

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 23/28

B01J 27/057 C07C255/08

C07C253/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98124536.6

[43]公开日 1999年5月19日

[11]公开号 CN 1216721A

[22]申请日 98.10.15 [21]申请号 98124536.6

[30]优先权

[32]97.10.15 [33]JP [31]282304/97

[71]申请人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 驹田悟 浜田一幸

[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 25 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈所使用的氨氧化催化剂

[57]摘要

一种包括复合氧化物的氨氧化催化剂,该氧化物以特定的原子比包含钼,钒,铈;选自碲和铈的至少一种元素;和选自镱,镱,铟,铪,钆,镧,镨,镱,钆,铈,铈,铈,铈和铈的至少一种元素。通过使用本发明的氨氧化催化剂,丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率可以大大地提高,而不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率。因此,原料氨在丙烷或异丁烷的氨氧化反应中可以有效利用,同时实现了丙烷或异丁烷的有效利用。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种在气相中通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈用的氨氧化催化剂,该催化剂包括由下式(1)表示的复合氧化物:



其中:

X是选自碲和铋的至少一种元素;

Z是选自镱,镨和铈的至少一种元素;

E是选自钽,钶,钷,锆,铈,铉,铊和铋的至少一种元素;

和

a, b, c, d, e和n分别是钼、钒、X、Z、E和氧相对于钼的原子比,

其中:

$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

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

$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d+e \leq 0.1; \text{和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素要求的价数所决定并与其一致的数。

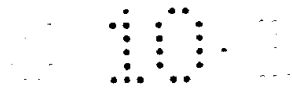
2. 按权利要求1的催化剂,其中式(1)中的X是碲。

3. 按权利要求1的催化剂,其中式(1)中的d满足如下关系:

$$0.001 \leq d \leq 0.1.$$

4. 按权利要求1~3之任一项的催化剂,其中式(1)中的Z是镱。

5. 按权利要求1~3之任一项的催化剂,进一步包括在其上载有所述复合氧化物的二氧化硅载体,所述二氧化硅载体的量按所述复合氧化物和所述二氧化硅载体的总重量计为20 - 60wt%的SiO₂。



6. 一种用于生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法,该方法包括在气相中,在氮氧化催化剂存在下,使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应,所述的催化剂包括由下式(1)表示的复合氧化物:



其中:

X是选自碲和铋的至少一种元素;

Z是选自镱,镨和铈的至少一种元素;

E是选自铈,钐,镧,铈,铈,钐,钐,铈,铈和铈的至少一种元素; 和

a, b, c, d, e和n分别是钒、铌、X、Z、E和氧相对于钼的原子比,

其中:

$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

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

$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d + e \leq 0.1; \text{ 和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素要求的价数决定并与其一致的数。

7. 按权利要求6的方法,其中式(1)中的X是碲..

8. 按权利要求6的方法,其中式(1)中的d满足下述关系:

$$0.001 \leq d \leq 0.1.$$

9. 按权利要求6~8任一项的方法,其中式(1)中的Z是镱..

10. 按权利要求6~8任一项的方法,其中所述的催化剂进一步包括在其上载有所述复合氧化物的二氧化硅载体,其中所述二氧化硅载体的存在量按所述复合氧化物和所述二氧化硅载体的总重量计为20~60wt%的SiO₂.

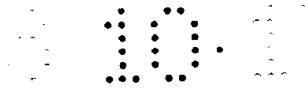
说明书

通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈所使用的氨氧化催化剂

本发明涉及在气相中通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈用的氨氧化催化剂。更具体地说，本发明涉及包括复合氧化物的一种氨氧化催化剂，该复合氧化物以特定的原子比包含钼、钒、铌；选自碲和铋的至少一种元素；和选自镱、镉、铟、铊、铋、钐、镧、铈、镨、镱、铕、铈、钆、铈、和铈的至少一种元素。通过使用本发明的氨氧化催化剂，在不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率的情况下，可以大大提高丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率。换言之，在本发明中，在丙烷或异丁烷的氨氧化反应中，原料氨可以有效地利用，同时实现丙烷或异丁烷的有效利用。本发明也涉及使用这种优良的氨氧化催化剂生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法。

通过丙烯或异丁烯氨氧化生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法是众所周知的。近来，作为使用丙烯或异丁烯这一方法的取代方法，注意力都集中在通过丙烷或异丁烷气相催化氨氧化，即通过丙烷或异丁烷与氨和分子氧的气相催化反应生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法。

在丙烷或异丁烷的氨氧化反应中，反应氨的化学计算摩尔量等于反应丙烷或异丁烷的摩尔量，即反应氨与反应丙烷或异丁烷的摩尔比化学计算量统一（1）。但是，在氨氧化反应过程中，原料气体之一的氨，通常不仅转化成副产品（例如乙腈和氰氢酸）和丙烯腈或甲基丙烯腈作为所希望的产品，而且，通过氧化也分解成氮气[参见应用催化总论（Applied Catalysis A General）(Vol.157,pp.143--172,1997)]。也就是说，在丙烷或异丁烷氨氧化反应中使用的传统催化剂产生一个问题，即在氨氧化反应过程中，氨转化为副产品和氨分解成氮气达到一很高的程度，导致丙烯腈或甲基丙烯腈的产率降低，不仅是按丙烷或异丁烷计



的产率降低，而且按氨计的产率也降低（下文，按原料丙烷或异丁烷计的丙烯腈或甲基丙烯腈的产率常常通称为“丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率”，按原料氨计的丙烯腈或甲基丙烯腈的产率常常通称为“丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率”）。

丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率通过一个方法可以提高，在该方法中，原料氨加入量大于原料丙烷或异丁烷的摩尔量，也就是说，加入的氨与加入的丙烷或异丁烷的摩尔比大于1。但是，不用说，在该方法中，氨简单地过量添加，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率进一步减少，即，原料氨的利用进一步降低。就此而论，应当指出，氨的成本通常几乎等于丙烷或异丁烷的成本。所以，在丙烷或异丁烷的氨氧化反应中，当加入的氨量增加时，由氨氧化反应生产丙烯腈或甲基丙烯腈的总费用就会不利地增加。

另一方面，当加入的氨量减少时，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率可以提高。但是，传统的催化剂存在一个问题，加入的氨量的减少必然引起丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率的大量减少。也就是说，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率不能够常规地增加同时不使它的丙烷或异丁烷基产率减少。

因此，为了通过氨氧化反应从丙烷或异丁烷有效而经济地生产丙烯腈或甲基丙烯腈，在氨氧化过程中，氨转化成副产品和分解成氮气尽可能抑制到一低值，由此提高丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率同时不损失它的丙烷或异丁烷基产率非常有利。

关于在丙烷或异丁烷的氨氧化反应中所使用的催化剂和方法，已经提出了许多建议。

例如，作为通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈所使用的催化剂，包含钼、钒、铌和碲的氧化物催化剂是已知的。这些氧化物催化剂公开在美国专利5049692号、5231214号、5472925号、未审查的日本专利申请公开说明书7-144132号、8-57319号和8-141401号。

另外，欧洲专利申请公开号767164A1公开了包含钼、钒、铌和X的氧化物催化剂，其中X是选自铌、钽、钨、钛、锆、铬、锰、铁、钨、



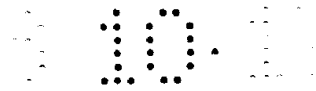
钴、铈、镍、钨、铂、硼、钨、铈、碱金属和碱土金属的至少一种元素。

在上述的现有技术文件中，美国专利5049692号、日本未审查专利申请公开说明书7-144132号、8-57319号和8-141401号也公开了除钼、钒、铌和碲以外包含其它类型元素的氧化物催化剂。但是，在这些现有技术中的任何一篇中，都没有利用包含除钼、钒、铌和碲以外的其它类型元素的这些氧化物催化剂进行丙烷或异丁烷氨氧化反应的工作实施例。另外，美国专利5231214号公开了含钼、钒、铌、碲和选自镁、钙、锶、钡、铝、镓、铊、铟、钛、锆、铪、钽、铬、锰、钨、铁、钨、钴、铈、镍、钨、铂、铟、锡、铅、砷、锑、铋、镧和铈的至少一种元素的氧化物催化剂。但是，在除钼、钒、铌和碲以外的上述元素中，在这种现有技术文件的工作实施例中制备催化剂所使用的元素仅是锰、镍、镁、铁、锡、钴、铝、钙、钡、锑、铋、铟、钨、铬、钛和钨。

在上述现有技术的全部文件中公开的氧化物催化剂不仅有丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率不能够达到满意值的缺点，而且也有丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率不满意的缺点。

另一方面，美国专利5472925号公开了两种类型的催化剂。具体地说，一种类型的催化剂是氧化物催化剂[下面通称为“催化剂(A)”]，该催化剂包括包含钼、钒、碲和X的复合氧化物(X是选自铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钨、铂、锑、铋、硼和铈的至少一种元素)。另一种催化剂是一种氧化物催化剂[下面通称为“催化剂(B)”]，它是按如下的方法制备的，即把含选自锑、铋、铈、硼、锰、铬、镓、锆、钨和铅的至少一种元素的化合物加到上述催化剂(A)的复合氧化物中并与其混合而制得的。

在这种现有技术文件中，使用含钼、钒、铌和碲的氧化物催化剂作为上述的催化剂(A)进行丙烷或异丁烷的氨氧化反应作过描述。通过这种现有技术的方法，当加入的氨与加入的丙烷或异丁烷的摩尔比(下面通称为“[氨:丙烷或异丁烷]摩尔比”)等于1或小于1时，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率得到了提高。但是，这种方法不仅有丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率提高不令人满意的缺点，而且也有当[氨:丙烷或



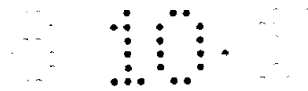
异丁烷]摩尔比等于1或小于1时，丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率显著降低的缺点。

上述的现有技术文件也描述了使用包括四氧化二锑(Sb_2O_4)和含钼、钒、碲和铌的复合氧化物的混合物的一种催化剂作为上述的催化剂(B)进行丙烷或异丁烷的氨氧化反应。在这些氨氧化反应的某一些中，甚至当[氨：丙烷或异丁烷]摩尔比等于或小于1时，丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率得到改进。在这些氨氧化反应的某一些中，当[氨：丙烷或异丁烷]摩尔比等于1或小于1时，虽然丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率出现降低，但是，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率显著提高。

但是，这种现有技术的方法有一个缺点，即对制备上述催化剂(B)来说，必须采用复杂而笨重的生产方法。具体地说，该催化剂的生产方法包括：制备包含钼、钒、碲和铌的复合氧化物；把制备的复合氧化物模制成片；把制得的片磨碎和筛分得到粒状复合氧化物；在氮气流下焙烧制得的粒状复合氧化物；利用研钵研磨生成的焙烧过的粒状复合氧化物，得到研磨的复合氧化物；把四氧化二锑(Sb_2O_4)加入研磨过的复合氧化物，得到一混合物；把制得的混合物模制成片；磨碎制得的片并筛分，得到粒状催化剂前体；在氮气流下焙烧制得的催化剂前体，得到催化剂(B)。从经济观点来看，要求这种笨重生产方法的这种催化剂(B)是不利的。

所以，强烈要求开发改进的氨氧化催化剂，该催化剂不仅具有丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率可以大大提高而不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率的优点，而且该催化剂易生产且因此从经济观点看有利。

在这种情况下，本发明人进行了广泛而深入的研究，其目的在于开发用于在气相中通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈的改进的催化剂，该催化剂易生产，并提供了更多的优点，可以提高丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率，而不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率，也就是说，同时获得原料氨和原料丙烷或异丁烷都有效



利用的优点。因此，业已出人意料地发现，上述的目的可以通过包括一种复合氧化物的氨氧化催化剂达到，该复合氧化物按特定的原子比包含钼；钒；铌；选自碲和铈的至少一种元素；和选自镱、镨、铟、铪、钽、钇、镧、铈、钕、钐、钆、铽和铷的至少一种元素。按照上述的新发现已经完成了本发明。

因此，本发明的目的是提供一种用于在气相中通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈的氨氧化催化剂，该催化剂易生产，并提供了更多的优点，丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率可以提高，而不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率，也就是说，原料氨和原料丙烷或异丁烷的有效利用同时有利的实现。

本发明的另一目的是提供使用这种优异的催化剂通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法。

本发明的前述和其它目的、特征和优点，从参考附图的详细描述和所附权利要求书，本领域的技术人员会更清楚。

在附图中：

图1为示出了在实施例1和对比例1中进行的氨氧化反应中观察到的丙烯腈的丙烷基产率 $[Y(C_3)](\%)$ 和氨基产率 $[Y(NH_3)](\%)$ 之间关系的图。

参考号的说明

A、B、C：对于实施例1中进行的氨氧化反应，通过用 $Y(NH_3)$ 值（纵坐标轴）对 $Y(C_3)$ 值（横坐标轴）绘图分别得到的点。

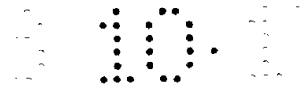
A'、B'、C'：对于对比例1中进行的氨氧化反应，通过用 $Y(NH_3)$ 值（纵坐标轴）对 $Y(C_3)$ 值（横坐标轴）绘图分别得到的点。

在本发明的一个方案中，提供了在气相中通过氨氧化从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈所用的氨氧化催化剂，该催化剂包括由下式（1）表示的复合氧化物：



式中：X 是选自碲和铈的至少一种元素；

Z是选自镱、镨和铟的至少一种元素；



E是选自钨、钇、镧、铈、铉、铊、铋、铌、铍、铯和铊的至少一种元素；和

a, b, c, d, e和n分别是钒、铌、X、Z、E和O相对于钼的原子比，其中：

$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

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

$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d+e \leq 0.1; \text{和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素要求的价数决定并与其一致的数。

在本发明的另一方案中，提供了生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，该方法包括在上述定义的催化剂存在下，在气相中使丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应。

为了容易理解本发明，本发明的主要特征和各种优选方案列举如下。

1. 一种在气相中通过氨氧化反应从丙烷或异丁烷生产丙烯腈或甲基丙烯腈使用的氨氧化催化剂，包括由下式(1)表示的一种复合氧化物：



其中：

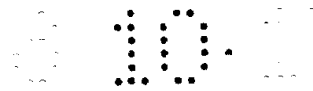
X是选自铈和铈的至少一种元素；

Z是选自铈、铈和铈的至少一种元素；

E是选自钨、钇、镧、铈、铉、铊、铋、铌、铍、铯和铊的至少一种元素；和

a, b, c, d, e和n分别是钒、铌、X、Z、E和氧相对于钼的原子比，

其中：



$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

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

$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d+e \leq 0.1; \text{ 和}$$

n 是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素要求的价数决定并与其一致的一个数。

2. 按照上述第1项的催化剂, 其中式(1)中的 X 是铈。
3. 按照上述第1或者2项的催化剂, 其中式(1)中的 d 满足下述关系: $0.001 \leq d \leq 0.1$ 。
4. 按照上述1~3之任一项的催化剂, 其中式(1)中的 Z 是镱。
5. 按照上述1~4之任一项的催化剂, 进一步包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体, 其中二氧化硅载体的含量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为20% - 60%(重量)的 SiO_2 。
6. 一种生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法, 该方法包括在气相中, 在包含由下式(1)表示的复合氧化物的氮氧化催化剂存在下, 进行丙烷或异丁烷与氮和分子氧的反应,



其中: X 是选自铈和铈的至少一种元素;

Z 是选自镱、镱和铟的至少一种元素;

E 是选自钹、钷、镧、铈、铈、钷、钷、钷、钷和钷的至少一种元素; 和

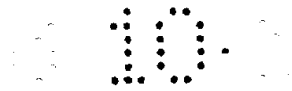
a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 n 分别是钼、铈、 X 、 Z 、 E 和氧相对于钼的原子比,

其中:

$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

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



$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d+e \leq 0.1; \quad \text{和}$$

n是由式(1)的复合氧化物中存在的其它元素要求的价数决定和与其一致的数。

7.按照上述第6项的方法,其中式(1)中的X是碲。

8.按照上述第7项的方法,其中式(1)中的d满足如下关系: $0.001 \leq d \leq 0.1$ 。

9.按照上述6-8任一项的方法,其中式(1)中的Z是镱。

10.按照上述6-9任一项的方法,其中催化剂进一步包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,二氧化硅载体存在的量按复合氧化物和二氧化硅的总重量计为20% - 60% (重量) SiO_2 。

下文,更详细地描述本发明。

本发明的氮氧化催化剂的特征在于,它包括由下式(1)表示的复合氧化物:



其中:

X是选自碲和铋的至少一种元素;

Z是选自镱、镱和铈的至少一种元素;

E是选自 钽、钶、钷、钹、钺、钺、钺、钺、钺、钺和钺的至少一种元素; 和

a、b、c、d、e和n分别是钼、钒、X、Z、E和氧相对于钼的原子比,

其中:

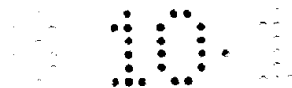
$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$\text{优选 } 0.2 \leq a \leq 0.6;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0,$$

$$\text{优选 } 0.05 \leq b \leq 0.5;$$

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



优选 $0.05 \leq c \leq 0.5$;

$0 \leq d \leq 0.1$,

优选 $0.001 \leq d \leq 0.1$,

更优选 $0.005 \leq d \leq 0.05$;

$0 \leq e \leq 0.1$,

优选 $0.001 \leq e \leq 0.1$,

更优选 $0.005 \leq e \leq 0.05$;

$0.001 \leq d+e \leq 0.1$

优选 $0.005 \leq d+e \leq 0.05$;

和

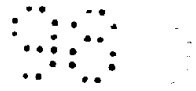
n是由存在的其它元素的价数要求决定的数。

在本发明的氨氧化催化剂中，优选式(1)中的X是碲，和式(1)中的Z是镱。

本发明的氨氧化催化剂可进一步包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体。当本发明的催化剂是二氧化硅承载形态时，催化剂显示出高机械强度，因此催化剂可有利地用于流化床反应器的氨氧化反应。优选存在的二氧化硅载体量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为20wt% - 60wt% SiO₂，更优选为20wt% - 40wt% SiO₂。

本发明的催化剂可进一步任选包括本发明的催化剂中包含的上述组成元素以外的至少一种元素(Q)。例如，本发明的催化剂可进一步包含作为任选组成元素Q的至少一种元素，它选自钨、铬、钽、钛、锆、铪、锰、铼、铁、钒、钴、铈、镍、钨、铂、银、锌、硼、铝、镓、铟、锗、锡、铅、磷、铋和碱土金属。当本发明的催化剂包含任选的组成元素Q时，组成元素Q的优选用量为使组成元素Q与钼的原子比等于0.1或小于0.1。

关于本发明的氨氧化催化剂的每种组成元素的源，没有特别地限制。本发明氨氧化催化剂的组成元素源的代表性实例包括作为钼源的七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O]；作为钒源的偏钒酸铵(NH₄VO₃)；作为铌源的铌酸、铌的无机酸盐或有机酸盐；作为碲(组成元素X)源的碲



酸 (H_6TeO_6) 和作为锑 (组成元素 X) 源的三氧化二锑 (Sb_2O_3)。

关于铌源, 优选使用铌酸。“铌酸”是用式 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示的水合物, 也称为“氢氧化铌”或“铌氧化物的水合物”。特别优选使用在欧洲专利申请 98114580.8 号中公开的含铌的水溶液, 它包括水、溶于水中的二羧酸、铌化合物和任选的氨, 其中, 二羧酸 / 铌的摩尔比为 1-4, 氨 / 铌摩尔比为 0-2。

组成元素 Z (即镱、镨和 / 或铈) 和组成元素 E (即钪、钇、镧、铈、铉、铊、铋和 / 或铷) 的源的实例包括这些元素的有机酸盐、硝酸盐和卤化物。其中, 优选这些元素的醋酸盐和硝酸盐。

任选的组成元素 Q 的源的实例包括这些元素的硝酸盐、草酸盐、乙酸盐、氢氧化物、氧化物、铵盐和碳酸盐。

本发明的氮氧化催化剂可以用传统的方法制备。例如用包括下述步骤的方法制备, 这些步骤是 (1) 制备原料混合物 (例如原料浆料), (2) 干燥上述步骤 (1) 中制备的原料混合物, 得到干燥的催化剂前体, 和 (3) 焙烧上述步骤 (2) 中制备的干燥过的催化剂前体。

下面, 解释生产本发明的氮氧化催化剂包括步骤 (1)、(2) 和 (3) 的上述方法的优选方案。

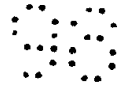
在步骤 (1) 中, 制备原料混合物。

首先, 把七钨酸铵、偏钒酸铵和碲酸溶于水, 制备含水混合物 (这种含水混合物命名为“混合物 A”)。

另外, 当锑用作组成元素时, 首先通过这样一种方法制备含水混合物, 其中把 Sb_2O_3 粉末分散在偏钒酸铵的水溶液中制备一分散体, 然后在回流条件下加热制备的分散体, 得到一溶液或浆料, 接着把七钨酸铵和任选的碲酸加到制备的溶液或浆料中, 得到一含水混合物 (这种含水混合物命名为“混合物 A'”)。

另一方面, 把草酸和铌酸溶于水并加热和搅拌, 得到一含水混合物 (这种含水混合物命名为“混合物 B”)。

把复合氧化物的组成元素 Z 和 / 或 E 的源如乙酸镱溶于水得到含水混合物 (这种含水混合物命名为“混合物 C”)。



另外，当本发明的氨氧化催化剂含上述任选组成元素Q时，把任选组成元素Q的硝酸盐、草酸盐、乙酸盐、氢氧化物、氧化物、铵盐、碳酸盐等溶于水，得到含水混合物（这种含水混合物命名为“混合物D”）。

把混合物B、C和任选混合物D依次加入混合物A或A'，得到一原料混合物。

当本发明的氨氧化催化剂进一步包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体时，制备的原料混合物还包含硅溶胶。硅溶胶可在原料混合物的上述制备操作过程中的任何时间添加，这些操作包括制备混合物A或A'和混合物B和C和任选混合物D以及把这些混合物A或A'与混合物B和C及任选的混合物D混合在一起。

这样制备的原料混合物可以是溶液或浆料。但是原料混合物通常制成浆料。

在步骤（2）中，在上述步骤（1）中制备的原料混合物进行喷雾干燥。原料混合物的喷雾干燥通常通过离心法、两相流喷咀法或高压喷咀法进行，得到干燥过的粒状催化剂前体。在这种情况下，优选使用通过水蒸汽、电加热器等加热的空气作干燥热源。喷雾干燥器在进入处到干燥器区域的温度优选150-300℃。

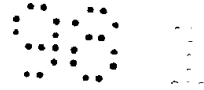
在步骤（3）中，在上述步骤（2）中制备的干燥的粒状催化剂前体进行焙烧得到一催化剂。干燥的粒状催化剂的焙烧在惰性气体如氮气、氩气或氦气的气氛中，基本上没有氧下进行，优选在惰性气流下，在500-700℃，优选550-650℃，焙烧0.5-20小时，优选1-8小时。

关于焙烧，可以使用一种窑，如旋转窑、隧道式窑、隔焰式窑和流化式火窑。催化剂的焙烧可以重复进行。

在进行步骤（3）的焙烧前，干催化剂前体可以进行预焙烧。即在步骤（3）焙烧前，在上述步骤（2）中制备的干催化剂前体可以在空气气氛中，或在空气流下，在200-400℃预焙烧1-5小时。

在本发明的催化剂存在下，在气相中丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应可生产丙烯腈或甲基丙烯腈。

另外，如上所述，在本发明的另一方案中，提供了丙烯腈或甲基丙



烯腈的生产方法，该方法包括在气相中在上述定义的催化剂存在下，丙烷或异丁烷与氨和分子氧反应。

用于本发明方法的丙烷或异丁烷和分子氧不必须要特别高纯度，但是可以是工业级的。

分子氧源的实例包括空气、富氧空气和纯氧。而且这种分子氧源可以用氮气、氩气、氦、二氧化碳、水蒸汽等稀释。

在本发明的方法中，用于氨氧化的氨与丙烷或异丁烷的摩尔比通常为0.3 - 1.5，优选为0.8 - 1.0。通过使用本发明的催化剂，丙烷或异丁烷的氨氧化反应可以在比使用传统的氨氧化催化剂的方法要求的氨与丙烷或异丁烷的摩尔比小的条件下进行。

用于氨氧化反应的分子氧与丙烷或异丁烷的摩尔比通常为0.1 - 6，优选0.5 - 4。

在本发明的方法中，氨氧化反应温度通常为350 - 500℃，优选为380-470℃。

在本发明的方法中，氨氧化反应的压力通常为0.5 - 5大气压，优选大气压力 - 3大气压。

气体原料与催化剂的接触时间通常为0.1 - 10秒·克/毫升，优选为0.5 - 5秒·克/毫升。在本发明的方法中，丙烷或异丁烷氨氧化反应过程中的接触时间由下式决定：

$$\text{接触时间 (秒} \cdot \text{克/毫升)} = (W/F) \times \frac{273}{(273+T)}$$

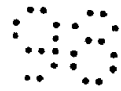
其中：

W表示反应器中的催化剂的重量 (g)；

F表示气体原料的流速 (N cc/秒) [N cc的意思是在标准温度和压力条件下 (0℃, 1大气压) 测量的毫升数]；和

T表示氨氧化反应温度 (℃)。

在气相中通过丙烷或异丁烷的氨氧化反应生产丙烯腈或甲基丙烯腈的本发明的方法可以在传统的反应器例如固定床反应器、流化床反应



器或移动床反应器中进行。为利于除去氨氧化反应过程中产生的反应热，优选在流化床反应器中进行。在本发明的方法中采用的反应方式或是单程方式或循环方式。

下面，参考下述的实施例和对比例更详细地描述本发明，这些实施例和对比例不构成对本发明范围的限制。

在下述的实施例和对比例中，供入氨与供入丙烷的比率（下文通称“氨/丙烷摩尔比”）(R)定义如下：

$$R = \frac{\text{供入氨的摩尔数}}{\text{供入丙烷的摩尔数}}$$

此外，丙烯腈的丙烷基产率[Y(C3)](%)和丙烯腈的氨基产率[Y(NH3)](%)都用于评价丙烷氨氧化反应的结果，且定义如下：

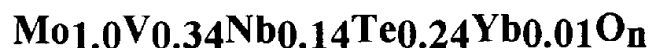
$$\text{丙烯腈的丙烷基产率}[Y(C3)](\%) = \frac{\text{生成的丙烯腈摩尔数}}{\text{供入丙烷的摩尔数}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈的氨基产率}[Y(NH3)](\%) = \frac{\text{生成的丙烯腈摩尔数}}{\text{供入氨的摩尔数}} \times 100$$

实施例1

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物：



其制备方法如下：

把374.12克七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、84.56克偏钒酸铵(NH₄VO₃)和117.11克碲酸(H₆TeO₆)₆在约60℃溶于1700克水中同时搅拌，随后冷却到约30℃，得到混合物A-1(对应于上述的混合物A)。

把51.11克的铌酸(Nb₂O₅·nH₂O)[含Nb₂O₅76.6%(重量)]和100.29克草酸(H₂C₂O₄·2H₂O)在约60℃溶于500克水中同时搅拌，随后冷却到

约30℃,得到混合物B-1(对应于上述的混合物B)。

把8.89克乙酸镱[Yb(CH₃COO)₃·4H₂O]在约60℃溶于280克水中同时搅拌,随后冷却到约30℃,得到混合物C-1(对应于上述的混合物C)。

把混合物B-1和C-1相继加入混合物A-1中得到一原料混合物。

使用离心型喷雾干燥装置,在装置的入口温度为240℃和出口温度为145℃的条件下,制备的原料混合物进行喷雾干燥,得到干燥的球形粒状催化剂前体。

制备的催化剂前体在275℃在空气气氛下预焙烧2小时,得到一氧化物。制备的氧化物85克加入内径为1英寸的不锈钢管中(SUS日本工业标准),然后在流速为150Ncc/分的氨气流下,在600℃焙烧2小时,得到一催化剂。

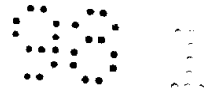
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,按如下方法连续地进行丙烷的氨氧化反应。

1.0克制备的催化剂加入内径为10毫米的固定床反应管。在装催化剂的反应管中,在催化剂和气体原料混合物(即丙烷,氨,分子氧和氯的气态混合物)之间的接触时间为1.0秒·克/毫升,在气体原料混合物中[丙烷:氨:分子氧:氯]的摩尔比为1.0:1.2:2.8:12.0(氨/丙烷摩尔比R=1.2),氨氧化温度为440℃和氨氧化压力为大气压的条件下,进行丙烷的氨氧化反应。分析来自反应管的生成的气态反应产物物流的一部分(其中反应产物是从氨/丙烷摩尔比R为1.2的气体原料混合物制备),测量丙烯腈的丙烷基产率[Y(C₃)](%)和丙烯腈的氨基产率[Y(NH₃)](%)。

气体原料混合物的组成改变,[丙烷:氨:分子氧:氯]摩尔比为1.0:1.0:2.8:12.0(氨/丙烷摩尔比=1.0)。然后在除氨/丙烷摩尔比(R)为1.0外的上述相同的条件下,进行丙烷的氨氧化反应。分析来自反应管的生成反应产物物流的一部分(其中从氨/丙烷的摩尔比R为1.0的气体原料混合物制备反应产物),测量丙烯腈的丙烷基产率[Y(C₃)](%)和丙烯腈的氨基产率[Y(NH₃)](%)。

气体原料混合物的组成改变,使[丙烷:氨:分子氧:氯]的摩尔比



为1.0:0.8:2.8:12.0(氨/丙烷摩尔比 $R = 0.8$),然后在除氨/丙烷的摩尔比为0.8以外的上述相同的条件下,进行丙烷的氨氧化反应。分析来自反应管的生成的气体反应产品物流的一部分(反应产物是从氨/丙烷的摩尔比 R 为0.8的气体原料混合物制备)测量丙烯腈的丙烷基产率 $[Y(C_3)](\%)$ 和氨基产率 $[(NH_3)](\%)$ 。

上述氨氧化反应的结果列于表1。

对比例1

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由式:



表示的复合氧化物,其制备方法除不使用乙酸镱 $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ 以外,其它与实施例1基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

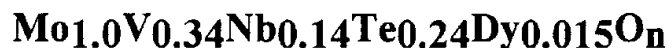
使用上述制备的催化剂,在与实施例1基本相同的条件下连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表1。

在实施例1和对比例1中 $Y(C_3)$ 和 $Y(NH_3)$ 之间的关系示于图1,其中 $Y(NH_3)$ 值(纵坐标)对 $Y(C_3)$ (横坐标)绘图。

实施例2

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除使用13.01克乙酸镱 $[Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ 代替乙酸镱 $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ 外,其它与实施例1基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在除把气体原料混合物的组成改变成使氨/丙烷摩尔比(R)为1.0和0.8以外,其它与实施例1基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例3

(氨氧化催化剂的制备)



氮氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用 13.16 克 乙酸铒 $[\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 代替 乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其余与实施例 1 基本相同。

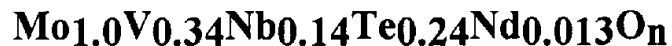
(丙烷的氮氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例 2 基本相同的条件下连续地进行丙烷的氮氧化反应。氮氧化反应的结果列于表 2。

实施例 4

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用 9.29 克 乙酸钕 $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 代替 乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外其它与实施例 1 基本相同。

(丙烷的氮氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例 2 基本相同的条件下,连续地进行丙烷氮氧化反应。氮氧化反应的结果列于表 2。

实施例 5

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用 10.94 克 乙酸钐 $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 代替 乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例 1 基本相同。

(丙烷的氮氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例 2 基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氮氧化反应。氮氧化反应结果列于表 2。

实施例 6

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:





其制备方法除用7.40克乙酸镧 $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [La_2O_3 含量为46.3%(重量)]代替乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例1基本相同。

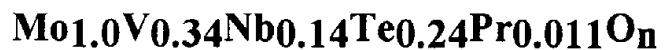
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例7

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用8.20克乙酸镨 $[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 代替乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例1基本相同。

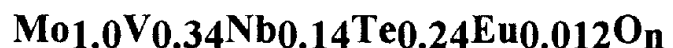
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例8

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用9.68克乙酸铕 $[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 代替乙酸镱 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其余与实施例1基本相同。

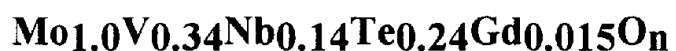
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

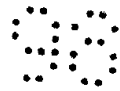
实施例9

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用12.84克乙酸钆 $[\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 代替乙酸镱



[Yb(CH₃COO)₃•4H₂O]外,其它与实施例1基本相同。

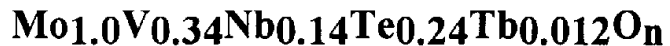
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例10

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用10.32克乙酸铽[Tb(CH₃COO)₃•4H₂O]代替乙酸镱[Yb(CH₃COO)₃•4H₂O]外,其于与实施例1基本相同。

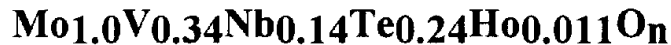
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例11

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用9.59克乙酸钬[Ho(CH₃COO)₃•4H₂O]代替乙酸镱[Yb(CH₃COO)₃•4H₂O]外其它与实施例1基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例12

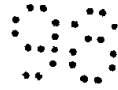
(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用10.57克乙酸铥[Tm(CH₃COO)₃•4H₂O]代替乙酸镱[Yb(CH₃COO)₃•4H₂O]外,其它与实施例1基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

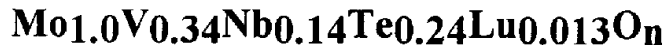


使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列如于表2。

实施例13

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用11.12克乙酸镱 $[\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 代替乙酸铽 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例1基本相同。

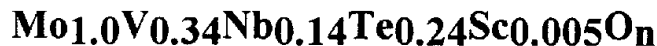
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

实施例14

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用3.19克硝酸钪 $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 代替乙酸铽 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ 外,其它与实施例1基本相同。

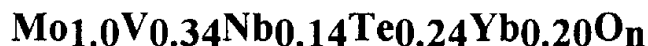
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表2。

对比例2

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括由下式表示的复合氧化物:



其制备方法除用把177.86克乙酸铽溶于3600克水中制得的含水混合物代替8.89克乙酸铽 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于280克水中制得的混合物C-1外,其它与实施例1基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例2基本相同的条件下,连续地

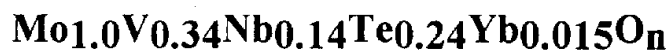


进行丙烷的氨氧化反应。反应结果列于表2。

实施例15

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体的量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为30% (重量)的 SiO_2 , 并且其中的复合氧化物由下式表示:



按如下方法制备。

在约60℃把521.60克的七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 117.90克的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 和163.28克碲酸 (H_6TeO_6) 溶于2400克水中同时搅拌, 此后冷却到约30℃得到混合物A-2(对应于上述的混合物A)。在约60℃把71.26克铌酸 $(\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O})$ [Nb_2O_5 含量为76.6% (重量)]和165.73克草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于680克水中并搅拌, 随后冷却到约30℃, 得到混合物B-2(对应于上述混合物B)。

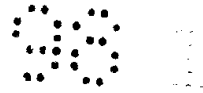
在约60℃把18.99克硝酸镱 $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于50克水中同时搅拌, 随后冷却到约30℃, 得到混合物C-2(对应于上述的混合物C)。

把混合物B-2和C-2及1000克 SiO_2 含量为30%(重量)的硅溶胶相继地加入混合物A-2同时搅拌, 得到一原料混合物。制备的原料混合物按与实施例1相同的方式进行喷雾干燥, 预焙烧和焙烧, 得到一催化剂。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂, 按如下方法连续地进行丙烷的氨氧化反应。

把45.0克上述制备的催化剂装入内径为25毫米的Vycor玻璃流化床反应管。在装入催化剂的反应管中, 在催化剂与气体原料混合物(即丙烷, 氨, 分子氧和氮的气体混合物)之间的接触时间为3.0秒·克/毫升, 在气体原料混合物中[丙烷: 氨: 分子氧: 氮]的摩尔比为1.0: 1.0: 2.8: 12.0(即氨/丙烷摩尔比 $R=1.0$), 氨氧化温度为440℃和氨氧化压力为大气压的条件下, 进行丙烷的氨氧化反应。分析来自反应管的生成的气体反应产品物流的一部分(其中反应产物是从氨/丙烷摩尔 $R=1.0$ 的气体原料混合物制备),



测量丙烯腈的丙烷基产率[Y(C3)](%)和氨基产率[Y(NH3)](%)。

气体原料混合物的组成发生改变,使[丙烷:氨:分子氧:氮]的摩尔比为1.0:0.8:2.8:12.0(氨/丙烷摩尔比R为0.8)。然后,在除氨/丙烷摩尔比R为0.8以外的上述相同条件下进行丙烷的氨氧化反应。分析来自反应管的生成气体反应产品物流的一部分(其中反应产物是由氨/丙烷摩尔比R为0.8的气体原料混合物制备),测量丙烯腈的丙烷基产率[Y(C3)](%)和氨基产率[Y(NH3)](%)。上述氨氧化反应的结果列于表3。

对比例3

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为30%(重量)的SiO₂,且其中复合氧化物由下式表示:



其制备方法除不用硝酸镱[Yb(NO₃)₃•4H₂O]外,其它与实施例15基本相同。

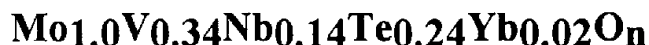
(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例15基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表3。

实施例16

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为30%(重量)的SiO₂,且复合氧化物由下式表示:



其制备方法除用25.32克硝酸镱[Yb(NO₃)₃•4H₂O]代替18.99克硝酸镱外,其它与实施例15基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例15基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。反应结果列于表3。



实施例17

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体的量按复合氧化物和二氧化硅载体总重量计为30% (重量) 的 SiO_2 ,且复合氧化物由下式表示:



其制备方法除用 19.32 克硝酸镝 $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 代替硝酸铽 $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例15基本相同。

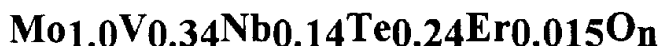
(丙烷的氮氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例15基本相同的条件下,连续进行丙烷的氮氧化反应。氮氧化反应的结果列于表3。

实施例18

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体的量基于复合氧化物和二氧化硅载体总重量为30% (重量) 的 SiO_2 ,且复合氧化物由下式表示:



其制备方法除用 19.53 克硝酸铒 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 代替硝酸铽 $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 外,其它与实施例15基本相同。

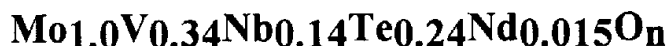
(丙烷的氮氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例15基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氮氧化反应。氮氧化反应的结果列于表3。

实施例19

(氮氧化催化剂的制备)

氮氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体含量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为30% (重量) 的 SiO_2 ,且复合氧化物由下式表示:



其制备方法除用 19.31 克硝酸钕 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 代替硝酸铽



[Tb(NO₃)₃ • 4H₂O]外,其它与实施例15基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实例15基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应。氨氧化反应的结果列于表3。

实施例20

(氨氧化催化剂的制备)

氨氧化催化剂包括在其上载有复合氧化物的二氧化硅载体,其中二氧化硅载体的含量按复合氧化物和二氧化硅载体的总重量计为30%(重量)的SiO₂,且其中复合氧化物由下式表示:



其制备方法除用19.58克硝酸钐[Sm(NO₃)₃•6H₂O]代替硝酸镱[Y(NO₃)₃•4H₂O]外,其它与实施例15基本相同。

(丙烷的氨氧化反应)

使用上述制备的催化剂,在与实施例15基本相同的条件下,连续地进行丙烷的氨氧化反应,氧化反应的结果列于表3。

表 1

	氨氧化催化剂的组成	R ¹⁾ =1.2		R=1.0		R=0.8	
		Y(C ₃) ²⁾	Y(NH ₃) ³⁾	Y(C ₃)	Y(NH ₃)	Y(C ₃)	Y(NH ₃)
实施例1	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Yb _{0.010} O _n	57.1	47.6	56.8	56.8	56.3	70.4
对比例1	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} O _n	55.3	46.1	54.3	54.3	51.6	64.5

注: 在实施例1和对比例1中,使用固定床反应器(内径为10毫米)的氨氧化反应的反应条件:

温度 = 440℃; 压力 = 大气压; 接触时间 = 1.0秒•克/毫升;

[丙烷: 氨: 氧: 氮]的摩尔比 = 1: (1.2, 1.0和0.8): 2.8: 12

注1): R表示供入氨与供入丙烷的摩尔比。

注2): Y(C₃)表示丙烯腈的丙烷基产率(%)。

注3): Y(NH₃)表示丙烯腈的氨基产率(%)。



表 2

	氮氧化催化剂的组成	R ¹⁾ = 1.0		R=0.8	
		Y(C ₃) ²⁾	Y(NH ₃) ³⁾	Y(C ₃)	Y(NH ₃)
实施例2	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Dy _{0.015} O _n	56.5	56.5	56.2	70.3
实施例3	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Er _{0.015} O _n	56.3	56.3	55.9	69.9
实施例4	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Nd _{0.013} O _n	55.8	55.8	55.3	69.1
实施例5	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Sm _{0.013} O _n	55.6	55.6	55.0	68.8
实施例6	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} La _{0.010} O _n	55.4	55.4	54.9	68.6
实施例7	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Pr _{0.011} O _n	55.6	55.6	55.1	68.9
实施例8	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Eu _{0.012} O _n	55.5	55.5	54.9	68.6
实施例9	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Gd _{0.015} O _n	55.1	55.1	54.6	68.3
实施例10	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Tb _{0.012} O _n	55.3	55.3	54.7	68.4
实施例11	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Ho _{0.011} O _n	55.1	55.1	54.9	68.6
实施例12	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Tm _{0.012} O _n	55.8	55.8	55.1	68.9
实施例13	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Lu _{0.013} O _n	55.2	55.2	54.7	68.4
实施例14	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Sc _{0.005} O _n	55.0	55.0	54.4	68.0
对比例2	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Yb _{0.200} O _n	42.1	42.1	40.9	51.1

注： 在实施例2 - 14和对比例2中，使用固定床反应器（内径：10毫米）的

氮氧化反应条件：

温度 = 440℃； 压力 = 大气压； 接触时间 = 1.0秒 · 克/毫升；

[丙烷： 氨： 氧： 氮]的摩尔比 = 1： （1.0和0.8）： 2.8:12

注1)： R 表示供入氨与供入丙烷的摩尔比。

注2)： Y (C₃) 表示丙烯腈的丙烷基产率(%)。

注3)： Y (N H₃) 表示丙烯腈的氨基产率(%)。

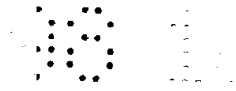


表 3

	氮氧化催化剂的组成 ⁴⁾	R = 1.0		R=0.8	
		Y(C ₃) ²⁾	Y(NH ₃) ³⁾	Y(C ₃)	Y(NH ₃)
实施例15	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Yb _{0.015} O _n /SiO ₂	52.1	52.1	51.7	64.6
对比例3	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} O _n /SiO ₂	50.8	50.8	48.7	60.9
实施例16	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Yb _{0.020} O _n /SiO ₂	52.2	52.2	51.8	64.8
实施例17	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Dy _{0.015} O _n /SiO ₂	52.2	52.2	51.6	64.5
实施例18	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Er _{0.015} O _n /SiO ₂	52.1	52.1	51.4	64.3
实施例19	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Sm _{0.015} O _n /SiO ₂	51.9	51.9	51.3	64.1
实施例20	Mo _{1.0} V _{0.34} Nb _{0.14} Te _{0.24} Nd _{0.015} O _n /SiO ₂	51.9	51.9	51.2	64.0

注：在实施例15 - 20和对比例3中，使用流化床反应器（内径：25毫米）的氮氧化反应的反应条件：

温度 = 440℃；压力 = 大气压；接触时间 = 3.0秒 · 克 / 毫升；

[丙烷：氨：氧：氮]的摩尔比 = 1：（1.0和0.8）：2.8：12

注1）：R表示供入氨与供入丙烷的摩尔比。

注2）：Y(C₃)表示丙烯腈的丙烷基产率(%)。

注3）：Y(NH₃)表示丙烯腈的氨基产率(%)。

注4）：在实施例15 - 20和对比例3中，二氧化硅(SiO₂)载体含量为30wt %。

本发明的氮氧化催化剂易生产，并可以提高丙烯腈或甲基丙烯腈的氨基产率，而不损失丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烷或异丁烷基产率，因此，原料氨和原料丙烷或异丁烷可以同时地有效利用。

图1

