(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105209167 A
(43)申请公布日 2015.12.30

(21)申请号 201480023388.5
(22)申请日 2014.04.22
(30)优先权数据
61/815,418 2013.04.24 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/001432 2014.04.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/174375 EN 2014.10.30
(71)申请人 沙特基础工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅得
(72)发明人 K·卡里姆 A·阿尔乔代
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 王媛 钟守期
(51)Int.Cl.
B01J 23/652(2006.01)
C07C 51/215(2006.01)
C07C 57/04(2006.01)
B01J 23/88(2006.01)
B01J 23/887(2006.01)

权利要求书3页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

用于将烷烃氧化成不饱和羧酸和烯烃的高生产率催化剂

(57)摘要

本公开和发明涉及用于在存在包含CA和CB的复合催化剂下，用含氧物流催化氧化烃类如丙烷的复合催化剂组合物，以产生α，β-不饱和羧酸如丙烯酸和/或烯烃如丙烯，所述CA至少包含组分金属M、载体S和任选的碱金属A，而所述CB包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式$Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属。

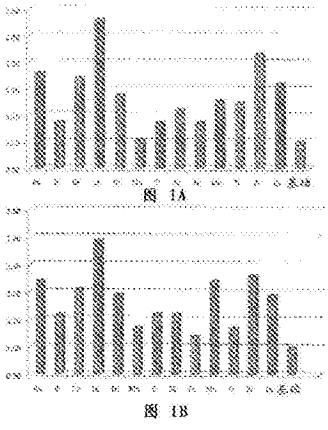


图1A

图1B

CN 105209167 A

1. 一种包含 C_A 和 C_B 的复合催化剂组合物，

a) 其中 C_A 至少包含组分 M 和 S，及任选地 A，

i) 其中 M 为至少一种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属或其混合物；

ii) 其中 S 为载体材料，并且

iii) 其中 A 为包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属或其混合物；并且

b) 其中 C_B 包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$ 所示的相对摩尔比下的金属，

i) 其中 a 为 1，

ii) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

iv) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

c) 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中 A 是存在的。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物，其中 A 是存在的并且包括 K 或 Na。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂组合物，其中 C_A 以 20 重量％至 40 重量％的量存在并且 C_B 以 80 重量％至 60 重量％的量存在。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 包括 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、CeO_2、$AlPO_4$、ZrO_2、SiC、Mo- 碳化物、硅酸铝、沸石、或分子筛、或其混合物。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 包括 Al_2O_3 或 SiO_2。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 被分散在 S 上。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 被纳米分散在 S 上。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 为微孔或中孔材料。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物具有 20 μm 至 500 μm 的粒度。

11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 包括 La、Zr、Ce、或 Cs，或其混合物。

12. 如权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 包括 La。

13. 如权利要求 1-12 中任一项所述的催化剂组合物，其中 X 包括 Te。

14. 如权利要求 1-13 中任一项所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物在至少 600℃时是稳定的。

15. 如权利要求 1 所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物 C_A 以 20 重量％至 40 重量％的量存在并且 C_B 以 80 重量％至 60 重量％的量存在，其中 A 是存在的，其中 S 包括 Al_2O_3 或 SiO_2，其中 M 包括 La，并且其中 X 包括 Te。

16. 一种氧化 C_2-C_{12} 烷烃的方法，其包括将 C_2-C_{12} 烷烃与含氧物流和如权利要求 1-15 中任一项所述的复合催化剂组合物接触，由此氧化 C_2-C_{12} 烷烃。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中接触在 150℃与 450℃之间发生。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的方法，其中接触在 280℃与 310℃之间发生。

19. 如权利要求 16-18 中任一项所述的方法，其中接触在 1 至 50 巴的压力下发生。

20. 如权利要求 16-19 中任一项所述的方法，其中接触在稀释气体存在下发生。

21. 如权利要求 16-20 中任一项所述的方法，其中接触在 50 至 50,000h^{-1}的时空速度下发生。

22. 如权利要求 16-21 中任一项所述的方法，其中所述 C_2-C_{12}烷烃包括丙烷。

23. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含丙烯酸的组合物。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其中转化为丙烯酸的选择性为每一次通过所述复合催化剂组合物至少 50％。

25. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含 C_2-C_{12}烯烃的组合物。

26. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含丙烯的组合物。

27. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含丙烯酸和丙烯的组合物。

28. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含羧酸部分的分子。

29. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含碳 - 碳双键的分子。

30. 如权利要求 16-22 中任一项所述的方法，其中所述氧化产生包含羧酸部分和碳 - 碳双键的分子。

31. 如权利要求 27 所述的方法，其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的空时产率 (STY) 相对于参照基础催化剂至少高出 20％。

32. 如权利要求 27 所述的方法，其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的 STY 相对于参照基础催化剂至少高出 30％。

33. 如权利要求 27 所述的方法，其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的 STY 相对于参照基础催化剂至少高出 40％。

34. 一种制备复合催化剂组合物的方法，其包括以下步骤：

a) 将载体材料 S 与包含一种或多种金属化合物的溶液混合，所述金属化合物包含一种或多种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属 M 或其混合物，和任选一种或多种包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属化合物或其混合物，由此在所述载体材料上分散所述金属化合物和 / 或碱金属化合物；以及

b) 煅烧分散有所述金属和 / 或碱金属化合物的所述载体材料以形成 C_A；

c) 混合 C_A与 C_B，由此形成所述催化剂组合物，

i) 其中 C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属，

(1) 其中 a 为 1，

(2) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

(3) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

(4) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

(5) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

(6) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

(7) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

ii) 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

35. 如权利要求 34 所述的方法，其中所述载体材料在与所述金属混合之前干燥。

36. 如权利要求 34 或 35 所述的方法，其中所述方法还包括烘烤所述催化剂组合物。

37. 如权利要求 34-36 中任一项所述的方法，其中所述方法还包括将所述催化剂组合物物理改性成具有 20 μm 至 500 μm 尺寸的粒子。

用于将烷烃氧化成不饱和羧酸和烯烃的高生产率催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年4月24日提交的美国临时申请号61/815,418的权益，所述临时申请以引用的方式整体并入本文。

发明领域

[0003] 本公开和发明涉及用于将烷烃如丙烷催化氧化成不饱和羧酸和/或烯烃的复合催化剂组合物。

[0004] 背景

[0005] 工业中非常需要将烷烃（如丙烷）转化为更有价值的材料（如不饱和羧酸和/或烯烃（例如丙烯酸和丙烯））。在炼油厂中丙烷和丙烯是通过多种广泛已知的方法从市售的油和天然气中广泛产生。丙烯对于通过已知的商业方法制备多种另外的下游产品是有用的，并且要求价格明显高于丙烷。用空气或氧气通过负载催化剂将蒸气相丙烯氧化为丙烯酸在本领域是众所周知的并且在商业上可广泛地实施。

[0006] 将丙烷催化氧化为丙烯酸和丙烯在经济上是有吸引力的。例如，这种方法比通过需要丙烯作为原材料的方法生产丙烯酸中的一种在经济方面有更大的吸引力，因为在丙烷与丙烯作为原材料之间有很大的价格差异。

[0007] 因此，本文公开的是催化组合物和与其相关的用于将烷烃（如丙烷）氧化为不饱和羧酸和/或烯烃的方法。

[0008] 发明概述

[0009] 根据如本文所体现和广泛描述的本发明的一个或多个目的，一方面，本公开涉及一种包含C_A和C_B的复合催化剂组合物，

[0010] a) 其中C_A至少包含组分M和S，及任选地A，

[0011] i) 其中M包含至少一种包括B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au或Ce的金属或其混合物；

[0012] ii) 其中S为载体材料，并且

[0013] iii) 其中A包含包括Na、K、Mg或Ca的碱金属或其混合物；并且

[0014] b) 其中C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式$Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属，

[0015] i) 其中a为1，

[0016] ii) 其中b为0.01至0.9，

[0017] iii) 其中c为大于0至0.2，

[0018] iv) 其中d为0.0000001至0.2，

[0019] v) 其中e为大于0至0.2，

[0020] vi) 其中X包括La、Te、Ge、Zn、Si、In或W，或其混合物，并且

[0021] vii) 其中f为大于0至0.5，并且

[0022] c) 其中C_A以1重量%至99重量%的量存在并且C_B以99重量%至1重量%的量

存在。

[0023] 还公开了制备本文所述的复合催化剂组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0024] a) 将载体材料 S 与包含一种或多种金属化合物的溶液混合，所述金属化合物包含一种或多种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属 M 或其混合物，和任选一种或多种包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属化合物或其混合物，由此在所述载体材料上分散所述金属化合物和 / 或碱金属化合物；

[0025] b) 煅烧分散有所述金属和 / 或碱金属化合物的所述载体材料以形成 C_A；

[0026] c) 混合 C_A 与 C_B，由此形成催化剂组合物，

[0027] d) 其中 C_B 包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$ 所示的相对摩尔比下的金属，

[0028] i) 其中 a 为 1，

[0029] ii) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

[0030] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0031] iv) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

[0032] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0033] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0034] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0035] e) 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

[0036] 本文还公开了氧化 C_2-C_{12} 烷烃的方法，所述方法包括将 C_2-C_{12} 烷烃与含氧物流和至少包含 C_A 和 C_B 的复合催化剂组合物接触，

[0037] a) 其中 C_A 至少包含组分 M 和 S，及任选地 A，

[0038] i) 其中 M 包含至少一种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属或其混合物；

[0039] ii) 其中 S 为载体材料，并且

[0040] iii) 其中 A 包含包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属或其混合物；并且

[0041] b) 其中 C_B 包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$ 所示的相对摩尔比下的金属，

[0042] i) 其中 a 为 1，

[0043] ii) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

[0044] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0045] iv) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

[0046] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0047] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0048] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0049] c) 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在，

[0050] 由此氧化 C_2-C_{12} 烷烃。

[0051] 已经发现通过如本文公开的 C_A 与 C_B 的组合，为了制备复合催化剂，可提高烃类

（如烷烃，例如，丙烷）氧化形成 α，β－不饱和羧酸（如丙烯酸）和烯烃（如丙烯）的速率。

[0052] 另外的优点将部分在随后的描述中阐述，并且部分根据所述描述将是显而易见的，或可以通过实践下面描述的方面知悉。通过在所附权利要求中特别地指出的化学组合物、方法及其组合将实现并且获得下面描述的优点。应理解，前面的概述和下面的详述都仅仅是示例性和说明性的而不是限制性的。

[0053] 附图描述

[0054] 图 1A 和 1B 示出表 1 的速率数据条形图，表 1 描述了在 290℃（图 1A）和 305℃（图 1B）各自温度下，以与实验 14 从“C_B”催化剂（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E\ 05}Pd_{1.90E04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）中单独获得的结果相比的比率，测试如实施例 1-13 中所述的每个复合催化剂的丙烷氧化的结果。

[0055] 详述

[0056] 1. 定义

[0057] 本文所公开的材料、化合物、组合物以及组分可用于所公开的方法和组合物，可与所公开的方法和组合物联用，可用来制备所公开的组合物，或者是所公开的方法和组合物的产物。应理解，当公开这些材料的组合、子集、相互作用、组等而不能确切公开这些化合物的各种不同的单独和集体组合和排列的具体指代时，本文明确涵盖并描述了其中每一个。例如，如果公开并讨论催化剂组分，并且讨论那种组分的多种替代固态形式，则除非相反地指出，否则特别地考虑催化剂组分的每个组合和排列以及可能的固态形式。这个概念适用于本公开的所有方面，包括但不限于制造和使用所公开的组合物的方法中的步骤。因此，若有多种额外步骤可进行，应理解，这些额外步骤中的每一步都可与所公开的方法的任意具体实施方案或实施方案的组合一起进行，并且这样的每种组合都具体地包括在本发明预想之中，应视为得到公开。

[0058] 在本说明书和以下权利要求书中，提及多个术语，所述术语应被定义为具有以下含义：

[0059] 必须注意的是，除非上下文另外明确规定，否则如说明书和随附权利要求中所用，单数形式“一”和“所述”包括复数个指示物。因此，例如，“芳香族化合物”包括芳香族化合物的混合物，“药物载体”包括两种或更多种这类载体的混合物等。

[0060] “任选的”或“任选地”是指后面描述的事项或情形可能发生，或者可能不发生，并且该描述包括该事项或情形发生的情况和不发生的情况。例如，短语“任选取代的低级烷基”意指可以或不可以取代的低级烷基，并且该描述包括未被取代的低级烷基以及其中有取代的低级烷基。

[0061] 在本文中，范围可表示为从“约”一个具体值，和 / 或至“约”另一个具体值。当表示这样一个范围时，另一方面包括从一个具体值和 / 或至另一个具体值。类似地，当通过使用先行词“约”将数值表示为近似值时，将理解的是该具体数值形成了另一方面。应进一步理解，所述范围的每个端点相对于另一个端点以及独立于另一个端点都是有意义的。

[0062] 说明书和最后的权利要求书中提及的组合物或制品中的具体元素或组分的重量份表示组合物或制品中的所述元素或组分与任何其它元素或组分之间的重量关系，用重量份表示。因此，在包含 2 重量份的组分 X 和 5 重量份的组分 Y 的化合物中，X 和 Y 以 2:5 的重量比存在，并且以这个比例存在而不管所述化合物中是否包含另外的组分。

[0063] 除非特别相反地陈述，否则组分的重量百分比（重量%）是基于其中包含所述组分的制剂或组合物的总重量。

[0064] 本文公开的许多催化剂组合物和/或催化剂组分被描述为包含“一种金属”或“多种金属”。这种“金属”组分的实例包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 和 Ce、Na、K、Mg 或 Ca，以及 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W。应理解，在本申请中提到这种“金属”并不暗示那些元素的具体化合价、化学或物理状态，或那些元素在零价状态，或金属固体物理状态或合金（尽管它们可能以这种状态存在）中是必要的，相反，术语“一种金属”或“多种金属”也可存在于具有其他元素或基团的化合物中，其中所述金属可存在于任何能量上可行的正氧化态中（即阳离子氧化态）。例如，作为金属的钾 (K) 可包括在零价氧化态的块体金属钾、或钾金属的分散液或溶液，或者还包括钾的阳离子型 K^+，所述钾的阳离子型 K^+可存在于具有其他元素的液体或结晶溶液中。

[0065] 如本文使用的“参照基础催化剂”或相似的术语是指具有相应的 C_B但不具有相应于本文公开的复合催化剂组合物的 C_A的催化剂。因此，C_A不可以存在于参照基础催化剂中。然而，不完全的 C_A可存在于参照基础催化剂中。例如，参照基础催化剂可包括 C_A但没有 M。因此，例如，参照基础催化剂可为如本文描述的 C_B或 C_B-S。将参照基础催化剂作为相应的复合催化剂组合物用在等价的反应条件下，即丙烷的氧化条件。

[0066] 如本文所用，术语空间时间收率（“STY”）是指每单位时间每体积催化剂产生的产品的吨数或千克数。

[0067] 2. 可用于氧化碳氢化合物的复合催化剂组合物

[0068] 本文公开了用于碳氢化合物（如烷烃（例如丙烷））氧化的复合催化剂组合物。公开的复合催化剂组合物具有比参照基础催化剂更高的活性。公开的复合催化剂组合物包含 C_A和 C_B，其中 C_A包含载体 S、一种或多种修饰的金属 M，以及任选地一种或多种碱金属 A，并且其中 C_B为活跃相且包含 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$。本文公开的活跃相 C_B至少部分描述于 PCT 公开 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 中，PCT 公开 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 两者都通过引用的方式整体并入本文中，用于它们的一般公开内容并且用于 C_B某些方面的具体公开内容。

[0069] 本文公开了包含 C_A和 C_B的复合催化剂组合物，

[0070] a) 其中 C_A至少包含组分 M 和 S，及任选地 A，

[0071] i) 其中 M 包含至少一种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属或其混合物；

[0072] ii) 其中 S 为载体材料，并且

[0073] iii) 其中 A 包含包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属或其混合物；并且

[0074] b) 其中 C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属，

[0075] i) 其中 a 为 1，

[0076] ii) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

[0077] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0078] iv) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

[0079] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0080] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0081] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0082] 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

[0083] 本文所述的复合催化剂为复合催化剂，在某种意义上它们包含至少 C_A 和 C_B 的混合物。

[0084] 一方面，C_B 可包括描述于 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 中的适用于丙烷的空气或氧气氧化的任一混合的金属氧化物相。C_A 至少包含组分 M、S 和任选地 A，并且与 C_B 互相混合以得到复合催化剂。

[0085] 任意相对比例的 C_A 和 C_B 相可存在于最终复合催化剂中。一方面，C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。另一方面，C_A 以 5 重量％至 90 重量％的量存在并且 C_B 以 95 重量％至 10 重量％的量存在。另一方面，C_A 以 20 重量％至 40 重量％的量存在并且 C_B 以 80 重量％至 60 重量％的量存在。另一方面，C_A 以 50 重量％至 90 重量％的量存在并且 C_B 以 50 重量％至 10 重量％的量存在。另一方面，C_A 以 90 重量％的量存在并且 C_B 以 10 重量％的量存在。另一方面，C_A 以 30 重量％的量存在并且 C_B 以 70 重量％的量存在。

[0086] a. C_A

[0087] C_A 的 M 组分包含至少一种包括 B（硼）、La（镧）、Mn（锰）、Sb（锑）、Ti（钛）、Zr（锆）、Fe（铁）、Cs（铯）、Au（金）或 Ce（铈）或其混合物的金属（金属原子或金属阳离子）。一方面，M 包括 La、Zr、Ce 或 Cs，或其混合物。在另一方面，M 包含 La。

[0088] 一方面，C_A 包含至少 0.2 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 0.5 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 1 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 5 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 10 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 20 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 30 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 40 重量％的 M。另一方面，C_A 包含至少 50 重量％的 M。

[0089] 一方面，C_A 包含从 0.2 重量％至 70 重量％的 M。另一方面，C_A 包含从 10 重量％至 60 重量％的 M。另一方面，C_A 包含从 10 重量％至 30 重量％的 M。另一方面，C_A 包含从 20 重量％至 60 重量％的 M。

[0090] 一方面，C_A 包含至少 30 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 40 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 50 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 60 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 70 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 80 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 90 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 95 重量％的 S。另一方面，C_A 包含至少 98 重量％的 S。

[0091] 一方面，C_A 包含从 30 重量％至 98 重量％的 S。另一方面，C_A 包含从 40 重量％至 98 重量％的 S。另一方面，C_A 包含从 50 重量％至 95 重量％的 S。

[0092] C_A 的 A 组分任选地存在，并且可包括碱金属，如 Na（钠）、K（钾）、Mg（镁）或 Ca（钙），或其混合物。一方面，A 包括 K、Na 或其混合物。

[0093] 一方面，A 是存在的。另一方面，A 是不存在的。一方面，C_A 包含至少 1 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 3 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 5 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 10 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 15 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 20 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 25 重量％的 A。另一方面，C_A 包含至少 30 重量％的

A。另一方面，C_A包含至少 40 重量％的 A。

[0094] 一方面，C_A包含从 1 重量％至 40 重量％的 A。另一方面，C_A包含从 1 重量％至 20 重量％的 A。另一方面，C_A包含从 5 重量％至 15 重量％的 A。

[0095] C_A的 S 载体材料可为本领域普通技术人员众所周知的任何无机固体材料，所述无机固体材料已知在丙烷氧化反应的高温（高达 600℃，或在一些方面高达 150℃至 450℃之间）下在氧气存在下是有效稳定的。一方面，载体材料包含一些金属氧化物、黏土、硅酸盐、硅酸铝、氧化铝、金属磷酸盐、金属碳化物或金属氮化物、沸石、分子筛等。在另一方面，S 包含 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、CeO_2、$AlPO_4$、ZrO_2、SiC、Mo- 碳化物、硅酸铝、沸石、或分子筛，或其混合物。在另一方面，S 包含 Al_2O_3（以其各种形式的氧化铝）或 SiO_2（二氧化硅），或其混合物。另一方面，S 包含 α-Al_2O_3。这些载体材料可为高表面积或低表面积，以及多孔或无孔、微孔或中孔的。一方面，载体材料为微孔或中孔。

[0096] M 和 / 或 A 组分可被分散到载体材料 S 中或分散在载体材料 S 上。在一些实施方案中，M 和 / 或 A 被纳米分散到载体 S 中或分散在载体 S 上。纳米分散是指具有以纳米（即从 1nm 至 1000nm）范围尺寸的被分散在较大的表面积（即 >1 微米至 1000 微米）上的金属粒子。一方面，可分散金属粒子以便阻止任何深度的氧化反应。

[0097] b. C_B

[0098] 本发明用作为复合催化剂组合物的组分的 C_B可包括本文所述的任何混合金属氧化物组合物并且至少部分地描述于 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 中。固体混合金属氧化物对于烃类如丙烷的氧化其本身（单独）是具有活性的，并且包括以由下式描述的摩尔比的几种金属的混合物：

[0099] $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$

[0100] 其中 a 为 1，其中 b 为从 0.01 至 0.9，其中 c 大于 0 至 0.2，其中 d 为从 0.0000001 至 0.2，其中 e 大于 0 至 0.2，其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且其中 f 大于 0 至 0.5。在那些混合金属氧化物中的一个方面，X 包含 Te（碲）或为 Te。一方面，b 为从 0.1 至 0.9。另一方面，b 为从 0.1 至 0.5。一方面，c 大于 0 至 0.001。另一方面，c 大于 0 至 0.0001。一方面，d 为从 0.0000001 至 0.01。另一方面，d 为从 0.00001 至 0.01。一方面，e 为从 0.05 至 0.2。另一方面，e 为从 0.1 至 0.2。一方面，f 为从 0.05 至 0.5。另一方面，f 为从 0.1 至 0.5。一方面，a 为 1，其中 b 为从 0.1 至 0.5，c 大于 0 至 0.0001，d 为从 0.00001 至 0.01，e 为从 0.1 至 0.2，X 为 Te，并且其中 f 为从 0.1 至 0.5。

[0101] 一方面，C_B可包括式 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}X_f$。另一方面，$C_B$可包括式 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$。另一方面，$C_B$可包括式 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}Zn_{1.0E-05}$。

[0102] 应理解，混合金属氧化物可用于公开的混合金属氧化物的 C_B，其中金属原子或离子存在于由氧化物阴离子形成的固体晶格之间的空间中，所属氧化物阴离子可通过下式来表示

[0103] $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_fO_g$

[0104] 其中 a、b、c、d、e 以及 f 如以上具有相同的含义，并且 g 可为在混合金属氧化物组合物中代表氧原子数目的宽数值范围，氧原子数目以化学计量来确定。

[0105] 应认识到，所公开的组合物中的混合金属氧化物可为其组成不能通过明确的整数

的简单比率表示的单相固体材料，因为那些固体可能含有固态点瑕疵（如缺位或间隙原子或离子），所述固态点瑕疵可造成组合物的总化学计量的变化，这是一种本领域普通技术人员众所周知的与固体无机材料相关的现象，尤其对于转变金属氧化物。因此，为了本公开的方便和目的，本文描述的催化活性混合金属氧化物的化学计量组成以在同一组合物（即 a = 1）中同钼离子或原子的摩尔相比的其他原子的摩尔比来表示。

[0106] 还应该认识到 C_B 组分组合物本身可被置于和 / 或分散在相同或不同载体材料上，所述载体材料包括以上用于 C_A 所述的那些。用于催化剂的 C_B 组分的合适的载体包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、沸石、碳化硅、碳化钼、分子筛和其他微孔 / 无孔材料，及其混合物。

[0107] 复合催化剂组合物（一旦形成）通常是磨碎的以提供足以具有物理完整性的尺寸的催化剂粒子，但是尺寸足够小以使反应物和产物扩散至催化剂表面。一方面，催化剂组合物具有从 20 μm 至 500 μm 的粒度。

[0108] 一方面，所述复合催化剂组合物至少在 600℃下是稳定的。因此，在该温度下在所述催化剂中不会发生金属的浸出、沸腾或升华。

[0109] 3. 用于制备复合催化剂组合物的方法

[0110] 可通过许多方法及其对本领域的普通技术人员是显而易见的变型来制备所公开的复合催化剂组合物，包括本文以下明确描述的方法。

[0111] 本文还公开了制备本文公开的复合催化剂组合物的方法。

[0112] 一方面，本文所述的发明包括以下步骤：

[0113] a) 将载体材料 S 与包含一种或多种金属化合物的溶液混合，所述金属化合物包括一种或多种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属 M 或其混合物，和任选一种或多种包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属化合物或其混合物，由此在所述载体材料上分散所述金属化合物和 / 或碱金属化合物；

[0114] b) 煅烧分散有所述金属和 / 或碱金属化合物的载体材料以形成 C_A；

[0115] c) 混合 C_A 与 C_B，由此形成催化剂组合物，

[0116] d) 其中 C_B 包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$ 所示的相对摩尔比下的金属，

[0117] i) 其中 a 为 1，

[0118] ii) 其中 b 为从 0.01 至 0.9，

[0119] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0120] iv) 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2，

[0121] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0122] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0123] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0124] 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

[0125] 应理解，各种催化剂组分的描述，和与复合催化剂本身相关的以上所述的相关的数值比例可为和 / 或可应用与用于制备那些催化剂相关的方法。

[0126] 以上所述的方法的第一步提供载体材料 S 与包含一种或多种金属化合物的溶液

（或液体浆液或悬浊液）混合，所述金属化合物包括一种或多种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属 M 或其混合物，并且任选一种或多种包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属化合物或其混合物。混合分散在载体材料上的所述金属化合物和 / 或碱金属化合物。一些金属化合物或盐是用于制备 C_A组合物的金属 M 和 / 或碱金属的合适的来源。

[0127] 对于化合物存在许多可能的形式和配方，所述化合物可用作所用各种金属的来源，包括 M、A 和 X，或在制备 C_B金属氧化物中使用的金属。可使用无机盐（如卤化物、硝酸盐、氢氧化物、氧化物等），或金属与氢氧化物、羧酸、胺或铵盐、有机螯合配位体等的有机盐都可被用作为 M、A 和 X 金属源。

[0128] 在用于制备复合催化剂的方法的第二步中，煅烧使用用于制备 C_A的 M 金属化合物和 / 或 A 碱金属化合物分散的载体材料，从而，一方面形成催化剂形成 C_A。通常通过在温度仅高于水沸点下最初烘烤或加热 C_A进行煅烧，然后在高得多的温度下，高达 450℃，或高达 600℃在空气中进一步加热催化剂持续几个小时。

[0129] 可通过在 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 中公开的相似方法制备 C_B。一方面，钼以铵盐（如仲钼酸铵）的形式，或作为钼的有机酸盐（如醋酸盐、草酸盐、扁桃酸盐以及乙醇酸盐）被引入溶液中。其他可使用的部分水溶性钼化合物包括氧化钼、钼酸和氯化钼。一方面，钒以铵盐（如偏钒酸铵和十钒酸铵）的形式，或作为钒的有机盐（如醋酸盐、草酸盐和酒石酸盐）被引入至溶液中。还可使用部分水溶性钒化合物（如氧化钒，和硫酸矾）。为实现完全溶解，可添加一定量的草酸或酒石酸。一方面，镓以镓盐的形式（如氧化物、氯化物、硝酸盐等）被引入至催化剂溶液或浆液中。一方面，钯以 Pd 在活性炭或氧化铝上的形式或作为钯盐（如醋酸盐、氯化物、硝酸盐等）的溶液被引入至催化剂浆液中。一方面，铌以草酸盐或水合氧化物的形式被使用。以可溶的形式的其他金属源包括化合物，其中所述金属被配位、键合或络合至 β - 二酮、羧酸、胺、醇或烷醇胺上。

[0130] 在 C_B的混合金属氧化物的一个方面，通过以下的通用工序制备包含 Mo 和 V 的催化剂。分别制备钒和钼的水溶液。在特定的温度和 pH 下，将钒溶液与钼溶液混合。将剩余的所需组分缓慢添加至合并的凝胶溶液中。在混合之后，在不断搅拌下将得到的凝胶干燥至初始润湿。在初始干燥得到的凝胶混合物之后（例如在 120℃下持续 16 小时），将得到的固体催化剂加热至 350℃并且在此温度下在空气中（例如持续 4 小时）煅烧以产生所需的混合金属氧化物组合物。

[0131] 还应认识到许多可能的溶剂和许多可能的有机添加剂可用于形成需要的溶液、浆液或悬浮液。在一些实施方案中，可能与各种极性有机溶剂、酸、或碱或其混合物组合的水可用于形成需要的溶液、浆液或悬浮液。

[0132] 一旦 C_A和 C_B分别形成后，将它们混合以形成按以上所述比例的复合催化剂组合物。

[0133] 在制备复合催化剂的方法的一个方面，在与金属混合之前干燥载体材料。此外，杂一些实施方案中，所述方法的步骤还包括烘烤复合催化剂组合物。

[0134] 在由 C_A和 C_B形成复合催化剂组合物之后，通常通过本领域众所周知的各种方法物理改性至具有从 20 μm 至 1000 μm 尺寸的粒子。一方面，复合催化剂组合物具有从 20 μm 至 500 μm 的尺寸。

[0135] 4. 用含氧物流与至少包含 C_A和 C_B的复合催化剂组合物氧化烷烃的方法

[0136] 本文还公开了氧化 C_2-C_{12}烷烃的方法，所述方法包括将 C_2-C_{12}烷烃与含氧物流和至少包含 C_A和 C_B的复合催化剂组合物接触，

[0137] a) 其中 C_A至少包含组分 M 和 S，以及任选地 A，

[0138] i) 其中 M 包含至少一种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属或其混合物；

[0139] ii) 其中 S 为载体材料，并且

[0140] iii) 其中 A 包含包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属或其混合物；并且

[0141] b) 其中 C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属，

[0142] i) 其中 a 为 1，

[0143] ii) 其中 b 为从 0.01 至 0.9，

[0144] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0145] iv) 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2，

[0146] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0147] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0148] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0149] c) 其中 C_A以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B以 99 重量％至 1 重量％的量存在，

[0150] 由此氧化 C_2-C_{12}烷烃。

[0151] 已经发现如以上所述的通过包含 C_A催化剂与 C_B催化剂，以制备复合催化剂，可提高烃类氧化的速率以形成 α，β－不饱和羧酸（如丙烯酸）和烯烃（如丙烯）。

[0152] 应理解，各种催化剂组分的描述，和与复合催化剂本身相关的以上所述的相关的数值比例可为和／或可应用与在此所述的氧化烷烃相关的方法。

[0153] 在此所述的催化方法涉及用于在如以上所述的复合催化剂存在下用含氧流催化氧化 C_2-C_{12}烷烃的方法。在所述方法中可使用任何 C_2-C_{12}烷烃，所述 C_2-C_{12}烷烃可被蒸发并且与在非爆炸性组合物（可含有载气稀释剂）中的含氧流混合，以产生相应的烯烃（包括碳－碳双键，尤其是丙烯，或 α β－不饱和羧酸，如丙烯酸。合适的烷烃的实例包括乙烷、丙烷和 C_4-C_{12}烷烃（如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷以及十二烷）的各种同分异构体。一方面，C_2-C_{12}烷烃包括丙烷。另一方面，C_2-C_{12}烷烃包括 C_2-C_6烷烃。另一方面，C_2-C_{12}烷烃包括 C_2-C_4烷烃。一方面，为了产生所需产物像丙烯酸和／或丙烯，在所述方法中采用丙烷。

[0154] 在所述方法的一个方面，C_2-C_{12}烷烃的氧化产生包含羧酸分子的产物，或包含碳－碳双键分子的产物。在所述方法的一个方面，氧化产生包含羧酸和碳－碳双键的分子。

[0155] 在所述方法中使用的复合催化剂包含如以上已经描述的 C_A和 C_B，以及以上已经描述的那些复合催化剂的各种组分。

[0156] 本发明的催化方法通常通过包括蒸发的烷烃的混合物（如丙烯、氧气或空气，或补充有附加氧的空气，以及任选的载气）的进料流，并且通过蒸汽进料流流入或流过催化剂，在合适的高温和高压下所述进料流与复合催化剂接触。

[0157] 所述催化剂可保存在任何合适的反应器容器内，在固定床、流化床中，或催化领域

的普通技术人员已知的任何一些其他的配置内。

[0158] 用作烷烃（尤其是丙烷）源的进料流可为含有至少 3 体积％的烷烃（通常为丙烷或丙烯 / 丙烷的混合物），并且通常含有少于 30 体积％的烷烃的气流。所述气流还可含多量的，多于 5 体积％，其中的稀释剂（如氮气 / 氩气、二氧化碳和水）以蒸汽的形式存在。在一些实施方案中，反应混合物通常含有每 1 摩尔的丙烷，分子氧作为纯氧或以空气的形式从 0.01 至 2.0 摩尔，并且以蒸汽形式的 0 至 4.0 摩尔的水。丙烷与氧的比例随丙烷期望的转化和催化剂选择性不同而变化，但是通常在 1/5-5/1 的范围内。丙烷与稀释剂的比例可在 1/5-1/1 的范围内。其他气体（如氦气、氮气和二氧化碳）可用作反应稀释剂或热量调节剂。

[0159] 对于接触步骤的合适的温度通常发生在 150℃与 450℃之间，或在 280℃与 310℃之间。对于接触步骤的合适的压力通常在从 1 至 50 巴的压力下发生。反应压力可最初通过气态反应物和稀释剂的进料提供，并且在反应开始之后，可通过使用放置在反应器出口流上的合适的背压控制器维持反应压力。可通过冷凝或洗涤，以及在羧酸（如丙烯酸）的情况下通常通过水或稀酸将反应的液体产物与未反应的进料烃类分开。

[0160] 进料流与复合催化剂的接触通常在进料流与催化剂的接触时间从 0.01 秒至 100 秒之间，或从 0.1 秒至 10 秒进行；接触时间定义为在所给的反应条件下，在单位时间内，催化剂床的明显体积与气态反应混合物进料至催化剂床的体积之间的比例。

[0161] 进料流与复合催化剂的接触通常在空时速度从 50 至 50,000h^{-1}，或从 100 至 10,000h^{-1}或从 200 至 3,000h^{-1}下进行。空间速度是通过测定经过一个小时产生数升的总流出物中的等价的总反应器出口气体除以在反应器中数升的催化剂来计算的。在 0℃，1 巴下，将所述室温体积转化为所述体积。

[0162] 本发明催化剂系统的一个优点为得到高产率的丙烯酸产品。氧化可提供至少 30％产率、50％产率，或 70％产率的丙烯酸。一方面，使用本发明的复合催化剂和方法形成至少 1％丙烯。

[0163] 一方面，转化为丙烯酸的选择性为每一次通过复合催化剂组合物至少 50％。另一方面，没有可检测的丙烯形成为副产物。

[0164] 使用公开的复合催化剂组合物的一个好处为高速率氧化烷烃。一方面，对于丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的空时产率 (STY) 相对于碱相关催化剂至少高出 20％。在一些相关的实施方案中，对于丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的 STY 相对于碱相关催化剂至少高出 30％。在其他相关的实施方案中，对于丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的 STY 相对于参照基础催化剂至少高出 40％。

[0165] 所述方法通常与所有氧气和作为单一进料提供的反应物，与无反应的再循环的起始反应物在单一阶段中进行。然而，可使用多级添加氧或烃类至反应器和 / 或循环未反应的气体与可应用清洗模式以提高所需产物的总生产能力和 / 或产率。

[0166] 5. 公开的组合物的方面和方法

[0167] 方面 1：一种包含 C_A和 C_B的复合催化剂组合物，

[0168] a) 其中 C_A至少包含组分 M 和 S，及任选地 A，

[0169] i) 其中 M 为至少一种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属或其混合物；

[0170] ii) 其中 S 为载体材料，并且

[0171] iii) 其中 A 为包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属或其混合物；并且

[0172] b) 其中 C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相，所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属，

[0173] i) 其中 a 为 1，

[0174] ii) 其中 b 为 0.01 至 0.9，

[0175] iii) 其中 c 为大于 0 至 0.2，

[0176] iv) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2，

[0177] v) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0178] vi) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0179] vii) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0180] c) 其中 C_A以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

[0181] 方面 2：如方面 1 所述的催化剂组合物，其中 A 是存在的。

[0182] 方面 3：如方面 1 或 2 所述的催化剂组合物，其中 A 是存在的并且包括 K 或 Na。

[0183] 方面 4：如方面 1-3 中任一项所述的催化剂组合物，其中 C_A以 20 重量％至 40 重量％的量存在并且 C_B以 80 重量％至 60 重量％的量存在。

[0184] 方面 5：如方面 1-4 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 包括 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、CeO_2、$AlPO_4$、ZrO_2、SiC、Mo- 碳化物、硅酸铝、沸石、或分子筛或其混合物。

[0185] 方面 6：如方面 1-5 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 包括 Al_2O_3或 SiO_2。

[0186] 方面 7：如方面 1-6 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 被分散在 S 上。

[0187] 方面 8：如方面 1-7 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 被纳米分散在 S 上。

[0188] 方面 9：如方面 1-8 中任一项所述的催化剂组合物，其中 S 为微孔或中孔材料。

[0189] 方面 10：如方面 1-9 中任一项所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物具有 20 μm 至 500 μm 的粒度。

[0190] 方面 11：如方面 1-10 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 包括 La、Zr、Ce、或 Cs，或其混合物。

[0191] 方面 12：如方面 1-11 中任一项所述的催化剂组合物，其中 M 包括 La。

[0192] 方面 13：如方面 1-12 中任一项所述的催化剂组合物，其中 X 包括 Te。

[0193] 方面 14：如方面 1-13 中任一项所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物在至少 600℃时是稳定的。

[0194] 方面 15：如方面 1 所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物 C_A以 20 重量％至 40 重量％的量存在并且 C_B以 80 重量％至 60 重量％的量存在，其中 A 是存在的，其中 S 包括 Al_2O_3或 SiO_2，其中 M 包括 La，并且其中 X 包括 Te。

[0195] 方面 16：一种氧化 C_2-C_{12}烷烃的方法，其包括将 C_2-C_{12}烷烃与含氧物流和如方面 1-15 中任一项所述的复合催化剂组合物接触，由此氧化 C_2-C_{12}烷烃。

[0196] 方面 17：如方面 16 所述的方法，其中接触在 150℃与 450℃之间发生。

[0197] 方面 18：如方面 16 或 17 所述的方法，其中接触在 280℃与 310℃之间发生。

[0198] 方面 19：如方面 16-18 中任一项所述的方法，其中接触在 1 至 50 巴的压力下发生。

[0199] 方面 20 :如方面 16-19 中任一项所述的方法,其中接触在稀释气体存在下发生。

[0200] 方面 21 :如方面 16-20 中任一项所述的方法,其中接触在 50 至 50,000h^{-1}的时空速度下发生。

[0201] 方面 22 :如方面 16-21 中任一项所述的方法,其中所述 C_2-C_{12}烷烃包括丙烷。

[0202] 方面 23 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含丙烯酸的组合物。

[0203] 方面 24 :如方面 16-23 中任一项所述的方法,其中转化为丙烯酸的选择性为每一次通过所述复合催化剂组合物至少 50%。

[0204] 方面 25 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含 C_2-C_{12}烯烃的组合物。

[0205] 方面 26 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含丙烯的组合物。

[0206] 方面 27 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含丙烯酸和丙烯的组合物。

[0207] 方面 28 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含羧酸部分的分子。

[0208] 方面 29 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含碳 - 碳双键的分子。

[0209] 方面 30 :如方面 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含羧酸部分和碳 - 碳双键的分子。

[0210] 方面 31 :如方面 27 所述的方法,其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的所述空时产率 (STY) 相对于参照基础催化剂至少高出 20%。

[0211] 方面 32 :如方面 27 所述的方法,其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的所述 STY 相对于参照基础催化剂至少高出 30%。

[0212] 方面 33 :如方面 27 所述的方法,其中丙烷氧化为丙烯酸和丙烯的所述 STY 相对于参照基础催化剂至少高出 40%。

[0213] 方面 34 :一种制备复合催化剂组合物的方法,其包括以下步骤 :

[0214] a) 将载体材料 S 与包含一种或多种金属化合物的溶液混合,所述金属化合物包含一种或多种包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属 M 或其混合物,和任选一种或多种包括 Na、K、Mg 或 Ca 的碱金属化合物或其混合物,由此在所述载体材料上分散所述金属化合物和 / 或碱金属化合物 ;以及

[0215] b) 煅烧分散有所述金属和 / 或碱金属化合物的所述载体材料以形成 C_A;

[0216] c) 混合 C_A与 C_B,由此形成催化剂组合物,

[0217] i) 其中 C_B包含一种或多种混合的金属氧化物相,所述金属氧化物相包含在由式 $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$所示的相对摩尔比下的金属,

[0218] (1) 其中 a 为 1,

[0219] (2) 其中 b 为 0.01 至 0.9,

[0220] (3) 其中 c 为大于 0 至 0.2,

[0221] (4) 其中 d 为 0.0000001 至 0.2,

[0222] (5) 其中 e 为大于 0 至 0.2，

[0223] (6) 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W，或其混合物，并且

[0224] (7) 其中 f 为大于 0 至 0.5，并且

[0225] ii) 其中 C_A 以 1 重量％至 99 重量％的量存在并且 C_B 以 99 重量％至 1 重量％的量存在。

[0226] 方面 35：如方面 34 所述的方法，其中所述载体材料在与所述金属混合之前干燥。

[0227] 方面 36：如方面 34 或 35 所述的方法，其中所述方法还包括烘烤所述催化剂组合物。

[0228] 方面 37：如方面 34-36 中任一项所述的方法，其中所述方法还包括将所述催化剂组合物物理改性成具有 20 μm 至 500 μm 尺寸的粒子。

实施例

[0229] 提出以下实施例以便为本领域普通技术人员提供本文所述和要求保护的化合物、组合物、制品、设备和 / 或方法如何制备和评价的完整公开和描述，且旨在仅仅是示例性地并且不意图限制本发明人所认定的发明范围。已经努力确保数值（例如量、温度等）的准确性，但对一些误差和偏差应予以说明。除非另外指示，否则份数是重量份，温度是以℃为单位或环境温度，并且压力等于或接近大气压。反应条件有众多的变化和组合，例如，组分浓度、希望的溶剂、溶剂混合物、温度、压力和可以用于优化从描述的方法获得的产物纯度和产率的其他反应范围和条件。优化这些处理条件仅仅需要合理和常规的实验。

[0230] 1. 用于丙烷氧化催化剂测试实验的标准工序

[0231] 使用在此所述的标准方法，测试了描述于这些实施例中的所有具体催化剂对于丙烷氧化的催化剂活性。使用置于不锈钢固定床管状反应器中的 0.10-0.40 克 38-425 目尺寸催化剂样品和含有丙烷：氧气：氮气在比例为 71.25:23.75:5 下的进料混合物进行催化剂评价（在 290-305℃温度，15psi 压力下并且在 1,090h^{-1} 的空间速度下）。

[0232] 通过气相色谱在线分析反应产物。使用 13 倍的 2.5mm×3mm 柱分子筛分析氧气、氩气和一氧化碳。使用用售出的商品名为 HAYESEP Q.RTM 的材料填充的 2mm×3mm 柱分析二氧化碳、丙烷和丙烯。在特定周期内，将液体产品收集在冷阱内，并且使用用售出的商品名为 PORAPAK Q.RTM 的材料填充的 2mm×3mm 柱分析液体产物。在所有的情况下，转化和选择性计算是基于反应化学计量。

[0233] 2. 实施例 C_B：制备示例性 C_B 催化剂组分（对应于表 1 中的实施例 14）：$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$

[0234] 通过美国 6,160,162 中所述的方法制备如本文所公开的具有上述组成的 C_B 催化剂材料的实施例。将以 7.6 克量的偏钒酸铵 (Aldrich Chemicals，含量＝ 99.0％）添加至 80ml 蒸馏水中并且加热至 90℃同时搅拌。将 3.4 克氧化铌 (80％ Nb_2O_5)、28 克草酸和 28.8g 仲钼酸铵四水合物 (Aldrich Chemicals，A.C.S.-12054-85-2) 添加至钒酸盐溶液中以制备凝胶混合物。将所需量的钯缓慢添加至凝胶混合物中，随后将碲酸和氧化镓缓慢添加至其中。剧烈搅拌所述凝胶混合物以得到均匀的凝胶混合物，然后将其缓慢干燥至初干同时连续搅拌。将得到的固体放入瓷盘中并且另外在 120℃烘箱中干燥。将干燥的材料冷却至室温并且置于烘箱中，其中在 300 至 600℃下煅烧所述催化剂 4 至 16 个小时。

[0235] 反应产物显示以下结果：丙烷转化率（%）：12；丙烯酸选择性（%）：60；丙烯选择性（%）：10；乙酸选择性（%）：10；COx 选择性（%）：20。总反应产物显示 80％部分氧化产物和 20％ CO_x。

[0236] 3. 实施例 1-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-AU$Al_2O_3$的制备

[0237] 在 110-120℃（5℃／分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过在 5ml 容量烧瓶中将 0.2498g $HAuCl_4$溶解于水中制备 Au 前体溶液。仅基于金属计所述溶液的浓度为 0.05g/ml。向 0.100gα-Al_2O_3中添加 83μl Au 储备溶液和 417μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃／分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃／分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。然后将 0.45gα-Al_2O_3、50mg 细磨的活性相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500μL 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃／分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子。因此在标准反应条件下，测试制备的催化剂的如以上所述的丙烷氧化。结果列于表 1 中。

[0238] 4. 实施例 2-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-B$aAl_2O_3$的制备

[0239] 在 110-120℃（5℃／分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 10ml 容量烧瓶将 0.5015g H_3BO_4溶解于水中制备硼前体溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.100gα-Al_2O_3中添加 201μl 硼储备溶液和 299μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃／分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃／分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45gα-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500μL 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小的钢球以研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃／分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0240] 5. 实施例 3-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-C$eAl_2O_3$的制备

[0241] 在 110-120℃（5℃／分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2554g $Ce(NO_3)_3 6H_2O$ 溶解于水中制备 Ce 前体的储备溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.100gα-Al_2O_3中添加 124μl Ce 储备溶液和 376μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃／分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃／分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45gα-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃／分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0242] 6. 实施例 4-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$LSiO_2$的制备

[0243] 在 110-120℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将 SiO_2干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2553g $La(NO_3)_36H_2O$ 溶解于水中制备 La 前体的储备溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.101g SiO_2中添加 125μl La 储备溶液和 375μl 水。在 110-120℃ (加热速率 5℃ / 分钟) 下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后,在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下煅烧改性的 SiO_2持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g SiO_2和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液,使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后,在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后,将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0244] 7. 实施例 5-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$NiAl_2O_3$的制备

[0245] 在 110-120℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2502g $Ni(NO_3)_26H_2O$ 溶解于水中制备 Ni 前体的储备溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/ml。向 0.0995gα-Al_2O_3中添加 198μl Ni 储备溶液和 302μl 水。在 110-120℃ (加热速率 5℃ / 分钟) 下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后,在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45gα-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液,使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后,在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后,将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0246] 8. 实施例 6-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$MnAl_2O_3$的制备

[0247] 在 120℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g $Mn(NO_3)_26H_2O$ 溶解于水中制备 Mn 前体的储备溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.0995gα-Al_2O_3中添加 183μl Mn 储备溶液和 317μl 水。在 110-120℃ (加热速率 5℃ / 分钟) 下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后,在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45gα-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液,使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后,在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后,将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0248] 9. 实施例 7-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$TiAl_2O_3$的制备

[0249] 在 110-120℃ (5℃ / 分钟加热速率) 下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g$(CH_3CH(O)CO_2NH_4)_2Ti(OH)_2$溶解于水中制备 Ti 前体的储备溶液。以金

属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.0995g α-Al_2O_3中添加 246 μl Ti 储备溶液和 254 μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3 持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500 μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0250] 10. 实施例 8-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$SbAl_2O_3$的制备

[0251] 在 110-120℃（5℃ / 分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过将 0.5414g $Sb(OAc)_3$和 1.523g 柠檬酸溶解于 3.5641g 中制备 Sb 前体的储备液。将混合物加热到 60℃直至溶解。在冷却之后，混合物的密度确定为 1.1691g/ml。溶液计算的浓度为 0.1125g Sb-Ac/mL。以金属盐计使用附加的 6.013mL 水进一步稀释以得到 0.05g/mL。向 0.0495g α-Al_2O_3中添加 49 μl Sb 储备溶液和 201 μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的 C_B相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500 μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小的钢球以研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0252] 11. 实施例 9-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$FeAl_2O_3$的制备

[0253] 将活性相粉碎至 <100 微米的粉末并且在未进一步干燥下使用。在 120℃（5℃ / 分钟加热速率）下，将具有 0.75m^2/g 表面积、0.53ml/g 孔体积的 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g $Fe(NO_3)_3 9H_2O$ 溶解于水中制备 Fe 前体的储备溶液。以金属盐计所述溶液的浓度为 0.05g/mL。向 0.100g α-Al_2O_3中添加 289 μl Fe 储备溶液和 211 μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3 持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相（$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$）与 500mL 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0254] 12. 实施例 10-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$MnKAl_2O_3$的制备

[0255] 在 110-120℃（5℃ / 分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g $Mn(NO_3)_2 6H_2O$ 溶解于水中制备 Mn 前体的储备溶液。以金属盐计，溶

液的浓度为 0.05g/ml。向 0.0995g α-Al_2O_3中添加 183 μl Mn 储备溶液和 317 μl 水。在 110-120° （加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。此外，将 52 μl 的 0.5105g KNO_3的 10.000ml 水溶液添加至总固体中。在 110-120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500 μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子，在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0256] 13. 实施例 11-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-Ti KAl_2O_3的制备

[0257] 在 110-120℃ (5℃ / 分钟加热速率）下将 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g $(CH_3CH(O)CO_2NH_4)_2Ti(OH)_2$溶解于水中来制备 Ti 前体的储备溶液。以金属盐计，溶液的浓度为 0.05g/ml。向 0.0995g α-Al_2O_3中添加 246 μl Ti 储备溶液和 254 μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。此外，将 52 μl 的 0.5105g KNO_3的 10.000ml 水溶液添加至总固体中。在 110-120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500 μL 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子，在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0258] 14. 实施例 12-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$ZrAl_2O_3$的制备

[0259] 将 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$粉碎至 <100 微米的粉末并且在未进一步干燥下使用。在 120℃ (5℃ / 分钟加热速率）下，将具有 0.75m^2/g 表面积、0.53ml/g 孔体积的 α-Al_2O_3干燥过夜。通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2515g $Zr(NO_3)_45H_2O$ 溶解于水中制备 Zr 前体的储备溶液。以金属盐计，溶液的浓度为 0.05g/ml。向 0.10g α-Al_2O_3中添加 188 μl Zr 储备溶液和 312 μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃ / 分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃ (5℃ / 分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3持续 4-10 小时。最后将所述煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的活性相 ($Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$) 与 500 μL 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球研磨所述混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃ (5℃ / 分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子，在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0260] 15. 实施例 13-$Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$-$CSAl_2O_3$的制备

[0261] 将 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$粉碎至 <100 微米的粉末并且在未进一步干燥下使用。在 120℃ (5℃ / 分钟加热速率）下，将具有 0.75m^2/g 表面积、0.53ml/g 孔体积

的 α-Al_2O_3干燥过夜。

[0262] 通过使用 5.000ml 容量烧瓶将 0.2461g $CsNO_3$溶解于水中制备 Cs 前体储备溶液。以金属盐计，所述溶液的浓度为 0.05g/ml。向 0.10g α-Al_2O_3中添加 59μl Cs 储备溶液和 441μl 水。在 110-120℃（加热速率 5℃/分钟）下用 8-16 个小时缓慢除去过量的液体。在 120℃下干燥之后，在空气中在 300-500℃（5℃/分钟加热速率）下煅烧改性的 α-Al_2O_3 持续 4-10 小时。将所煅烧的材料粉碎至细粉末。将 0.45g α-Al_2O_3和 50mg 细磨的 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$与 500μl 水混合并且将其置于小的金属保持器中。为了得到均匀的浆液，使用两个小钢球来研磨混合物。在 25Hz 下将混合物振荡 30 至 120 分钟。在振荡之后，在 110℃（5℃/分钟加热速率）下将浆液烘烤 8-16 个小时。在烘烤之后，将最终材料粉碎和筛分以得到 0.4g 具有 38-425 微米尺寸的粒子并且在标准反应条件下测试所述粒子的丙烷氧化。

[0263] 16. 催化剂测试实验

[0264] 下面的数据表列出了在还如上所述的标准条件下测试上述实施例 1-13 的催化剂用于丙烷氧化的实验结果。数据给出了与对于实验 14 产生总的丙烯和丙烯酸的 STY 相比，对于催化剂 1-13 各自产生总的丙烯和丙烯酸所观察到的 STY 的比率。实验 14 使用在上述“实施例 C_B”中所述的催化剂，以形成在上述“实施例 C_B”中所述的 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$催化剂，所述 $Mo_1V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23}$催化剂没有添加任何 C_A以形成复合物。

[0265] 表 1- 本文公开的示例性复合催化剂组合物的活性数据

[0266]

实施例	催化剂组合物	相对于基础催化剂(下面实施例14)的STY(丙烯和丙烯酸)	
		290°C	305°C
1	MoVGaPdNbTe-Au Al_2O_3	1.36	1.24
2	MoVGaPdNbTe-B Al_2O_3	1.07	1.12
3	MoVGaPdNb-Ce Al_2O_3	1.24	1.21
4	MoVGaPdNbTe-La SiO_2	1.46	1.39
5	MoVGaPdNbTe-Ni Al_2O_3	1.18	1.19
6	MoVGaPdNbTe-Mn Al_2O_3	1.01	1.07
7	MoVGaPdNbTe-Ti Al_2O_3	1.07	1.12
8	MoVGaPdNbTe-Sb Al_2O_3	1.12	1.12
9	MoVGaPdNbTe-Fe Al_2O_3	1.07	1.04
10	MoVGaPdNbTe-MnK Al_2O_3	1.16	1.24
11	MoVGaPdNbTe-TiKAl_2O_3	1.15	1.07
12	MoVGaPdNbTe-ZrAl_2O_3	1.33	1.26
13	MoVGaPdNbTe-CsAl_2O_3	1.22	1.19
14	MoVGaPdNbTe	1.00	1.00

[0267] 表 1 的结果为图 1A 和 1B 中的条形图，该条形图示出了在每个 290℃ (1A) 和 305℃ (1B) 下得到的结果。

[0268] 贯穿本申请，引用了各种公布。为了更充分地描述本文所描述的化合物、组合物以及方法，将这些出版物的公开内容以引用的方式全部并入本申请。

[0269] 可以对本文所描述的化合物，组合物和方法进行各种修改和变化。本文所描述的化合物，组合物和方法的其他方面从本文所描述的化合物、组合物和方法的规范和实践考

虑将是显而易见的。说明书和实施例都应视为示例。

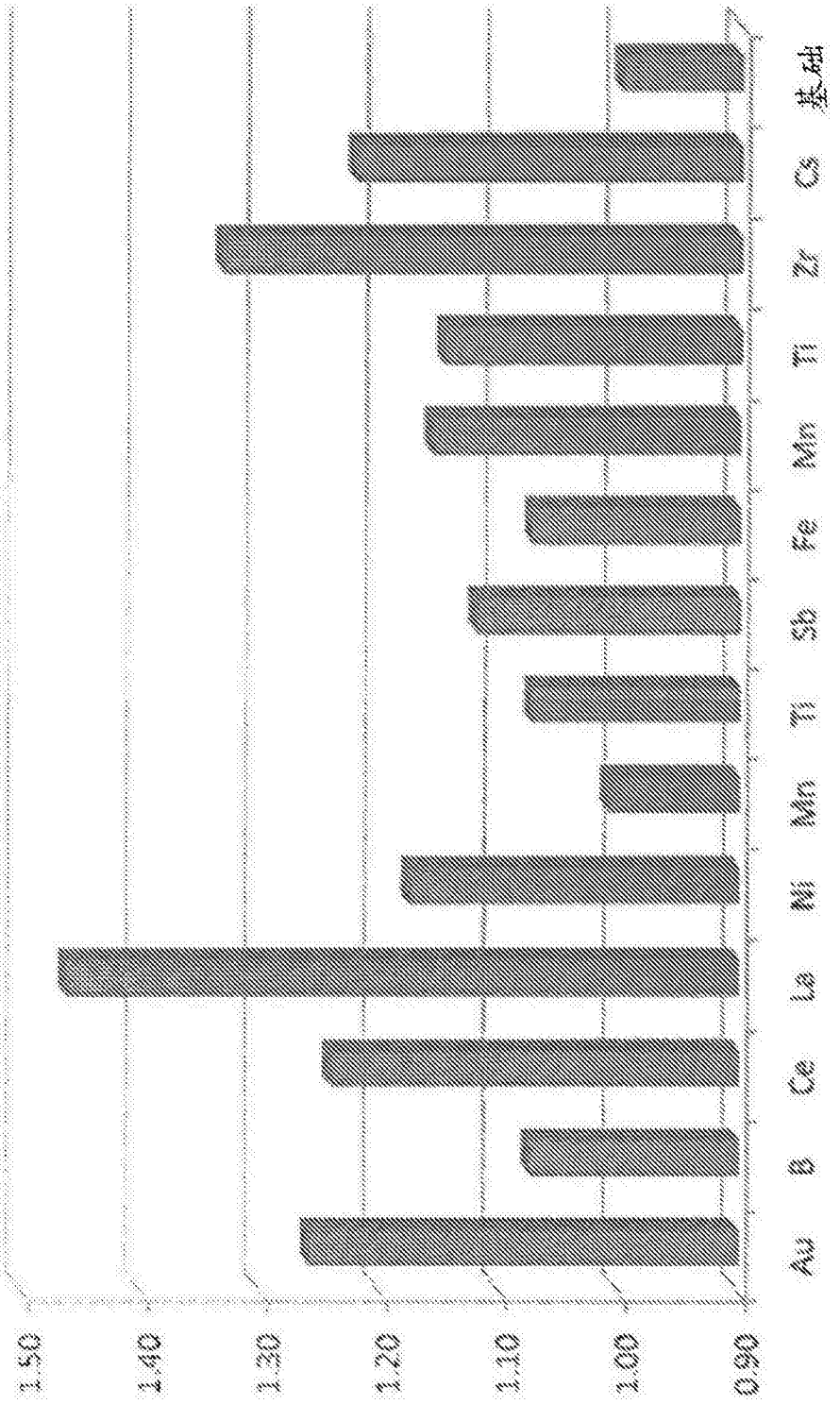


图 1A

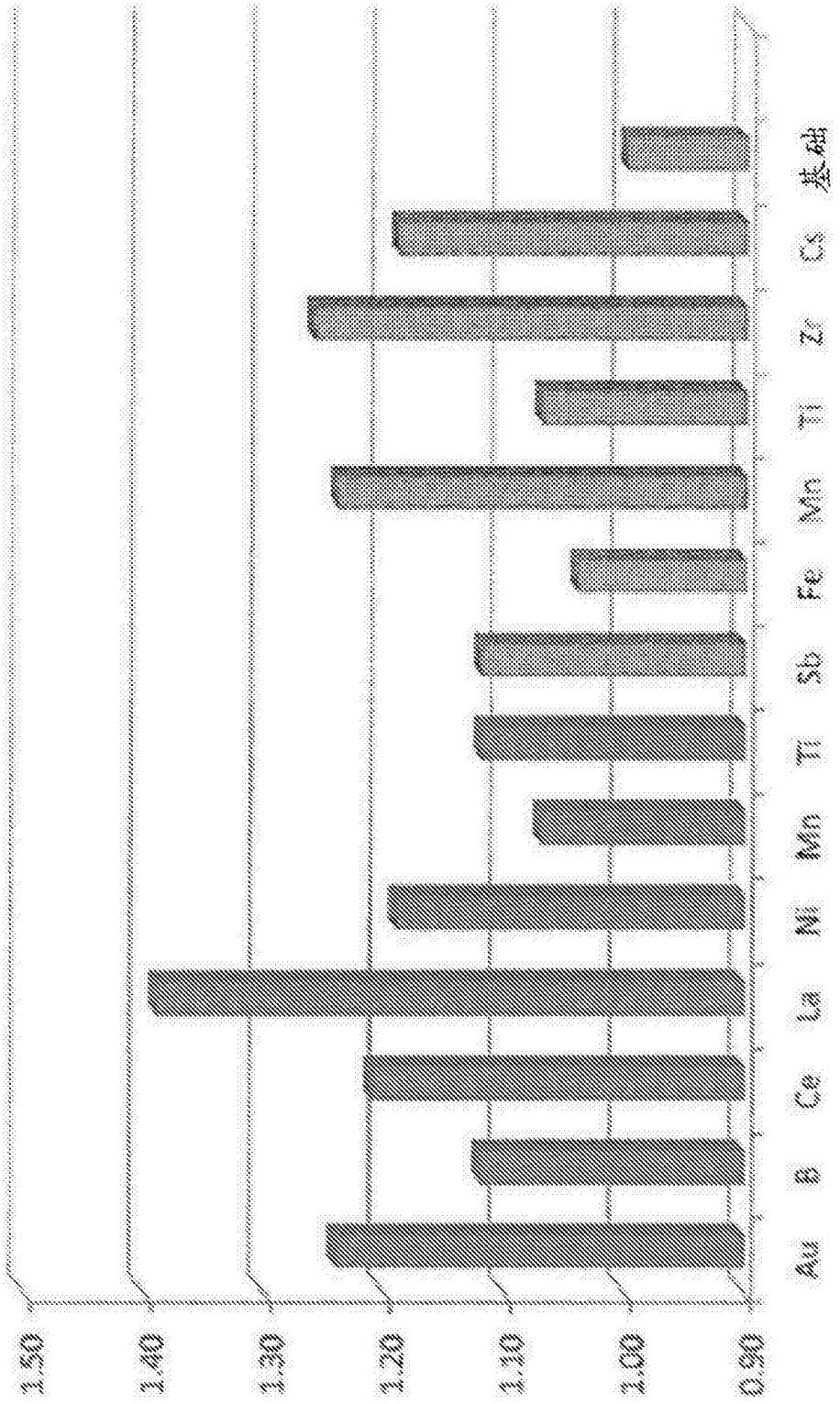


图 1B