

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/24

B01J 23/46 C07C 51/00

C07C253/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140943.6

[43]公开日 2002年5月1日

[11]公开号 CN 1346701A

[22]申请日 2001.9.27 [21]申请号 01140943.6

[30]优先权

[32]2000.9.28 [33]US [31]60/235,980

[32]2000.9.28 [33]US [31]60/235,981

[32]2000.9.28 [33]US [31]60/236,143

[32]2001.8.10 [33]US [31]09/927,288

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 S·查特维迪 A·M·伽弗尼 S·汗

M·D·赫弗尼尔 R·松

[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 龙传红

权利要求书2页 说明书24页 附图页数0页

[54]发明名称 铈和/或钐促进的多金属氧化物催化剂

[57]摘要

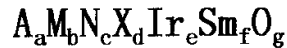
一种含有被促进的混合金属氧化物的催化剂,可用于使烷烃或烷烃和烯烃的混合物气相氧化成不饱和羧酸,并可用于使烷烃或烷烃和烯烃的混合物气相氮氧化成不饱和腈。

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

知识产权出版社出版

## 权利要求书

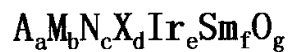
1. 一种含有被促进的混合金属氧化物催化剂，其中被促进的混合金属氧化物的经验通式如下



其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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；

其中当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $g$  取决于其它元素的氧化态，附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中 M 为 V，N 为 Te 和/或 Sb，X 为 Nb。
3. 权利要求 1 的催化剂，其中  $e=0$ 。
4. 权利要求 1 的催化剂，其中  $f=0$ 。
5. 权利要求 4 的催化剂，其中 A 为 Mo，N 为 Te。
6. 一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化反应，其中催化剂含有一种被促进的混合金属氧化物，这种被促进的混合金属氧化物的经验通式如下

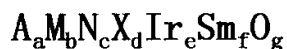


其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的元素；

其中当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $g$  取决于其它元素的氧化态，附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0。

7. 一种制备不饱和腈的方法，该方法是在催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应，其中催化剂含有一种被

促进的混合金属氧化物，这种被促进的混合金属氧化物的经验通式如下



其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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；

其中当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $g$  取决于其它元素的氧化态，附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0。

8. 一种催化剂，该催化剂是由如下方法制备的，该方法包括：

(1) 将元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的化合物与至少一种溶剂混合，形成混合物，其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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；其中元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的存在量应使 A:M:N:X:Ir:Sm 的原子比为  $a:b:c:d:e:f$ ，并且当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ ，附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0；

(2) 从混合物中除去所述的至少一种溶剂，得到催化剂母体；

(3) 煅烧所述的催化剂母体。

9. 一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在权利要求 8 的催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化反应。

10. 一种制备不饱和腈的方法，该方法是在权利要求 8 的催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应。

# 说明书

## 铈和/或钪促进的多金属氧化物催化剂

### 发明领域

本发明涉及一种改进的、用于使烷烃或烷烃和烯烃的混合物气相催化氧化成其相应的不饱和羧酸的催化剂；并涉及一种制备该催化剂的方法；以及使烷烃或烷烃和烯烃的混合物气相催化氧化成其相应的不饱和羧酸的方法。

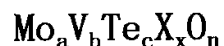
### 背景技术

本发明还涉及一种制备不饱和腈的方法，该方法是在氨存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化。

在工业上，腈如丙烯腈和甲基丙烯腈是作为制备纤维、合成树脂、合成橡胶及类似物质的重要中间产物来生产的。制备这些腈类物质最普遍的方法是在催化剂存在时，在高温下，在气相中，利用氨和氧使烯烃如丙烯或异丁烯进行催化反应。已知的用于这类反应的催化剂包括 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、以及机械混合 V-Sb-W-O 氧化物和 Bi-Ce-Mo-W-O 氧化物所得到的催化剂。但从丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯之间的价格差异来看，人们已经把注意力投向开发一种通过氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中低级烷烃如丙烷或异丁烷用作起始原料，该起始原料在催化剂存在时，在气相中与氨和氧进行催化反应。

具体地说，US 5281745 公开了一种制备不饱和腈的方法，该方法是在催化剂存在时，使气态烷烃和氨进行催化氧化，其中的催化剂满足如下条件：

(1) 该混合金属氧化物催化剂由如下经验通式表示

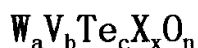


其中 X 为至少一种选自铈、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钒、钴、镍、钨、钼、铂、铋、硼和铈的元素，当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、

$c=0.01-1.0$ 、 $x=0.01-1.0$ ， $n$  是满足所有金属元素的总化合价的一个数；

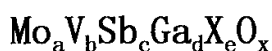
(2) 在其 X 射线衍射图中，该催化剂在下列  $2\theta$  角 ( $\pm 0.3^\circ$ ) 处有 X 射线衍射峰： $22.1^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $45.2^\circ$  和  $50.0^\circ$ 。

类似地，日本专利申请公开 No. 6-228073 公开了一种制备腈的方法，该方法是在混合金属氧化物催化剂存在时，使气态烷烃与氨进行接触反应，该催化剂的通式为



其中 X 为选自铈、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钒、钴、镍、钨、铂、铋、铟和铷的一种或多种元素，当  $a=1$  时， $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $x=0.01-1.0$ ， $n$  由元素氧化物形式决定。

US 6043185 也公开了一种催化剂，这种催化剂可用于使选自丙烷和异丁烷的烷烃与氧分子和氨在装有催化剂的反应区内，通过反应试剂的催化接触进行气相催化反应而制备丙烯腈或甲基丙烯腈的过程，其中催化剂的经验通式为



其中 X 为选自 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、碱金属和碱土金属的一种或多种元素；当  $a=1$  时， $b=0.00-0.99$ 、 $c=0.01-0.9$ 、 $d=0.01-0.5$ 、 $e=0.0-1.0$ ， $x$  由阳离子的氧化态决定。

不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸是工业上用于各种合成树脂、涂料和增塑剂的重要起始原料。在工业上，现行的丙烯酸制备方法包括一种利用丙烯进料开始的两步催化氧化反应。在第一阶段，丙烯经改性的钨酸铋催化剂转化成丙烯醛。在第二阶段，利用主要由钨和钒氧化物组成的催化剂，使来自第一阶段的丙烯醛产物转化成丙烯酸。在大多数情况下，催化剂的通式为催化剂供应商所有，但这种技术是很成熟的。另外，还激励开发一种由相应的烯烃制备不饱和酸的单步法。因此，在现有技术描述的情况中，使用复合金属氧化物催化剂由相应的烯烃单步制备不饱和酸。

欧洲公开的专利申请 No. 0630879 B1 公开了一种用于生产不饱和醛和

羧酸的方法，该方法是在 (i) 一种催化剂复合氧化物和 (ii) 一种钼氧化物存在时，使丙烯、异丁烯或叔丁醇与氧分子进行气相催化氧化，其中 (i) 为一种可用如下通式表示的催化剂复合氧化物



其中 A 代表 Ni 和/或 Co，B 代表至少一种选自 Mn、Zn、Ca、Mg、Sn 和 Pb 的元素，C 代表至少一种选自 P、B、As、Te、W、Sb 和 Si 的元素，D 代表至少一种选自 K、Rb、Cs 和 Tl 的元素；其中当  $a=12$  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) 一种钼氧化物，该氧化物本身对所述的产生相应不饱和醛和不饱和羧酸的气相催化氧化反应基本上是惰性的。

日本专利申请公开 No. 07-053448 公开了在混合金属氧化物存在时，通过丙烯的气相催化氧化来制备丙烯酸，其中的混合金属氧化物含有 Mo、V、Te、O 和 X，其中 X 至少为 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 中的一种。

已公开的国际专利申请 No. WO 00/09260 公开了一种用于丙烯选择性氧化成丙烯酸和丙烯醛的催化剂，该催化剂含有一种包括元素 Mo、V、La、Pd、Nb 和 X 的催化剂组合物其中各元素按如下比值组合：



其中 X 为 Cu 或 Cr 或它们的混合物，

a 为 1，

b 为 0.01-0.9，

c 为  $>0-0.2$

d 为 0.0000001-0.2，

e 为 0-0.2，

f 为 0-0.2；

并且其中 a、b、c、d、e 和 f 的数值分别代表元素 Mo、V、La、Pd、Nb 和 X 在催化剂中的相对克原子比，并且这些元素存在于氧化物中。

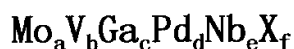
商业刺激还存在于利用低成本的丙烷进料生产丙烯酸。因此在现有技术

术描述的情况中，包括利用混合金属氧化物催化剂使丙烷一步转化成丙烯酸。

US 5380933 公开了一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在催化剂存在时，使烷烃进行气相催化氧化反应，其中的催化剂的主要组分混合金属氧化物中含有 Mo、V、Te、O 和 X，其中 X 为至少一种选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钨、铂、铈、铈、铈、铈和铈的元素；并且其中以除氧以外的主要组分的总量为基准时，各种主要组分的比例满足如下关系：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$  、  $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$  、  $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$  和  $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中  $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$  和  $r(\text{X})$  分别为以除氧以外的主要组分总量为基准时，Mo、V、Te 和 X 的摩尔分数。

已公开的国际申请 No. WO 00/29106 公开了一种用于使丙烯选择性氧化成包括丙烯酸、丙烯醛和乙酸在内的氧化产物的催化剂，该催化剂体系含有一种如下式的催化剂组合物



其中 X 为至少一种选自 La、Te、Ge、Zn、Si、In 和 W 的元素，

a 为 1，

b 为 0.01-0.9，

c 为 >0-0.2

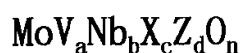
d 为 0.0000001-0.2，

e 为 >0-0.2，

f 为 0-0.5；

其中 a、b、c、d、e 和 f 的数值分别代表元素 Mo、V、Ga、Pd、Nb 和 X 在催化剂中的相对克原子比，并且这些元素存在于氧化物中。

日本专利申请公开 No. 2000-037623 公开了一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在催化剂存在时，使烷烃进行气相催化氧化反应，其中催化剂的经验通式为



其中 X 为至少一种选自 Te 和 Sb 的元素，Z 为至少一种选自 W、Cr、Ta、

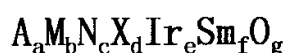
Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土金属的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ ，n 由其它元素的氧化态决定。

### 发明内容

尽管上述努力为了提供新的、改进的用于烷烃氧化成不饱和羧酸及烷烃氨氧化成不饱和腈的催化剂，对于提供一种工业上可行的、进行这种催化氧化的方法的一个障碍是确定一种催化剂能够达到足够的转化率和适当的选择性，从而达到足够的饱和产物的收率。

通过本发明，提供了一种被促进的催化剂，相对于基质催化剂，其选择性大大提高，因此目的产物的总收率也大大提高。另外，对于 Ir 和 Sm 的组合应用，CO 和 CO<sub>2</sub> 的收率以及 CO/CO<sub>2</sub> 的比值均比基质催化剂要低得多。

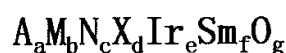
因此，在第一方面，本发明提供了一种催化剂，该催化剂含有一种被促进的混合金属氧化物，这种被促进的混合金属氧化物的经验通式如下



其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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；

其中当 a=1 时，b=0.01-1.0、c=0.01-1.0、d=0.01-1.0、e=0 或 0.001-0.1、f=0 或 0.001-0.1、g 取决于其它元素的氧化态，附加条件是 e 和 f 不同时为 0。

在第二方面，本发明提供了一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化反应，其中催化剂含有一种被促进的混合金属氧化物，这种被促进的混合金属氧化物的经验通式如下

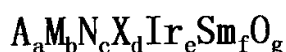




其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的元素;

其中当  $a=1$  时,  $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $g$  取决于其它元素的氧化态, 附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0。

在第三方面, 本发明提供了一种制备不饱和腈的方法, 该方法是在催化剂存在时, 使烷烃或烷烃和烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应, 其中催化剂含有一种被促进的混合金属氧化物, 这种被促进的混合金属氧化物的经验通式如下



其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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;

其中当  $a=1$  时,  $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$ 、 $e=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $f=0$  或  $0.001-0.1$ 、 $g$  取决于其它元素的氧化态, 附加条件是  $e$  和  $f$  不同时为 0。

在第四方面, 本发明提供了一种催化剂, 该催化剂的制备方法如下:

- (1) 将元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的化合物与至少一种溶剂混合, 形成混合物, 其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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; 其中元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm

的存在量应使 A:M:N:X:Ir:Sm 的原子比为 a:b:c:d:e:f, 并且当 a=1 时, b=0.01-1.0、c=0.01-1、d=0.01-1.0、e=0 或 0.001-0.1、f=0 或 0.001-0.1, 附加条件是 e 和 f 不同时为 0;

(2) 从混合物中除去所述的至少一种溶剂, 得到催化剂母体;

(3) 煅烧所述的催化剂母体。

在初始混合物不含有 Ir 或 Sm 中的一种(即 e=0 或 f=0)时, 如果需要的话, 缺少的元素可以随后加入。针对这一点, 制备催化剂的方法可以进一步包括:

(4) 混合 Sm(或 Ir)的化合物、所述的煅烧后的催化剂母体和至少一种溶剂, 形成第二种混合物;

(5) 从第二种混合物中除去所述的至少一种溶剂, 得到第二种催化剂母体;

(6) 煅烧所述的第二种催化剂母体。

在第五方面, 本发明提供了一种制备不饱和羧酸的方法, 该方法是在催化剂存在时, 使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化反应, 其中催化剂通过如下方法制备:

(1) 将元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的化合物与至少一种溶剂混合, 形成混合物, 其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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; 其中元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的存在量应使 A:M:N:X:Ir:Sm 的原子比为 a:b:c:d:e:f, 并且当 a=1 时, b=0.01-1.0、c=0.01-1、d=0.01-1.0、e=0 或 0.001-0.1、f=0 或 0.001-0.1, 附加条件是 e 和 f 不同时为 0;

(2) 从混合物中除去所述的至少一种溶剂, 得到催化剂母体;

(3) 煅烧所述的催化剂母体。

在第六方面, 本发明提供了一种制备不饱和腈的方法, 该方法是在催

化剂存在时, 使烷烃或烷烃和烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应, 其中催化剂通过如下方法制备:

- (1) 将元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的化合物与至少一种溶剂混合, 形成混合物, 其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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; 其中元素 A、M、N、X、Ir 和 Sm 的存在量应使 A:M:N:X:Ir:Sm 的原子比为 a:b:c:d:e:f, 并且当 a=1 时, b=0.01-1.0、c=0.01-1、d=0.01-1.0、e=0 或 0.001-0.1、f=0 或 0.001-0.1, 附加条件是 e 和 f 不同时为 0;
- (2) 从混合物中除去所述的至少一种溶剂, 得到催化剂母体;
- (3) 煅烧所述的催化剂母体。

用作本发明催化剂组合物的被促进的混合金属氧化物的经验通式为



其中 A 为至少一种选自 Mo 和 W 的元素, M 为至少一种选自 V 和 Ce 的元素, N 为至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素, X 为至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、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;

其中当 a=1 时, b=0.01-1.0、c=0.01-1.0、d=0.01-1.0、e=0 或 0.001-0.1、f=0 或 0.001-0.1、g 取决于其它元素的氧化态, 附加条件是 e 和 f 不同时为 0。

优选当 a=1 时, b=0.1-0.5、c=0.05-0.5、d=0.01-0.5、e=0.001-0.02 和 f=0.001-0.02。进一步优选当 a=1 时, b=0.15-0.45、c=0.05-0.45、d=0.01-0.1、e=0.002-0.01 和 f=0.002-0.01。但在另一实施方案中, 当 a=1 和 f=0 时, b=0.01-1.0、c=0.01-1.0、d=0.01-1.0、e=0.001-0.1; 优选当 a=1 和 f=0 时, b=0.1-0.5、c=0.05-0.5、d=0.01-0.5、

$e=0.002-0.04$ ; 进一步优选当  $a=1$  和  $f=0$  时,  $b=0.15-0.45$ 、 $c=0.05-0.45$ 、 $d=0.01-0.1$ 、 $e=0.005-0.02$ 。另外, 在另一个实施方案中, 当  $a=1$  和  $e=0$  时,  $b=0.01-1.0$ 、 $c=0.01-1.0$ 、 $d=0.01-1.0$  和  $f=0.001-0.1$ ; 优选当  $a=1$  和  $e=0$  时,  $b=0.1-0.5$ 、 $c=0.05-0.5$ 、 $d=0.01-0.5$  和  $f=0.002-0.04$ ; 进一步优选当  $a=1$  和  $e=0$  时,  $b=0.15-0.45$ 、 $c=0.05-0.45$ 、 $d=0.01-0.1$  和  $f=0.005-0.02$ 。

$g$  的值, 即氧的量取决于催化剂中其它元素的氧化态。但  $g$  的通常范围为 3-4.7。

优选的被促进的混合金属氧化物的经验通式为  $Mo_aV_bTe_cNb_dIr_eSm_fO_g$  和  $W_aV_bTe_cNb_dIr_eSm_fO_g$ , 其中  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  和  $g$  如前文所定义的。

另外, 对于被促进的混合金属氧化物, 优选的一种是具有一定的特定晶体结构的。具体地, 优选的一种是在被促进的混合金属氧化物的 X 射线衍射图中, 在特定的衍射角  $2\theta$  处, 显示出下列 5 个主要衍射峰(使用 Cu-K $\alpha$  射线进行测量):

<u>X射线晶面</u>		
衍射角 $2\theta$ ( $\pm 0.3^\circ$ )	间距中位值(埃)	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

根据每种晶体的测量过程, X 射线衍射峰的强度可以变化。但相对于在  $22.1^\circ$  处为 100 的峰强度的强度通常在上述范围内。通常可明显观察到在  $2\theta=22.1^\circ$  和  $28.2^\circ$  时的峰强度。但只要上述 5 个衍射峰能观察到, 即使除了这 5 个衍射峰之外还观察到了其它峰, 基本的晶体结构仍是相同的, 并且这种结构可用于本发明。

可以按照下列方式制备被促进的混合金属氧化物。

在第一步中，使金属化合物与至少一种溶剂按适当的量混合，形成浆液或溶液，在金属化合物中优选至少有一种含氧。优选在制备催化剂的这一阶段形成溶液。通常，如前文所定义的，金属化合物中含有元素 A、M、N、X、Ir、Sm 和 O。

适合的溶剂包括水；醇类，包括甲醇、乙醇、丙醇和二醇等，但不局限于这些；以及本领域已知的其它极性溶剂。通常水是优选的。水包括适用于化学合成的所有水，包括蒸馏水和去离子水，但不局限于这些。水的用量优选足以使基本上为溶液的元素保持足够长的时间，以在制备过程中避免组分和/或相分离，或使之最小。因此水的用量将随着所混合的原料的量及溶解性而改变。但如上文所述，水量优选足以保证在混合时所形成的是溶液，而不是浆液。

例如在制备通式为  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{Ir}_e\text{Sm}_f\text{O}_g$  的混合金属氧化物时，其中元素 A 为 Mo，元素 M 为 V，元素 N 为 Te，元素 X 为 Nb，可以将草酸铈的水溶液加入到仲钼酸铵、偏钒酸铵、碲酸、铱和/或钐的水溶液或浆液中，从而使各种金属元素的原子比为所述比例。

水溶液或浆液(优选为溶液)形成后，则利用本领域已知的任意适合的方法除去水，以形成催化剂母体。这类方法包括真空干燥、冷冻干燥、喷射干燥、旋转蒸发和空气干燥，但不局限于这些。真空干燥通常是在 10 mmHg-500 mmHg 的压力范围内进行的。冷冻干燥通常要用液氮使浆液或溶液冷冻，然后在真空下干燥冷冻后的浆液或溶液。喷射干燥通常在惰性气氛如氮或氩中进行，其入口温度范围为 125-200℃，出口温度范围为 75-150℃。旋转蒸发通常在 25-90℃ 的浴温、10 mmHg-760 mmHg 的压力下进行，优选在 40-90℃ 的浴温、10 mmHg-350 mmHg 的压力下进行，进一步优选在 40-60℃ 的浴温、10 mmHg-40 mmHg 的压力下进行。空气干燥可以在 25-90℃ 的温度范围内进行。旋转蒸发和空气干燥通常是优选的。

得到之后，对催化剂母体进行煅烧。煅烧可以在含氧气体中或在基本上无氧的气体中如惰性气体或真空中进行。惰性气体可以是基本上为惰性的、即不与催化剂母体反应或相互作用的任意材料。适合的例子包括氮、氩、氦、氖或它们的混合物，但不局限于这些。优选的惰性气体为

氢或氨。惰性气体可以流过催化剂母体的表面，也可以不从中流过(为静态环境)。当惰性气体流过催化剂母体表面时，其流量可以在很宽的范围内变化，例如空速为  $1-500 \text{ hr}^{-1}$ 。

煅烧通常在  $350-850^\circ\text{C}$  的温度下进行，优选为  $400-700^\circ\text{C}$ ，进一步优选为  $500-640^\circ\text{C}$ 。煅烧所进行的时间量适合于形成前述催化剂。通常煅烧时间为  $0.5-30$  小时，优选为  $1-25$  小时，进一步优选为  $1-15$  小时，以得到所需要的被促进的混合金属氧化物。

在一个优选的操作方式中，催化剂母体在两个阶段内进行煅烧。在第一阶段中，在氧化气氛(如空气)中，在  $200-400^\circ\text{C}$ 、优选为  $275-325^\circ\text{C}$  的温度下，将催化剂母体煅烧  $15$  分钟到  $8$  小时，优选为  $1-3$  小时。在第二阶段中，在非氧化气氛(如惰性气体)中，在  $500-750^\circ\text{C}$ 、优选为  $550-650^\circ\text{C}$  的温度下，将来自第一阶段的原料煅烧  $15$  分钟到  $8$  小时，优选为  $1-3$  小时。视情况可在第二阶段的煅烧过程中加入还原气体，如氨或氢。

在一个特别优选的操作方式中，在第一阶段中，在室温下，将催化剂母体放置在所需要的氧化气氛中，然后升高到第一阶段的煅烧温度，在此温度下保持第一阶段所需要的煅烧时间。然后利用第二阶段所需要的非氧化气体置换气体环境，将温度升高到第二阶段所需要的煅烧温度，在此温度下保持第二阶段所需要的煅烧时间。

在前文所讨论的情况下，其中初始混合物不含有 Ir 和 Sm 中的一种，并且其中缺少的元素是随后加入的，利用与上文提到的相同的技术，可以形成第二种混合物。类似地，除去至少一种溶剂，形成第二种催化剂母体，可以按照与上文所述的相同的方式，煅烧第二种催化剂母体。

尽管任何形式的加热方式如加热炉均可以用于该煅烧过程，但优选的是在所指定的气体的流动下进行煅烧。因此，优选的是在所需要的气体连续流经固体催化剂母体颗粒的条件下在床层内进行煅烧。

通过煅烧，形成通式为  $A_aM_bN_cX_dIr_eSm_fO_g$  的催化剂，其中 A、M、N、X、O、a、b、c、d、e、f 和 g 均如前文所定义的。

用于上述被促进的混合金属氧化物的起始原料并不局限于上文所描述的。较宽范围的原料包括如氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、烷氧

化物、乙酰丙酮化物以及有机金属化合物，均可以使用。例如，仲钼酸铵可以用作催化剂的钼源。另外，化合物如  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙酰丙酮化钼、磷钼酸和硅钼酸也可以用来代替仲钼酸铵。类似地，偏钒酸铵可用作催化剂的钒源。另外化合物如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VOCl}_4$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙酰丙酮化钒和氧钒基乙酰丙酮化物也可以用来代替偏钒酸铵。碲源可以包括碲酸、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  和  $\text{TeO}_2$ 。铌源可以包括草酸铌铵、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、铌酸或  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  以及更常用的草酸铌。铪源可以为乙酰丙酮化铪、溴化铪水合物、氯化铪、氯化铪氢氯化物水合物、氯化铪水合物、氧化铪、氧化铪水合物、氧基乙酸铪三水合物或溶解于无机酸如硝酸水溶液中的铪。钆源可以是乙酸钆(III)水合物、乙酰丙酮化钆(III)水合物、溴化钆(II)、溴化钆(III)、溴化钆(III)六水合物、碳酸钆(III)水合物、氯化钆(II)、氯化钆(III)、氯化钆(III)六水合物、氟化钆(III)、碘化钆(II)、碘化钆(III)、异丙氧钆(III)、硝酸钆(III)六水合物、草酸钆(III)水合物、氧化钆(III)或钆在无机酸如硝酸水溶液中的溶液。

如此得到的被促进的混合金属氧化物本身具有优良的催化活性。但通过研磨可以使该被促进的混合金属氧化物转化成具有更高活性的催化剂。

此处对研磨方法没有特别的限制，常用的方法均可以使用。对于干法研磨方法，可以提到的有利用气流研磨机的方法，其中在用于研磨的高速气流中，粗颗粒互相碰撞。在小规模操作的情况下，不仅可以利用机械法，也可以利用研钵或类似方法进行研磨。

对于湿法研磨方法，其中向上述混合金属氧化物中加入水或有机溶剂，在湿态下进行研磨，可以提到的有利用旋转圆柱状介质研磨机、或者介质搅拌型研磨机的方法。旋转圆柱状介质研磨机为一种湿法研磨机，其中用于装载被研磨物质的容器是旋转的，这类研磨机包括如球磨机 and 杆磨机。介质搅拌型研磨机亦为一种湿法研磨机，其中利用一个搅拌装置对装在容器内的被研磨物质进行搅拌，这种研磨机包括旋转螺栓式研磨机和旋转盘式研磨机。

可以适当设定研磨条件，以符合上述被促进的混合金属氧化物的性质、湿法研磨情况下所使用的溶剂的粘度、浓度等、或研磨装置的最佳条件。但优选的是进行研磨，直到磨碎后的催化剂母体的平均粒径通常最大为 20  $\mu\text{m}$ ，进一步优选的是最大为 5  $\mu\text{m}$ 。由于该研磨操作，可以改善催化性能。

另外，在某些情况下，进一步向磨碎后的催化剂母体中加入溶剂形成浆液或溶液，然后再干燥，可以进一步改善催化活性。此处对溶液或浆液的浓度没有特别的限制，通常调节溶液或浆液，使研磨后的催化剂母体的起始原料化合物的总量为 10-60wt%。然后，利用喷射干燥、冷冻干燥、蒸发干燥或真空干燥法使溶液或浆液干燥，优选利用喷射干燥法。另外，在湿法研磨情况下，也可以进行类似的干燥过程。

通过上述方法得到的氧化物可以用作最终的催化剂，但通常可以在 200-700 $^{\circ}\text{C}$  的温度下对该氧化物进一步热处理 0.1-10 小时。

如此得到的被促进的混合金属氧化物本身可以用作固体催化剂，但也可以与适当的载体如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆一起形成催化剂。另外也可以根据反应器的规模或系统，将其压模成适当的形状和粒度。

另外，利用传统的初始湿法技术，可以将现在预期催化剂的金属成分载带在载体材料上，如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛等。在一种常用的方法中，使含有金属的溶液与干燥的载体接触，使载体被润湿；然后在室温到 200 $^{\circ}\text{C}$  的温度下使所形成的湿材料干燥，接着如上文所述进行煅烧。在另一种方法中，通常按大于 3:1 的体积比(金属溶液:载体)，使金属溶液与载体接触，并且搅拌溶液，使金属离子被离子交换到载体上。然后如上文所述，对含有金属的载体进行干燥和煅烧。

在第二方面，本发明提供了一种制备不饱和羧酸的方法，该方法是在含有上述被促进的混合金属氧化物的催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物进行气相催化氧化反应，生成不饱和羧酸。

在制备这类不饱和羧酸的过程中，优选使用含有蒸汽的起始原料气。在这种情况下，对于供给反应体系的起始原料气，通常使用的气体混合



物含有含蒸汽的烷烃、或含蒸汽的烷烃和烯烃的混合物、以及含氧气体。但含蒸汽的烷烃、或含蒸汽的烷烃和烯烃的混合物、以及含氧气体可轮流供给反应体系。在反应体系中，所使用的蒸汽可以以蒸汽形式存在，对其引入方式没有特别的限制。

另外，对于稀释气体，可以使用惰性气体如氮、氩或氦。在起始原料气中，摩尔比(烷烃或烷烃和烯烃的混合物):(氧):(稀释气体):(H<sub>2</sub>O)优选为(1):(0.1-10):(0-20):(0.2-70)，进一步优选为(1):(1-5.0):(0-10):(5-40)。

当蒸汽与烷烃、或烷烃和烯烃的混合物一起作为起始原料气供给时，不饱和羧酸的选择性明显得到改善，并且可以简单地通过一步接触，以好的收率由烷烃、或烷烃和烯烃的混合物得到不饱和羧酸。但传统技术为了稀释起始原料而利用稀释气体如氮、氩或氦。对于这类稀释气体，为了调节空速、氧分压和蒸汽分压，可以将惰性气体如氮、氩或氦与蒸汽一起使用。

对于起始原料烷烃，优选使用 C<sub>3-8</sub> 的烷烃，具体为丙烷、异丁烷或正丁烷；进一步优选的是丙烷或异丁烷；最优选的是丙烷。按照本发明，可以由这类烷烃以好的收率得到不饱和羧酸，如  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸。例如使用丙烷或异丁烷作为起始原料烷烃时，可以分别以好的收率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本发明中，对于烷烃和烯烃的起始原料混合物，优选使用 C<sub>3-8</sub> 的烷烃和 C<sub>3-8</sub> 的烯烃的混合物，具体为丙烷和丙烯、异丁烷和异丁烯或正丁烷和正丁烯的混合物。对于烷烃和烯烃的起始原料混合物，更优选的是丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯的混合物，最优选的是丙烷和丙烯的混合物。按照本发明，可以由这类烷烃和烯烃的混合物以好的收率得到不饱和羧酸，如  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸。例如使用丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯作为烷烃和烯烃的起始原料混合物时，可以分别以好的收率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。优选地，在烷烃和烯烃的混合物中，烯烃的量至少为 0.5%重量，进一步优选为 1.0%-95%重量，最优选为 3%-90%重量。

另外，醇类如异丁醇在反应条件下会脱水形成其相应的烯烃即异丁烯，

也可以用作本方法的进料，或与前文提到的进料物流组合使用。

对起始原料烷烃的纯度没有特别的限制，可以使用含有低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃，没有什么特别的问题。另外，起始原料烷烃可以是不同烷烃的混合物。类似地，对烷烃和烯烃的起始原料混合物的纯度也没有特别的限制，可以使用含有低级烯烃如乙烯、低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃和烯烃混合物，没有什么特别的问题。另外，烷烃和烯烃的起始原料混合物也可以是由不同烷烃和烯烃的混合物。

此处对烯烃的来源没有特别的限制。其本身可以是买来的，或者为与烷烃和/或其它杂质的混合物。另外，可以作为烷烃氧化的副产物得到烯烃。类似地，此处对烷烃的来源也没有特别的限制。其本身可以是买来的，或者为与烯烃和/或其它杂质的混合物。另外，不管其来源如何，烷烃和烯烃均可以随意混合。

对于本发明的氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但该氧化反应是利用上述被促进的混合金属氧化物中的氧原子或进料气体中的氧分子进行的。为了将氧分子结合到进料气体中，这类氧分子可以是纯氧气。但由于对纯度没有特别的要求，通常更经济的是使用含氧气体如空气。

也可以只使用烷烃、或烷烃和烯烃的混合物，在基本上无氧分子的条件下进行气相催化反应。在这种情况下，优选采用的方法是其中一直从反应区内采出适当部分催化剂，然后将其送入氧化再生器中，进行再生，然后再返回反应区重新使用。对于催化剂的再生方法，可以提到的是在再生器中，通常在 300-600℃ 的温度下，使氧化气体如氧、空气或一氧化氮与催化剂接触。

对于本发明的第二方面，将针对丙烷用作起始原料烷烃、空气用作氧源的情况进行进一步的详细说明。反应系统可以是固定床系统或流化床系统。但由于反应是放热反应，可以优选使用流化床系统，从而容易控制反应温度。对于所形成的丙烯酸的选择性来说，供给反应系统的空气的比例是很重要的，通常相对于每摩尔丙烷至多为 25 摩尔，优选为 0.2-18 摩尔，从而可以达到高的丙烯酸选择性。这一反应通常可以在大气压

力下进行，但也可以在稍微升高或稍微降低的压力下进行。对于其它烷烃如异丁烷、或烷烃与烯烃如丙烷和丙烯的混合物，可以按照用于丙烷的条件选择进料气体的组成。

在实施本发明的过程中，可以使用通常用于丙烷或异丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸的条件。可以按照单程模式(只有新鲜进料加入到反应器中)或循环模式(至少有部分反应器流出物返回到反应器中)实施本发明。本发明方法的大体条件如下：反应温度可以在 200-700℃ 内变化，但通常范围为 200-550℃，进一步优选为 250-480℃，最优选为 300-400℃；在气相反应器中，气体空速 SV 的范围通常为 100-10,000 hr<sup>-1</sup>，优选为 300-6,000 hr<sup>-1</sup>，进一步优选为 300-2,000 hr<sup>-1</sup>；与催化剂的平均接触时间可以是 0.01-10 秒或更多，但通常范围为 0.1-10 秒，优选为 2-6 秒；反应区内的压力范围通常为 0-75 psig，但优选为不超过 50 psig。在单程模式过程中，优选的是由含氧气体如空气供氧。该单程模式过程也可以在加氧条件下进行。在实施循环模式过程中，氧气本身是优选的氧源，从而避免了在反应区内形成惰性气体。

当然，在本发明的氧化反应过程中，重要的是要保持进料气体中烃和氧的浓度在适当的水平，以避免在反应区内、特别是在反应区的出口处形成易燃区，或使之最小化。通常优选的是出口氧浓度低，从而使后续燃烧最小，特别是在运行循环模式时，使循环的气态流出物中氧含量最小。另外由于后续燃烧不再成问题，从而能够达到更高的目的产物选择性，因此低温(低于 450℃)运行反应是极其吸引人的。在上述较低温度范围内，本发明的催化剂操作更有效，大大减少了乙酸和二氧化碳的形成，增大了丙烯酸的选择性。对于调节空速和氧分压的稀释气体，可以使用惰性气体如氮、氩或氦。

当利用本发明的方法进行丙烷的氧化反应，特别是丙烷和丙烯的氧化反应时，除了丙烯酸外，还可以生产一氧化碳、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，有时会形成不饱和醛。例如，当丙烷存在于起始原料混合物中时，可以形成丙烯醛；当异丁烷存在于起始原料混合物中时，可以形成甲基丙烯醛。在这种情况下，利

用本发明含有被促进的混合金属氧化物的催化剂，使这类不饱和醛再次进行气相催化氧化，或者利用传统的用于不饱和醛的氧化反应催化剂，使这类不饱和醛进行气相催化氧化反应，可以将这类不饱和醛转化成所需要的不饱和羧酸。

在第三方面，本发明的方法是在含有上述混合金属氧化物的催化剂存在时，使烷烃或烷烃和烯烃的混合物与氨进行气相催化氧化反应，生成不饱和腈。

在制备这类不饱和腈时，对于起始原料烷烃，优选使用  $C_{3-8}$  的烷烃如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。但针对所制备的腈的工业用途，优选使用具有 3 或 4 个碳原子的低级烷烃，具体为丙烷和异丁烷。

类似地，对于烷烃和烯烃的起始原料混合物，优选使用  $C_{3-8}$  的烷烃和  $C_{3-8}$  的烯烃的混合物，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的混合物。但针对所制备的腈的工业用途，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的混合物，具体为丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯的混合物。优选地，在烷烃和烯烃的混合物中，烯烃的量至少为 0.5%重量，进一步优选为 1.0%-95%重量，最优选为 3%-90%重量。

对起始原料烷烃的纯度没有特别的限制，可以使用含有低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃，没有什么特别的问题。另外，起始原料烷烃可以是不同烷烃的混合物。类似地，对烷烃和烯烃的起始原料混合物的纯度也没有特别的限制，可以使用含有低级烯烃如乙烯、低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃和烯烃混合物，没有什么特别的问题。另外，烷烃和烯烃的起始原料混合物也可以是由不同烷烃和烯烃的混合物。

此处对烯烃的来源没有特别的限制。其本身可以是买来的，或者为与烷烃和/或其它杂质的混合物。另外，可以作为烷烃氧化的副产物得到烯烃。类似地，此处对烷烃的来源也没有特别的限制。其本身可以是买来的，或者为与烯烃和/或其它杂质的混合物。另外，不管其来源如何，烷烃和烯烃均可以随意混合。

对于本发明这方面的氮氧化反应的详细机理还没有清楚地理解，但该氧化反应是利用上述被促进的混合金属氧化物中的氧原子或进料气体中的氧分子进行的。当氧分子被结合到进料气体中时，氧可以是纯氧气。但由于并不要求高纯度，通常经济的是使用含氧气体如空气。

对于进料气体，可以使用含有烷烃、或烷烃和烯烃的混合物、氮和含氧气体的气体混合物，但含有烷烃或烷烃和烯烃的混合物和氮、以及含氧气体的气体混合物可以轮流供给。

当使用基本上无氧分子的烷烃、或烷烃和烯烃的混合物、以及氮作为进料气体进行气相催化反应时，建议使用的方法是其中将部分催化剂定期采出，送入氧化再生器进行再生，然后将再生后的催化剂返回反应区中。对于再生催化剂的方法，可以提到的方法是其中在再生器中，通常在 300-600℃ 的温度下，使氧化气体如氧、空气或一氧化氮流过催化剂。

对于本发明的第三方面，将针对丙烷用作起始原料烷烃、空气用作氧源的情况进行进一步的详细说明。对于所形成的丙烯腈的选择性来说，供给反应的空气的比例是很重要的。即相对于每摩尔丙烷，当所供给的空气的范围为至多 25 摩尔、具体为 1-15 摩尔时，可以达到高的丙烯腈选择性。相对于每摩尔丙烷，供给反应的氮的比例范围优选为 0.2-5 摩尔，具体为 0.5-3 摩尔。这一反应通常可以在大气压力下进行，但也可以在稍微升高或稍微降低的压力下进行。对于其它烷烃如异丁烷、或烷烃与烯烃如丙烷和丙烯的混合物，可以按照用于丙烷的条件选择进料气体的组成。

本发明第三方面的方法可以在 250-480℃ 的温度下进行。进一步优选的温度范围为 300-400℃ 内。在气相反应中，气体空速 SV 的范围通常为 100-10,000 hr<sup>-1</sup>，优选为 300-6,000 hr<sup>-1</sup>，进一步优选为 300-2,000 hr<sup>-1</sup>。对于调节空速和氧分压的稀释气体，可以使用惰性气体如氮、氩或氦。当利用本发明方法进行丙烷氮氧化时，除了丙烯腈外，还可以形成一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸和丙烯醛副产物。

发明的优选实施方式

#### 对比例 1 和实施例 1-6

### 对比例 1

在 70℃ 下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 12mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 50mL 的派瑞克斯玻璃管中。然后，将 6mL 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液加入其中。在 50℃、100-40mmHg 下除去水之后，在 25℃ 下，在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜，然后煅烧。(煅烧时，将固体材料放置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃ 下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃ 加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃ 下保持 2 小时。)最终催化剂 (2.5g) 的名义组成为  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

### 实施例 1

在 70℃ 下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 12mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 50mL 的派瑞克斯玻璃管中。然后，将 6mL 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液及 1.15mL 铱在 5%  $\text{HNO}_3$  中的溶液 (10,000  $\mu\text{g/mL}$ ) 加入其中。在 50℃、100-40mmHg 下除去水之后，在 25℃ 下，在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜，然后煅烧。(煅烧时，将固体材料放置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃ 下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃ 加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃ 下保持 2 小时。)最终催化剂 (2.5g) 的名义组成为  $\text{Ir}_{0.005}\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

### 实施例 2

在 70℃ 下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 12mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 50mL 的派瑞克斯玻璃管中。然后，将 6mL 草酸铌 (0.25M

Nb)和草酸(0.31M)的水溶液及2.3mL铈在5% HNO<sub>3</sub>中的溶液(10,000 μg/mL)加入其中。在50℃、100-40mmHg下除去水之后,在25℃下,在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜,然后煅烧。(煅烧时,将固体材料放置在空气气氛中,然后以10℃/分钟的速度将其加热到275℃,并在空气气氛中、在275℃下保持1小时;然后将空气更换为氩,以2℃/分钟的速度将材料从275℃加热到600℃,并在氩气中、在600℃下保持2小时。)最终催化剂(2.5g)的名义组成为 Ir<sub>0.01</sub>Mo<sub>1</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.125</sub>O<sub>x</sub>。在模具中对这样得到的催化剂进行压制,然后粉碎,并筛分成10-20目的颗粒,用于反应器评估。

### 实施例3

在70℃下,通过将相应的盐溶解在水中,形成12mL含有仲钼酸铵四水合物(1.0M Mo)、偏钒酸铵(0.3M V)和碲酸(0.23 Te)的水溶液,将该水溶液加入到一个50mL的派瑞克斯玻璃管中。然后,将6mL草酸铌(0.25M Nb)和草酸(0.31M)的水溶液及4.6mL铈在5% HNO<sub>3</sub>中的溶液(10,000 μg/mL)加入其中。在50℃、100-40mmHg下除去水之后,在25℃下,在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜,然后煅烧。(煅烧时,将固体材料放置在空气气氛中,然后以10℃/分钟的速度将其加热到275℃,并在空气气氛中、在275℃下保持1小时;然后将空气更换为氩,以2℃/分钟的速度将材料从275℃加热到600℃,并在氩气中、在600℃下保持2小时。)最终催化剂(2.5g)的名义组成为 Ir<sub>0.02</sub>Mo<sub>1</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.125</sub>O<sub>x</sub>。在模具中对这样得到的催化剂进行压制,然后粉碎,并筛分成10-20目的颗粒,用于反应器评估。

### 实施例4

在70℃下,通过将相应的盐溶解在水中,形成12mL含有仲钼酸铵四水合物(1.0M Mo)、偏钒酸铵(0.3M V)和碲酸(0.23 Te)的水溶液,将该水溶液加入到一个50mL的派瑞克斯玻璃管中。然后,将6mL草酸铌(0.25M Nb)和草酸(0.31M)的水溶液及0.9mL钆在5% HNO<sub>3</sub>中的溶液(10,000 μg/mL)加入其中。在50℃、100-40mmHg下除去水之后,在25℃下,在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜,然后煅烧。(煅烧时,将固体材料放

置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃下保持 2 小时。) 最终催化剂 (2.5g) 的名义组成为  $\text{Sm}_{0.005}\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

#### 实施例 5

在 70℃下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 12mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 50mL 的派瑞克斯玻璃管中。然后，将 6mL 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液及 1.8mL 钆在 5%  $\text{HNO}_3$  中的溶液 (10,000  $\mu\text{g/mL}$ ) 加入其中。在 50℃、100-40mmHg 下除去水之后，在 25℃下，在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜，然后煅烧。(煅烧时，将固体材料放置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃下保持 2 小时。) 最终催化剂 (2.5g) 的名义组成为  $\text{Sm}_{0.01}\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

#### 实施例 6

在 70℃下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 12mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 50mL 的派瑞克斯玻璃管中。然后，将 6mL 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液及 3.6mL 钆在 5%  $\text{HNO}_3$  中的溶液 (10,000  $\mu\text{g/mL}$ ) 加入其中。在 50℃、100-40mmHg 下除去水之后，在 25℃下，在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜，然后煅烧。(煅烧时，将固体材料放置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃下保持 2 小时。)



最终催化剂 (2.5g) 的名义组成为  $\text{Sm}_{0.02}\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 。在模具中对这样得到的催化剂进行压制, 然后粉碎, 并筛分成 10-20 目的颗粒, 用于反应器评估。

### 评估及结果

在一个 10cm 长的 Pyrex<sup>®</sup>管式反应器 (内径: 3.9mm) 中评估催化剂。大约在反应器中间部位, 利用玻璃棉设置催化剂床层 (4cm 长), 然后利用电炉加热。质量流量控制器和计量器调节气体流量。利用丙烷、蒸汽和空气的进料气流进行氧化反应, 丙烷:蒸汽:空气的进料比为 1:3:96。利用 FTIR 分析反应器流出物。结果 (与反应温度和停留时间一起) 示于表 1 中。

表 1

实施例	温度 (°C)	停留时间 (秒)	丙烷转化率 (%)	丙烯酸收率 (%)
对比例 1	390	3	41	17
实施例 1	390	3	42	18
实施例 2	390	3	32	23
实施例 3	390	3	35	24
实施例 4	390	3	41	27
实施例 5	390	3	38	27
实施例 6	390	3	48	32

### 对比例 2 和实施例 7

#### 对比例 2

在加热到 70°C 后, 在一个装有 215g 水的烧瓶中, 溶解 25.68g 仲钨酸铵四水合物 (Aldrich Chemical Company)、5.06g 偏钒酸铵 (Alfa-Aesar) 和 7.68g 碲酸 (Aldrich Chemical Company)。在冷却到 40°C 后, 将 2.84g 草酸 (Aldrich Chemical Company) 溶解在 122.94g 含有 1.25% Nb 的草酸铌 (H. C. Starck) 水溶液中。然后将其中加入到上述 3 组分混合物中, 得到溶液。在 50°C 的温度及 28mmHg 的压力下, 利用温水浴经旋转蒸发器

除去该溶液中的水，得到 46g 母体固体。在石英管中煅烧该催化剂固体母体。以 10℃/分钟的速度将石英管加热到 275℃，在流量为 100cc/min 的空气流经管内的条件下，在该温度下保持 1 小时，然后利用流量为 100cc/min 的氩，以 2℃/分钟的速度升温至 600℃，并在该温度下保持 2 小时。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

#### 实施例 7

在 70℃ 下，通过将相应的盐溶解在水中，形成 100mL 含有仲钼酸铵四水合物 (1.0M Mo)、偏钒酸铵 (0.3M V) 和碲酸 (0.23 Te) 的水溶液，将该水溶液加入到一个 1000mL 的旋转蒸发 (rotavap) 烧瓶中。然后，将 50mL 草酸铌 (0.25M Nb) 和草酸 (0.31M) 的水溶液及 30mL 钐在 5% HNO<sub>3</sub> 中的溶液 (10,000 μg/mL) 加入其中。在 50℃ 的温度及 28mmHg 的压力下，利用温水浴经旋转蒸发器除去水之后，在 25℃ 下，在真空烘箱中使固体材料进一步干燥过夜。对固体母体进行煅烧，煅烧时，将固体材料放置在空气气氛中，然后以 10℃/分钟的速度将其加热到 275℃，并在空气气氛中、在 275℃ 下保持 1 小时；然后将空气更换为氩，以 2℃/分钟的速度将材料从 275℃ 加热到 600℃，并在氩气中、在 600℃ 下保持 2 小时。

然后利用 40mL 铱在 10% HCl 中的水溶液浸渍煅烧后的材料，接着在 50℃ 下，经旋转蒸发干燥，并且在 25℃ 下，在真空烘箱中进一步干燥过夜。然后利用与上文所述的相同的步骤，煅烧干燥后的材料。最终催化剂的名义组成为 Mo<sub>1.0</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.125</sub>Ir<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>g</sub>。在模具中对这样得到的催化剂进行压制，然后粉碎，并筛分成 10-20 目的颗粒，用于反应器评估。

#### 评估及结果

在一个 10cm 长的 Pyrex<sup>®</sup>管式反应器 (内径: 3.9mm) 中评估催化剂。大约在反应器中间部位，利用玻璃棉设置催化剂床层 (4cm 长)，然后利用电炉加热。质量流量控制器和计量器调节气体流量。利用丙烷、蒸汽和空气的进料气流进行氧化反应，丙烷:蒸汽:空气的进料比为 1:3:96。利用 FTIR 分析反应器流出物。在 390℃ 下及 3 秒的停留时间时的结果示于表 2 中。

表 2

实施例	%C3 转化率	%AA 收率	%AA 选择性	%CO 收率	%CO <sub>2</sub> 收率	CO/CO <sub>2</sub>
对比例2	76	10	13	36	27	1.33
实施例7	42	33	79	6	8	0.75