



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104220162 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201280070354. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 03

B01J 23/887(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 45/34(2006. 01)

13/410, 242 2012. 03. 01 US

C07C 45/35(2006. 01)

B01J 23/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/067522 2012. 12. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/130146 EN 2013. 09. 06

(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 詹姆斯·W·考夫曼

大卫·L·沙利文 乔·D·多斯塔尔

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 康泉 王珍仙

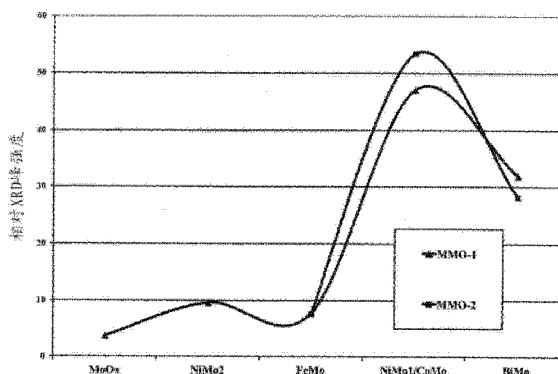
权利要求书3页 说明书24页 附图5页

(54) 发明名称

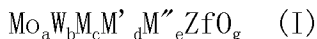
用于由烯烃生产不饱和醛的钼混合金属氧化物催化剂

(57) 摘要

用于从烯烃到醛的氧化的催化剂, 包含具有式(I)的混合金属氧化物: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{M}'_c\text{M}''_d\text{Z}_f\text{O}_g$ (I) 其中M表示三价金属, M'表示二价金属, M''表示单价金属, Z表示氧化物的形式的元素, a、b、c、d、e、f和g为数字, 并且其中所述催化剂具有大于1.00且小于2.00的阴离子与阳离子摩尔(ACM)比以及在1.95和2.15之间的M'与M摩尔比。



1. 一种具有式 (I) 的混合金属氧化物：



其中：

M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；

M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；

M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；

Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、碲、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素；

a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；

b 为在 0.0 和 0.4 之间的数；

c 为在 2.0 和 4.0 之间的数；

d 为在 5.0 和 8.0 之间的数；

e 为在 0.5 和 1.5 之间的数；

f 为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且

g 为满足所述式的化合价的数；

其中所述混合金属氧化物具有：

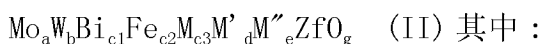
大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；和

在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比，并且

其中：

所述 ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3c+2d+e)$ 。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中所述催化剂包含具有式 (II) 的混合金属氧化物：



其中：

b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；

c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；

其中在式 (II) 中 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态，并且

其中

所述 ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3)+2d+e)$ 。

3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中所述催化剂包含具有式 (III) 的混合金属氧化物：



其中：

b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；

c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；

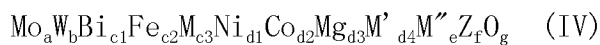
d1、d2 和 d3 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数；

其中式 (III) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态并且式 (III) 中的 Ni 和 Co 为它们的正二价氧化态，并且

其中

所述 ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3)+e)$ 。

4. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述催化剂包含具有式 (IV) 的混合金属氧化物:



其中:

b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;

c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;

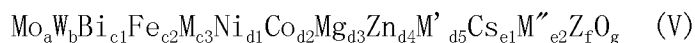
d1、d2、d3 和 d4 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数;

其中式 (IV) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态并且式 (IV) 中的 Ni、Co 和 Mg 为它们的正二价氧化态,并且

其中

所述 ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4)+e)$ 。

5. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述催化剂包含具有式 (V) 的混合金属氧化物:



其中:

b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;

c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;

d1、d2、d3、d4 和 d5 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数;

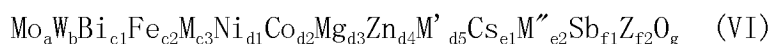
e1 和 e2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数;

其中式 (V) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态,式 (V) 中的 Ni、Co、Mg 和 Zn 为它们的正二价氧化态,并且式 (V) 中的 Cs 为它的正一价氧化态,

其中

所述 ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4+d_5)+(e_1+e_2))$ 。

6. 如权利要求 1 所述的催化剂,其中所述催化剂包含具有式 (VI) 的混合金属氧化物:



其中:

b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;

c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;

d1、d2、d3、d4 和 d5 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数;

e1 和 e2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数;

f1 和 f2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数;并且

其中式 (VI) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态,式 (VI) 中的 Ni、Co、Mg 和 Zn 为它们的正二价氧化态,并且式 (VI) 中的 Cs 为它的正一价氧化态,并且

其中

所述 ACM 比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4+d_5)+(e_1+e_2))$ 。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的催化剂,其中所述 M' 与 M 摩尔比在 2.00 和 2.10 之间。

8. 如权利要求 1 至 7 中的任一项所述的催化剂,其中所述 M' 与 M 摩尔比为 2.06。

9. 如权利要求 1 至 8 中的任一项所述的催化剂,其中所述 ACM 比大于 1.00 且小于 1.80。

10. 如权利要求 1 至 9 中的任一项所述的催化剂,其中所述 ACM 比大于 1.00 且小于 1.60。

11. 如权利要求 1 至 10 中的任一项所述的催化剂,其中所述 ACM 比大于 1.00 且小于 1.40。

12. 如权利要求 1 至 11 中的任一项所述的催化剂,其中所述 ACM 比大于 1.00 且小于 1.20。

13. 如权利要求 1 至 12 中的任一项所述的催化剂,其中所述 ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20。

14. 如权利要求 1 至 13 中的任一项所述的催化剂,其中所述混合金属氧化物进一步具有在 0.4 和小于 2.0 之间的 $[\text{Mo}]_{\text{剩余}}$ 。

15. 如权利要求 1 至 14 中的任一项所述的催化剂,其中 $[\text{Mo}]_{\text{剩余}}$ 为 0.9。

16. 如权利要求 1 至 15 中的任一项所述的催化剂,进一步包含 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂,其中 wt% 基于所述催化剂的总重量计算。

17. 如权利要求 1 至 16 中的任一项所述的催化剂,其中,与不符合以下条件的一项或两项的混合金属氧化物相比,所述混合金属氧化物进一步具有增强的相对 XRD 峰,所述相对 XRD 峰对应于 NiMo (相 1)/ CoMo 混合氧化物相:

(1) ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20 以及

(2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。

18. 如权利要求 1 至 17 中的任一项所述的催化剂,其中所述混合金属氧化物的特征在于,与不符合以下条件的一项或两项的混合金属氧化物相比,对应于 NiMo (相 1)/ CoMo 混合氧化物相的相对 XRD 峰强度增加:

(1) ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20 以及

(2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。

19. 一种包含权利要求 1 至 18 中的任一项所述的混合金属氧化物的用于从烯烃到不饱和和醛的氧化的催化剂。

20. 一种烯烃到醛的气相催化氧化方法,包含:

在包含权利要求 1 至 18 中的任一项所述的混合金属氧化物的催化剂的存在下,使烯烃与含分子氧的气体接触以形成不饱和醛;以及

回收包含醛的产物流。

用于由烯烃生产不饱和醛的钼混合金属氧化物催化剂

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及用于在空气或另一含有分子氧的气体的存在下,通过异丁烯的气相催化氧化,由烯烃(例如甲基丙烯醛)生产不饱和醛的包括含钼的混合金属氧化物的高活性催化剂。

[0002] 更具体地,本发明的实施方式涉及用于由烯烃生产不饱和醛的包括含钼的混合金属氧化物的高活性催化剂,其中含钼的混合金属氧化物包括(1)钼或钼和钨的氧化物、(2)三价金属的氧化物、(3)二价金属的氧化物、(4)单价金属的氧化物和(5)可选地,在催化剂制备过程中作为氧化物添加的其它金属的氧化物。所述混合金属氧化物的特点在于具有 ≥ 1.06 且 < 2.0 的阴离子与阳离子摩尔(ACM)比以及在1.95和2.15之间的二价与三价金属摩尔比。与不具有大于1.00且小于2.00的ACM比和在1.95和2.15之间的二价与三价金属摩尔比的混合金属氧化物相比,所得的催化剂组合物显示出至少2倍的增加的相对催化活性。在另一个实施方式中,当使所述比率的组分与粘结剂(例如二氧化硅粘结剂)结合时,则相对催化活性甚至更高。在另一个实施方式中,所述比率的组分与造孔剂结合以在最终的催化剂中产生不同的孔分布。

背景技术

[0003] 已公开了许多用于通过的丙烯或异丁烯的催化气相氧化的生产丙烯醛或甲基丙烯醛的催化剂。美国专利4,816,603公开了一种用于生产甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的下式的催化剂:

[0004] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{X}_g\text{Y}_h\text{Z}_i\text{A}_j\text{O}_k$

[0005] 其中,X为钾、铷和/或铯,Y为磷、硫、硅、硒、锗和/或硼,Z为锌和/或铅,A为镁、钴、锰和/或锡,a为12,b为0.001至2,c为0.01至3,d为0.01至8,e为0.01至10,f为0.01至5,g为0.01至2,h为0至5,i为0.01至5,j为0至10并且k为足以满价数。

[0006] 美国专利4,511,671公开了一种用于制造甲基丙烯醛的下式的催化剂:

[0007] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$

[0008] 其中A为镍和/或钴的至少一种;B为碱金属、碱土金属和/或铊的至少一种;C为磷、碲、锑、锡、铈、铅、铋、锰和/或锌的至少一种;D为硅、铝、锆和/或钛的至少一种;a为12,b为0至10,c为0.1至10,d为0.1至20,e为2至20,f为0至10,g为0至4,h为0至30并且x由原子价确定。

[0009] 美国专利4,556,731公开了一种用于生产甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的下式的催化剂:

[0010] $\text{A}_a\text{B}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{M}_e\text{Mo}_{12}\text{O}_x$

[0011] 其中,A为碱金属(例如钾、铷、铯或它们的混合物)、铊、银或它们的混合物,B为钴、镍、锌、镉、铍、钙、锶、钡、镭或它们的混合物,X为铋、碲或它们的混合物并且M为(1)Cr+W、Ge+W、Mn+Sb、Cr+P、Ge+P、Cu+W、Cu+Sn、Mn+Cr、Pr+W、Ce+W、Sn+Mn、Mn+Ge或它们的组合,(2)Cr、Sb、Ce、Pn、Ge、B、Sn、Cu或它们的组合,或(3)Mg+P、Mg+Cu、Mg+Cr、Mg+Cr+W、Mg+W、

Mg+Sn 或它们的组合, a 为 0 至 5, b 为 0 至 20, c 为 0 至 20, d 为 0 至 20, e 为 0.01 至 12 并且 x 满足化合价要求。

[0012] 美国专利 5, 245, 083 公开了一种用于制备甲基丙烯醛的下式的组合物 (1) 以及下式的组合物 (2) 的混合物的催化剂：

$$[0013] \quad \text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{Z}_f\text{O}_g$$

[0014] 其中, X 为 Ni 和 / 或 Co, Z 为 W、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Sb、Pb、As、B、P、Nb、Cu、Cd、Sn、Al、Zr 和 Ti 中的至少一种, a 为 12, b 为 0.1 至 10, c 为 0 至 20, d 为 0 至 20, f 为 0 至 4, 并且 g 满足化合价要求。下式的组合物 (2) :

$$[0015] \quad A_m M O_n O_p$$

[0016] 其中, A 为 K、Rb 和 / 或 Cs 的至少一种, m 为 2, n 为 1 至 9 并且 p 为 $3n+1$ 。

[0017] 美国专利 5,138,100 公开了一种用于制备甲基丙烯醛的下式的组合物 (1) 以及下式的组合物 (2) 的混合物的催化剂：

[0018] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{Z}_f\text{O}_g$

[0019] 其中, X 为 Ni 和 Co 的至少一种, Y 为 K、Rb、Cs 和 Ti 的至少一种, Z 为属于第 2、3、4、5、6、7、11、12、13、14、15 和 16 族的元素的至少一种, 具体地为铍、镁、钙、锶、钡、钛、锆、铈、铌、铬、钨、锰、铜、银、锌、镉、硼、铝、锗、锡、铅、磷、砷、锑、硫、硒和碲, a 为 12, b 为 0.1 至 10, c 为 0 至 20, d 为 0 至 20, e 为 0 至 2, f 为 0 至 4, 并且 g 满足化合价要求。下式的组合物 (2) :

[0020] $\text{Ln}_h\text{Mo}_i\text{O}_j$

[0021] 其中, Ln 为稀土金属的至少一种, h 为 0.2 至 1.5, i 为 1 并且 j 满足化合价要求。公开了稀土金属元素与钼的原子比在 0.2 至 1.5 的范围, 且具有小于 0.2 的原子比导致高选择性但差的活性, 并且具有大于 1.5 的原子比导致高活性但差的选择性。

[0022] 美国专利 4,537,874 公开了一种用于生产不饱和醛的下式的催化剂：

$$[0023] \quad \text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Mo}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$$

[0024] 其中, A 为镍和 / 或钴, B 为碱金属、碱土金属和铈的至少一种, C 为磷、砷、硼、锑、锡、锗、铅和铋的至少一种, D 为硅、铝、锆和钛的至少一种, a 为 0.1 至 10.0, b 为 0.5 至 10.0, c 为 0.1 至 10.0, d 为 12, e 为 2.0 至 20.0, f 为 0.001 至 10.0, g 为 0 至 10.0 并且 h 满足化合价要求。a/b 的比率为 0.01 至 6.0 以使铋与钨非常稳定地结合并且不会形成诸如三氧化铋和钨酸铋的化合物。

[0025] 美国专利 5,728,894 公开了一种用于生产甲基丙烯醛的下式的催化剂

$$[0026] \quad \text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{K}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{O}_g$$

[0027] 其中, A 为 Co 或 Mg 与 Co 的原子比不大于 0.7 的 Co 与 Mg 的混合物, B 为 Rb、Cs 或它们的混合物, a 为 0 至 8, b 为 0 至 8, c 为 0 至 1.2, d 为 0 至 2.5, e 为 1.0 至 12, f 为 0 至 2.0, g 满足化合价要求。铁与铋和铈的相对原子比应为 $0 < d / (a + b + d) \leq 0.9$ 。铋、铈和钾的相对原子比应为 $0.05 \leq b / (a + b + c) \leq 0.7$ 。钾与铋和铈的相对原子比应为 $0 < c / (a + b + c) \leq 0.4$ 。铋、铈、钾、铁和钴是对于该公开的发明不可缺少的元素。

[0028] 美国专利 5,166,119 公开了一种制备用于通过异丁烯或叔丁醇与分子氧的气相催化氧化生产甲基丙烯醛和甲基丙烯酸 的钼、铋、铁和铈或铈的催化剂的方法。没有公开铈与铈之间的优选方案。

[0029] 美国专利 6,946,22 公开了用于制造含有钼、铋、铁、铈及可选地其它金属（例如钨、钴、镍、锑、镁、锌、磷、钾、铷、铯、锰、钡、铬、硼、硫、硅、铝、钛、钪、锆、锡、钒、锆、铅、镉、铜和铌）的氧化物的催化剂的方法，其中金属化合物被溶解并随后沉淀为催化剂前驱体，将其煅烧以形成混合金属氧化物催化剂。本发明的方法使用有机酸（例如醋酸）代替硝酸以溶解铋化合物和可选地其它金属化合物。通过该方法合成的催化剂可用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）。

[0030] 美国专利 7,229,945 公开了一种制备用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）的催化剂的方法，所述催化剂包含钼、铋、铁、铈、钨、钴、镍、锑、镁和锌的氧化物。该方法为一部分中有水不溶性组分和其它部分中有水溶性组分的催化剂的两部分合成。所述水不溶性组分被共沉淀以形成合并了金属组分的氧化物的沉淀载体的中间体催化剂前驱体。将所述中间体催化剂前驱体过滤并洗涤以除去硝酸盐。所述中间体催化剂前驱体与剩余水溶性组分形成浆料。通过除去水以及合并水溶性组分而形成最终的催化剂前驱体。该两部分方法减少了在最终的催化剂前驱体中的硝酸盐的量。

[0031] 美国专利 7,232,788 公开了一种用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）的催化剂，包含钼、铋、铁、铈和可选地其它金属的氧化物。该催化剂具有铈与铋的一定的相对量比、铁与铋的一定的相对量比以及铋、铁、铈和某些其它金属与钼和可选地钨的一定的相对量比。对于下式的催化剂：



[0033] 其中，a 为 0.1 至 1.5，b 为 0 至 4，c 为 0.2 至 5.0，d 为 0 至 9，e 为 0 至 9，f 为 0 至 2.0，g 为 0.4 至 1.5，h 为 0 至 1.5，i 为 0 至 2.0，j 为 0 至 0.5 并且 x 由其它组分的化合价确定， $c:g = 3.3$ 至 5.0 ， $c:a = 2.0$ 至 6.0 和 $(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2 \times 12+2b) = 0.95$ 至 1.10 。

[0034] 美国专利 7,361,791 公开了一种用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）的催化剂，包含钼、铋、铁、铈和可选地其它金属的氧化物。该催化剂具有铈与铋的一定的相对量比、铁与铋的一定的相对量比以及铋、铁、铈和某些其它金属与钼和可选地钨的一定的相对量比。对于下式的催化剂：



[0036] 其中，a 为 0.1 至 1.5，b 为 0 至 4，c 为 0.2 至 5.0，d 为 0 至 9，f 为 0 至 2.0，g 为 0.4 至 1.5，h 为 0 至 1.5，i 为 0 至 2.0，j 为 0 至 0.5 并且 x 由其它组分的化合价确定， $c:g = 3.3$ 至 5.0 ， $c:a = 2.0$ 至 6.0 和 $(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2 \times 12+2b) = 0.95$ 至 1.10 。

[0037] 美国专利 7,494,952 公开了一种制备用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）的催化剂的方法，所述催化剂包含钼、铋、铁、铈、钨、钴、镍、锑、镁和锌的氧化物。该方法为一种用反应浆料的老化或消化的催化剂合成，很少具有或没有搅拌。催化剂前驱体由水不溶性和水溶性组分形成并且被干燥。所述金属氧化物催化剂由煅烧所述催化剂前驱体而形成。

[0038] 美国专利 7,501,377 公开了一种用于通过烯烃（例如异丁烯）的气相催化氧化生产不饱和醛（例如甲基丙烯醛）的催化剂，包含钼、铋、铁、铈和可选地其它金属的氧化物。该催化剂具有铈与铋的一定的相对量比、铁与铋的一定的相对量比以及铋、铁、铈和某些其它金属与钼和可选地钨的一定的相对量比。对于下式的催化剂：

[0039] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Co}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{Cs}_g\text{Mg}_h\text{Zn}_i\text{P}_j\text{O}_x$

[0040] 其中, a 为 0.1 至 1.5, b 为 0 至 4, c 为 0.2 至 5.0, d 为 0 至 9, f 为 0 至 2.0, g 为 0.4 至 1.5, h 为 0 至 1.5, i 为 0 至 2.0, j 为 0 至 0.5 并且 x 由其它组分的化合价确定, $c:g = 3.3$ 至 5.0 , $c:a = 2.0$ 至 6.0 和 $(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2\times 12+2b) = 0.95$ 至 1.10 。

[0041] 现有技术公开了包含钼、铋、铁、镍、钴、铈和其它金属的用于生产甲基丙烯醛的混合金属氧化物催化剂。此外, 现有技术公开了这些金属含量的特定范围。一些现有技术公开了某些组分与其它组分的相对比。还没有完整详细地研究用于生产甲基丙烯醛的混合金属氧化物催化剂组合物的某些组分的选择的效果和这些组分与其它组分的相对关系。然而, 本领域仍需要用于生产不饱和醛的混合金属氧化物催化剂组合物, 由于加入大于 1.0 的阴离子与阳离子摩尔比的量的钼而具有增强的相对催化活性, 其中该量足以确保全部或基本上全部二价金属都被转换成钼酸盐相, 其中相对于不包括另外的钼的催化剂组合物, 增加的钼酸盐-二价金属氧化物相与本发明的催化剂组合物的增强的相对催化活性有关联。

发明内容

[0042] 本发明的实施方式提供了用于由烯烃生产不饱和醛和酸的包含混合金属氧化物的高活性催化剂, 所述混合金属氧化物包括: (1) 钼或钼和钨; (2) 选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属 M; (3) 选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属 M'; 和 (4) 选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属 M'', 其中所述混合金属氧化物具有大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比; 以及在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比。所述 ACM 比定义为

[0043] $(2\times ([\text{Mo}]+[\text{W}]))/(3\times [\text{M}]+2\times [\text{M}']+[\text{M}''])$

[0044] 本发明的实施方式提供了高活性钼混合金属氧化物催化剂组合物, 所述组合物包括至少一种通式化合物:

[0045] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{M}_c\text{M}'_d\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (I)

[0046] 其中:

[0047] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属 (M);

[0048] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属 (M');

[0049] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属 (M'');

[0050] Z 为当添加到预催化剂制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锑、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素;

[0051] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数;

[0052] b 为在 0.0 和 0.4 之间的数;

[0053] c 为在 2.0 和 4.0 之间的数;

[0054] d 为在 5.0 和 8.0 之间的数;

[0055] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数;

[0056] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数; 并且

[0057] g 为满足该式的化合价的数；

[0058] 其中所述混合金属氧化物具有：

[0059] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且

[0060] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间，并且

[0061] 其中：

[0062] 所述 ACM 比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3c+2d+e)$ 。

[0063] 所述催化剂的其它实施方式包括那些如本文进一步描述的式 (II)、式 (III)、式 (IV)、式 (V) 和式 (VI) 的催化剂。如本文进一步描述的，本发明的其它方面包括使用描述的任意通式的催化剂使烯烃催化氧化为醛的方法。本文的其它方面包括任意式 (I)、式 (II)、式 (III)、式 (IV)、式 (V) 和式 (VI) 的混合金属氧化物。在本文公开的催化剂、方法和混合金属氧化物的各实施方式中，所述 ACM 比不仅包括以上讨论的大于 1.00 且小于 2.00 的宽范围，对于所述 ACM 比，各所述实施方式还包括：大于 1.00 且小于 1.80 的优选的范围，大于 1.00 且小于 1.60 的更优选的范围，大于 1.00 且小于 1.40 的更优选的范围，大于 1.00 且小于 1.20 的更优选的范围，以及大于 1.06 且小于 1.20 的最优选的范围。此外，每个该实施方式包括大于或等于 1.06 且小于 2.00；大于或等于 1.06 且小于 1.80；大于或等于 1.06 且小于 1.60；和大于或等于 1.06 且小于 1.40 的 ACM 比的范围。

[0064] 上述 ACM 比和 M' 与 M 摩尔比的范围导致增强的催化活性。在某些实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 1.5 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 1.75 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.0 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.1 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.2 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.3 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.4 倍。在其它实施方式中，所述增强的相对催化活性为不在所述范围内的类似催化剂的相对催化活性的至少 2.5 倍。

[0065] 对于本文公开的催化剂、方法和混合物金属氧化物的各实施方式，如应用于本文公开的任何和所有的通式（包括式 (I) 至 (VI) 的任何一个），M' 与 M 摩尔比不仅包括在 1.95 和 2.15 之间的宽范围，对于所述 M' 与 M 摩尔比，每个所述实施方式还包括：在 2.00 和 2.10 之间更优选的 M' 与 M 摩尔比，在 2.05 和 2.10 之间更优选的 M' 与 M 摩尔比，在 2.05 和 2.07 之间更优选的 M' 与 M 摩尔比和 2.06 的最优选的 M' 与 M 摩尔比。

[0066] 在本发明的催化剂组合物中，钼完全地或基本上完全地以钼酸盐 (MoO_4^{2-}) 存在，它与钨（如果存在，以钨酸盐 (WO_4^{2-}) 的形式存在）在决定 ACM 比中一起表示阴离子。使用钼酸盐的摩尔总和 ($[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{总}}$) 制备本发明的催化剂组合物。术语基本上的意思是 90% 的钼是以钼酸盐的形式，优选地，至少 95%，并且具体地，至少 99%。在催化剂制备过程中，一部分 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{总}}$ 与在所述催化剂组合物中的全部或基本上全部的单价金属 M'' 和三价金属 M

反应,其中基本上在此具有类似的意思。剩余钼酸盐的摩尔数被称为钼酸盐的摩尔净数量 ($[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{净}}$)。所述钼酸盐的摩尔净数量表示与二价金属 M' 反应需要的钼酸盐的摩尔。钼酸盐的摩尔总和还包括被称为钼酸盐的摩尔剩余数量 ($[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$) 的钼酸盐的额外摩尔数量。

[0067] 虽然不旨受任何具体的理论束缚,但是我们相信钼酸盐的摩尔剩余数量确保全部或基本上全部二价金属 M' 都转换成 M' -钼酸盐混合金属氧化物,导致这些 M' -钼酸盐混合金属氧化物在催化剂组合物中的含量增加。我们进一步相信在这些 M' -钼酸盐混合金属氧化物中的所述增加导致本发明的催化剂组合物的增加的相对催化活性。而且,发明人已发现窄范围的 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 值增加本发明的催化剂组合物的相对催化活性,而高于或低于该范围的值减少相对催化活性。理想地,钼酸盐的摩尔剩余数量范围为大于或等于 0.4 至小于 2.0。基本上涉及 M' 金属的转换的术语的意思是至少 51% 的 M' 金属与钼酸盐反应以形成 M' -钼酸盐混合金属氧化物,优选地,至少 75%,具体地,至少 85%,更具体地,至少 95%,尤其至少 99%。

[0068] 本发明的催化剂组合物的这些组成特性还可象征性地表示。因此,钼酸盐的摩尔净数量可定义为

$$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{净}} = [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{总}} - ([\text{M}] + [\text{M}'])$$

[0070] 并且钼酸盐的摩尔剩余数量可定义为

$$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}} = [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{净}} - [\text{M}']$$

[0072] 本发明的催化剂组合物的特点在于 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 大于或等于 0.4 且小于 2.0。在其它实施方式中, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 在 0.5 和 1.5 之间。在其它实施方式中, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 在 0.75 和 1.25 之间。在其它实施方式中, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 在 0.8 和 1.0 之间。在其它实施方式中, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{剩余}}$ 为 0.9。应认识到 $[\text{Mo}]$ 等于 $[\text{MoO}_4^{2-}]$ 以使以上阐述的这些象征性表示也可以 $[\text{Mo}]$ 表示。

[0073] 或者,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于 1.00 且小于 2.00 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。在其它实施方式中,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于 1.00 且小于 1.80 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。在其它实施方式中,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于 1.00 且小于 1.60 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。在其它实施方式中,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于 1.00 且小于 1.40 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。在其它实施方式中,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于 1.00 且小于 1.20 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。在其它实施方式中,本发明的催化剂组合物的特点可为包括满足以下两个条件的混合金属氧化物:(1)ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20 和 (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。以上阐述的 ACM 比和 M' 与 M 摩尔比同样良好地适用于所有式 (I-VI) 的混合金属氧化物。

[0074] 制备的催化剂组合物具有该额外含量的钼并且满足这两个条件的事实,与相比于不包括额外含量的钼并且满足这两个条件的催化剂组合物相比的不寻常的高相对催化活性之间的关联是完全意想不到的。已知具有 1.0 (即,金属阴离子与阳离子的相等摩尔比 = 1.0) 的阴离子与阳离子的摩尔比的催化剂组合物具有良好的催化剂性能。这里,我们发现

具有小于 1.0 的 ACM 比的催化剂组合物具有减少的相对催化活性和选择性,并且类似地,具有 ≥ 2.0 的 ACM 比的催化剂组合物也具有减少的相对催化活性和选择性。然而,当 ACM 比大于或等于 1.06,而小于 2.0 ($1.06 \leq \text{ACM 比} < 2.0$) 时,则相对催化活性显著增加,是不满足这两个条件的催化剂组合物的相对催化活性的 2 至 2.5 倍之多。不受具体理论的束缚,发明人相信钼酸盐的摩尔净数量和剩余数量导致全部或基本上全部二价金属 M' 转换成钼酸盐-二价混合金属氧化物相以及这些混合金属氧化物相在最终催化剂组合物中的含量的增加,这导致的本发明的催化剂组合物的意想不到的高相对催化活性。我们还发现当所述比率的组分与粘结剂(如二氧化硅粘结剂)结合时,相对催化活性会更高。我们进一步发现当所述比率的组分与造孔剂或多种造孔剂结合时,可制备在最终催化剂组合物中具有不同孔分布的催化剂组合物。

[0075] 通常在烯烃到醛的气相催化氧化中使用本发明的催化剂组合物的方法。例如,丙烯或异丁烯可在本发明的催化剂组合物的存在下用含分子氧的气体氧化以形成包括醛和酸(例如不饱和醛丙烯醛或甲基丙烯醛以及不饱和酸丙烯酸或甲基丙烯酸)的产物流。在某些实施方式中,在方法中使用本发明的催化剂组合物是为了增加甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的生产的相对催化活性。

附图说明

[0076] 参照以下详细说明连同所附的说明性图可更好地理解本发明,附图中相同的元素编号相同:

[0077] 图 1 是描述了三种催化剂的 XDR 峰强度: $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 催化剂、 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 催化剂和 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 催化剂,显示了包括 NiMoO_4 (相 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 混合氧化物相峰的强度的不同氧化物峰强度。

[0078] 图 2 描述了经不同消化时间的催化剂的 XRD 峰强度,显示了包括 NiMoO_4 (相 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 混合氧化物相峰的强度的不同氧化物峰强度。

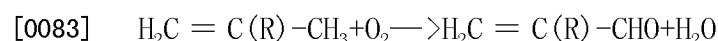
[0079] 图 3 描述了 MMO-1 催化剂和 MMO-2 催化剂的 XRD 峰强度,显示了包括 NiMoO_4 (相 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 相峰的强度的不同氧化物峰强度。

[0080] 图 4 描述了晶相 NiMoO_4 (相 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 的浓度与相对催化活性的图。

[0081] 图 5 描述了显示随着在催化剂中钼浓度的增加, NiMoO_4 (相 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 晶相组合物开始增加至最大然后减小的图。

具体实施方式

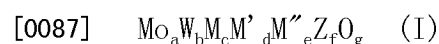
[0082] 根据本发明,提供了催化剂以用于通过丙烯或异丁烯的氧化生产丙烯醛或甲基丙烯醛。所述氧化为在分子氧的存在下将烯烃转换成不饱和醛和水的催化反应:



[0084] 其中, R 为氢或二价碳基。在副反应中还产生了羧酸。

[0085] 在本文描述和阐明的所有通式中,我们将使用所有元素的标准周期表符号,例如钼 Mo、钨 W 和氧 O,所有其它术语(例如 M、 M' 和 M'')将在通式的说明中定义。

[0086] 本发明的催化剂为通式 (I) 的混合金属氧化物:



[0088] 其中：

[0089] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；

[0090] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；

[0091] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；

[0092] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素；

[0093] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；

[0094] b 为在 0.0 和 0.4 之间的数；

[0095] c 为在 2.0 和 4.0 之间的数；

[0096] d 为在 5.0 和 8.0 之间的数；

[0097] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数；

[0098] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且

[0099] g 为满足该式的化合价的数；

[0100] 其中所述混合金属氧化物具有：

[0101] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且

[0102] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间，并且

[0103] 其中：

[0104] ACM 比 定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3c+2d+e)$ 。

[0105] 本发明的催化剂组合物的增加的相对催化活性是完全意想不到的。具有至少 1.06 但小于 2.0 的 ACM 比 ($1.06 \leq \text{ACM 比} < 2.0$) 以及在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比的本发明的催化剂组合物具有显著增加的相对催化活性。事实上，在某些实施方式中，相对催化活性的增加可为具有相同金属组分但具有小于或等于 1.06 且小于 2.0 的范围之外的 ACM 比以及在 1.95 至 2.15 的范围之外的 M' 与 M 摩尔比的催化剂组合物的相对催化活性的 2.0 倍之多。在其它实施方式中，尤其在粘结剂存在下，相对催化活性的增加可为 2.5 倍之多。

[0106] 在本发明的一个实施方式中，所述催化剂具有通式 (II)

[0107] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{M}'_d\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (II)

[0108] 其中：

[0109] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；

[0110] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；

[0111] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；

[0112] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素；

[0113] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；

- [0114] b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；
- [0115] c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；
- [0116] d 为在 5.0 和 8.0 之间的数；
- [0117] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数；
- [0118] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且
- [0119] g 为满足该式的化合价的数；
- [0120] 其中，在式 (II) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态，
- [0121] 其中所述混合金属氧化物具有：
- [0122] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且
- [0123] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间，并且
- [0124] 其中：
- [0125] ACM 比 定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3)+2d+e)$ 。
- [0126] 本发明的催化剂组合物还可包括 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂（例如 LUDOX*-40）和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂（例如聚乙二醇 (PEG)），其中 wt% 基于催化剂的总重量。
- [0127] 在本发明的另一个实施方式中，所述催化剂具有通式 (III)：
- [0128] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{M}'_{d3}\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (III)
- [0129] 其中：
- [0130] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；
- [0131] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；
- [0132] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；
- [0133] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锆、钒、钨、铌和它们的混合物组成的组中的元素；
- [0134] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；
- [0135] b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；
- [0136] c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；
- [0137] d1、d2 和 d3 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数；
- [0138] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数；
- [0139] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且
- [0140] g 为满足该式的化合价的数；
- [0141] 其中，在式 (III) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态，并且在式 (III) 中的 Ni 和 Co 为它们的正二价氧化态，
- [0142] 其中所述混合金属氧化物具有：
- [0143] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且

[0144] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间,并且

[0145] 其中:

[0146] ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3)+e)$ 。

[0147] 本发明的催化剂组合物还可包括 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂(例如 LUDOX*-40)和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂(例如聚乙二醇(PEG)),其中 wt% 基于催化剂的总重量。

[0148] 在本发明的另一个实施方式中,所述催化剂具有通式(IV):

[0149] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c_1}\text{Fe}_{c_2}\text{M}_{c_3}\text{Ni}_{d_1}\text{Co}_{d_2}\text{Mg}_{d_3}\text{M}'_{d_4}\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (IV)

[0150] 其中:

[0151] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属;

[0152] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属;

[0153] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属;

[0154] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锆、钒、钨、铌和它们的混合物组成的组中的元素;

[0155] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数;

[0156] b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;

[0157] c_1 、 c_2 和 c_3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;

[0158] d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数;

[0159] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数;

[0160] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数;并且

[0161] g 为满足该式的化合价的数;

[0162] 其中,在式(IV)中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态,并且在式(IV)中的 Ni、Co 和 Mg 为它们的正二价氧化态,

[0163] 其中所述混合金属氧化物具有:

[0164] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔(ACM)比;并且

[0165] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间,并且

[0166] 其中:

[0167] ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4)+e)$ 。

[0168] 本发明的催化剂组合物还可包括 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂(例如 LUDOX*-40)和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂(例如聚乙二醇(PEG)),其中 wt% 基于催化剂的总重量。

[0169] 在本发明的另一个实施方式中,所述催化剂具有通式(V):

[0170] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c_1}\text{Fe}_{c_2}\text{M}_{c_3}\text{Ni}_{d_1}\text{Co}_{d_2}\text{Mg}_{d_3}\text{Zn}_{d_4}\text{M}'_{d_5}\text{Cs}_{e_1}\text{M}''_{e_2}\text{Z}_f\text{O}_g$ (V)

[0171] 其中：

[0172] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；

[0173] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；

[0174] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；

[0175] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素；

[0176] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；

[0177] b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；

[0178] c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；

[0179] d1、d2、d3、d4 和 d5 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数；

[0180] e1 和 e2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数；

[0181] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且

[0182] g 为满足该式的化合价的数；

[0183] 其中，在式 (V) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态，并且在式 (V) 中的 Ni、Co、Mg 和 Zn 为它们的正二价氧化态，并且在式 (V) 中的 Cs 为它的正一价氧化态，

[0184] 其中所述混合金属氧化物具有：

[0185] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且

[0186] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间，并且

[0187] 其中：

[0188] ACM 比 定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3) + 2(d1+d2+d3+d4+d5) + (e1+e2))$ 。

[0189] 本发明的催化剂组合物还可包括 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂（例如 LUDOX[®]-40）和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂（例如聚乙二醇 (PEG)），其中 wt% 基于催化剂的总重量。

[0190] 在本发明的另一个实施方式中，所述催化剂具有通式 (VI)：

[0191] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Sb}_{f1}\text{Z}_{f2}\text{O}_g$ (VI)

[0192] 其中：

[0193] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属；

[0194] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属；

[0195] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属；

[0196] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素；

[0197] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数；

- [0198] b 为在 0.2 和 0.4 之间的数；
- [0199] c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数；
- [0200] d1、d2、d3、d4 和 d5 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数；
- [0201] e1 和 e2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数；
- [0202] f1 和 f2 的总和为在 0.5 和 1.5 之间的数；并且
- [0203] g 为满足该式的化合价的数；
- [0204] 其中，在式 (VI) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态，并且在式 (VI) 中的 Ni、Co、Mg 和 Zn 为它们的正二价氧化态，并且在式 (VI) 中的 Cs 为它的正一价氧化态，
- [0205] 其中所述混合金属氧化物具有：
- [0206] Mo 的含量为足以产生大于 1.00 且小于 2.0 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比；并且
- [0207] M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间，并且
- [0208] 其中：
- [0209] ACM 比 定 义 为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3) + 2(d1+d2+d3+d4+d5) + (e1+e2))$ 。
- [0210] 虽然不旨在受理论的束缚，据信当混合金属氧化物具有大于 1.00 且小于 2.0 的 ACM 比以及在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比时，全部或基本上全部 M' 金属都转换成 M'-钼酸盐，增加了 Mo-M' 氧化物相（钼二价金属氧化物相）在混合金属氧化物中的浓度。这导致催化活性的显著增强，通常显示至少两倍的催化活性的增加（即，活性至少加倍）。催化活性的这种增强在本文描述的 ACM 比和 M' 与 M 摩尔比的优选范围内更为显著。
- [0211] 本发明的催化剂组合物还可包括 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂（例如 LUDOX*-40）和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂（例如聚乙二醇 (PEG)），其中 wt% 基于催化剂的总重量。
- [0212] 制造所述催化剂的方法通常为将金属化合物溶解在水中或酸中，沉淀固体催化剂前驱体以形成浆料，通过从所述浆料中除去液体而留下固体来分离所述固体，干燥所述固体，并且煅烧所述固体以形成混合金属氧化物催化剂。Mo 或 Mo 和 W 金属化合物为二价阴离子盐（例如，铵 MoO_4^{2-} 和铵 WO_4^{2-} ）。M 金属化合物为阳离子盐（例如，硝酸盐、卤化物、有机酸、无机酸、氢氧化物、碳酸盐、氧卤化物、硫酸盐和在高温下可与氧交换以使所述金属化合物变成金属氧化物的其它组，等等）。M' 金属化合物为二价阳离子盐（例如，硝酸盐、卤化物、有机酸、无机酸、氢氧化物、碳酸盐、氧卤化物、硫酸盐和在高温下可与氧交换以使所述金属化合物变成金属氧化物的其它组，等等）。M'' 金属化合物为单价阳离子盐（例如，硝酸盐、卤化物、有机酸、无机酸、氢氧化物、碳酸盐、氧卤化物、硫酸盐和在高温下可与氧交换以使所述金属化合物变成金属氧化物的其它组，等等）。Z 化合物为中性氧化物、其它中性化合物或不改变 (enter) 阴离子与阳离子摩尔比的化合物。在本发明的一个实施方式中，所述金属化合物可溶于水或酸中。在本发明的另一个实施方式中，钼化合物和钨化合物为铵盐，例如分别为仲钼酸铵或钼酸铵以及仲钨酸铵或钨酸铵，M 金属为硝酸盐，例如硝酸铋和硝酸铁，M' 金属为硝酸盐，例如硝酸亚钴、硝酸镍、硝酸锌和硝酸镁，M'' 金属为硝酸盐，例如硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铷和硝酸铯，并且 Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化

物的形式并且选自铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素。在本发明的一个实施方式中，铈、铁、铈、钴、镍、镁和锌化合物为硝酸盐。当然，M、M' 和 M'' 阳离子金属盐用于阴离子与阳离子摩尔比的计算中。可在制备方法中的任何阶段加入粘结剂和造孔剂。在某些实施方式中，可将粘结剂和造孔剂在干燥前加入最终浆料中。

[0213] 本发明不取决于组分的具体添加顺序。虽然各种金属化合物组分的具体添加顺序可能影响催化剂的性能，但是本发明是针对某些组分与其它组分的具体相对含量而不考虑在制造催化剂的方法中的步骤发生的顺序。

[0214] 合适的三价金属 M 包括，但不限于，包括 Sc、Fe、Y、La、Ac、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho 和 Er 的三价过渡金属，和包括 Ga、In 和 Bi 的非过渡金属。合适的二价金属 M' 包括，但不限于，包括 Be、Mg、Ca、Sr 和 Ba 的碱土金属，包括 Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Pt、Cd 和 Hg 的二价过渡金属以及包括 Pb 的非过渡金属。合适的单价金属 M'' 包括，但不限于，包括 Li、Na、K、Rb 和 Cs 的碱金属以及包括 Ag 和 Au 的单价过渡金属。应理解的是以上列出的金属还可以其它氧化态存在，但是在式 (II 至 VI) 的混合金属氧化物中，以上列出的金属具有具体的化合价。因此，在式中，Bi 和 / 或 Fe 作为三价盐加入并且将以三价氧化物存在于最终的催化剂中，类似地，Ni、Co、Mg 和 / 或 Zn 作为二价盐加入并且将以二价氧化物存在于最终的催化剂中。

[0215] 制造所要求的发明的催化剂的一个实例为将钼的铵盐（例如仲钼酸铵或钼酸铵）和 / 或钨的铵盐（例如仲钨酸铵或钨酸铵）溶解在水中，将硝酸铈溶解在酸中，将硝酸铁以及可选地硝酸钴、硝酸镍、硝酸镁和硝酸锌溶解在水中或与硝酸铈一起溶解在酸中，在 40℃ 至 100℃ 或者 60℃ 至 95℃ 的范围内的温度下混合所述溶液，以获得沉淀从而形成浆料，然后将硝酸铈以及可选地氧化铈加入所述浆料中，同时保持该温度。硝酸铈和氧化铈可作为固体加入所述浆料中。可将所述浆料老化 2 至 24 小时，8 至 18 小时或 5 至 10 小时。通过蒸发除去所述浆料的液体，并且将固体沉淀干燥并且煅烧以获得催化剂。可通过喷雾干燥除去液体并且同时将固体沉淀干燥。可在 50℃ 至 125℃ 的温度下蒸发液体。可在制备方法中的任何阶段中加入粘结剂和造孔剂。在某些实施方式中，可将粘结剂和造孔剂在干燥前加入最终浆料中。

[0216] 催化剂前驱体的干燥可在空气或惰性气体中并且在烘箱或喷雾干燥器中。在本发明的一个实施方式中，在 100℃ 至 150℃ 下于烘箱中在空气中干燥 2 至 5 小时。

[0217] 煅烧催化剂前驱体的一个目的是为了获得金属组分的氧化物。可在 200℃ 至 600℃ 的温度下煅烧催化剂前驱体 1 至 12 小时。煅烧可为两个阶段，一个在 150℃ 至 400℃ 的温度下进行 1 至 5 小时以及另一个在 400℃ 至 600℃ 的温度下进行 4 至 8 小时，使用 1 至 20℃ / 分钟或 5 至 10℃ / 分钟的温度梯度。在本发明的两阶段煅烧的一个实施方式中，首先是在 290℃ 至 310℃ 的温度下进行 2 小时以及其次是在 460℃ 至 500℃ 的温度下进行 6 小时。在第一步中可发生脱氮作用。在备选方案中，煅烧为一个阶段，通过在超过两小时中将温度从室温增加至约 485℃ 代替初始步骤或脱氮作用。可在高温炉或窑中进行煅烧。

[0218] 可通过筛分、成型和本领域已知的其它方法处理催化剂组合物以获得一定尺寸的催化剂颗粒。理想的粒径和粒径分布与反应器的设计（尺寸、形状、构造等）、与旨在用于工艺中的压力下降以及与工艺流程有关。对于两阶段煅烧，可在第一阶段煅烧之后和第二阶段煅烧之前筛分或成型所述催化剂。在商业工艺中，可在喷雾干燥之后和煅烧之前筛分和成型催化剂前驱体。

[0219] 含有钼的常规的混合金属氧化物催化剂被称为 MMO-1 催化剂,并且本发明的含有钼的混合金属氧化物催化剂组合物被称为 MMO-2 催化剂。当使用术语 MMO 时,该术语是指的任何混合金属氧化物催化剂,包括 MMO-1、MMO-2 和在醛(例如甲基丙烯醛)的生产中使用的任何其它混合金属氧化物催化剂。测量根据本发明制造的混合金属氧化物催化剂组合物的 X-射线衍射(XRD)图。发现这些催化剂组合物具有包括在 2θ 的衍射角处的衍射峰的 XRD 图,所述衍射角使用 Cu K α 辐射测量,在 24 和 29 度之间。图 1 至 3 显示了对应于对比 MMO-1 催化剂和本发明的 MMO-2 催化剂的各种晶相的峰的 XRD 峰强度。据信 MMO-1 和 MMO-2 催化剂包括从左到右对应于 MoO_x 相、 NiMo_2 相 2 氧化物、FeMo 氧化物相、NiMo(相 1)/CoMo 混合氧化物相(本文中有时称为 NiMo1/CoMo)和 BiMo 氧化物相的峰。在本发明的催化剂组合物中可出现一些另外的衍射峰,但是这些峰通常是明显的。还据信最高 XRD 峰的增加的强度对应于 NiMo1/CoMo 相在本发明的混合金属氧化物中的增加的含量,其中 NiMo1/CoMo 相的增加的含量被认为是造成本发明的催化剂组合物的增加的相对催化活性的主要原因。图 1 显示了三种 MMO-1 催化剂(在图例中显示为 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 、 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 和 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$)的 XRD 数据。图 1 的意义是 NiMo1/CoMo 相峰强度在添加 Mo 后增强,但是在添加 W 后未增强。

[0220] 本发明的催化剂可用作无载体催化剂或负载催化剂。无载体催化剂的表面积为 0.1 至 150 平方米每克(m^2/g)或 1 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。如果负载,则载体应为惰性固体,所述惰性固体与所述催化剂的任何活性组分不起化学反应并且在本发明的一个实施方式中为二氧化硅、氧化铝、氧化铈、二氧化钛、氧化锆或它们的混合物。可通过本领域已知的方法将催化剂附着在载体上,所述方法包括初湿含浸、浆料反应和喷雾干燥。负载或无载体的催化剂组合物不受形状、尺寸或粒径分布的限制,并且可形成为适合于工艺中的反应容器。实例为粉末、颗粒、小球、圆柱体、鞍状物等。

[0221] 在用含分子氧的气体(例如氧气)的气相催化氧化包含烯烃(例如丙烯或异丁烯)的给料气体中使用所述催化剂组合物以产生醛(例如丙烯醛或甲基丙烯醛)。可以纯的形式或含氧气体(例如空气或氧稀释的气体混合物)供应氧。稀释气体可为氮、在工艺条件下为气态的烃、或二氧化碳。水和/或惰性气体(例如氮)也可存在。在本发明的一个实施方式中,反应温度为 250°C 至 450°C 或 330°C 至 410°C 。反应器可为固定床或流化床反应器。反应压力可为 0 至 100 磅每平方英寸表压(psig)或 0 至 55psig。空间速度可为 1000 至 $12,500\text{hr}^{-1}$, 5000 至 $10,000\text{hr}^{-1}$ 或 7500 至 $10,000\text{hr}^{-1}$ 。操作条件将取决于催化剂性能的细节和单个工艺的工艺设计的经济效益。

[0222] 合适的用于本发明的粘结剂包括,但不限于,二氧化硅粘结剂、氧化铝粘结剂、高岭土粘结剂、胶体金属氧化物粘结剂、胶体类金属氧化物粘结剂或它们的混合物。示例性的胶体金属氧化物粘结剂、胶体类金属氧化物粘结剂包括,但不限于含二氧化硅的胶体粘结剂、含氧化铝的胶体粘结剂或它们的混合物。示例性的二氧化硅粘结剂和氧化铝粘结剂包括,但不限于,购自 W. R. Grace&Co. 的 LUDOX* 胶体二氧化硅催化剂粘结剂、LUDOX*HS 胶体二氧化硅催化剂粘结剂和 LUDOX*AS 胶体二氧化硅催化剂粘结剂(例如 LUDOX*HS-40 胶体二氧化硅)、购自 Nyacol Nano Technologies, Inc 的 NYACOL* 胶体氧化铝、美国专利 5,948,726 公开的粘结剂。

[0223] 合适的用于本发明的造孔剂包括,但不限于,在催化剂煅烧过程中转换成气体的甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、醋酸盐、胺复合盐、铵盐、有机分子、有机颗粒、有机纳米颗粒或

它们的混合物。示例性的造孔剂包括,但不限于,羧酸、多元醇、糖类和多糖、铵有机化合物、聚乙二醇 (PEG)、醇、胺、其它经热分解成挥发性组分的有机化合物和它们的混合物。该含铵化合物的示例性实例包括,但不限于,烷(羧)酸的铵盐或它们的混合物或组合。

[0224] 以下阐明本文公开的混合金属氧化物、催化剂和方法的实施方式的实例。

[0225] 实施方式 1:具有式 (I) 的混合金属氧化物:

[0226] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{M}'_c\text{M}''_d\text{Z}_f\text{O}_g$ (I)

[0227] 其中:

[0228] M 为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属;

[0229] M' 为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属;

[0230] M'' 为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属;

[0231] Z 为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锶、钒、锆、铌和它们的混合物组成的组中的元素;

[0232] a 为在 12.3 和 14.0 之间的数;

[0233] b 为在 0.0 和 0.4 之间的数;

[0234] c 为在 2.0 和 4.0 之间的数;

[0235] d 为在 5.0 和 8.0 之间的数;

[0236] e 为在 0.5 和 1.5 之间的数;

[0237] f 为在 0.5 和 1.5 之间的数;并且

[0238] g 为满足该式的化合价的数;

[0239] 其中所述混合金属氧化物具有:

[0240] 大于 1.00 且小于 2.00 的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比;和

[0241] 在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比,并且

[0242] 其中 ACM 比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3c+2d+e)$ 。

[0243] 实施方式 2:实施方式 1 的催化剂,其中所述催化剂包含具有式 (II) 的混合金属氧化物: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{M}'_d\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (II)

[0244] 其中, b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;并且其中在式 (II) 中 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态,并且其中 ACM 比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3)+2d+e)$ 。

[0245] 实施方式 3:实施方式 1 的催化剂,其中所述催化剂包含具有式 (III) 的混合金属氧化物: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{M}'_{d3}\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g$ (III)

[0246] 其中, b 为在 0.2 和 0.4 之间的数;c1、c2 和 c3 的总和为在 2.0 和 4.0 之间的数;并且 d1、d2 和 d3 的总和为在 5.0 和 8.0 之间的数。式 (III) 中的 Bi 和 Fe 为它们的正三价氧化态并且式 (III) 中的 Ni 和 Co 为它们的正二价氧化态,并且 ACM 比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3)+2(d1+d2+d3)+e)$ 。

[0247] 实施方式4:实施方式1的催化剂,其中所述催化剂包含具有式(IV)的混合金属氧化物: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{M}'_{d4}\text{M}''_{e1}\text{Zr}_f\text{O}_g$ (IV),其中:b为在0.2和0.4之间的数;c1、c2和c3的总和为在2.0和4.0之间的数;并且d1、d2、d3和d4的总和为在5.0和8.0之间的数。式(IV)中的Bi和Fe为它们的正三价氧化态并且式(IV)中的Ni、Co和Mg为它们的正二价氧化态,并且ACM比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3) + 2(d1+d2+d3+d4) + e)$ 。

[0248] 实施方式5:实施方式1的催化剂,其中所述催化剂包含具有式(V)的混合金属氧化物:

[0249] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Zr}_f\text{O}_g$ (V)

[0250] 其中b为在0.2和0.4之间的数;c1、c2和c3的总和为在2.0和4.0之间的数;d1、d2、d3、d4和d5的总和为在5.0和8.0之间的数;并且e1和e2的总和为在0.5和1.5之间的数。式(V)中的Bi和Fe为它们的正三价氧化态,式(V)中的Ni、Co、Mg和Zn为它们的正二价氧化态,并且式(V)中的Cs为它的正一价氧化态,并且ACM比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3) + 2(d1+d2+d3+d4+d5) + (e1+e2))$ 。

[0251] 实施方式6:实施方式1的催化剂,其中所述催化剂包含具有式(VI)的混合金属氧化物:

[0252] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Sb}_{f1}\text{Zr}_{f2}\text{O}_g$ (VI)

[0253] 其中b为在0.2和0.4之间的数;c1、c2和c3的总和为在2.0和4.0之间的数;d1、d2、d3、d4和d5的总和为在5.0和8.0之间的数;e1和e2的总和为在0.5和1.5之间的数;并且f1和f2的总和为在0.5和1.5之间的数。式(VI)中的Bi和Fe为它们的正三价氧化态,式(VI)中的Ni、Co、Mg和Zn为它们的正二价氧化态,并且式(VI)中的Cs为它的正一价氧化态,并且ACM比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3(c1+c2+c3) + 2(d1+d2+d3+d4+d5) + (e1+e2))$ 。

[0254] 实施方式7:实施方式1至6中的任一项的催化剂,其中M'与M摩尔比在2.00和2.10之间。

[0255] 实施方式8:实施方式1至7中的任一项的催化剂,其中M'与M摩尔比为2.06。

[0256] 实施方式9:实施方式1至8中的任一项的催化剂,其中ACM比大于1.00且小于1.80。

[0257] 实施方式10:实施方式1至9中的任一项的催化剂,其中ACM比大于1.00且小于1.60。

[0258] 实施方式11:实施方式1至10中的任一项的催化剂,其中ACM比大于1.00且小于1.40。

[0259] 实施方式12:实施方式1至11中的任一项的催化剂,其中ACM比大于1.00且小于1.20。

[0260] 实施方式13:实施方式1至12中的任一项的催化剂,其中ACM比大于或等于1.06且小于1.20。

[0261] 实施方式 14 :实施方式 1 至 13 中的任一项的催化剂,其中所述混合金属氧化物进一步具有在 0.4 和小于 2.0 之间的 $[Mo]_{\text{剩余}}$ 。

[0262] 实施方式 15 :实施方式 1 至 14 中的任一项的催化剂,其中 $[Mo]_{\text{剩余}}$ 为 0.9。

[0263] 实施方式 16 :实施方式 1 至 15 中的任一项的催化剂,进一步包含 1wt% 至 20wt% 的二氧化硅粘结剂和 0.1wt% 至 5wt% 的造孔剂,其中 wt% 基于所述催化剂的总重量。

[0264] 实施方式 17 :实施方式 1 至 16 中的任一项的催化剂,其中,与不符合以下条件的一项或两项的混合金属氧化物相比,所述混合金属氧化物进一步具有增强的相对 XRD 峰,所述相对 XRD 峰对应于 NiMo(相 1)/CoMo 混合氧化物相:

[0265] (1)ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20 以及

[0266] (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。

[0267] 实施方式 18 :实施方式 1 至 17 中的任一项的催化剂,其中所述混合金属氧化物的特点在于,与不符合以下条件的一项或两项的混合金属氧化物相比,对应于 NiMo(相 1)/CoMo 混合氧化物相的相对 XRD 峰强度增加:

[0268] (1)ACM 比大于或等于 1.06 且小于 1.20 以及

[0269] (2) M' 与 M 摩尔比在 1.95 和 2.15 之间。

[0270] 实施方式 19 :一种包含实施方式 1 至 18 中的任一项的混合金属氧化物的用于从烯烃到不饱和醛的氧化的催化剂。

[0271] 实施方式 20 :一种烯烃到醛的气相催化氧化方法,包含:在包含实施方式 1 至 18 中的任一项的混合金属氧化物的催化剂存在下,使烯烃与含分子氧的气体接触以形成不饱和醛;并且回收包含醛的产物流。

[0272] 已大体上描述了本发明,给出以下实施例作为本发明的具体实施方式并且用以证明其实施和优点。应理解的是以说明的方式给出实施例并且非旨在以任何方式限制说明书或随后的权利要求。

[0273] 本发明的实验

[0274] 本发明提供了用于在 MMA 工艺的第一阶段中从烯烃到不饱和醛的氧化(例如异丁烯到甲基丙烯醛的氧化)的混合金属氧化物催化剂的意想不到的改善。该改善包含,由于在催化剂配方中新的阴离子与阳离子摩尔比和新的二价金属与三价金属摩尔比,导致与常规的催化剂配方相比高达 2 倍甚至高达 2.5 倍的相对催化活性的显著增加。在某些实施方式中,加入粘结剂(例如二氧化硅粘结剂)可进一步改进该改善。在其它实施方式中,可在有机造孔剂的存在下进行所述催化剂的制备。常规的含钼催化剂被称为 MMO-1 催化剂,并且本发明的含钼催化剂被称为 MMO-2 催化剂,而 MMO 指的是所有混合金属氧化物催化剂。

[0275] 阴离子与阳离子摩尔比的定义

[0276] 阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比在等式 1 中定义:

[0277]

$$ACM \text{ 比} = \frac{2 \times ([Mo] + [W])}{3 \times [M] + 2 \times [M'] + 1 \times [M'']} \quad (1)$$

[0278] 其中 $[Mo]$ 表示 Mo 氧化物阴离子的摩尔, $[W]$ 表示 W 氧化物阴离子的摩尔, $[M]$ 表示三价金属阳离子的摩尔, $[M']$ 表示二价金属阳离子的摩尔, $[M'']$ 表示单价金属阳离子的摩尔。当然,在催化剂制备过程中存在阴离子和阳离子,即,金属源上的电荷为负(阴离子)

或正（阳离子）。在制备后，金属源被转换成在最终催化剂中的混合金属氧化物。例如，具有以下通式的 MMO-1 催化剂：



[0280] 其中 g 为满足该催化剂的化合价的数。该 MMO-1 催化剂具有几乎相等的阴离子和阳离子：ACM 比 = $2 \times (12 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 0.992 \approx 1.0$ 。类似地，具有以下通式的 MMO-2 催化剂：



[0282] 其中 g 为满足该催化剂的化合价的数。该 MMO-2 催化剂具有较大量的阴离子与阳离子的比：ACM 比 = $2 \times (12.9 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 1.065 \approx 1.1$ 。所有在制备中的金属源均为盐（例如，铵盐或硝酸盐）并且被认为作为阴离子或阳离子而存在。铈被认为具有仅以中性氧化物存在的中性电荷。当煅烧时，所述催化剂被认为是具有被氧平衡的电荷的电荷中性。当只有钼增加超过化学计量的量以给出大于 1.00 且小于 2.00 的 ACM 比时，则观察到相对催化活性增加。相对催化活性增加可为具有接近 1.0 的 ACM 比的类似 MMO-1 催化剂的相对催化活性的 2.0 至 2.5 倍。在某些实施方式中，在催化剂中包括粘结剂，并且所述粘结剂也用来增加相对催化活性。在某些实施方式中，在催化剂中包括粘结剂和造孔剂，并且所述粘结剂和造孔剂也用来增加相对催化活性。

[0283] 转换率和选择性的定义

[0284] 相对于内部参照催化剂而定义本发明的催化剂组合物的活性。内部参照催化剂具有被定义为 1.0 的活性，所以如果催化剂显示出比内部参照催化剂高 30% 的活性，则该催化剂将具有 1.3 的相对催化活性或相对活性。类似地，内部参照催化剂的相对催化选择性或相对选择性被定义为 0.0。在本发明的催化剂和内部参照催化剂之间比较选择性与转换率曲线，所以如果在甲基丙烯醛的同样的百分比转换率下，本发明的催化剂显示出比内部参照催化剂高 1.0% 的选择性，那么催化剂就具有 1.0 的相对选择性。下表列出的数据在各表中是一致的，但是表之间的数据不能直接比较。

[0285] 为了理解以下结果，列出反应物的实际转换率和对给定产物的实际转换率的以下定义：

[0286] i-C₄H₈ 的 % 转换率 =

[0287] $\{[\text{转换的 i-C}_4\text{H}_8 \text{ 的摩尔}]\} / \{(\text{未转换的 i-C}_4\text{H}_8 \text{ 的摩尔} + \text{转换的 i-C}_4\text{H}_8 \text{ 的摩尔})\} * 100$

[0288] 对 MAC 的 % 选择性 =

[0289] $\{[(\text{产生的 MAC 的摩尔})]\} / \{(\text{产生的所有产物的摩尔})\} * 100$

[0290] 对 MAA 的 % 选择性 =

[0291] $\{[(\text{产生的 MAA 的摩尔})]\} / \{(\text{产生的所有产物的摩尔})\} * 100$

[0292] 其中 i-C₄H₈ 为异丁烯，MAC 为甲基丙烯醛，MAA 为甲基丙烯酸，并且产生的所有产物的摩尔以四碳产物计。

[0293] MMO-2 催化剂测试结果

[0294] 参照物，即给出最佳性能的未粘结的实验室样品、实施例 1 的催化剂，在 96% 转换率处显示出具有 84% 选择性的 2.1 的相对催化活性。然而，当该样品未粘结时，将不会在商业上使用，并且因此不是用于与粘结的样品比较目的的良好催化剂。因此，使用商购的参

照催化剂用于与粘结的样品比较的目的。将使用两种不同煅烧过程煅烧的该商购的催化剂制备的实施例 3 和实施例 4 作为参照催化剂,与由实施例 7、实施例 8 和实施例 9 的 MMO-2 催化剂组合物代表的本发明的粘结的 MMO-2 催化剂比较。

[0295] 为了对参照 MMO-1 催化剂和本发明的 MMO-2 催化剂的异丁烯到甲基丙烯醛的氧化进行平行比较,我们使用聚乙二醇 (PEG) 作为造孔剂以及 LUDOX*-40 作为二氧化硅粘结剂以制备粘结的催化剂。制备所有 MMO-2 催化剂以具有约 1.1 的标称 ACM 比,即大于或等于 1.06 的 ACM。如表 1 中所列,根据该方法制备的实验室样品显示出相对催化活性增加 220% 至 250%,同时保持良好的相对选择性,优选地 $\pm 2\%$ 。

[0296]

表 1: 改善的 MMO 催化剂结果					
实施例	样品描述	% i-C ₄ H ₈ 转换率	%MAC + %MAA 选择性 [†]	相对活 性	ACM 比
未粘结的 MMO-1 催化剂					
1	颗粒: -20/+30 目	96	84	2.1	1.00
2	缓慢渐变, 长脱氮循环。通过过滤浆料获得的催化剂。	无	无	0.12	2.27
粘结的 MMO-1 催化剂					
3	25 kg 商业制造 MMO-1 挤压物, 1/16" 直径, 在 4"煅烧炉中煅烧。	96	81	2.1	1.00
4	25 kg 商业制造挤压物, 1/16"直径, 在筛网煅烧炉中煅烧。	96	83	2.1	1.00
未粘结的 MMO-2 催化剂					
5	缓慢渐变, 长脱氮循环。	96	84	3.6	1.07
未粘结的 MMO-1 催化剂					
6	缓慢渐变, 长脱氮循环。	96	81	1.4	0.95
粘结的 MMO-2 催化剂					
7	LUDOX*-40 二氧化硅粘结剂+ PEG 造孔剂。迅速渐变, 短脱氮循环。	96	77	5.2	1.07
8	LUDOX*-40 二氧化硅粘结剂+ PEG 造孔剂。缓慢渐变, 长脱氮循环。	96	82	5.3	1.07
9	LUDOX*-40 二氧化硅粘结剂+ 无 PEG, 缓慢渐变, 长脱氮循环。	96	83	5.2	1.07

[0297] [†] %转换率如以上所定义并且 %选择性如以上所定义

[0298] 粘结的 MMO-1 催化剂性能 -ACM 比 = 1.0

[0299] 在大的 4" 煅烧炉 (实施例 3) 和筛网煅烧炉 (实施例 4) 中煅烧商业制造的二氧化硅粘结和挤压的催化剂以确定可能表明按比例放大的考虑的两种煅烧炉之间是否有显著差异。商业制造的催化剂为具有 1/16" (1.6mm) 的直径的挤压物并且已经粘结以给出用于管状反应器的所需压碎强度。商业制造的催化剂显示出堪比实验室参照催化剂的相对催化活性。对于 4" 煅烧炉, 商业制造的催化剂显示出 2% 至 3% 的选择性的略微减少并且可表明由于催化剂的粘结而有选择性的略微下降。然而, 相对催化选择性和活性仍然良好。筛网煅烧的挤压物 (实施例 4) 给出了与实验室参照催化剂相当的良好相对催化活性和选择性。

[0300] MMO-1 催化剂性能 -ACM 比 >2.0

[0301] 实施例 2 的催化剂显示出具有 2.27 的 ACM 比的催化剂的性能, 表明高比率给出 0.12 的非常低的相对催化活性。

[0302] MMO-2 催化剂性能 -ACM 比 = 1.1

[0303] 当调节 MMO 催化剂配方以给出超过金属阳离子的钼氧化物阴离子并且与 PEG 造孔剂和二氧化硅粘结剂混合时, 即实施例 5、实施例 7、实施例 8 和实施例 9 催化剂, 这些催化剂的相对催化活性显著增加至 5.3, 是具有 ~1.0 的 ACM 比的 MMO-1 催化剂的相对催化活性的 2 至 2.5 倍。

[0304] 粘结剂和造孔剂对相对催化活性的影响

[0305] 实施例 5 和实施例 9 的催化剂显示了使用二氧化硅粘结剂和造孔剂对催化剂性能的影响。当只有催化剂的 ACM 比从 1.0 升至 1.1, 而没有二氧化硅粘结剂和 PEG 造孔剂时, 实施例 5 的催化剂显示了增加的相对催化活性。实施例 5 催化剂的相对催化活性增加了 1.7 倍。实施例 8 催化剂的相对催化活性显示了使用二氧化硅粘结剂对相对催化活性的影响并且显示了超过未粘结的 MMO-2 实施例 5 催化剂的改善的结果。在实施例 9 催化剂中, 只有二氧化硅粘结剂与催化剂制剂一起使用而没有 PEG 造孔剂。实施例 9 催化剂显示了非常好的相对催化活性, 表明造孔剂有助于相对催化活性和选择性。数据指出, 与实施例 3 和实施例 4 的粘结的商业 MMO-1 催化剂相比, 具有增加的 ACM 比和二氧化硅粘结剂的催化剂具有显著更高的相对催化活性。数据进一步指出增加的 ACM 比和二氧化硅粘结剂可协同作用以改善相对催化活性, 同时保持良好的选择性。与实施例 1 的未粘结的 MMO-1 催化剂相比, 用二氧化硅粘结 MMO-1 的实施例 3 和实施例 4 的催化剂没有改善相对催化活性。然而, 与实施例 5 的催化剂 (显示了超过 MMO-1 催化剂的改善的相对催化活性) 相比, 将二氧化硅粘结并添加至实施例 7 和 8 的催化剂的 MMO-2 配方显示了显著改善的相对催化活性。

[0306] MMO-1 和 MMO-2 催化剂的化学计量用来计算 ACM 比。当存在时, 用 11wt% 的 LUDOX*-40 二氧化硅粘结剂和 2wt% 的 PEG 制备本发明的 MMO-2 催化剂。

[0307] 较慢煅烧温度渐变的影响

[0308] 实施例 7 的催化剂显示了使用具有快速温度梯度和短浸泡时间的脱氮曲线给出了显著降低的选择性, 因此煅烧条件是重要的。

[0309] 实施例 8 和 9 的催化剂显示了用 5°C / 分钟的足够缓慢的升温率和 4.5 小时的长浸泡时间, 产生了良好的催化剂。当使用 PEG 和二氧化硅粘结剂时, 煅烧的 MMO-2 在实施例 8 催化剂中给出约 5.3 的非常高的相对催化活性和良好的选择性。实施例 9 催化剂与 MMO-2 相似, 除了没有使用 PEG 造孔剂而仅有 LUDOX*-40 二氧化硅, 表明 PEG 造孔剂明显对相对催

化活性有较小影响。

[0310] MMO-1v. MMO-2 催化剂性能 -ACM 比 = 0.95v. ACM 比 = 1.1

[0311] 实施例 6 的催化剂显示了当 ACM 比小于 1 时相对催化活性降低,并且在此情况下给出了 1.4 的相对催化活性。因此,比较实施例 5 的未粘结的催化剂和实施例 6 的未粘结的催化剂,其中催化剂之间仅有的区别是与后者的 0.95 的 ACM 比相比,前者的 1.1 的 ACM 比,实施例 5 的催化剂具有比实施例 6 的催化剂的相对催化活性高约 2.6 倍的相对催化活性。

[0312] NiMo(相 1)/CoMo 氧化物晶相的 XRD 数据和催化活性

[0313] XRD 数据指出相对活性增加可与在催化剂制备、干燥和煅烧过程中形成的 NiMo(相 1)/CoMo 氧化物相(图 1 至 3 中显示的 NiMo1/CoMo)的形成的增加相关。该晶相由钼酸根阴离子与镍和钴阳离子的反应形成。据信该晶相的增加是由于添加至催化剂配方的额外的钼酸根阴离子((MoO_4^{2-}))与未反应的镍和钴阳离子的反应。显然,在常规的催化剂配方中,即使阴离子与阳离子摩尔比为 1 或化学计量比,也可能没有足够的钼酸根阴离子((MoO_4^{2-}))与全部的镍和钴阳离子反应。或者,额外的钼酸根阴离子((MoO_4^{2-}))可优先与钴阳离子反应以增加 NiMo(相 1)/CoMo 混合金属氧化物相的量。

[0314] 我们已发现相对催化活性和通过 XRD 分析获得的晶相 NiMo1/CoMo 之间的直接关系。相对衍射峰强度分别在图 1 至 3 中显示和在表 2 至 4 中列出。

[0315]

表 2: $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 催化剂、 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 催化剂和 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 催化剂的金属氧化物相相对峰强度和相对催化活性以及选择性			
催化剂组成	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$	$\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$
MoO_x	2.3	2.2	2.6
NiMo_2	8.3	10.7	6.1
FeMo	8.6	7.6	7.9
NiMo1 ^a /CoMo	44.7	45.1	52.0
BiMo	36.1	34.4	31.4
相对活性	1.0	1.0	1.5
相对选择性	0.0	0.0	1.0

[0316] ^aNiMo 相氧化物

[0317] XRD 分析显示随着与该晶相在催化剂中的浓度相关的 NiMo1/CoMo 混合氧化物相的峰强度增加,相对催化活性增加。在图 1 中,NiMo1/CoMo 峰在 $\text{Mo}_{12.3}$ 催化剂中比 $\text{Mo}_{12.0}$ 催化剂高。相应地, $\text{Mo}_{12.3}$ 的相对催化活性比 $\text{Mo}_{12.0}$ 化学计量催化剂高。相对催化选择性在两种情况中都是良好的。

[0318]

表 3: MMO-1 催化剂的金属氧化物相相对峰强度和相对催化活性以及选择性 v. 消化时间				
催化剂组合物	1	2	3	4
消化时间	10 小时	5 小时	2 小时	0 小时
MoO _x	1.7	2.7	2.2	1.1
NiMo ₂	4.2	6.6	10.1	11.4
FeMo	6.7	5.6	10.8	10.6
NiMo ^a /CoMo	59.6	58.1	42.9	41.5
BiMo	27.8	27.0	34.0	35.4
相对活性	1.1	1.1	0.7	0.3
相对选择性	0.0	0.0	--	--

[0319] ^aNiMo 相 1 氧化物

[0320] 在图 2 中, 其中显示了实验结果, 在制备中, 在消化周期开始之后的 0 小时、2 小时、5 小时和 10 小时的湿化学合成过程中取得样品。消化周期在湿化学合成过程中添加完所有的化学反应物之后立刻发生。结果显示 NiMo^a/CoMo 晶相随时间发展, 并且该相浓度越高, 相对催化活性也越高。参见表 3 中的数据, 0 小时的消化时间的相对催化活性为 0.3, 而 5 和 10 小时的消化时间的相对催化活性为 1.1。

[0321]

表 4: MMO-1 催化剂相对于 MMO-2 催化剂的金属氧化物相相对峰强度和相对催化活性以及选择性		
催化剂类型	MMO-1	MMO-2
MoO _x	3.7	--
NiMo ₂	9.6	--
FeMo	7.7	7.7
NiMo ^a /CoMo	47.1	53.5
BiMo	31.9	28.1
相对活性	1.1	2.0 - 2.5
相对选择性	0.0	0.0

[0322] ^aNiMo 相氧化物

[0323] 图 3 显示了连续趋势, 其中 NiMo^a/CoMo 晶相存在越多, 相对催化活性越高。具有 ≥ 1.1 且小于 2.0 的 ACM 比的 MMO-2 催化剂具有 2 至 2.5 倍于具有 ≤ 1.0 的 ACM 比的 MMO-1 的相对催化活性。MMO-1 峰强度与在图 1 和 2 中所出现的强度相同。

[0324] 相对催化活性和 NiMo^a/CoMo 晶相之间的关系的另外依据列于表 5 中。在该实验中, 在 10 小时消化步骤后收回一部分浆料并且过滤母液留下滤饼。已知母液含有水溶性二价金属 Ni、Co、Mg 和 Zn, 留下不含这些金属的滤饼。

[0325] 通过典型的 MMO-1 制备中的如包括干燥、成型和煅烧的常规处理所述滤饼。由于二价金属在催化剂中存在, 有非常少的或没有 NiMo^a/CoMo 晶相出现。与常规 MMO-1 催化剂的 1.0 相对催化活性相比, 相应的相对催化活性为 0.12 并且 ACM 比为 2.27。

[0326]

表 5: 具有 2.27 的 ACM 比的催化剂的相对催化活性

样品	相对活性	ACM 比	%金属							
			Mo	W	Bi	Fe	Co	Mg	Zn	Cs
参照	1.1	1	38	1.96	7	4.2	3.7	0.44	1.22	2.6
过滤后	0.12	2.27	46	2.3	8.4	4.8	0.027	0.0005	0.005	2.5

[0327] 解释更高 NiMo1/CoMo 晶相的模型

[0328] 无意与任何通过增加 ACM 比而增加相对催化活性的解释相联,我们相信当将少量钼酸盐加入到催化剂配方时,有更好的机会在煅烧时使所有的二价金属反应以形成诸如 NiMoO_4 、 CoMoO_4 、 MgMoO_4 和 ZnMoO_4 的混合氧化物。认为在催化剂制备时二价金属位于其它金属钼酸盐的顶部。认为太多钼酸盐导致过量的对该烯烃氧化反应不利的三氧化钼 (MoO_3)。同样地,如果没有足够的钼,则有过量的二价金属和诸如 NiMoO_4 、 CoMoO_4 、 MgMoO_4 和 ZnMoO_4 的混合氧化物的减少,已知其对催化剂性能同样不利。据信对于本发明的 Mo 混合金属氧化物,连续添加 Mo 时, MoO_3 的水平变得足够高使得通过优选的晶相的形成实现的催化剂活性增强被 MoO_3 对催化剂活性的负影响抵消。据信这发生在 2.00 和更高的 ACM 值处。

[0329] 关于限定本发明的催化剂的化学计量方面的阴离子与阳离子摩尔 (ACM) 比,本发明的催化剂是唯一定义的并且区别于现有技术的催化剂。最广泛地,本发明的催化剂通过 Mo 的添加而具有大于 1.00 且小于 2.00 (优选地大于 1.06 且小于 2.00) 的 ACM 比,使得在催化剂中 Mo 摩尔比高于三价、二价和单价金属阳离子的比率。因此,使用 12.9 的 Mo 含量代替 12.0 来制备本发明的催化剂,同时使催化剂中的其它金属组分保持在相似的摩尔浓度以产生具有惊人增加的相对催化活性的催化剂。我们相信在催化剂中化学计量以上的额外的钼增加了钼酸镍和钼酸钴的形成,其转而显著增加相对催化活性。然而,如果钼增加太多,那么可形成实际上降低相对催化活性的其它晶相。

[0330] 由通过加入化学计量 (即产生具有 1.0 的 ACM 比的催化剂的钼或钼和钨的量) 以上的额外量的钼而调节 ACM 比至大于 1.00 但小于 2.00 的值,同时保持 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比,引起的相对催化活性的具体显著的增加是意想不到的。现有技术显示具有小于 1.0 的 ACM 比的催化剂组合物具有比具有 1.0 的 ACM 比的催化剂组合物减少的相对催化活性,而本文进行的实验显示具有大于或等于 2.0 的 ACM 比的催化剂组合物也具有减少的相对催化活性。另一方面,我们发现具体的高活性催化剂组合物的方案,其中催化剂组合物的特点在于具有 ≥ 1.06 且 < 2.0 的 ACM 比以及在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比。通过将相对小的额外量的钼加入催化剂组合物中同时保持 M' 与 M 摩尔比而带来理想的 ACM 比。据信该相对小的钼的增加量导致诸如镍和钴混合钼酸盐的二价金属混合钼酸盐的形成的可测量的增加。虽然不旨在受任何具体的理论束缚,但是发明人相信在催化剂组合物中的该相对小的钼的增加量,同时保持 M' 与 M 摩尔比在其指定范围,以及对应的二价金属混合钼酸盐的增加可能是造成与具有在这些指定值 (即, (1) $1.00 < \text{ACM 比} < 2.00$ 和 (2) 在 1.95 和 2.15 之间的 M' 与 M 摩尔比) 之外的 ACM 比和 M' 与 M 摩尔比的催化剂组合物相比,相对催化活性增加多达 2.5 倍的原因。发明人相信,该相对小的额外量的钼的添加允许钼酸盐和诸如镍和钴的二价金属 M' 的更完全的反应以产生对应的混合钼酸镍钴,而太多钼的添加,由于其它较少催化活性的晶相的形成而减少了相对催化活性。

[0331] 图4显示了由在26.7度观察到的相对XRD峰强度计数表示的 NiMoO_4 (相1)/ CoMoO_4 的浓度和相对催化活性增加之间的关系。当 NiMoO_4 (相1)/ CoMoO_4 的浓度增加时,催化活性增加。我们相信,由于钼与镍和钴氧化物之间的更好的全面反应以形成更多催化活性的混合金属钼酸盐(其由存在稍多的钼与镍和钴氧化物反应而产生),相对催化活性增加。

[0332] 图5显示了只增加催化剂中钼的浓度不一定导致较高活性的催化剂。图5显示当催化剂中的钼(由催化剂配方中的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 克数表示)增加时,晶相 NiMo (相1)/ CoMo_4 (本文有时称为 NiMo1/CoMo_4)在 $\text{Mo}_{12.9}$ 处增加至最大值,但是随后随着催化剂中的钼浓度增加而减小。不能确定地知道为什么会发生该情况,但是最有可能的原因是因为当较少催化活性的催化剂配方中的钼浓度增加到约49g的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 以上时,有利于另一晶相的形成。图5的具有2.5(最右边的数据点)的催化活性的MMO-2催化剂没有出现在表1中;该具体的催化剂具有1.12的ACM值。

[0333] 本发明还包括烯烃到醛的气相催化氧化的方法,该方法包含:

[0334] 在包含下式(I)的混合金属氧化物的催化剂存在下,使烯烃和含分子氧的气体接触以形成不饱和醛:



[0336] 其中:

[0337] M为选自由三价过渡金属、三价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的三价金属;

[0338] M'为选自由碱土金属、二价过渡金属、二价非过渡金属和它们的混合物组成的组中的二价金属;

[0339] M''为选自由碱金属、单价过渡金属和它们的混合物组成的组中的单价金属;

[0340] Z为当添加到预催化剂的制备中时为氧化物的形式并且选自由铈、镱、磷、硼、硫、硅、铝、钛、锆、钒、钨和它们的混合物组成的组中的元素;

[0341] a为在12.3和14.0之间的数;b为在0.0和0.4之间的数;c为在2.0和4.0之间的数;d为在5.0和8.0之间的数;e为在0.5和1.5之间的数;f为在0.5和1.5之间的数;并且g为满足该式的化合价的数;

[0342] 其中所述混合金属氧化物具有:大于1.00且小于2.00的阴离子与阳离子摩尔(ACM)比;且M'与M摩尔比在1.95和2.15之间,并且

[0343] 其中ACM比定义为 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 比 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 或 $2(a+b) / (3c+2d+e)$,以及

[0344] 回收包含醛的产物流。

[0345] 所述方法的各种实施方式包括包含式(II)至(VI)的任意和全部的混合金属氧化物,以及本公开通篇讨论的ACM比和M'与M摩尔比的任意和全部范围。还可包括使用混合金属氧化物的烯烃氧化到醛的本领域已知的各种其它步骤,如可用于具体实施方式中,如技术人员所认可。

[0346] 通过引用并入本文例举的所有参照。虽然参照其优选实施方式公开了本发明,但是本领域技术人员从阅读本说明书可了解到可进行不背离如以上描述和以下要求的本发明的精神和范围的变化和修改。

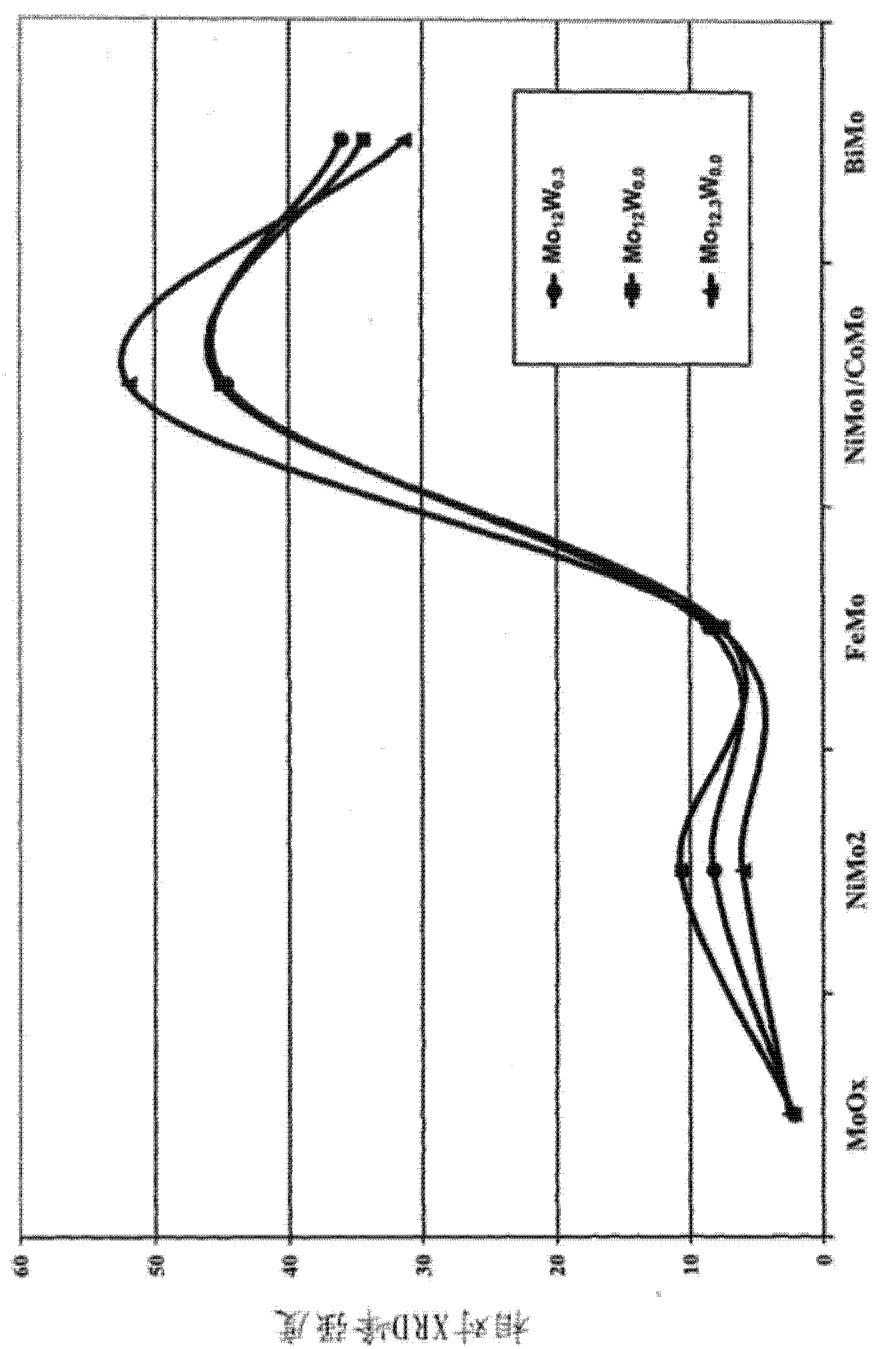


图 1

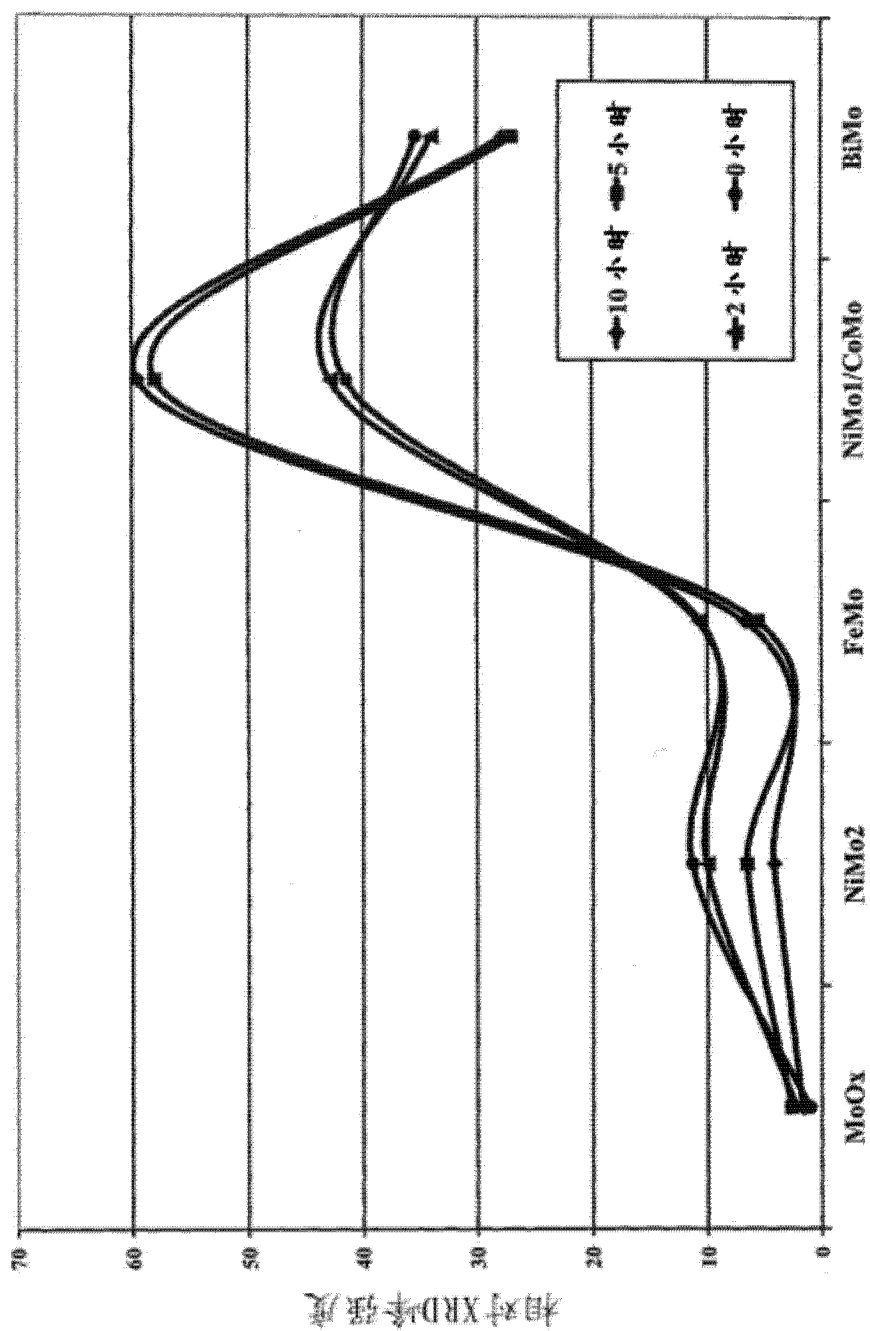


图 2

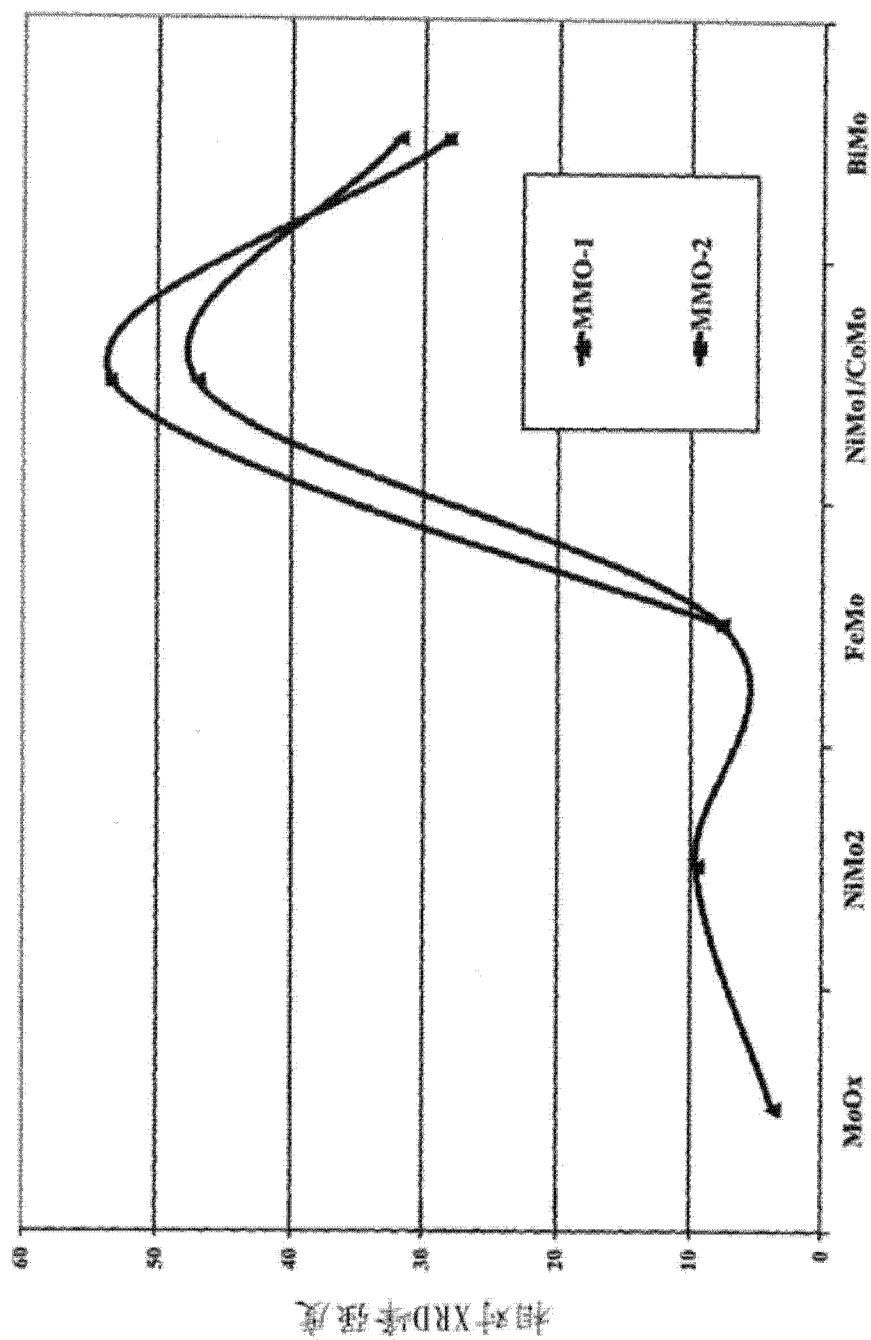


图 3

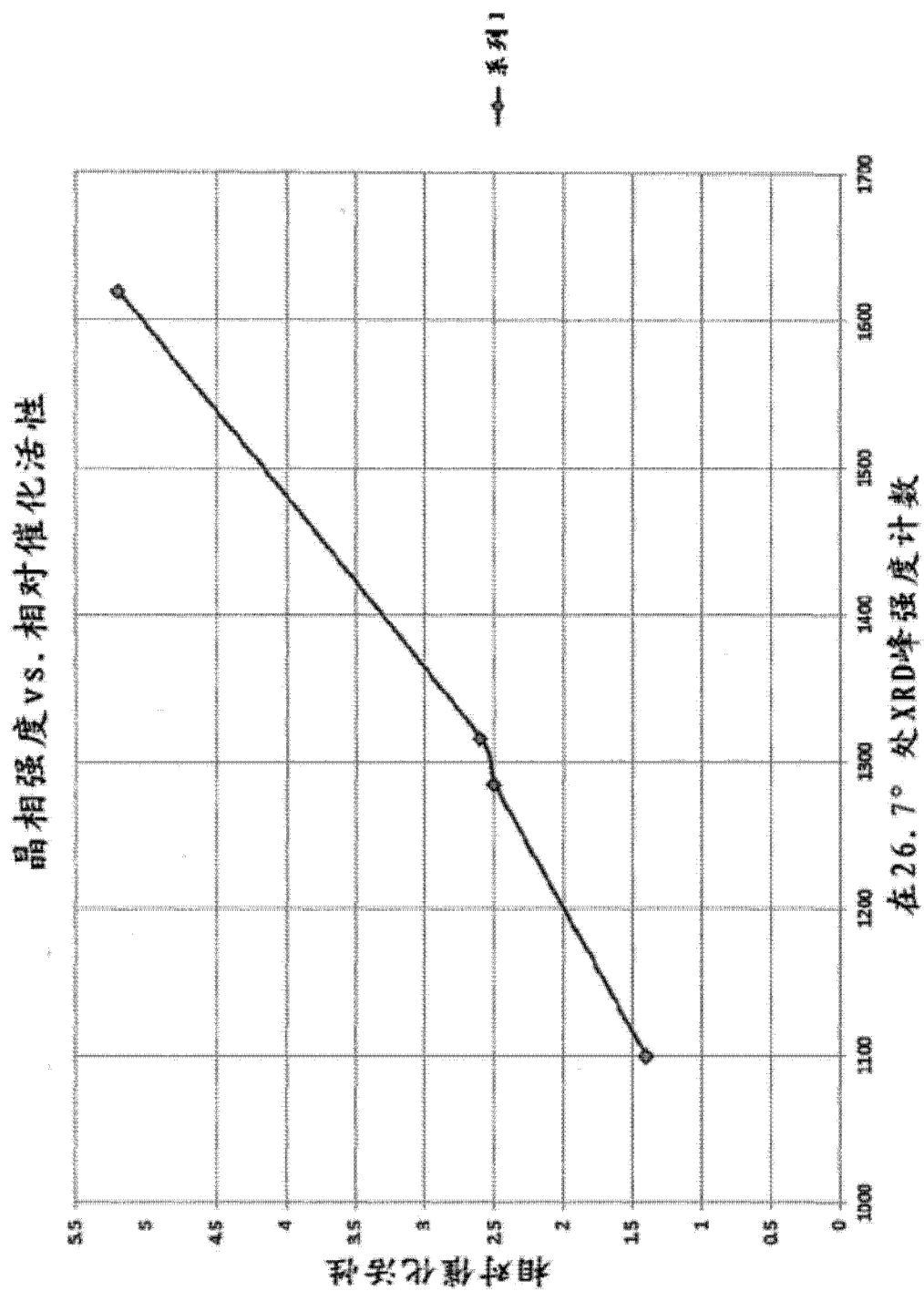


图 4

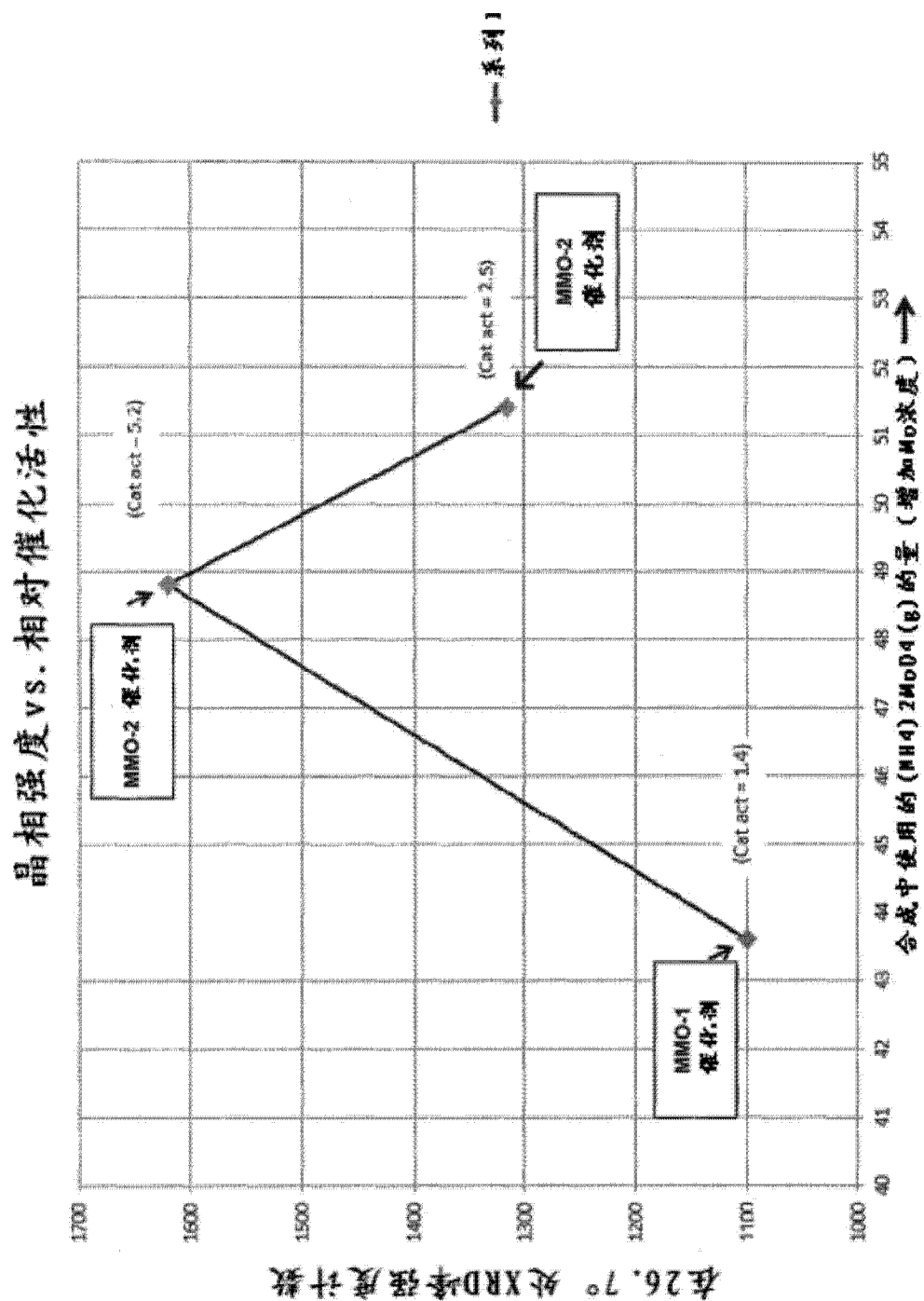


图 5