 和 11 所示，左侧为催化剂 VO_x，右侧为催化剂 Mo1V6，在丙烷化学链脱氢过程中不同反应时间下催化剂 VO_x 和 Mo1V6 的晶格氧消耗结果图和物相变化示意图。随着反应时间的增加，载氧体中的晶格氧逐渐被消耗，前期阶段消耗明显，主要是由于丙烷和丙烯完全氧化为 CO_x，晶格氧被大量消耗，而催着晶格氧不断消耗，氧活性不断减弱，晶格氧选择性的将丙烷氧化脱氢为丙烯，晶格氧消耗缓慢，后期晶格氧消耗殆尽，反应进入无氧脱氢阶段。从左图 VO_x 和 Mo1V6 晶格氧消耗对比可以看出，Mo 的添加有效减少了副反应 CO_x 生成所消耗的大量的晶格氧，而增加了选择性转化为丙烯消耗的晶格氧。随着反应时间的进行，VO_X 和 Mo1V6 经历着物相结构的变化，从 V_2O_5-V_2O_4-V_2O_3，从反应时间看主要对应着完全氧化阶段，选择性氧化脱氢阶段和无氧脱氢阶段。

根据本发明内容进行制备参数的调整，均可实现本发明催化剂的制备，实现针对丙烷的有效催化。以上对本发明做了示例性的描述，应该说明的是，在不脱离本发明的核心的情况下，任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围

权 利 要 求 书

1. 钼钒双金属氧化物催化剂，其特征在于，由金属钼的氧化物和金属钒的氧化物组成的固溶体，金属 Mo 和金属 V 的摩尔比为 1：（4～30），金属 Mo 进入了 V_2O_5 的体相晶格，造成了 V_2O_5 晶格畸变，形成钼钒固溶体。

2. 根据权利要求 1 所述的钼钒双金属氧化物催化剂，其特征在于，金属 Mo 和金属 V 的摩尔比为 1：（6～18）。

3. 根据权利要求 1 或者 2 所述的钼钒双金属氧化物催化剂，其特征在于，催化剂为负载型催化剂，载体为 Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 或者分子筛，钼的氧化物质量百分比为 1～30%，钒的氧化物质量百分比为 4～60%。

4. 根据权利要求 3 所述的钼钒双金属氧化物催化剂，其特征在于，钼的氧化物质量百分比为 10～20%，钒的氧化物质量百分比为 40～60%。

5. 钼钒双金属氧化物催化剂的制备方法，其特征在于，按照下述步骤进行：

步骤 1，将偏钒酸铵和草酸均匀分散在去离子水中，按照钼钒原子比再加入钼酸铵混合均匀，形成浸渍液；

步骤 2，将载体浸渍于步骤 1 制备的浸渍液中进行等体积浸渍；

步骤 3，经过步骤 2 浸渍的载体在室温 20～25 摄氏度下干燥 8～12 h，再在 70～90 ℃下干燥 8～12 h，最后在 500～600℃下空气气氛下焙烧 2～4h，即可得到钼钒双金属氧化物催化剂，其分子式为 Mo_1V_y，其中，y 表示 V 相对于 1 molMo 的物质的量，即金属 V 和金属 Mo 的摩尔比。

6. 根据权利要求 5 所述的钼钒双金属氧化物催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 1 中，草酸和偏钒酸铵的质量比为（2.8～3）：（1.5～2）。

7. 根据权利要求 5 所述的钼钒双金属氧化物催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 2 中，载体为 Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 或者分子筛。

8. 根据权利要求 5 所述的钼钒双金属氧化物催化剂的制备方法，其特征在于，在步骤 3 中，在室温 20～25 摄氏度下干燥 10～12h，再在 80～90℃下干燥 10～12h，最后在 550～600℃下空气气氛下焙烧 2～4h。

9. 如权利要求 1～4 之一所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，反应在无氧条件下进行以催化剂为载氧体，与低碳烷烃发生氧化脱氢反应，载氧体中的晶格氧与低碳烷烃中的氢原子结合生成水，载氧体被还原为低价态，低碳烷烃被氧化为对应的烯烃。

11. 根据权利要求9或者10所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，低碳烷烃为乙烷、丙烷、正丁烷或异丁烷

12. 根据权利要求9或者10所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，在氧化脱氢反应中，气固两相接触方式有气固逆流接触和气固并流接触两种操作方式，具体选择固定床反应器、移动床反应器或者循环流化床。

13. 根据权利要求 10 所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，催化剂的晶格氧参与反应，随着反应的进行，晶格氧会逐渐消耗，造成催化剂活性降低，进行催化剂的循环再生，低价态载氧体与空气或者氧气反应被氧化为高价态，重新获得晶格氧并再次循环返回反应器进行反应。

14. 根据权利要求9或者10所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，在进行使用时，将催化剂和石英砂混合均匀进行使用，在常压下进行反应，反应温度为450～500℃，通入氮气以排除氧气和空气，之后通入丙烷，丙烷和氮气总流量为20～50ml/min，丙烷体积百分数为10～30%，催化剂和石英砂的质量比为（0.2～1）：1。

15. 根据权利要求 14 所述的钼钒双金属氧化物催化剂在低碳烷烃化学链脱氢中的应用，其特征在于，在进行使用时，催化剂和石英砂的质量比为（0.5～0.8）：1。

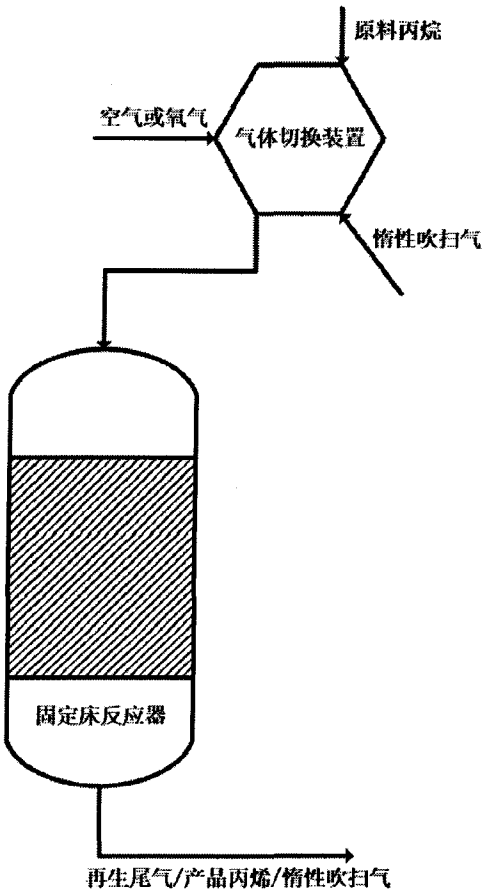

原料丙烷
空气或氧气
气体切换装置
惰性吹扫气
固定床反应器
再生尾气/产品丙烯/惰性吹扫气

图 1

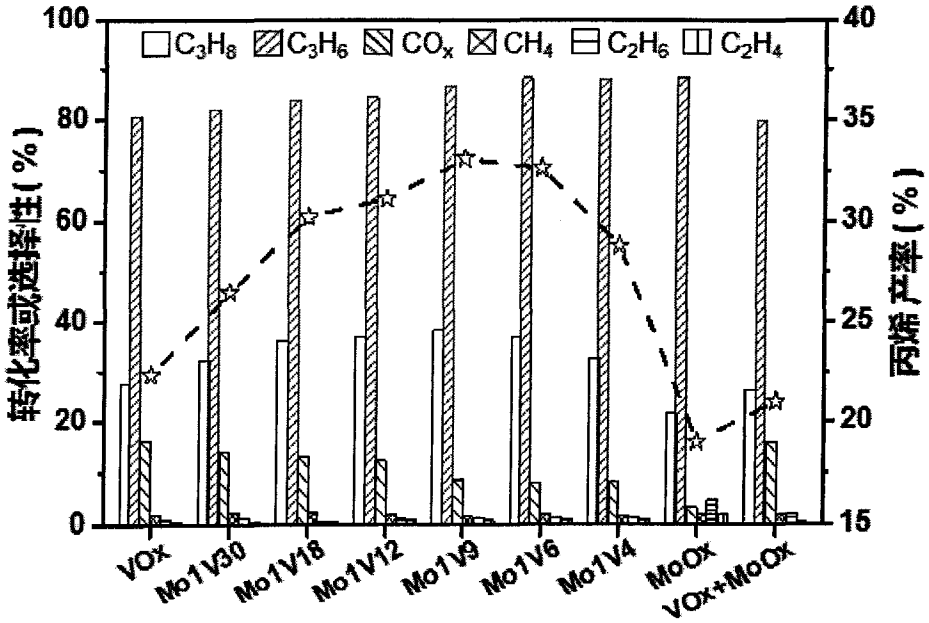

C3H8
C3H6
COx
CH4
C2H6
C2H4
转化率或选择性(%)
丙烯产率(%)
100
80
60
40
20
0
40
35
30
25
20
15
VOx
Mo1V30
Mo1V18
Mo1V12
Mo1V9
Mo1V6
Mo1V4
MoOx
VOx+MoOx

图 2

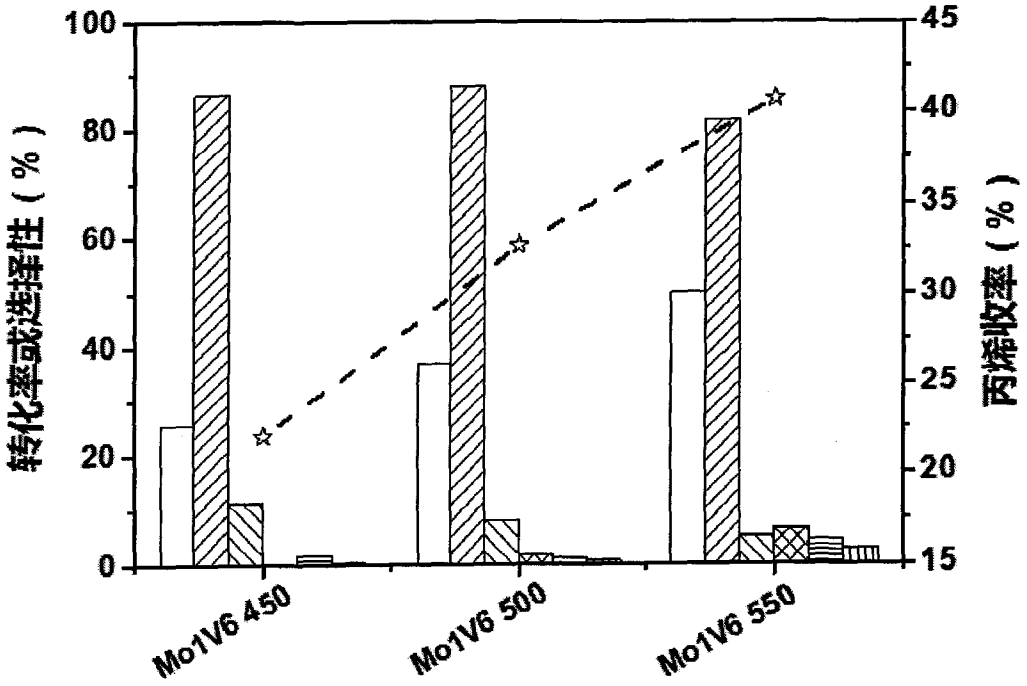

转化率或选择性（%）
丙烯收率（%）
100
80
60
40
20
0
45
40
35
30
25
20
15
Mo1V6 450
Mo1V6 500
Mo1V6 550

图 3

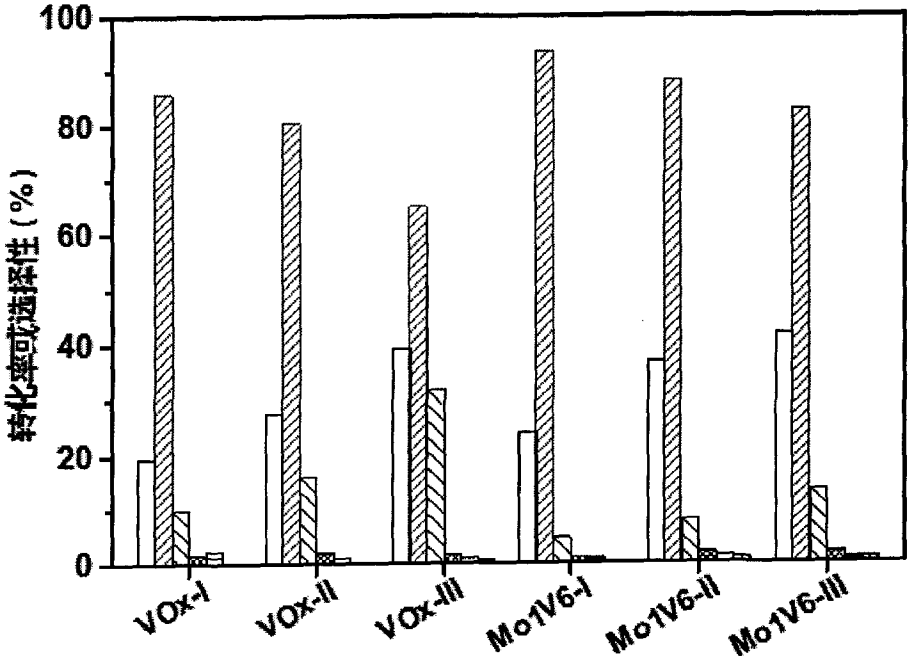

转化率或选择性（%）
100
80
60
40
20
0
VOx-I
VOx-II
VOx-III
Mo1V6-I
Mo1V6-II
Mo1V6-III

图 4

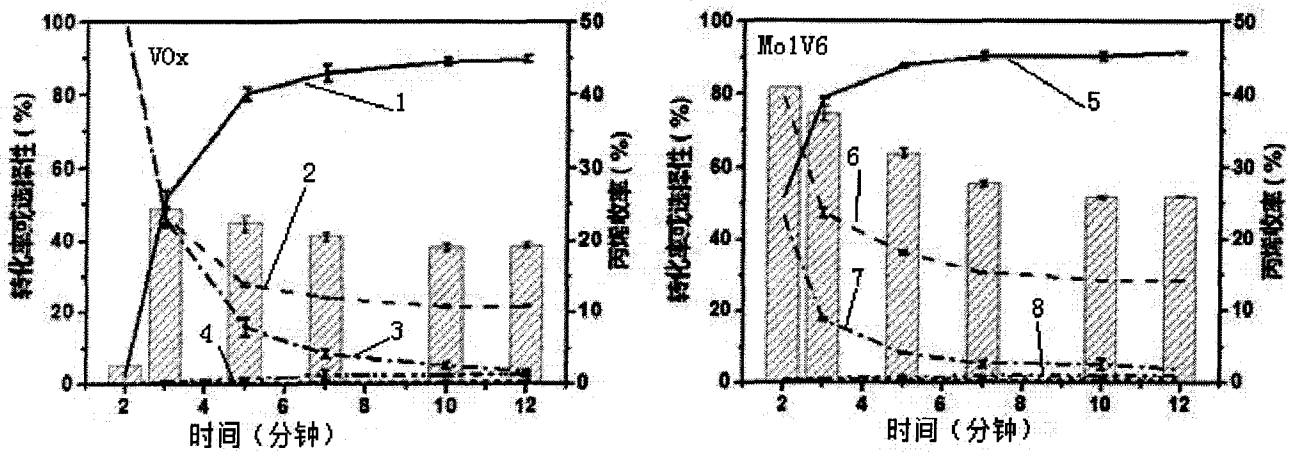

VOx
Mo1V6
1
2
3
4
5
6
7
8
时间（分钟）
时间（分钟）

图 5

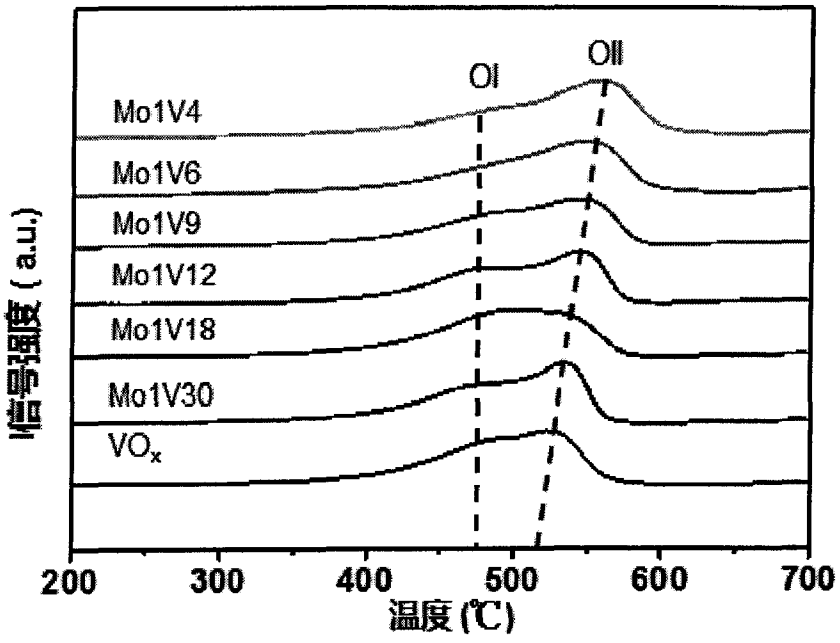

OI
OII
Mo1V4
Mo1V6
Mo1V9
Mo1V12
Mo1V18
Mo1V30
VOx
信号强度 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
温度 (℃)

图 6

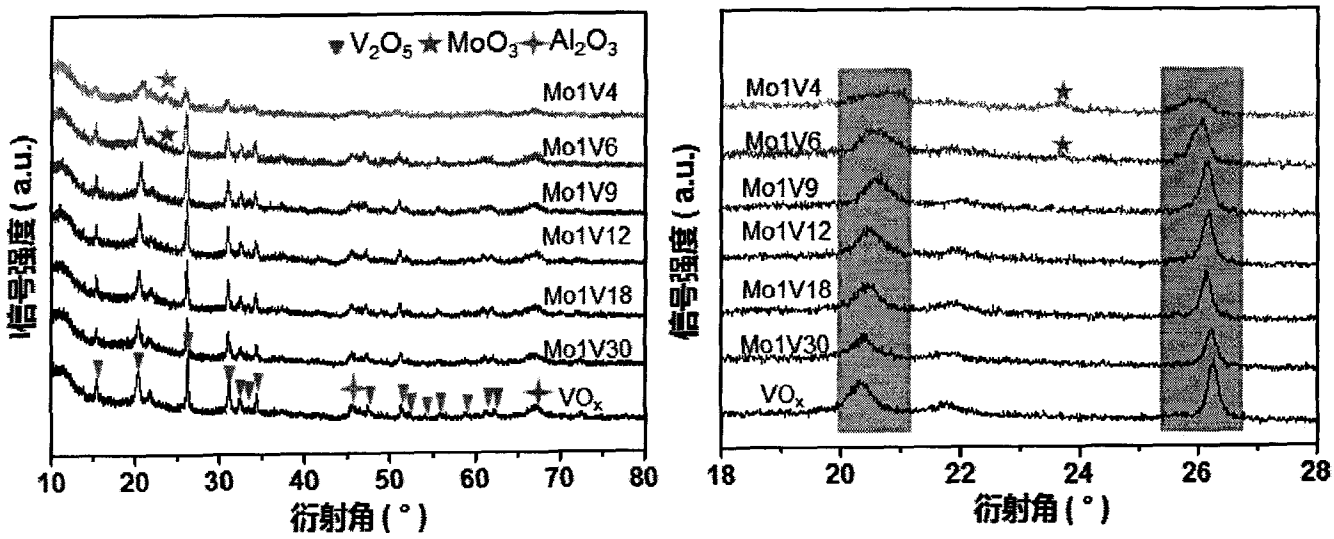

▼V_2O_5 ★MoO_3 ✦Al_2O_3
Mo1V4
Mo1V6
Mo1V9
Mo1V12
Mo1V18
Mo1V30
VO_x
信号强度 (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
衍射角 (°)
Mo1V4
Mo1V6
Mo1V9
Mo1V12
Mo1V18
Mo1V30
VO_x
信号强度 (a.u.)
18 20 22 24 26 28
衍射角 (°)

图 7

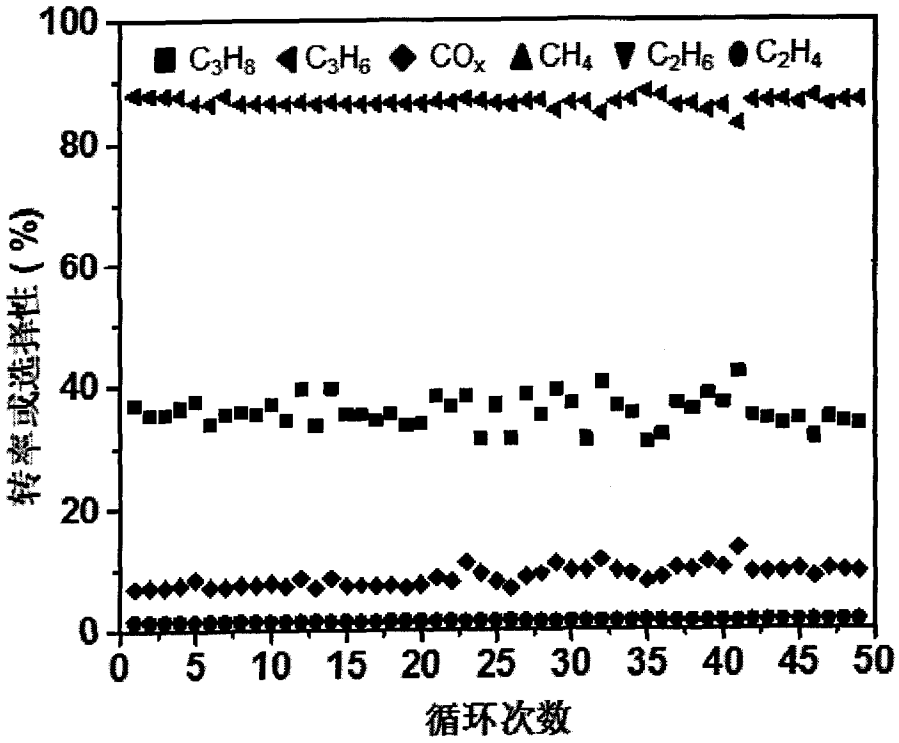

■ C_3H_8 ◀ C_3H_6 ◆ CO_x ▲ CH_4 ▼ C_2H_6 ● C_2H_4
转率或选择性 (%)
0 20 40 60 80 100
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
循环次数

图 8

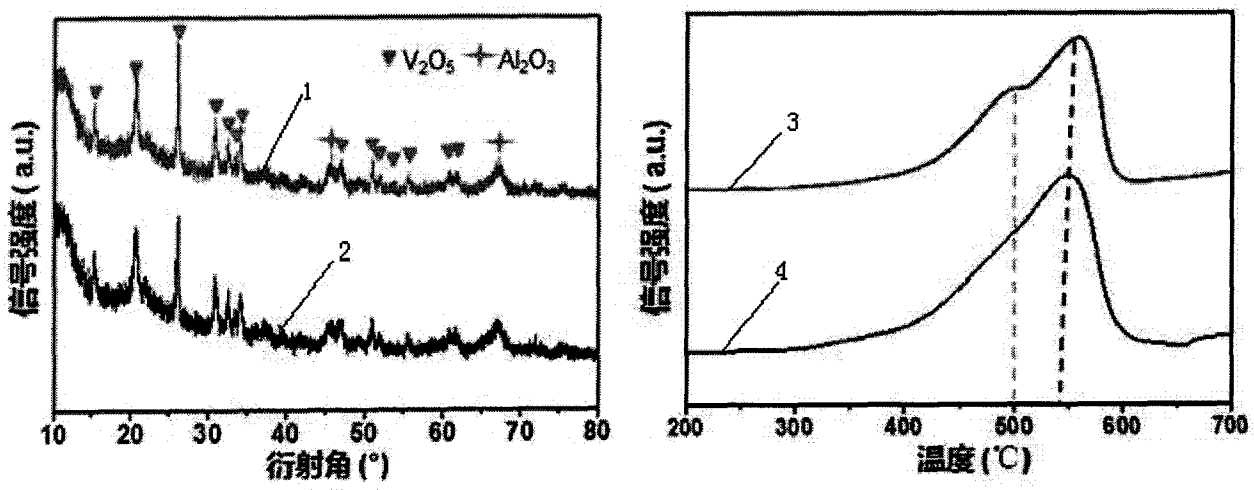

▼ V_2O_5 + Al_2O_3
1
2
信号强度 (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
衍射角 (°)
3
4
信号强度 (a.u.)
200 300 400 500 600 700
温度 (℃)

图 9

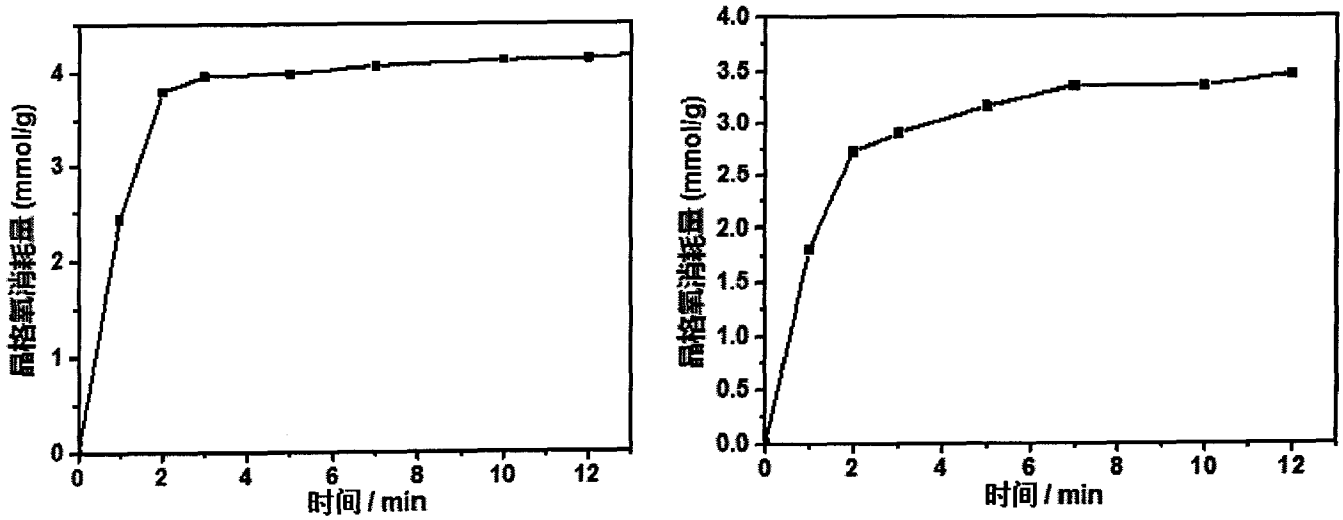

晶格氧消耗量 (mmol/g)
0 1 2 3 4
0 2 4 6 8 10 12
时间 / min
晶格氧消耗量 (mmol/g)
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0
0 2 4 6 8 10 12
时间 / min

图 10

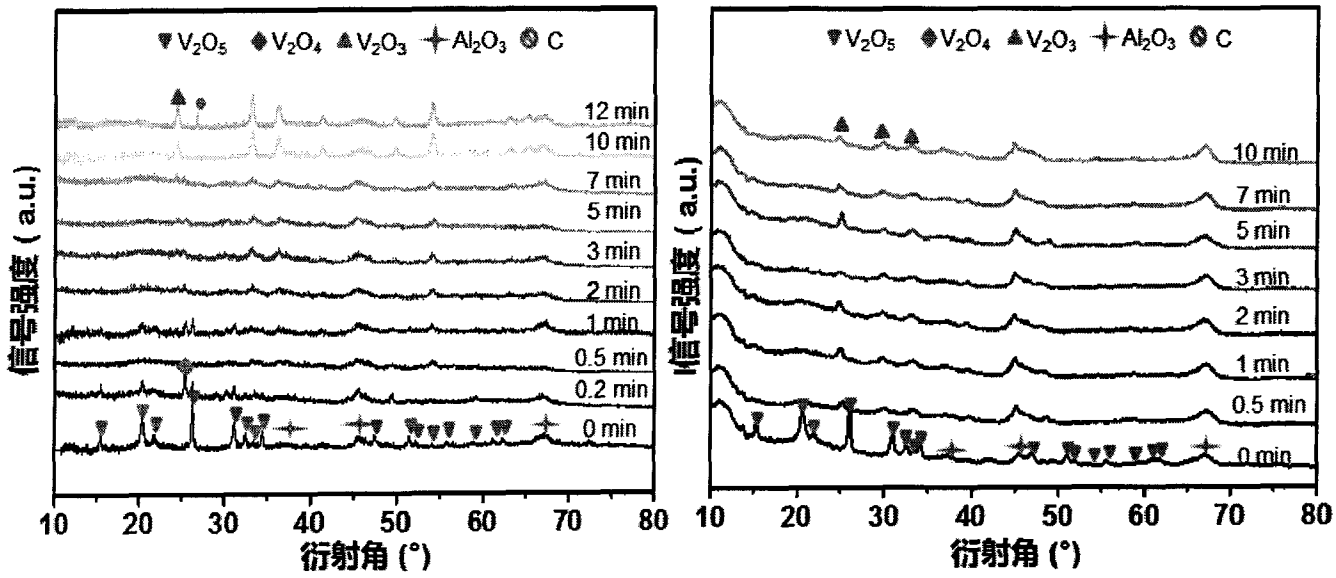

▼V_2O_5 ◆V_2O_4 ▲V_2O_3 ✦Al_2O_3 ◎ C
12 min
10 min
7 min
5 min
3 min
2 min
1 min
0.5 min
0.2 min
0 min
信号强度 (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
衍射角 (°)
▼V_2O_5 ◆V_2O_4 ▲V_2O_3 ✦Al_2O_3 ◎ C
10 min
7 min
5 min
3 min
2 min
1 min
0.5 min
0 min
信号强度 (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
衍射角 (°)

图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/096942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/28(2006.01)i; B01J 23/22(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23; C07C11; C07C5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, CAPLUS, 丙烷, 丙烯, 氧化脱氢, 脱氢, 固溶体, 钼, 钒, propane, propylene, oxydehydrogen?, oxidativedehydrogen?, dehydrogen?solid solution, Mo, V

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	于小川 (YU, Xiaochuan). "钒基催化剂在丙烷氧化脱氢反应中的活性位研究 (Study on the Active Sites of Supported Vanadium-Based Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane)" *中国优秀硕士学位论文全文数据库 (China Master'S Theses Full-Text Database),* 31 October 2009 (2009-10-31), B014-96	1-9
A	Murgia, V. et al. "Influence of Concentration and Order of Aggregation of the Active Phases in V–Mo–O Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane" *Catalysis Today,* No. numbers. 133-135, 05 March 2008 (2008-03-05), 87-91	1-15
A	Ban˜ares, M.A. et al. "Structure–Activity Relationships in Alumina-Supported Structure–Activity Relationships in Alumina-Supported Oxidative Dehydrogenation" *Catalysis Today,* No. no. 96, 24 August 2004 (2004-08-24), 251-257	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 October 2018	**24 October 2018**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/096942

A. 主题的分类

B01J 23/28(2006.01)i; B01J 23/22(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J23; C07C11; C07C5

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI,CNPAT,WPI,EPODOC,CAPLUS,丙烷，丙烯，氧化脱氢，脱氢，固溶体，钼，钒，propane,propylene, oxydehydrogen?,oxidativedehydrogen?,dehydrogen?solid solution,Mo,V

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	于小川. "钒基催化剂在丙烷氧化脱氢反应中的活性位研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 2009年 10月 31日 (2009-10-31), B014-96	1-9
A	Viviana Murgia, et al. "Influence of concentration and order of aggregation of the active phases in V-Mo-O catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane" Catalysis Today, 第133-135期, 2008年 3月 5日 (2008-03-05), 87-91	1-15
A	Miguel A. Ban˜ares, et al. "Structure-activity relationships in alumina-supported Structure-activity relationships in alumina-supported oxidative dehydrogenation" Catalysis Today, 第96期, 2004年 8月 24日 (2004-08-24), 251-257	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 10月 10日	2018年 10月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张茹 电话号码 53962147