



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92109282.2

[51]Int.CI⁶

C07C253 / 24

[45]授权公告日 1996年4月24日

[24]颁证日 96.1.14

[21]申请号 92109282.2

[22]申请日 92.8.8

[30]优先权

[32]91.8.8 [33]JP[31]199573 / 91

[32]92.2.4 [33]JP[31]18962 / 92

[73]专利权人 三菱化成株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 牛窪孝 大岛一典 加养笃志

梅天智明 清野健一 沢木至

[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 徐汝巽

权利要求书 3 页 说明书 53 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 腈的生产方法

[57]摘要

生产腈的方法，该方法包括使处于气体状态的烷烃和氨在一种满足下列①和②两条件的催化剂的存在下进行催化氧化反应：

①该催化剂用下面的实验式表示：



(式中 X 为选自 Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Rn、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B 和 Ce；当 a=1 时，b=0.01-1.0, c=0.01-1.0, x=0.01-1.0; n 为满足金属元素总原子价之数)；

②该催化剂在其 X-射线衍射图案中的下列 2θ 角处有 X-射线衍射峰：22.1±0.3；28.2±0.3；36.2±0.3；45.2±0.3；50.0±0.3。

权 利 要 求 书

1. 一种制造腈的方法，该方法包括使烷烃与氨在满足下列

①、②两条件制成的催化剂的存在下进行气相催化氧化反应：

①该催化剂用下面的实验式表示：



式中 X 为至少一种选自 Nb 、 Ta 、 W 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ru 、 Co 、 Rh 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Sb 、 Bi 、 B 和 Ce 的元素，

当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $x=0.01-1.0$ ，

n 为满足金属元素总原子价之数；和

②该催化剂在其 X 射线衍射图案中在下列 2θ 衍射角处有 X 射线衍射峰特征。

2θ 衍射角($^\circ$)	相对强度
22.1 ± 0.3	100
28.2 ± 0.3	20—150
36.2 ± 0.3	5—60
45.2 ± 0.3	2—40
50.0 ± 0.3	2—40

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其中当式(1)中的 $a=1$ 时, $b=0.1-0.6$, $c=0.05-0.4$, $x=0.01-1.6$ 。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其中式(1)中的 X 为 Nb 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其中的催化剂是下述方法制得的:将含有钼、钒和碲的化合物以及选自铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钨、铂、铈、铈和铈的至少一种元素的一种化合物的水溶液干燥,将该干燥产物在无氧存在的情况下进行煅烧而获得复合氧化物,然后在该复合氧化物中加入一种含有至少一种选自铈、铈、铈和铈的元素的氧化物并将所得的混合物煅烧。

5. 按照权利要求 4 所述的方法,其中煅烧是在 $350-700^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行的。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其中烷烃为含 1—4 个碳原子的低级烷烃。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其中烷烃为丙烷。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其中与每摩尔烷烃进行反应的氮用量为 0.2—5 摩尔。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其中反应是在分子氧气流下进行的。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其中反应是在 $340-480^{\circ}\text{C}$

下进行的。

说 明 书

腈的生产方法

本发明涉及一种生产腈的方法，特别是涉及一种用烷烃作原料的、改进的生产腈方法。

腈类化合物，例如丙烯腈和甲基丙烯腈，已在进行工业生产，用作制备纤维、合成树脂、合成橡胶等的中间体。制造这类腈的最常用的方法是使烯烃（例如丙烯或异丁烯）与氨和氧在有催化剂存在的情况下在高温下进行气相催化反应。

另一方面，鉴于丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯在价格上有差异，人们已在注意研究一种利用所谓氨氧化反应以制造丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，该方法用低级烷烃（例如丙烷或异丁烷）作原料，使其在催化剂的存在下与氨和氧进行气相催化反应。

例如，已有关于下列催化剂的报道：Mo—Bi—P—O 催化剂（日本未审查专利公开No. 16887/1973），V—Sb—O 催化剂（日本未审查专利公开No. 33783/1972，日本审查专利公开No. 23016/1975 和日本未审查专利公开No. 268668/1989），Sb—U—V—Ni—O 催化剂（日本审查专利公开No. 14371/1972），Sb—Sn—O 催化剂（日本审查专利公开No. 28940/1975），V—Sb—W—P—O 催化剂（日本未审查专利公开No. 95439/1990），一种由V—Sb—W—O 氧化物与Bi—Ce—Mo—W—O 氧化物进行机械混合而得的催化剂（日本未审查专利公开

No. 38051/1989)。此外，本发明人还报道过一种Mo-V-Te-Nb-O催化剂（日本未审查专利公开No. 257/1990和U.S.P. 5,049,692）。

然而，这些方法中没有一种方法能在所要获得的腈的产率方面令人完全满意。为了提高腈的产率，已有人提出在反应体系中加入少量有机卤化物、无机卤化物或硫的化合物或加水。但是，前三种方法都有可能引起装置产生腐蚀，而后一种加水的方法则有由于副反应而生成副产物的问题或需要对副产物进行处理的问题。因此这些方法要获得工业应用是有实际问题的。

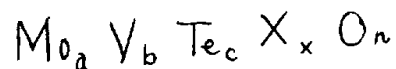
此外，不是使用本发明人所报道的Mo-V-Te-Nb-O催化剂而是使用常用催化剂的一些方法，通常都需要500℃或更高的反应温度，因此这些方法在反应器材料、生产成本等方面是不利的。

本发明人对用烷烃作原料以生产腈的方法进行了广泛的研究。结果发现：在一种含有钼（Mo）、钒（V）、碲（Te）和某些其他金属并具有特定的晶体结构的催化剂的存在下，使烷烃与氨进行气相催化氧化反应可以在较低的温度（400—450℃）和不在反应体系中加入卤化物或水的情况下制得所要获得的腈，而且其产率明显地高于一些常用的方法。本发明就是基于这一发现而得以完成的。

因此，本发明提供一种制造腈的方法，该方法包括使处于气态的烷烃和氨在满足下列①、②两条件的催化剂的存在下进行催化氧

化反应：

①该催化剂用下面的实验式表示：



式中X为至少一种选自Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B和Ce的元素，

当 $a=1$ 时， $b=0.01-1.0$ ， $c=0.01-1.0$ ， $x=0.01-1.0$ ，

n 为满足金属元素总原子价之数；和

②该催化剂在其X射线衍射图案中的下列 2θ 角处有X—射线衍射峰：

2θ 衍射角($^\circ$)

22.1 ± 0.3

28.2 ± 0.3

36.2 ± 0.3

45.2 ± 0.3

50.0 ± 0.3

在附图中：

图1表示实施例1中所得的复合氧化物的粉末X—射线衍射图案。

图2表示比较实施例2中所得的复合氧化物的粉末X—射线衍射图案。

下面参照本发明的优先选用的具体实施方案对本发明作详细的介绍。

具有此特定晶体结构的本发明复合氧化物催化剂可用下述方法制备。

例如 $\text{Mo}_a \text{V}_b \text{Te}_c \text{Nb}_x \text{O}_n$ 的制备方法是依次将硝酸水溶液、草酸铌铵水溶液和四缩七钼酸六铵水溶液加入含有预定量的偏钒酸铵的水溶液中，各水溶液的加入量应使氧化物中各金属元素的原子比例符合特定范围的要求。然后用喷雾干燥法或真空干燥法将该混合物蒸干，最后将干燥产物煅烧而获得所需的氧化物。为了提高煅烧的效率，可在进行最终煅烧之前先使上述干燥产物在空气或惰性气体（如氮或氩）气氛中在 $150 - 350^\circ\text{C}$ 下加热分解。

在制备用作本发明的催化剂的特定复合氧化物的方法中，煅烧条件是特别重要的。在制备普通氧化物的煅烧处理通常采用在氧气气氛中进行煅烧的方法。然而在本发明中，煅烧最好在实际上不含氧的气氛中进行，例如在诸如氮、氩或氦之类的惰性气体气氛中进行。而且这种气体还可含有诸如氢、烃或水蒸汽之类的还原气。煅烧也可以在真空下在 $350 - 700^\circ\text{C}$ （最好为 $400 - 650^\circ\text{C}$ ）的温度下进行，一般进行 $0.5 - 3.5$ 小时，最好进行 $1 - 10$ 小时。低于上述温度范围就不足以形成能产生很好的催化活性的上述晶体结构。但是另一方面，如果高于上述温度范围，有一部分晶体结构可能热解，这是不希望发生的。

如果，例如测定复合氧化物 $\text{Mo}_a \text{V}_b \text{Te}_c \text{Nb}_x$ 中的氧

含量,发现 n 的数值小于 $(3a+2.5b+3c+2.5x)$ (括号内是表示相应于 Mo 、 V 、 Ta 和 Nb 处于最高氧化态的数值), 含氧量只是其 $80-97\%$ 。这就是说, 用作本发明的催化剂的具有特定结构的复合氧化物与在通常氧化气氛中煅烧同样的干燥产物而得的复合氧化物是相当的, 所不同的是其含氧量略低。

本发明的催化剂是一种用上式 (1) 表示的复合氧化物, 式中 X 是选自上面所述一组元素的至少一种元素。但是 X 宜为 Nb 、 Ta 、 W 或 Ti , 尤以 Nb 为宜。 $b=0.1-0.6$, $c=0.05-0.4$, $x=0.01-0.6$ 是特别优先选择的。

但是, 仅仅满足式 (1) 的组成要求的复合氧化物仍不足以用作本发明反应的催化剂, 很重要的一点是该复合氧化物还必须具有特定的晶体结构。

表示用作本发明的催化剂的复合氧化物具有特定晶体结构的指标是其粉末 X -射线衍射图案。该复合氧化物的 X -射线衍射图案的特征是在特定的 2θ 衍射角下有下列 5 个主衍射峰 (系用 $Cu-K\alpha$ 射线作 X -射线源进行测定):

2θ 衍射角 ($^\circ$)	X -射线晶格间距 中心值 (\AA)	相对强度
22.1 ± 0.3	4.02	100
28.2 ± 0.3	3.16	20-150

36.2 ± 0.3	2.48	5-60
45.2 ± 0.3	2.00	2-40
50.0 ± 0.3	1.82	2-40

X-射线衍射峰的强度会随各晶体的测量条件而异。但根据 $2\theta = 22.1^\circ$ 处的峰强度为 100 而得出的相对强度通常都在上面指出的范围之内。一般在 $2\theta = 22.1^\circ$ 和 28.2° 处的强度高于他处的强度。但是，只要观察到上面所述的 5 个衍射峰，即使除这 5 个峰之外还观察到其他一些峰，基本晶体结构也不会改变，因此这种复合氧化物仍适用于本发明。

该复合氧化物不仅具有特定晶体结构而且在用烷烃作原料以制造腈的反应中产生的催化活性明显地优于常用催化剂，这是完全出乎意料的。

用作上述复合氧化物的物质并不限于上面所述的那些。例如，可用 V_2O_5 、 V_2O_3 、 $VOCl_3$ 或 VCl_4 代替偏钒酸铵，可用 TeO_2 代替碲酸。同样，可用 $NbCl_5$ 、 Nb_2O_5 或铌酸代替草酸铌铵，可用 MoO_3 或 $MoCl_5$ 代替四缩七钼酸六铵。

用上述方法制得的复合氧化物本身具有足够的催化活性。然而，为了进一步改善其对腈的选择性和提高腈的产率，最好使用一种在复合氧化物中加有一种特定氧化物的催化剂。这种特定氧化物可以是含有至少一种选自锑、铋、铈和硼的元素的氧化物，最为适合的是氧化锑。

加入复合氧化物的氧化锑可以是例如 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4

或 Sb_2O_5 ，也可以是含有例如 SbO_2 (Sb_2O_4) 那样的组分的氧化物。这些氧化物可以单独使用或多种结合成混合物使用。或者也可以使用其水合物。此外，在某些情况下，可以使用一种固体催化剂，它是一种将一种含锑有机化合物（如酒石酸锑铵或草酸锑）加入复合氧化物后经煅烧而得的物质。在该情况下，含锑有机化合物经煅烧转变为氧化锑。

加入复合氧化物的氧化铋可以是例如 Bi_2O_3 或 Bi_2O_4 那样的氧化铋，也可以是例如 $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ 那样的水合物。这些氧化物可以单独使用或多种结合成混合物使用。在某些情况下，可以将一种含铋的有机酸盐、无机酸盐或氢氧化物（例如氢氧化铋、硝酸铋、硝酸铋氧化物或乙酸铋）加入复合氧化物中，然后进行煅烧，这样制得的物质可用作固体催化剂。在该情况下，含铋的盐或氢氧化物经煅烧转变为氧化铋。

加入复合氧化物的氧化铈可以是例如 Ce_2O_3 或 CeO_2 那样的氧化铈。这些氧化物可以单独使用或多种结合成混合物使用。在某些情况下，可以将一种含铈的有机酸盐、无机酸盐或氢氧化物（例如硝酸铈、氢氧化铈、草酸铈或醛酸铈）加入复合氧化物中，然后进行煅烧，煅烧产物可用作固体催化剂。在该情况下，含铈的盐或氢氧化物经煅烧转变成氧化铈。氧化硼通常用 B_2O_3 。但是也可以将一种硼酸或硼酸酯（例如原硼酸、偏硼酸、硼酸乙酯或硼酸丙酯）加入复合氧化物中，然后进行煅烧，煅烧产物可用作固体催化剂。我们认为在该情况下硼酸或硼酸酯经煅烧转变成氧化硼。

一种宜采用的将上述特定氧化物加入复合氧化物的方法是将该两种物质磨成粉状并进行混合，使该特定氧化物与复合氧化物能有效地接触。加到复合氧化物中的特定氧化物与复合氧化物的重量比一般为0.0001—0.2，宜为0.001—0.05。加特定氧化物后所得到的混合物即可按其原来状态用于由烷烃制腈的反应。但是，为了使添加特定氧化物收到更好的效果，最好将该混合物再煅烧一次，煅烧温度为300—650℃，最好为350—600℃，煅烧时间一般为0.5—30小时，最好为1—10小时。对煅烧的气氛并没有特别限制，但通常宜在惰性气体气氛（例如氮、氩或氦）中进行，而且该惰性气体还可含有一种还原气（如氢、氨或烃，或水蒸汽）。煅烧也可以在真空下进行。

即使在复合氧化物中加入特定氧化物并接着进行混合和煅烧，所得产物的X—射线衍射图案与添加特定氧化物之前的复合氧化物的图案大体上是相同的。看不到晶体结构有显著的改变。

上述催化剂可以单独使用。但是也可以与一种常用的载体（如二氧化硅、矾土、二氧化钛、硅铝酸盐或硅藻土）一起使用。此外，根据反应的规模或反应体系的不同，也可模压成合适的形状和合适大小的颗粒。

按照本发明的方法，可以在上述催化剂的存在下使烷烃与氨进行气相催化氧化反应，有效地制得腈。

在本发明中，对作为原料的烷烃并没有特别的限制，例如可以是甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷或环己烷。但是，考虑到所要制造的腈的工业应用，最好还是使用含1—

4个碳原子的低级烷烃，尤以丙烷或异丁烷为宜。

对于本发明的氧化反应的详细历程没有完全弄清。但是，氧化反应是通过上述复合氧化物中的氧原子或原料气中的分子氧进行的。如果在原料气中加入分子氧，该氧可以是纯氧气体。但是由于对纯度并无要求，一般用例如空气那样的含氧气体更为经济。

作为原料气，通常使用含有烷烃、氨和一种含氧气体的气体混合物。但是，也可以交替地供给含有烷烃和氨的气体混合物与含氧气体。

如果气相催化反应的原料气是使用大体上不含分子氧的烷烃和氨，宜使用这样的方法，即把一部分催化剂适当地取出并送往氧化再生炉再生，然后使再生的催化剂返回反应区。使催化剂再生的一种方法是使一种氧化气体（如氧、空气或一氧化氮）在再生炉中的催化剂中通过，温度一般为 $300-600^{\circ}\text{C}$ 。

下面用一个以丙烷作为烷烃、以空气作为氧源的例子来对本发明作更详细的说明。供给反应的空气的比例对于对生成的丙烯腈的选择性来说是重要的。也就是说，如果为每摩尔丙烷至多供给2.5摩尔（特别是在1—1.5摩尔范围内）的空气，对丙烯腈的选择性就好。对每摩尔丙烷而言的氨用量宜为0.2—0.5摩尔，特别是0.5—3摩尔。该反应通常可在大气压下进行，但也可在稍高于或稍低于大气压的压力下进行。对于其他烷烃来说，原料气的组成可按照丙烷的情况来选择。

本发明的反应可以在例如 $340-480^{\circ}\text{C}$ 这样的温度下进行，该温度低于通常的烷烃氨氧化反应温度。最好该温度为 400

- 450 °C。气相反应中的气体空间速度SV一般在100-10000 hr⁻¹的范围内，最好在300-2000 hr⁻¹的范围内。为了调节空间速度和氧的分压，可以用惰性气体（如氮、氩或拟）作稀释气体。用本发明的方法进行丙烷的氨氧化反应时，除生成丙烯腈外还生成例如一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸、丙烯醛等副产物，但这些副产物的生成量是很少的。

下面用一些实施例和比较实例对本发明作更详细的说明。

在以下的实施例和比较实例中，转化率（%）、选择性（%）和产率（%）分另用下面一些计算公式表示：

$$\text{烷烃转化率 (\%)} = \frac{\text{消耗的烷烃摩尔数}}{\text{供给的烷烃摩尔数}} \times 100$$

$$\text{对目标腈的选择性 (\%)} = \frac{\text{所得目标腈的摩尔数}}{\text{消耗的烷烃摩尔数}} \times 100$$

$$\text{目标腈的产率 (\%)} = \frac{\text{供给的烷烃摩尔数}}{\text{所得的目标腈的摩尔数}} \times 100$$

实施例 1

用下述方法制得实验式为 $Mo_1 V_{0.4} Te_{0.2} Nb_{0.1} O_n$ 的复合氧化物。

将 4.21 克偏钒酸铵溶于 117 毫升温水中，然后依次将 4.13 克碲酸和 15.98 克四缩七钼酸六铵加入而获得均匀水溶液。另将 3.99 克草酸铌铵溶于 17.9 毫升水中后也加入其中而获得淤浆。将所得淤浆在约 150 °C 下蒸干而得干燥产物。

用压片机将该干燥产物模压成直径为 5 毫米、长度为 3 毫米的片，接着磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 620 °C 下煅烧 2 小时。图 1 所示为这样所得的复合氧化物的粉末 X—射线衍射图案的峰图，表 1 所示为主要 X—射线衍射峰的相对强度。

此外，用氧气分析器测定了该复合氧化物中的氧含量，其结果为 31.0% (重)。根据该测定值计算而得的氧的系数 n 为 4.25。该 n 值相当于 $n=4.85$ 时，即复合氧化物组成元素处于最高氧化态 (即 Mo 为 6 价，V 为 5 价，Te 为 6 价，Nb 为 5 价) 时的 87.6%。

将 0.5 毫升这样所得的催化剂装入反应器中。然后供给丙烷：氨：空气 (摩尔比) = 1 : 1.1 : 10 的原料气，在 440 °C 反应温度和 1,000 $h\ r^{-1}$ 空间速度下进行气相催化反应，其结果如表 2 所示。

实施例 2 和 3

制备实验式为 $Mo_1 V_{0.4} Te_{0.2} Nb_{0.1} O_n$ 复合氧化物，所用的方

法与实施例 1 基本相同，所不同的是煅烧温度改为 500 °C 和 600 °C。

所得的复合氧化物的粉末 X 射线衍射结果示于表 1 中。气相催化反应的结果则示于表 2 中。

比较实例 1

制备实验式为 $Mo_1 V_{0.4} Te_{0.2} O_n$ 复合氧化物，所用的方法与实施例 2 基本相同，所不同的是不用实施例 2 中的铌组分。

该复合氧化物的 X 射线衍射图案与实验例 1 的完全不同。气相催化反应的结果示于表 2 中。

比较实例 2

制备实验式为 $Mo V_{0.4} Te_{0.2} Nb_{0.1} O_n$ 复合氧化物，所用的方法与实施例 1 基本相同，所不同的是煅烧是在空气流中在 350 °C 下进行 2 小时。所得的复合氧化物的粉末 X 射线衍射图案如图 2 所示。该图案与代表实施例 1 的图 1 中的图案是完全不同的。

此外，气相催化反应的结果示于表 2 中。

比较实例 3 和 4

用比较实例 2 的复合氧化物在表 2 所示的反应条件下进行气丁催化反应，其结果如表 2 所示。

实施例 4

用下述方法制备实验式为 $Mo_1 V_{0.4} Te_{0.2} Sb_{0.1} O_n$ 的复合氧化物。

将 4.21 克偏钒酸铵溶于 117 毫升温水中，然后依次将

4.13克碲酸和15.9克四缩七钼酸六铵加入而获得均匀水溶液。另将1.56克氯化铈氧化物溶于17.9毫升水后与其混合。将所得的水溶液蒸干而获得干燥产物。

用压片机将该干燥产物模压成直径为5毫米、长度为3毫米的片，接着磨成粉状并过筛而获得16—28筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在500℃下煅烧2小时。所得的复合氧化物的粉末X—射线衍射结果示于表1中。

用所得的复合氧化物进行气相催化反应，其结果示于表2中。

比较实例5

制备一种实验式为 $Mo_1V_{0.4}Te_{0.2}Sb_{0.1}O_n$ 复合氧化物，所用的方法与实施例4基本相同，所不同的是煅烧是在空气流中在350℃下进行2小时。所得的复合氧化物的X—射线衍射图案与实施4的全然不同。此外，还用所得的复合氧化物进行气相催化反应，其结果示于表2中。

实施例5

用基本上与实施例4相同的方法制备一种复合氧化物，所不同的是用3.38克硝酸铝九水合物代替实施例4中的氯化铈氧化物。这样所得的复合氧化物的实验式为 $Mo_1V_{0.4}Te_{0.2}Al_{0.1}O_n$ 。其粉末X—射线衍射结果如表1所示。还用该复合氧化物进行了气相催化反应，其结果如表2所示。

比较实例6

制备一种实验式为 $Mo_{0.1}V_{0.4}Te_{0.2}Al_{0.1}O_n$ 的复合氧化物，所用的方法与实施例 5 基本相同，所不同的是煅烧是在空气流中在 $350^\circ C$ 下进行 2 小时。所得的复合氧化物的 X 射线衍射图案与实施例 5 的完全不同。还用所得的复合氧化物进行了气相催化反应，其结果如表 2 所示。

实施例 6

制备一种复合氧化物，所用的方法与实施例 4 基本相同，所不同的是用 0.415 克硝酸钼代替实施例 4 中的氯化铈氧化物，且煅烧温度改为 $600^\circ C$ 。所得的复合氧化物的实验式为 $Mo_{0.1}V_{0.4}Te_{0.2}Nb_{0.1}Pd_{0.02}O_n$ 其粉末 X 射线衍射结果如表 1 所示。还用这样所得的复合氧化物进行了气相催化反应，其结果示于表 2 中。

实施例 7 - 2 3

制备具有如表 1 所示的各实验式的复合氧化物，所用的方法基本上与实施例 1 的相同，所不同的是改变了原料的比例，而且煅烧温度均改为 $600^\circ C$ 。所得的各复合氧化物的粉末 X 射线衍射结果示于表 1 中。还用所得的各复合氧化物进行了气相催化反应，其结果示于表 3 中。

实施例 2 4 - 3 2

用实施例 3 中制得的复合氧化物（实验式为 $Mo_{0.1}V_{0.4}Te_{0.2}Nb_{0.1}O_n$ ）在不同的条件下进行气相催化反应，其结果示于表 4 中。

表 1

实施例 编号	复合氧化物 (原子比例)	在 2θ ($\pm 0.3^\circ$) 衍射角下 X-射线衍射 峰的相对强度				
		22.1°	28.2°	36.2°	45.2°	50.0°
1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	79.5	21.0	10.9	12.3
2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	92.8	18.7	11.5	13.2
3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	93.0	24.9	12.9	14.4
4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_n$	100	122.5	36.1	12.2	23.0
5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_n$	100	97.4	27.6	13.7	20.0
6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_n$	100	80.9	21.8	11.1	12.6
7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_n$	100	63.6	17.4	12.4	11.0
8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.375}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.175}\text{O}_n$	100	87.6	25.1	15.6	16.9
9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.35}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_n$	100	46.5	12.6	15.0	7.9
10	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.334}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_n$	100	63.8	17.6	13.1	10.9
11	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_n$	100	51.7	13.6	12.8	8.8

表 1 (续)

实施例 编号	复合氧化物 (原子比例)	在 2θ ($\pm 0.3^\circ$) 衍射角下 X-射线衍 射峰的相对强度				
		22.1°	28.2°	36.2°	45.2°	50.0°
12	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.13}\text{O}_n$	100	67.5	20.2	13.9	12.3
13	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.34}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$	100	78.9	22.2	13.8	15.5
14	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_n$	100	54.7	14.9	13.6	9.3
15	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.56}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_n$	100	107.7	27.5	13.7	21.1
16	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.45}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$	100	113.9	24.7	11.4	16.5
17	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_n$	100	37.0	9.7	10.7	5.7
18	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_n$	100	69.9	18.2	10.3	11.2
19	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	89.9	26.2	14.7	16.8
20	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.48}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$	100	104.7	26.2	13.3	16.1
21	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.28}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_n$	100	51.5	14.8	12.2	8.8
22	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	67.5	18.0	18.0	11.5
23	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$	100	109.3	29.2	13.2	17.9

表 2

	复合氧化物 (原子比例)	煅烧条件		反应温 度 (°C)	空间速 度 (hr ⁻¹)	原料气组成 (摩尔比) 丙烷/氨/ 空气	丙烷的转 化率 (%)	对丙烯腈 的选择性 (%)	丙烯腈 产 率 (%)
		温度 (°C)	气流						
实施例 1	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	620	N ₂	420	1,000	1/1.2/15	79.4	63.5	50.4
" 2	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	500	N ₂	400	500	1/1.2/10	54.4	39.4	21.4
" 3	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	600	N ₂	420	1,000	1/1.2/15	78.3	61.2	48.0
比较实例 1	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} O _n	500	N ₂	440	1,000	1/1.2/15	43.4	36.7	15.9
" 2	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	350	air	400	500	1/1.2/10	42.9	34.4	14.8
" 3	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	350	air	420	500	1/1.2/10	43.2	27.1	11.7
" 4	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	350	air	440	1,000	1/1.2/10	48.8	34.2	16.7
实施例 4	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Sb _{0.1} O _n	500	N ₂	420	500	1/1.2/10	47.7	45.5	21.
比较实例 5	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Sb _{0.1} O _n	350	air	400	500	1/1.2/10	43.0	36.6	15.7
实施例 5	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Al _{0.1} O _n	500	N ₂	440	500	1/1.2/10	60.3	39.1	23.5
比较实例 6	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Al _{0.1} O _n	350	air	420	500	1/1.2/10	52.7	33.3	17.5
实施例 6	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.1} Pd _{0.02} O _n	600	N ₂	420	1,000	1/1.2/15	79.4	63.5	50.4

表 3

实施例 编号	复合氧化物 (原子比例)	反应温度 (°C)	空间速率 (hr ⁻¹)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氨/空气	丙烷的转化 率 (%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产 (%)
7	Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.2} Nb _{0.15} O _n	420	1,000	1/1.2/15	89.1	60.0	53.5
8	Mo ₁ V _{0.375} Te _{0.2} Nb _{0.175} O _n	420	1,000	1/1.2/15	88.4	52.8	46.7
9	Mo ₁ V _{0.35} Te _{0.2} Nb _{0.15} O _n	410	1,000	1/1.2/15	86.0	55.3	47.6
10	Mo ₁ V _{0.334} Te _{0.2} Nb _{0.167} O _n	430	1,000	1/1.2/15	90.4	55.9	50.9
11	Mo ₁ V _{0.25} Te _{0.2} Nb _{0.15} O _n	400	1,000	1/1.2/15	75.3	60.2	45.3
12	Mo ₁ V _{0.32} Te _{0.2} Nb _{0.13} O _n	420	1,000	1/1.2/15	92.7	57.5	53.3
13	Mo ₁ V _{0.39} Te _{0.2} Nb _{0.12} O _n	420	1,000	1/1.2/15	91.0	54.5	49.6
14	Mo ₁ V _{0.2} Te _{0.2} Nb _{0.14} O _n	400	1,000	1/1.2/15	60.5	64.0	38.7

表 3 (续)

实施例 编号	复合氧化物 (原子比例)	反应温度 (°C)	空间速率 (hr ⁻¹)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氨/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
15	Mo ₁ V _{0.56} Te _{0.2} Nb _{0.14} O _n	430	1,000	1/1.2/15	50.6	62.3	31.5
16	Mo ₁ V _{0.45} Te _{0.2} Nb _{0.05} O _n	430	1,000	1/1.2/15	52.4	56.3	29.5
17	Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.2} Nb _{0.2} O _n	440	1,000	1/1.2/15	77.2	56.2	43.4
18	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.2} Nb _{0.2} O _n	430	1,000	1/1.2/15	79.6	61.7	49.1
19	Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.2} Nb _{0.1} O _n	420	1,000	1/1.2/15	83.0	62.1	51.6
20	Mo ₁ V _{0.48} Te _{0.2} Nb _{0.12} O _n	430	1,000	1/1.2/15	75.4	59.3	44.7
21	Mo ₁ V _{0.28} Te _{0.2} Nb _{0.14} O _n	410	1,000	1/1.2/15	82.8	63.3	52.4
22	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.1} Nb _{0.1} O _n	430	500	1/1.2/10	67.7	56.1	38.0
23	Mo ₁ V _{0.4} Te _{0.3} Nb _{0.1} O _n	420	1,000	1/1.2/15	44.6	48.6	21.7

表 4

实施例 编号	温 度 (°C)	空 间 速 度 (hr ⁻¹)	原 料 气 组 成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙 烷 的 转 化 率 (%)	对 丙 烯 腈 的 选 择 性 (%)	丙 烯 腈 产 率 (%)
24	420	1,000	1/0.7/15	82.5	53.1	43.8
25	420	1,000	1/0.9/15	82.8	57.5	47.6
26	420	1,000	1/1.5/15	81.4	60.9	49.6
27	420	1,000	1/1.2/10	62.9	63.8	40.1
28	420	1,000	1/1.2/17	82.6	57.6	47.5
29	420	500	1/1.2/10	63.0	56.6	35.7
30	420	800	1/1.2/15	84.9	57.9	49.2
31	420	1,200	1/1.2/15	77.8	61.7	48.0
32	410	1,000	1/0.7/15	76.2	59.1	45.0

实施例 3 3

用下述方法制备一种实验式为 $Mo_1 V_{0.3} Te_{0.23} Nb_{0.12} O_n$ 的复合氧化物。

将 15.7 克偏钒酸铵溶于 325 毫升温水中，然后依次将 23.6 克碲酸和 78.9 克四缩七钨酸六铵加入而获得均匀水溶液。再将 117.5 克铌浓度为 0.456 摩尔/公斤的草酸铌铵水溶液加入其中而获得淤浆。将该淤浆蒸干而获得固体。用压片机

将该固体模压成直径为5毫米、长度为3毫米的片，接着磨成粉状并过筛而得16—28筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在600℃下煅烧2小时。

用Cu-K α -射线测定所得的复合氧化物的粉末X-射线衍射，在22.1(100)、28.2(90.0)、36.2(25.7)、45.1(15.2)和50.0(16.3)的2 θ 衍射角处可看到主衍射峰(括弧内的数值是表示根据22.1°处的峰强度为100而得出的相对峰强度)。

然后，将30克复合氧化物在研缸中磨成粉状，加0.3克四价锑的氧化物(Sb₂O₄)并使之混合。用压片机将该混合物模压成直径为5毫米、长度为3毫米的片，接着磨成粉状并过筛而获得16—28筛目的粉末。然后将该粉末在氮气流中在500℃下煅烧2小时。

将0.5毫升所得的固体催化剂装入反应器中，供结丙烷：氨：空气(摩尔比)=1:1.1:15的原料气，在410℃反应温度和1000hr⁻¹空间速度下进行气相催化反应。结果示于表5中。

实施例34

制备一种固体催化剂，所用的方法基本上与实施例33相同，所不同的是四价锑的氧化物(Sb₂O₄)的用量改为0.15克，并在与实施例33相同的条件下进行反应。结果示于表5中。

实施例 3 5

制备一种固体催化剂，所用的方法基本上与实施例 3 4 相同，所不同的是加四价锑的氧化物后的煅烧是在氮气流中在 550 °C 下进行 2 小时并在与实施例 3 3 相同的条件下进行反应。结果示于表 5 中。

实施例 3 6

将 30 克与实施例 3 3 相同的复合氧化物在玛瑙研钵中磨成粉状，加 3 克酒石酸锑铵水溶液（相当于含 10%（重） Sb_2O_3 ）并使二者混合。用压片剂将该混合物固体压成直径为 5 毫米、长度为 3 毫米的片，接着磨成粉状并过筛而得 16 - 28 筛目的粉末。将该粉末在空气流中在 300 °C 下煅烧 1 小时，再在氮气流中在 500 °C 下煅烧 2 小时。用所得的固体催化剂在与实施例 3 3 相同的条件下进行反应，结果示于表 5 中。

实施例 3 7

利用基本上按照实施例 3 3 的方法但未加氧化锑而制得的、含有 Mo、V、Te 和 Nb 的复合氧化物在与实施例 3 3 相同的条件下进行反应。结果示于表 5 中。

实施例 3 8

制备一种具有与实施例 3 3 相同的催化剂组成的复合氧化物，

制备的条件是四价铈的氧化物 (Sb_2O_4) 从初始阶段起就加入, 而不是在制得实验式为 $M_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n$ 的复合氧化物后才加入。

制备方法是: 将 15.7 克偏钒酸铵溶于 325 毫升温水中, 然后依次加 23.6 克碲酸和 78.9 克四缩七钼酸六铵而获得均匀水溶液。再将 117.5 克铈浓度为 0.456 摩尔/公斤的草酸铈铵水溶液加入其中并进行混合而得淤浆。在该淤浆中加入 0.98 克四价铈的氧化物 (Sb_2O_4) 并使之混合。将该淤浆蒸干而获得固体。用压片机将该固体模压成直径为 5 毫米、长度为 3 毫米的片, 接着磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600 °C 下煅烧 2 小时。

用如此所得的固体催化剂在与实施例 3.3 相同的条件下进行反应。结果示于表 5 中。

实施例 3.9

制备一种复合氧化物, 所用的方法基本上与实施例 3.8 的相同, 所不同的是煅烧改为在氮气流中在 500 °C 下进行 2 小时, 并在与实施例 3.3 相同的条件下进行反应。结果示于表 5 中。

表 5

	丙烷的转化率 (%)	对丙烯腈的选 择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
实施例 33	91.5	63.7	58.3
" 34	89.3	63.4	56.7
" 35	86.5	65.6	56.7
" 36	88.1	63.8	56.2
" 37	86.7	63.5	55.1
" 38	67.2	49.4	33.2
" 39	45.9	48.3	22.2

实施例 40-68

用实施例 33 中制得的固体催化剂在不同的条件下反应，结果示于表 6 中。

实施例 69-102

用实施例 34 中制得的固体催化剂在不同的条件下进行反应，结果示于表 7 中。

实施例 103-109

用实施例 37 中制得的固体催化剂在不同的条件下进行反应，结果示于表 8 中。

将表 8 中的实施例与表 6 和 7 中的实施例进行比较，便可明显地看出，在相同的反应条件下，后来加氧化铈的实例比后来没有加氧化铈的实例具有更好的选择性和更高的产率。

表 6

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
40	1,000	410	1/0.6/15	90.0	53.4	48.1
41	1,000	410	1/0.75/15	89.9	58.3	52.4
42	1,000	410	1/0.9/15	89.6	61.9	55.5
43	1,000	410	1/1.05/15	90.4	63.0	57.0
44	1,000	410	1/1.35/15	91.6	64.3	58.9
45	1,000	410	1/1.5/15	90.9	64.9	59.0
46	1,000	410	1/1.65/15	90.4	65.0	58.8
47	1,000	410	1/1.8/15	89.4	65.2	58.2
48	1,200	410	1/0.75/10	75.7	66.8	50.6
49	1,200	410	1/0.9/10	75.0	68.6	51.5

表 6 (续)

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
50	1,200	410	1/0.75/12	83.7	62.6	52.3
51	1,200	410	1/0.9/12	83.6	66.9	56.0
52	1,200	410	1/1.2/12	83.1	68.8	57.2
53	1,200	410	1/0.75/15	86.3	61.7	53.2
54	1,200	410	1/0.9/15	87.1	63.8	55.5
55	1,200	410	1/1.2/15	86.3	66.3	57.2
56	1,200	410	1/1.5/15	86.2	66.9	57.7
57	1,500	410	1/0.75/10	73.7	66.5	49.0
58	1,500	410	1/0.9/10	74.3	68.2	50.7
59	1,500	410	1/1.2/10	68.9	68.7	47.3

表 6 (续)

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氮/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
60	1,500	410	1/0.75/12	79.5	66.1	52.6
61	1,500	410	1/0.9/12	80.4	69.0	55.4
62	1,500	410	1/1.2/12	79.5	70.4	55.9
63	1,500	410	1/0.75/15	81.5	64.9	52.9
64	1,500	410	1/0.9/15	82.0	66.9	54.8
65	1,500	410	1/1.2/15	82.1	67.3	55.3
66	1,500	410	1/1.5/15	81.9	68.9	56.4
67	1,500	400	1/1.2/15	77.1	68.6	52.9
68	1,500	420	1/1.2/15	88.3	63.7	56.2

表 7

实施例 编号	空间速度 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氮/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
69	1,000	400	1/0.6/15	89.5	56.9	51.0
70	1,000	400	1/0.75/15	89.8	60.9	54.7
71	1,000	400	1/0.9/15	89.8	63.2	56.8
72	1,000	400	1/1.5/15	88.2	61.9	54.6
73	1,000	400	1/0.75/15	77.5	64.2	49.8
74	1,000	400	1/0.75/12	87.3	63.7	55.6
75	1,000	400	1/0.9/12	87.0	64.9	56.5
76	1,000	400	1/1.2/12	83.4	63.5	52.9
77	1,200	400	1/0.75/10	77.8	67.1	52.1
78	1,200	400	1/0.9/10	76.7	67.7	51.9
79	1,200	400	1/0.75/12	83.9	66.2	55.5

表 7 (续)

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
80	1,200	400	1/0.9/12	83.4	67.6	56.4
81	1,200	400	1/1.2/12	82.0	66.7	54.8
82	1,200	410	1/0.9/12	87.5	63.3	55.4
83	1,200	400	1/0.75/15	85.4	64.5	55.1
84	1,200	410	1/0.75/15	90.9	59.6	54.2
85	1,200	400	1/0.9/15	85.5	66.8	57.2
86	1,200	410	1/0.9/15	90.3	62.6	56.5
87	1,200	400	1/1.2/15	86.2	64.5	55.6
88	1,200	410	1/1.2/15	91.2	63.5	57.9
89	1,200	400	1/1.5/15	84.8	64.1	54.3
90	1,200	410	1/1.5/15	91.0	65.5	59.7

表 7 (续)

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氮/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
91	1,200	400	1/1.8/15	89.3	65.0	58.1
92	1,500	400	1/0.6/10	75.3	67.5	50.8
93	1,500	400	1/0.75/10	75.6	69.0	52.2
94	1,500	400	1/0.9/10	73.9	69.4	51.3
95	1,500	400	1/0.75/12	78.9	68.3	53.9
96	1,500	400	1/0.75/12	78.5	68.9	54.1
97	1,500	410	1/0.9/12	83.3	67.5	56.2
98	1,500	400	1/1.2/12	77.3	67.3	52.0
99	1,500	410	1/0.9/15	86.4	64.8	55.9
100	1,500	410	1/1.2/15	87.1	66.6	58.1
101	1,500	410	1/1.5/15	86.2	67.1	57.8
102	1,500	410	1/1.8/15	85.4	66.8	57.1

表 8

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氮/空气	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
103	1,000	410	1/0.6/15	83.0	56.8	47.1
104	1,000	410	1/0.75/15	82.3	61.4	50.5
105	1,000	410	1/0.9/15	82.8	64.2	53.1
106	1,000	410	1/1.5/15	82.8	66.2	54.8
107	1,000	410	1/1.8/15	80.6	63.6	51.3
108	1,200	410	1/0.75/10	73.8	65.3	48.2
109	1,500	410	1/0.75/10	73.8	65.3	48.2

实施例 110-114

用下述方法制备一种实验式为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$

的复合氧化物。

将 4.21 克偏钒酸铵溶于 117 毫升温水中，然后依次将 4.13 克碲酸和 15.9 克四缩七钼酸六铵加入而获得均匀水溶液。再将 21.9 克钨浓度为 0.41 摩尔/公斤的草酸钨铵水溶液加入并使之混合而得淤浆。将该淤浆蒸干而得固体。用压片机将该固体模压成直径为 5 毫米、长度为 3 毫米的片，接着磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600 °C 下煅烧 2 小时。

用 Cu-K α —射线测定如此所得的复合氧化物的粉末 X—射线衍射，在 22.1 (100)、28.2 (79.5)、36.2 (21.0)、45.2 (10.9) 和 50.0 (12.3) 的 2θ 衍射角处可看到主衍射峰（括弧内的数字是表示根据 22.1° 处的峰强度为 100 而得出的相对峰强度）。

然后将 10 克复合氧化物在研钵中磨成粉状，再加 0.1 克三价锑的氧化物 (Sb₂O₃) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600 °C 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升所得固体催化剂装入反应器中，在不同的反应条件下进行反应。结果示于表 9 中。

比较实例 115—118

利用基本上按照实施例 110 的方法但未加氧化锑而制得的、

含有Mo、V、Te和Nb的复合氧化物在不同条件下进行反应，结果示于表9中。

从具有相同的原料气组成的实施例的比较中可以明显地看出，即使将反应温度比实施例115提高10℃以提高丙烷的转化率，加有氧化锑时的产率较高，选择性较好。

表 9

实施例 编号	空间速度 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	原料气组成 (摩尔比) 丙 烷/氮/空气	丙烷的转化率 (%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
110	1,000	420	1/1.2/15	89.3	60.1	53.7
111	1,000	420	1/0.6/15	90.1	50.7	45.7
112	1,000	420	1/0.75/15	90.4	55.7	50.4
113	1,000	420	1/0.9/15	90.4	58.2	52.7
114	1,000	420	1/1.5/15	87.9	59.8	52.6
115	1,000	430	1/0.6/15	88.2	47.0	41.5
116	1,000	430	1/0.9/15	88.5	56.0	49.5
117	1,000	430	1/1.2/15	88.2	58.5	51.6
118	1,000	430	1/1.5/15	86.5	59.0	51.0

实施例 119-122

制备一种催化剂，所用的方法基本上与实施例 110 相同，所

不同的是用四价锑氧化物 (Sb_2O_4) 作为氧化锑加到实施例 110 中的含有 Mo、V、Te 和 Nb 的复合氧化物中，并在不同的条件下进行反应，结果示于表 10 中。

实施例 123

制备具有与实施例 110 相同的催化剂组成的复合氧化物，其制备条件是四价锑的氧化物 (Sb_2O_4) 是在初始阶段就加入的，而不是在制得实验式为 $\text{Mo}_x\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$ 的复合氧化物之后才加入的。

其方法是将 4.21 克偏钒酸钠溶于 117 毫升温水中，然后依次加 4.13 克碲酸和 15.9 克四缩七钼酸六铵而获得均匀水溶液。再将 21.9 克铌浓度为 0.41 摩尔/公斤的草酸铌铵水溶液加入而获得淤浆，将 0.2 克四价锑氧化物 (Sb_2O_4) 加入该淤浆中并使之混合。将该淤浆蒸干而得固体。用压片机将该固体模压成片，其直径为 5 毫米，长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600 °C 下煅烧 2 小时。

用所得的催化剂在表 10 所示的条件下进行反应，结果示于同表中。

实施例 124

制备一种复合氧化物，所用的方法基本上与实施例 123 相

同，所不同的是煅烧是在氮气流中在500℃下进行2小时，并在表10所示的条件下进行反应。结果示于同表中。

表 10

实施例 编号	空间速度 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙烷的转化率 (%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
119	1,000	420	1/0.6/15	89.8	51.3	46.1
120	1,000	420	1/0.75/15	90.2	57.0	51.5
121	1,000	420	1/0.9/15	90.0	59.2	53.3
122	1,000	420	1/1.2/15	89.4	59.1	52.8
123	1,000	430	1/1.2/15	74.3	59.5	44.2
124	1,000	410	1/1.2/15	41.6	39.6	16.5

实施例 1 2 5

将 3 0 克按照实施例 3 3 所述的方法制得的、实验式为

$M_{0.4}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n$ 的复合氧化物磨成粉状，加 0.3 克原硼酸 (H_3BO_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 $600^\circ C$ 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升所得的固体催化剂装入反应器中并供纵丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 1.5 的原料气，在 $410^\circ C$ 反应温度和 1000 hr^{-1} 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 11 中。

实施例 1 2 6

将 30 克按照实施例 3 3 所述的方法制得的实验式为 $M_{0.4}V_{0.2}Te_{0.23}Nb_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.6 克原硼酸 (H_3BO_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 $550^\circ C$ 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升所得的固体催化剂装入一反应器中，并在与实施例 1 2 5 相同的反应条件下进行气相催化氧化反应。结果示于表 11 中。

实施例 1 2 7

将 30 克按照实施例 3 3 所述的方法制得的，实验式为

$Mo_1 V_{0.3} Te_{0.23} Nb_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.9 克原硼酸 (H_3BO_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 550 °C 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升所得的固体催化剂装入一反应器中，并在与实施例 125 相同的反应条件下进行丙烷的气相催化氧化反应。结果示于表 11 中。

表 11

	丙烷的转化率 (%)	对丙烯腈的选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
实施例 125	89.0	63.2	56.2
实施例 126	91.6	63.3	58.0
实施例 127	87.9	65.5	57.6

实施例 128

将 30 克按照实施例 33 所述的方法制得的、实验式为 $Mo_1 V_{0.2} Te_{0.23} Nb_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.3 克氧化铋 (Bi_2O_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 550 °C 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升所得的固体催化剂装入一反应器中，并供给丙烷：氨：空气（摩尔比）=1：1.2：15 的原料气，在 410 °C 反应温度和 1,000 h r⁻¹ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 12 中。

实施例 129

将 30 克按照实施例 33 所述的方法制得的、实验式为 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.6 克氧化铋（ $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ ）并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 550 °C 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升如此所得的固体催化剂装入一反应器中，并在与实施例 128 相同的反应条件下进行丙烷的气相氧化反应。结果示于表 12 中。

实施例 130

制备一种固体催化剂，所用的方法基本上与实施例 129 相同，所不同的是在添加氧化铋之后在氮气流中进行煅烧的温度改为 800 °C，并用与实施例 129 相同的方法进行丙烷的气相催化氧化反应。结果示于表 12 中。

实施例 131

将30克按照实施例33所述的方法制得的、实验式为 $\text{Mo}_4 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加0.9克氧化铋 ($\text{Bi}_2 \text{O}_3$) 并使之混合。用压片机将混合物模压成片，共直径为5毫米、长度为3毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得16—28筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在550℃下煅烧2小时。

将0.5毫升如此所得的固体催化剂装入一反应器中，并在与实施例128相同的反应条件下进行丙烷的气相催化氧化反应。结果示于表12中。

实施例132

将0.5毫升按照实施例128所述的方法制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）=1：0.75：15的原料气，在400℃反应温度和1,000 hr^{-1} 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表12中。

实施例133—140

利用按照实施例129所述的方法制得的固体催化剂在不同反应条件下进行丙烷的气相催化氧化反应。结果示于表12中。

表 12

实施例 编号	空间速度 (hr^{-1})	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气组成 (摩尔比)丙 烷/氨/空气	丙烷的转化率 (%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
128	1,000	410	1/1.2/15	96.4	58.5	56.4
129	1,000	410	1/1.2/15	93.5	60.3	56.3
130	1,000	410	1/1.2/15	83.2	67.5	56.2
131	1,000	410	1/1.2/15	90.0	63.6	57.3
132	1,000	400	1/0.75/15	96.5	55.2	53.3
133	1,500	410	1/0.75/12	83.9	66.9	56.2
134	1,500	420	1/0.75/12	87.8	64.9	57.0
135	1,500	410	1/0.9/12	84.0	66.8	56.1
136	1,500	420	1/0.9/12	88.2	66.0	58.2
137	1,500	410	1/0.75/15	85.8	65.8	56.5
138	1,500	420	1/0.75/15	90.4	62.7	58.7
139	1,500	410	1/0.9/15	85.1	66.8	56.9
140	1,500	420	1/0.9/15	90.4	63.6	57.5

实施例 141

将 30 克按照实施例 33 所述的方法制得的、实验式为

$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.3 克氧化铈 (CeO_2) 并使之混合。用压片机将混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600°C 下煅烧 2 小时。

将 0.5 毫升如此所得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，并在 420°C 反应温度和 $1,000\text{ hr}^{-1}$ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 13 中。

实施例 142

将 0.5 毫升按照实施例 141 所述的方法制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.1 : 15 的原料气，在 430°C 反应温度和 $1,500\text{ hr}^{-1}$ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 13 中。

实施例 143

制备一种固体催化剂，所用的方法与实施例 141 基本相同，所不同的是氧化铈用量改为 0.6 克。将 0.5 毫升如此制得的固体催化剂装入一反应器中，并供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，在 430°C 反应温度和 1000 hr^{-1} 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 13 中。

实施例 1 4 4

将 0.5 毫升按照实施例 1 4 3 所述的方法制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，在 440 °C 反应温度和 1500 hr⁻¹ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 1 3 中。

实施例 145—147

利用基本上按照实施例 1 4 1—1 4 3 所述的方法但不加氧化铈而制得的、含有 Mo、V、Te 和 Nb 的复合氧化物，在与实施例 1 4 1—1 4 3 相同的条件下进行气相催化氧化反应。结果示于表 1 3 中。

表 13

实施例 编号	空间速度 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
141	1,000	420	93.2	58.4	54.7
142	1,500	430	87.5	64.9	56.8
143	1,000	430	91.8	57.1	52.4
144	1,500	440	88.9	61.2	54.4
145	1,000	420	94.2	56.7	53.4
146	1,500	430	94.2	57.2	53.8
147	1,000	430	91.3	53.8	49.2

实施例 148

将 30 克按照实施例 33 所述的方法制得的、实验式为

$Mo_1 V_{0.3} Te_{0.23} Nb_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加0.225克四价锑的氧化物 (Sb_2O_4) 和0.6克氧化铋 (Bi_2O_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为5毫米、长度为3毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得16—28筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在550℃下煅烧2小时。

将0.5毫升如此制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）=1：1.2：15的原料气，在410℃反应温度和1000 hr⁻¹空间速度下进行气相反应。结果示于表14中。

实施例 149

将30克按照实施例33所述的方法制得的、实验式为 $Mo_1 V_{0.3} Te_{0.23} Nb_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加0.1125克四价锑的氧化物 (Sb_2O_4) 和0.3克氧化铋 (Bi_2O_3) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为5毫米、长度为3毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得16—28筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在550℃下煅烧2小时。

将0.5毫升如此制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）=1：1.2：15的原料气，在400℃反应温度和1000 hr⁻¹空间速度下进行气相反应。结果示于表14中。

实施例 1 5 0

将 0.5 毫升按照实施例 1 4 9 所述的方法制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，在 410 °C 反应温度和 1500 h r⁻¹ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 1 4 中。

实施例 1 5 1

在 5 毫升水中加入 0.277 克硝酸铋五水合物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，然后再加 0.167 克四价铋的氧化物 (Sb_2O_4)。将该混合物蒸干。将所得的固体在空气流中在 600 °C 下煅烧 2 小时。

在如此所得的固体中加入 30 克按照实施例 3 3 所述的方法制得的、实验式为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}$ 的复合氧化物并使二者混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而获得 16 - 28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 550 °C 下煅烧 2 小时。这里，Sb 和 Bi 的原子比为 2 : 1。

将 0.5 毫升如引制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，在 410 °C 反应温度和 1000 h r⁻¹ 空间速度下进行气相催化反应。结果示于表 1 4 中。

实施例 1 5 2

将 0.5 毫升按照实施例 1 5 0 所述的方法制得的固体催化剂

装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）=1：1.2：15的原料气，在410℃反应温度和1,500 hr⁻¹空间速度下进行气相催化反应。结果示于表14中。

表 14

实施例 编号	空间速度 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	丙烷的转化 率(%)	对丙烯腈的 选择性 (%)	丙烯腈产率 (%)
150	1,000	410	90.1	64.0	57.6
151	1,000	400	94.5	59.0	55.8
152	1,500	410	90.5	63.7	57.7
153	1,000	410	94.8	61.1	57.9
154	1,500	410	89.0	64.7	57.6

实施例 1 5 5

将 3 0 克按照实施例 3 3 所述的方法制得的、实验式为 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12}$ 的复合氧化物磨成粉状，然后加 0.225 克四价锑的氧化物 ($\text{Sb}_2 \text{O}_4$) 并使之混合。用压片机将该混合物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末产物。将该粉末在氮气流中在 550 °C 下煅烧 2 小时，将 0.5 毫升如此制得的固体催化剂装入一反应器中，然后供给异丁烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气，在 420 °C 反应温度和 1,000 h r^{-1} 空间速度下进行气相催化反应。

异丁烷的转化率为 61.4%，对于甲基丙烯腈的选择性为 33.0%，甲基丙烯腈产率为 20.3%。

实施例 1 5 6

利用基本上按照实施例 1 5 5 所述的方法但不加氧化锑而制得的、含有 Mo、V、Te 和 Nb 的复合氧化物在与实施例 1 5 5 相同的条件下进行异丁烷的气相催化氧化反应。

异丁烷的转化率为 64.1%，对于甲基丙烯腈的选择性为 29.7%，甲基丙烯腈产率为 18.1%。

实施例 1 5 7

用下述方法制备在实验式为 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Ni}_{0.12} \text{O}_n$ 的复合氧化物中加有二氧化硅（其用量占总重的 10%）的物质。

将 3.79 克偏钒酸铵溶于 117 毫升温水中，然后依次将 3.72 克磷酸和 14.30 克四缩七钼酸六铵加入而获得均匀水溶液。再加由 3.59 克酸铈铵溶于 17.9 毫升水而得的溶液和 10.24 克硅溶胶（硅含量为 20%（重））而获得淤浆。将该淤浆在 150℃ 下蒸干而获得干燥产物。

用压片机将该干燥产物模压成片，其直径为 5 毫米、长度为 3 毫米，接着将其磨成粉状并过筛而得 16—28 筛目的粉末。将该粉末在氮气流中在 600℃ 下煅烧 4 小时。

测定如此所得的复合氧化物的粉末 X—射线衍射，在 22.1 (100)、28.2 (41.7)、36.2 (10.0)、45.2 (13.1) 和 50.1 (7.1) 的 2θ 衍射角处可看到主衍射峰（括弧内的数值是表示根据 22.1° 处的峰强度为 100 而得出的相对峰强度）。

将 0.5 毫升如此制得的物质装入一反应器中，然后供给丙烷：氨：空气（摩尔比）= 1 : 1.2 : 15 的原料气在 420℃ 反应温度和 1000 hr⁻¹ 空间速度下进行气相催化氧化反应。丙烷的转化率为 88.9%，对丙烯腈的选择性为 60.5%，丙烯腈产率为 53.8%。

实施例 158

进行异丁烷的气相催化氧化反应，所用的方法与实施例 157 所述基本相同，所不同的是使用实施例 3 的复合氧化物。

异丁烷的转化率为 52.1%，对于甲基丙烯腈的选择性为

31.0%，甲基丙烯腈产率为 16.2%。

比较实例 7

进行异丁烷的气相催化氧化反应，所用的方法与实施例 1 5 7 所述基本相同，所不同的是使用比较实例 2 的复合氧化物。

异丁烷的转化率为 110%，对于甲基丙烯腈的选择性为 42.7%，甲基丙烯腈产率为 4.7%。

按照本发明的方法，通过使用新型复合氧化物催化剂和用烷烃作原料，可以在反应体系中不需要有卤化物或水存在的条件下，在 400—450℃ 这样较低的温度下制造所需要的腈，而且其产率是很高的。

图. 1

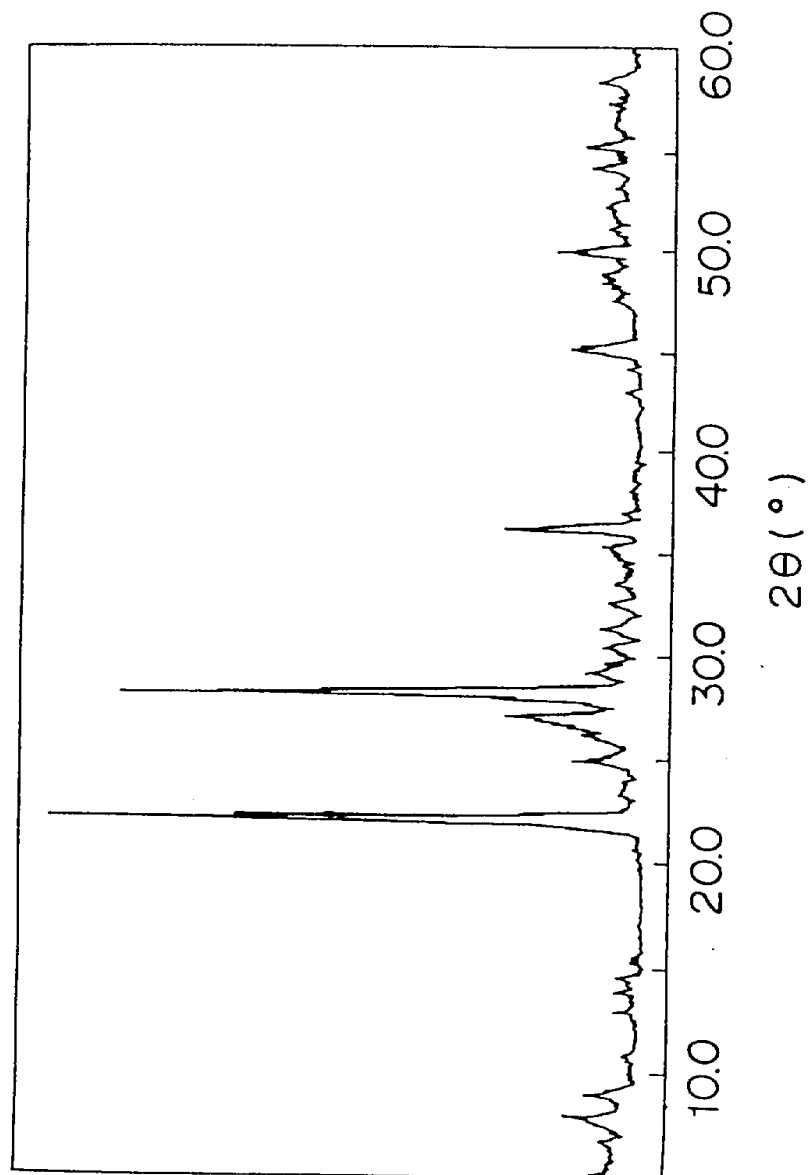


图 2

