



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91112821.2

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1995年12月6日

B01J 23/22

[24]颁证日 95.9.3

[21]申请号 91112821.2

[22]申请日 91.12.20

[30]优先权

[32]90.12.21[33]US[31]631,837

[73]专利权人 标准石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 C·S·林奇 L·C·格里泽

J·F·布拉兹迪尔

B01J 23/92

M·A·托夫特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 催化剂的活化处理

[57]摘要

一种制备含氧化态锑和钒且 Sb:V 的原子比为 0.8-4 的活化催化剂的方法, 包括在至少 750℃ 以焙烧该含氧化态锑和钒的组合物, 再使焙烧的催化剂与一液体羟基化合物接触, 分离该液体化合物且分离量超过润湿催化剂的量, 最后干燥催化剂, 上述液体羟基化合物选自 (1) 环己醇, (2) 环戊醇, (3) 带 1-8 个碳的单羟基无环烃, (4) 带 2-4 个碳的二羟基无环烃。

1、一种制备含氧化态锑和钒且 Sb:V 原子比为0.8—4的活化催化剂的方法，包括在至少750°C以上，焙烧该含氧化态锑和钒的混合物，然后使焙烧的催化剂与一液体羟基化合物接触，将该液体化合物与催化剂分离，分离的液体化合物量超过润湿催化剂的量，再干燥该催化剂，上述液体羟基化合物选自(1)环己醇，(2)环戊醇，(3)带1—8个碳原子的单羟基无环烃，和(4)带2—4个碳原子的二羟基无环烃。

2、根据权利要求1的方法，其中所述的焙烧温度至少780°C。

3、根据权利要求1的方法，其中所述催化剂含有每份原子钒0.01—2总的原子份数的一个或一个以上的Ti, Sn, Fe, Cr和Ga, 且随意地，每份原子钒直到2份原子的一个或一个以上的Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, E 和Mn,

4、根据权利要求3的方法，其中所述焙烧温度至少780°C。

5、根据权利要求1的方法，其中所述羟基化合物选自带1—8个碳原子的单羟基无环烃和带2—4个碳原子的二羟基无环烃。

6、根据权利要求1的方法，其中所述的羟基化合物是异丁醇。

催化剂的活化处理

本发明是关于钒-锑氧化物催化剂的活化处理的。

用本发明方法活化的催化剂，可使在丙烷与氨和分子氧的气相氨氧化反应中的催化活性得到改进。

本发明的目的是活化含氧化态钒和锑的催化剂组合物。

本发明的另一目的是提高该催化剂组合物在丙烷氨氧化制丙烯腈或制丙烯腈及丙烯的催化活性。

通过研究下面的公开内容，包括具体实例和权利要求，可对本发明的其它目的，以及各个方面，特征和优点等一目了然。

另一目的是提供用本发明方法活化的催化剂组合物。

这些及其它目的均可通过本发明得以实现，本发明提供了制备活化的含氧化态锑和钒的催化剂，其中Sb·V的原子比为0.8—4，该法包括在750°C以上，通常至少780°C的温度下焙烧该含氧化态钒和锑的组合物，然后使其与一液态羟基化合物（通常无碳~碳不饱和键）接触，将该液体化合物与催化剂分离，分离的液体化合物量超过润湿催化剂的量，最后干燥催化剂，上述液态羟基化合物选自（1）环己醇，（2）环戊醇，（3）带1—8个碳原子，通常1—10个碳原子的单羟基无环烃，（4）带2—4个碳原子的二羟基无环烃。

特别有用的羟基化合物是带1—8个碳原子的单羟基无环烃，及

带2—4个碳原子的二羟基无环烃。最有用的是带1—4个碳原子的单羟基无环烃，尤其是异丁醇。

在一给出的实例中，焙烧温度的上限可达1200°C，一般活化温度至少780°C，更常用的是至少790°C，虽然活化温度更常用的是不超过1050°C。

焙烧步骤可将催化剂活化到很显著的程度，与醇(羟基化合物)的接触进一步活化催化剂，使之成为本发明催化剂。

当上述催化剂组合物含v和sb的原子比 sb:V 为0.8~4，且含有每份原子v0.01—2份的原子的一种或一种以上的Ti, Sn, Fe, Cr, Ga, 同时含或不含每份原子v直到2份原子的一种或一种以上的Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B和Mn时，用本发明方法制备活化催化剂特别有效。采用Cu, Mg, Mn, Bi, Mo和Li时特别有效。

用本发明方法制出的催化剂，除适用于除丙烷外，C₄—C₅无环链烷烃与氨和分子氧的氨氧化反应。

下面具体实例中所有的催化剂均采用1988年11月15日公布的US 4784979中权利要求4的方法制备的，然后在810°C加热(除非特别说明其它焙烧温度)1—3小时进行活化，制成活化催化剂。未注明"对比"例的催化剂与本申请权利要求限定的羟基化合物接触。

这些实例均为举例性而非限制性的。

例 1

催化剂: $V_{0.4}Sb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Bi_{0.001}O_x$

在2 l烧杯内140g 30% H₂O₂水溶液与900ml水的混合液中加入

26.87g的 V_2O_5 粉末。约20分钟后，加入59.99g Sb_2O_3 粉末。用一块表面玻璃盖住烧杯，搅拌混合物并加热约3小时。在这段时间内浆液逐渐变成灰黑色。向上述分散液中加入44.31g 20%的 SnO_2 溶胶，4.70g TiO_2 粉末和0.14g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 。在该无盖烧杯内搅拌该混合物约4小时，同时加热以通过蒸发水分减少体积。当混合物不再能搅动时，在一干燥炉内于 $120^\circ C$ 干燥约16小时，之后在 $650^\circ C$ 焙烧8小时，冷却并破碎过筛到20—35目。在 $810^\circ C$ 将上述一部分催化剂焙烧3小时，以活化之。

将一部分加热活化的催化剂置于粗玻璃烧结漏斗内，与异丁醇接触，每克催化剂用6.25ml异丁醇，将异丁醇倒在催化剂上，搅动异丁醇中的催化剂，使其均匀分散在漏斗底部，再使异丁醇流过漏斗而没有吸气。待全部异丁醇流出漏斗后，将催化剂在炉内于 $120^\circ C$ 干燥。

例 2 (比较)

催化剂: $VSb_{1.65}O_x$

该对照催化剂采用例1方法制备，只是只用 V_2O_5 和 Sb_2O_3 ，且无异丁醇接触及干燥步骤。

例3

将例2的一部分加热活化的催化剂按例1所述与异丁醇接触并干燥之。流经催化剂的异丁醇量为每克催化剂2 l异丁醇。

例 4

催化剂: $VSb_{1.5}Sn_{0.2}O_x$

按例1法制备该催化剂，只是用每克催化剂286ml甲醇代替例1

的异丁醇。

例 5 (比较)

催化剂: $V_{0.95}Sb_{1.7}Fe_{0.05}O_x$

按例1第一段方法制备该对照催化剂。Fe以 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 形式加入。

例 6

例5的组合物按例5所述处理，然后在Soxhlet萃取器内，常压下与异丁醇接触16小时，之后在炉内120°C下干燥。

例 7

催化剂: $VSb_{1.5}S_{10.2}O_x$

按例1第1段方法制备具有例4组成的催化剂，再按例1法与异丁醇接触并干燥之，只是每克催化剂用143g异丁醇。

例 8 (比较)

催化剂: $VSb_{1.5}Sn_{0.2}O_x$

按例1第1段制备组成同例4的另一催化剂。这是一未处理的对照催化剂。

例 9—12

将按例1第1段制备的具有例8组成的催化剂与下述各种醇接触活化。

例	醇	<u>ml/g · 催化剂</u>
9	正丁醇	62.5
10	异丙醇	62.5

11	乙醇	62.5
12	乙二醇	62.5

例 13

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$

按例1制备该催化剂(只是不加Bi)。

例 14 (比较)

按例13制备具有例13组成的对照催化剂,只是在810°C焙烧3小时后不再处理。

例 15

催化剂: 93wt% $\text{VSb}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_x$ +7wt% SiO_2

按例1法制备该催化剂。 SiO_2 载体或稀释剂以40wt% SiO_2 溶胶(氨稳定化的)形式加入。另一不同于例1之处是每克催化剂用62.5ml 异丁醇。

例 16 (比较)

催化剂: $\text{VSb}_{1.7}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_x$

按例1第1段制备该对照催化剂。

例 17

按例16对例17的催化剂进一步用异丁醇处理并干燥之。

例 18

催化剂: $\text{VSb}_{1.7}\text{Ti}_{0.1}\text{Li}_{0.01}\text{O}_x$

按例1第1段方法制备催化剂,再按例6用异丁醇活化并干燥之。

例 19

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Bi}_{0.001}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_x$

按例1制备上述催化剂。Mo以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式加入。

例 20

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_x$

按例1方法制备该催化剂。Mn以50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液形式加入。

例 21

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Cu}_{0.001}\text{O}_x$

按例1方法制备催化剂。Cu以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 形式加入。

例 22

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.001}\text{O}_x$

按例1方法制备催化剂。Fe以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 形式加入。

例 23

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_x$

按例1方法制备催化剂。Mg以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式加入。

例 24

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.001}\text{O}_x$

按例1方法制备催化剂。Cr以 CrO_3 形式加入。

例 25

催化剂: 80wt% $\text{VSb}_{1.2}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_x$ +20wt% SiO_2

按例1方法制备催化剂,只是比例不同。二氧化硅载体或稀释剂使催化剂不太密实。它以40wt% SiO_2 溶胶(氨稳定化的)形式加入。

例 26 (比较)

催化剂: $\text{VSb}_{1.7}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_x$

按例2程序制备催化剂，只是先向由钒化合物与锑化合物反应生成的浆液中加入 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ，再干燥焙烧。当然，不加Sn，Ti和Bi。该催化剂是对照催化剂。

例 27

催化剂： $\text{VSb}_{1.7}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_x$

按例26程序制备催化剂，接着使一部分催化剂与异丁醇接触。每克催化剂用62.5ml异丁醇，将催化剂置于粗玻璃烧结漏斗内，在催化剂上倒上异丁醇，搅动异丁醇中的催化剂，使其均匀分散在漏斗底部，再使异丁醇在无吸气情况下流出漏斗。待所有异丁醇流出漏斗后，将催化剂在炉内 120°C 下干燥。

例 28 (比较)

催化剂： $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$

按同样方法制备例13组成的另一催化剂，只是省去异丁醇接触和干燥步骤。

例 29

催化剂： $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$

该催化剂是例28的一部分催化剂，这部分催化剂与6.25ml异丁醇接触，并按例1第2段所述干燥。

例 30 (比较)

催化剂：80% $\text{VSbSn}_{0.3}\text{O}_x$ -20% SiO_2 载体

按例1第1段的一般程序制备该对照催化剂。 SiO_2 以40wt% 溶胶(氨稳定化的)形式加入。

例 31

催化剂: 80%VSbSn_{0.3}O_x-20% SiO₂ 载体

这是例30的一部分催化剂, 这部分催化剂与2l异丁醇1g催化剂接触并干燥, 如例1第2段所述。

例 32

催化剂: VSb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}O_x

用例13的催化剂生产过程制备催化剂, 只是用叔丁醇代替异丁醇。

例 33

催化剂: VSb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}O_x

用例13催化剂的生产过程制备催化剂, 只是用仲丁醇代替异丁醇。

例 34

催化剂: VSb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}O_x

用例13催化剂的生产过程制备催化剂, 只是用环己醇代替异丁醇。

例 35

催化剂: VSb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}O_x

用例13催化剂的生产过程制备催化剂, 只是用1-己醇代替异丁醇。

例 36

催化剂: VSb_{1.4}Sn_{0.2}Ti_{0.2}O_x

用例13催化剂的生产过程制备催化剂, 只是用1-辛醇代替异丁醇。

例 37

催化剂 $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_x$

用例13催化剂的生产过程制备催化剂，只是用1, 4-丁二醇代替异丁醇。

例 38

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_x$

按例1同样方法制备催化剂(只是用Mg取代Bi)。

例 38A

催化剂: $\text{VSb}_{1.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_x$

将27.44g的 V_2O_5 粉末加到2l烧杯内的100g30% H_2O_2 水溶液与900ml水的混合液中。约20分钟后，加入61.26g的 Sb_2O_3 粉末。用表面玻璃盖住烧杯，搅拌混合物并加热约3小时。在这段时间内浆液逐渐变成灰黑色。向上述分散体系中加入45.24g20% SnO_2 溶胶(批号LT0095SL0, Nalco化学公司, 产品号88SN-123)和2.40g TiO_2 粉末。在无盖烧杯内搅拌该混合物约4小时，同时加热以通过蒸发水份减少体积。当混合物不再搅动时，在干燥炉内120℃下干燥约16小时，之后在650℃下焙烧8小时，冷却并破碎过筛到20-35目。在810℃下将上述一部分催化剂焙烧3小时活化之。

将一部分加热活化的催化剂置于粗玻璃烧结漏斗内，与异丁醇接触，每克催化剂用6.25ml异丁醇，将异丁醇倒在催化剂上，搅动异丁醇中的催化剂，使其均匀分散在漏斗底部，再使异丁醇流过漏斗而没有吸气。待全部异丁醇流出漏斗后，将催化剂在120℃下，在炉内干燥。

汇总在表1—3中的下列氨氧化反应实例中，催化剂装在3/8英寸内径的钛金属固定床管式反应器内。反应器装有预热床腿，并浸放在可控温的熔化的盐浴中。除另有说明外，原料通到催化剂上1小时后，收集产物。每一例操作延续30—60分钟以收集分析用样品。

如本领域普通技术人员所显而易见的，遵循上述公开内容及讨论结果，可对本发明进行各种改造，但这些改进均不背离本发明精神，也不背离公开的范围和权利要求的范围。

表 1

实例 编号	催化剂 实例编号	摩尔比(6) $C_2/NH_3/O_2/H_2O$	温度 °C	CT 秒(4)	丙烷转化 百分率		丙烷转化为Mole%			选择性%(1)	
					AN	HCN	$\frac{C_2}{C_2+}$	AN+	$\frac{C_2}{C_2+}$	AN	$\frac{C_2}{C_2+}$
39	1	5/1/2.8/1	460	1.3	15.2	9.4	1.5	0.3	9.6	61.5	63.3
40(5)	2(5)	5/0.85/2/1	460	1.3	13.6	1.4	1.7	4.9	6.3	10.0	46.1
41	3	5/0.85/2/1	460	1.3	12.6	4.7	1.6	2.3	7.0	37.6	55.6
42	4	5/0.85/2/1	460	1.4	13.5	7.6	1.1	0.5	8.1	56.4	60.3
43(5)	5(5)	5/1/2/1	470	1.8	13.8	7.1	1.4	1.4	8.5	51.6	61.3
44	6	5/1/2/1	470	1.8	13.7	8.1	1.3	0.8	8.9	58.8	64.8
45	7(7)	5/0.85/2/1	460	1.4	14.4	8.5	1.1	0.7	9.2	58.8	63.8
46(5)	8(5)	5/0.85/2/1	460	1.5	14.3	7.4	1.4	1.1	8.5	52.1	59.6
47	9	5/0.85/2/1	460	1.3	14.1	8.2	1.2	0.6	8.8	58.0	62.7
48	10	5/0.85/2/1	460	1.3	13.9	7.9	1.1	0.7	8.6	57.1	61.9
49	11	5/0.85/2/1	460	1.3	13.1	7.6	0.9	0.8	8.4	58.2	64.2
50	12	5/0.85/2/1	460	1.3	14.0	7.8	1.0	0.8	8.6	55.5	61.3
50	13	5/1/2.8/1	460	1.4	14.5	9.0	1.3	0.4	9.4	61.9	64.4
52(5)	14(5)	5/0.85/2/1	460	1.4	14.3	7.1	1.1	1.1	8.2	49.4	57.5
53	15	5/0.85/2/1	460	1.3	13.7	8.0	1.2	0.6	8.6	58.3	62.5

- (1) 对丙烷的选择性
- (2) AN是丙烯腈
- (3) $C_3=$ 是丙烯
- (4) 接触时间, 秒
- (5) 对照例
- (6) C_3 是丙烷
- (7) 运行24小时后取样分析

表 2

实例 编号	催化剂 实例编号	摩尔比(6) $C_2/NH_3/O_2/H_2O$	温度 ℃	CT 秒(4)	丙烷转化		丙烷转化为Mole%				选择性%(1)	
					百分率	(2)	AN	H ₂ CN	C ₂ H ₄	AN+	AN	C ₂ H ₄
54(5)	16(5)	5/1/2/1	470	2.2	14.2	7.9	1.4	1.1	8.9	55.3	62.7	
56	17	5/1/2/1	460	2.3	14.9	9.1	1.2	0.8	9.8	60.7	65.8	
57	18	5/1/2/1	470	1.5	13.9	8.2	1.3	0.6	8.8	59.0	63.5	
58	19	5/1/2.8/1	460	1.3	14.9	9.4	1.2	0.4	9.8	63.3	66.1	
59	20	5/1/2.8/1	460	1.3	13.8	8.6	1.4	0.3	8.9	62.2	64.6	
60	21	5/1/2.8/1	460	1.4	13.1	8.4	1.4	0.2	8.7	64.3	66.0	
61	22	5/1/2.8/1	460	1.4	15.3	9.3	1.6	0.3	9.6	60.3	62.4	
62	23	5/1/2.8/1	460	1.8	14.0	9.2	1.4	0.1	9.3	65.7	66.3	
63	24	5/1/2.8/1	460	2.0	14.4	9.1	1.5	0.1	9.2	62.8	63.5	
64	25	5/0.85/2/1	460	1.8	14.3	7.9	1.4	0.7	8.6	55.2	60.3	
65(5)	26(5)	5/1/2/1	470	1.2	14.4	7.0	1.6	1.6	8.6	48.3		
66	27	5/1/2/1	460	1.2	13.9	7.1	1.7	1.0	8.1	51.0		
67(5)	28(5)	5/0.85/2/1	460	1.4	15.3	7.7	1.8	1.4	9.1	50.1	59.3	
68	29	5/0.85/2/1	460	1.4	15.6	9.7	1.6	0.3	10.0	62.0	64.1	
69(5)	30(5)	5/0.85/2/1	460	1.7	14.8	3.7	1.7	3.8	7.5	24.9		
70	31	5/0.85/2/1	460	1.7	12.9	6.1	1.8	0.2	6.3	47.0		

- (1) 对丙烷的选择性
- (2) AN是丙烯腈
- (3) $C_3=$ 是丙烯
- (4) 接触时间, 秒
- (5) 对照例
- (6) C_3 是丙烷
- (7) 运行24小时后取样分析

表 3

实例 编号	催化剂 实例编号	摩尔比(6) $C_2NH_4O_2/H_2O$	温度, °C	CT 秒(4)	丙烷转化		丙烷转化为Mole%				选择性%(1)	
					百分率	(2)	AN	H ₂ CN	C ₂ E	AN+	AN	C ₂ E
67(5)	28(5)	5/0.85/2/1	460	1.4	15.3	7.7	1.8	1.4	9.1	50.1	59.3	
71	32	5/0.85/2/1	460	1.4	15.2	8.4	1.5	1.0	9.4	55.6	62.0	
72(5)	28(5)	5/0.85/2/1	460	1.3	13.6	7.2	1.5	0.9	8.1	52.9	59.9	
73	33	5/0.85/2/1	460	1.4	14.4	8.2	1.4	0.9	9.1	56.8	63.1	
74	34	5/0.85/2/1	460	2.1	13.4	7.2	1.5	0.8	8.0	54.0	60.3	
75	35	5/0.85/2/1	460	1.4	13.5	8.0	1.4	0.7	8.7	58.9	64.3	
76	36	5/0.85/2/1	460	2.4	12.6	7.4	1.4	0.6	8.0	58.6	63.1	
77	36	5/1/2.8/1	460	2.4	14.1	8.5	1.6	0.4	8.9	60.5	63.5	
78	37	5/0.85/2/1	460	2.4	11.5	7.0	1.3	0.4	7.4	60.8	64.1	
79	38	5/1/2.8/1	460	1.8	14.0	9.2	1.4	0.1	9.3	65.7	66.3	
80	38A	5/1/2.8/1	460	1.4	15.1	9.1	1.6	0.5	9.6	60.4	63.5	

- (1) 对丙烷的选择性
- (2) AN是丙烯腈
- (3) $C_3=$ 是丙烯
- (4) 接触时间, 秒
- (5) 对照例
- (6) C_3 是丙烷
- (7) 运行24小时后取样分析