

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01137713.5

[51] Int. Cl.

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

B01J 27/02 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 57/03 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243611C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 255/02 (2006.01)

[22] 申请日 2001.10.31 [21] 申请号 01137713.5

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 25 [33] US [31] 60/286,218

[32] 2001. 4. 25 [33] US [31] 60/286,222

[32] 2001. 8. 9 [33] US [31] 09/928,022

[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 L·E·小博根

审查员 许 俊

[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 18 页

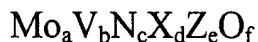
[54] 发明名称

改进的多金属氧化物催化剂

[57] 摘要

一种改进的多金属氧化物催化剂用于将烷烃或烷烃与烯烃的混合物气相氧化成不饱和羧酸，和用于将烷烃或烷烃与烯烃的混合物气相氨氧化成不饱和腈。

1. 一种包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂



其中

N 是 Te,

X 是 Nb,

Z 是 Se; 且

其中当 $a = 1$ 时, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, $e=0.01-0.1$, f 取决于其它元素的氧化态。

2. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中 $e=0.02-0.09$ 。

3. 根据权利要求 2 的催化剂, 其中 $e=0.03-0.08$ 。

4. 一种制备不饱和羧酸的方法, 其中包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物在包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应



其中

N 是 Te,

X 是 Nb,

Z 是 Se; 且

其中当 $a = 1$ 时, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, $e=0.01-0.1$, f 取决于其它元素的氧化态。

5. 一种制备不饱和腈的方法, 其中包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物和氨在包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应



其中

N 是 Te,

X 是 Nb,

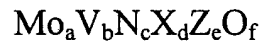
Z 是 Se; 且

其中当 $a = 1$ 时, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0.01-1.0$, $e=0.01-0.1$, f 取

决于其它元素的氧化态。

6. 一种制备催化剂的方法，包括以下步骤：

(1) 将元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，



其中

N 是 Te,

X 是 Nb,

Z 是 Se; 且

其中元素 Mo、V、N、X 和 Z 以这样的量存在，使得 Mo:V:N:X:Z 的原子比为 1: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-0.1;

(2) 从该混合物中除去所述的至少一种溶剂，得到催化剂前体；和

(3) 煅烧所述催化剂前体。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物中的至少一种是含氧化合物。

改进的多金属氧化物催化剂

发明领域

本发明涉及一种用于通过气相催化氧化将烷烃或烷烃与烯烃的混合物氧化成其相应的不饱和羧酸的改进的催化剂；涉及该催化剂的制备方法；以及涉及将烷烃或烷烃与烯烃的混合物转变成其相应的不饱和羧酸的气相催化氧化方法。

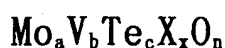
本发明还涉及一种通过在氨存在下使烷烃或烷烃与烯烃的混合物进行气相催化氧化来制备不饱和腈的方法。

发明背景

腈类，例如丙烯腈和甲基丙烯腈，已作为用于制备纤维、合成树脂、合成橡胶等的重要中间体而在工业上制备。制备这种腈的最普遍方法是在催化剂存在下在气相中于高温下使烯烃例如丙烯或异丁烯与氨和氧气进行催化反应。用于进行该反应的已知催化剂包括 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 催化剂和通过将 V-Sb-W-O 氧化物与 Bi-Ce-Mo-W-O 氧化物进行机械混合所得到的催化剂。但是，从丙烷和丙烯之间或异丁烷和异丁烯之间的价格差异考虑，已注意到开发通过氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中低级烷烃例如丙烷或异丁烷用作原料，其在催化剂存在下在气相中与氨和氧气进行催化反应。

具体地说，美国专利 5,281,745 公开了制备不饱和腈的方法，包括使烷烃和氨在气态下在满足下列条件的催化剂存在下进行催化氧化：

(1) 混合金属氧化物催化剂由下面的经验式表示



其中 X 是选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、镍、钨、钼、钨、铋、硼和铈中的至少一种元素，且当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ，

$c=0.01-1.0$, $x=0.01-1.0$, n 是使得金属元素的总化合价能得到满足的数; 和

(2) 该催化剂在其 X 射线衍射图案中在以下 2θ 角度 ($\pm 0.3^\circ$) 具有 X 射线衍射峰: 22.1° 、 28.2° 、 36.2° 、 45.2° 和 50.0° 。

相似地, 美国专利 5,231,214 公开了一种制备腈的方法, 包括在下式的混合金属氧化物催化剂存在下使处于气相的烷烃与氨进行接触反应



其中 X 代表选自镁、钙、锶、钡、铝、镓、铊、铟、锡、锗、铪、钽、铬、锰、钨、铁、钼、钴、铈、镍、钪、钼、铂、铑、铈、镉、铟和铋中的一种或多种元素, 且当 $a=1$ 时, $b=0.01-1.0$, $c=0.01-1.0$, $d=0-1.0$, $x=0.0005-1.0$, n 是由其它元素的氧化物形式确定的。

美国专利 6,043,185 也公开了在通过选自丙烷和异丁烷的烷烃与分子氧和氨在气相中进行催化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈中有用的催化剂, 其中使反应物在反应区内与催化剂进行催化接触, 该催化剂具有以下经验式



其中 X 是选自 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、碱金属和碱土金属中的一种或多种; 且当 $a=1$ 时, $b=0.0-0.99$, $c=0.01-0.9$, $d=0.01-0.5$, $e=0.0-1.0$, x 是由存在的阳离子的氧化态确定的。

不饱和羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸在工业上是用于各种合成树脂、涂料和增塑剂的重要原料。在工业上, 目前制备丙烯酸的方法包括由丙烯进料开始的两步催化氧化反应。在第一步中, 用改性钼酸铋催化剂将丙烯转化成丙烯醛。在第二步中, 用主要由钼和钒氧化物组成的催化剂将第一步得到的丙烯醛产物转化成丙烯酸。在大多数情况下, 催化剂配方是催化剂供应者的专利, 但该技术是成熟的。此外, 有意开发一步法以从相应的烯烃制备不饱和酸。所以, 现有技术描述

了这样的情况，其中配合金属氧化物催化剂用于通过一步法从相应的烯烃制备不饱和酸。

欧洲公开专利申请 No. 0 630 879 B1 公开了制备不饱和醛和羧酸的方法，包括使丙烯、异丁烯或叔丁醇与分子氧在 (i) 和 (ii) 存在下进行气相催化氧化反应，以提供相应的不饱和醛和不饱和羧酸，其中 (i) 是由下式表示的催化剂复合氧化物



其中 A 代表 Ni 和/或 Co，B 代表选自 Mn、Zn、Ca、Mg、Sn 和 Pb 中的至少一种元素，C 代表选自 P、B、As、Te、W、Sb 和 Si 中的至少一种元素，D 代表选自 K、Rb、Cs 和 Tl 中的至少一种元素；且当 $a=12$ 时， $0 < b \leq 10$ ， $0 < c \leq 10$ ， $1 \leq d \leq 10$ ， $0 \leq e \leq 10$ ， $0 \leq f \leq 20$ 和 $0 \leq g \leq 2$ ， x 的值取决于其它元素的氧化态；(ii) 是氧化钼，其本身对所述气相催化氧化反应基本上呈惰性。

日本未审公开专利申请出版物 07-053448 公开了制备丙烯酸的方法，其中通过在含有 Mo、V、Te、O 和 X 的混合金属氧化物存在下使丙烯进行气相催化氧化，其中 X 是 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 中的至少一种。

也有工业目的要用低成本的丙烷原料制备丙烯酸。所以，现有技术公开了这样的情况，其中混合金属氧化物催化剂用于在一步中将丙烷转化成丙烯酸。

美国专利 5,380,933 公开了一种制备不饱和羧酸的方法，包括在含有混合金属氧化物的催化剂存在下使烷烃进行气相催化氧化反应，该混合金属氧化物含有作为基本组分的 Mo、V、Te、O 和 X，其中 X 是选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钯、铂、铈、铋、硼、铟和铈中的至少一种元素；且其中基于不包括氧的基本组分总量，相应基本组分的比例满足以下关系：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ ，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

基于不包括氧的基本组分总量的 Mo、V、Te 和 X 的摩尔分数。

尽管上述尝试提供用于使烷烃氧化成不饱和羧酸的新型改进催化剂和用于将烷烃氨氧化成不饱和腈的新型改进催化剂，但仍然需要进一步改进的催化剂。

通过本发明，提供改进的催化剂，其比基础催化剂的选择性大大提高，从而所需反应产物的总收率也显著提高。

发明概述

因此，在第一方面，本发明提供一种包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂



其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $d=0.01-1.0$ ， $e=0.001-0.1$ ， f 取决于其它元素的氧化态。

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于混合金属氧化物中。

在第二方面，本发明提供一种制备不饱和羧酸的方法，其中包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物在包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应



其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、

Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $d=0.01-1.0$ ， $e=0.01-0.1$ ， f 取决于其它元素的氧化态；

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于混合金属氧化物中。

在第三方面，本发明提供一种制备不饱和腈的方法，其中包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物和氮在包含具有以下经验式的混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应



其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $d=0.01-1.0$ ， $e=0.01-0.1$ ， f 取决于其它元素的氧化态；

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于混合金属氧化物中。

在第四方面，本发明提供通过包括以下步骤的方法制备的催化剂：

(1) 将元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、

Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中元素 Mo、V、N、X 和 Z 以这样的量存在，使得 Mo: V: N: X: Z 的原子比为 1: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-0.1；

(2) 从该混合物中除去所述至少一种溶剂，得到催化剂前体；和

(3) 煅烧所述催化剂前体。

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于催化剂中。

在第五方面，本发明提供一种制备不饱和羧酸的方法，包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物在通过包括以下步骤的方法制备的催化剂存在下进行气相催化氧化反应：

(1) 将元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中元素 Mo、V、N、X 和 Z 以这样的量存在，使得 Mo: V: N: X: Z 的原子比为 1: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-0.1；

(2) 从该混合物中除去所述至少一种溶剂，得到催化剂前体；和

(3) 煅烧所述催化剂前体。

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于催化剂中。

在第六方面，本发明提供一种制备不饱和腈的方法，包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物和氨在通过包括以下步骤的方法制备的催化剂

存在下进行气相催化氧化反应：

(1) 将元素 Mo、V、N、X 和 Z 的化合物与至少一种溶剂混合形成混合物，

其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中元素 Mo、V、N、X 和 Z 以这样的量存在，使得 Mo: V: N: X: Z 的原子比为 1: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-1.0: 0.01-0.1；

(2) 从该混合物中除去所述至少一种溶剂，得到催化剂前体；和

(3) 煅烧所述催化剂前体。

前提是当 Z 是 Se 时，Sb 和 Ga 不同时存在于催化剂中。

具体实施方案的描述

用作本发明催化剂组分的混合金属氧化物具有以下经验式



其中

N 是选自 Te、Sb、Sn、Ge 和 Bi 中的至少一种元素，

X 是选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、B、In、As、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Sc、Au、Ag、Pd、Ga、Pr、Re、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、W、Ce、Cu 和 Zn 中的至少一种元素，和

Z 选自 Se 和 Bi；且

其中当 a=1 时，b=0.01-1.0，c=0.01-1.0，d=0.01-1.0，e=0.01-0.1，f 取决于其它元素的氧化态；

前提是当 Z 是 Se 时, Sb 和 Ga 不同时存在于混合金属氧化物中。

优选, 当 $a=1$ 时, $b=0.1-0.5$, $c=0.05-0.5$, $d=0.01-0.5$, $e=0.02-0.09$ 。更优选, 当 $a=1$ 时, $b=0.15-0.45$, $c=0.05-0.45$, $d=0.01-0.1$, $e=0.03-0.08$ 。f 的值、即氧的存在量取决于催化剂中其它元素的氧化态。但是 f 通常在 3-4.7 的范围内。

改进的混合金属氧化物可以通过以下方法制备。

在第一步中, 淤浆或溶液可以通过将金属化合物、优选其中至少一种含有氧与至少一种适当量的溶剂混合以形成淤浆或溶液。优选, 溶液在催化剂制备的阶段中形成。一般来说, 金属化合物含有元素 Mo、V、N、X、Z 和 O, 如前面所定义的。

合适的溶剂包括水; 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。一般来说, 优选水。水可以是适用于化学合成的任何水, 包括但不限于蒸馏水和去离子水。水的存在量优选足以使元素基本上足够长时间地保持在溶液中, 以避免在制备步骤中发生组成和/或相分离或使这种情况最小化。因此, 水的用量将根据所组合的材料的量和溶解度而变化。但是, 如上所述, 水的用量优选足以保证在混合时形成水溶液, 而不是淤浆。

例如, 当要制备式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{Se}_e\text{O}_f$ (其中元素 N 是 Te, 元素 X 是 Nb) 的混合金属氧化物时, 可将草酸铌的水溶液加入七钼酸铵、偏钒酸铵、碲酸和二氧化硒的水溶液或淤浆中, 以使相应金属元素的原子比是规定的比例。

形成含水淤浆或水溶液(优选溶液)之后, 通过本领域公知的任何适当方法除去水, 形成催化剂前体。这种方法包括但不限于真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、旋转蒸发和风干。真空干燥通常在 10-500mmHg 的压力下进行。冷冻干燥通常使用例如液氮开始冷冻淤浆或溶液, 并在真空下干燥冷冻的淤浆或溶液。喷雾干燥通常在惰性气氛例如氮气或氩气下进行, 入口温度为 125-200℃, 出口温度为 75-150℃。旋转蒸发通常在 25-90℃ 浴温和 10-760mmHg 的压力下进行, 优选 40-90℃ 浴温和 10-350mmHg 的压力, 更优选 40-60℃ 浴温和 10-40mmHg 的压力。

风干可以在 25-90℃ 温度下进行。旋转蒸发或风干通常是优选的。

然后将催化剂前体煅烧。煅烧可以在氧化气氛例如在含氧气氛中进行,或在非氧化气氛即在基本上无氧、例如在惰性气氛或在真空中进行。惰性气氛可以是任何基本上呈惰性的材料,即不与催化剂前体反应或发生相互作用。合适的例子包括但不限于氮气、氩气、氦气、氖气或其混合物。优选,惰性气氛是氩气或氮气。惰性气氛可以流过催化剂前体的表面或可以在其上不流动(静态环境)。当惰性气氛流过催化剂前体表面时,流动速率可以在宽范围内变化,例如空速为 $1-500\text{hr}^{-1}$ 。

煅烧通常在 350-850℃ 温度下进行,优选 400-700℃,更优选 500-640℃。煅烧进行合适的时间以形成上述催化剂。煅烧通常进行 0.5-30 小时,优选 1-25 小时,更优选 1-15 小时,以得到所需的混合金属氧化物。

在优选的操作方案中,催化剂前体进行两步煅烧。在第一阶段,催化剂前体在氧化环境(例如,空气)中于 200-400℃、优选 275-325℃ 温度下煅烧 15 分钟至 8 小时,优选 1-3 小时。在第二阶段中,将第一阶段得到的材料在非氧化环境(例如,惰性气氛)中于 500-750℃、优选 550-650℃ 温度下煅烧 15 分钟至 8 小时,优选 1-3 小时。任选地,在第二阶段煅烧期间可以加入一种还原气体,例如氨或氢气。

在特别优选的操作方式中,将催化剂前体在第一阶段于室温置于所需的氧化气氛中,然后升高至第一阶段煅烧温度,在该温度保持所需的第一阶段煅烧时间。然后用所需的用于第二阶段煅烧的非氧化气氛置换原有气氛,使温度升高至所需的第二阶段煅烧温度,在该温度保持所需的第二阶段煅烧时间。

尽管在煅烧期间可以使用任何类型的加热机理,例如炉,但是优选在指定的气态环境下进行煅烧。所以,有利地是在这样的床中进行煅烧,其中使所需气体的连续流通过固体催化剂前体颗粒床。

通过煅烧,形成具有式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{N}_c\text{X}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ 的催化剂,其中 N、X、Z、O、a、b、c、d、e 和 f 是如前面所定义的。

用于上述改进的混合金属氧化物的原料不限于上面描述的那些。

可以使用宽范围的材料, 包括例如氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、烷醇盐、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的钼来源。但是, 化合物例如 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、 MoOCl_4 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙酰丙酮化钼、磷钼酸和硅钼酸也可以用来代替七钼酸铵。相似地, 偏钒酸铵可以用作催化剂中的钒来源。但是, 化合物例如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙酰丙酮化钒、和乙酰丙酮化氧钒也可以用来代替偏钒酸铵。碲来源可以包括碲酸、 TeCl_4 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、和 TeO_2 。铌来源可以包括草酸铌铵、 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。硒来源可以包括二氧化硒、硝酸硒和卤化硒。铋来源可以包括硝酸铋和三乙酸铋。

所得的混合金属氧化物本身具有优异的催化活性。但是, 混合金属氧化物可以通过研磨被转化成具有较高活性的催化剂。

对研磨方法没有特殊限制, 可以使用常规方法。作为干研磨法, 可以例如提及使用气流研磨机的方法, 其中使粗颗粒在高速气流中互相碰撞以进行研磨。研磨可以通过机械方法, 也可以在小规模操作情况下通过使用灰浆等进行。

作为湿研磨法, 其中研磨通过向上述混合金属氧化物中加入水或有机溶剂而在湿态进行, 可以提及一种使用旋转滚筒式中等磨机或中等搅拌式磨机的方法。旋转滚筒式中等磨机是湿磨机型, 其中使装有待研磨的物品的容器旋转, 其包括例如球磨机和棒磨机。中等搅拌式磨机是湿磨机型, 其中将容器内所含的要研磨的物品通过搅拌装置进行搅拌, 其包括例如旋转螺杆式磨机, 和旋转盘式磨机。

可以适当地设定研磨条件, 以满足上述改进的混合金属氧化物的特性, 在湿研磨中所用溶剂的粘度、浓度等, 或研磨设备的最佳条件。由于这种研磨, 催化性能得到改进。

此外, 在一些情况下, 可能通过向研磨催化剂前体中加入溶剂形成溶液或淤浆、然后再次干燥来进一步提高催化活性。对溶液或淤浆的浓度没有特殊限制, 通常调节溶液或淤浆以使用于研磨催化剂前体的原料化合物的总量为 10-60 重量%。然后, 用例如喷雾干燥、冷冻干

燥、蒸发至干燥或真空干燥的方法干燥该溶液或淤浆，优选通过喷雾干燥方法。此外，也可以在湿研磨的情况下进行相似的干燥。

通过上述方法获得的氧化物可以用作最终的催化剂，但其可进一步于 200-700℃ 温度下进行热处理 0.1-10 小时。

所得的改进的混合金属氧化物本身可以用作固体催化剂，但是可以与合适的载体一起形成催化剂，载体例如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆。此外，根据反应器的尺寸或体系，其可成型为合适的形状和粒径。

或者，目前设想的催化剂的金属组分可以通过常规的早期润湿技术载附在材料例如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛等之上。在一种典型的方法中，含有金属的溶液与干载体接触，以使载体润湿；然后，将所得的润湿材料例如在从室温至 200℃ 温度下干燥，然后如上所述进行煅烧。在另一种方法中，金属溶液与载体接触，典型的体积比是大于 3: 1（金属溶液：载体），且搅拌溶液，以使金属离子被离子交换到载体上。含金属的载体然后进行干燥，并如上所述进行煅烧。

在其第二方面，本发明提供制备不饱和羧酸的方法，包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物在包含上述改进的混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应以制备不饱和羧酸。

在这种不饱和羧酸的制备中，优选使用含有蒸汽的原料气体。在这种情况下，作为向反应体系供应的原料气体，通常使用一种气体混合物，其含有含蒸汽的烷烃、或烷烃与烯烃的含蒸汽的混合物、以及含氧气体。但是，含有含蒸汽的烷烃、或烷烃与烯烃的含蒸汽的混合物、以及含氧气体可以分别供应至反应体系。所用的蒸汽可以以蒸汽气体的形式存在于反应体系中，对其引入方式没有特殊限制。

此外，作为稀释气体，可以供应惰性气体，例如氮气、氩气或氦气。在原料气体中，（烷烃或烷烃与烯烃的混合物）：（氧气）：（稀释气体）：（H₂O）的摩尔比优选是（1）：（0.1-10）：（0-20）：（0.2-70），更优选是（1）：（1-5.0）：（0-10）：（5-40）。

当蒸汽与烷烃或烷烃与烯烃的混合物作为原料气体一起供应时，对不饱和羧酸的选择性显著提高，并可以通过简单地在一步中接触而以良好的收率从烷烃或烷烃与烯烃的混合物获得不饱和羧酸。但是，常规技术使用稀释气体例如氮气、氢气或氦气来稀释原料。作为这种稀释气体，为了调节空速、氧气分压和蒸汽分压，可以将惰性气体例如氮气、氢气或氦气与蒸汽一起使用。

作为原料烷烃，优选使用 C_{3-8} 烷烃，特别是丙烷、异丁烷或正丁烷；更优选丙烷或异丁烷；最优选丙烷。根据本发明，从这种烷烃可以以良好的收率获得不饱和羧酸，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烃时，将分别以良好的收率获得丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本发明中，作为原料的烷烃与烯烃的混合物，优选使用 C_{3-8} 烷烃与 C_{3-8} 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。作为原料烷烃与烯烃的混合物，更优选丙烷和丙烯，或异丁烷和异丁烯。最优选丙烷和丙烯的混合物。根据本发明，从这种烷烃与烯烃的混合物可以以良好的收率获得不饱和羧酸，例如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙烷和丙烯，或异丁烷和异丁烯作为原料烷烃与烯烃的混合物时，将分别以良好的收率获得丙烯酸或甲基丙烯酸。优选，在烷烃与烯烃的混合物中，烯烃的存在量是至少 0.5 重量%，更优选至少 1.0-95 重量%，最优选 3-90 重量%。

作为另一种选择，烷醇例如异丁醇将在反应条件下脱水形成其相应的烯烃即异丁烯，这种烷醇也可以用作本工艺的一种进料，或与上述进料流一起使用。

对原料烷烃的纯度没有特殊限制，可以使用含有低级烷烃例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃，且没有任何特殊问题。此外，原料烷烃可以是各种烷烃的混合物。相似地，对原料烷烃与烯烃的混合物的纯度没有特殊限制，可以使用含有低级烯烃例如乙烯、低级烷烃例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃与烯烃的混合物，且没有任何特殊问题。此外，原料烷烃与烯烃的混合物可以

是各种烷烃和烯烃的混合物。

对烯烃的来源没有限制。其可以本身的形式或是具有烷烃和/或其它杂质的混合物商购。或者，其可以作为烷烃氧化反应的副产物而得到。相似地，对烷烃的来源没有限制。其可以本身的形式或是具有烯烃和/或其它杂质的混合物商购。此外，与其来源无关，烷烃和烯烃可以按需要进行混合。

本发明的氧化反应的详细机理还没有很好的解释，但该氧化反应通过上述改进的混合金属氧化物中存在的氧原子或通过进料气体中存在的分子氧来进行。为了将分子氧引入进料气体中，这种分子氧可以是纯氧气。但是，通常更经济的是使用含氧气体，如空气，因为对纯度没有特别的要求。

还可以在基本上不存在用于气相催化反应的分子氧的情况下仅仅使用烷烃，或烷烃和烯烃的混合物。在这种情况下，优选采取这样的方法，其中将一部分催化剂不时地从反应区中适宜地取出，然后送至氧化再生器中，进行再生，然后返回反应区再次使用。作为催化剂的再生方法，可以提及例如一种方法，其中包括通常于 300-600℃ 温度下使氧化剂气体例如氧气、空气或一氧化氮与催化剂在再生器中接触。

本发明的第二方面将通过这样的情况进一步详细地描述，其中丙烷用作原料烷烃，空气用作氧源。反应体系可以是固定床体系或流化床体系。但是，由于该反应是放热反应，所以可以优选使用流化床体系，通过该体系可以容易地控制反应温度。供应至反应体系的空气的比例对于对所得丙烯酸的选择性是重要的，并通常是最多 25、优选 0.2-18 摩尔/摩尔丙烷，从而获得对丙烯酸的高选择性。该反应通常在大气压下进行，但可以在略高的压力或略低的压力下进行。对于其它烷烃例如异丁烷，或烷烃和烯烃的混合物例如丙烷和丙烯，进料气体的组成可以根据用于丙烷的条件来选择。

在丙烷或异丁烷向丙烯酸或甲基丙烯酸的氧化反应中所用的典型条件可以用于本发明的实践。该方法可以在单一路径实施方案中（仅仅将新鲜进料加入反应器中）或在循环实施方案中（至少一部分反应

器流出液返回至反应器中)进行。用于本发明方法的通用条件如下:反应温度为 200-700℃,但通常为 200-550℃,更优选 250-480℃,最优选 300-400℃;在气相反应器中的气体空速 SV 通常为 100-10000hr⁻¹,优选 300-6000hr⁻¹,更优选 300-2000hr⁻¹;与催化剂的平均接触时间可以是 0.01-10 秒或更长,但通常为 0.1-10 秒,优选 2-6 秒;在反应区内的压力通常为 0-75 psig,但优选不超过 50 psig。在单一路径实施方案中,优选从含氧气体例如空气来供应氧气。单一路径实施方案还可以通过添加氧气来进行。在循环实施方案中,氧气本身是优选的来源,以避免在反应区内聚集惰性气体。

当然,在本发明的氧化反应中,重要的是在进料气体中的烃和氧气浓度保持在适宜的水平,以避免进入在反应区内或特别是在反应区出口处的可燃区域,或使这种情况最小化。一般来说,优选出口的氧水平低,以使在燃烧后最小化、和特别是在循环操作方式中使得在循环气态流出液流中的氧气量最小。此外,反应在低温下(低于 450℃)操作使很有利的,因为燃烧后的问题较少,这使得能达到对所需产品的较高选择性。本发明的催化剂在上述低温范围内更有效的操作,显著减少乙酸和碳氧化物的形成,并提高对丙烯酸的选择性。作为用于调节空速和氧气分压的稀释气体,可以使用惰性气体例如氮气、氩气或氦气。

当丙烷的氧化反应,特别是丙烷和丙烯的氧化反应通过本发明的方法进行,除丙烯酸以外,一氧化碳、二氧化碳、乙酸等可以作为副产物而制得。此外,在本发明方法中,不饱和醛有时可以根据反应条件形成。例如,当在原料混合物中存在丙烷时,可以形成丙烯醛;当在原料混合物中存在异丁烷时,可以形成甲基丙烯醛。在这种情况下,通过使这种不饱和醛与本发明的改进的含混合金属氧化物的催化剂再次进行气相催化氧化反应,或通过使其与用于不饱和醛的传统氧化反应催化剂进行气相催化氧化反应,这种不饱和醛被转化成所需的不饱和羧酸。

在其第三方面,本发明方法包括使烷烃或烷烃与烯烃的混合物在

包含上述混合金属氧化物的催化剂存在下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，作为原料烷烃，优选使用 C_{3-8} 烷烃，例如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。但是，从所制备的腈的工业应用性考虑，优选使用具有 3 或 4 个碳原子的低级烷烃，特别是丙烷和异丁烷。

相似地，作为原料的烷烃与烯烃的混合物，优选使用 C_{3-8} 烷烃与 C_{3-8} 烯烃的混合物，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。但是，从所制备的腈的工业应用性考虑，更优选使用具有 3 或 4 个碳原子的低级烷烃和具有 3 或 4 个碳原子的低级烯烃，特别是丙烷和丙烯，或异丁烷和异丁烯。优选，在烷烃与烯烃的混合物中，烯烃的存在量是至少 0.5 重量%，更优选至少 1.0-95 重量%，最优选 3-90 重量%。

对原料烷烃的纯度没有特殊限制，可以使用含有低级烷烃例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃，且没有任何特殊问题。此外，原料烷烃可以是各种烷烃的混合物。相似地，对原料烷烃与烯烃的混合物的纯度没有特殊限制，可以使用含有低级烯烃例如乙烯、低级烷烃例如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃与烯烃的混合物，且没有任何特殊问题。此外，原料烷烃与烯烃的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。其可以本身形式或是具有烷烃和/或其它杂质的混合物商购。或者，其可以作为烷烃氧化反应的副产物而得到。相似地，对烷烃的来源没有限制。其可以本身形式或是具有烯烃和/或其它杂质的混合物商购。此外，与其来源无关，烷烃和烯烃可以按需要进行混合。

本发明的氨氧化反应的详细机理还没有很好的解释，但该氧化反应通过上述改进的混合金属氧化物中存在的氧原子或通过进料气体中存在的分子氧来进行。当将分子氧引入进料气体中，该氧气可以是纯氧气。但是，由于不需要高纯度，通常更经济地使用含氧气体，

如空气。

作为进料气体，可以使用含有烷烃或烷烃与烯烃的混合物、氨和含氧气体的气体混合物，但是，含有烷烃或烷烃与烯烃的混合物、氨和含氧气体的气体混合物可以交替供应。

当用烷烃，或烷烃与烯烃的混合物，和基本上没有分子氧的氨作为进料气体来进行气相催化反应时，建议采取这样的方法，其中将一部分催化剂定时地从反应区中取出并送至氧化再生器中进行再生，然后使再生的催化剂返回反应区。作为催化剂的再生方法，可以提及一种方法，其中通常于 300-600℃ 温度下使氧化剂气体例如氧气、空气或一氧化氮流经在再生器中的催化剂。

本发明的第三方面将通过这样的情况进一步详细地描述，其中丙烷用作原料烷烃，空气用作氧气源。供应至反应中的空气的比例对于对所得丙烯腈的选择性是重要的，即，当供应的空气在最多 25、特别是 1-15 摩尔/摩尔丙烷范围内时，获得对丙烯腈的高选择性。供应至反应中的氨的比例优选在 0.2-5、特别是 0.5-3 摩尔/摩尔丙烷范围内。该反应可通常在大气压下进行，但可以在略高的压力或略低的压力下进行。对于其它烷烃例如异丁烷，或烷烃和烯烃的混合物例如丙烷和丙烯，进料气体的组成可以根据用于丙烷的条件来选择。

本发明第三方面的方法可以在反应温度例如为 250-480℃ 下进行。更优选，该温度为 300-400℃。在气相反应中的气体空速 SV 通常为 100-10000hr⁻¹，优选 300-6000hr⁻¹，更优选 300-2000hr⁻¹。作为用于调节空速和氧气分压的稀释气体，可以使用惰性气体例如氮气、氩气或氦气。当丙烷的氨氧化反应通过本发明的方法进行时，除丙烯腈以外，一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸和丙烯醛可以作为副产物而制得。

实施例

实施例 1

组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.18}\text{Se}_{0.05}$ 的催化剂采用以下方式制备。使七钼酸铵（51.35 克）、偏钒酸铵（10.11 克）、碲酸（13.88 克）和二

氧化硒（1.48克）溶解于热水中。使草酸二水合物（5.68克）溶解在草酸铌的6.5%（重量/重量）水（249.55克）溶液中，将所得的草酸铌溶液加入第一溶液中。搅拌15分钟后，该混合物在旋转蒸发器中干燥，然后在真空下过夜。所得的干固体在275℃下于空气中煅烧1小时，然后在550℃下于氩气中煅烧2小时。

对比例 1

组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$ 的催化剂采用以下方式制备。使七钼酸铵（51.35克）、偏钒酸铵（10.11克）和碲酸（15.36克）溶解于热水中。使草酸二水合物（5.68克）溶解在草酸铌的6.5%（重量/重量）水（249.55克）溶液中，将所得的草酸铌溶液加入第一溶液中。搅拌15分钟后，该混合物在旋转蒸发器中干燥，然后在真空下过夜。所得的干固体在275℃下于空气中煅烧1小时，然后在600℃下于氩气中煅烧2小时。

实施例1和对比例1的催化剂在丙烷向丙烯酸的部分氧化反应中在以下条件下评价：（I）进料组成为1.0摩尔%丙烷在空气中，在室温下用水饱和（即，2.9-3.1摩尔%）；和（II）进料组合物进入反应器的流速是11.5毫升/分钟，使得停留时间为3秒（基于催化剂的体积）。结果如表1所示。

表 1

	反应温度 (℃)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸 选择性 (%)	丙烯酸 收率 (%)
实施例 1	363	43	77	33
对比例 1	382	39	44	17

对比例 2

使七钼酸铵（51.35克）、偏钒酸铵（10.11克）和碲酸（15.36克）溶解于热水中。使草酸二水合物（5.68克）溶解在草酸铌的6.5%

(重量/重量)水(249.55克)溶液中,将所得的草酸铌溶液加入第一溶液中。搅拌15分钟后,该混合物在旋转蒸发器中干燥,然后在真空下过夜。所得的干固体在275℃下于空气中煅烧1小时,然后在600℃下于氩气中煅烧2小时。

实施例2

组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.21}\text{Bi}_{0.02}$ 的催化剂采用以下方式制备。使七钼酸铵(50.5克)、偏钒酸铵(10.0克)、碲酸(13.8克)和硝酸铋(27.5克)溶解于热水中。使草酸二水合物(5.72克)溶解在草酸铌的6.5%(重量/重量)水(245.4克)溶液中,将所得的草酸铌溶液加入第一溶液中。搅拌15分钟后,该混合物在旋转蒸发器中干燥,然后在真空下过夜。所得的干固体在275℃下于空气中煅烧1小时,然后在600℃下于氩气中煅烧2小时。

实施例3

按照实施例2的方法制备催化剂,不同的是在650℃下于氩气中煅烧,而不是600℃。

对比例2和实施例2和3的催化剂在丙烷向丙烯酸的部分氧化反应中评价。部分氧化反应的进料组成为1.0摩尔%丙烷在空气中,在环境条件下已被水饱和(即,2.9-3.1摩尔%水)。进料组合物的流速是11.5毫升/分钟,使得停留时间为3秒(基于催化剂的体积)。结果如表2所示。

表2

	温度 (℃)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸 选择性(%)	丙烯酸 收率(%)
对比例2	382	39	44	17
实施例2	361	46	72	33
实施例3	340	48	73	35