

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C253/24

C07C255/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98120257.8

[45]授权公告日 2002年7月17日

[11]授权公告号 CN 1087734C

[22]申请日 1998.8.11

[21]申请号 98120257.8

[30]优先权

[32]1997.8.11 [33]JP [31]227000/97

[32]1997.8.11 [33]JP [31]227001/97

[73]专利权人 旭化成株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 浜田一幸 驹田悟

审查员 朱宝华

[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 刘金辉

权利要求书2页 说明书21页 附图页数0页

[54]发明名称 由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的改进的方法

[57]摘要

一种由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法,包括在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应,所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中复合氧化物含有钼(Mo)、碲(Te)、钒(V)和铌(Nb)。本发明的方法是有益的,因为本发明方法甚至在不通过中止氨氧化反应而用新催化剂替换催化剂的条件下,催化剂仍能确保高催化活性。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法, 包括:

在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应, 所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体, 其中该复合氧化物含有钼 (Mo)、碲 (Te)、钒 (V) 和铌 (Nb),

其中所述反应是在向反应器中加入所述催化剂的活化剂的条件下进行, 所述活化剂包括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物。

2. 根据权利要求1的方法, 其中以所述复合氧化物和所述二氧化硅载体的总重量为基准, 所述二氧化硅载体的存在量为10-60重量%, 其中所述复合氧化物由下式(1)表示:



其中:

X是至少一种选自钽、钨、铬、钛、锆、铪、铋、锡、铪、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钡、铂、锌、铝、镓、铟、铊、磷和碱土金属的元素; 和

a、b、c、d和n分别是碲、钒、铌、X和氧相对于钼的原子比,

其中

$$0.01 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.1 \leq b \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0;$$

$$0 \leq d \leq 1.0; \text{ 和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素化合价的需要决定并与其相一致的数。

3. 根据权利要求1或2的方法, 其中所述至少一种碲化合物选自金属碲、无机碲化合物和有机碲化合物, 所述至少一种钼化合物选自七钼酸铵、钼酸、二氧化钼和三氧化钼。

4. 根据权利要求3的方法, 其中所述无机碲化合物是至少一种选自碲酸、

二氧化碲和三氧化碲的碲化合物，所述有机碲化合物是至少一种选自甲碲醇和二甲基氧化碲的碲化合物。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中所述至少一种碲化合物是碲酸和所述至少一种钼化合物是七钼酸铵。

说 明 书

由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备 丙烯腈或甲基丙烯腈的改进的方法

本发明涉及由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的改进方法。更具体地讲，本发明涉及由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，该方法包括在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应，所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体，其中复合氧化物含有钼（Mo）、碲（Te）、钒（V）和铌（Nb），并且反应是在向反应器中加入包括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物的催化剂活化剂的条件下进行。本发明的方法是有益的，因为甚至在不通过中止氨氧化反应而用新催化剂替换该催化剂的条件下，该催化剂仍能确保高催化活性，这样在保持丙烯腈或甲基丙烯腈高产率的同时，通过丙烷或异丁烷的氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈能长时间稳定进行。

通过丙烯或异丁烯的氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法是已知的。最近，一种作为这种使用丙烯或异丁烯方法的替代方法已引起了人们的注意，该方法是通过丙烷或异丁烷的气相催化氨氧化反应，即通过丙烷或异丁烷与氨和分子氧的气相催化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈。此外，现已提出了许多用于丙烷或异丁烷的氨氧化反应的催化剂。这些催化剂，尤其是包括碲的氧化物催化剂是引人注意的。

例如，作为用于通过丙烷或异丁烷的氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的催化剂，含有钼、碲、钒和铌的氧化物催化剂是已知的。在US 5,049,692、US 5,231,214、US 5,422,328、EP-B1-529,853、未经审查的日本专利申请公开说明书7-144132、7-232071、7-289907、7-315842、8-57319和8-141401中公开了上述氧化物催化剂。

作为用于丙烷或异丁烷的气相催化氨氧化反应的氧化物催化剂的另外的

例子，在未经审查的日本专利申请公开说明书7-215926中公开了含有钼和碲的氧化物催化剂；在US 5,171,876中公开了含有钼、碲和铬的氧化物催化剂；在未经审查的日本专利申请公开说明书6-228073中公开了含有钨、碲和钒的氧化物催化剂；在US 5,079,207和EP-A1-337,028中均公开了含有钒、锑和碲的氧化物催化剂。

然而，在上述专利文献中公开的含碲氧化物催化剂是不利的，这是因为在氨氧化过程中，催化活性随时间流逝而降低，从而导致所需的不饱和腈，即丙烯腈或甲基丙烯腈的产率下降。

另一方面，用能再生失活催化剂的催化活性的物质（在下文这种物质常被称作“活化剂”）来活化失活催化剂的方法是已知的。

例如，在US 4,709,070和已审查的日本专利申请公告1-41135中均公开了在含碲氧化物催化剂存在下进行有机化合物的氧化作用、氨氧化作用或氧化脱氢作用的方法，其中向反应体系中加入了作为催化剂活化剂的碲化合物或碲化合物和钼化合物的混合物，从而在反应过程中保持了催化剂的催化活性。然而，这些专利文献中的实例仅公开了甲醇的氨氧化作用、丙烯的氨氧化作用、甲苯的氨氧化作用和丁烯的氧化脱氢作用。而关于在含钼、碲、钒和铌的氧化物催化剂存在下进行丙烷或异丁烷的氨氧化作用的方法，上述文献均未进行描述。

在US 3,882,159、DE 3,311,521和WO97/33863中均公开了在含有钼的氧化物催化剂存在下通过丙烯或异丁烯的气相氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中氨氧化作用是在向反应体系中加入作为催化剂活化剂的钼化合物的条件下进行的。然而，没有一个专利文献公开了在由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的过程中使用了含碲的氧化物催化剂。

由此可见，目前还没有解决当将含碲氧化物催化剂用于通过丙烷或异丁烷的气相氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈时所产生的上述问题的方法，上述问题就是：在氨氧化过程中，由于氧化物催化剂随时间流逝而失活导致了丙烯腈或甲基丙烯腈的产率下降。

在这种情况下，为了研究出一种由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的改进方法，本发明人进行了广泛和深入的研究，该方法能解决上述现有技术中存在的问题，从而在保持丙烯腈或甲基丙烯腈高产率的同时，

通过丙烷或异丁烷的氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈能长时间稳定进行。结果意外地发现，在由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法中，通过在向反应器中加入包括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物的催化剂活化剂的条件下进行反应，可达到上述发明目的，所述丙烯腈或甲基丙烯腈的制备方法包括在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应，所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体，其中复合氧化物含有钼（Mo）、碲（Te）、钒（V）和铌（Nb）。基于该新发现完成了本发明。

因此，本发明的主要目的是提供一种由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其优点在于：甚至在不通过中止氨氧化反应而用新催化剂替换该催化剂的条件下，仍能确保该催化剂的高催化活性，这样在保持丙烯腈或甲基丙烯腈高产率的同时，通过丙烷或异丁烷的氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈能长时间稳定进行。

通过下述详细说明以及所附的权利要求书，本发明的上述以及其它的目的、特点和优点对本领域技术人员来说是显而易见的。

在本发明中，提供了由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，该方法包括：

在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应，所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体，其中该复合氧化物含有钼（Mo）、碲（Te）、钒（V）和铌（Nb），

其中该反应是在向反应器中加入催化剂活化剂的条件下进行，该活化剂包括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物。

为了便于理解本发明，下文将详述本发明的主要特征和不同的优选方案。

1. 一种由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，该方法包括：

在含有催化剂的流化床反应器中在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应，所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体，其中该复合氧化物含有钼（Mo）、碲（Te）、钒（V）和铌（Nb），

其中该反应是在向反应器中加入催化剂活化剂的条件下进行，该活化剂包

括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物。

2. 根据上述第1项的方法, 其中基于复合氧化物和二氧化硅载体的总重量, 二氧化硅载体的存在量为10-60重量%, 并且其中复合氧化物由下式(1)表示:



其中:

X是至少一种选自钽、钨、铬、钛、锆、铌、钽、锡、铅、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钡、铂、铟、铊、磷和碱土金属的元素; 和

a、b、c、d和n分别是碲、钒、铌、X和氧相对于钼的原子比,

其中

$$0.01 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.1 \leq b \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0;$$

$$0 \leq d \leq 1.0; \text{ 和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素化合价的需要决定并与之相一致的数。

3. 根据上述第1或2项的方法, 其中至少一种碲化合物选自金属碲、无机碲化合物和有机碲化合物, 至少一种钼化合物选自七钼酸铵 (ammonium heptamolybdate)、钼酸、二氧化钼和三氧化钼。

4. 根据上述第3项的方法, 其中无机碲化合物是至少一种选自碲酸、二氧化碲和三氧化碲的碲化合物, 有机碲化合物是至少一种选自甲碲醇 (methyltellurol) 和二甲基氧化碲 (dimethyl telluroxide) 的碲化合物。

5. 根据上述第1或2项的方法, 其中至少一种碲化合物是碲酸和至少一种钼化合物是七钼酸铵。

下文将更详细地说明本发明。

在本发明由丙烷或异丁烷经氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法中, 丙烷或异丁烷与氨和分子氧是在含有催化剂的流化床反应器中在气相中进行反应, 所述催化剂包括复合氧化物和在其上负载有该复合氧化物的二氧化硅载体, 其中该反应是在向反应器中加入催化剂活化剂的条件下进行。

上述包含在本发明方法所使用的催化剂中的复合氧化物含有钼 (Mo)、

碲 (Te)、钒 (V) 和铌 (Nb)。

在本发明方法中，加入上述活化剂对于获得本发明的优良效果是特别重要的。具体地说，在本发明方法中，通过加入活化剂，能容易地再活化在氨氧化作用中已失活的催化剂。因此，在保持 (甲基) 丙烯腈高产率的同时，通过丙烷或异丁烷的氨氧化作用制备 (甲基) 丙烯腈能长时间稳定进行。

另一方面，如果丙烷或异丁烷的氨氧化作用是在本发明所定义的催化剂存在下进行，但是没有加入上述活化剂，那么就会引起麻烦，这是因为催化剂将在较短的时间内失活，从而不利地导致所需 (甲基) 丙烯腈的产率下降。

在本发明中，基于复合氧化物和二氧化硅载体的总重量，优选二氧化硅载体以 10 - 60 重量% 的量存在，并且优选复合氧化物用下式 (1) 表示：



其中：

X 是至少一种选自钽、钨、铬、钛、锆、铈、铀、锡、铟、铊、锰、铁、钒、钴、镍、钨、钼、铂、铑、铝、镓、铷、铯、磷和碱土金属的元素；和

a、b、c、d 和 n 分别是碲、钒、铌、X 和氧相对于钼的原子比，

其中

$$0.01 \leq a \leq 1.0,$$

$$\text{更优选 } 0.05 \leq a \leq 0.5;$$

$$0.1 \leq b \leq 1.0,$$

$$\text{更优选 } 0.2 \leq b \leq 0.6;$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0,$$

$$\text{更优选 } 0.05 \leq c \leq 0.5;$$

$$0 \leq d \leq 1.0,$$

$$\text{更优选 } 0 \leq d \leq 0.1;$$

和

n 是由式 (1) 的复合氧化物中存在的其它元素化合价的需要决定并与其相一致的数。

此外，当在采用本发明所定义的催化剂以外的催化剂的氨氧化反应过程中加入活化剂时，不能获得上述优良效果。本发明所定义的催化剂以外的催化剂

实例包括仅含有Mo和Te作为活性组分元素的氧化物催化剂、仅含有Mo、Te和Cr作为活性组分元素的氧化物催化剂以及仅含有V、Sb和Te作为活性组分元素的氧化物催化剂。

本发明方法使用的活化剂包括至少一种碲化合物和任选包括至少一种钼化合物。钼化合物被任选地用作辅助活化剂。当钼化合物被用作辅助活化剂时，钼化合物可以与碲化合物分开加入反应器中，或与碲化合物一起加入反应器中。

在本发明中，优选使用在丙烷或异丁烷的氨氧化作用条件下能转化为碲的氧化物的碲化合物。碲化合物的具体例子包括金属碲，无机碲化合物，例如，碲酸、二氧化碲和三氧化碲；有机碲化合物，例如，甲碲醇（methyltellurol）和二甲基氧化碲（dimethyl telluroxide）。其中，优选碲酸。

在本发明中，当在活化剂中使用钼化合物时，优选使用在丙烷或异丁烷的氨氧化作用条件下能转化为钼的氧化物的钼化合物。钼化合物的具体例子包括七钼酸铵、钼酸、二氧化钼和三氧化钼。其中，优选七钼酸铵。

由于下述原因，优选不使用载体承载形式的活化剂。例如，当使用二氧化硅承载的二氧化碲作为活化剂时，这种活化剂难以长时间地维持其再活化失活催化剂的能力，从而难以在保持（甲基）丙烯腈高产率的同时长时间稳定地制备（甲基）丙烯腈。

在本发明中，向流化床反应器中加入活化剂的方法没有特别的限制。可以举出一个向反应器中加入活化剂的方法的例子，该方法使用与活化剂导管相连接的反应器，活化剂导管与原料气体导管分开。在该方法中，粉末状的活化剂与气体，例如，空气或氮气一起通过活化剂导管加入反应器中。在这种情况下，当活化剂加入反应器的密相（其中催化剂以高浓度存在）中时，活化剂可能与催化剂充分混合以实现活化剂和催化剂的充分接触。

在本发明中，活化剂可以连续方式或以间歇方式加入。

在加入活化剂后，获得令人满意的催化剂再活化所需时间一般为2-10小时。

对于活化剂的添加频率和加入反应器中的活化剂的量没有特别限制。例如，用简单方法可以适当地确定添加频率和添加量，该方法是在监控氨氧化反

应结果的同时，将活化剂分批加入反应器中。

在本发明方法中，添加活化剂的频率没有特别限制，只要能达到本发明的效果即可。然而，例如，当本发明的方法以工业规模进行时，优选在1-30天内添加一次活化剂，更优选在1-7天内添加一次。

在本发明方法中，以催化剂中最初所含碲原子的量为基准，作为活化剂加入到反应器中的碲化合物量优选为每次20重量%或更低，更优选为10重量%或更低，以碲原子的量表示。

在本发明方法中，当至少一种钼化合物作为任选的活化剂加入时，以催化剂中最初所含钼原子的量为基准，加入到反应器中的钼化合物量优选为每次10重量%或更低，更优选5重量%或更低，以钼原子的量表示。

例如，当检测出催化剂中发生了钼的损耗时，可以加入作为活化剂的一部分的钼化合物。催化剂中钼的损耗能通过例如将催化剂的样品进行X-射线荧光分析来测定。

关于以含碲复合氧化物为基础的催化剂的失活机理，还未作出完整的解释。一般，当在含碲氧化物催化剂存在下通过丙烷或异丁烷的氨氧化作用制备丙烯腈或甲基丙烯腈时，在反应过程中催化剂中所含碲随时间而连续不断地损耗，所需不饱和腈的产率也随着催化剂中碲的损耗而降低。然而，在这样的氨氧化作用中，偶然观察到，在氨氧化作用的最初阶段，尽管催化剂的碲含量事实上随时间而降低，但丙烯腈或甲基丙烯腈的产率仍稍有增加。因此，在使用含碲氧化物催化剂的氨氧化作用中，丙烯腈或甲基丙烯腈的产率的下降不能简单地用催化剂中碲的损耗来解释。

关于本发明方法所用活化剂再生或维持包括含有钼、碲、钒和铌的复合氧化物的催化剂的催化活性的机理，还未作出完整的解释。可以设想，在使用含有催化剂的流化床反应器的氨氧化作用过程中，其中所述催化剂包括含有钼、碲、钒和铌的复合氧化物，活化剂（一般使用粒状）与复合氧化物在复合氧化物粒子的外表面或在复合氧化物粒子的内部（其中通过如活化剂的蒸气形式使活化剂与复合氧化物粒子内部相接触）相互作用，从而活化剂和复合氧化物粒子间的相互作用对遭受了还原性破坏的复合氧化物的已损坏晶体结构产生了修复作用，这种还原性破坏对本发明方法所使用的催化剂类型是特定的。

事实上，如果进行试验来实施本发明的方法，并在加入活化剂之前和之后检测催化剂的X-射线衍射图并对催化剂的这些X-射线衍射图进行对比，对比结果往往表明催化剂已损坏的晶体结构部分已在一定程度上得到修复。然而，在许多情况下，尽管事实上催化剂的催化活性通过活化剂的加入确实已得到再生，但观察表明催化剂的这些X-射线衍射图之间没有明显区别。因此，不能仅借助于用X-射线衍射法所能观察到的晶体结构损坏的修复现象来解释在本发明方法中所涉及的催化剂的活化机理。

下文将对本发明方法使用的催化剂的制备方法进行描述。

本发明方法使用的氨氧化催化剂的复合氧化物的各组分元素的来源没有特别限制。催化剂的复合氧化物组份元素来源的代表性实例包括作为钼来源的七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、作为碲来源的碲酸 (H_6TeO_6) 、作为钒来源的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 、作为铌来源的铌酸 $(\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O})$ 。

本发明方法使用的催化剂的复合氧化物的其它组分元素来源的实例包括元素，例如，钽、钨、铬、钛、锆、铪、铋、锡、铅、锰、铁、钨、钴、镍、钼、钨、铂、铀、铝、镓、铟、铊、磷和碱土金属的硝酸盐、草酸盐、乙酸盐、氢氧化物、氧化物、铵盐和碳酸盐。

催化剂的复合氧化物的二氧化硅载体来源优选硅溶胶。

本发明方法使用的催化剂可用常规方法制备。例如，通过包括下述步骤的方法可制备催化剂：（1）制备原料混合物（例如，原料的料浆），（2）干燥在上述步骤（1）中所得原料混合物，得到干燥的催化剂前体，和（3）煅烧在上述步骤（2）中得到的干燥催化剂前体。

下文解释制备本发明方法所用催化剂的上述方法的优选方案，该方案包括上述步骤（1）、（2）和（3）。

在步骤（1）中，制备原料混合物。为此，首先将七钼酸铵、碲酸和偏钒酸铵溶解在水中制备溶液（溶液A）。

另外，将铌酸和草酸溶解在水中得到溶液（溶液B）。

如上所述，本发明方法所用催化剂的复合氧化物任选含有至少一种选自钽、钨、铬、钛、锆、铪、铋、锡、铅、锰、铁、钨、钴、镍、钼、钨、铂、铀、铝、镓、铟、铊、磷和碱土金属的组分元素。将上述至少一种组分元素的

硝酸盐、草酸盐、乙酸盐、氢氧化物、氧化物、铵盐、碳酸盐等溶解在水中得到溶液或料浆（该溶液或料浆为“溶液C”）。

向溶液A中依次加入溶液B、溶液C和硅溶胶，得到原料混合物。可以适当改变溶液B、溶液C和硅溶胶的加入顺序。

在步骤（2）中，将上述步骤（1）中得到的原料混合物进行喷雾干燥。一般用离心法、两相侧流喷嘴法或高压喷嘴法进行原料混合物的喷雾干燥得到干燥球形粒状催化剂前体。在这种情况下，优选使用已被电加热器加热的空气、蒸气等作为干燥热源。在干燥器部分的入口处的喷雾干燥器温度优选为150-300℃。

喷雾干燥优选在一定条件下进行以便在下述步骤（3）中煅烧之后所得氧化物催化剂粒径为5-120 μm ，平均粒径为约50 μm 。

在步骤（3）中，将上述步骤（2）中得到的干燥粒状催化剂前体煅烧。干燥粒状催化剂前体的煅烧在基本无氧的惰性气体，例如，氮气、氩气或氦气的气氛中进行，优选在惰性气流中在500-700℃下，优选在550-650℃下煅烧0.5-20小时，优选1-8小时，以得到氧化物催化剂。

可使用窑，例如，旋转窑、隧道式窑、隔焰窑和流化的燃烧窑进行煅烧。

在步骤（3）的煅烧之前，上述步骤（2）中得到的干燥催化剂前体可在空气中或在温度为200-400℃的空气流中热处理1-5小时。

在本发明方法中，在上述所得氧化物催化剂存在下，使用流化床反应器，通过丙烷或异丁烷的气相氨氧化作用来制备丙烯腈或甲基丙烯腈。

本发明方法中不必使用很高纯度的丙烷或异丁烷和氨，只要是工业级即可。

分子氧来源的例子包括空气、富氧空气和纯氧。此外，这样的分子氧源可用氮气、氩气、氦气、二氧化碳、蒸气等稀释。

在本发明方法中，在气相中的丙烷或异丁烷的催化氨氧化作用可在下述条件下进行。[丙烷或异丁烷：氨：分子氧]摩尔比一般为1：0.3-1.5：0.5-10，优选1：0.8-1.2：1-5。氨氧化作用温度一般为350-500℃，优选380-470℃。氨氧化作用压力一般为0.5-5atm，优选1-3atm。气体进料和催化剂之间的接触时间一般为0.1-10sec.g/cc，优选0.5-5sec.g/cc。

在本发明方法中, 根据下述公式测定在丙烷或异丁烷的催化氨氧化过程中的接触时间:

$$\text{接触时间 (sec.g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273+T)$$

其中:

W为在流化床反应器中所含催化剂的重量(g);

F为气体进料的流速(Ncc/sec) [Ncc为标准温度和压力(0℃、1atm)下测得的cc]; 和

T为反应温度(℃)。

下文参照实施例和对比实施例更详细地说明本发明, 但本发明不受其限制。

在下文实施例和对比实施例中, 将丙烷氨氧化制备丙烯腈。

用分别定义如下的丙烷转化率(%)、丙烯腈选择性(%)和丙烯腈产率(%)评价氨氧化作用的结果:

$$\text{丙烷转化率 (\%)} = \frac{\text{已反应丙烷的摩尔数}}{\text{进料丙烷摩尔数}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈选择性 (\%)} = \frac{\text{生成的丙烯腈的摩尔数}}{\text{已反应的丙烷摩尔数}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈产率 (\%)} = \frac{\text{生成的丙烯腈的摩尔数}}{\text{进料丙烷摩尔数}} \times 100$$

实施例1

(氨氧化催化剂的制备)

按如下制备包括负载了复合氧化物的二氧化硅载体的氧化物催化剂, 其中以复合氧化物和二氧化硅载体的总重量为基准, 以SiO₂表示, 二氧化硅载体的存在量为25重量%, 并且其中复合氧化物可表示为:



向4840g 水中加入1173.9g 七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、352.2g 碲

酸 (H_6TeO_6) 和 241.9g 偏钒酸铵 (NH_4VO_3)，同时在约 60°C 搅拌，得到水溶液 (溶液A)。

向 1190g 水中加入 126.0g 铌酸 (Nb_2O_5 含量为 76.6 重量%) 和 274.7g 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，同时在约 60°C 搅拌，得到水溶液 (溶液B)。

向上述溶液A中加入上述溶液B和 1167g SiO_2 含量为 30 重量% 的硅溶胶，同时搅拌，得到原料混合物。

在入口和出口温度分别为 240°C 和 145°C 的条件下用离心喷雾式干燥器将所得原料混合物进行喷雾干燥，得到干燥粒状催化剂前体。

在空气中于 250°C 热处理所得催化剂前体 2 小时以得到复合氧化物。将 700g 所得复合氧化物装于 SUS 管 (直径: 2 英寸) 中并在 600°C 和流速为 600 Ncc/min 的氮气流 (Ncc 为在标准温度和压力下，即在 0°C 和 1 atm 下所测得的 cc) 中煅烧 2 小时，得到氧化物催化剂。用基本上相同的方法煅烧另外 700g 氧化物混合物，以制备足量的用于所需氨氧化作用的氧化物催化剂。

(丙烷的氨氧化作用)

将上述制备的 800g 氧化物催化剂装于流化床 SUS 反应管 (内径: 82mm) 中，在该反应管中沿反应管垂直内壁的垂直方向安装有 12 个相互平行的金属丝网 (16 目)，其中相邻金属丝网间距离为 1cm。从反应管的较低部分将摩尔比为丙烷 : 氨 : 空气 = 1 : 1.2 : 14 的气体混合物以 104 Ncc/sec 的流速加入反应管中，进行丙烷的氨氧化作用制备丙烯腈。氨氧化作用的温度为 430°C ，氨氧化作用的压力为大气压。氧化物催化剂和气体混合物进料间接触的时间 (接触时间) 为 3.0 sec.g/cc。

氨氧化作用开始约 2 小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为 86.5%，对于丙烯腈的选择性为 60.5%，丙烯腈的产率为 52.3%。在氨氧化作用开始 2 天和 6 天后又评价氨氧化作用的结果，所得结果列于表 1 中。

然后，如下所述，将作为活化剂的粉状碲酸 (H_6TeO_6) 分批加入到反应管中。

在氨氧化作用开始 7 天后，将 10g 的第一份碲酸与氮气流一同经与反应管相连的活化剂导管加入到反应管中。碲酸加入 2 小时后，评价氨氧化作用的结果，发现与氨氧化作用开始 6 天后 (即为加入碲酸的前一天) 的评价结果相比，

氨氧化作用的结果得到了改善。碲酸加入5小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为86.8%，对丙烯腈的选择性为60.5%，丙烯腈产率为52.5%。

另外，以基本如上所述的方法，在氨氧化作用开始15、20、26和32天后分别向反应管中加入第二份（8g）、第三份（6g）、第四份（7g）和第五份（7g）碲酸。在此期间，丙烯腈产率保持在50~53%。

在反应开始38天后，以基本如上所述的方法，将另一种通过将6g 碲酸（ H_6TeO_6 ）和10g 七钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 混合制得的粉状活化剂加入到反应管中。在氨氧化作用开始40天后评价氨氧化作用的结果，发现丙烷转化率为87.0%，对丙烯腈的选择性为60.2%，丙烯腈产率为52.4%。

加入到反应管中的活化剂的量以及氨氧化作用开始2小时、2、6、7和40天后的评价结果列于表1中。

表1

氨氧化作用开始后的时间	活化剂 (g)		丙烷的氨氧化作用		
	碲酸	七钼酸铵	转化率 (%)	选择性 (%)	产率 (%)
2小时	0	0	86.5	60.5	52.3
2天	0	0	87.4	60.3	52.7
6天	0	0	89.3	54.3	48.5
7天	10	0	86.8	60.5	52.5
15天	8	0	—	—	—
20天	6	0	—	—	—
26天	7	0	—	—	—
32天	7	0	—	—	—
38天	6	10	—	—	—
40天	0	0	87.0	60.2	52.4

实施例2

(在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用)

用实施例1中制备的催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用以观测催化剂的失活与再活化。

将实施例1制备的45g催化剂装入流化床硼硅酸盐耐热玻璃反应管(内径:25mm)中,在该反应管中沿反应管垂直内壁的垂直方向安装有8个相互平行的金属丝网(16目),其中相邻丝网间距离为1cm。从反应管的较低部分将摩尔比为丙烷:氨:空气=1:1.2:14的气体混合物以5.83Ncc/sec的流速加入反应管中,进行丙烷的氨氧化作用制备丙烯腈。氨氧化作用的温度为430℃,氨氧化作用的压力为大气压。催化剂和气体混合物进料间接触的时间(接触时间)为3.0sec.g/cc。

氨氧化作用开始约2小时后,评价氨氧化作用的结果,发现丙烷的转化率为87.1%,对于丙烯腈的选择性为60.3%,丙烯腈产率为52.5%。

在氨氧化作用开始约5小时后,氨氧化作用温度从430℃上升到490℃。在严格反应条件下(氨氧化作用温度=490℃),连续进行氨氧化作用约10小时,然后氨氧化作用温度恢复为430℃。随后评价氨氧化作用的结果,发现丙烷的转化率为60.3%,对于丙烯腈的选择性为44.2%,丙烯腈产率为26.7%。

然后,如下所述,将碲酸(H_6TeO_6)分批加入到反应管中。用与实施例1中的相同方法,将1.0g第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约2小时后,评价氨氧化作用的结果,发现丙烷的转化率为80.1%,对于丙烯腈的选择性为53.2%,丙烯腈的产率为42.6%。这表明,与在严格反应条件下的氨氧化作用后的评价结果和加入第一份碲酸之前的评价结果相比,加入第一份碲酸后的氨氧化作用结果得到了改善。在加入第一份碲酸后7小时和12小时后分别将0.7g第二份碲酸和0.3g第三份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸17小时后,评价氨氧化作用的结果,发现丙烷的转化率为88.5%,对于丙烯腈的选择性为58.9%,丙烯腈的产率为52.1%。

实施例2的结果列于表2和表3中。

对比实施例1

(氨氧化催化剂的制备)

按如下制备US 4,709,070实施例12中的氧化物催化剂,其中氧化物催化剂

用下式表示:



向700g 水中加入636.5g 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 同时搅拌, 得到水溶液(溶液A)。

向350g 水中加入10.2g 仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和36.2g 碲酸 (H_6TeO_6) , 同时在约95℃搅拌, 得到水溶液(溶液B)。

将上述溶液B、568.9g 三氧化二锑粉末 (Sb_2O_3) 和937g SiO_2 含量为30重量%的硅溶胶加入到上述溶液A中, 同时搅拌, 随后加入氨水溶液(NH_3 含量为15重量%)直至所得混合物的pH值为2, 得到原料混合物。

在与实施例1基本相同的条件下, 将得到的原料混合物喷雾干燥, 得到干燥的粒状催化剂前体。

在空气中将得到的催化剂前体在500℃煅烧4小时, 然后在850℃煅烧1小时, 得到催化剂。

(在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用)

用上述催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用来观测催化剂的失活与再活化。

除氨氧化反应温度为500℃和接触时间为5.0sec.g/cc外, 用45g上述催化剂按与实施例2基本相同的方法进行氨氧化作用。

氨氧化作用开始约2小时后, 评价氨氧化作用的结果, 发现丙烷的转化率为31.4%, 对于丙烯腈的选择性为27.4%, 丙烯腈的产率为8.6%。

在氨氧化作用开始约5小时后, 氨氧化作用温度从500℃上升到550℃。在严格反应条件下(氨氧化作用温度=550℃), 连续进行氨氧化作用约10小时, 然后, 氨氧化作用温度恢复为500℃。随后评价氨氧化作用的结果, 发现丙烷的转化率为23.2%, 对于丙烯腈的选择性为18.0%, 丙烯腈产率为4.2%。

然后, 如下所述, 将碲酸 (H_6TeO_6) 分批加入到反应管中。将0.3g 第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约5小时后, 评价氨氧化作用的结果, 发现丙烷的转化率为25.0%, 对于丙烯腈的选择性为16.8%, 丙烯腈产率为4.2%。

在加入第一份碲酸约10小时后, 将0.2g 第二份碲酸加入到反应管中, 监

测随后的氨氧化作用以判断氨氧化作用的结果是否改善。结果发现氨氧化作用的结果没有改善。

对比实施例1的结果列于表2和表3中。

对比实施例2

(氨氧化催化剂的制备)

按如下制备US 4,709,070实施例13中的氧化物催化剂,其中氧化物催化剂用下式表示:



向500g水中加入468.9g硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和84.1g硝酸铜(II) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,同时搅拌,得到水溶液(溶液A)。

向300g水中加入10.2g七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、9.0g仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和40.0g碲酸(H_6TeO_6),同时在约95℃搅拌,得到水溶液(溶液B)。

将溶液B、419.1g三氧化二锑粉末(Sb_2O_3)和1381g SiO_2 含量为30重量%的硅溶胶加入到上述溶液A中,同时搅拌,随后加入氨水溶液(NH_3 含量为15重量%)直至产物混合物的pH值为2,得到原料混合物。

在与实施例1基本相同的条件下,将得到的原料混合物喷雾干燥,得到干燥粒状催化剂前体。

在空气中将得到的催化剂前体在500℃煅烧4小时,然后在850℃煅烧1小时,得到催化剂。

(在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用)

用上述催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用来观测催化剂的失活与再活化。

除氨氧化反应温度为500℃和接触时间为5.0sec.g/cc外,用45g上述催化剂按与实施例2基本相同的方法进行氨氧化作用。

氨氧化作用开始约2小时后,评价氨氧化作用的结果,发现丙烷的转化率为32.0%,对于丙烯腈的选择性为28.3%,丙烯腈产率为9.1%。

在氨氧化作用开始约5小时后,氨氧化作用温度从500℃上升到550℃。在严格反应条件下(氨氧化作用温度=550℃),连续进行氨氧化作用约10小时,

然后，氨氧化作用温度恢复为500℃。随后评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为24.1%，对于丙烯腈的选择性为21.2%，丙烯腈产率为5.1%。

然后，如下所述，将碲酸(H_6TeO_6)分批加入到反应管中。将0.3g 第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约5小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为25.8%，对于丙烯腈的选择性为19.4%，丙烯腈产率为5.0%。

在加入第一份碲酸约10小时后，将0.2g 第二份碲酸加入到反应管中，监测随后的氨氧化作用以判断氨氧化作用的结果是否改善。结果发现氨氧化作用的结果没有改善。

对比实施例2的结果列于表2和表3中。

对比实施例3

(氨氧化催化剂的制备)

按如下制备包括负载了氧化物催化剂的二氧化硅载体的催化剂组合物，其中以二氧化硅载体和氧化物催化剂的总重量为基准，二氧化硅载体的存在量为20重量%，并且其中氧化物催化剂包括在末审查的日本专利申请公开说明书7-215926实施例4中描述的且可表示为 $Mo_1Te_{0.5}Al_{8.0}O_n$ 的复合氧化物。

向2,200g水中加入222.3g七钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 和145.0g碲酸(H_6TeO_6)，同时在60℃搅拌得到水溶液(溶液A)。

向1,100g水中加入3,752.2g硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ，同时在约60℃搅拌，得到水溶液(溶液B)。

向上述溶液A中加入667g SiO_2 含量为30重量%的硅溶胶和上述溶液B，同时搅拌，得到原料混合物。

在与实施例1基本相同的条件下，将得到的原料混合物喷雾干燥，得到干燥粒状催化剂前体。

在空气中将得到的催化剂前体在650℃煅烧3小时，得到催化剂。

(在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用)

用上述催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用来观测催化剂的失活与再活化。

除氨氧化反应温度为500℃和接触时间为7.6sec.g/cc外，用45g上述催化剂

按与实施例2基本相同的方法进行氨氧化作用。

氨氧化作用开始约2小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为77.6%，对于丙烯腈的选择性为37.9%，丙烯腈的产率为29.4%。

在氨氧化作用开始约5小时后，氨氧化作用温度从500℃上升到550℃。在严格反应条件下（氨氧化作用温度=550℃），连续进行氨氧化作用约10小时，然后，氨氧化作用温度恢复为500℃。随后评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为54.0%，对于丙烯腈的选择性为22.8%，丙烯腈的产率为12.3%。

然后，如下所述，将碲酸（ H_6TeO_6 ）分批加入到反应管中。将1.0g 第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约5小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为56.2%，对于丙烯腈的选择性为22.2%，丙烯腈的产率为12.5%。

在加入第一份碲酸约10小时后，将0.7g 第二份碲酸加入到反应管中，监测随后的氨氧化作用以判断氨氧化作用的结果是否改善。结果发现氨氧化作用的结果没有改善。

对比实施例3的结果列于表2和表3中。

对比实施例4

（氨氧化催化剂的制备）

按如下制备在US 5,171,876实施例1中的包括负载有复合氧化物的二氧化硅和氧化铝载体的氧化物催化剂，其中以复合氧化物、二氧化硅载体和氧化铝载体的总重量为基准，以 SiO_2 表示的二氧化硅载体的存在量为25重量%，以 Al_2O_3 表示的氧化铝载体的存在量为25重量%，并且其中氧化物催化剂用下式表示： $Mo_1Te_{0.5}Cr_{0.5}Mg_{0.5}O_n$ 。

向3,100g 水中加入306.6g 七钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 和199.9g 碲酸（ H_6TeO_6 ），在约60℃搅拌，得到水溶液（溶液A）。

向1,500g 水中加入345.4g 硝酸铬 $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 和222.8g 硝酸镁 $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ，同时在约60℃搅拌，得到水溶液（溶液B）。

向上述溶液A中加入上述溶液B、833g 硅溶胶（ SiO_2 含量为30重量%）和1,250g 氧化铝溶胶（ Al_2O_3 含量为20重量%），同时搅拌，得到原料混合物。

在与实施例1基本相同的条件下，将得到的原料混合物喷雾干燥，得到干

燥粒状催化剂前体。

在空气中将得到的催化剂前体在290℃煅烧3小时，然后在425℃煅烧3小时，最后在610℃煅烧3小时，得到催化剂。

(在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用)

用上述催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用来观测催化剂的失活与再活化。

除氨氧化作用温度为470℃外，用45g上述催化剂按与实施例2基本相同的方法进行氨氧化作用。

氨氧化作用开始约2小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为15.0%，对于丙烯腈的选择性为60.2%，丙烯腈的产率为9.0%。

在氨氧化作用开始约5小时后，氨氧化作用温度从470℃上升到520℃。在严格反应条件下(氨氧化作用温度=520℃)，连续进行氨氧化作用约10小时，然后，氨氧化作用温度恢复为470℃。随后评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为12.5%，对于丙烯腈的选择性为28.8%，丙烯腈的产率为3.6%。

然后，如下所述，将碲酸(H_6TeO_6)分批加入到反应管中。将1.4g 第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约5小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为14.0%，对于丙烯腈的选择性为25.1%，丙烯腈的产率为3.5%。

在加入第一份碲酸约10小时后，将0.7g 第二份碲酸加入到反应管中，监测随后的氨氧化作用以判断氨氧化作用的结果是否改善。结果发现氨氧化作用的结果没有改善。

对比实施例4的结果列于表2和表3中。

对比实施例5

(氨氧化催化剂的制备)

按如下制备包括负载有氧化物催化剂的二氧化硅载体的催化剂组合物，其中以二氧化硅载体和氧化物催化剂的总重量为基准，二氧化硅载体的存在量为25重量%，并且其中氧化物催化剂包括在末审查的日本专利申请公开说明书6-228073实施例1中描述的且可表示为 $W_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n$ 的复合氧化物。

向4,000g水中加入311.5g仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、63.4g碲酸 (H_6TeO_6) 和42.1g偏钒酸铵 (NH_4VO_3) ，同时在95℃搅拌，得到水溶液（溶液A）。

向240g水中加入24.8g铌酸 (Nb_2O_5) （含量为76.6重量%）和54.0g草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ，同时在约60℃搅拌，得到水溶液（溶液B）。

向上述溶液A中加入417g SiO_2 含量为30重量%的硅溶胶和溶液B，同时搅拌，得到原料混合物。

在与实施例1基本相同的条件下，将得到的原料混合物喷雾干燥，得到干燥粒状催化剂前体。

将制得的80g 催化剂前体装载于SUS管（内径：1英寸）中，并于600℃在流速为150Ncc/min的氮气流中煅烧2小时，得到催化剂。

（在严格反应条件下丙烷的氨氧化作用）

用上述催化剂以下述方法进行丙烷的氨氧化作用来观测催化剂的失活与再活化。

除氨氧化作用温度为450℃外，用45g上述催化剂按与实施例2基本相同的方法进行氨氧化作用。

氨氧化作用开始约2小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为65.3%，对于丙烯腈的选择性为21.0%，丙烯腈的产率为13.7%。

在氨氧化作用开始约5小时后，氨氧化作用温度从450℃上升到500℃。在严格反应条件下（氨氧化作用温度=500℃），连续进行氨氧化作用约10小时，然后，氨氧化作用温度恢复为450℃。随后评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为36.6%，对于丙烯腈的选择性为18.6%，丙烯腈的产率为6.8%。

然后，如下所述，将碲酸 (H_6TeO_6) 分批加入到反应管中。将0.8g 第一份碲酸加入到反应管中。在加入第一份碲酸约5小时后，评价氨氧化作用的结果，发现丙烷的转化率为37.0%，对于丙烯腈的选择性为17.6%，丙烯腈的产率为6.5%。

在加入第一份碲酸约10小时后，将0.5g 第二份碲酸加入到反应管中，监测随后的氨氧化作用以判断氨氧化作用的结果是否改善。结果发现氨氧化作用的结果没有改善。

对比实施例5的结果列于表2和表3中。

表2

	催化剂	反应温度(°C)	严格反应条件的温度(°C)	加入活化剂(硝酸)的量(g)
实施例2	Mo ₁ Te _{0.23} V _{0.31} Nb _{0.11} O _n /25重量%SiO ₂	430	490	1.0+0.7+0.3
对比实施例1	Fe ₁₀ Sb ₂₅ W _{0.25} Te _{1.0} O ₆ 7.8(SiO ₂) ₃₀	500	550	0.3(+0.2)
对比实施例2	Fe ₁₀ Sb ₂₅ Cu ₃ Mo _{0.5} W _{0.3} Te _{1.5} O _{73.4} (SiO ₂) ₆₀	500	550	0.3(+0.2)
对比实施例3	Mo ₁ Te _{0.5} Al _{8.0} O _n /20重量%SiO ₂	500	550	1.0(+0.7)
对比实施例4	Mo ₁ Te _{0.5} Cr _{0.6} Mg _{0.5} O _n /(25重量%SiO ₂ +25重量%Al ₂ O ₃)	470	520	1.4(+0.7)
对比实施例5	W ₁ V _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12} O _n /25重量%SiO ₂	450	500	0.8(+0.5)

表3

	反应开始2小时后的结果			采用严格反应条件后的结果			加入活化剂后的结果		
	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)
实施例2	87.1	60.3	52.5	60.3	44.2	26.7	88.5	58.9	52.1

对比 实施 例1	31.4	27.4	8.6	23.2	18.0	4.2	25.0	16.8	4.2
对比 实施 例2	32.0	28.3	9.1	24.1	21.2	5.1	25.8	19.4	5.0
对比 实施 例3	77.6	37.9	29.4	54.0	22.8	12.3	56.2	22.2	12.5
对比 实施 例4	15.0	60.2	9.0	12.5	28.8	3.6	14.0	25.1	3.5
对比 实施 例5	65.3	21.0	13.7	36.6	18.6	6.8	37.0	17.6	6.5

工业适用性

如上所述，在本发明方法中，在含有催化剂的流化床反应器中通过丙烷或异丁烷的气相氨氧化作用由丙烷或异丁烷制备丙烯腈或甲基丙烯腈，所述催化剂包括含有钼（Mo）、碲（Te）、钒（V）和铌（Nb）的复合氧化物，其中反应是在向反应器中加入包括碲化合物和任选包括钼化合物的催化剂活化剂的条件下进行。本发明方法是有益的，因为本发明方法甚至在不通过中止氨氧化反应而用新催化剂替换催化剂的条件下，催化剂仍能确保高催化活性，这样在保持丙烯腈或甲基丙烯腈高产率的同时，通过丙烷或异丁烷的氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈能长时间稳定进行。