

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 27/047
B01J 23/24
C07C 51/16



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02105871.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1212891C

[22] 申请日 2002.4.12 [21] 申请号 02105871.7
[30] 优先权
[32] 2001. 4.12 [33] US [31] 60/283,260
[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 A·M·盖夫内 M·D·赫夫那
R·宋
审查员 李雪霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 NO_x 处理的混合金属氧化物催化剂
[57] 摘要

一种含有混合的金属氧化物的催化剂被用于将
烷或烷烯混合物汽相氧化为不饱和酸，并且被用于
将烷或烷烯混合物汽相氨氧化为不饱和腈。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种提高催化剂性能特性的方法，包括下述步骤：

a)为具有经验式 $A_aD_bE_cX_dO_e$ 的混合金属氧化物提供前体，其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素，D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素，E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素，X 至少是一种选自下述元素的元素：Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu，并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态；

b)向所述前体中加入 NO_x 源形成混合物；和

c)在所述 NO_x 存在于所述混合物中时烧结所述混合物从而得到一种催化剂组合物，其在 X 射线衍射角 2θ 为 22.1° , 27.1° , 28.2° , 36.2° , 45.2° 和 50° 处具有衍射峰，当与类似经验式的未处理催化剂相比，在衍射角 2θ 为 27.1° 处的衍射峰相对增加。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述 NO_x 源选自硝酸、硝酸铵、亚硝酸铵、NO、 NO_2 、或它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述 NO_x 源是硝酸。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述提供步骤(a)包括在至少一种溶剂中形成金属化合物的混合物，其中至少一种金属化合物含有氧。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述加入步骤(b)包括加入气态的所述 NO_x 源。

6. 一种制备不饱和羧酸的方法，包括在催化剂存在下将烷或烷烯混合物进行汽相催化氧化反应，所述催化剂含有具有经验式 $A_aD_bE_cX_dO_e$ 的混合金属氧化物，

其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素，D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素，E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素，X 至少是一种选自下述元素的元素：Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co,

Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu; 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于所述其它元素的氧化态, 所述催化剂组合物由烧结含有催化剂前体和 NO_x 源的混合物制成, 其在 X 射线衍射角 2θ 为 22.1° , 27.1° , 28.2° , 36.2° , 45.2° 和 50° 处具有衍射峰, 当与类似经验式的未处理催化剂相比, 在衍射角 2θ 为 27.1° 处的衍射峰相对增加。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述 NO_x 源选自硝酸、硝酸铵、亚硝酸铵、 NO 、 NO_2 、或它们的混合物。

8. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述 NO_x 源是硝酸。

9. 一种改进的催化剂组合物, 含有: 具有经验式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物, 其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素, D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素, E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu, 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态; 其中所述催化剂组合物被处理到在 X 射线衍射角 2θ 为 22.1° , 27.1° , 28.2° , 36.2° , 45.2° 和 50.0° 处具有衍射峰, 当与类似经验式的未处理催化剂相比, 在衍射角 2θ 为 27.1° 处的衍射峰相对增加。

NO_x 处理的混合金属氧化物催化剂

本发明涉及通过汽相催化氧化将烷或烷烯混合物氧化为相应的不饱和羧酸的改进催化剂；该催化剂的制备方法；和将烷或烷烯混合物汽相催化氧化为相应的不饱和羧酸的方法。

本发明还涉及在氨存在下通过将烷或烷烯混合物进行汽相催化氧化来制备不饱和腈的方法。

腈例如丙烯腈和甲基丙烯腈作为制备纤维、合成树脂、合成橡胶等的重要中间体已经被工业化生产。制备这种腈最常用的方法是在催化剂存在的高温气相下将烯烃例如丙烯或异丁烯与氨和氧气进行催化反应。实施该方法的公知催化剂包括 Mo-Bi-P-O 催化剂、V-Sb-O 催化剂、Sb-U-V-Ni-O 催化剂、Sb-Sn-O 催化剂、V-Sb-W-P-O 催化剂和通过机械混合 V-Sb-W-O 氧化物和 Bi-Ce-Mo-W-O 氧化物得到的催化剂。然而，考虑到丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯之间的价格差异，注意力集中在开发一种通过氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中低级烷例如丙烷或异丁烷作原料，在催化剂存在下气相中与氨和氧气催化反应。

特别是，US5,281,745 公开了一种制备不饱和腈的方法，包括将烷和氨在催化剂存在下气相中进行催化氧化，所述催化剂满足如下条件：

(1) 混合金属催化剂用经验式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{X}_x\text{O}_n$ 表示，其中 X 至少是一种选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钯、铂、铈、铋、硼和铈，并且当 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $x=0.01-1.0$, n 为满足金属元素总价数的数值；和

(2) 催化剂在其 X 射线衍射图案的下述 2θ 角 ($\pm 0.3^\circ$) 处具有 X 射线衍射峰： 22.1° , 28.2° , 36.2° , 45.2° 和 50.0° 。

类似地，日本专利申请公开 6-228073 公开了腈的制备方法，

包括在混合的金属氧化物催化剂存在下气相中将烷和氨反应，所述催化剂具有通式 $W_aV_bTe_cX_nO_n$ ，其中 X 表示一种或多种选自下述元素的元素：铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、镍、钼、钨、锑、铟和铈，并且当 $a=1$ ， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $x=0.01-1.0$ ， n 由元素的氧化态确定。

US6,043,185 也公开了丙烯腈或甲基丙烯腈的制备方法中使用的催化剂，所述制备方法包括通过在反应区使催化剂与反应物催化接触，在汽相中将选自丙烷和异丁烷的链烷烃与分子氧和氨催化反应，其中催化剂具有经验式 $Mo_aV_bSb_cGa_dX_eO_x$ ，其中 X 选自下述元素中的一种或多种：As, Te, Se, Nb, Ta, W, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, B, In, Ce, Re, Ir, Ge, Sn, Bi, Y, Pr, 碱金属和碱土金属，并且当 $a=1$ ， $b=0.0-0.99$ ， $c=0.01-0.9$ ， $d=0.01-0.5$ ， $e=0.0-1.0$ ， x 由存在的阳离子的氧化态确定。

不饱和羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸是工业上制备多种合成树脂、涂料和增塑剂的重要原料，目前制备丙烯酸的方法包括由丙烯原料开始的两步催化氧化反应。第一阶段，丙烯通过改性钼酸铋催化剂时转变为丙烯醛。第二阶段，使用主要由钼和钒氧化物组成的催化剂将第一阶段产生的丙烯醛转化为丙烯酸。大多数情况下，催化剂配方是催化剂供应商的所有权，但是该技术是成熟的。此外，存在一种动机，就是开发一种一步法由对应的烯制备不饱和酸的方法。因此，现有技术描述了这种方法，其中复合金属氧化物催化剂被用于在一步法中由对应的烯制备不饱和酸。

欧洲专利申请 0630879B1 公开了一种制备不饱和醛和羧酸的制备方法，该方法包括在催化剂(i)和催化剂(ii)存在下将丙烯、异丁烯或叔丁醇与分子氧进行汽相催化氧化制成相应的不饱和醛和不饱和羧酸，其中催化剂(i)是用通式 $Mo_aBi_bFe_cA_dB_eC_fD_gO_x$ 表示的催化剂复合氧化物，其中 A 表示 Ni 和/或 Co，B 表示选自 Mn, Zn, Ca, Mg, Sn 和 Pb 的至少一种元素，C 表示选自 P, B, As, Te, W, Sb 和 Si 的至少一种元素，D 表示选自 K, Rb, Cs 和 Tl 的至少一种元

素；并且当 $a=12$, $0 < b \leq 10$, $0 < c \leq 10$, $1 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 20$ 和 $0 \leq g \leq 2$ 时, x 是取决于其它元素氧化态的数值；催化剂(ii)是氧化钼, 其中其本身对所述的汽相催化氧化基本上呈惰性。

日本专利申请公开 07-053448 公开了在混合的金属氧化物存在下通过丙烯的汽相催化氧化方法制备丙烯酸, 其中混合的金属氧化物含有 Mo, V, Te, O 和 X, 其中 X 至少是一种选自 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Li, Na, K, Rb, Cs 和 Ce 的元素。

国际专利申请公开 WO 00/09260 公开了一种选择性氧化丙烯为丙烯酸和丙烯醛的催化剂, 所述催化剂含有一种催化剂组合物, 该组合物含有下述比例 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$ 的元素 Mo, V, La, Pd, Nb 和 X, 其中 X 是 Cu 或 Cr 或它们的混合物, $a=1$, $b=0.01-0.9$, $0 < c \leq 0.2$, $d=0.0000001-0.2$, $e=0-0.2$, $f=0-0.2$, 并且 a, b, c, d, e 和 f 的数值分别表示催化剂中 Mo, V, La, Pd, Nb 和 X 的相对原子比例, 并且元素结合氧存在。

也存在使用成本低的丙烷原料制备丙烯酸的商业动机。因此, 现有技术公开了这种方法, 其中混合的金属氧化物催化剂被用于在一步法中将丙烷转化为丙烯酸。

US5,380,933 公开了一种制备不饱和羧酸的方法, 包括在催化剂存在下将烷进行汽相催化氧化反应, 其中催化剂含有作为必要组分的含有 Mo, V, Te, O 和 X 的混合金属氧化物, 其中 X 至少是一种选自下述元素的元素: 铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钇、钴、铈、镍、钡、铂、镱、铍、硼、铟和铈; 其中以除了氧之外的必要组分总量计, 各个基本组分的比例满足下述关系: $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$, $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$, $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 和 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$, 其中 $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ 和 $r(\text{X})$ 分别是以除了氧之外的必要组分的总量计, Mo, V, Te, 和 X 的摩尔分数。

国际专利申请 WO 00/29106 公开了用于选择性氧化丙烷为包括丙烯酸、丙烯醛和乙酸的氧化产物的催化剂, 所述催化剂系统含有

一种催化组合物,该组合物含有 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, 其中 X 是选自 La, Te, Ge, Zn, Si, In 和 W 的至少一种元素, $a=1$, $b=0.01-0.9$, $0 < c \leq 0.2$, $d=0.0000001-0.2$, $0 < e \leq 0.2$, $f=0-0.5$, 并且 a, b, c, d, e 和 f 的数值分别表示催化剂中 Mo, V, Ga, Pd, Nb 和 X 的相对原子的比例, 并且元素结合氧存在。

日本专利申请公开 2000-037623 公开了一种制备不饱和羧酸的方法, 包括在催化剂存在下将烷进行汽相催化氧化, 所述催化剂具有经验式 $\text{MoV}_a\text{Nb}_b\text{X}_c\text{Z}_d\text{O}_n$, 其中 X 是选自 Te 和 Sb 的至少一种元素, Z 是选自 W, Cr, Ta, Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Zn, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, P, Bi, Y, 稀土元素和碱土元素, $0.1 \leq a \leq 1.0$, $0.01 \leq b \leq 1.0$, $0.01 \leq c \leq 1.0$, $0 \leq d \leq 1.0$, n 是由其它元素的氧化态确定的。

尽管上述文献试图为将烷氧化为不饱和羧酸和将烷氨氧化为不饱和腈提供新型的改进的催化剂, 但是为这种催化氧化提供经济可行方法的阻力之一在于对提供合适转化和合适选择性, 由此为不饱和产物提供充足的产率的催化剂的鉴定。

本发明提供了催化剂, 其性能通过用 NO_x 源处理混合的金属氧化物催化剂前体形成处理的混合物, 并在 NO_x 存在于混合物中时烧结处理的混合物而提高。

因此, 本发明第一方面提供一种改进性能的方法, 包括如下步骤:

a) 为具有经验式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物提供前体, 其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素, D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素, E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu, 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态;

b) 向所述前体中加入 NO_x 源形成混合物;

c) 在所述 NO_x 存在于所述混合物中时烧结所述混合物。

第二方面, 本发明提供一种制备不饱和羧酸的方法, 包括在催化剂存在下将烷或烷烯混合物进行汽相催化氧化反应, 所述催化剂含有具有经验式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物, 其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素, D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素, E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu, 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态。当该催化剂组合物处于前体状态时, 用 NO_x 源例如硝酸处理并烧结。

第三方面, 本发明提供一种制备不饱和腈的方法, 包括在催化剂存在下将烷或烷烯混合物和氨进行汽相催化氧化反应, 所述催化剂含有具有经验式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物, 其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素, D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素, E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu, 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态。当该催化剂组合物处于前体状态时, 用 NO_x 源例如硝酸处理并烧结。

第四方面, 本发明提供含有具有经验式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物的催化剂组合物, 其中 A 至少是一种选自 Mo 和 W 的元素, D 至少是一种选自 V 和 Ce 的元素, E 至少是一种选自 Te, Sb 和 Se 的元素, X 至少是一种选自下述元素的元素: Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn,

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu, 并且 $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, e 取决于其它元素的氧化态。该催化剂组合物处理到在 X 射线衍射角 2θ 为 22.1° , 27.1° , 28.2° , 36.2° , 45.2° 和 50.0° 处具有衍射峰, 当与类似经验式的未处理催化剂相比, 在衍射角 2θ 为 27.1° 处的衍射峰相对增加。

鉴于此, 除了上面指出的 27.1° 处的峰之外, 在处理的混合金属氧化物的 X 射线衍射图案中, 优选的混合金属氧化物在特定的衍射角 2θ 处有下面五个主要的衍射峰 (用 Cu-K α 作放射源测试的):

X 射线晶格面		
衍射角 2θ ($\pm 0.3^\circ$)	中间间距 ($\text{\AA}$)	相对强度
22.1°	4.02	100
28.2°	3.16	20-150
36.2°	2.48	5-60
45.2°	2.00	2-40
50.0°	1.82	2-40

X 射线衍射峰的强度根据测试的各个晶体而改变。然而, 相对于 22.1° 处的峰强度为 100 的强度通常在上述范围内。通常, $2\theta = 22.1^\circ$ 和 28.2° 的峰强度是清楚地观测到的。然而, 只要上述五个衍射峰是可以观测到的, 即使除了上述五个衍射峰之外还观测到其它的峰 (例如 27.1°), 基本的晶体结构也是相同的, 并且这种结构就是对本发明有用的。

现在, 对本发明第一方面进行更详细地描述, 混合的金属氧化物是用 NO_x 源处理催化剂前体混合物制备的。应当知道, 本文中 NO_x 涵盖包括氮和氧的所有化合物, 而不限定于具体的化学计量。然而, 在优选实施方式中, x 至多 3, 更优选的是 1 或 2 的整数。

第一步, 催化剂前体混合物是按照合适的量通过混合金属化合物和至少一种溶剂形成的, 优选至少一种金属化合物含有氧, 并且溶剂可以是淤浆、溶液和两者的结合形式。提供 NO_x 源并至少与部

分前体混合物接触。然后除去液体并烧结前体混合物。

更具体地说，如上所述，尽管在催化剂制备的这一阶段可以形成淤浆，但优选的是形成前体溶液。通常，溶液中的金属化合物含有如上所定义的 A、D、E、X、Y 和 O。

前体溶液的适合溶剂包括水；醇（包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、和二醇等）；以及本领域公知的其它极性溶剂。通常，优选水。水是适合用于化学合成的任何水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。水用量优选足以使元素在溶液中基本上足够长时间地避免或减少制备过程中的组分和/或相分离。因此，水用量根据组合材料的量和溶解性而改变。尽管如上所述，更少的水量有可能形成淤浆，但是优选地是，水用量要足以在混合时形成水溶液。

该前体混合物用 NO_x 源处理。优选实施方式中，处理是这样进行的，将前体混合物进一步与一流体混合从而向该前体混合物中引入 NO_x ，然后干燥或烧结所得混合物。因此，流体优选含有 NO_x 源例如硝酸、硝酸铵、亚硝酸铵。 NO 、 NO_2 或它们的混合物。更优选地是，流体是液体例如水溶液，含有溶解或分散其中的 NO_x 源。另一个实施方式中，含有 NO_x 源的气体是通过鼓泡或其它方式引入到前体混合物中来处理混合物是预料之中的。在更优选的实施方式中，烧结之前的前体混合物是将前体混合物与硝酸溶液混合形成所得混合物，其中硝酸含量为 0.01-20wt%，更优选 0.05-10wt%。在又一个优选的实施方式中，所得混合物含有 0.1-1.5wt% 的硝酸。另一种表达方式是，烧结前，硝酸含量优选至少为混合物的 500ppm，更优选至少为 1500ppm。优选浓度范围的实例包括 1000 - 15,000ppm 的硝酸。

另一个实施方式中， NO_x 源包括含量为 500-12,000ppm，更优选 1000-9000ppm 的 NO_2 。

举例说明，当制备通式为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ （其中元素 A 是 Mo，元素 D 是 V，元素 E 是 Te，元素 X 是 Nb）的混合金属氧化物时，将草酸铌水溶液和硝酸水溶液加入到七钼酸铵、偏钒酸铵和碲酸的水

溶液或淤浆中，以使各个金属元素的原子比为规定的比例。具体实施例中，还可以预料的是，将5%的硝酸水溶液与草酸铈水溶液以1:10-1.25:1体积比混合，更优选的是以1:5-1:1的体积比混合。

一旦形成所得的 NO_x 源处理的混合物，就将其中的液体通过本领域公知的适当方法除去，形成催化剂前体。这些方法包括，但不限于真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、旋转式汽化和空气干燥。真空干燥通常在10mmHg-500mmHg的压力下进行。冷冻干燥通常是例如使用液氮冷冻淤浆或溶液，并在真空下干燥冷冻的淤浆或溶液。喷雾干燥通常是在惰性气体例如氮气或氩气中，在入口温度为125℃-200℃出口温度为75℃-150℃下进行。旋转式汽化通常是在浴温为25℃-90℃压力为10mmHg-760mmHg下进行，优选在浴温为40℃-90℃压力为10mmHg-350mmHg下进行，更优选在浴温为40℃-60℃压力为10mmHg-40mmHg下进行。25℃-90℃下进行空气干燥可能是有效的。旋转式汽化或空气干燥通常是优选的。

所得催化剂前体一形成就进行烧结。烧结可以在含氧气氛或基本上无氧下例如惰性气氛或真空下进行。惰性气氛可以是任何基本上惰性的物质，即与催化剂前体不反应或不相互作用。合适的实例包括，但不限于氮气、氩气、氙气、氦气或它们的混合物。优选的惰性气体是氩气或氮气。惰性气体可以流过催化剂前体的表面，或不流过（静止环境）。当惰性气体流过催化剂前体表面时，流速可在很大范围内变化，例如空速为1-500 hr^{-1} 。

烧结通常在350℃-850℃下进行，优选在400℃-700℃下进行，更优选在500℃-640℃下进行。烧结进行的时间要适于形成上述催化剂。通常，为得到理想的改进了的混合金属氧化物，烧结时间为0.5-30小时，优选1-25小时，更优选1-15小时。

在优选的操作模式中，催化剂前体是在两个步骤中烧结的。第一阶段，将催化剂前体在275℃-400℃，优选275℃-325℃的氧化环境（例如空气）中烧结15分钟至8小时，优选1-3小时。第二阶段，将第一阶段中得到的物质在500℃-700℃，优选550℃-

650℃的非氧化环境（例如惰性气体）中烧结15分钟至8小时，优选1-3小时。任选地，可以在第二阶段烧结过程中加入还原气体例如氨或氢气。

在特别优选的操作模式中，第一阶段将催化剂前体在室温下置于所需的氧化气氛中，然后升温到第一阶段烧结温度并在此持续第一阶段所需的烧结时间。然后将气氛用所需的第二阶段烧结所需的非氧化气氛代替，将温度升高到第二阶段烧结所需的温度并在此保持第二阶段烧结所需的时间。

尽管烧结时可以使用任何类型的加热装置例如炉，但是优选的是在指定气体流动下进行烧结。因此，有利的是，在所需气体连续流过固体催化剂前体颗粒床下，进行烧结。

烧结后形成了具有通式 $A_aD_bE_cX_dO_e$ 的催化剂，其中 A、D、E、X、O、a, b, c, d 和 e 同上面定义。

上面改进了的混合金属氧化物的原料并不限于上面描述的那些。举例说明，可以使用大量物质，包括：氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、醇盐、乙酰丙酮化物和有机金属化合物。例如，七钼酸铵可以用作催化剂中钼的来源。然而，化合物例如 MoO_3 , MoO_2 , $MoCl_5$, $MoOCl_4$, $Mo(OC_2H_5)_5$, 乙酰丙酮钼、磷钼酸和硅钼酸也可以用于代替七钼酸铵。类似地，偏钒酸铵可以用于作为催化剂中钒的来源。然而，化合物例如 V_2O_5 , V_2O_3 , $VOCl_3$, VCl_4 , $VO(OC_2H_5)_3$, 乙酰丙酮钒和乙酰丙酮氧钒也可以用于代替偏钒酸铵。碲源可以包括碲酸、 $TeCl_4$, $Te(OC_2H_5)_5$, $Te(OCH(CH_3)_2)_4$ 和 TeO_2 。铌源可以包括草酸铌、 Nb_2O_5 , $NbCl_5$, 铌酸或 $Nb(OC_2H_5)_5$ 以及更常用的草酸铌。如上所讨论的，优选的 NO_x 源的实例包括但不限于硝酸、硝酸铵、亚硝酸铵、NO、 NO_2 或它们的混合物。

由此得到的混合金属氧化物本身具有优异的催化活性。然而，混合金属氧化物可以通过研磨变为更高活性的催化剂。对于研磨方法没有特殊限制，常规方法都可以使用。对于干研磨方法，可以提及的是，例如气流研磨机，其中粗颗粒在用于研磨的高速气流中彼

此碰撞。对于小规模操作，研磨不但可以使用机械方法而且可以使用马达或类似装置。

对于研磨是通过向上述混合金属氧化物中加入水或有机溶剂的湿态下进行的湿研磨方法，可以提及的是使用旋转圆筒式中碾磨机或中型搅拌式碾磨机的常规方法。旋转圆筒式中型碾磨机是湿式碾磨，其中进行研磨物体的容器是旋转的，举例说明，它包括球磨机和棒磨机。中型搅拌式碾磨机是一种湿式碾磨，其中进行研磨的物体装在用搅拌装置搅拌的容器中，举例说明，它包括旋转螺杆型碾磨机和旋转盘型碾磨机。

研磨条件应当设定为满足上述改进的混合金属氧化物的性能、湿式研磨中使用的溶剂的粘度、浓度等、或研磨装置的最佳条件。然而，优选的是，研磨进行到使研磨的催化剂前体的平均颗粒大小通常至多为 20 μm ，更优选至多为 5 μm 。催化性能有可能由于这种研磨而得到提高。

此外，有时，有可能通过向研磨的催化剂前体中再次加入溶剂形成溶液或淤浆，随后再次干燥而使催化活性进一步提高。对于溶液或淤浆的浓度没有特殊限制，通常将溶液或淤浆调整到使研磨的催化剂前体的原料总量为 10 - 60wt%。然后，将该溶液或淤浆通过例如喷雾干燥、冷冻干燥、蒸发干燥或真空干燥的方法干燥，优选通过喷雾干燥方法进行。此外，类似干燥也可以用于进行湿式研磨的时候。

上述方法得到的氧化物可以用作最终催化剂，但是它可以进一步在一般温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ - 700 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 0.1-10 小时。

所得混合金属氧化物本身可以用作固体催化剂。它也可以根据本领域公开的技术制成带有适当载体的催化剂。此外，它可以根据反应器的规模或系统，利用本领域公开的技术加工成适当形状或颗粒大小。

现在对本发明第二方面进行更详细的描述，本发明提供了一种制备不饱和羧酸的方法，包括将烷或烷烯混合物（“烷/烯”）在

含有上述改进了的混合金属氧化物的存在下进行汽相催化氧化反应，制成不饱和羧酸。

在制备这种不饱和羧酸时，优选的是使用含有蒸汽的原料气体。此时，作为供给到反应体系中的原料气体，通常使用的是含有含蒸汽烷或含蒸汽烷烯混合物和含氧气体的气体混合物。然而，含蒸汽烷或含蒸汽烷烯混合物和含氧气体的气体可以交替地供给反应系统中。使用的蒸汽可以以蒸汽气体的形式存在于反应体系中，加入的方式没有特别限制。

此外，可以供给惰性气体例如氮气、氩气或氦气作为稀释气体。原料气体中（烷或烷烯混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）的摩尔比优选为（1）：（0.1-10）：（0-20）：（0.2-70），更优选为（1）：（1-5.0）：（0-10）：（5-40）。

当蒸汽与烷或烷烯混合物一起作为原料气体供给时，不饱和羧酸的选择性明显提高，并且不饱和羧酸可以由烷或烷烯混合物简单地通过一步接触高产率地制备。然而，常规技术使用稀释气体例如氮气、氩气或氦气来稀释原料。为了调整稀释气体的空速、氧气分压和蒸汽分压，惰性气体例如氮气、氩气或氦气可以同蒸汽一起使用。

对于原料烷，优选地是使用 C₃₋₈ 的烷，特别是丙烷、异丁烷或正丁烷；更优选的是丙烷或异丁烷；最优选的是丙烷。根据本发明，由这种烷，可以以高的产率制成不饱和羧酸例如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙烷或异丁烷作为原料烷时，可以分别以高的产率制成丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本发明中，对于原料烷烯混合物，优选的是使用 C₃₋₈ 的烷和 C₃₋₈ 的烯的混合物，特别是丙烷和丙烯的混合物，异丁烷和异丁烯的混合物或正丁烷和正丁烯的混合物。对于原料烷烯混合物，更优选的是丙烷和丙烯混合物，或异丁烷和异丁烯的混合物。最优选的是丙烷和丙烯的混合物。根据本发明，由这种烷烯混合物，可以以高的产率制成不饱和羧酸例如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙

烷和丙烯或异丁烷和异丁烯混合物作为原料烷烯混合物时，将分别以高的产率制成丙烯酸或甲基丙烯酸。烷烯混合物中，优选的是，烷含量至少为 0.5wt%，更优选至少为 1.0wt%-95wt%，最优选 3wt%-90wt%。

作为另一种方式，链烷醇例如异丁醇在反应条件下将脱水形成其对应的烯即异丁烯，也可以作原料加入到本发明方法中，或与上述原料流结合起来用于本发明方法中。

原料烷的纯度没有特别限制，含有低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳等杂质的烷可以使用而没有任何特别的问题。此外，原料烷可以是多种烷的混合物。类似地，原料烷烯混合物的纯度没有特别限制，含有低级烯例如乙烯、低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳等杂质的烷烯混合物可以使用而没有任何特别问题。此外，原料烷烯混合物可以是多种烷和烯的混合物。

对烯的来源没有限制。它本身可以是购买的，或者是和烷和/或其它杂质的混合物。另外，它可以是由烷氧化的副产物得到的。类似地，对烷的来源没有限制。它本身可以是购买的，或者是和烯和/或其它杂质的混合物。此外，不管其来源，可以按照需要将烷和烯进行混合。

对本发明氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但是氧化反应是通过上述混合金属氧化物中存在的氧原子或原料气体中存在的分子氧进行的。为了将分子氧混入原料气体中，这种分子氧可以是纯氧气。然而，由于对纯度没有特殊要求，因此更经济地是使用含氧气体例如空气。

汽相催化反应中基本上没有分子氧时，也可以仅使用烷、或烷烯混合物。此时，优选的是采用一种方法，其中部分催化剂时不时适当地从反应区取出，然后送入氧化再生器中再生，然后回到反应区再用。对于催化剂的再生方法，举例说明，可以提及的方法包括一般在 300℃ - 600℃ 下，在再生器中将催化剂与氧化性气体例如氧气、空气或一氧化氮接触。

下面将对于用丙烷作为原料烷，空气作为氧源的情况，更进一步详细地描述本发明的第二个方面。反应系统优选是固定床系统。供应的空气与反应体系的比例对于所得丙烯酸的选择性是重要的，通常每摩尔丙烷最多为 25 摩尔，优选为 0.2-18 摩尔，由此能够制备高选择性的丙烯酸。该反应通常可以在大气压下进行，但可以在稍高压或稍低压下进行。对于其它烷例如异丁烷，或烷烯混合物例如丙烷和丙烯混合物，原料气体的组成可以根据丙烷条件进行选择。

本发明实践中可以使用将丙烷或异丁烷氧化为丙烯酸或甲基丙烯酸的典型反应条件。该方法可以以单程方式（仅仅将原料加入到反应区中）或循环方式（至少部分反应器排出物再回流到反应器中）进行。本发明方法的一般条件如下：反应温度可以为 200°C - 700°C ，但通常为 200°C - 550°C ，更优选为 250°C - 480°C ，最优选为 300°C - 400°C ；汽相反应中，气体空速 SV 通常为 $100 - 10,000\text{Hr}^{-1}$ ，优选为 $300 - 6,000\text{Hr}^{-1}$ ，更优选为 $300 - 2,000\text{Hr}^{-1}$ ；与催化剂的平均接触时间为 0.01-10 秒或更多，但通常为 0.1-10 秒，优选 0.2-6 秒；反应区的压力通常为 0-75psig，但优选不超过 50psig。在单程模式的方法中，优选的是，氧气是由含氧气体例如空气供给的。单程方式的方法也可以在加入氧气下进行。在循环模式方法的操作中，氧气本身是优选的氧气源以避免反应区中惰性气体的累积。

当然，在本发明的氧化反应中，原料气体中烃和氧浓度应保持为适当的水平以降低或避免反应区内或者特别是反应区的出口进入可燃状态，这一点是重要的。通常，优选的是，出口氧气水平应低以降低后燃烧，并且特别是在循环模式操作中，以降低循环气体排出流的氧含量。另外，低温（低于 450°C ）下的进行的反应特别有吸引力，因为后燃烧不再是问题，这能够为所需的产物达到更高的选择性。本发明的催化剂在比上述范围更低的温度下操作更有效，显著地降低乙酸和碳氧化物的形成，并增加了对丙烯酸的选择

性。对于稀释气体，可以使用惰性气体例如氮气、氩气或氦气来调整体积流速和氧气分压。

当用本发明方法进行丙烷的氧化反应，特别是丙烷和丙烯的氧化反应时，除了丙烯酸之外，可能产生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副产物。此外，在本发明方法中，根据反应条件，有时可能形成不饱和醛。例如，当丙烷存在于原料混合物中时，可能形成丙烯醛；而当异丁烷存在于原料混合物中时，可能形成甲基丙烯醛。此时，这种不饱和醛能够通过下述方法转变为所需的不饱和羧酸，所述方法为将其在本发明改进的含混合金属氧化物催化剂存在下再次进行汽相催化氧化，或者将其在用于不饱和醛的常规氧化反应催化剂存在下进行汽相催化氧化反应。

下面，更详细地描述本发明的第三个方面，本发明方法包括将烷或烷烯混合物在含有上述混合金属氧化物的催化剂存在下与氨进行汽相催化氧化反应，制成不饱和腈。

制备这种不饱和腈时，原料烷优选的是使用 C_{3-8} 烷例如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。然而，考虑到要制备的腈的工业应用，优选的是使用含有 3 个或 4 个碳原子的低级烷，特别是丙烷和异丁烷。

类似地，原料烷烯混合物优选的是使用 C_{3-8} 烷和 C_{3-8} 烯的混合物，例如丙烯和丙烯混合物，丁烷和丁烯混合物，异丁烷和异丁烯混合物，戊烷和戊烯混合物、己烷和己烯混合物，以及庚烷和庚烯混合物。然而，考虑到要制备的腈的工业应用，更优选的是使用具有 3 个或 4 个碳原子的低级烷和具有 3 个或 4 个碳原子的低级烯的混合物，特别是丙烷和丙烯混合物或异丁烷和异丁烯混合物。烷烯混合物中，优选的是，烯的含量至少为 0.5wt%，更优选至少为 1.0wt%–95wt%，最优选 3wt%–90wt%。

原料烷的纯度没有特别限制，含有低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳等杂质的烷可以使用而没有任何特别的问题。此外，原料烷可以是多种烷的混合物。类似地，原料烷烯混合物的纯度没

有特别限制，含有低级烯例如乙烯、低级烷例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳等杂质的烷烯混合物可以使用而没有任何特别问题。此外，原料烷烯混合物可以是多种烷和烯的混合物。

对烯的来源没有限制。它本身可以是购买的，或者是和烷和/或其它杂质的混合物。另外，它可以是由烷氧化的副产物得到的。类似地，对烷的来源没有限制。它本身可以是购买的，或者是和烯和/或其它杂质的混合物。此外，不管其来源，可以按照需要将烷和烯进行混合。

对本发明这方面氨氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但是氧化反应是通过上述改进的混合金属氧化物中存在的氧原子或原料气体中存在的分子氧进行的。当原料气体中混入了分子氧时，这种分子氧可以是纯氧气。然而，由于对纯度没有特殊要求，因此通常经济地是使用含氧气体例如空气。

对于原料气体，可以使用含有烷、或烷烯混合物、氨和含氧气体的气体混合物。然而，含有烷或烷烯混合物和氨的气体混合物和含氧气体可以交替供给。

当汽相催化反应是使用基本上不含有分子氧的烷或烷烯混合物和氨作为原料气体进行时，适当的是采用一种这种方法，即周期性地取出部分催化剂并送入氧化再生器中再生，并将再生的催化剂回送到反应区。对于再生催化剂的方法，可以提及的方法是，将氧化性气体例如氧气、空气或一氧化氮通常在 $300^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ 下流过再生器中的催化剂。

下面将对于用丙烷作为原料烷，空气作为氧源的情况，更进一步详细地描述本发明的第三个方面。为反应区供应的空氣的比例对于所得丙烯腈的选择性是重要的。也就是说，当每摩尔丙烷供给最多 25 摩尔，优选 1-15 摩尔空气时，能够制备高选择性的丙烯腈。为反应供给的氨的比例为每摩尔丙烷优选为 0.2-5 摩尔，特别是 0.5-3 摩尔。该反应通常可以在大气压下进行，但可以在稍高压或稍低压力下进行。对于其它烷例如异丁烷，或烷烯混合物例如丙

烷和丙烯混合物，原料气体的组成可以根据丙烷条件进行选择。

本发明第三方面的方法可以在例如 250℃ - 480℃ 下进行。更优选的是，该温度为 300℃ - 400℃。汽相反应中的气体空速 SV 通常为 100-10,000hr⁻¹，优选为 300 - 6,000hr⁻¹，更优选为 300 - 2,000hr⁻¹。作为调整空速和氧气分压的稀释气体，可以使用的惰性气体例如氮气、氩气或氦气。当用本发明方法进行丙烷的氨氧化时，除了丙烯腈之外，还可能形成一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸和丙烯醛副产物。

下面将更详细地描述本发明的第四个方面，处理的催化剂在衍射角 (2θ) 为 22.1°，27.1°，28.2°，36.2°，45.2° 和 50.0° 处具有衍射峰。当与未处理催化剂组合物比较时，本发明处理的催化剂组合物的 X 射线衍射图案在衍射角 2θ 为 27.1° 处的衍射峰具有相对的增加，而未处理的催化剂在 27.1° 处根本没有衍射峰。

处理的组合物与未处理的组合物之间 27.1° 处峰强度的相对差别可能大于 5%，更优选大于 10%，甚至更优选大于 20%。在不局限于任何理论的情况下，可以相信，所得混合的金属氧化物催化剂中至少存在两相 (A 和 B)，并且用 NO_x 源处理的催化剂前体造成所得催化剂中 B 相相对于 A 相增加。B 相中的增加被认为有助于催化剂在选择性、反应性和产率方面性能的提高。

实施例

催化剂的制备

实施例 1

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐在 70℃ 下溶解于水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。通过用 50℃ 和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后，将固体物质进一步在 25℃ 的真空烘箱中干燥一整夜，然后烧结。烧结是这样进行的，将固体物质放在大气中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275

℃的大气中保持 1 小时；然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10 - 20 目颗粒用于反应器评估。

实施例 2

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐在 70℃下溶解于水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 10ml 5% 的 HNO_3 水溶液和 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。通过用 50℃和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后，将固体物质进一步在 25℃的真空烘箱中干燥一整夜，然后烧结。烧结是这样进行的，将固体物质放在大气中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的大气中保持 1 小时；然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并筛选 10 - 20 目颗粒用于反应器评估。

实施例 3

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐在 70℃下溶解于水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 20ml 5% 的 HNO_3 水溶液和 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。通过用 50℃和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后，将固体物质进一步在 25℃的真空烘箱中干燥一整夜，然后烧结。烧结是这样进行的，将固体物质放在大气中，然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的大气中保持 1 小时；然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中，然后破碎并

筛选 10 - 20 目颗粒用于反应器评估。

实施例 4

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐在 70℃ 下溶解于水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 30ml 5% 的 HNO_3 水溶液和 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。通过用 50℃ 和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后, 将固体物质进一步在 25℃ 的真空烘箱中干燥一整夜, 然后烧结。烧结是这样进行的, 将固体物质放在大气中, 然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275℃ 的大气中保持 1 小时; 然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃ 加热到 600℃ 并将该物质在 600℃ 氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中, 然后破碎并筛选 10 - 20 目颗粒用于反应器评估。

实施例 5

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23M Te) 的 100ml 水溶液 (是将相应的盐在 70℃ 下溶解于水中制备的) 加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 40ml 5% 的 HNO_3 水溶液和 50ml 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。通过用 50℃ 和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后, 将固体物质进一步在 25℃ 的真空烘箱中干燥一整夜, 然后烧结。烧结是这样进行的, 将固体物质放在大气中, 然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃ 并在 275℃ 的大气中保持 1 小时; 然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃ 加热到 600℃ 并将该物质在 600℃ 氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中, 然后破碎并筛选 10 - 20 目颗粒用于反应器评估。

实施例 6

将含有七钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲

酸(0.23M Te)的 100ml 水溶液(是将相应的盐在 70℃下溶解于水中制备的)加入到 1000ml 的 rotavap 烧瓶中。然后将 50ml 5%的 HNO_3 水溶液和 50ml 草酸铌(0.25M Nb)和草酸(0.31M)的水溶液加入其中。通过用 50℃和 28mm/Hg 温水浴的旋转式蒸发器除去水后,将固体物质进一步在 25℃的真空烘箱中干燥一整夜,然后烧结。烧结是这样进行的,将固体物质放在大气中,然后以 10℃/min 的速度加热到 275℃并在 275℃的大气中保持 1 小时;然后将大气换为氩气并将物质以 2℃/min 的速度从 275℃加热到 600℃并将该物质在 600℃氩气中保持 2 小时。最终催化剂的公称组成为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。将由此制成的催化剂放在模具中,然后破碎并筛选 10-20 目颗粒用于反应器评估。

评估和结果

催化剂是在 10cm 长的 Pyrex 管式反应器(内径为 3.9mm)中进行评估的。将催化剂床(4cm 长)用玻璃棉固定在反应器的大约中间长度中,并用电炉加热。质量流量控制器和流量计调整气体流速。氧化是用丙烷、蒸汽和空气的原料气流(丙烷:蒸汽:空气的加入比为 1:3:96)进行的。用 FTIR 分析反应器的排出物。3 秒停留时间时的结果列在表 1 中。

表 1

实施例	温度℃	C3 转化率%	% AA 产率
1	390	41	17
2	350	63	34
3	381	46	34
4	373	55	40
5	389	56	43
6	373	48	37

从上面可以看出,本发明的催化剂当根据本发明处理时比具有类似经验式的未处理组合物性能更好。与类似经验式的未处理催化剂组合物相比,处理的催化剂组合物具有至少 1.5,更优选 2 倍的

反应产物产率。

与未处理组合物相比，相似操作条件下，使用本发明处理的组合物气体反应物（例如烷或烯）的转化率相对提高，观测到提高至少 10%，更优选至少 20%。

上面讨论的所有出版物被特意地引用在此作参考。其中公开的催化剂也可以使用本发明的技术进行处理。