



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97104973.4

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173396A

[22]申请日 97.3.8

[30]优先权

[32]96.3.8 [33]JP[31]52001/96

[32]96.3.8 [33]JP[31]52002/96

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 松浦郁也

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

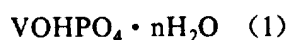
代理人 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 新型经过金属离子交换的磷钒化合物和
采用这种化合物的固体酸性催化剂

[57]摘要

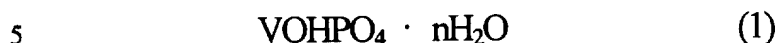
一种经过金属离子交换的磷钒化合物，它通过
采用二价金属盐的水溶液处理由通式(1)：



其中 n 满足式子 $0 < n < 2.0$ 表示的正磷酸氢氧钒
水合物从而交换存在于所说的正磷酸氢氧钒水合物
层之间的 H^+ ，干燥生成的离子交换物，并根据需要
焙烧干燥的离子交换物来制备，固体酸和用于烃的
部分氧化反应催化剂含有这种化合物。

权 利 要 求 书

1.一种经过金属离子交换的磷钒化合物,它是通过采用二价金属盐的水溶液处理由通式(1):



其中n满足式子 $0 < n < 2.0$ 表示的正磷酸氢氧钒水合物从而交换存在于所说正磷酸氢氧钒水合物层之间的 H^+ 并干燥生成的离子交换物来制备。

2.根据权利要求1的化合物,其中层间距在7.0到8.2 Å 范围内。

3.一种经过金属离子交换的磷钒化合物,它是通过采用二价金属盐的水溶液处理由通式(1)表示的正磷酸氢氧钒水合物:



其中n满足式子 $0 < n < 2.0$, 从而交换存在于所说正磷酸氢氧钒水合物层之间的 H^+ , 干燥生成的离子交换物并且焙烧干燥的离子交换物而制备的。

4.根据权利要求1或3的化合物,其中所说的二价金属至少是钴、镍、铜、
15 锌、锰、铁、镁、钡、铂和锆中的一种。

5.根据权利要求1或3的方法,其中所说的干燥是在150 °C到250 °C温度范围内进行。

6.根据权利要求3的方法,其中所说的焙烧是在有烃存在下在还原性气体中在350 °C到600 °C温度范围内进行。

7.由前面的权利要求1到6中任意一个所说的经过金属离子交换的磷钒化合物制成的固体催化剂。

20 8.一种用于烃的气相部分氧化反应的催化剂,它是由前面的权利要求1到6中任意一个所说的经过金属离子交换的磷钒化合物制备。

新型经过金属离子交换的磷钒化合物和
采用这种化合物的固体酸性催化剂

5

本发明涉及一种新型经过金属离子交换的磷钒氧化物, 还涉及含有这种磷钒氧化物的固体酸性催化剂。更具体的说, 这种新的磷钒氧化物是一种具有特定 d 值(点阵间距, \AA)的化合物。这种化合物具有固体酸的性质, 并且由于这种酸的性质可用作催化剂。

10 以前已经作了各种关于磷钒氧化物和其物理性质的研究, 并且同时开发了这些氧化物的用途。这种磷钒氧化物在如氧化态和构型等的性质上是特定的, 并因此而具有多种晶体结构以及由于这些结构而发现了许多用途。众所周知, 磷钒氧化物的催化有效组份是焦磷酸二氧二钒, 即组成为 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的结晶氧化物。这种焦磷酸二氧二钒是通过合成其前体, 即正磷酸氢氧钒水合物 $(\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$,
15 再热脱水这种前体而制备的。人们还已知作为前体的正磷酸氢氧钒水合物是一种层状化合物, 其是通过插入其间的水分子介质由 VOHPO_4 相对层的氢键形成的。

通常磷钒化合物作为用于诸如含有四个碳原子(下面简单地用“C4 烃”表示)的丁烷、丁烯和丁二烯的气相氧化反应的有效催化剂是公知的。已公开了用于识别这些磷钒氧化物的多种 X 射线衍射峰(JP-A-53-61588、JP-A-56-41816、JP-A-
20 56-45815、JP-A-59-132938 和 JP-A-05-15781)。许多关于往磷钒氧化物中加入第三种组份的发明也已被公开(JP-A-52-135580、JP-A-54-30114 和 JP-A-57-111219)。

关于磷钒氧化物的报道已公开在各种除了上述专利申请公开的文献之外的文章中。例如在 B.K.Hodnett 等人, *Catalysts Today*, Vol.1, No.5(1987)中有详细的记
25 载。

从没有尝试过合成一种含有可与处于正磷酸氢氧钒水合物, 即磷钒氧化物前体的相对层之间的 H^+ 离子交换的二价金属阳离子的化合物。

已经知道具有在图 1 中模型的形式说明的平面结构的磷钒化合物如正磷酸氢氧钒水合物 VOHPO_4 , 是一种通过在如图 2 所示的 VOHPO_4 层之间所含的结构水
30 介质由氢键形成的层状化合物。层间距离通常是 5.7\AA 。至今还没有使这种层间

质子与其它金属阳离子交换的情况。

本发明的一个目的是提供一种新型磷钒化合物。

本发明的另一个目的是提供一种通过存在于磷钒化合物的层状结构中的相对层之间的质子与金属离子交换而制备的新型磷钒化合物，及其制备方法。

5 本发明还有一个目的是提供一种新的固体酸催化剂。

本发明还有一个目的是提供一种适用于烃的气相部分氧化反应的催化剂。

上面所述的目的通过下面(1)-(8)来完成。

(1)经过金属离子交换的磷钒化合物，它是通过采用二价金属盐的水溶液处理由通式(1)表示的正磷酸氢氧钒水合物：



其中 n 满足式子 $0 < n < 2.0$ ，从而与存在于正磷酸氢氧钒水合物层间的 H^+ 进行交换并干燥生成的离子交换物来制备的。

(2)根据上述(1)的化合物，其中层间距在 7.0 到 8.2 \AA 范围内。

15 (3)经过金属离子交换的磷钒化合物，它是通过采用二价金属盐的水溶液处理由通式(1)表示的正磷酸氢氧钒水合物：



其中 n 满足式子 $0 < n < 2.0$ ，从而与存在于正磷酸氢氧钒水合物的层间的 H^+ 进行交换，干燥生成的离子交换物，并且焙烧经过干燥的离子交换物来制备的。

20 (4)根据上述(1)或(3)的化合物，其中二价金属是钴、镍、铜、锌、锰、铁、镁、钡、铂和锶中的至少一种。

(5)根据上述(1)或(3)的方法，其中干燥是在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

(6)根据(3)的方法，其中焙烧是在烃存在下在氧化性气氛中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

25 (7)由在(1)-(6)中任意一个所述的经过金属离子交换的磷钒化合物形成的固体催化剂。

(8)一种用于烃的气相部分氧化反应的催化剂，它由(1)-(6)中任意一个所述经过的金属离子交换的磷钒化合物制成。

图 1 是说明正磷酸氢氧钒水合物结构的模型平面图。

30 图 2 是说明图 1 所示的结构图的截面的模型图。

图 3 是说明正磷酸氢氧钒水合物结构及其离子交换物截面结构的模型图。

图 4 是说明本发明经过金属离子交换的磷钒化合物的一个实施例的 X-射线衍射图。

图 5 是说明本发明经过金属离子交换的磷钒化合物的另一个实施例的 X-射线衍射图。

本发明经过金属离子交换的磷钒化合物是通过使钒化合物与磷化合物反应以生成由通式(1)表示的正磷酸氢氧钒水合物来制备的:



其中 n 满足式子 $0 < n < 2.0$ ，用二价金属盐的水溶液处理正磷酸氢氧钒水合物来交换存在于正磷酸氢氧钒水合物层间的 H^+ 并干燥生成的离子交换物。干燥的离子交换物可根据需要进行进一步焙烧。

本发明经过金属离子交换的磷钒化合物的层间距是 7.0-8.2 Å, 优选地 7.1-8.1 Å。

下面详述本发明经过金属离子交换的磷钒化合物的制备方法。

为了完成制备, 本发明采用了一切能够使产品具有其后描述的特定 X 射线衍射图谱的方法。用于该制备的典型方法以下列几种类型为人们已知, 这取决于正磷酸氢氧钒水合物($\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的含水量。首先说明用于制备催化剂的原料。

钒原料可以是任何通常用于制备磷钒氧化物的钒化合物。作为钒化合物的典型例子可以提出含有五价、四价或者三价钒的化合物, 如五氧化二钒、偏钒酸盐和卤氧化钒。在上述钒化合物中五氧化二钒特别有效。

磷原料与钒原料相似, 可以是任何通常用于制备磷钒氧化物的磷化合物。作为典型例子可以提出磷化合物、正磷酸、焦磷酸、磷酸、多磷酸和五氧化二磷。在上述的磷化合物中正磷酸特别有效。

下面说明用于制备的方法 1, 为了方便起见化合物中的含水量用具体量表示。

用于制备的方法 1 包括将钒化合物与磷化合物在有机物水溶液中反应生成正磷酸氢氧钒水合物, 如 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 将正磷酸氢氧钒水合物与蒸馏水结合, 再与碱金属盐结合, 再将产生的混合物的 pH 值调节到 5-7, 过滤并洗涤混合物, 用金属盐的水溶液处理洗涤过的混合物, 从而进行所需的离子交换。接着,

干燥生成的离子交换物并根据需要焙烧离子交换物，如 $\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4$ 。更具体说制备是通过下列步骤进行：

(1) 钒化合物与磷化合物反应步骤

5 此步骤通过钒化合物与磷化合物在水溶液或有机溶剂中反应制备正磷酸氢氧钒水合物如 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

用于钒化合物与磷化合物反应的水溶液或者有机溶剂需要具有还原磷钒化合物的还原剂和反应溶剂的功能。可以采用任何具有这些功能的有机水溶液。可证明这些有机溶剂的典型例子是脂肪醇，如异丙醇、2-丁醇、异丁醇、2-戊醇和异戊醇；芳香醇，如苯甲醇、甲基苯甲醇、二甲基苯甲醇和乙基苯甲醇；芳香醛，
10 如苯甲醛、二甲苯醛、二甲基苯甲醛和茴香醛。作为有机溶剂，优选地有机溶剂的水溶液。允许采用适当混合的脂肪醇、芳香醇和芳香醛。优选地单独或者以混合状态采用异丁醇和苯甲醇。当钒化合物与磷化合物的反应是在水溶液中进行时，可以采用浓盐酸、肼或羟胺作为能够将五价钒还原成四价钒化合物的还原剂。

15 采用的磷原料和钒原料量的比例以磷/钒(原子比)表示在 0.9/1-1.2/1, 优选地在 0.95/1-1.1/1 的范围内。

在上述溶剂中，在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $140\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内钒化合物与磷化合物的反应进行 2-24 小时，优选地为 4-12 小时，生成了正磷酸氢氧钒水合物。

(2) 调节 pH 的步骤

20 此步骤包括将生成的正磷酸氢氧钒水合物与蒸馏水，再与碱金属盐结合，再将生成的混合物的 pH 调节到 5-7，优选地 6-7，过滤并清洗混合物。

pH 的调节通常用碱溶液来完成。将正磷酸氢氧钒水合物和加入到其中的蒸馏水一起充分搅拌。通过逐渐加入碱金属如氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液将生成的混合物的 pH 调节到 5-7，优选地 6-7。调节 pH 值之后，立即通过过滤分离沉淀并充分洗涤。
25

(3) 金属离子交换的步骤

此步骤包括将洗涤的沉淀物与蒸馏水结合，并将获得的混合物用金属盐水溶液处理来进行离子交换。

30 将生成的沉淀加入到金属盐的水溶液中，再在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地 $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内加热 5-60 小时，优选地 15-60 小时来进行所需的离子交换反

应。用于这种处理的金属盐包括硝酸盐、碳酸盐和有机酸盐。优选地采用有机酸如乙酸的二价金属盐。每摩尔 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 适宜采用这种金属的量在 0.5-5 摩尔范围内。作为二价金属的典型例子可以提出钴、镍、铜、锌、锰、铁、镁、钡、铂和锗。在上述二价金属中钴、镍、铜和锌特别有效。这些二价金属可单独地或者以两种或多种金属的混合物形式采用。过滤离子交换反应的产物，并洗涤去除多余的金属盐。

(4)干燥步骤

此步骤包括干燥所获得的沉淀物。沉淀物是在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ - $220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内在惰性气流或者在空气流中干燥 5-14 小时，优选地为 12-20 小时的时间以制备离子交换物。如 VOM_mPO_4 (其中 m 表示在 0.01-0.5，优选地在 0.1-0.5 范围内的数值)。

(5)焙烧步骤

此步骤包括在干燥步骤之后焙烧干燥的沉淀。此步骤可选择地进行。

将干燥的离子交换物如 $\text{VOM}_{0.5}\text{PO}_4$ 磨碎或者压制，再在惰性气流或者在烃如丁烷气流中，优选地在烃气体与空气的混合气流中在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内焙烧 5-24 小时，优选地为 10-20 小时的适当阶段。烃气体的浓度以丁烷相对于烃气体和空气总体积表示在 0.5-10% 体积，优选地 5-10% 体积范围内。

下面说明用于制备的方法 2。为了方便起见在化合物中结晶水的含量用具体量表示。用于制备的方法 2 包括在水溶液中回流钒化合物和磷化合物以生成 $\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ ，进一步在有机溶剂中还原 $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 以制备正磷酸氢氧钒水合物，如 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，并用金属盐的水溶液处理以引发离子交换。这种制备更具体地说是以下列步骤进行。

(1)钒化合物与磷化合物反应步骤

此步骤包括在水溶液中回流钒化合物和磷化合物以生成 $\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 。采用的磷原料和钒原料量的比例，即磷/钒(原子比)在 5/1-12/1, 优选地在 7/1-10/1 的范围内。

$\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 可以通过将钒原料和磷原料加入到蒸馏水中并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内回流混合物 2-12 小时，优选地 6-10 小时来制备。

(2)还原 $\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 的步骤

此步骤包括在有机溶剂中还原在上述步骤生成的 $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 以制备 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。可用于还原 $\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 的溶剂包括 1-链烷醇，如 1-丙醇、1-丁醇和 1-戊醇，优选地 1-丁醇。 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 是通过在上述溶液中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内处理 $\text{VOPO}_4 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 达 2-24 小时，优选地为 8-12 小时来制备。

(3)金属离子交换的步骤

此步骤包括用金属盐的水溶液处理具有如图 3 所示结构的 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 以引发离子交换反应。这种离子交换反应是通过将生成的 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 与金属盐的水溶液结合并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地 $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内回流 5-60 小时，优选地 15-60 小时来进行。适用于这种处理的金属盐包括硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐和有机酸盐。优选地采用这种有机酸如乙酸的二价金属盐。这种金属适宜每摩尔 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 采用在 0.5-5 摩尔，优选地为 3-5 摩尔范围内的量。作为二价金属的典型例子可以提出钴、镍、铜、锌、锰、铁、镁、钡、铂和锆。在上述二价金属中，钴、镍、铜和锌是特别有效的。这些二价金属可单独地或者以两种或多种金属的混合物的形式采用。过滤离子交换反应的产物，并洗涤去除多余的金属盐。

(4)干燥步骤

此步骤包括干燥所获得的沉淀物。沉淀物是在惰性气流如氮气或者在空气流中在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ - $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内干燥 5-24 小时，优选地 12-20 小时以制备 VOM_mPO_4 。其中 m 表示在 0.01-0.5，优选地在 0.1-0.5 范围内的数值。

(5)焙烧步骤

此步骤包括焙烧干燥的沉淀物。此步骤可选择地进行。将干燥的离子交换物如 VOM_mPO_4 磨碎或者压制，再在惰性气流或者在烃气体，如丁烷气流中，优选地在烃气体与空气的混合气流中在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选地在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ - $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内焙烧 5-24 小时，优选地 10-20 小时的适当阶段。烃气体的浓度以丁烷相对于烃气体和空气总体积表示在 0.5-10% 体积，优选地在 5-10 % 体积的范围内。

通过上述步骤制备本发明的磷钒化合物。

当将通过上述制备方法 1 或者制备方法 2 制备的经过金属离子交换的磷钒化

合物用作催化剂时，这种化合物可被压制成特定的形状。压制可以在有压制助剂存在下进行。作为此处可采用的有效压制助剂的典型例子可以提出无机物质，如硅胶、铝溶胶和滑石，和有机物质，如石墨和脂肪酸盐。另外，压制可以在有无机物纤维存在下进行。本发明用于气相氧化反应的催化剂可以单独使用或者与载体，如硅、铝、钛、碳化硅或者陶瓷物质一起压制或者沉积于这些载体上而被采用。所采用的形式没有特别的限制。可以通过已知的方法如压片或者挤出压制压制成粉末、球、柱、弧形或者鞍型。

作为催化气相氧化反应的典型例子可以提出用于通过丁烷的氧化反应制备马来酐、通过异丁烷的氧化反应制备异丁烯醛和异丁烯酸、通过异丁烯醛的氧化反应制备异丁烯酸、通过丙烷的氨氧化反应制备丙烯腈和通过异丁酸的氧化脱氢反应制备异丁烯酸的反应。这种催化剂可特别用于在有分子氧存在下将正丁烷选择性地氧化成马来酐。

下面结合实施例更具体地描述本发明。

15 实施例 1

在 100 毫升蒸馏水中，搅拌通过在 80 °C 异丁醇中将五氧化二钒(V_2O_5)与 99 % 正磷酸进行反应制备的 6.0 克 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 。将生成的混合物通过逐渐加入 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液将 pH 调节到 6.5。将混合物立即过滤并重复洗涤以去除多余的钠离子。将沉淀物和 250 毫升 0.2 摩尔/升二价钴的乙酸盐水溶液一起在 80 °C 回流 48 小时。将回流的混合物过滤并洗涤以去除多余的金属离子。将洗涤过的混合物在室温下干燥一昼夜并在 200 °C 的氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥后的混合物被证明是 $VOM_{0.5}PO_4$ 的二价钴离子交换物。将制备的钴离子交换物在 480 °C 的正丁烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流下焙烧 12 小时。

发现生成的被钴离子交换的磷钒氧化物($VOC_{0.5}PO_4$)的干燥物的 X 射线衍射图谱具有在表 1 所示的主峰。 $VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ 的 X 射线衍射图谱也可参考表 1。另外， $VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ 和经过钴离子交换的磷钒化合物的点阵常数列于表 2。这种化合物的 X 射线衍射图示于图 4。

发现被钴交换的磷钒氧化物($VOC_{0.5}PO_4$)的烧结物的 X 射线衍射图谱具有如表 3 所示的主峰。

30 实施例 2

通过在蒸馏水中回流五氧化二钒(V_2O_5)和 85 % 正磷酸形成 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 并在 110 °C 在 1-丁醇中回流生成的产物来制备 $VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ 。在 250 毫升的 0.2 摩尔/升二价钴的乙酸盐的水溶液中, 在 80 °C 回流 6.0 克($VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$) 达 48 小时。将回流生成的混合物过滤并去除多余的金属离子。将洗涤过的混合物
5 在室温下干燥一昼夜。在 200 °C 的氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥的混合物被证明是($VOM_{0.5}PO_4$)二价钴离子交换物。将钴离子交换物在 480 °C 正丁烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流中焙烧 12 小时。

发现经过钴离子交换的交换磷钒氧化物($VOC_{0.6}PO_4$)干燥物的 X 射线衍射图谱具有如表 1 所示的主峰。这种化合物的 X 射线衍射图示于图 5。

10 发现生成的经过钴交换的磷钒氧化物($VOC_{0.6}PO_4$)烧结物的 X 射线衍射图谱具有如表 3 所示的主峰。

实施例 3

在 100 毫升蒸馏水中, 搅拌通过在 80 °C 在 2-丁醇中五氧化二钒(V_2O_5)与 99 % 正磷酸进行反应制备的 6.0 克 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 。生成的混合物通过加入 1.0
15 摩尔/升的氢氧化钠水溶液将 pH 调节到 6.5。将混合物立即过滤并重复洗涤以去除多余的钠离子。将沉淀和 250 毫升 0.2 摩尔/升二价镍的乙酸盐的水溶液一起在 90 °C 回流 55 小时。将回流混合物过滤并洗涤以去除多余的金属离子。将洗涤的混合物在室温下干燥一昼夜并在 200 °C 氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥的混合物被证明是 $VOM_{0.5}PO_4$ 二价镍离子交换物。将制备的镍离子交换物在 460 °C 正丁
20 烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流下焙烧 12 小时。

发现所生成的经过镍离子交换的磷钒氧化物($VONi_{0.5}PO_4$)干燥物的 X 射线衍射图谱具有如表 1 所示的主峰。这种经过镍离子交换的磷钒氧化物的点阵常数示于表 2。

发现生成的经过镍交换的磷钒氧化物($VONi_{0.5}PO_4$)烧结物的 X 射线衍射图谱
25 具有如表 3 所示的主峰。

实施例 4

通过在蒸馏水中回流五氧化二钒(V_2O_5)和 85 % 正磷酸形成 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 并在 110 °C 的 1-丁醇中回流生成的产物来制备 $VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ 。在 250 毫升的 0.2 摩尔/升二价钴的乙酸盐的水溶液中, 在 85 °C 回流 6.0 克($VOHPO_4 \cdot 1.5H_2O$)60
30 小时。将回流的混合物过滤并洗涤以去除多余的金属离子。将洗涤的混合物在室

温下干燥一昼夜并在 200 °C 氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥的混合物被证明是 $(\text{VOM}_{0.5}\text{PO}_4)$ 二价镍离子交换物。将镍离子交换物在 480 °C 的正丁烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流下焙烧 12 小时。

发现生成的经过镍交换的磷钒氧化物($\text{VONi}_{0.5}\text{PO}_4$)烧结物的 X 射线衍射图谱具有如表 1 所示的主峰。

发现生成的经过镍交换的磷钒氧化物($\text{VONi}_{0.6}\text{PO}_4$)烧结物的 X 射线衍射图谱具有如表 3 所示的主峰。

实施例 5

在 100 毫升蒸馏水中，搅拌通过在 80 °C 2-丁醇中五氧化二钒(V_2O_5)与 99 % 正磷酸进行反应制备的 6.0 克 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。生成的混合物通过加入 1.0 摩尔/升的氢氧化钠水溶液将 pH 调节到 6.5。将混合物立即过滤并重复洗涤以去除多余的钠离子。将沉淀物和 250 毫升 0.2 摩尔/升二价钴的乙酸盐的水溶液一起在 90 °C 回流 55 小时。将回流的混合物过滤并洗涤以去除多余的金属离子。将洗涤的混合物在室温下干燥一昼夜并在 200 °C 氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥的混合物被证明是 $\text{VOM}_{0.5}\text{PO}_4$ 二价铜离子交换物。将制备的铜离子交换物在 480 °C 的正丁烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流下焙烧 12 小时。

发现生成的经过铜离子交换的磷钒氧化物($\text{VOCu}_{0.5}\text{PO}_4$)干燥物的 X 射线衍射图谱具有如表 1 所示的主峰。这种经过铜离子交换的磷钒氧化物的点阵常数示于表 2。

20 实施例 6

通过在蒸馏水中回流五氧化二钒(V_2O_5)和 85 % 正磷酸生成 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 并在 110 °C 1-丁醇中回流生成的产物来制备 $\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。在 250 毫升 0.2 摩尔/升二价锌的乙酸盐的水溶液中，在 85 °C 回流 6.0 克($\text{VOHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)30 小时。将回流的混合物过滤并洗涤以去除多余的金属离子。将洗涤的混合物在室温下干燥一昼夜并在 200 °C 氩气流中进一步干燥 3 小时。干燥的混合物被证明是 $(\text{VOM}_{0.4}\text{PO}_4)$ 二价锌离子交换物。将锌离子交换物在 480 °C 的正丁烷浓度为 2.0 体积% 的空气混合气流下焙烧 12 小时。

发现生成的经过锌交换的磷钒氧化物($\text{VOZn}_{0.4}\text{PO}_4$)干燥物的 X 射线衍射图谱具有如表 1 所示的主峰。这种经过锌离子交换的磷钒氧化物的点阵常数示于表 2。

表 1

VOHPO ₄ ·1.5H ₂ O			Ni		Co		Cu		Zn	
hkl	d值(Å)	强度	d值(Å)	强度	d值(Å)	强度	d值(Å)	强度	d值(Å)	强度
001	7.97	S	7.9	W	7.85	W	7.31	VS	7.25	VS
			6.71	W	6.64	W ~ M			6.56	W
020	4.81	W	4.87	W	4.89	VS	4.85	S	4.6	W
			3.81	W	3.85	W	3.77	M		W
112	3.30	W	3.3	W	3.2	W				W
220	2.94	VS	2.94	W	2.98	W	2.93	S	2.98	W
202	2.72	W	2.7	W	2.71	W				W
			2.61	W	2.62	W	2.64	S	2.63	W
040	2.41	W	2.39	W	2.42	M	2.43	W	2.47	W

表 2

点阵常数(Å)	a	b	c
VOHPO ₄ · 1.5H ₂ O	7.43	9.62	7.97
VONi _{0.5} PO ₄ · 1.5H ₂ O	7.43	9.74	7.90
VOCu _{0.5} PO ₄ · 1.5H ₂ O	7.43	9.78	7.84
VOZn _{0.5} PO ₄ · 1.5H ₂ O	7.43	9.70	7.31
VOZn _{0.5} PO ₄ · 1.5H ₂ O	7.43	9.88	7.25

- 5 表示磷钒化合物层间距的因子在表 1 中 $hkl = 1$ ，并且 c 轴的值约等于点阵常数。

表 3

Ni		Co	
d 值(Å)	强度	d 值(Å)	强度
5.86	W	5.79	W
4.46	W	4.43	W ~ M
3.45	W	3.4	W ~ M
3.07	S	3.04	VS
2.95	W	2.89	W ~ M
2.57	VS	2.55	W ~ M
2.14	W	2.12	W

5 实施例 7-10

通过正丁烷的氧化反应合成马来酐。

术语“转化率”和“选择性”和“产率”是指下面的含义。

转化率(摩尔%) = (反应消耗的丁烷的摩尔数/加入到反应中丁烷的摩尔数)x100

10 选择性(摩尔%) = (形成的马来酐的摩尔数/反应消耗的丁烷的摩尔数)x100

产率(摩尔数) = (转化率 x 选择性)x100

将每个在实施例 1 和实施例 4-6 中制得的经过金属离子交换的磷钒氧化物 10 克重的样品压制成直径为 5 毫米、厚为 5 毫米的片。将这些片装入流动型反应容器中。将正丁烷浓度为 1.5 体积%的正丁烷与空气的混合气体以 2000/小时的空间
15 速度通入反应容器中以引发正丁烷的气相氧化反应。结果列于表 4。

表 4

实施例	催化剂	反应温度(°C)	转化率(%)	选择性(%)
实施例 7	实施例 1 的 催化剂(Co)	450	75	58
实施例 8	实施例 4 的 催化剂(Ni)	450	80	52
实施例 9	实施例 5 的 催化剂(Cu)	450	85	49
实施例 10	实施例 6 的 催化剂(Zn)	450	80	57

实施例 11-14

通过 1-丁烷的氧化反应合成异丁烯醛和异丁烯酸。

术语“转化率”和“选择性”和“产率”是指下面的含义。

5 转化率(摩尔%) = (反应消耗的丁烷的摩尔数/加入到反应中丁烷的摩尔数) × 100

异丁烯醛的选择性(摩尔%) = (形成的异丁烯醛的摩尔数/反应消耗的丁烷的摩尔数) × 100

10 异丁烯酸的选择性(摩尔%) = (形成的异丁烯酸的摩尔数/反应消耗的丁烷的摩尔数) × 100

产率(摩尔数) = (转化率 × 选择性) × 100

15 将每个在实施例 1 和实施例 4-6 中制得的经过金属离子交换的磷钒氧化物 10 克重的样品压制成直径为 5 毫米、厚为 5 毫米的片。将这些片装入流动型反应容器中。将 1-丁烷浓度为 20 体积% 和蒸汽浓度为 10 体积% 的 1-丁烷与蒸汽的混合气体以 2000/小时的空间速度通入反应容器中以引发正丁烷的气相氧化反应。结果列于表 5。

表 5

实施例	催化剂	反应温度(°C)	转化率(%)	选择性(%)	
				异丁烯醛	异丁烯酸
实施例 11	实施例 1 的 催化剂(Co)	450	15	11	3.5
实施例 12	实施例 4 的 催化剂(Ni)	450	10	14	2.5
实施例 13	实施例 5 的 催化剂(Cu)	450	17	19	4.0
实施例 14	实施例 6 的 催化剂(Zn)	450	19	10	1.5

在 1996 年 3 月 8 日申请的日本专利申请 8-52001 和 8-52002 中公开的全部内
 5 容包括说明书、权利要求书、附图和摘要在此作为参考而引入本文。

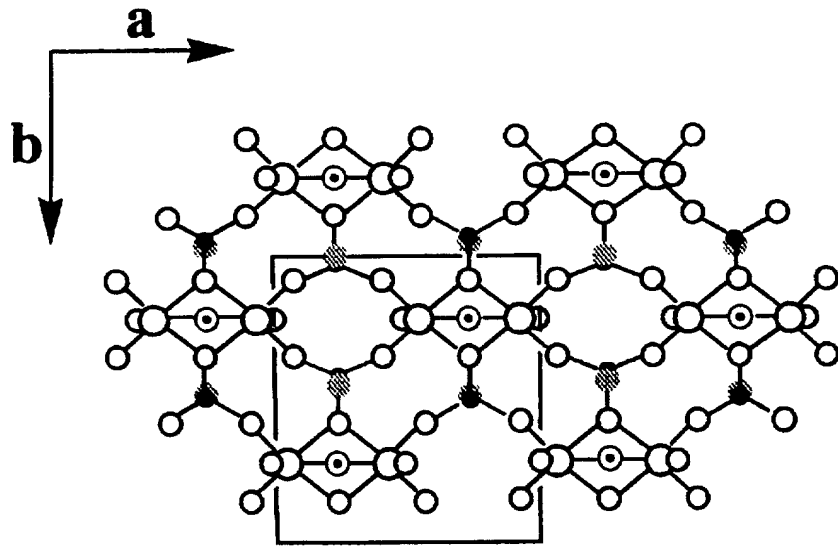


图 1

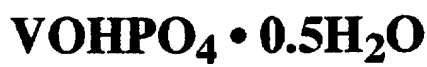
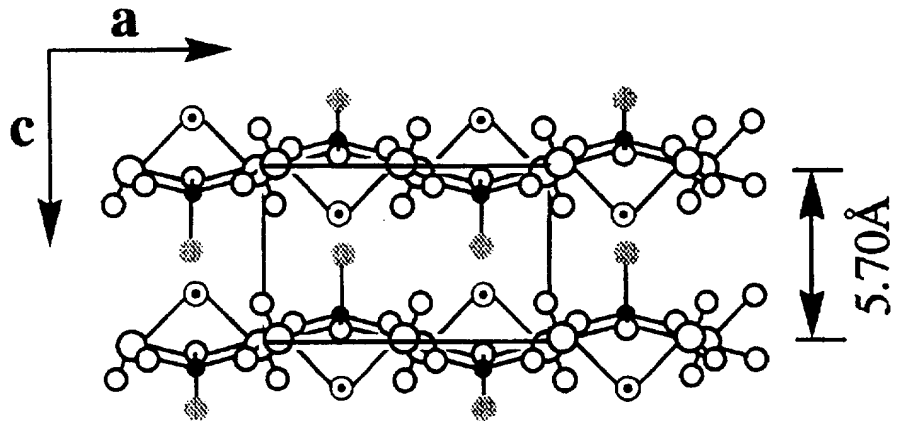


图 2



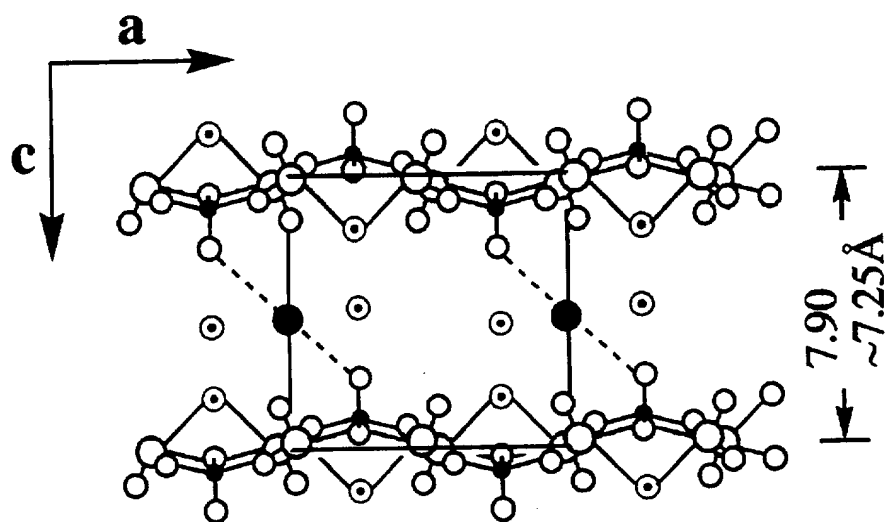
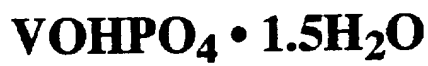
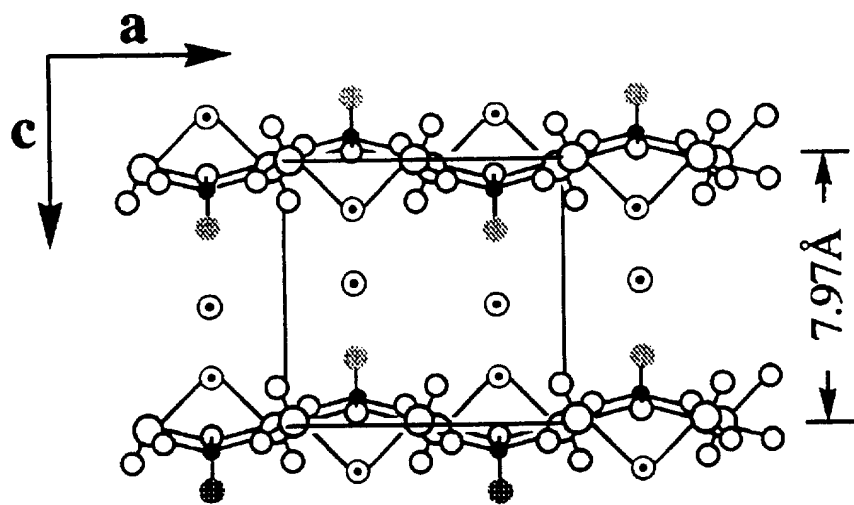
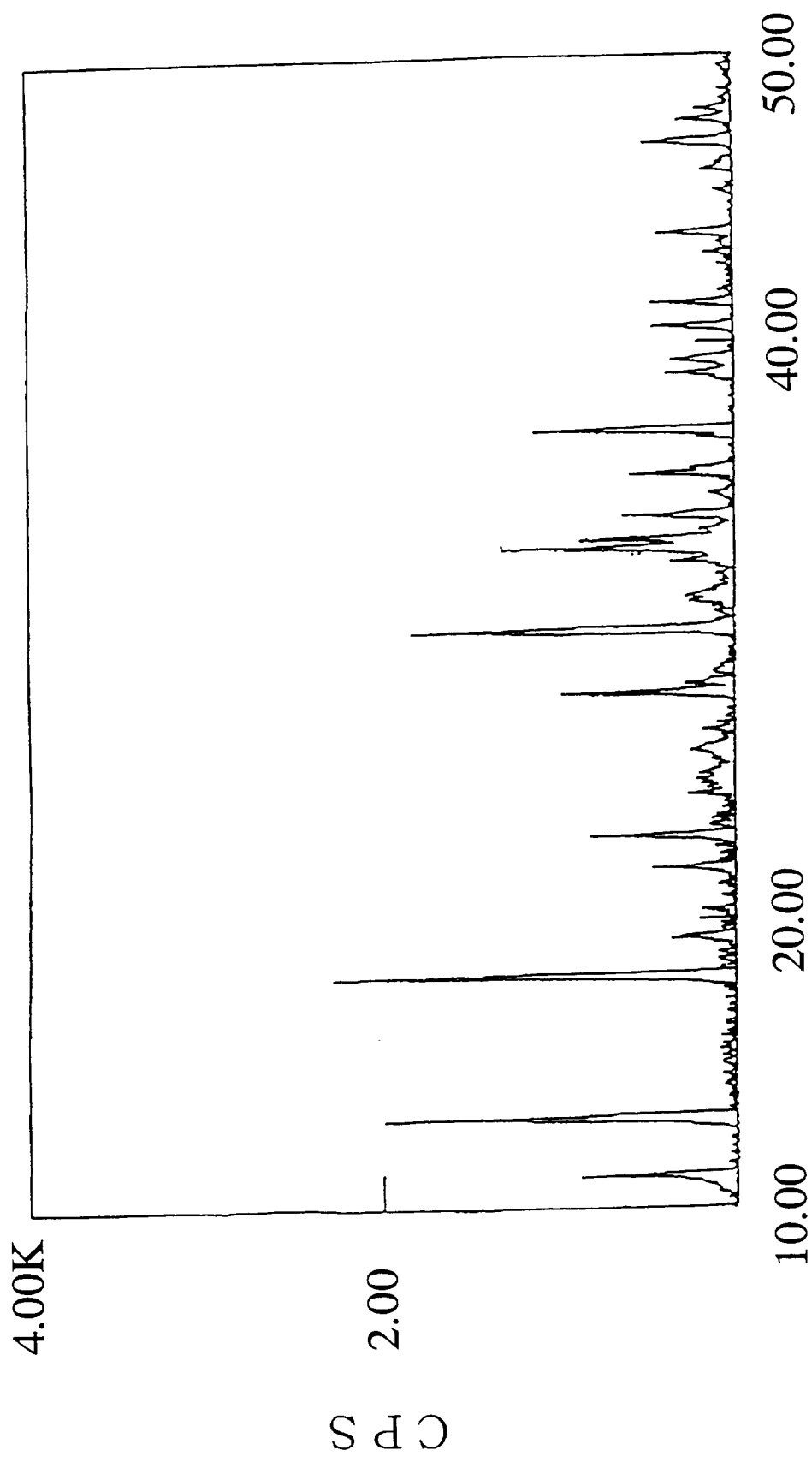


图 3



2θ

4



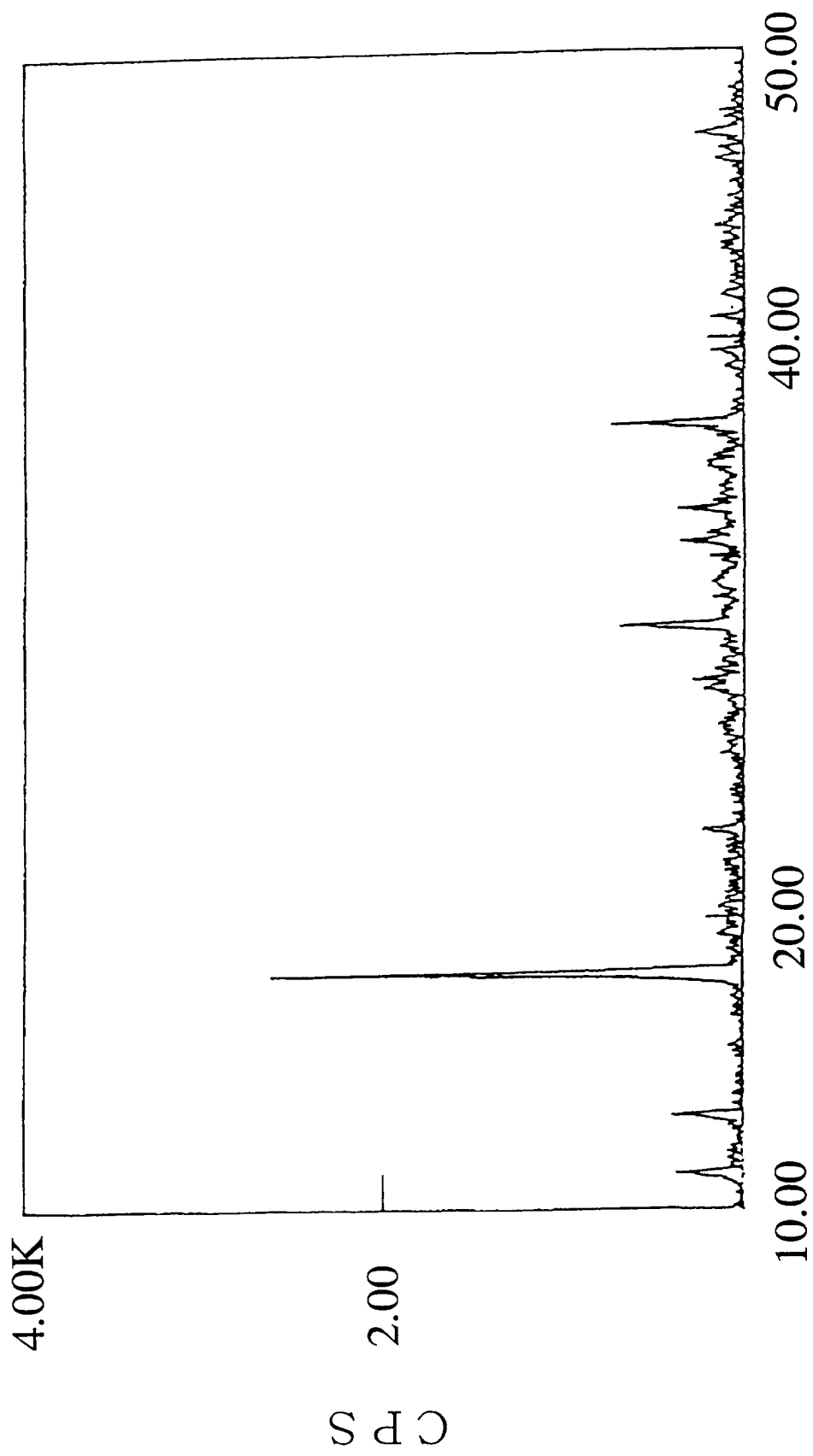


图 5 2θ