

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510128894.3

[51] Int. Cl.

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 33/00 (2006.01)

C07C 51/16 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 6 月 14 日

[11] 公开号 CN 1785501A

[22] 申请日 2005.12.6

[21] 申请号 200510128894.3

[30] 优先权

[32] 2004.12.6 [33] US [31] 60/633,677

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 A·M·加夫尼 J·T·格利夫斯

S·汉 R·宋

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 51 页

[54] 发明名称

改进的（氨）氧化催化剂和用来转化低级烷烃的催化（氨）氧化法

[57] 摘要

本发明涉及一种混合金属氧化物(MMO1)催化剂。通过气相沉积法在 MMO1 催化剂的表面沉积 Te 的亚单分子层,改进了催化剂的性能。对丙烯酸的选择性提高了约 6%,丙烯酸的收率提高了 3%(绝对值)。通过湿浸渍法在 MMO1 上施加同样量的 Te 并未改进催化性能。与在相同的提高的温度下用惰性气体处理的相应的样品相比,在提高的温度下,用氧气对 Te 气相沉积的 MMO1 催化剂进行后处理,改进了催化性能。

1. 一种改进的(氨)氧化催化剂, 该催化剂包含: 一种或多种具有以下实验式的改性混合金属氧化物催化剂:

5



式中 M_e 是至少一种或多种化学改性剂, X 是至少一种选自Te和Sb的元素, Z 是至少一种选自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的元素, $0.1 \leq a \leq 1.0$, $0.01 \leq b \leq 1.0$, $0.01 \leq c \leq 1.0$, $0 \leq d \leq 1.0$, n 、 e 由其它元素的氧化态决定; 通过气相沉积法在这种催化剂的表面沉积Te的亚单分子层, 对这种催化剂进行改进。

2. 一种表面改性的(氨)氧化催化剂, 该催化剂包含: 一种或多种具有以下实验式的改性混合金属氧化物催化剂:



15 式中 M_e 是至少一种或多种化学改性剂, X 是至少一种选自Te和Sb的元素, Z 是至少一种选自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的元素, $0.1 \leq a \leq 1.0$, $0.01 \leq b \leq 1.0$, $0.01 \leq c \leq 1.0$, $0 \leq d \leq 1.0$, n 、 e 由其它元素的氧化态决定; 通过气相沉积法在这种催化剂的表面沉积Te的亚单分子层, 对这种催化剂的表面进行了改性。

3. 一种制备改进的(氨)氧化催化剂的方法, 该方法包括以下步骤: 以气相将一种或多种元素 X 和 Z 沉积在一种或多种金属催化剂或一种或多种混合金属催化剂上(depositing one or more elements X and Z ...to one or more metals to one or more mixed metal catalysts), , 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的至少一种元素, 通过气相沉积法在这种催化剂的表面沉积Te的亚单分子层, 对这种催化剂进行了改进。

4. 一种对一种或多种混合金属氧化物催化剂的表面进行改性的方法, 该方法包括以下步骤: 以气相将的一种或多种元素 X 和 Z 沉积在一种或多种金属催

化剂或一种或多种混合金属催化剂上，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的至少一种元素；通过气相沉积法在这种催化剂的表面沉积Te的亚单分子层，对这种催化剂的表面进行了改性。

5 5. 一种改性的催化剂体系，该体系包括两层或两层以上的层：包含一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂的第一催化剂层，和 (b)至少一层包含至少一种未改性或改性金属氧化物的第二催化剂层，该催化剂层是负载的或未负载的，其排列位置在第一催化剂层的下游；其中通过气相沉积X、Z的至少一种元素或它们的组合，提高催化剂的X和Z。

10 6. 一种表面改性催化剂体系，该体系包括两层或两层以上的层：包含一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂的第一催化剂层，其中通过气相沉积法在所述的一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂表面沉积Te的亚单分子层对所述的一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂进行改进；和 (b)至少一层包含至少一种未改性或改性金属氧化物的第二催化剂层，该催化剂层是负载的或未负载的，其排列位置在第一催化剂层的下游；其中通过将X、Z中至少一种元素或它们的组合气相沉积在混合金属氧化物催化剂的表面，而对催化剂表面的X和Z进行改性。

15 7. 一种用来对一种或多种混合金属氧化物催化剂的表面进行增强、改造、补充或重建的方法，该方法包括以下步骤：以气相将的一种或多种元素X和Z沉积在一种或多种金属催化剂或一种或多种混合金属催化剂上，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的至少一种元素，通过气相沉积法在所述一种或多种混合金属氧化物催化剂的表面沉积Te的亚单分子层，改进了这种催化剂。

改进的（氨）氧化催化剂和用来转化低级烷烃的催化（氨）氧化法

5 技术领域

本发明涉及一种用来制备改进的（氨）氧化催化剂的气相沉积法。本发明还涉及用来将一种或多种 C_2-C_8 烷烃转化为一种或多种氧化产物、从而得到高收率氧化产物的、改进的单步催化气相（氨）氧化法，所述一种或多种氧化产物包括不饱和羧酸和不饱和腈。

10

背景技术

丙烯酸和甲基丙烯酸之类的不饱和羧酸是工业上生产各种合成树脂、涂料和增塑剂的重要原料。丙烯腈和甲基丙烯腈之类腈类是工业上用来制造纤维、合成树脂、合成橡胶等的重要中间体。可通过对低级（即 C_2-C_8 ）烷烃和烯烃，
15 例如乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷（包括正丁烷和异丁烷）、丁烯（包括正丁烯和异丁烯）以及戊烷（包括正戊烷和异戊烷）和戊烯（包括正戊烯和异戊烯）的催化（氨）氧化制备这些不饱和羧酸和腈。

例如，目前实际采用的制备丙烯酸的工业方法包括以烯烃丙烯作为烃原料，进行两步催化气相氧化反应，在此两步氧化反应中，在第一步中，丙烯在
20 合适的混合金属氧化物催化剂的催化下转化为丙烯醛。在第二步中，用第二种合适的混合金属氧化物催化剂将第一步制得的丙烯醛转化为丙烯酸。在多数情况下，催化剂组成由催化剂供应商所有，但是该技术完全得到认可。另外，已知还将其它原料与烃原料一同加入该两步氧化反应工艺，这些其它原料包括分子氧和/或水蒸汽之类的其它反应物，以及氮气和二氧化碳之类的惰性物质。例
25 如见美国专利第5218146号，该专利公开了用来将丙烯转化为丙烯酸两步催化气相氧化法。在美国专利第5218146号的说明书中，以原料的总体积为基准计，两步氧化法的二氧化碳的加入量为3-50体积%，所述原料还包括丙烯和分子氧。然而美国专利第5218146号并未清楚地表示或暗示该工艺中的二氧化碳的加入量与丙烯酸产物收率的关系。

30 最常用的制备腈的方法是在合适催化剂的存在下，使丙烯或异丁烯之类的链烯（烯烃）在高温的气相中与氨和氧气发生催化反应。有各种适用于进行该

反应的已知催化剂，尽管许多催化剂的配方属于催化剂提供商所有，该技术也是完全得到认可的。另外，已知还将其它原料与烃和氨原料一同加入该两步氨氧化反应工艺，这些其它原料包括分子氧和/或水蒸汽之类的其它反应物，以及氮气和二氧化碳之类的惰性材料。

5 考虑到烷烃（例如丙烷和异丁烷）的价格低于烯烃（例如丙烯和异丁烯），人们将注意力投向用更廉价的烷烃为烃原料、通过单步气相（氨）氧化法制备不饱和羧酸和不饱和腈类的催化剂和方法的开发。例如，已经开发出了能够以最高52%的收率、催化丙烷单步氧化为丙烯酸的催化剂，而且这种催化剂还在不断改进。

10 另外，还对单步氧化法本身进行了一些改进，并且工业中还在不断探寻和欢迎进一步的改进。例如，已知还将其它原料与烃原料一同加入一步氧化反应，这些其它原料包括分子氧和/或水蒸汽之类的其它反应物，以及作为稀释剂或热调节剂的氮气和二氧化碳之类的惰性物质。

例如，美国专利第6646158号声称，以加入气体的总体积为基准计，可向
15 氧化工艺中二氧化碳的加入量大于5体积%，但是并未提供在公开的方法中加入二氧化碳的实施例。因此，该方法并未要求二氧化碳，无法从美国专利第6646158号中得出关于二氧化碳作为稀释剂或热调节剂的效果的结论。另外，美国专利第6693059号公开了在将丙烷转化为丙烯酸的单步氧化法中，可以加入0-20体积%的稀释气体，例如氮气、氩气、氦气或二氧化碳。但是该专利集
20 中于催化剂组成和活性，未提供包括向单步氧化法中加入二氧化碳的实施例。O.V.Krylov等人在“烷烃和二氧化碳在氧化物催化剂上的相互作用规律（The regularities in the interaction of alkanes with CO₂ on oxide catalysts）”，Catalysis Today 24（1995）371-375，中，揭示了将二氧化碳用作氧化甲烷、乙烷和丙烷的非常规氧化剂，但是产物仅包括合成气（氢气和一氧化碳）和烯烃之类的简单氧化脱氢产物，未生成不饱和羧酸或腈。因此这些现有的文献均未探索或讨论将二氧化碳用作单步（氨）氧化法的进料组分以提高（氨）氧化产物的产量，
25 所述（氨）氧化产物包括不饱和羧酸和腈。

因此，化学工业会欢迎进一步的改进，以提高将一种或多种C₂-C₈烷烃转化为包括不饱和羧酸和腈的有价值（氨）氧化产物的单步（氨）氧化法的收率。

30

发明内容

发明人出乎意料地发现，通过气相沉积在MMO1催化剂的表面上沉积Te的

5 亚单分子层，可以改进这种催化剂的性能。丙烯酸的选择性提高了大约6%，丙烯酸的收率提高了3%（绝对值）。通过湿浸渍法在MMO1上施加相同量的Te并未改进催化性能。与在相同的提高的温度下用惰性气体处理的相应样品相比，在提高的温度下，用氧气对Te气相沉积的MMO1催化剂进行后处理会改进催化性能。

因此，本发明提供了一种改进的（氨）氧化催化剂，该催化剂包含：一种或多种具有以下实验式的改性混合金属氧化物催化剂：



10 式中 M_e 是至少一种或多种化学改性剂，X是至少一种选自Te、Sb的元素，Z是至少一种选自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的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n，e由其它元素的氧化态决定；通过气相沉积X、Z的至少一种元素或它们的组合，提高催化剂的X和Z；改性的催化剂显示出与未改性催化剂相比的改进的催化剂操作特性，这些特性选自：最佳的催化性质，从相应的烷烃、烯烃或相应烷烃和烯烃组合在恒固定烷烃/烯烃转化率下制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的收率，由相应的烷烃、烯烃或相应烷烃和烯烃组合制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的选择性，最佳的进料转化率，所需氧化产物的累积收率，以及它们的组合。

20 因此，本发明还提供一种制备改进的（氨）氧化催化剂的方法，该方法包括以下步骤：以气相将一种或多种元素X和Z沉积在一种或多种金属催化剂或一种或多种混合金属催化剂上(depositing one or more elements X and Z...to one or more metals to one or more mixed metal catalysts)，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的至少一种元素。

25 因此，本发明还提供了一种表面改性的（氨）氧化催化剂，该催化剂包含：一种或多种具有以下实验式的改性混合金属氧化物催化剂：



30 式中 M_e 是至少一种或多种化学改性剂，X是至少一种选自Te、Sb的元素，Z是至少一种选自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的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n、e由其它元素的氧化态决定；通过将X、Z中至少一种元素或它们的组合气相沉积在混合金属氧化物催化剂的表面，从而对催化剂表面的X和Z进行改性；表面改性的催化剂显示

出与未改性催化剂相比的改进的催化操作特性，这些特性选自：最佳的催化性质，从相应的烷烃、烯烃或相应烷烃和烯烃组合在恒定烷烃/烯烃转化率下制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的收率，由相应的烷烃、烯烃或相应烷烃和烯烃组合制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的选择性，最佳的加料转化率，所需氧化产物的累积收率，以及它们的组合。

因此，本发明还提供一种对一种或多种混合金属氧化物催化剂的表面进行改性的方法，该方法包括以下步骤：以气相将一种或多种元素X和Z沉积在一种或多种金属催化剂或一种或多种混合金属催化剂上，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的至少一种元素。

因此，本发明还提供一种改进的催化剂体系，该体系包括两层或两层以上的层：包含一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂的第一催化剂层，和（b）至少一层包含至少一种未改性或改性金属氧化物的第二催化剂层，该催化剂层是负载的或未负载的，其排列位置在第一催化剂层的下游；其中通过气相沉积X、Z的至少一种元素或它们的组合，提高催化剂的X和Z。

因此，本发明还提供一种表面改性催化剂体系，该体系包括两层或两层以上的层：包含一种或多种改性的混合金属氧化物催化剂的第一催化剂层，和（b）至少一层包含至少一种未改性或改性金属氧化物的第二催化剂层，该催化剂层是负载的或未负载的，其排列位置在第一催化剂层的下游；其中通过将X、Z中至少一种元素或它们的组合气相沉积在混合金属氧化物催化剂的表面，从而对催化剂表面的X和Z进行改性。

因此，本发明还提供一种用来对一种或多种混合金属氧化物催化剂的表面进行增强、改造、补充或重建的方法，该方法包括以下步骤：以气相将一种或多种元素X和Z沉积在一种或多种金属催化剂或一种或多种混合金属催化剂上，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的至少一种元素。

具体实施方式

根据本发明，将混合金属氧化物催化剂表面进行的气相沉积，作为制备改进的（氨）氧化催化剂、改性的（氨）氧化催化剂的方法，也作为改进那些可

能发生性能降低的操作中催化剂（on-stream catalyst）性能的方法。

根据本发明，通过本领域已知的技术完成气相沉积，这些技术包括物理气相沉积、化学气相沉积、溅射、阴极或阳极弧沉积、热或等离子体支持的气相沉积等。

- 5 对于丙烷到丙烯酸转化，可以通过气相沉积合成组成在本专利权利要求书范围内的具有匹配或优越（out perform）催化剂的催化性能的混合金属氧化物。

- 根据一个实施方式，通过常规的方法（例如水热法、喷雾干燥法、蒸发法等）合成Mo-V-O_x混合金属氧化物，然后通过气相沉积处理在其上覆盖单分子层的Te和Nb，使得体组分含量远低于MMO1的专利要求。假定催化剂的性能主要是基于其表面化学，使用这些方法制得的催化剂可获得有竞争力的丙烯酸收率。
- 10

- 在本文中，术语“表面改性的催化剂”、“表面处理的催化剂”和“后处理催化剂”具有相同的含义，表示对一种或多种制备的催化剂的表层、或多层催化剂的初始层进行任何的化学改性、物理改性化学和物理改性的组合，这些催化剂是相对于未进行这一种或多种表面改性的相应的催化剂（也称为未改性催化剂，也可称为未处理催化剂）而言的。在本文中，“改性催化剂”、“处理的催化剂”和“后处理催化剂”具有相同的含义，表示对一种或多种制备的催化剂进行任何的化学改性、物理改性或化学和物理改性的组合，这些催化剂是相对于未进行这一种或多种改性的相应的催化剂（也称为未改性催化剂，也可称为未处理催化剂）而言的。对制备的催化剂进行的改性包括，但不限于与相应的未改性催化剂相比，改性催化剂的任何不同。对催化剂进行的合适的改性包括，例如结构变化、光谱变化（包括X射线衍射的线、峰和图形的位置和强度）、分光变化、化学变化、物理变化、组成变化、物理性质变化、催化性质变化、有机分子转化率方面的操作特性能变化、由相应反应物制得的有机产物收率变化、催化剂活性的变化、催化选择性的变化以及它们的组合。这包括一种或多种化学改性剂（例如胺之类的还原剂）、一种或多种物理方法（例如在低温下的机械研磨，也称为“低温研磨”）以及一种或多种化学改性剂和一种或多种物理方法的组合。在任何术语之前的术语“低温”表示在冷却、在冷冻温度下、在低温下
- 15
- 20
- 25

和使用低温液体的任何处理。合适的低温液体包括，但不限于例如任意常规的制冷剂和其它冷却剂，例如冷却水、冰、氟利昂之类的可压缩有机溶剂、液态二氧化碳、液氮、液氦、以及它们的组合。对制备的（未处理的）催化剂进行合适的化学和物理改性，与相应的未处理催化剂相比，能够意外地改进处理的

5 催化剂对烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的氧化的效率和选择性，相对于未改性的催化剂，使用改性催化剂改进了氧化产物的收率。术语制备的催化剂表示未改性的催化剂。制备的催化剂通过市场购得或通过常规的制备方法制得，这些方法包括本文所述的玻璃方法。术语“处理的催化剂”和“改性催化剂”并不表示或不包括再生的、回收的或循环的催化剂。术语“调节”表示用包括氢气、氮气、氧气和它们的选择组合对制备的金属氧化物催化剂进行的常规加热。

10

文中所用的术语“累积转化”指在特定反应条件下使用本发明的一种或多种改性催化剂和改性催化体系由一种或多种特定的反应物生成所需的产物流。作为示例，将烷烃累积转化为它所对应的不饱和羧酸是指，当在指定的反应条件下加入包含烷烃和分子氧的（一种或多种）进料流时，所使用的（一种或多种）

15 改性催化剂会生成包含对应于所加烷烃的不饱和羧酸的产物流。根据一个单独的实施方式，本发明还提供了一种方法，该方法可以对特定烷烃、烯烃、烷烃和烯烃的循环转化率以及它们相应的氧化产物进行优化。

在本文中，混合金属氧化物催化剂表示包含一种以上金属氧化物的催化剂。术语“催化体系”指两种或更多的催化剂。例如，浸渍在氧化铝载体上的铂金属和氧化钼明确表示既是一种催化体系又是混合金属氧化物催化剂。这俩者的

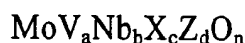
20 再一个实例是浸渍在二氧化硅上的钨金属、氧化钒和氧化镁。

任何一种或多种金属氧化物催化剂都可进行有效的改性，并用于本发明含碳分子的催化转化。根据一个实施方式，所述改性催化剂是改性的混合金属氧化物催化剂，该催化剂可用来使烷烃、烯烃以及烷烃和烯烃的组合催化转化为

25 相应的氧化产物。用一种或多种化学处理、物理处理、以及化学处理和物理处理的组合，对制备的金属氧化物催化剂进行改性，制得改性金属氧化物催化剂，该催化剂包括改性混合金属氧化物催化剂。

根据本发明的一个实施方式，根据本发明使用和改性的合适的制备催化剂是一种或多种混合金属氧化物催化剂，该混合金属氧化物催化剂包含一种具有

以下实验式的催化剂

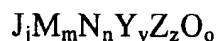


式中X是至少一种选自Te、Sb的元素，Z是至少一种选自W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n由其它元素的氧化态决定。在以下专利中描述了混合金属氧化物（MMO）催化剂的制备：美国专利第6383978；6641996；6518216；6403525；6407031；6407280；和6589907号；美国公布申请第20030004379号；美国临时申请顺序第60/235977；60/235979；60/235981；60/235984；60/235983；60/236000；60/236073；60/236129；60/236143；60/236605；60/236250；60/236260；60/236262；60/236263；60/283245；和60/286218号；以及欧洲专利第EP1080784；EP1192982；EP1192983；EP1192984；EP1192986；EP1192987；EP1192988；EP1192982；EP1249274；和EP1270068号。通过一些本领域技术人员众所周知的几种方法合成这些MMO（混合金属氧化物）催化剂。首先通过常规方法和上文所述的方法制备混合金属盐的前体浆液，这些方法包括，但不限于例如旋转蒸发、减压干燥、水热法、共沉淀、固态合成、浸渍、早期湿润（incipient wetness）、溶胶凝胶法和它们的组合。制得前体浆液之后，用常规干燥法对其进行干燥，这些干燥法包括，但不限于例如在烘箱内干燥、喷雾干燥和冷冻干燥。然后用上文所述的方法和本领域技术人员众所周知的方法对干燥的前体进行烧制，制得MMO催化剂，所述烧制方法包括，但不限于例如流动烧制、静态烧制、旋转烧制和流化床烧制。在一些情况下还要对制备的MMO催化剂进行进一步的研磨，以便提高其催化活性。

注意具有实验式 $\text{Mo}_j\text{V}_m\text{Te}_n\text{Nb}_y\text{Z}_z\text{O}_o$ 或 $\text{W}_j\text{V}_m\text{Te}_n\text{Nb}_y\text{Z}_z\text{O}_o$ 的促进的混合金属氧化物催化剂特别适用于本发明，式中Z、j、m、n、y、z和o如前文所述。其它合适的实施例具有前述的实验式，式中Z为Pd。适用于前体溶液的溶剂包括水；醇，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇和二元醇等；以及本领域已知的其它极性溶剂。通常优选的是水。水可以是适用于化学合成的任意的的水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。较佳的是水的加入量足以将元素基本保持在溶液中足够长的时间，以避免在制备步骤中发生组分和/或相分离，或使这种分离最小。因此，水的量可根据所混合的材料的质量和溶解度发生变化。较佳的是，在混合时，尽

管制备浆液时，水的浓度可以更低，但是如上所述，水的量要足以确保形成水溶液。

根据本发明一个独立的实施方式，根据本发明使用和改性的合适的制备混合金属氧化物催化剂是具有以下实验式的一种或多种促进的混合金属氧化物
5 催化剂，



式中J是至少一种选自Mo和W的元素，M是至少一种选自V和Ce的元素，N是至少一种选自Te、Sb和Se的元素，Y是至少一种选自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、
10 Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的元素，Z选自Ni、Pd、Cu、Ag和Au，其中j=1，m=0.01至1.0，n=0.01至1.0，y=0.01至1.0，z=0.001至1.0，o由其它元素的氧化态决定。以下专利描述了混合金属催化剂的制备：美国专利第6383978；6641996；6518216；6403525；6407031；6407280；和6589907号；美国临时申请顺序第
15 60/235977；60/235979；60/235981；60/235984；60/235983；60/236000；60/236073；60/236129；60/236143；60/236605；60/236250；60/236260；60/236262；60/236263；60/283245；和60/286218号；以及欧洲专利第EP1080784；EP1192982；EP1192983；EP1192984；EP1192986；EP1192987；EP1192988；EP1192982；和EP1249274号。

20 根据本发明一个独立的实施方式，根据本发明使用和改性的合适的制备催化剂是具有以下实验式的一种或多种混合金属氧化物催化剂，



式中A是至少一种选自Mo和W的元素，D是至少一种选自V和Ce的元素，E是至少一种选自Te、Sb和Se的元素，X是至少一种选自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、
25 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；a=1，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0，e由其它元素的氧化态决定。对催化剂组合物进行处理，该催化剂组合物的X射线衍射图中，在X射线衍射角（2θ）等于22.1°、27.1°、28.2°、36.2°、45.2°和50°有衍射峰，与具有类似实验式的未处理催化剂相比，衍射角（2θ）27.1°处的衍射峰
30 相对增大。

在这点上，除了上述27.1°的峰以外，在处理的混合金属氧化物的X射线衍射图（以Cu-K α 辐射作为辐射源）中，优选的混合金属氧化物在特定的衍射角（2 θ ）具有以下5个主衍射峰：

衍射角2 θ ($\pm 0.3^\circ$)	X射线晶格面间距 ($\text{\AA}$)	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

- 5 对各个晶体所测得的X射线衍射峰强度会发生变化。然而，以22.1°处的峰强度为100，这些峰的强度通常在上述范围内。通常可明显观察到在2 θ =22.1°和28.2°处的峰强度。然而，只要能够观察到上述的五个衍射峰，那么即使除了这五个峰以外，还能观察到其它的峰（例如在27.1度），仍然认为基本的晶体结构是相同的，这种结构可用于本发明。美国专利申请公布第20020183547号和欧洲
- 10 专利公布第EP1249274号描述了混合金属催化剂的制备。

其它用本发明改性的合适的制备催化剂包括美国专利第5380933号所描述的催化剂，该专利公开了一种制备不饱和羧酸的方法，该方法包括在催化剂的存在下，使烷烃发生气相催化氧化反应，所述催化剂包含一种混合金属氧化物，该氧化物的主要成分包含Mo、V、Te、O和X，其中X是至少一种选自Nb、Ta、

15 W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、In和Ce的元素；以除了氧以外的主要成分的总量为基准计，各主要成分之比满足以下关系：0.25<r(Mo)<0.98，0.003<r(V)<0.5，0.003<r(Te)<0.5，0.003<r(X)<0.5，其中r(Mo)、r(V)、r(Te)和r(X)分别为以除了氧以外的主要成分总量为基准计，Mo、V、Te和X的摩尔分数。

- 20 其它用本发明改性的合适的制备催化剂例子，包括公布的国际申请第WO00/29106号所描述的催化剂，该专利申请公开了一种用来将丙烷选择性氧化为氧化产物的催化剂，所述氧化产物包括丙烯酸、丙烯醛和乙酸，所述催化体

系含有包含以下实验式的催化剂组合物



式中X是至少一种选自La、Te、Ge、Zn、Si、In和W的元素，

$$a=1,$$

5 b 为0.01至0.9,

$$0 < c \leq 0.2,$$

$$d$$
为0.0000001至0.2,

$$0 < e \leq 0.2,$$

$$f$$
为0至0.5;

- 10 其中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 的数值分别表示催化剂中元素Mo、V、Ga、Pd、Nb和X的相对克原子比，这些元素以与氧结合的形式存在。

其它用本发明改性的合适的制备催化剂例子，包括日本特许公开第2000-037623号和欧洲公开专利申请第0630879B1号所描述的催化剂。美国专利第6383978、6403525、6407031、6407280、6461996、6472552、6504053、6589907

- 15 和6624111号完整地描述了其它适用于各种气相氧化反应的催化剂。

例如，如果要制备化学式为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ （式中元素A为Mo，元素D为V，元素E为Te，元素X为Nb）的混合金属氧化物，可将草酸铌水溶液和硝酸水溶液加入钼酸铵（ammonium heptamolybdate）、偏钒酸铵和碲酸的水溶液或浆液中，使得各种金属元素的原子比为规定比例。在一个具体的例子中，还考虑将

20 5%的硝酸水溶液与草酸铌的溶液相混合，酸溶液与草酸盐溶液的体积分数比为1:10至1.25:1，更佳的是酸溶液与草酸盐溶液的体积分数比为1:5至1:1。

例如，如果要制备化学式为 $\text{Mo}_j\text{V}_m\text{Te}_n\text{Nb}_y\text{Au}_z\text{O}_f$ 的促进的混合金属氧化物，式中元素J为Mo，元素M为V，元素N为Te，元素Y为Nb，元素Z为Au，可将草酸铌的水溶液加入钼酸铵、偏钒酸铵、碲酸和四氯金酸铵的水溶液或浆液中，

25 使得各种金属元素的原子比为规定比例。

这样制得的未改性混合金属氧化物（促进或未促进的）本身具有极好的催化活性。但是通过一种或多种化学处理、物理处理、以及化学和物理处理的组合将未改性的混合金属氧化物转化为更高活性的催化剂。

可通过对合适的制备金属氧化物催化剂进行化学处理、物理处理、以及化学和物理处理的组合，制得改性的金属氧化物催化剂。任选地通过本领域技术

30

人员众所周知的常规加工技术对改性的催化剂进行进一步的改性。

发现可以通过气相沉积在MMO1催化剂的表面沉积Te的亚单分子层，改进该催化剂的性能。对丙烯酸的选择性提高了大约6%，丙烯酸收率提高了3%（绝对值）。通过湿浸渍法在MMO1上施加相同的Te量并未改进催化性能。与在相同的提高的温度下用惰性气体处理的相应样品相比，在提高的温度下，用氧气对Te气相沉积的MMO1催化剂进行后处理会改进催化性能。

预期通过对混合金属氧化物表面的Te的气相沉积量进行优化，对氧气热后处理进行优化，对气相沉积到混合金属氧化物表面的其它金属（和相关的化合物）和金属（以及相关化合物）的组合进行评价，包括最佳的氧热后处理，可以进一步改进催化剂的性能。

可以在混合金属氧化物催化剂的表面气相进行气相沉积，作为改进可能发生性能降低的操作中催化剂（on-stream catalyst）的性能的手段。

可以通过本领域已知的技术完成气相沉积，这些技术包括物理气相沉积、化学气相沉积、溅射、阴极或阳极弧沉积、热或等离子体支持的气相沉积等。

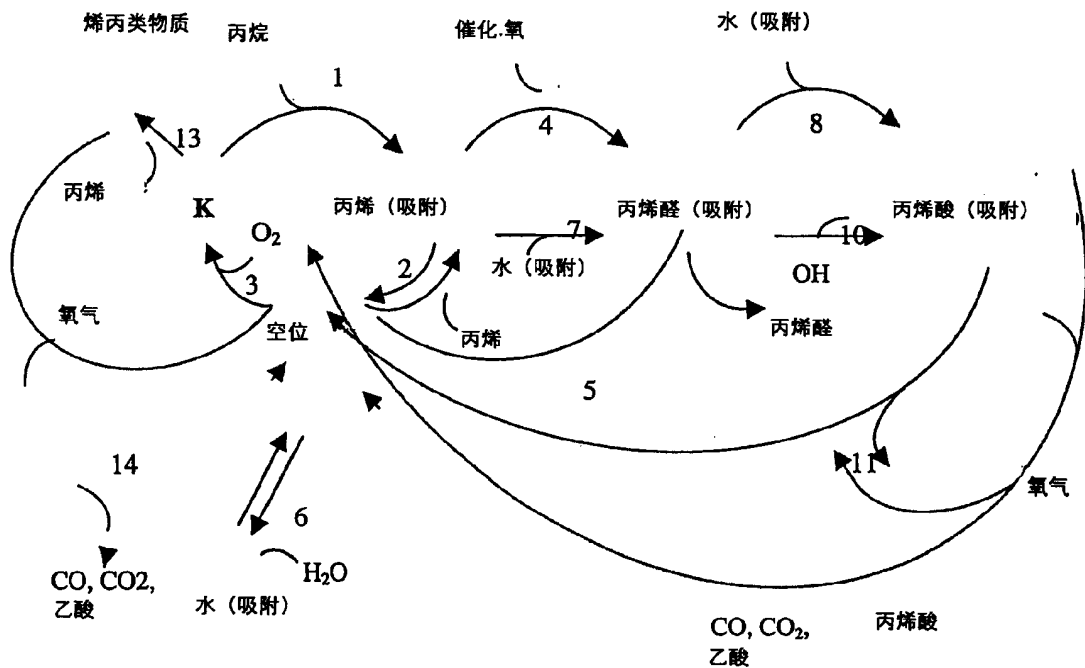
对于丙烷到丙烯酸的转化，可以通过气相沉积合成组成在本专利权利要求书范围内的具有匹配或优越催化剂的催化性能的混合金属氧化物。例如，有人提出可以通过常规的方法（例如水热法、喷雾干燥法、蒸发法等）合成Mo-V-Ox混合金属氧化物，然后通过气相沉积处理在其上覆盖单分子层的Te和Nb，使得体组分含量远低于MMO1的专利要求。假定催化剂的性能主要是基于其表面化学，前提是使用这些方法制得的催化剂可获得有竞争力的丙烯酸收率。

本发明的许多主要发现和揭示包括，但不限于例如以下的内容：通过原子束沉积改性的MMO1样品对于制备丙烯酸具有更高的选择性。用0.1%Te单分子层促进的MMO1样品具有最高的选择性（比未促进的样品，提高了5-8%）。在TAP（产物瞬时分析）真空脉冲响应试验中，如果进料中不含水，主要选择性产物为丙烯和丙烯醛（近似等量）。脉冲加入水，会制得丙烯酸，同时减少丙烯醛的产量。如果在相同的MMO1催化剂上，相同的脉冲强度和反应条件下，用丙烯代替丙烷脉冲加入，所制得丙烯醛的量降至1/5。使用氧化催化剂时，丙烯主要生成CO₂，丙烷生成选择的产物。在原子束沉积Te改性的MMO1样品中，水脱附更慢。在稳态流动条件下，加入Te会减小催化剂活性。在真空脉冲条件

下，用来活化丙烷的表观活化能为19千卡/摩尔。与稳态试验测得的数值相比，说明活化能的变化与催化剂的氧化态的变化相反。大气压逐步瞬变试验的结果说明在逐步输入期间存在丙烯醛中间体。随着水的产量的增加，丙烯醛转化为丙烯酸。选择性是催化剂表面氧化态、气相组成和接触时间的函数。如果将催化剂保持在最佳氧化态时，可获得最佳的性能。TAP试验显示，丙烷的最佳氧化态与丙烯的最佳氧化态不同，如果将催化剂保持在更高的氧化态，可将丙烷转化为丙烯酸而没有丙烯解吸。使用结合脉冲响应、逐步响应和稳态数据，开发了通用的动力学模型。逐步瞬变试验说明，在非稳态反应条件下可以得到更高的转化率和收率。从非稳态到稳态条件，观察到转化率和收率的相对减小可达50%。比较具有不同Te负载量的样品的稳态试验说明，得到最高性能的Te负载量为0.1-0.2%。对通过原子束沉积和湿浸渍改性的MMO1样品进行TAP脉冲响应研究，结果说明，在通过原子束沉积制得的含0.1%Te的样品中，水脱附得更慢。

下面是在MMO催化剂体系上丙烷转化的一个动力学模型：

将丙烷氧化为丙烯酸的反应可以在单位点(K)进行，或者也可包括中间体的脱附，然后中间体在不同的位点被氧化。如果在最初的丙烷吸附位有足量的氧，便会发生单位点氧化。



假定上面所表示的动力学模型，可以用下面给出的相对收率， γ （生层丙烯酸和 CO_2 的速率比）来表示该过程的效率：

$$\gamma R_{AA}/R_{\text{CO}_2},$$

可以用图论确定稳态操作的相对收率。在我们的稳态试验中，未观察到丙烯酸，在以下确定相对收率时不包括丙烯酸。

如果对于 CO_2 生成，忽略烯丙类路线（步骤13、14和3），则 CO_2 主要在步骤12生成，则由式（1）可求出相对收率：

$$\gamma R_{AA}/R_{\text{CO}_2} = k_{11}/k_{12} \quad (1)$$

在此情况下， γ 是温度的指数函数，它与气体组成无关，可以看作是本征收率。我们可以假定步骤12（生成 CO_2 ）的活化能高于步骤11（生成丙烯酸）的活化能，相对收率将随着温度升高而降低。

如果不忽略烯丙类路线，则 γ 是气体组成的函数，此时的 γ 总是小于公式（1）求得的值。因此可将 k_{11}/k_{12} 之比看作稳态过程收率的上限。如果有烯丙类路线，则相对收率由下式求出：

$$\gamma = (k_{11}/k_{12}) (1/(1+\alpha(C))) (1/(1+\beta(C))) \quad (2)$$

式中 α 是反映气体组成影响的一个复合项（complex term）， β 是反映催化剂氧化态影响的一个复合项。很明显在此情况下烯丙类路线会降低性能。

基于此动力学模型的机理并未考虑 CO_2 在氧化物中心的吸附。但是， CO_2 吸附会与丙烯向 CO/CO_2 的转化相竞争，在此情况下 γ 会增大。此前的向进料中通入 CO_2 的试验证明了这种影响。发现可以通过向反应混合物内加入另外百分数的 CO_2 ，提高稳态相对AA收率（约为10%）。然而，这种改进需要大大过量的 CO_2 ，并且由于其相当窄的操作温度范围而受到限制。

上述机理的一个关键特征是气态中间体（即丙烯）的生成，随后该中间体与催化剂发生非选择性反应。这种过程导致催化性能降低。根据一个实施方式，如果在稳态条件下操作该体系，最佳性能将不会达到式（1）所示的相对收率。

使用该动力学模型，有许多种方法可以改进丙烯酸产物的收率：

在稳态条件下，催化剂不能保持在高氧化态，丙烯的生成会增加。在此情况下，必须调节条件，以便提高丙烯转化至丙烯酸过程的选择性。根据动力学研究，稳态反应的最佳温度范围为375-385℃。最佳操作条件处于相当于滞后的

“上部”分枝 (“upper”branch of hysteresis) 的范围 (regime)。为了得到高选择性，预期空气与丙烷之比为10，加入最多20%的CO₂和30-40%的水。

机理研究表明，当丙烷在单位点氧化为丙烯酸时，可得到最大的性能，并且生成的气相中间体最少。非稳态反应研究表明，通过增加催化剂表面的活性氧的量，可以改进性能。

根据一个实施方式，通过非稳态条件下、使用包括双提升管 (riser) 反应器的两步法达到最高的活性和选择性，该反应器具有催化剂预氧化提升管和烃反应提升管。初始的气门包括在350-370℃下，在空气或空气-水混合物中的氧化。在氧化步骤中可加入水，以提高氧化的速率（关于水对催化剂再氧化的影响尚未详细研究，但是似乎随着水的浓度的升高，氧化的活化能降低）。在氧化条件下，催化剂藏量也得以保持。第二步包括提升管步骤，在此步骤中，空气-丙烷 (10/1) 混合物和水被加入提升管。

氧气脱附数据显示，从表面的氧气损失发生很快，非稳态步骤响应数据说明，随着氧化态的降低，催化剂的性能迅速降低。因此，在即将通入丙烷之前对催化剂进行预氧化，在丙烷吸附时在催化剂表面会有更高的活性氧浓度，并使收率显著增加。

TAP真空脉冲响应试验的结果显示，Te的表面浓度的增加会促使增加丙烯酸的生成，降低丙烯醛的生成。真空脉冲响应试验还说明，当Te的表面浓度增大时，水的脱附速率会降低。Tap脉冲响应试验和大气压逐步响应说明，水与吸附的中间体反应生成丙烯酸。TAP泵探针试验说明，有最佳的加入水的时间，这说明吸附的中间体可通过其它路径（例如脱附，进一步氧化）反应。在没有水的情况下，主要选择性产物为丙烯和丙烯醛。将使用丙烯的TAP脉冲响应试验与使用丙烷的试验相对比，结果说明，由丙烯制得的丙烯醛要少于由丙烷制得的丙烯醛。这个结果说明，在TAP条件下，丙烯醛是在丙烯脱附之前生成的。

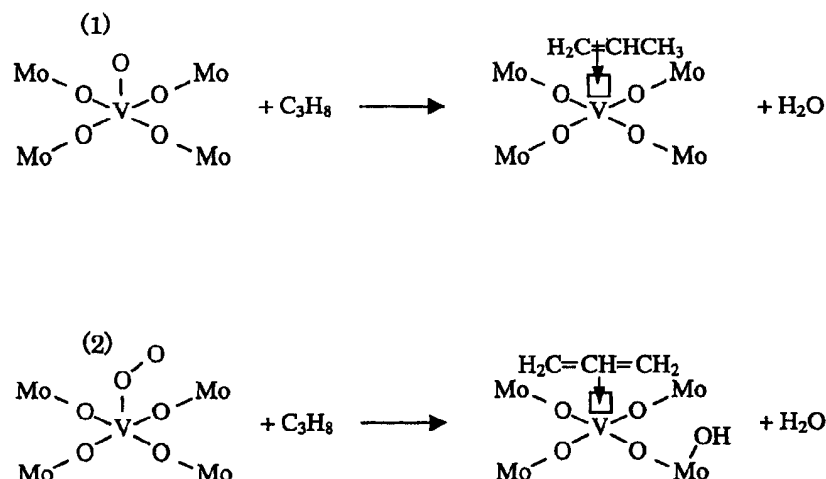
通过原子束沉积法沉积低浓度的Te，会增加催化剂选择性，降低活性、还会降低水的脱附速率。在我们的研究中，在反应温度下，Te促进的样品在接触反应物混合物之前被氧化。表面上Te的形式目前还不知道，然而，有理由假定增大Te表面浓度会增加钒中心附近的碲中心的数量。还预期Te浓度的增大还会阻塞一些钒中心。因此，Te表面浓度的增加会增加选择性而降低活性。

将通过原子束沉积(ABD)改性的MMO1样品上的水脱附速率与通过湿浸渍改性的样品上的速率相对比。这两种样品都富含0.1%的Te。湿浸渍样品由Rohm and Haas公司制得。沉积之后,将各样品移入TAP微型反应器中,然后在空气中加压至1个大气压。然后在空气的静压下,在350℃对样品加热30分钟,然后通氧气/氩气(8/92摩尔比)达12小时。流动氧化处理后进行的丙烯还原试验表明,要将氧气完全吸入ABD样品需要一小时或一小时以上的时间。TAP脉冲响应数据说明,在原子束沉积制得的含0.1%Te的样品上,水脱附得更慢。

为了研究Te表面浓度的进一步增大和处理条件是如何影响催化剂性能的,将大约0.1%的Te沉积在包含0.1%Te的MMO1样品上,该包含0.1%Te的MMO1样品是Rohm and Haas通过湿浸渍制得的。然后将初始的湿浸渍MMO1样品的性能与包含另加的0.1%Te的样品相对比。反应之前,两种样品都在空气的静压下、在350℃加热约30分钟。样品未与氧气流接触,反应物流内未加入水。在稳态条件下,在350℃使用典型的稳态进料($\text{Pr}/\text{O}_2/\text{Ar}$ 摩尔比为7/14/79)和接触时间(1.2秒)下对两种样品进行测试。在进行稳态反应之前,两种样品都在反应器内、在空气中加热至350℃。

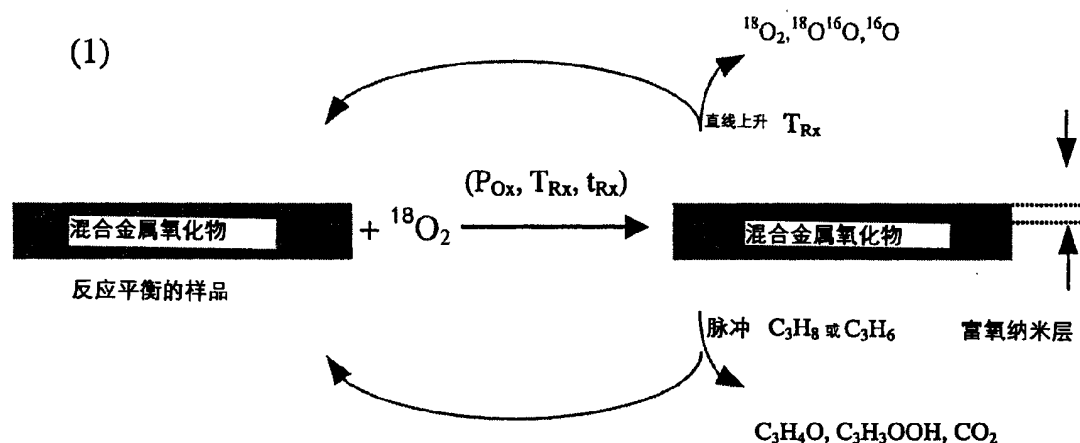
与前面的结果相比,湿浸渍的MMO1样品显示出通常的转化率和选择性。含有另加的0.1%Te的样品具有较低的转化率和类似的选择性。与前面的含0.1%Te的ABD样品相比,该结果表明当Te的表面浓度为0.1-0.2%时,具有最高的性能。另一方面,起始氧气处理的改变会影响Te结合到活性位点中。在后一种情况下,预期转化率会随操作时间提高。然而,迄今为止,还不是这种情况。

通常认为丙烷在钒-氧位点发生活化,但是还不知道这种氧的形式是原子的(1)还是分子的(2)。



结合氧同位素和原子沉积试验来理解氧是如何活化的，并测定活性氧形式。在单个催化剂样品上进行的典型的一组试验包括，但不限于以下三个基础试验顺序。

- 5 顺序1：将已经在稳态条件下进行过反应平衡的混合金属氧化物催化剂样品，在真空下、加热至固定的温度并接触一系列 $^{18}\text{O}_2$ 脉冲。通过氧气穿透曲线测定氧气吸收。对富含氧气的样品进行加热（程序控温），然后通过TPD谱测定可逆吸附氧气的量，以及氧交换度。在不同的固定氧化温度和不同的氧气压力下重复该顺序（可通过在高压模式操作微型反应器，在 $P_{\text{Ox}} > 1$ 大气压的条件下进行该氧化）。
- 10



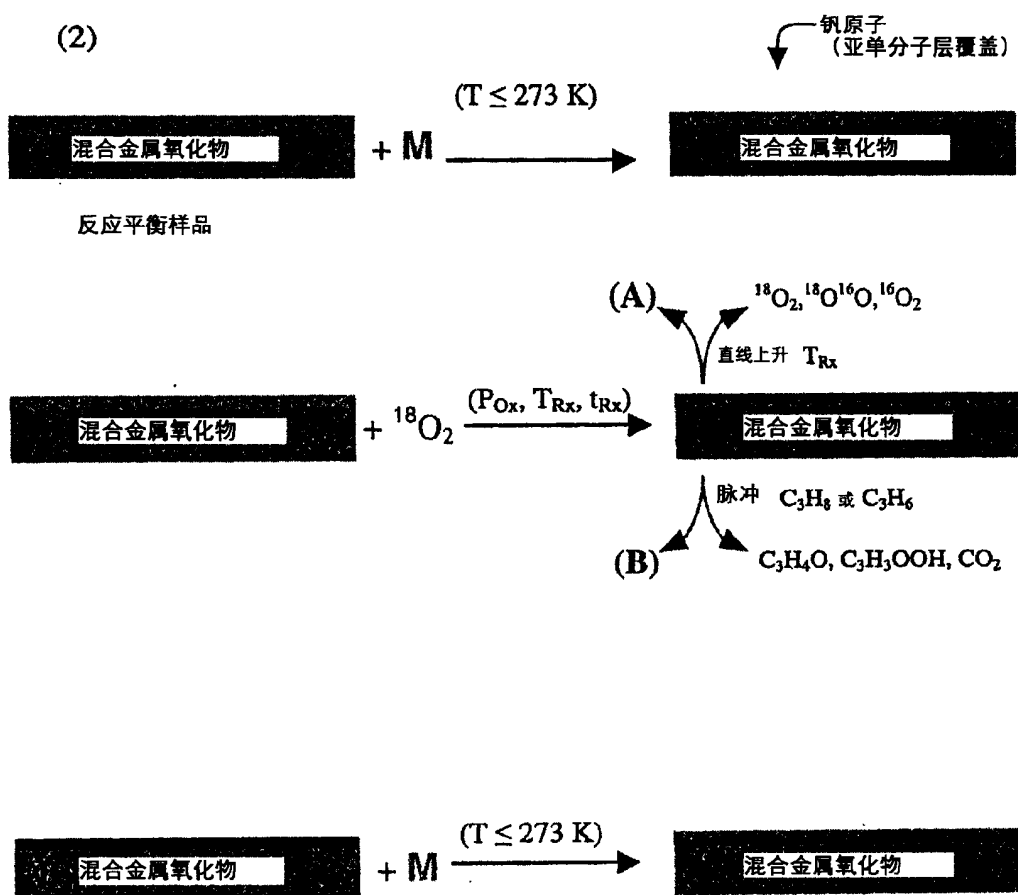
使富氧样品接触一系列丙烷或丙烯脉冲，以脉冲数的函数测定主要的动力学特性（例如表观速率常数，表观表面停留时间等）、 C_3 转化率和反应选择性（转化为丙烯醛、丙烯酸、 CO_2 ）。被还原的样品在相同的固定温度下再被氧化，

然后在不同温度下重复进行C₃滴定试验。在许多不同滴定温度下重复该顺序。将测定活性选择性氧的量、氧同位素在反应产物中的分布、和表观活化能，并等于催化剂吸附的O₂的量。

- 5 顺序2：通过校准原子束，在保持在室温的反应平衡催化剂样品表面沉积固定数量的金属原子。在真空下将改性的样品移入TAP微量反应器，加热至固定的温度，并接触一系列¹⁸O₂脉冲。然后测定氧气吸收、可逆吸附的氧以及氧交换度。在不同的固定氧化温度和不同的氧气压力下重复进行该顺序。

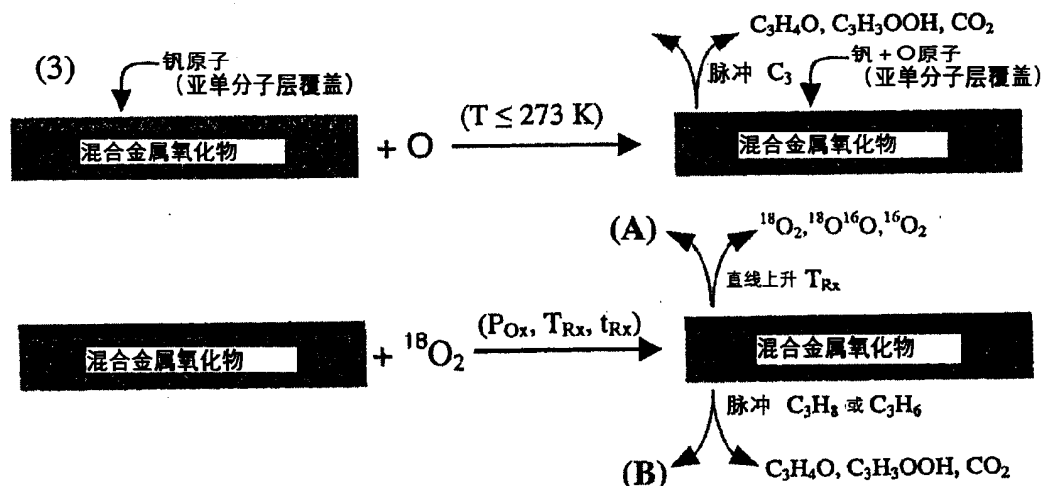
- 使富氧样品接触一系列丙烷或丙烯脉冲，以脉冲数的函数测定主要的动力学特性、C₃转化率和反应选择性。被还原的样品在相同的固定温度下再被氧化，
10 然后在不同温度下重复进行C₃滴定试验。在许多不同滴定温度下重复该顺序。然后测定活性选择性氧的量、氧同位素在反应产物中的分布、和表观活化能，并等于催化剂吸附的O₂的量。

- 对改性样品进行测试之后，将所得的样品（材料（A）或材料（B））再放回原子束沉积室内，在室温下再在表面上沉积另外的固定数量的金属原子。在真空
15 下将新的改性样品放入TAP微量反应器，重复进行顺序2的第二步。重复顺序2的步骤2和3使得沉积的金属原子的数量与氧气吸收和活性选择性氧的量等同，还确定沉积金属的量与催化剂的选择性和活性之间的关系。



顺序3：使用原子氧流，在室温下对具有已知数量金属原子的改性样品进行氧化。氧化之后，在真空下将改性的样品移入TAP微量反应器，加热至固定的温度，并接触在一系列 $^{18}\text{O}_2$ 脉冲。然后测定氧气吸收、可逆吸附的氧以及氧交换度。然后将刚改性的样品对 $^{18}\text{O}_2$ 的吸收与用原子氧氧化的样品的吸收相对比。接触 $^{18}\text{O}_2$ 之后，以脉冲数的函数测定主要的动力学特性（例如表观速率常数，表观表面停留时间等）、 C_3 转化率和反应选择性。

顺序3A：根据一个独立的实施方式，在室温下用氧原子对改性的样品进行氧化，然后立刻将其移入TAP微量反应器中。对样品进行加热（程序控温），根据在不同温度下收集的一系列脉冲响应曲线系列来确定丙烷和丙烯吸附的活化能。然后用原子氧将样品再次氧化，将样品移入TAP微量反应器中，加热至固定的温度。以脉冲数的函数测定主要的动力学特性， C_3 转化率等。



顺序3B: 根据一个独立的实施方式, 使反应平衡的样品接触一系列丙烷或丙烯脉冲, 测定动力学特性。将还原的样品移入沉积室, 用原子氧再氧化。然后将样品放回TAP微量反应器中, 然后以脉冲数的函数测定主要动力学特性和其它参数。

用顺序3、3A、3B进行的试验提供了用原子氧活化的样品的催化特性。将这些试验的结果与使用分子氧活化样品的试验进行对比。通过这种对比可以区分出原子吸附和分子吸附的氧形式的作用。测定不同氧化物体系的选择性如何随金属原子覆盖而变化, 可以帮助将下面的晶格的贡献与表面组成的贡献区分开来。这种信息可用于配制新的催化剂体系。

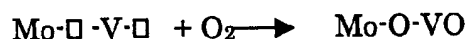
在TAP真空脉冲响应试验和逐步瞬变试验观察到丙烯醛的生成。用丙烯反应物的初步TAP试验说明, 用丙烯制得的丙烯醛要少于用丙烷制得的丙烯醛。这个结果表明, 在TAP试验中, 有可能在丙烯能够从最初的丙烷吸附位点脱附之前, 便生成了丙烯醛。我们假定丙烯醛的生成起初包括将氢原子从丙烯中间体转移到相邻的氧上, 并生成烯丙基中间体。



通过表面晶格将氧原子转移到吸附的烯丙类物质上, 然后转移第二个氢原子制得丙烯醛。有理由假设丙烯醛的生成速率将取决于催化剂表面的氧化态, 该氧化态又是气相组成的函数。当表面高度氧化时, 氢转移很快, 氧向吸附的烯丙类中间体的转移很快。在此情况下, 丙烯醛可以在丙烯中间体脱附之前生成。在TAP真空脉冲响应试验中, 当对催化剂进行氧化后, 观察到了丙烯醛的生成。



丙烯醛脱附之后，通过与氧气反应使活性位点再生。



在低表面氧化态的条件下，丙烯可以在生成丙烯醛之前脱附。在稳态条件下，当催化剂接触氧和丙烷的混合物时，表面氧化态低于TAP试验中的氧化态。在此情况下，丙烯可以在丙烯醛生成之前脱附。在稳态条件下，在短接触时间观察到了丙烯生成，但是仅观察到痕量的丙烯醛。

目前还不完全清楚丙烯醛如何与氧化的表面发生反应，对其进行探索，以确定在非稳态条件下丙烯醛转化的最佳条件。

如果丙烯在转化为烯丙类中间体之前脱附，则丙烯可以再吸附在另一个缺陷位点，或者与活性氧物质反应。在相同的稳态条件下，丙烯转化为丙烯酸转化率约为1/2，与丙烯醛转化一样的选择性。因此，如果丙烯能够在脱附之前转化为丙烯醛，便会提高转化为丙烯酸的选择性。

TAP泵探针试验显示，在有水的情况下，丙烯醛快速地转化为丙烯酸。水也提高了TAP试验中丙烯醛的生成速率。水吸附发生在氧表面空位，这在反应条件下的数量较多。一旦吸附，水可将氢原子转移到相邻的氧物质上，改变其与相邻金属阳离子的键合。吸附的水提高了表面物质的流动性，这可以解释为何其浓度增加会加快产物生成速率。这些水吸附位点也是潜在的丙烯再次吸附位点。因此水吸附可与丙烯再吸附进行竞争，减少丙烯在非选择位点的吸附。

目前还不知道丙烯酸如何与氧化的表面发生反应，对其进行探索，以确定在非稳态条件下丙烯醛转化的最佳条件。

制得处理的/改性催化剂的化学处理，包括一种或多种化学改性剂。合适的化学改性剂包括，但不限于例如选自过氧化氢、氮、硝酸、氧化氮、二氧化氮、三氧化氮、过硫酸盐的氧化剂；选自胺、吡啶、胍、喹啉、金属氢化物、硼氢化钠、C₁-C₄醇、甲醇、乙醇、亚硫酸盐、硫代亚硫酸盐、氨基硫醇的还原剂；氧化剂和还原剂的组合；选自HCl、HNO₃、H₂SO₄的酸；有机酸、有机二元酸、乙酸、乙二酸、C₁-C₄醇与C₁-C₄有机酸的组合、乙二酸和甲醇的组合；选自NH₃、NH₄OH、H₂NNH₂、HONH₂、NaOH、Ca(OH)₂、CaO、Na₂CO₃、NaHCO₃的无

机碱，选自乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺的有机碱；pH调节；选自无机过氧化物、 H_2O_2 、有机过氧化物 tBu_2O_2 的过氧化物；螯合剂，乙二胺，乙二胺四乙酸（EDTA）；包括电解还原的电解；用包括紫外线和X射线辐射的高能辐射处理；以及它们的组合。

- 5 制得处理的/改性的催化剂的物理处理包括一种或多种物理方法。合适的物理方法包括，但不限于例如冷却、低温冷却、加压冷却、在压力下压紧、高压模压、热解（也称为烧掉聚合物）、在低温下的机械研磨、在低温下的高剪切研磨、低温研磨、低温致密、低温加力、低温断裂、低温制粒、变形、洗涤、模塑、成形、定形、浇注、机械加工、层压、拉伸、挤压、lobalizing、浸渍、
- 10 形成球（成球或喷射）、制浆、低温制浆、制备带壳的催化剂（加壳（shelling））、多次涂布、电解、电沉积、复合、发泡、低温流化、低温喷涂、热喷涂、等离子体喷涂、气相沉积、吸附、烧蚀、玻璃化、烧制、低温烧制、熔融、发烟、结晶、催化剂晶体结构的任意改变、形成多晶、重结晶、催化剂的任意表面处理、催化剂表面结构的任意改变、催化剂孔隙率的任意改变、催化剂表面积的
- 15 任意改变、催化剂密度的任意改变、主体催化剂结构的任意改变、与催化剂的冷却或热解相结合的对主催化剂颗粒粒度的减小、以及化学处理和物理处理的任意组合，包括但不限于溶剂萃取、索格利特萃取、分批溶剂萃取、连续流动溶剂萃取、用超临界溶剂萃取、使催化剂与包括溶剂的一种或多种浸提剂接触、改变催化剂的pH、用来对催化剂的表面结构改性的任意化学处理、在超临界溶
- 20 剂中的机械研磨、对一种或多种选自化学试剂的化学吸附、使用一种或多种有机溶剂的溶剂的超声处理、例如醇和胺超声处理、以及使用处于超临界条件的溶剂的任意物理处理。根据一个独立的实施方式，改性的催化剂包括对已经改性的催化剂进行一种或多种进一步的化学和/或物理处理。

- 25 根据一个实施方式，通过一种或多种物理处理对改性的催化剂进行进一步的改性，这些物理处理包括，但不限于例如加热、干燥、冷却、冷冻、加压冷却、热模压、高压模压、热和高压模压、热高剪切研磨和碾磨、热解聚、热解（也称为烧掉聚合物）、在低温下的机械研磨、在升高的温度下的机械研磨、热研磨、低温研磨、热剪切、低温剪切、低温致密、致密、凝结、絮凝、沉降、冻干、附聚、减小初级粒子的粒度、提高初级颗粒的表面积、热和低温压紧、

- 热和低温压缩、热和低温施力、热和低温破裂、剪切加载、热和低温剪切加载、拉伸、热和低温拉伸、热和低温离心、热和低温形成颗粒、热和低温喷雾干燥、雾化、热和低温干燥施压、低温施压、热施压、干压紧、低温压紧、热压紧、等压紧、热和低温等压紧、热和低温制粒、热和低温辊压、热和气温变形、盘车拉坯 (jiggering)、热和低温模塑、热和低温成形、热和低温定形、热和低温浇注、热和低温机械加工、热和低温层压、热和低温带浇注、纤维拉伸、热和低温纤维拉伸、热和低温纤维挤压、热和低温挤压、热和低温lobalizing、热和低温浸渍、形成球体成形 (成球或喷射)、制浆、低温制浆、制备带壳的催化剂 (加壳 (shelling))、多次涂布、电解、电沉积、复合、滚压、辊成形、发泡、胶粘、流化、低温喷涂、热喷涂、等离子体喷涂、气相沉积、吸附、烧蚀、烧制、玻璃化、烧制、低温烧制、挤压之前的预定形、挤压之前的热和低温预定形、lobalizing、熔融、热熔融、发烟、焦化、胶体化、结晶、热和低温结晶、晶体结构的任意改变、形成多晶、重结晶、任意表面处理、表面结构的任意改变、孔隙率的任意改变、密度的任意改变、主体结构的任意改变、改变催化剂的pH、用来对催化剂的表面结构进行改性的任意化学处理、在超临界溶剂中的机械研磨、对一种或多种化学试剂的化学吸附、使用一种或多种选自有机溶剂、水性溶剂和有机与水性溶剂组合的溶剂的超声处理、包括但不限于例如酸、醇、螯合剂和胺超声处理、以及使用处于超临界条件的溶剂的任意物理处理，以及它们的任意组合。
- 其它合适的处理包括一种或多种化学改性剂和一种或多种物理方法的组合，这些处理制得处理的/改性的催化剂。合适的例子包括，但不限于例如使用索格利特萃取器的溶剂萃取、使用帕尔弹钢瓶的萃取、使用微波辐射的溶剂萃取、分批溶剂萃取、连续流动溶剂萃取、沥滤、改变pH、任意的表面处理、用超临界溶剂研磨、用超临界溶剂萃取、化学吸附、使用选自醇和胺之类的有机溶剂的一种或多种溶剂的超声处理；以及它们的组合。

根据本发明的一个实施方式，通过在低温下，对未改性的 (制备的) 混合金属氧化物催化剂进行机械研磨，制得可以用作烷烃氧化催化剂的改性的混合金属氧化物。低温是指 10°C (283K)至 -269°C (4K)之间的温度。用合适的制冷源与合适的相应的研磨设备相结合，对催化剂进行低温研磨。合适的例子包

括,但不限于例如,用制冷磨机进行冷冻研磨,以及任意在低温下的研磨。这种低温研磨制得改性的混合金属氧化物催化剂,所得的改性催化剂的操作特性是在恒定的烷烃、烯烃或烷烃和烯烃转化率下,选择性和收率的提高。例如,具有以下实验式的低温研磨混合金属氧化物催化剂



式中X是至少一种选自Te、Sb的元素,Z是至少一种选自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的元素, $0.1 \leq a \leq 1.0$, $0.01 \leq b \leq 1.0$, $0.01 \leq c \leq 1.0$, $0 \leq d \leq 1.0$,n、e由其它元素的氧化态决定,该催化剂提供了改性的混合金属氧化物催化剂,与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相比、或者与仅用常规的机械研磨设备对相应的未改性混合金属氧化物催化剂研磨所得催化剂相比,这种改性的催化剂性能结果是显著提高了在恒定丙烷转化率下的丙烯酸(AA)选择性和收率。

根据本发明一个独立的实施方式,通过用一种或多种化学改性剂,即一种或多种还原剂对相应的未改性(制备)混合金属氧化物催化剂进行处理,制得了可以用作烷烃氧化催化剂的改性的混合金属氧化物。合适的还原剂包括例如选自以下物质的还原剂:伯胺、仲胺、叔胺、烷基胺、二烷基胺、三烷基胺和三芳基胺、甲胺、二甲胺、三甲胺、吡啶、肼、喹啉、金属氢化物、硼氢化钠、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 醇、甲醇、乙醇、亚硫酸盐、硫代亚硫酸盐、氨基硫醇,氧化剂与还原剂的组合, NH_3 、 NH_4OH 、 H_2NNH_2 、 HONH_2 、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、将pH调节至>7、包括电解还原的电解,以及它们的组合。这种后处理制得了改性的混合金属氧化物催化剂,所得改性的催化剂的操作特性是在恒定的烷烃、烯烃或烷烃和烯烃转化率下选择性和收率提高。例如,具有以下实验式的改性混合金属氧化物催化剂:

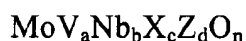


式中 M_e 是至少一种或多种化学改性剂,X是至少一种选自Te、Sb的元素,Z是至少一种选自W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素, $0.1 \leq a \leq 1.0$, $0.01 \leq b \leq 1.0$, $0.01 \leq c \leq 1.0$, $0 \leq d \leq 1.0$,n、e由其它元素的氧化态决定,用吡啶还原剂,结果是与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相比,在恒定的丙烷转化率下,丙烯酸(AA)的选择性和收率的显著提高。

根据本发明一个独立的实施方式，首先对未改性的混合金属氧化物催化剂进行低温研磨，然后对所得的改性混合金属氧化物催化剂进行溶剂萃取，制得了可用作烷烃氧化催化剂的改性混合金属氧化物。用合适的制冷源与合适的相应的研磨设备相结合，对催化剂进行低温研磨。合适的例子包括，但不限于例如

5 如，用制冷磨机进行冷冻研磨，以及任意在低温下的研磨。然后用常规的萃取设备，包括例如索格利特萃取器、帕尔弹钢瓶萃取器，使用合适的有机溶剂、水性溶剂以及有机和水性溶剂的组合，对改性的金属催化剂进行萃取。合适的有机溶剂包括例如C₁-C₄醇，C₁-C₄醇与C₁-C₆有机酸/二元酸的组合，以及C₁-C₄醇与C₁-C₆有机碱的组合。合适的水性溶剂包括，但不限于例如酸、碱、螯合剂

10 以及它们的组合。先低温研磨，然后溶剂萃取，制得了改性的混合金属氧化物催化剂，所得改性的催化剂的操作特性是在恒定的烷烃、烯烃或烷烃和烯烃转化率下选择性和收率提高。例如，具有以下实验式的低温研磨混合金属氧化物催化剂



15 式中X是至少一种选自Te、Sb的元素，Z是至少一种选自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的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n由其它元素的氧化态决定，然后对所得的改性催化剂进行溶剂萃取，结果是与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相比、或者与仅用

20 常规的机械研磨设备对相应的未改性混合金属氧化物催化剂研磨所得催化剂相比，这种改性的催化剂显著提高了在恒定丙烷转化率下的丙烯酸（AA）选择性和的收率。

用分批法或使用连续溶剂流初萃取，进行溶剂萃取。改性的催化剂颗粒在萃取介质中制成浆液，所述萃取介质包含一种或多种有机溶剂，通常是醇。也可

25 有效地使用其它有机溶剂。所述萃取过程通常是在包括例如索格利特萃取器、帕尔弹钢瓶反应器的常规设备中，通过对流或使用微波辐射进行加热，将其加热至合适的温度和压力，在预定的时间内进行的。这两种溶剂萃取的一个特点是，催化剂颗粒与萃取溶剂有稳定的接触。萃取过程随时间不断进行，萃取到溶剂中的溶解物质的浓度也在增大，直至达到化学平衡。连续溶剂流动萃

30 取的一个优点是，催化剂颗粒不与大部分溶剂（the bulk of solvent）接触。溶

解或萃取的物质聚集在大量溶剂容器内，对溶剂进行蒸发和冷凝，以确保溶剂不含萃取的溶解的物质。所述连续溶剂流动萃取法在敞开体系、大气压下进行，或者在封闭体系、在压力下进行。另外，萃取之后不需要用另外的新溶剂洗涤催化剂颗粒，也不需要通过过滤将催化剂颗粒从萃取溶剂中分离。合适的萃取溶剂包括，但不限于单相溶剂。合适的溶剂包括例如水、C₁-C₄醇、C₁-C₆有机酸和二元酸、C₁-C₆胺、螯合剂以及它们的组合。

根据本发明一个独立的实施方式，通过结合在一种或多种有机溶剂、水性溶剂以及有机和水性溶剂的组合中，对未改性的混合金属氧化物催化剂进行超声处理，制得了可用作烷烃氧化催化剂的改性混合金属氧化物。在一个相关的独立实施方式中，将超声处理与对相应改性混合金属氧化物催化剂的溶剂萃取结合起来。用常规的超声处理设备对催化剂进行超声研磨。超声器装有制冷源和加热源。然后用常规的萃取设备包括例如索格利特萃取器、使用合适的有机溶剂对改性的金属催化剂进行萃取。合适的有机催化剂包括例如C₁-C₄醇，C₁-C₄醇与C₁-C₆有机酸/二元酸的组合，C₁-C₄醇与一种或多种螯合剂的组合，C₁-C₄醇与C₁-C₆有机碱的组合，以及它们相应的组合。在一种或多种溶剂中的超声处理和超声处理与随后的溶剂萃取的组合得到了改性的混合金属氧化物催化剂，与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相比、或者与仅用常规的机械研磨设备对相应的未改性混合金属氧化物催化剂研磨所得催化剂相比，这种改性催化剂的操作特性结果是在恒定丙烷转化率下提高了选择性和收率。

根据本发明一个独立的实施方式，通过压力压紧或低温研磨使催化剂致密，制得了可用作烷烃氧化催化剂的改性的混合金属氧化物。用常规的压紧设备对催化剂进行压力压紧。压力压紧机上任选地装有制冷源和加热源。在压紧负载下对催化剂进行压紧，得到了改性的混合金属氧化物催化剂，与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相比，这种改性的催化剂的操作特性是在恒定丙烷转化率下提高了选择性和收率。与未改性的MMO催化剂相比，改性的MMO催化剂具有较高的AA收率。例如，使催化剂的密度增加0.2克/立方厘米至0.3克/立方厘米，使AA产率提高达5%。发现低温研磨可以使所选的改性MMO催化剂的堆积密度提高0.15-0.20克/立方厘米。在另一个例子中，用较高密度低温研磨改性MMO催化剂的AA收率高2-4%（绝对值）。与未改性的和常规研磨的MMO

催化剂（6-11平方米/克）相比，所选的改性MMO催化剂具有较大的表面积（13平方米/克），这是造成了AA收率的增大的原因。

根据本发明一个独立的实施方式，通过结合用一种或多种超临界溶剂对未改性的混合金属氧化物催化剂进行溶剂萃取，制得了可用作烷烃氧化催化剂的
5 改性混合金属氧化物。在一个相关的独立实施方式中，，在超临界条件下制备了与常规制备相比的改性的催化剂。用常规的设备来产生超临界溶剂条件。合适的超临界溶剂的例子包括，但不限于例如CO₂、H₂O、NH₃、CH₃OH和乙醇。任选地对超临界溶剂改性催化剂进行溶剂萃取，或者通过本文所述的常规技术对催化剂进行进一步的处理。然后使用常规的超临界萃取设备，用合适的有机
10 溶剂对改性金属催化剂进行超临界溶剂萃取。合适的有机溶剂包括例如水、二氧化碳、氨、C₁-C₄醇、C₁-C₄醇与C₁-C₆有机酸/二元酸的组合、以及C₁-C₄醇与C₁-C₆有机碱的组合。在一种或多种溶剂中对MMO催化剂进行超临界改性，以及超临界溶剂萃取与随后的进一步改性的组合，包括但不限于对改性的混合金属氧化物催化剂加热和研磨，并且与相应的未改性混合金属氧化物催化剂相
15 比，或者与仅用常规的机械研磨设备对相应的未改性混合金属氧化物催化剂研磨所得催化剂相比，这种改性的催化剂的操作特性是在恒定丙烷转化率下提高了选择性和收率。

根据一个独立的实施方式，用NO_x源对未改性的MMO催化剂进行处理。在优选的实施方式中，该处理通过如下步骤进行：将前体混合物与一种流体进
20 一步混合，以向前体混合物中加入NO_x，然后对所得的混合物进行干燥和烧制。因此，较佳该流体包含NO_x源，例如硝酸、硝酸铵、亚硝酸铵、NO、NO₂、或它们的混合物。更佳，该流体是一种水溶液之类的液体，在其中包含溶解或分散的NO_x源。在另一个实施方式中，预期将一种包含NO_x源的气体通过鼓汽或其它方法通入前体混合物中，对前体进行处理。例如，烧制之前的前体混合物
25 是通过以下方法制备的，将前体混合物与硝酸溶液混合，制得包含0.01-20重量%硝酸、更佳的是0.05-10重量%硝酸的混合物。在另一个例子中，所得的混合物包含0.1-1.5重量%硝酸。或者说，在烧制之前，硝酸的含量至少宜占混合物的500ppm，更佳的是至少占1500ppm。一个优选的浓度范围包含1000-15000ppm硝酸。

在另一个实施方式中，NO_x源包含NO₂，NO₂的量为500-12000ppm，更佳的是1000-9000ppm。

一旦形成了所得的改性或处理的催化剂，便通过本领域已知的任意合适方法除去其中的液体，以形成催化剂前体。这些方法包括，但不限于真空干燥、
5 冷冻干燥、喷雾干燥、旋转蒸发和空气干燥。真空干燥通常在10毫米汞柱至500毫米汞柱的压力下进行。冷冻干燥通常需要使用例如液氮将浆液或溶液冷冻，然后在真空下对冷冻浆液或溶液进行干燥。喷雾干燥通常在氮气或氩气之类的惰性气氛下进行，入口温度为125-200°C，出口温度为75-150°C。旋转蒸发通常在25-90°C的浴温、10-760毫米汞柱的压力下进行，较佳在40-90°C的浴温、10-350
10 毫米汞柱的压力下进行，更佳在40-60°C的浴温、10-40毫米汞柱的压力下进行。空气干燥可在25-90°C下进行。通常优选旋转蒸发或空气干燥。

一旦制得改性催化剂前体，便通过本领域众所周知的常规方法对其进行改性或进一步改性，这些处理包括研磨和烧制。

根据一个实施方式，烧制可在含氧气氛下进行，也可在基本不含氧气的气氛下进行，例如在惰性气氛下或真空下进行。惰性气氛可以是基本为惰性，即
15 不与催化剂前体反应或相互作用的任何物质。合适的例子包括，但不限于氮气、氩气、氙气、氦气或它们的混合物。较佳地，惰性气氛为氩气或氮气。惰性气氛可在催化剂表面上流过，也可不从该表面流过（静态环境）。当惰性气氛在催化剂前体的表面上流过时，流速可在很宽的范围内，例如空速为1-500小时⁻¹
20 的范围内变化。

对未改性和改性催化剂的烧制通常在350-850°C下进行，较佳在400-700°C下进行，更佳在500-640°C下进行。通常烧制进行一定的时间，该时间适于形成上述的催化剂。通常烧制进行0.5-30小时，较佳1-25小时，更佳1-15小时，以便制得所需促进的混合金属氧化物。

25 根据一个实施方式，分两个阶段对未改性和改性催化剂进行烧制。在第一阶段，在氧化性环境（例如空气）、200-400°C的温度下，较佳275-325°C下对催化剂前体烧制15分钟至8小时，较佳1-3小时。在第二阶段，在非氧化性环境（例如惰性气氛）、500-700°C的温度下，较佳550-650°C下对第一阶段制得的材料烧制15分钟至8小时，较佳1-3小时。在第二阶段烧制过程中，可任选地加

入还原性气体，例如氨气或氢气。

根据一个独立的实施方式，通过低温研磨（也称为冷冻研磨）制得改性的金属氧化物催化剂。对研磨方法没有特殊的限制，可以采用常规的方法。例如，作为干研磨法，可提及一种使用气流磨机的方法，在此方法中使粗粒在高速气流中互相碰撞进行研磨。在小规模操作中，不仅可以通过机械研磨，也可以使用研钵等进行研磨。

在湿研磨法中，将水或有机溶剂加入上述混合金属氧化物中，在湿态下进行研磨，在此方法中可以提及使用滚筒柱型介质（medium）磨机或介质搅拌型磨机的常规方法。滚柱型介质磨机是此类的一种湿磨机，该磨机中使用来研磨物质的容器旋转，它包括例如球磨机和棒磨机。介质搅拌型磨机是此类的一种湿磨机，在此磨机中用搅拌装置搅拌装在容器内的需要研磨的物体，它包括例如旋转螺旋型磨机和旋转盘型磨机。

应当适当地设置研磨条件，使其满足上述促进的混合金属氧化物的性质，满足当进行湿研磨时，所用溶剂的粘度、浓度等，或达到研磨设备的最佳条件。然而，较佳的是一直进行研磨，直至使得被研磨的催化剂前体的平均粒度通常最多为20微米、更佳的是最多为5微米。这种低温研磨改进了催化性能。

另外，在一些情况下，还可以再向研磨的催化剂前体中加入溶剂，以形成溶液或浆液，然后再次干燥，从而进一步提高催化活性。对溶液或浆液的浓度并无特殊限制，通常对溶液或浆液进行调节，使得用于研磨的催化剂前体的原料化合物的总量为10-60重量%。然后通过喷雾干燥、冷冻干燥、蒸干或真空干燥之类的方法对该溶液或浆液进行干燥，较佳的是使用喷雾干燥法。另外，在进行湿研磨时，也可进行类似的干燥。

用上述方法制得的改性混合金属氧化物（促进的或未促进的）可以用作最终的催化剂，但是也可对其进一步进行一种或多种附加的化学处理、物理处理、以及化学和物理处理的组合。根据一个实施方式，用热处理对改性的催化剂进行进一步的改性。在一个示例性的实施方式中，通常在200-700℃下热处理0.1-10小时。

制得的改性混合金属氧化物（促进的或未促进的）本身可用作固体催化剂。根据公开的现有技术，也可将改性催化剂与一种或多种合适的载体相结合，这

些载体例如，但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆。另外，根据反应器的规模或系统，也可使用现有技术公开的方法，将催化剂加工成合适的形状或粒度。

或者，通过常规的初期湿润技术，将改性催化剂的金属组分负载在氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛等之类的材料上。在一典型的方法中，使包含金属的溶液与干载体接触，将载体浸湿；然后，例如在室温至200℃的温度下，对所得浸湿的材料进行干燥，然后如上所述进行烧制。在另一方法中，金属溶液与载体相接触，其体积比通常大于3:1（金属溶液：载体），对溶液进行搅拌，使得金属离子离子交换到载体上。然后按以上详细说明对含金属的载体进行干燥和烧制。

根据一个独立的实施方式，还使用一种或多种促进剂制备了改性的催化剂。用于上述促进的混合金属氧化物的原料不限于上述的原料。可以使用许多种材料，包括例如氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、醇盐、乙酰丙酮化物和金属有机化合物。例如，可将钼酸铵用作催化剂的钼源。但是也可使用 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、 MoOCl_4 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙酰丙酮钼、钼磷酸和钼硅酸代替钼酸铵。类似地，也可将偏钒酸铵作为催化剂的钒源。但是，也可用 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙酰丙酮钒和乙酰丙酮氧钒代替偏钒酸铵。碲源可包括碲酸、 TeCl_4 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 和 TeO_2 。铌源可包括草酸铌铵、 Nb_2O_5 、 NbCl_5 、铌酸或 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以及更常用的草酸铌。

另外，关于用于促进的催化剂的促进剂元素，镍源可包括四水合乙酸镍(II)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、草酸镍(II)、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、乙酰丙酮镍(II)、硫酸镍(II)、 NiS 或镍金属。钯源可包括 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、乙酸钯(II)、草酸钯、 PdO 、 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 、 PdCl_2 、乙酰丙酮钯或钯金属。铜源可为乙酸铜、单水合乙酸铜、水合乙酸铜、乙酰丙酮铜、溴化铜、碳酸铜、氯化铜、二水合氯化铜、氟化铜、水合甲酸铜、葡萄糖酸铜、氢氧化铜、碘化铜、甲醇铜、硝酸铜、水合硝酸铜、氧化铜、水合酒石酸铜或铜在硝酸之类的无机酸水溶液中的溶液。银源可以为乙酸银、乙酰丙酮银、苯甲酸银、溴化银、碳酸银、氯化银、水合柠檬酸银、氟化银、碘化银、乳酸银、硝酸银、亚硝酸银、氧化银、磷酸银、或银在硝酸之类无机酸水溶液中的溶液。金源可以为四氯金酸铵、溴化金、氯化金、氰化

金、氢氧化金、碘化金、氧化金、氯化金酸和硫化金。

与未改性催化剂相比，本发明的改性催化剂在碳基分子的催化反应中具有不同的化学、物理和操作特性。根据一个实施方式，与相应的未改性催化剂相比，处理过的催化剂的X射线衍射数据中的X射线的线、峰位置、这些线和峰的强度都发生了变化。这种不同说明改性和未改性的催化剂的结构差异，并得到催化活性和选择性的支持。例如，与未处理的催化剂组合物相比，本发明处理过的催化剂组合物的X射线衍射图中，衍射角(2θ) = 27.1° 的衍射峰相对增大，而未处理的催化剂组合物在 27.1° 根本没有峰。

处理的组合物与未处理的组合物之间的峰强度相对差别可大于未处理催化剂组合物在 27.1° 衍射角(2θ)处强度的5%，较佳的是大于10%，更佳的是大于20%。不愿被理论限制，相信在制得的混合金属氧化物催化剂中至少有两个相(A和B)，用NO_x源对催化剂前体进行处理，导致所得催化剂中B相相对于A相增加。相信B相的增加有助于改进催化剂选择性、活性和收率的性能。

本发明改性的催化剂显示出与未改性催化剂相比改进的催化操作特性，这些特性选自：最佳的催化性质，从相应的烷烃、烯烃烷烃和烯烃组合在恒定烷烃/烯烃转化率下制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的收率，由相应的烷烃、烯烃或相应烷烃和烯烃组合制得包括不饱和羧酸在内的氧化产物的选择性，最佳的进料转化率，所需氧化产物的累积收率，最佳的反应物/产物循环转化率、最佳的通过循环的产物转化率、以及它们的组合。

与未改性催化剂相比，本发明的改性催化剂在包括任何含碳分子的催化过程中的操作特性得到了改进。根据本发明的一个实施方式，与未改性催化剂相比，改性的催化剂在用烷烃和氧气、烯烃和氧气、以及烷烃、烯烃和氧气的组合制备脱氢产物和氧化产物的过程中，其操作特性得到了提高。该反应通常是在常规的反应器内、在常规的停留时间下(>100毫秒)对烷烃进行催化转化。根据一个独立的实施方式，该反应在短接触时间反应器内、在短接触时间(≤ 100 毫秒)下进行。合适的烷烃的例子包括具有直链或支链的烷烃。合适烷烃的例子为C₂-C₂₅烷烃，包括丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷己烷和庚烷之类的C₂-C₈烷烃。特别优选的烷烃为丙烷和异丁烷。

本发明的改性催化剂将烷烃、烯烃或烷烃和烯烃转化为它们相应的烯烃和

氧化产物，这些氧化产物包括饱和羧酸、不饱和羧酸、它们的酯、以及更高级的类似的不饱和羧酸和它们的酯。设计改性催化剂和催化体系来制备特定的烯烃、氧化产物和它们的组合。以单程将烷烃催化转化为一种或多种产物，这些产物包括相应的烯烃。对未反应的烷烃、烯烃或中间体进行循环，使其催化转化为其相应的氧化产物。根据一个实施方式，使用本发明的催化剂体系对烷烃进行脱氢，将制得相应的烯烃故意作为过程中化学中间体，在将其选择性部分氧化为氧化产物之前不对该烯烃进行分离。例如，在将烷烃催化转化为其相应的烯键式不饱和羧酸时，将任何生成的未反应的烯烃回收或循环，以将其催化转化为其相应的烯键式不饱和羧酸产物流。

10 根据一个独立的实施方式，通过两个或两个以上的催化区，也将烷烃、烯烃或烷烃和烯烃催化转化为其相应的氧化产物。例如，在第一催化区或混合催化剂床层中，将烷烃催化转化为其相应的饱和羧酸。在第二催化区或混合床催化剂层中、在另外的甲醛流的存在下，将这种饱和羧酸转化为其相应的更高级的类似的烯键式不饱和羧酸。在一个具体的例子中，将丙烷催化转化为丙酸，
15 丙酸在甲醛的存在下被催化转化为甲基丙烯酸。

在本文中，术语“更高级的类似的不饱和羧酸”和“更高级的类似的不饱和羧酸的酯”表示与烷烃或烯烃反应物相比，在最终产物中具有至少一个另外的碳原子的产物。如上面所给出的，丙烷（ C_3 烷烃）被转化为丙酸（ C_3 饱和羧酸），然后使用本发明的催化剂，在甲醛的存在下，将丙酸转化为其相应的更高级的
20 类似的（ C_4 ）羧酸。

适用于本发明的烯烃包括具有直链或支链的烯烃。合适烯烃的例子包括 C_2 - C_{25} 烯烃，优选 C_2 - C_8 烯烃，例如丙烯、1-丁烯、2-甲基丙烯（异丁烯）、1-戊烯和1-己烯。特别优选的烯烃为丙烯和异丁烯。

适用于本发明的醛包括例如甲醛、乙醛、丙醛和丁醛。

25 本发明的改性催化剂和催化体系将烷烃、烯烃或烷烃和烯烃转化为它们相应的氧化产物，这些产物包括具有直链或支链的饱和羧酸。例子包括 C_2 - C_8 饱和羧酸，例如丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸和己酸。根据一个实施方式，故意将使用本发明的催化剂体系由烷烃制成的相应的羧酸作为过程中化学中间体，在将其选择性部分氧化为氧化产物之前不对该饱和羧酸进行分离，所述氧化产

物包括不饱和羧酸、不饱和羧酸的酯、以及不饱和羧酸的更高级的酯。根据一个独立的实施方式，用本发明的催化剂将制得的任意饱和羧酸转化为相应的产物流，该产物流包括烯键式不饱和羧酸及其酯、更高级的类似的不饱和羧酸或其酯。

- 5 本发明改性的催化剂和催化剂体系也可将烷烃转化为具有直链或支链的相应的烯键式不饱和羧酸和更高级的类似的物。例子包括C₂-C₈烯键式不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、马来酸和巴豆酸。更高级的类似的烯键式不饱和羧酸由相应的烷烃和醛制得。例如，甲基丙烯酸由丙烷和甲醛制得。根据一个独立的实施方式，当使用各自的烷烃制备烯键式
- 10 不饱和羧酸时，也可制得相应的酸酐。本发明的改性催化剂可有效地用于将丙烷转化为丙烯酸和更高级的不饱和羧酸甲基丙烯酸，也可有效地将异丁烷转化为甲基丙烯酸。

- 也宜用本发明的改性催化剂和催化剂体系将烷烃转化为其相应的不饱和羧酸的酯和更高级的类似物。具体来说，这些酯包括，但不限于用丁醇和丙烷
- 15 制得的丙烯酸丁酯，用乙二醇和丙烷制得的丙烯酸 β -羟基乙酯，用甲醇和异丁烷制备的甲基丙烯酸甲酯，用丁醇和异丁烷制备的甲基丙烯酸丁酯、用乙二醇和异丁烷制备的甲基丙烯酸 β -羟基乙酯，以及用丙烷、甲醛和甲醇制备的甲基丙烯酸甲酯。

- 除了这些酯以外，通过改变加入反应器的醇和/或烷烃、烯烃或烷烃和烯烃
- 20 的种类，也可用本发明制备其它酯。

- 合适的醇包括一元醇、二元醇和多元醇。一元醇优选，但不限于C₁-C₂₀醇，优选C₁-C₆醇，最优选C₁-C₄醇。一元醇可为芳醇、脂肪醇或脂环醇；直链或支链的；饱和或不饱和的；伯醇、仲醇或叔醇。特别优选的一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。二元醇优选，但不限于C₂-C₆二醇、
- 25 较佳的是C₂-C₄二醇。二元醇可以是脂肪醇或脂环醇；直链或支链的；伯醇、仲醇或叔醇。特别优选的二元醇包括乙二醇（1,2-乙二醇）、丙二醇（1,2-丙二醇）、亚丙基二醇（1,3-丙二醇）、1,2-丁二醇和2,3-丁二醇。多元醇仅优选甘油（1,2,3-丙三醇）。

与加入的烷烃相对应的不饱和羧酸是 α,β -不饱和羧酸，该羧酸的碳原子数

与原料烷烃的碳原子数相同，其碳链结构与原料烷烃相同，例如丙烯酸是对应于丙烷的不饱和羧酸，甲基丙烯酸是与异丁烷相应的不饱和羧酸。

类似地，与烯烃相对应的不饱和羧酸是 α,β -不饱和羧酸，该羧酸的碳原子数与烯烃的碳原子数相同，其碳链结构与烯烃相同，例如丙烯酸是对应于丙烯的不饱和羧酸，甲基丙烯酸是与异丁烯相应的不饱和羧酸。

同样，与不饱和醛相对应的不饱和羧酸是 α,β -不饱和羧酸，该羧酸的碳原子数与不饱和醛的碳原子数相同，其碳链结构与不饱和醛相同，例如丙烯酸是对应于丙烯醛的不饱和羧酸，甲基丙烯酸是与甲基丙烯醛相应的不饱和羧酸。

与加入的烷烃相对应的烯烃是碳原子数与原料烷烃相同、而且碳链结构与原料烷烃相同的烯烃，例如，丙烯是与丙烷相对应的烯烃，异丁烯是与异丁烷相对应的烯烃。（对于包含四个或更多碳原子的烯烃，双键在烯烃碳-碳链的2位。）

与加入的烷烃相对应的不饱和醛是 α,β -不饱和醛，该醛的碳原子数与原料烷烃的碳原子数相同，其碳链结构与原料烷烃相同，例如丙烯醛是对应于丙烷的不饱和醛，甲基丙烯醛是与异丁烷相应的不饱和醛。

类似地，与烯烃相对应的不饱和醛是 α,β -不饱和醛，该醛的碳原子数与烯烃的碳原子数相同，其碳链结构与烯烃相同，例如丙烯醛是对应于丙烯的不饱和醛，甲基丙烯醛是与异丁烯相应的不饱和醛。

将改性的催化剂加工成三维形式，或负载在三维载体结构上。

载体为三维结构，即载体在笛卡尔坐标系的x、y和z正交轴上具有尺寸，每单位体积具有较高的比表面积（surface area）。尽管可有较大或较小的数值，在一实施方式中，载体结构的比表面积为0.01-50平方米/克，较佳的是0.1-10平方米/克。

较佳的是，载体结构具有多孔结构，其孔体积百分数为1-95%，更佳的是5-80%，尤佳的是10-50%。因此，该载体结构可以在不产生明显的压降的条件下有较高的进料速率。

另外，载体结构的强度足够高，使其不会在催化剂重量下发生破裂，催化剂的重量几乎可达催化剂与载体结构组合重量的100%。然而，更佳的是载体结构的重量至少占该组合的60重量%。尤佳的是，占该组合的70-99.99重量%。

更佳的是，载体结构占该组合的90-99.9重量%。

载体结构的确切物理形式并不特别重要，只要它能满足上述的一般标准即可。合适的改性催化剂和负载的改性催化剂物理形式的例子包括泡沫体、蜂窝、晶格、网、整块、织造纤维、非织造纤维、薄纱、多孔基片（例如箔）、颗粒压紧体、纤维垫、以及它们的混合物。对于这些载体，会理解通常结构会包括一个或多个开孔。这些孔的尺寸可根据需要变化，孔密度、孔表面积、敞开正面面积和其它相应的尺寸也可根据需要发生改变。例如，这样一种结构的敞开正面面积至少占75%。孔形状也可改变，可包括多边形、圆形、椭圆形和其它形状。

10 所述载体结构可由对催化反应的反应环境惰性的材料制成。合适的材料包括陶瓷及其同形体，例如二氧化硅、氧化铝（包括 α -、 β 和 γ 同形体），二氧化硅-氧化铝、硅铝酸盐、氧化锆、二氧化钛、氧化硼、富铝红柱石、硅酸铝锂、氧化物结合的碳化硅、金属合金整块、弗里克型金属合金、FeCrAl合金以及它们的混合物（或者通过“坯料”压紧或其它合适的技术制备催化剂，以限定其本

15 身的载体结构。）

可以用本领域公开的任何合适的技术将改性的催化剂施加在载体结构上。例如，可对催化剂进行气相沉积（例如，通过溅射、等离子体沉积或一些其它形式的气相沉积）。可将催化剂浸渍或涂布在载体结构上（例如通过用催化剂的溶液、浆液、悬浮液或分散体对载体进行洗涤。）可将催化剂粉末涂布在载体

20 体上（即粉末涂布）。（或者，如果载体结构本身是催化剂，可将催化剂的“坯料”体压紧得到所需的结构。）

本发明的改性催化剂包括促进剂、改性剂和氧化剂。促进剂可有效地用来将烷烃氧化脱氢制成其相应的烯烃。根据一个实施方式，改性催化剂还可且含有具有高表面积、包括合金（微米到纳米）的良好分散金属颗粒。或者改性催

25 化剂为细薄纱的形式，包含纳米尺寸的金属丝。用选自金属溅射、化学气相沉积、金属氧化物的化学和/或电化学还原的技术，将催化剂浸渍在载体上。

可有效地使用改性剂将烷烃部分氧化为其相应的饱和羧酸和不饱和羧酸。典型的改性剂为金属氧化物和二元、三元、四元或更多混合金属氧化物形式的MMO催化剂。以催化剂组合物（促进剂加上可还原的金属氧化物）为基准计，

改性剂的含量优选为0.0001-10重量%，更优选0.001-5重量%，尤其优选0.01-2重量%。

- 氧化剂通常用来将烷烃、烯烃以及烷烃和烯烃部分氧化为它们的相应的烯烃、饱和羧酸和不饱和羧酸。通常它们也是金属氧化物催化剂和二元、三元、
- 5 四元或更多混合金属氧化物形式的MMO催化剂。以催化剂组合物（促进剂加上可还原的金属氧化物）为基准计，促进剂的含量通常为0.0001-10重量%，更优选0.001-5重量%，尤其优选0.01-2重量%。改性的催化剂单独存在，或者以高比表面积的良好分散金属氧化物颗粒的形式（微米至纳米）沉积（包括浸渍）在载体上。催化体系组分包含金属氧化物和与促进剂结合使用的金属氧化物，
- 10 所述促进剂与负载的金属氧化物相接触。

用一些步骤制备未改性的催化剂。在第一步，将金属化合物与至少一种溶剂以合适的量混合，形成浆液或溶液，较佳的是金属化合物中至少一种含有氧。较佳的是，在催化剂制备的这个步骤形成溶液。如上所述，通常金属化合物包含特定催化剂所需的元素。

- 15 合适的溶剂包括水、醇和本领域已知的其它极性溶剂，醇包括，但不限于甲醇、乙醇、丙醇和二醇等。通常优选的是水。水是适用于化学合成的任何的水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。较佳的是水的量足以将元素基本保持在溶液中足够长的时间，以避免在制备步骤中发生组分和/或相分离，或使这种分离最小。因此，水的量可根据所混合的材料的质量和溶解度发生变化。但是如上
- 20 所述，水的量宜足以确保在混合时形成水溶液。

例如，如果要制备化学式为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ 的混合金属氧化物，可将硝酸水溶液、草酸铌的水溶液和仲钨酸铵的溶液或浆液依次加入含预定量偏钒酸铵的水溶液中，使得各种金属元素的原子比为规定比例。

- 一旦形成了含水浆液或溶液（较佳的是溶液），便通过本领域已知的任意
- 25 合适方法除去，以形成催化剂前体。这些方法包括，但不限于真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、旋转蒸发和空气干燥。真空干燥通常在10毫米汞柱至500毫米汞柱的压力下进行。冷冻干燥通常需要使用例如液氮将浆液或溶液冷冻，然后在真空下对冷冻浆液或溶液进行干燥。喷雾干燥通常在氮气或氩气之类的惰性气氛下进行，入口温度为125-200°C，出口温度为75-150°C。旋转蒸发通常在

25-90℃的浴温、10-760毫米汞柱的压力下进行，较佳在40-90℃的浴温、10-350毫米汞柱的压力下进行，更佳在40-60℃的浴温、10-40毫米汞柱的压力下进行。空气干燥可在25-90℃下进行。通常使用旋转蒸发或空气干燥。

一旦制得催化剂前体，便对该前体进行烧制。烧制通常在氧化性气氛下进行，也可在非氧化性气氛下进行，例如在惰性气氛下或真空下进行。惰性气氛可以是基本为惰性，即不与催化剂前体反应或相互作用的任何物质。合适的例子包括，但不限于氮气、氩气、氙气、氦气或它们的混合物。较佳地，惰性气氛为氩气或氮气。惰性气氛在从催化剂前体的表面上流过，也可不在该表面上流过（静态环境）。当惰性气氛在催化剂前体的表面上流过时，流速可在很宽
5 的范围内，例如空速为1-500小时⁻¹的范围内变化。
10

烧制通常在350-1000℃下进行，较佳在400-900℃下进行，更佳在500-800℃下进行。通常烧制进行一定的时间，该时间适于形成上述的催化剂。通常烧制进行0.5-30小时，较佳1-25小时，更佳1-15小时，以制得所需的混合金属氧化物。

在一操作模式中，分两个阶段对催化剂前体进行烧制。在第一阶段，在氧化性环境（例如空气）、200-400℃的温度下，包括275-325℃下对催化剂前体
15 烧制15分钟至8小时，较佳1-3小时。在第二阶段，在非氧化性环境（例如惰性气氛）、500-900℃的温度下，包括550-800℃下对第一阶段制得的材料烧制15分钟至8小时，较佳1-3小时。

在第二阶段烧制过程中，可任选地加入还原性气体，例如氨气或氢气。

在一个独立的操作模式中，在室温下将第一阶段的催化剂前体置于所需的氧化性气氛下，然后升温至第一阶段烧制温度，并在此温度下保持所需的第一
20 阶段烧制时间。然后代之以第二阶段烧制所需的非氧化性气氛，升温至所需的第二阶段烧制温度，并在此温度下保持所需的第二阶段烧制时间。

尽管在烧制时可使用任意种类的加热装置，例如加热炉，但是优选在指定的气体流动环境下进行烧制。因此，宜使用固体催化剂前体颗粒床，在所需一
25 种或多种气体连续流过该床的条件下，进行烧制。

通过烧制，制得了具有化学计算量或非化学计算量的各种元素的混合金属氧化物催化剂。

这样制得的金属氧化物本身具有极好的催化活性。但是，可以通过研磨将

该混合金属氧化物转化为具有更高活性的催化剂。

对研磨方法没有特殊的限制，可以采用常规的方法。例如，作为干研磨法，可提及一种使用气流磨机的方法，在此方法中使粗粒在高速气流中互相碰撞进行研磨。在小规模操作中，不仅可以通过机械研磨，也可以使用研钵等进行研

5 磨。

在湿研磨法中，将水或有机溶剂加入上述混合金属氧化物中，在湿态下进行研磨，在此方法中可以提及使用柱型介质（medium）磨机或介质搅拌型磨机的常规方法。滚柱型介质磨机是此类的一种湿磨机，该磨机中使用来研磨物质的容器旋转，它包括例如球磨机和棒磨机。介质搅拌型磨机是此类的一种湿磨

10 机，在此磨机中用搅拌装置搅拌装在容器内的需要研磨的物体，它包括例如旋转螺旋型磨机和旋转盘型磨机。

应当适当地设置研磨条件，使其满足上述混合金属氧化物的性质，满足当进行湿研磨时，所用溶剂的粘度、浓度等；或达到研磨设备的最佳条件。然而，较佳的是一直进行研磨，直至使得被研磨的催化剂前体的平均粒度通常最多为

15 20微米、更佳的是最多为5微米。这种研磨改进了催化性能。

另外，在一些情况下，还可以再向研磨的催化剂前体中加入溶剂，以形成溶液或浆液，然后再次干燥，从而进一步提高催化活性。对溶液或浆液的浓度并无特殊限制，通常对溶液或浆液进行调节，使得用于研磨的催化剂前体的原料化合物的总量为10-60重量%。然后通过喷雾干燥、冷冻干燥、蒸干或真空干燥

20 燥之类的方法对该溶液或浆液进行干燥。另外，在进行湿研磨时，也可进行类似的干燥。

用上述方法制得的氧化物可以用作最终的催化剂，但是也可对其进一步进行热处理，热处理通常在200-800℃下进行0.1-10小时。

这样制得的混合金属氧化物通常本身用作固体催化剂，但是也可将催化剂

25 与一种或多种合适的载体相结合，该载体例如为二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆。另外，还可根据反应器的规模或系统，将催化剂模塑成合适的形状和粒度。

或者，通过常规的初期湿润技术，将改性催化剂的金属组分负载在氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛等之类的材料上。在一典型的

方法中，使包含金属的溶液与干载体接触，将载体浸湿；然后，例如在室温至200℃的温度下，对所得浸湿的材料进行干燥，然后如上所述进行烧制。在另一方法中，金属溶液与载体相接触，其体积比通常大于3:1（金属溶液：载体），对溶液进行搅拌，使得金属离子离子交换到载体上。然后按以上详细说明对含金属的载体进行干燥和烧制。

当使用包含两种或两种以上改性催化剂的催化剂体系时，该催化剂可以为几种催化剂的物理混合物的形式。较佳的是，可以使催化剂的浓度发生变化，使得第一催化剂组分倾向于集中在反应器入口，随后的催化剂倾向于在延伸到反应器出口的连续区域集中。最佳的是，催化剂将形成分层的床（也称为混合床催化剂），第一催化剂组分形成最靠近反应器入口的层，随后的催化剂形成到反应器出口的连续层。这些层彼此相邻，或者也可用一层惰性材料或空隙空间将这些层互相分开。

本发明提供一种制备不饱和羧酸的方法，该方法包括在包含上述促进的混合金属氧化物的催化剂的存在下，使烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物（“烷烃/烯烃”）发生气相催化氧化反应，制得不饱和羧酸。

在制备这种不饱和羧酸时，优选使用包含水蒸汽的原料气。在此情况下，通常使用包含含水蒸汽烷烃、或含水蒸汽烷烃和烯烃混合物的气体混合物作为原料，送入反应体系。然而，或者也可将含水蒸汽的烷烃、或含水蒸汽的烷烃和烯烃的混合物、以及含氧气体送入反应体系。反应系统中所使用的水蒸气可以以过热蒸汽的形式，输入的方式并无特别的限制。

另外，还可送入氮气、氩气或氦气之类的惰性气体作为稀释气。原料气中（烷烃或烷烃与烯烃的混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）摩尔比较佳为（1）：（0.1至10）：（0至20）：（0.2至70），更佳为（1）：（1至5.0）：（0至10）：（5至40）。

当将水蒸气与烷烃或烷烃和烯烃的混合物一同送入作为原料气时，对不饱和羧酸的选择性获得了显著的提高，可以仅通过在一个阶段里的接触，由烷烃或烷烃与烯烃的混合物以良好收率制得不饱和羧酸。然而，常规方法使用氮气、氩气或氦气之类的稀释气体来稀释原料。可以将氮气、氩气或氦气之类的惰性气体作为稀释气体与水蒸汽一起使用，来调节空速、氧气分压和水蒸气分压。

优选将C₂₋₈烷烃、特别是丙烷、异丁烷或正丁烷；较佳丙烷或异丁烷；最佳丙烷用作原料烷烃。根据本发明，可以由这种烷烃以良好收率制得 α,β -不饱和羧酸之类的不饱和羧酸。例如，当使用丙烷或异丁烷作为原料烷烃时，分别会以良好收率制得丙烯酸或甲基丙烯酸。

- 5 在本发明中，优选将C₂₋₈烷烃和C₂₋₈烯烃的混合物、特别是丙烷和丙烯、异丁烷和异丁烯或正丁烷和正丁烯的混合物作为烷烃和烯烃的原料混合物。更优选将丙烷和丙烯、或异丁烷和异丁烯作为烷烃和烯烃的原料混合物。最佳为丙烷和丙烯的混合物。根据本发明，可以由这种烷烃和烯烃的混合物以良好收率制得 α,β -不饱和羧酸之类不饱和羧酸。例如，当使用丙烷和丙烯或异丁烷和异
- 10 丁烯作为烷烃和烯烃的原料混合物时，可以分别以良好收率制得丙烯酸或甲基丙烯酸。较佳的是，在烷烃和烯烃的混合物中，烯烃的含量至少为0.5重量%。更佳的是至少为1.0-95重量%，最佳的为3-90重量%。

- 或者也可以将异丁醇之类的链烷醇作为进料加入本过程中，或者与前面提到的进料流结合使用，所述异丁醇之类的链烷醇会在反应条件下脱水生成相应的
- 15 的烯烃，即异丁烯。

- 对原料烷烃的纯度并无特殊的限制，含有甲烷和乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳杂质的烷烃也可使用，而没有特别的问题。另外，原料烷烃可以是各种烷烃的混合物。类似地，对烷烃和烯烃原料混合物的纯度并无特殊的限制，含有乙烯之类的低级烯烃、甲烷或乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳
- 20 杂质的烷烃和烯烃的混合物也可使用，而没有特别的问题。另外，烷烃和烯烃的原料混合物可以是各种烷烃和烯烃的混合物。

- 对烯烃的来源没有限制。它本身可以购买或者以与烷烃和/或其它杂质的混合物购买。或者可以作为烷烃氧化的副产物得到该烯烃。类似地，对烷烃的来源没有限制。它本身可以购买，或者以与烯烃和/或其它杂质的混合物购买。另
- 25 外，可以根据需要将任意来源的烷烃与任意来源的烯烃混合。

对本发明氧化反应的详细机理尚未清楚地了解，但是该氧化反应是由上述的混合金属氧化物中的氧原子或进料气中的分子氧进行的。为了向进料气中加入分子氧，这种分子氧可以是纯氧气。但是，由于对纯度没有特别的要求，通常使用空气之类的含氧气体是更经济的。

在该气相催化反应中，也可仅使用烷烃、或烷烃和烯烃的混合物，而基本不存在分子氧。在此情况下，优选采用不时从反应区内适当地回收一部分催化剂，将回收的催化剂送入氧化再生炉，对其进行再生，然后再送回反应区再次使用的方法。作为用来再生催化剂的方法可提及包括在再生炉内、通常是
5 300-600℃的温度下，使氧气、空气或一氧化氮之类的氧化性气体与催化剂接触的方法。

本发明的这个方面还进一步详细描述了使用丙烷作为原料烷烃、空气作为氧源的情况。反应系统较佳为固定床系统。送入反应系统中的空气的比例对制得的丙烯酸的选择性有重要，空气比例通常为每摩尔丙烷最多25摩尔空气，较
10 佳每摩尔丙烷0.2-18摩尔空气，从而可得到对丙烯酸的高选择性。该反应通常可以在大气压下进行，但是也可在略微加压或减压下进行。对于异丁烷之类的其它烷烃，或者丙烷和丙烯之类的烷烃和烯烃的混合物，可以根据丙烷的条件对进料气的组成进行选择。

可以将通常的将丙烷或异丁烷氧化为丙烯酸或甲基丙烯酸的反应条件用
15 来实施本发明。也可以单程模式（仅向反应器加入新鲜的进料）或循环模式（将至少一部分反应器流出物送回反应器）实施该方法。本发明方法的一般条件如下：反应温度在200-700℃内变化，但是通常为200-550℃，更佳为250-480℃，最佳为300-400℃；气相反应中的气体空速SV通常为100-10000小时⁻¹，较佳为300-6000小时⁻¹，更佳为300-2000小时⁻¹；与催化剂的平均接触时间可以为0.01-10
20 秒或更久，但是通常为0.1-10秒，较佳为0.2-6秒；反应区的压力通常为0-75磅/平方英寸（表压），但是较佳不超过50磅/平方英寸（表压）。在单程模式过程中，优选空气之类的含氧气体提供氧气。也可通过加入氧气来实施该单程模式过程。在实施循环模式过程时，优选将氧气本身用作原料，以避免惰性气体在反应区内积累。催化过程中烃的进料取决于操作的模式（例如单程、分批、
25 循环等），其量为2-50重量%。根据一个独立的实施方式，该催化法为分批法。根据一个独立的方法，该催化过程连续进行。该催化过程使用所有的常规床，包括但不限于静态流化床、流化床、移动床、输送床、提升床(rising bed)和沸腾床之类的移动床。可在稳态条件下或非稳态条件下进行任何催化过程。

当然，在本发明的氧化反应中，重要的是将进料气中的烃和氧的浓度维持

在合适的含量，以免在反应区内、或尤其是在反应区的出口达到可燃范围（regime），或者使这种情况最小。通常优选使出口氧含量低，这不但使后燃最小，而且特别在循环模式操作中，使循环气体流出流中的氧量最小。另外，在低温下（低于450℃）操作该反应极其有吸引力，由于这样可以减少后燃问题，这可以提高所需产物的选择性。本发明的催化剂在上述较低温度范围内能够更有效地操作，显著减少乙酸和碳氧化物的生成，提高对丙烯酸的选择性。也可将氮气、氩气或氦气之类的惰性气体用作调节空速和氧气分压的稀释气体。

当使用本发明的方法来进行丙烷氧化反应、尤其是丙烷和丙烯的氧化反应时，除了丙烯酸以外，还会生成一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副产物。另外，在本发明的方法中，根据反应条件，有时会生成不饱和醛。例如，当原料混合物中含有丙烷时，会形成丙烯醛；当原料混合物中含有异丁烷时，会形成甲基丙烯醛。在此情况下，可使用本发明含促进的混合金属氧化物的催化剂再使这种不饱和醛进行气相催化氧化反应，或者用不饱和醛所用的常规氧化反应催化剂使其进行气相催化氧化反应将其转化为所需的不饱和羧酸。

现在更具体地来看本发明的另一个方面，该方法包括在包含上述混合金属氧化物的催化剂存在下，使烷烃、或烷烃与烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应，以制备不饱和腈。

在这种不饱和腈的制备中，优选将C₂₋₈烷烃、例如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷用作原料烷烃。然而，从将要制备的腈类的工业应用的角度来看，优选使用含有3或4个碳原子的低级烷烃，特别是丙烷和异丁烷。

类似地，优选将C₂₋₈烷烃和C₂₋₈烯烃、例如丙烷和丙烯、丁烷和丁烯、异丁烷和异丁烯、戊烷和戊烯、己烷和己烯、以及庚烷和庚烯用作烷烃和烯烃的原料混合物。然而，从将要制备的腈类的工业应用的角度来看，更优选使用含有3或4个碳原子的低级烷烃和含有3或4个碳原子的低级烯烃，特别是丙烷和丙烯以及异丁烷和异丁烯。较佳的是，在烷烃和烯烃的混合物中，烯烃的含量至少为0.5重量%。更佳的是至少为1.0-95重量%，最佳的为3-90重量%。

对原料烷烃的纯度并无特殊的限制，含有甲烷和乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳杂质的烷烃也可使用，而没有特别的问题。另外，原料烷烃可以

是各种烷烃的混合物。类似地，对烷烃和烯烃原料混合物的纯度并无特殊的限制，含有乙烯之类的低级烯烃、甲烷或乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳杂质的烷烃和烯烃的混合物也可使用，而没有特别的问题。另外，烷烃和烯烃的原料混合物可以是各种烷烃和烯烃的混合物。

- 5 对烯烃的来源没有限制。它本身可以购买，或者以与烷烃和/或其它杂质的混合物购买。或者可以作为烷烃氧化的副产物得到该烯烃。类似地，对烷烃的来源没有限制。它本身可以购买，或者以与烯烃和/或其它杂质的混合物购买。另外，可以根据需要将任意来源的烷烃与任意来源的烯烃混合。

- 10 根据一个独立的实施方式，一种或多种本发明的改性催化剂的情况下使用一种短接触反应器。这种短接触时间反应器是适用于与反应物流接触的固定催化剂床类型。例如，可使用管壳式反应器，其中在一个或多个管内装入一种或多种催化剂，使反应物流通入一个或多个管的一端，产物流从一个或多个管的另一端流出。所述一个或多个管安置在壳内，使得热交换介质可以在所述一个或多个管周围循环。

- 15 在使用单催化剂或催化剂体系的情况下，可将包含烷烃、分子氧和任意的其它反应物进料，包括，但不限于烯烃、氧气、空气、氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲醛和醇、水蒸气和包括氮气、氩气的任意稀释剂的气流全部加入所述一个或多个管的一个或多个前端。或者可以将烷烃和含分子氧的气体加入所述一个或多个管的一个或多个前端，而在预定的下流位置（通常对其进行选择，
20 使得通过所述一个或多个管的气流中所含的产物烯烃具有某个最小的浓度例如3%，较佳5%，最佳7%）将其它反应物、水蒸汽和稀释剂加入所述一个或多个管内（也称为分段加入）。

- 25 在使用包含两种或两种以上催化剂，例如如上所述的第一催化剂组分和第二催化剂组分的催化剂体系的情况下，可将包含烷烃、含氧气体和任意的其它反应物进料，包括，但不限于烯烃、氧气、空气、氢气、一氧化碳、二氧化碳、
甲醛和醇、水蒸气和包括氮气、氩气的任意稀释剂的气流一起加入所述一个或多个管的一个或多个前端。或者优选将烷烃和含分子氧的气体加入所述一个或多个管的一个或多个前端，而在预定的下流位置（通常对其进行选择，使得通过所述一个或多个管的气流中所含的产物烯烃具有某个最小的浓度，如上所

述；或在使用催化剂分层床的情况下，如上所述，介于两层催化剂床之间）将其它反应物进料、水蒸汽和稀释剂分段加入所述一个或多个管内。

用来实施本发明、将丙烷或异丁烷氧化为丙烯酸或甲基丙烯酸（包括它们各自的酯）的常规反应条件包括：反应温度可为300-1000℃，但是通常在火焰温度的范围内（500-1000℃）；与催化剂的平均接触时间（即反应器停留时间）不超过100毫秒，包括不超过80毫秒，包括不超过50毫秒；反应区中的压力通常为0-75磅/平方英寸（表压），包括不超过50磅/平方英寸（表压）。

本发明提供一种由相应的烷烃制备不饱和羧酸的方法，该方法包括以下步骤：提供一种或多种能够累积有效地将气体烷烃转化为其相应的气态不饱和羧酸；其中第二催化剂层与第一催化剂层分开，处于离第一催化剂层一定距离的下游，反应器的操作温度为100-700℃，反应器停留时间不少于100毫秒。在一个独立的实施方式中，短接触时间反应器的操作温度为100-700℃，反应器停留时间等于或小于100毫秒。

300-400℃，第二反应区停留时间不超过100毫秒；

优选使包含丙烷或异丁烷和分子氧的气流通入反应器。另外，进料可包含其它反应物、水蒸气之类的添加剂或惰性气体（例如氮气、氩气或二氧化碳）之类的稀释剂。

在一个独立的实施方式中，烷烃气流以单程通过反应器，或者在反应时将任何未反应的烷烃循环到进入反应器的烷烃气流中，将任意的饱和羧酸循环入第二催化剂区，从而提高不饱和羧酸的总收率。

本发明还提供一种方法，该方法包括以下步骤：（a）在短接触时间反应器中，用本发明的催化剂体系将烷烃转化为其相应的产物，这些产物选自烯烃、不饱和羧酸和更高级的类似不饱和羧酸；以及（b）将制得的一种或多种产物加入第二固定床氧化反应器的前端，将第一反应器制得的一种或多种产物用作加入第二反应器的进料。例如，在短接触时间反应器内，用所述的催化剂体系将丙烷转化为丙烯。然后将丙烯加入第二氧化反应器中，将其转化为丙烯酸。根据一实施方式，这包括将第一反应器得到的任何未反应的烷烃加入第二反应器中，对烷烃进行循环。例如，将任何未反应的丙烷循环入第一SCTR，或作为第二氧化反应器的进料。所述第二氧化反应器包括用来在较长停留时间（秒）

将烯烃转化为不饱和羧酸的任何常规的工业规模氧化反应器。或者，所述第二氧化反应器包括在毫秒停留时间下操作的第二SCTR。

在此方法中可以使用任意的分子氧源，例如氧气，富氧气体或空气。空气是最经济的氧气源，尤其是在不存在任何循环的情况下。

- 5 本发明还提供一种制备不饱和羧酸酯的方法，该方法包括以下步骤：将气体烷烃、分子氧和气态醇通入短接触时间反应器，该反应器包括混合催化剂床，该催化剂床包括 (a) 包含一种或多种改性催化剂的第一催化剂层，这些催化剂能够累积有效地将气态烷烃转化为其相应的气态不饱和羧酸；其中所述第一层的催化剂被浸渍在金属氧化物载体上；(b) 包含一种或多种未改性或改性催化剂的第二催化剂层，这些催化剂能够累积有效地将气态不饱和羧酸转化为相应的气态酯；第二催化剂层与第一催化剂层分开，处于距离第一催化剂层一段距离的下游，反应器在100-1000℃内的一个或多个温度下进行操作。在一个独立的实施方式中，将改性的催化剂分配到一个或多个区内，第一反应区的操作温度为100-1000℃，第二反应区的操作温度为300-400℃。第二催化剂包含一种或
- 10 多种未改性或改性的超酸。

根据另一个实施方式，提供了一种方法，该方法将烷烃催化转化为其相应的高级不饱和羧酸，然后在特定的醇的存在下，将其转化为相应的酯。

- 第二催化剂包含一种或多种改性或未改性的超酸。根据Gillespie的定义，超酸是指比100%的硫酸更强的酸，即其哈密特酸度值 $H_0 < -12$ 。代表性的超酸包括，但不限于：沸石负载的 $TiO_2/(SO_4)_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-TiO_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-Dy_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/TiO_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-NiO$ 、 SO_4/ZrO_2 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-Al_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/Fe_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2$ 、 $C_4F_9SO_3H-SbF_5$ 、 $CF_3SO_3H-SbF_5$ 、Pt/硫酸化氧化锆、 HSO_3F-SO_2ClF 、 $SbF_5-HSO_3ClF-SO_2ClF$ 、 MF_5/AlF_3 (M=Ta、Nb、Sb)、 $B(OSO_2CF_3)_3$ 、 $B(OSO_2CF_3)_3-CF_3SO_3H$ 、 $SbF_5-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SbF_5-TiO_2-SiO_2$ 和 SbF_5-TiO_2 。优选使用固体超酸，例如硫酸化氧化物、负载型路易斯酸和负载型液体超酸。在硫酸盐化时，仅有少数的氧化物形成超酸性位点，包括 ZrO_2 、 TiO_2 、 HfO_2 、 Fe_2O_3 和 SnO_2 。用 H_2SO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$ 处理这些元素的无定形含氧水合物(oxyhydrate)，然后在500-650℃对产物进行烧制，从而得到这些酸性位点。在烧制过程中，氧化物转变为晶体四方晶相，该晶相上覆盖有少量的硫酸根基团。也可用 H_2MoO_4
- 20
- 25

或 H_2WO_4 对氧化物进行活化。

在本发明一个独立的实施方式中，醇与不饱和醛反应生成缩醛。该反应可以通过在少量无水酸，例如无水 HCl 的存在下，使醛与过量的无水醇接触进行。较佳的是，可以使醛和醇通过含有酸催化剂的床，例如通过Amberlyst 15之类的强酸性离子交换树脂的床。

将这样制得的缩醛和分子氧送入反应器，该反应器包含至少一种能够有效地将缩醛氧化为其相应的酯的催化剂。这种催化剂的例子包括众所周知的负载在氧化铝或V氧化物上的Pd和Bi。

本发明的改性催化剂可有效地用于待审的美国临时申请（第06/000000号）所述的催化过程中。该申请提供一种方法，该方法是用以解决在使用分段氧气布置、将低级烷烃和烯烃、或其混合物转化为不饱和羧酸和/或不饱和腈的多阶段气相氧化反应中，氧化产物总收率降低的问题。更具体地说，发现在这种方法中，在将更多的氧气和流出流通入下一段之前，通过例如段间部分冷凝，从各中间体流出流中除去至少部分氧化产物，可以出乎意料地使总累计氧化产物收率大于初始的单段系统或仅包括分段氧气布置的系统。

本发明提供一种用相应的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷烃、或 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷烃和烯烃的混合物制备不饱和羧酸和不饱和腈的改进的方法，该方法采用多段反应系统，包括将氧化产物从一种或多种中间产物流出流中分离出来、以及向第一反应区之后的反应区另外加入氧气的步骤。

使用本发明改性催化剂的方法是用以通过相应的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷烃、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃或它们的混合物的气相氧化反应制备不饱和羧酸或不饱和腈。本发明的方法使用一种反应系统，这种系统具有至少两个串联布置的反应区，在这至少两个反应区内都装有至少一种能够催化该气相氧化反应的催化剂。另外，至少一种中间体流出流从所述至少两个反应区的前一个中流出，并且至少部分通入所述至少两个反应区的后一个中。本发明的方法包括将所述至少一股中间体流出流分为至少一股中间体产物流和一股中间体进料流，所述中间体产物流包含选自不饱和羧酸和不饱和腈的氧化产物，所述中间体进料流包含选自未反应的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷烃、未反应的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃或它们的混合物的原料；将中间体进料流通入随后的反应区；并将含氧气体通入随后的反应区。在另一个实施方式中，单个反应器内

可包含两个或两个以上反应区。

分离步骤可以如下进行：对至少一种中间体流出流进行冷却，使得从这至少一种中间体流出流中冷凝出至少部分氧化产物。这种冷却可通过冷凝器来完成。或者该分离步骤也可以使用吸收器来完成。

- 5 在本发明的一个具体实施方式中，所述C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物可包括丙烷、丙烯或它们的混合物，氧化产物可包括丙烯酸。

本方法还包括向所述至少两个反应区中的每个中通入含氨气体。在该方法的具体实施方式中，向所述至少两个反应区中的每个中通入含氨气体，所述C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物可包括丙烷、丙烯或它们的混合物，氧化产物可包括丙烯腈。

- 10 适用于本发明的分离器包括任何能够根据组成将气体产物流分成多股物流的合适的流体分离器，例如将气态流出流分离成主要含一种或多种所需反应产物的第一物流和主要含有未反应物质和副产物的第二物流。例如，虽然不愿受到限制，但该分离器可以为部分冷凝器16，20，例如常规的热交换器，该冷凝器能够冷却气态输出流，足以冷凝和分离出至少部分的气态输出流中沸点最低的组分，适用于本发明的方法10。这种冷凝器中的冷却剂可以是例如、但不限于温度为85-105°F（29-40℃）的冷却塔水、或温度为32-40°F（0-5℃）的冷却水。另外，例如分离器可包括气体吸收器或气体吸附器。

- 20 将合适的原料输入第一反应区12，这些原料将在下文讨论，可以跟容易地由本领域与普通技术人员所决定。在第一反应区12中，原料与催化剂接触，根据所用C₂-C₈烷烃和烯烃的具体种类互相反应生成所需的氧化产物，以及各种副产品和副产物。

- 25 适用于本发明方法10的原料取决于所需的氧化产物，通常包括，但不限于C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物、含氧气体、以及任选的蒸汽、稀释气体和氨。可将原料单独或同时加入第一反应区12中，或者可以将它们混合，然后以一股或多股混合流通入第一反应区12。例如，如下文将进一步详细解释的，图1所示的初始进料流22可以是包含含氧气体和C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物的混合流。根据所需的具体氧化产物，图1中虚拟的任选补充流24、24'、24''可以是例如含水蒸汽的气体或含氨气体。任选补充流24、24'、24''甚至还可

包含另外的C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物。

本发明氧化反应的详细机理尚不清楚，但是该氧化反应是通过上述混合金属氧化物中的氧原子或进料气中的分子氧进行的。向原料中加入含氧气体可以向反应系统提供这种分子氧。在本文中，术语“含氧气体”表示包含0.01-100%氧气的任何气体，包括例如空气。因此，尽管这种含氧气体可以是纯氧气，但是由于对纯度没有特殊的要求，通常使用空气之类的含氧气体是更经济的。

对原料，即C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物的纯度并无特别限制。因此，工业级的这种烷烃、或这种烷烃和烯烃的混合物，也可用作本发明方法10的原料，但是从使副反应的竞争最小来看，更高的纯度是有利的。另外，相对于纯C₂-C₈烷烃进料，混合的C₂-C₈烷烃/烯烃进料通常更容易获得，也可能包括价格的因素（例如较低的分离成本）。例如含有乙烯之类的低级烯烃、甲烷或乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳杂质的烷烃和烯烃的混合物也可使用，而没有特别的问题。另外，C₂-C₈烷烃和烯烃的原料混合物也可以是各种C₂-C₈烷烃和烯烃的混合物。下文将结合本发明的具体实施方式对原料进行更详细的讨论。

合适的稀释气包括，但不限于以下的一种或多种：一氧化碳、二氧化碳或其混合物、氮气、氩气、氦气或其混合物之类的惰性气体。用于初始进料流22的原料的合适摩尔比为（C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）为例如（1）：（0.1至10）：（0至20）：（0.2至70），例如包括但不限于（1）：（1至5.0）：（0至10）：（5至40）。

在需要制备不饱和羧酸时，宜使用包含水蒸汽的原料气。在此情况下，例如使用包含含氧气体和含水蒸汽的C₂-C₈烷烃、或含水蒸汽的C₂-C₈烯烃、或含水蒸汽的它们的气体混合物作为气体输入流。注意可将水蒸汽与C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物、以及含氧气体，分别作为初始进料流和任选的水蒸汽流分开加入第一反应区。

根据本方法，使用例如冷凝器之类的分离器从第一流出流中将至少部分的一种或多种氧化产物中分离出来，得到中间体产物流和中间体进料流。所述中间体产物流通常包含，但不限于得自第一流出流的至少部分的一种或多种氧化产物，以及其它可冷凝物质，例如有机酸、醛、酮和水。可以将中间体产物流

送入其它加工设备中（未显示），进行进一步的分离和纯化处理。根据所用的原料，中间体进料流包含，但不限于至少部分的未反应的氧气、未反应的C₂-C₈烷烃或烯烃、或它们的混合物，可能还有乙酸和二氧化碳之类的反应副产物，可能还有未反应的水和未反应的氨。

- 5 通过上述方法制得的所需氧化产物的累积收率，大于不包括从第一流出流分离出至少部分的所述一种或多种氧化产物、并向第二反应区加入另外的含氧气体的方法所制得的所需氧化产物的累积收率。另外，上述方法制得的一种或多种氧化产物的累积收率，大于仅向第二反应区加入另外的含氧气体，而不从第一流出流分离出至少部分的所述一种或多种氧化产物的方法所制得的一种或多种氧化产物的累积收率。该方法便于使用含有较高浓度的C₂-C₈烷烃、C₂-C₈烯烃或它们的混合物的原料。还认为在各后续反应中的较大部分的氧气仍可用于C₂-C₈烷烃和烯烃的反应和转化。
- 10

- 对原料烯烃的纯度并无特殊的限制，含有乙烯之类的低级烯烃、空气或二氧化碳杂质的烯烃也可使用，而没有特别的问题。另外，原料烯烃可以是各种烯烃的混合物。类似地，对烷烃和烯烃原料混合物的纯度并无特殊的限制，含有乙烯之类的低级烯烃、甲烷或乙烷之类的低级烷烃、空气或二氧化碳杂质的烷烃和烯烃的混合物也可使用，而没有特别的问题。另外，烷烃和烯烃的原料混合物可以是各种烷烃和烯烃的混合物。
- 15

- 对烯烃的来源没有限制。它本身可以购买，或者以与烷烃和/或其它杂质的混合物购买。或者可以作为烷烃氧化的副产物得到该烯烃。类似地，对烷烃的来源没有限制。它本身可以购买，或者以与烯烃和/或其它杂质的混合物购买。另外，可以根据需要将任意来源的烷烃与任意来源的烯烃混合。
- 20

- 对本发明实施方式的氧化反应的详细机理尚未清楚地了解。当需要向原料加入分子氧时，这种含氧气体可以是纯氧气。但是，由于对纯度通常没有特别的要求，通常将空气用作含氧气体是更经济的。
- 25

以下提供示例性的实施例来进一步说明本发明的实用性，但是并非以任何方式对本发明进行限制。此外，所提供的这些实施例是能够大致实现本发明所要求范围的代表性实施例。在以下的实施例中，“丙烷转化率”与“进料转化率”涵义相同，由前文所给出的公式算得。另外，“AA收率”表示丙烯酸收率，与“产

物收率”同义，由前文所给出的公式算得。

除非另外指出，以下实施例中所有的百分数均以进料或产物气体流的总体积为基准计。

5 实施例

通过单步催化气相氧化反应将丙烷转化为丙烯酸，在原料中使用各种量的二氧化碳，从0-50体积%，增量为10%，反应在365-390℃的各种温度下进行，增量为5℃。以加入反应区的原料总体积为基准计，将原料中的丙烷量稳定保持在9.2体积%，将原料中的氧气量稳定保持在19.1体积%，余量为氩气稀释气体。所有的方法操作均在大气压（即1个大气压）下进行。

使用三区管式反应器结构试验反应器系统，在正常条件和真空条件下进行各个实施例试验。该反应系统包括三个基本组成部分：阀企管(valve manifold)、反应器和质谱仪。该质谱仪包含在一个高真空系统中，可以很容易地进行低强度快速瞬时响应试验，并且由于允许反应器在真空或高压条件（ 10^{-8} 至7000托）下操作而特别设计的滑动阀可控制大体积连续流。

反应器管长为33毫米（“mm”），其直径为5毫米。。这三个反应区包括两个惰性区，各区长12毫米，各装入了730毫克石英颗粒，还包括一个催化剂区，该催化剂区位于惰性区之间。催化剂区长3.3毫米，装有120毫克合适的催化剂。

丙烷、氧气、CO₂和氩气的原料气体混合物先通过熔结的热水鼓泡器（在65℃），然后在1个大气压通过连续流动阀通入反应器。其他反应条件包括：接触时间为3.3秒，在各个催化剂床温度下，加热速率为0.5-20℃/分钟。

对于各个方法实施例，将反应器抽真空至 10^{-6} 托，使小的反应物或产物气体脉冲（ 10^{13} 个分子/脉冲）通过催化剂，使少部分的流出物通过位于反应器出口和真空室之间的针形阀流入质谱仪室，对流出物（即产物）的组成进行测量。

实施例中所用的催化剂是通过与美国专利第6642174号所公开的合成方法类似的方法制得。更具体地说，公称组成为Mo_{1.0}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.17}O_x的催化剂是在硝酸的存在下，依照如下步骤制备：通过在70℃将相应的盐溶解于水中，制得了200毫升含有四水合钼酸铵(1.0M Mo)、偏钒酸铵(0.3M V)和碲酸(0.23M Te)的水溶液，将此水溶液加入2000毫升的旋转蒸发(rotavap)烧瓶。然后向其中

加入200毫升草酸铌铵(0.17M Nb)、草酸(0.155M)和硝酸(0.24M)的水溶液,在50℃的温水浴和28毫米汞柱的条件下,通过旋转蒸发仪除去水分,固体材料在真空烘箱内于25℃进一步干燥过夜,然后进行烧制。

烧制是依照如下方法进行的:将固体材料置于空气气氛中,以10℃/分钟加
5 热至275℃,然后将它们在空气气氛下、在275℃保持1小时;然后改为氩气气氛,以2℃/分钟的速率将材料从275℃加热至600℃。将材料在氩气气氛下、在600℃保持2小时。XRD分析显示在如下的2θ角度(±0.3°)有衍射峰:22.1°、36.2°、45.2°和50.0°。

实施例组A

10 反应温度稳定保持在大约365℃,二氧化碳的量在0-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

实施例组B

反应温度稳定保持在大约370℃,二氧化碳的量在20-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

15 实施例组C

反应温度稳定保持在大约375℃,二氧化碳的量在0-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

实施例组D

20 反应温度稳定保持在大约380℃,二氧化碳的量在0-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

实施例组E

反应温度稳定保持在大约385℃,二氧化碳的量在0-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

实施例组F

25 反应温度稳定保持在大约390℃,二氧化碳的量在0-50体积%范围内变化,增量为10体积%。结果列于下表1,所作的图示于图1。

表1

进料中的 CO ₂ %	丙烯酸收率 (%)					
	组A (365℃)	组B (370℃)	组C (375℃)	组D (380℃)	组E (385℃)	组F (390℃)
0	20.8		22.2	22.6	23.4	24.3
10	20.9		22.5	23.1		
20	21.5	22.1	23.9	24.3	24.7	25.3
30	21.9	22.5	23.7	24.3	24.7	25.3
40	22.7	23.1	24.1	24.9	25.5	25.6
50	22.1	22.9	23.8	24.9	25.8	26.4

注意到对于各个实施例组（除了组B以外），第一个数据点的二氧化碳含量都是0，这个点是这六个测试操作温度下的对比例。剩下的数据点表示本发明的各种实施方式，这些点显示在给定的温度下，通过增加该氧化过程中二氧化碳的进料量，可以提高丙烯酸的收率。

通过气相沉积法在MMO1催化剂的表面沉积Te的亚单分子层，改进了这种催化剂的性能。对丙烯酸的选择性提高了约6%，丙烯酸的收率提高了3%（绝对值）。通过湿浸渍法在MMO1上施加同样量的Te并未改进催化性能。与在相同的提高的温度下用惰性气体处理的相应的样品相比，在提高的温度下，用氧气对Te气相沉积的MMO1催化剂进行后处理，改进了催化性能。