

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380110318.5

[51] Int. Cl.

*B01J 23/28 (2006.01)*

*B01J 37/08 (2006.01)*

*C07C 51/215 (2006.01)*

*C07C 57/05 (2006.01)*

*C07C 253/24 (2006.01)*

*C07C 255/08 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年5月10日

[11] 公开号 CN 1771085A

[22] 申请日 2003.6.9

[21] 申请号 200380110318.5

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007274 2003.6.9

[87] 国际公布 WO2004/108278 日 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.25

[71] 申请人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 驹田悟 庄司定雄

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 36 页

[54] 发明名称

氧化或氨氧化催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种用于丙烷或异丁烷的气相催化氧化或气相催化氨氧化的氧化物催化剂，其包含以特定原子比含有钼(Mo)、钒(V)、铌(Nb)和锑(Sb)作为组成元素的氧化物，所述氧化物催化剂的还原率为8-12%，比表面积为5-30m<sup>2</sup>/g。还提供了一种用于高效生产该催化剂的方法。

1. 一种用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂，其包含由下式(1)表示的氧化物：



其中：

a、b、c 和 n 分别为钒(V)、铌(Nb)、锑(Sb)和氧(O)相对于钼(Mo)的原子比，

其中：

$$0.1 \leq a \leq 1,$$

$$0.01 \leq b \leq 1,$$

$$0.01 \leq c \leq 1, \text{ 和}$$

n 是满足存在的氧以外的其他组成元素的化合价要求所需的氧原子数，

所述催化剂的还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g，

所述还原率由下式(2)表示：

$$\text{还原率}(\%) = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

其中：

n 的定义如式(1)，和

n<sub>0</sub> 是当所述式(1)氧化物中氧以外的其他组成元素分别呈其他组成元素的最大氧化数时所需的氧原子数。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其中式(1)中的 a、b 和 c 如下所述：

$$0.1 \leq a \leq 0.3,$$

$$0.05 \leq b \leq 0.2,$$

$$0.1 \leq c \leq 0.3.$$

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其进一步包含在其上负载有所述氧化物的二氧化硅载体，其中所述二氧化硅载体的存在量就 SiO<sub>2</sub> 而言，基于所述氧化物和所述二氧化硅载体的总重量为 20-60 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的催化剂，其中式(2)中的 n<sub>0</sub> 为 4-5。

5. 一种生产权利要求 1 的催化剂的方法，其包括以下步骤：

提供含有钼化合物、钒化合物、铌化合物和锑化合物的含水原料混合物，

将所述含水原料混合物干燥，从而得到干燥的催化剂前体，和

将所述干燥的催化剂前体在煅烧条件下煅烧，其中所述干燥的催化剂前体的加热温度连续或间歇地由低于 400°C 的温度升高到 550-700°C 的温度范围内，其中调节所述煅烧条件以使当加热温度达到 400°C 时，被煅烧的所述催化剂前体的还原率为 8-12%，其中所述还原率如权利要求 1 所定义，从而得到还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述含水原料混合物通过将含有钼化合物、钒化合物和锑化合物的含水混合物(A)与含有铌化合物的含水液体(B)混合而得到。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述含水混合物(A)通过在 50°C 或以上的温度下，在含水溶剂中加热钼化合物、钒化合物和锑化合物而得到。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中在所述加热后，将过氧化氢加入所述含水混合物(A)中。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述过氧化氢的量应使所述过氧化氢与所述锑化合物就锑而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb 摩尔比)为 0.01-20。

10. 根据权利要求 6 的方法，其中所述含水液体(B)除了所述铌化合物之外还包含二羧酸，其中所述二羧酸与所述铌化合物就铌而言的摩尔比(二羧酸/Nb 摩尔比)为 1-4。

11. 根据权利要求 6 或 10 的方法，其中至少部分包含铌化合物的所述含水液体(B)以其与过氧化氢的混合物形式使用。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中所述过氧化氢的量应使所述过氧化氢与所述铌化合物就铌而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb 摩尔比)为 0.5-20。

13. 根据权利要求 6 或 10 的方法，其中至少部分包含铌化合物的所述含水液体(B)以其与过氧化氢和锑化合物的混合物形式使用。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中，

所述过氧化氢的量应使所述过氧化氢与所述铌化合物就铌而言的摩尔

比( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$  摩尔比)为 0.5-20, 和

与至少部分所述含水液体(B)和所述过氧化氢混合的所述铈化合物的量应使所述铈化合物就铈而言与所述铌化合物就铌而言的摩尔比( $\text{Sb}/\text{Nb}$  摩尔比)不超过 5。

15. 根据权利要求 5 的方法, 其中至少部分所述煅烧在惰性气体气氛中进行, 其中:

当所述煅烧以分批方式进行时, 所述惰性气体以不低于 50N 升/小时/千克所述干燥的催化剂前体的流速供应, 和

当所述煅烧以连续方式进行时, 所述惰性气体以不低于 50N 升/千克所述干燥的催化剂前体的流速供应。

16. 根据权利要求 5 或 15 的方法, 其中所述煅烧包括预煅烧和终煅烧, 其中所述预煅烧在 250-400°C 的温度范围内进行, 所述终煅烧在 550-700°C 的温度范围内进行。

17. 根据权利要求 5、15 或 16 的方法, 其中在所述煅烧过程中, 将氧化剂或还原剂加入进行所述煅烧的气氛中, 从而在温度达到 400°C 时, 使被煅烧的所述催化剂前体的还原率为 8-12%。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述氧化剂是氧气。

19. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述还原剂是氨。

20. 一种生产丙烯酸或甲基丙烯酸的方法, 其包括使丙烷或异丁烷与分子氧在权利要求 1 的催化剂存在下在气相中反应。

21. 一种生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法, 其包括使丙烷或异丁烷与氨及分子氧在权利要求 1 的催化剂存在下在气相中反应。

## 氧化或氨氧化催化剂

### 技术领域

本发明涉及用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂。更具体而言，本发明涉及用于氧化或氨氧化的氧化物催化剂，其包含以特定原子比含有钼(Mo)、钒(V)、铌(Nb)和锑(Sb)的氧化物，其中，所述氧化物催化剂的还原率为8-12%，比表面积为5-30m<sup>2</sup>/g。本发明还涉及一种用于高效生产该催化剂的方法。本发明催化剂的优点不仅在于在氧化或氨氧化中目标产物的选择性和收率高，而且即使在长的反应时间下使用该催化剂，目标产物的收率也只呈现很小的降低。因此，当本发明的催化剂用于进行丙烷或异丁烷在气相中的催化氧化或氨氧化时，可以长时间高收率的稳定生成不饱和羧酸或不饱和腈(即(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯腈)。此外，因为本发明的催化剂随着反应时间的推移只呈现很小程度的收率降低，因此本发明催化剂的优点还在于，当如本领域通常所实施的那样，为了防止由于钼从催化剂中挥发或流失所引起的催化剂降解来保持高收率而将钼化合物加入催化氧化或氨氧化反应体系中时，加入的钼化合物的量和加入钼化合物的频率，与使用常用催化剂的情况相比可以降低，这样就可以经济地进行反应。此外，本发明催化剂的优点还在于可以呈现适当的催化剂活性，并因此可以避免反应所需催化剂量过大，从而导致反应器负载过重，生成的反应热变得太集中而不可能从反应体系进行满意除热的问题。

### 现有技术

一般情况下，众所周知的是通过丙烯或异丁烯的氨氧化生产(甲基)丙烯腈的方法和通过丙烯或异丁烯的氧化生产(甲基)丙烯酸的方法。近来，作为这种丙烯或异丁烯氧化或氨氧化方法的替代方法，人们已经注意到了通过丙烷或异丁烷在气相中催化氨氧化生产(甲基)丙烯腈的方法和通过丙烷或异丁烷的催化氧化生产(甲基)丙烯酸的方法。

作为可以用于增加这些方法中所用反应的选择性和收率的催化剂，已经提出了大量含有钼、钒、铌和锆的氧化物催化剂。

例如，在各种专利文件，如未审日本专利申请公开说明书 Hei 9-157241(对应于美国专利第 5,750,760 号和 EP 767164B1)、Hei 10-45664 和 2002-239382(对应于 EP 1146067A1)中公开了各种旨在以高选择性和高收率生产(甲基)丙烯腈或(甲基)丙烯酸的催化剂组合物。

此外，还有一些现有技术文件公开了催化剂的组成元素平均化合价或公开了催化剂配方中氧的原子比。例如，未审日本专利申请公开说明书 2002-301373 中描述了催化剂组成元素(除了载体之外)的平均化合价。具体而言，该专利文件提到所述平均化合价通常是 4 到低于 6，优选 4.5-5.9，更优选 5-5.8。未审日本专利申请公开说明书 2003-24790(对应于美国专利申请公开 US 2002/0183548 A1 和 EP 1254708A2)提到，在催化剂配方中氧相对于钼的代表性原子比是 3-4.7。

然而，在这些专利文件中公开的催化剂(包含钼、钒、铌和锆)就性能而言仍不能令人满意，因此，不能在工业上被有效地使用。

已知各种生产可以增加氧化或氨氧化中目标产物的选择性和收率的催化剂的方法。例如，在未审日本专利申请公开说明书 Hei 10-28862、EP 895809A1、未审日本专利申请公开说明书 2001-58827、2002-301373、2002-316052 和 2003-24790(对应于美国专利申请公开 US 2002/0183548 A1 和 EP 1254708A2)中公开了该类催化剂的生产方法。

尤其是，现有技术文件提供了有关在生产可以提高氧化或氨氧化中目标产物的选择性和收率的催化剂的方法中所使用的煅烧方法的教导。例如，未审日本专利申请公开说明书 Hei 9-157241(对应于美国专利 5,750,760 和 EP 767164B1)提到，煅烧可以在含氧气氛中进行，但是优选在无氧气氛中进行。未审日本专利申请公开说明书 Hei 10-28862 提到，煅烧可以用流化床炉或回转炉，或者用这些炉的组合进行。未审日本专利申请公开说明书 Hei 10-45664 提到，在进行煅烧之前，催化剂前体可以在空气中进行热分解以从催化剂前体中脱除大部分挥发性组分。此外，未审日本专利申请公开说明书 2002-316052 提到，在连续煅烧的情况下，在以 500-10000N 升/kg

所提供的催化剂前体的流速提供惰性气体的同时进行煅烧，从而实现催化剂前体的热分解。

然而，就这些现有技术文件中使用的煅烧方法而言，还没有发现所得催化剂中主要影响目标产物的选择性和收率的重要因素。因此，利用常规方法生产的催化剂所呈现的对目标产物的选择性和收率从工业角度来看还不能令人满意。

工业应用的催化剂不仅需要在反应初期呈现高收率，而且需要即使在反应长时间进行(具体而言，是 1500 小时或更长)时也能保持收率。当在长反应时间下不能保持收率时，就认为应把钝化的催化剂从反应器中取出并向反应器中供入新鲜的催化剂；然而，这种用新鲜催化剂替换钝化催化剂的问题在于替换操作繁杂，阻碍了反应器的连续操作，从经济角度看也是不利的。也可想象采取措施把降解的催化剂从反应器中取出并进行再生操作，从而得到再生的催化剂，然后将其重新返回到反应器中；然而，采取该措施的问题是，再生操作要花很长时间，并且需要复杂的再生设备和/或不能获得令人满意的催化剂再生。因此，需要在催化氧化或氨氧化反应中只呈现目标产物的收率很小程度降低的优异催化剂。例如，未审日本专利申请公开说明书 2002-239382(对应于 EP 1146067A1)中公开了一种催化剂，它的选择性保持在几乎相同的水平，然而，这种选择性只能保持较短的反应时间，即约 1000 小时。然而，这种催化剂呈现低活性，和因此呈现低的丙烷进料转化率；因此，当该催化剂以单程反应模式使用时，目标产物的收率不高。当催化剂呈现低的丙烷转化率时，可以想象采取措施从反应器的流出气中分离并回收未反应的丙烷并将其循环回反应器；然而，该措施的不利之处在于，分离、回收和再循环未反应丙烷的过程需要大规模的设备。未审日本专利申请公开说明书 Hei 11-169716 公开了可将收率保持在几乎相同的水平的催化剂，但是收率只能保持较短的反应时间，即约 1300 小时。然而，该专利文件的操作实施例中使用的催化剂却包含铈而非铈，并且对于含钼、钒、铈和铈的催化剂也没有具体的描述。此外，当含铈催化剂用于工业规模反应时，倾向于造成的问题是，随着反应时间的推移，铈会挥发并从催化剂中逸散出来，从而使反应不稳定并难以在工业上

长时间进行反应。在未审日本专利申请公开说明书 Hei 2-2877(对应于美国专利 4,784,979 和 EP 320124A)中,描述了铈与钒的氧化还原反应,但并未提出控制催化剂还原率的技术概念。此外,它假定在该专利文件的操作实施例中使用的催化剂生产条件下生产的催化剂的还原率将比 8%低得多。

另一方面,就含钼催化剂而言,有些情况下催化剂会由于钼从催化剂中挥发或逸散而发生降解,但是与由于碲的挥发或逸散而造成的降解相比,该降解程度低。为了防止该降解,通常已知的方法是在反应过程中将钼化合物加入反应器中。

例如,未审日本专利申请公开说明书 2001-213855 公开了一种通过使用含钼、钒、铈和铈的催化剂而稳定地、高收率地生产不饱和腈的方法,其中该方法包括向反应体系中加入含有至少一种选自碲化合物和钼化合物的补偿化合物的步骤。在该专利文件中,所描述的补偿化合物的量为应使得补偿化合物与催化剂的重量比等于或小于 0.1/1,优选等于或小于 0.02/1。在该专利文件的实施例 2 中,描述了反应总共进行 53 小时,其中在反应过程中,将碲化合物和钼化合物二者同时加入反应体系中,相对于 45 克催化剂而言,各自的量为 0.1 克(即,每种化合物与催化剂的重量比为 0.0022/1)。这意味着每小时的反应时间加入反应体系中的钼化合物的量应使钼化合物与催化剂的重量比大到 0.000042/1;也就是说将大量的钼化合物加入反应体系中。在为了保持收率而把钼化合物加入反应体系中的情况下,当钼化合物大量加入时,所发生的问题不仅仅是钼化合物的成本变大,这是经济上不利的,而且当使用流化床反应器进行反应时,加入的钼化合物会粘附在反应器的除热盘管上,因此阻碍了向除热盘管中的传热,并使得反应不能稳定进行。因此,需要一种具有以下优点的催化剂:在进行向反应体系中加入钼化合物的常规操作中,钼化合物的加入量以及钼化合物的添加频率可以降低到尽可能低的程度。

为了稳定而经济地以工业规模生产目标产物,尤其重要的是从反应一开始就将目标产物的收率在高水平下保持 1500 小时以上。就此而言,需要呈现如下性能的催化剂:即使在反应开始后 1500 小时以上后,仅通过向反应体系中加入少量的钼化合物就能保持高的收率。然而,尚未已知仅使目



标产物收率降低较小，从而能够仅通过在反应过程中加入少量的钨化合物而保持高收率的优异催化剂。

此外，应当注意的是就在工业上用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂而言，需要催化剂呈现重要的性能，即除了高收率和随着时间的推移具有高的收率稳定性之外，催化剂呈现适当的活性。通常而言，当在催化氧化或氨氧化中使用低活性催化剂时，为了得到所用原料的希望转化率，催化剂以增加的量使用。然而，在该情况下当催化剂活性太低时，缺点在于不仅需要太大量的催化剂，而且反应器负载加重，反应器尺寸也需增加。

在催化剂活性太低的情况下，自然可想到的是采取通过提高反应温度来增加催化活性的措施；然而，该措施所带来的问题不仅在于，当反应温度提高到高于适当温度的水平时，目标产物的收率降低，而且在氨氧化反应的情况下，用作原料的氨会浪费地燃烧掉，而不是用于生成目标产物。还有，不希望使用过高的反应温度的原因是其会对反应器材料造成不利影响。

另一方面，当在催化氧化或氨氧化中使用活性过高的催化剂时，问题在于所用原料的转化率会增加得太多，导致目标产物的收率降低并生成太大量的反应热。因此，可想到采取降低催化剂的用量的措施。然而，该措施会产生以下问题。就用于以工业规模进行催化氧化或氨氧化的流化床反应器而言，流化床反应器安装有除热盘管以除去氧化或氨氧化过程中产生的反应热。此时，当为了避免催化活性过高产生的不利影响而降低催化剂的用量时，催化剂用量的降低会导致催化剂与除热盘管之间的接触面积降低，从而导致不可能进行满意的除热和继续操作反应器。另一个问题是，每单位重量催化剂对应的原料气体的量变得太大，这倾向于使催化剂降解。可想而知，要采取通过降低反应温度来降低催化剂活性的措施；然而，该措施所带来的问题是，会降低对目标产物的选择性。

由此可见，尚未已知一种如下催化剂：其优点不仅在于在氧化或氨氧化中目标产物的选择性和收率高，而且即使在长的反应时间下，催化剂仅呈现很小的目标产物的收率降低，并且在呈现适当催化活性的同时，可以容易地将目标产物的收率长时间保持在高水平上。

## 发明概述

在这种情况下，本发明发明人进行了广泛而深入的研究，目的是解决现有技术的上述问题，具体而言，意欲开发出一种优异的用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的含有钼、钒、铌和锑的氧化催化剂，并开发一种生产该类优异催化剂的方法。因此，出人意料地发现该目的通过包含以特定原子比含有钼(Mo)、钒(V)、铌(Nb)和锑(Sb)的氧化物的催化剂实现，其中所述氧化物催化剂的还原率为8-12%，比表面积为5-30m<sup>2</sup>/g。也就是说，已经出人意料地发现该类催化剂呈现优异的性能：可以呈现适当的催化剂活性；反应结果(对目标产物的选择性和收率)令人满意；催化剂即使在长的反应时间下，也只呈现目标产物收率微小的降低，因此，通过甚至在长的反应时间内以较低添加频率仅加入少量钼化合物就可以容易地避免收率的降低。本发明发明人还发现，该催化剂可以通过使用特定煅烧条件的催化剂生产方法高效地生产。基于这些发现完成了本发明。

因此，本发明的目的是提供一种用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂，其包含以特定原子比含有钼(Mo)、钒(V)、铌(Nb)和锑(Sb)的氧化物，其中所述催化剂的优点不仅在于催化剂呈现高的目标产物收率和通过以较低添加频率向反应体系中仅加入少量的钼化合物可以在长的反应时间内将收率保持高水平，而且还在于可以呈现适当的催化剂活性。

本发明的另一个目的是提供一种高效生产上述催化剂的方法。

本发明的再一个目的是提供一种通过使用上述催化剂而生产不饱和羧酸或不饱和腈(即(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯腈)的方法。

## 发明详述

本发明的一个方面是提供一种用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂，其包含由下式(1)表示的氧化物：



其中：

a、b、c和n分别为钒(V)、铌(Nb)、锑(Sb)和氧(O)相对于钼(Mo)的原

子比,

其中:

$$0.1 \leq a \leq 1,$$

$$0.01 \leq b \leq 1,$$

$$0.01 \leq c \leq 1, \text{ 和}$$

$n$  是满足存在的氧以外的其他组成元素的化合价要求所需的氧原子数,

所述催化剂的还原率为 8-12%, 比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g,

所述还原率由下式(2)表示:

$$\text{还原率(\%)} = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

其中:

$n$  的定义如式(1), 和

$n_0$  是当式(1)氧化物中氧以外的其他组成元素分别呈现氧以外的其他组成元素的最大氧化数时所需的氧原子数。

本发明的另一方面是提供一种生产上述催化剂的方法, 其包括如下步骤:

提供含有钼化合物、钒化合物、铌化合物和锆化合物的含水原料混合物,

将含水原料混合物干燥, 从而得到干燥的催化剂前体, 和

将干燥的催化剂前体在煅烧条件下煅烧, 其中干燥的催化剂前体的加热温度连续或间歇地由低于 400°C 的温度升高到 550-700°C 的温度范围内, 其中调节煅烧条件以使当加热温度达到 400°C 时, 被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%, 其中还原率如以上对催化剂所定义,

从而得到还原率为 8-12%, 比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂。

为了容易地理解本发明, 以下列举本发明的主要特征和各种优选实施方案。

1. 一种用于丙烷或异丁烷在气相中催化氧化或氨氧化的催化剂, 其包含由下式(1)表示的氧化物:



其中：

a、b、c 和 n 分别为钒(V)、铌(Nb)、锑(Sb)和氧(O)相对于钼(Mo)的原子比，

其中：

$$0.1 \leq a \leq 1,$$

$$0.01 \leq b \leq 1,$$

$$0.01 \leq c \leq 1, \text{ 和}$$

n 是满足存在的氧以外的其他组成元素的化合价要求所需的氧原子数，

催化剂的还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g，

还原率由下式(2)表示：

$$\text{还原率}(\%) = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

其中：

n 的定义如式(1)，和

n<sub>0</sub> 是当式(1)氧化物中氧以外的其他组成元素分别呈氧以外的其他组成元素的最大氧化数时所需的氧原子数。

2. 根据上述第 1 项的催化剂，其中式(1)中的 a、b 和 c 如下所述：

$$0.1 \leq a \leq 0.3,$$

$$0.05 \leq b \leq 0.2,$$

$$0.1 \leq c \leq 0.3.$$

3. 根据上述第 1 或 2 项的催化剂，其进一步包含在其上负载有氧化物的二氧化硅载体，其中所述二氧化硅载体的存在量就 SiO<sub>2</sub> 而言，基于氧化物和二氧化硅载体的总重量为 20-60 重量%。

4. 根据上述 1-3 中任一项的催化剂，其中式(2)中的 n<sub>0</sub> 为 4-5。

5. 一种生产上述第 1 项的催化剂的方法，其包括以下步骤：

提供含有钼化合物、钒化合物、铌化合物和锑化合物的含水原料混合物，

将含水原料混合物干燥，从而得到干燥的催化剂前体，和

将干燥的催化剂前体在煅烧条件下煅烧，其中干燥的催化剂前体的加

热温度连续或间歇地由低于 400℃ 的温度升高到 550-700℃ 的温度范围内，其中调节煅烧条件以使当加热温度达到 400℃ 时，被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%，其中还原率如上述第 1 项所定义，

从而得到还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂。

6. 根据上述第 5 项的方法，其中含水原料混合物通过将含有钼化合物、钒化合物和铈化合物的含水混合物(A)与含有铌化合物的含水液体(B)混合而得到。

7. 根据上述第 6 项的方法，其中含水混合物(A)通过在 50℃ 或以上的温度下，在含水溶剂中加热钼化合物、钒化合物和铈化合物而得到。

8. 根据上述第 7 项的方法，其中在加热后，将过氧化氢加入含水混合物(A)中。

9. 根据上述第 8 项的方法，其中过氧化氢的量应使过氧化氢与铈化合物就铈而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb 摩尔比)为 0.01-20。

10. 根据上述第 6 项的方法，其中含水液体(B)除了铌化合物之外还包含二羧酸，其中二羧酸与铌化合物就铌而言的摩尔比(二羧酸/Nb 摩尔比)为 1-4。

11. 根据上述第 6 或 10 项的方法，其中至少部分包含铌化合物的含水液体(B)以其与过氧化氢的混合物形式使用。

12. 根据上述第 11 项的方法，其中过氧化氢的量应使过氧化氢与铌化合物就铌而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb 摩尔比)为 0.5-20。

13. 根据上述第 6 或 10 项的方法，其中至少部分包含铌化合物的含水液体(B)以其与过氧化氢和铈化合物的混合物形式使用。

14. 根据上述第 13 项的方法，其中，

过氧化氢的量应使过氧化氢与铌化合物就铌而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb 摩尔比)为 0.5-20，和

与至少部分含水液体(B)和过氧化氢混合的铈化合物的量应使铈化合物就铈而言与铌化合物就铌而言的摩尔比(Sb/Nb 摩尔比)不超过 5。

15. 根据上述第 5 项的方法，其中至少部分煅烧在惰性气体气氛中进行，其中：

当煅烧以分批方式进行时,惰性气体以不低于 50N 升/小时/千克干燥的催化剂前体的流速供应,和

当煅烧以连续方式进行时,惰性气体以不低于 50N 升/千克干燥的催化剂前体的流速供应。

16. 根据上述第 5 或 15 项的方法,其中煅烧包括预煅烧和终煅烧,其中预煅烧在 250-400°C 的温度范围内进行,终煅烧在 550-700°C 的温度范围内进行。

17. 根据上述第 5、15 或 16 项的方法,其中在煅烧过程中,将氧化剂或还原剂加入进行煅烧的气氛中,从而在温度达到 400°C 时,使被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%。

18. 根据上述第 17 项的方法,其中所述氧化剂是氧气。

19. 根据上述第 17 项的方法,其中所述还原剂是氨。

20. 一种生产丙烯酸或甲基丙烯酸的方法,其包括使丙烷或异丁烷与分子氧在上述第 1 项的催化剂存在下在气相中反应。

21. 一种生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法,其包括使丙烷或异丁烷与氨及分子氧在上述第 1 项的催化剂存在下在气相中反应。

下面,详细描述本发明。

本发明的催化剂包含钼、钒、铌和锑作为其组成元素。

本发明的催化剂包含由下式(1)表示的氧化物:



其中:

a、b、c 和 n 分别为钒(V)、铌(Nb)、锑(Sb)和氧(O)相对于钼(Mo)的原子比,

其中:

$$0.1 \leq a \leq 1,$$

$$0.01 \leq b \leq 1,$$

$$0.01 \leq c \leq 1, \text{ 和}$$

n 是满足存在的氧以外得其他组成元素的化合价要求所需的氧原子数。

在上述式(1)中, 优选 a、b 和 c(分别表示钒(V)、铌(Nb)和锑(Sb)相对于钼(Mo)的原子比)如下所述:  $0.1 \leq a \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.5$ , 更有利的是  $0.1 \leq a \leq 0.3$ ,  $0.05 \leq b \leq 0.2$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.3$ 。

当反应模式是流化床反应时, 催化剂需要具有高强度。因此, 在这种情况下, 优选本发明催化剂的使用形式应使式(1)的氧化物负载在足够量的二氧化硅载体上, 以提供令人满意的强度。

当本发明的催化剂进一步包含二氧化硅载体时, 优选二氧化硅载体具有负载在其上的氧化物, 其中二氧化硅载体的存在量就  $\text{SiO}_2$  而言, 基于氧化物与二氧化硅载体的总重量为 20-60 重量%, 更有利的是 30-50 重量%。

当催化剂中二氧化硅载体的量低于 20 重量%时, 催化剂的强度变得不能令人满意, 因此催化剂可能在反应过程中粉化并从反应器中逸散出来, 从而产生不可能以工业规模进行稳定反应的问题, 并且也会由于需要提供额外量的催化剂来补偿催化剂的损失而导致经济上的不利。

另一方面, 当催化剂中二氧化硅载体的量高于 60 重量%时, 不能获得令人满意的活性, 因此, 反应所需的催化剂量就会增加。特别是, 在反应模式是流化床反应的情况下, 当催化剂中二氧化硅载体的量高于 60 重量%时, 催化剂的比重就会变得太小, 导致难以获得优异的流动。

本发明催化剂的还原率为 8-12%, 优选 9-11%。当还原率低于 8%时, 对目标产物的选择性变低, 并且催化剂的活性变得极低。另一方面, 当还原率高于 12%时, 催化剂的活性变低, 而且对目标产物的选择性变得极低。

在本发明中, 还原率由下式(2)表示:

$$\text{还原率}(\%) = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

其中:

n 的定义如式(1), 和

$n_0$  是当式(1)氧化物中氧以外的其他组成元素分别呈氧以外的其他组成元素的最大氧化数时所需的氧原子数。

式(2)中的  $n_0$  可以通过计算由所用原料中包含的组成元素之比得到。组成元素的最大氧化数为: 钼的最大氧化数为 6; 钒的最大氧化数为 5; 铌的最大氧化数为 5; 锑的最大氧化数为 5。当催化剂包含除钼、钒、铌、锑和

氧之外的组成元素(如钨)时, 确定  $n$  和  $n_0$  以能反映出其他组成元素的化合价和其他组成元素相对于钼的原子比。

优选式(2)中  $n_0$  为 4-5。

在本发明中, 催化剂的比表面积通过 BET 法, 即基于 BET 吸附等温线(即 Brunauer-Emmett-Teller 吸附等温线)的方法测定。本发明催化剂的比表面积为  $5-30\text{m}^2/\text{g}$ , 优选  $7-20\text{m}^2/\text{g}$ 。

当催化剂的比表面积低于  $5\text{m}^2/\text{g}$  时, 既不能获得令人满意的催化剂活性, 也不能获得目标产物的高收率。另一方面, 当催化剂的比表面积高于  $30\text{m}^2/\text{g}$  时, 不能确保可以实现活性的任何提高, 而且有可能收率会变差, 且活性显著降低。此外, 带来的问题是在氨氧化反应的情况下, 作为原料使用的氨会浪费地燃烧掉而不是用于生成目标产物。

就在催化氧化或氨氧化反应过程中为了保持目标产物的收率而加入钼化合物的效果而言, 本发明发明人已经出人意料地发现, 所用催化剂的比表面积会大大影响所述加料的效果。当催化剂的比表面积小于  $5\text{m}^2/\text{g}$  时, 加入钼化合物几乎不能产生任何作用。当催化剂的比表面积大于  $30\text{m}^2/\text{g}$  时, 加入钼化合物的效果可以呈现一会儿, 然而, 在短时间内效果就会消失, 也就是说很快发生催化剂的降解, 从而使得需要增加钼化合物的加入量和增加钼化合物的添加频率。催化剂的比表面积对添加钼化合物的效果造成该影响的原因还未可知。然而, 我们猜测, 当催化剂的比表面积小于  $5\text{m}^2/\text{g}$  时, 催化剂活性物种的有效表面积变得太小, 从而妨碍了催化剂活性物种完全接收添加钼化合物的效果。我们还推测, 当催化剂的比表面积大于  $30\text{m}^2/\text{g}$  时, 因为催化剂活性物种的有效表面积大于  $30\text{m}^2/\text{g}$ , 从而大大地不利地加速了钼从催化剂活性物种上的逸散。

在本发明中, 催化剂的活性可以用在  $440^\circ\text{C}$  的反应温度下测定的活性来表示。在工业上, 优选所述活性为  $1.5-10(\times 10^3 \text{小时}^{-1})$ , 更有利的是  $2-6(\times 10^3 \text{小时}^{-1})$ , 还更有利的是  $2-4(\times 10^3 \text{小时}^{-1})$ 。在本发明中, 催化剂的活性通过下式进行定义:

$$\text{活性}(\text{小时}^{-1}) = -3600/(\text{接触时间}) \times \ln((100-\text{丙烷或异丁烷转化率})/100)$$

(其中,  $\ln$  是自然对数)。



下面，将详细解释生产本发明催化剂的方法。

本发明的催化剂可以高效地例如通过生产本发明催化剂的方法生产，所述方法包括以下步骤：

提供含有钼化合物、钒化合物、铌化合物和锆化合物的含水原料混合物，

将含水原料混合物干燥，从而得到干燥的催化剂前体，和

将干燥的催化剂前体在煅烧条件下煅烧，其中干燥的催化剂前体的加热温度连续或间歇地由低于 400°C 的温度升高到 550-700°C 的温度范围内，其中调节煅烧条件以使当加热温度达到 400°C 时，被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%，其中还原率如对本发明催化剂所定义，

从而得到还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂。

以下详细描述生产本发明催化剂的该方法。生产本发明催化剂的该方法包括以下步骤：提供含水原料混合物的步骤，干燥含水原料混合物从而得到干燥的催化剂前体的步骤，和煅烧干燥的催化剂前体的步骤。以下将详细描述这些步骤。

#### <含水原料混合物的制备步骤>

就作为钼源用于本发明方法中含水原料混合物的制备步骤中的钼化合物而言，没有特别的限制。优选的钼化合物的实例包括七钼酸铵等。

就作为钒源的钒化合物而言，可以有利地使用偏钒酸铵等。

就作为铌源的铌化合物而言，可以使用至少一种选自铌酸、铌的无机酸盐、铌的有机酸盐等的化合物。其中，优选铌酸。

铌酸由下式表示： $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ，也称作“氢氧化铌”或“水合氧化铌”。

如未审日本专利申请公开说明书 Hei 11-47598 所述，就铌酸而言，优选使用的铌酸呈含铌酸的含水混合物形式，其包含铌酸、二羧酸(如草酸)和氨，其中二羧酸与铌酸就铌而言的摩尔比(二羧酸/Nb 摩尔比)为 1-4 且氨与铌酸就铌而言的摩尔比(氨/Nb 摩尔比)为 2 或以下。

就作为锆源的锆化合物而言，可以有利地使用氧化锆等。尤其优选三氧化二锆。

在生产二氧化硅载体负载的本发明催化剂时，硅溶胶或热解法二氧化

硅可以有利地用作二氧化硅源。

在本发明中，通常将水用作含水介质，然而，为了调节化合物在含水介质中的溶解度，若希望的话可以使用含醇的水，其中醇的量在不会对所得到的催化剂产生任何不利影响的范围之内。用于本发明的醇的实例包括C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇等。

下面，解释用于准备含水原料混合物的方法的具体实例，其中将使用上述优选的原料化合物作为本发明氧化物催化剂的组成元素源的情况作为例子。

将七钼酸铵、偏钒酸铵和三氧化二锑加入水中，随后加热所得混合物，从而获得含水混合物(A)。优选在搅拌混合物的同时进行加热。优选加热温度为50°C或更高，更有利的是在50°C至沸点的范围内，还更有利的是在70°C至沸点的范围内。进一步优选加热温度为80-100°C。加热可以通过使用具有冷凝器的回流设备在回流下进行。通常，在回流加热的情况下，沸点在约101至102°C范围内。加热时间优选为0.5小时或更长。当加热温度低(如低于50°C)时，要求加热时间长。当加热温度在优选的80-100°C范围内时，加热时间优选为1-5小时。

优选在加热之后将过氧化氢加入含水混合物(A)中。通过利用该操作，在准备含水混合物(A)的过程中已经被还原的钼和钒可以被加入含水混合物(A)中的过氧化氢氧化。当过氧化氢加入混合物(A)中时，优选过氧化氢的量应使过氧化氢与锑化合物就锑而言的摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb 摩尔比)为0.01-20，更有利的是0.5-3，还更有利的是1-2.5。优选地，在加入过氧化氢之后将含水混合物(A)在30-70°C的温度下搅拌30分钟至2小时。

将铌化合物(如铌酸)加入水中，随后加热所得混合物，从而得到含水液体(B)。优选加热温度在50-100°C范围内，更有利的是70-99°C，还更有利的是80-98°C。优选所述含水液体(B)除了铌化合物之外还包含二羧酸(如草酸)，其中二羧酸与铌化合物就铌而言的摩尔比(二羧酸/Nb 摩尔比)为1-4，更有利的是2-4。也就是说，此时将铌酸和草酸加入水中，随后加热并搅拌所得混合物，从而得到含水液体(B)。

作为制备上述含水液体(B)的方法的具体实例，可以提到包括以下步骤

(1)-(3)的方法:

(1) 将水、二羧酸(如草酸)和铌化合物(如铌酸)混合,从而得到初级含铌水溶液或在其中悬浮有一部分铌化合物的含铌的含水半溶液;

(2) 将初级含铌水溶液或含铌的含水半溶液冷却,从而沉淀出一部分二羧酸; 和

(3) 从初级含铌水溶液中出去沉淀的二羧酸,或从含铌的含水半溶液中除去沉淀的二羧酸和悬浮的铌化合物,

从而得到含铌的含水液体(B)。

上述方法得到的含水液体(B)通常具有的二羧酸/Nb 摩尔比在 2-4 范围内。

在该方法的步骤(1)中,尤其优选将草酸用作二羧酸。就用于该方法步骤(1)中的铌化合物而言,可以提及铌酸和草酸氢铌。这些铌化合物可以以固体的形式或在合适介质中的分散体形式使用。

当将草酸氢铌用作铌化合物时,可以不使用二羧酸。当将铌酸用作铌化合物时,为了除去在铌酸生产过程中可能已经使铌酸受到污染的酸性杂质,可以在使用前用氨水溶液和/或水洗涤铌酸。

优选使用新制备的铌化合物作为所述铌化合物。然而,在上述方法中,可以使用由于长时间贮存等因素已略微变性(如脱水)的铌化合物。

在该方法的步骤(1)中,可以通过加入少量氨水或通过加热促进铌化合物的溶解。

在初级含铌水溶液或含水半溶液中,铌化合物的浓度(就铌而言)优选在 0.2-0.8 摩尔/千克溶液或半溶液的范围内选择。二羧酸的用量优选应使二羧酸与铌化合物就铌而言的摩尔比为约 3 至 6。当使用过量的二羧酸时,可以将大量的铌化合物溶解在二羧酸水溶液中;然而,缺点是可能使通过冷却所得到的初级含铌水溶液或半溶液而导致的沉淀的二羧酸的量太大,从而降低了二羧酸的利用率。另一方面,当二羧酸的用量不能令人满意时,缺点是可能使大量的铌化合物保持不溶并悬浮在二羧酸的水溶液中形成半溶液,其中从所述半溶液中除去悬浮的铌化合物,因此降低了铌化合物的利用率。

对步骤(2)中的冷却操作没有特别限制。冷却可以简单地,例如借助冰进行。

步骤(3)中除去沉淀的二羧酸(或沉淀的二羧酸和分散的铌化合物)可以容易地通过常规方法,如通过滗析或过滤进行。

当所得含铌水溶液中二羧酸/Nb 摩尔比在 2-4 范围之外时,可向含水液体(B)中加入铌化合物或二羧酸,以使所述溶液中二羧酸/Nb 摩尔比落在上述范围之内。然而,通常而言,不需要该操作,因为二羧酸/Nb 摩尔比在 2-4 范围内的含水液体(B)可以通过适当控制铌化合物的浓度、二羧酸与铌化合物的比例以及上述初级含铌水溶液或半溶液的冷却温度而制备。

因此,可以上述方式制备含水液体(B)。然而,还可以制备包含其他组分的含水液体(B)。

特别地,优选至少一部分包含铌化合物或包含铌化合物与二羧酸的混合物的含水液体(B)以其与过氧化氢的混合物形式使用。此时,更优选过氧化氢的量应使过氧化氢与铌化合物就铌而言的摩尔比( $H_2O_2$ /Nb 摩尔比)为 0.5-20,更有利的是 1-20。

还优选是至少一部分包含铌化合物或包含铌化合物与二羧酸的混合物的含水液体(B)以其与过氧化氢和锑化合物(如三氧化二锑)的混合物形式使用。此时,更优选的是过氧化氢的量应使过氧化氢与铌化合物就铌而言的摩尔比( $H_2O_2$ /Nb 摩尔比)为 0.5-20,更有利的是 1-20;以及优选与至少一部分含水液体(B)及过氧化氢混合的锑化合物的量应使锑化合物就锑而言与铌化合物就铌而言的摩尔比(Sb/Nb 摩尔比)不超过 5,更有利的是 0.01-2。

按照希望的催化剂组成,将含水混合物(A)和含水液体(B)以合适的比例混合在一起,从而得到含水原料混合物。通常,得到的含水原料混合物呈浆液形式。含水原料混合物中含水介质的含量通常在 50 至低于 100 重量%范围内,优选 70-95 重量%,更有利的是 75-90 重量%。

在生产二氧化硅载体负载的本发明催化剂时,含水原料混合物的制备应使其包含有二氧化硅源(即硅溶胶或热解法二氧化硅)。可以根据要获得的催化剂中二氧化硅载体的量适当地调节二氧化硅源的量。

<干燥步骤>

将上述含水原料混合物干燥，从而得到干燥的催化剂前体。干燥可以通过常规方法如喷雾干燥或蒸发干燥进行。优选使用喷雾干燥方法，从而得到细的球形干燥催化剂前体。喷雾干燥可以通过离心、两相侧流嘴法或高压喷嘴法进行。作为干燥热源，优选使用已经被蒸汽、电加热器等加热的空气。优选地，在喷雾干燥器的干燥器部分的进口处的温度为 150-300℃，在喷雾干燥器的干燥器部分的出口处的温度为 100-160℃。

#### <煅烧步骤>

在煅烧步骤中，煅烧在干燥步骤中得到的干燥的催化剂前体，以得到氧化物催化剂。煅烧可以通过使用回转炉、流化床炉等进行。当在固定状态下进行干燥的催化剂前体的煅烧时，可能会出现干燥的催化剂前体不能被均匀煅烧的问题，从而导致所得到的催化剂性能劣化并导致所得到的催化剂破碎或断裂。

煅烧的进行应使所得到的氧化物催化剂的还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g。具体而言，在煅烧条件下进行煅烧，其中干燥的催化剂前体的加热温度连续或间歇地由低于 400℃ 的温度升高到 550-700℃ 的温度范围内，其中调节所述煅烧条件以使当加热温度达到 400℃ 时，被煅烧的所述催化剂前体的还原率为 8-12%，从而得到还原率为 8-12%，比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂。

煅烧可以在空气中或在空气流下进行。然而，至少一部分煅烧优选在惰性气体(如在惰性气体流下)，如基本上不含氧气的氮气气氛中进行。

特别地，当上述含水原料混合物制备步骤包括向含水混合物(A)中加入过氧化氢，从而将含水混合物(A)中的钼和钒几乎氧化到其各自的最大氧化数的操作时，优选所得干燥的催化剂前体的煅烧在惰性气体流下，如基本不含氧气的氮气流下进行。干燥的催化剂前体通常包含铵基、有机酸、无机酸等以及一些水。当煅烧在基本不含氧气的惰性气体流下进行，干燥的催化剂前体中包含的这些化合物经历蒸发、分解等，其中这些蒸发、分解等导致催化剂前体中的组成元素发生还原。当要进行煅烧的干燥的催化剂前体中的组成元素分别几乎呈现其最大氧化数时，通过进行煅烧以使所述组成元素在煅烧过程中经历还原，可以简单地获得催化剂所需的还原率

范围；因此，此时煅烧可以简单的工业上有利的方式进行。

另一方面，也可以将氧化剂或还原剂加入进行煅烧的气氛中，从而得到所需的还原率范围。

当煅烧以分批方式进行时，惰性气体以不低于 50N 升/小时/千克干燥的催化剂前体的流速供应，优选 50-5000N 升/小时/千克干燥的催化剂前体，更优选 50-3000N 升/小时/千克干燥的催化剂前体(其中，N 升表示在标准温度和压力条件下，即在 0°C 和 1 大气压下测定的升)。

当煅烧以连续方式进行时，惰性气体以不低于 50N 升/千克干燥的催化剂前体的流速供应，优选 50-5000N 升/千克干燥的催化剂前体，更优选 50-3000N 升/千克干燥的催化剂前体。在以连续方式进行煅烧的情况下，对惰性气体与干燥的催化剂前体的流向没有特别的限制，并且惰性气体与干燥的催化剂前体可以以逆流的模式供料，或者以平行流的模式供料。然而，优选的是逆流模式，因为由干燥的催化剂前体产生气态物质，而且少量的空气会与干燥的催化剂前体一起进入到煅烧设备中。

所得催化剂的还原率通常受到以下因素的影响：干燥的催化剂前体中包含的有机物质的量，如草酸的量；由用作原料的铵盐衍生的铵基的量；在开始煅烧时加热温度的升高速率；当在惰性气体气氛中进行煅烧时惰性气体的量；以及当在空气气氛中进行煅烧时煅烧的温度和时间。为了获得还原率在 8-12% 范围内的催化剂，重要的是在如下煅烧条件下煅烧干燥的催化剂前体，即干燥的催化剂前体的加热温度由低于 400°C 的温度开始升高，以分解干燥的催化剂前体中包含的草酸根、铵基等，从而基本上完成由催化剂前体生成气体，因此，当加热温度达到 400°C 时，被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%。

另一方面，所得氧化物催化剂的比表面积会受到终煅烧(最终的加热)的温度和时间、以及在催化剂包含具有负载在其上的氧化物的二氧化硅载体时二氧化硅载体的量的影响。然而，所得氧化物催化剂的比表面积尤其是主要受到加热温度达到 400°C 时催化剂前体的还原率，以及煅烧的最终加热温度的影响。煅烧的最终阶段在 550-700°C 的温度范围内进行 0.5-20 小时。最终加热温度越高，最终加热时间越长，所得催化剂的比表面积就

越小。还有，当加热温度达到 400℃时催化剂前体的还原率越低，所得催化剂的比表面积就越小；因此，当加热温度达到 400℃时催化剂前体的还原率越高，所得催化剂的比表面积就越大。为了获得比表面积在 5-30m<sup>2</sup>/g 范围内的催化剂，尤其重要的是在如下煅烧条件下煅烧所述干燥的催化剂前体：当加热温度达到 400℃时，被煅烧的催化剂前体的还原率为 8-12%，并在 550-700℃的加热温度范围内进行最终的煅烧步骤。

煅烧可以单一步骤进行，然而为了高效地生产还原率为 8-12%、比表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g 的催化剂，优选煅烧包括预煅烧和终煅烧，其中预煅烧在 250-400℃的温度范围内进行，终煅烧在 550-700℃的温度范围内进行。预煅烧和终煅烧可以依次进行或完全独立地进行。此外，预煅烧和终煅烧中的各自可以多个步骤进行。

为了测定被煅烧的催化剂前体的还原率，可以快速地从煅烧设备中取出处于加热温度下的样品。然而，因为加热温度很高，取出的催化剂前体可能在与空气接触时被氧化，因此导致催化剂前体的还原率发生变化。因此，为了防止催化剂前体的还原率发生变化，希望正在煅烧的催化剂前体在从煅烧设备中取出之前能就地冷却到室温，并且将以此方式取出的催化剂前体用作代表样品。

作为当加热温度达到 400℃时，使被煅烧的催化剂前体具有所需范围内的还原率的方法的特定实例，可以提及以下方法：包括控制预煅烧温度的方法；包括向进行煅烧的气氛中加入氧化剂如氧气的方法；包括向进行煅烧的气氛中加入还原剂的方法；和使用上述方法的组合的方法。下面，将详细描述各方法。

上述“包括控制预煅烧温度的方法”是其中控制预煅烧的温度以使被煅烧的催化剂前体在加热温度达到 400℃时具有所需范围内的还原率的方法。通常而言，预煅烧温度越低，被煅烧的催化剂前体的还原率就越低；预煅烧温度越高，被煅烧的催化剂前体的还原率就越高。在该方式中，可以通过控制预煅烧温度来调节被煅烧的催化剂前体的还原率。

当对干燥的催化剂前体进行煅烧时，干燥的催化剂前体的加热温度连续或间歇地由低于 400℃的温度，更优选低于 250℃的温度开始升高。

预煅烧优选在惰性气体流下，在 250-400℃，更有利的是在 300-400℃ 的加热温度范围内进行。优选将加热温度在 250-400℃ 范围内保持恒定水平；然而，加热温度可以发生波动，或者可以在 250-400℃ 范围内缓慢地升高或降低。优选地，加热温度保持 30 分钟或以上，更有利的是 3-12 小时。

在达到预煅烧温度之前，加热温度的升高可以恒定速率进行，以便使升温分布图变为直线，或者以不恒定的速率进行以使升温分布图成为凸曲线或凹曲线。

对在达到预煅烧温度之前升高加热温度的过程中的平均升温速率没有任何限制；然而，通常在约 0.1 至 15℃/分钟范围内，优选 0.5-5℃/分钟，更优选 1-2℃/分钟。

为了使当加热温度达到 400℃ 时，被煅烧的催化剂前体具有所需范围内的还原率的上述“包括向进行煅烧的气氛中加入氧化剂如氧气的方法”是可用于降低所得催化剂的还原率的方法。术语“煅烧”是指预煅烧或终煅烧或二者。加入进行煅烧的气氛中的“氧化剂”是指在供入煅烧设备的惰性气体中包含的氧化剂。通过控制供入煅烧设备的惰性气体中氧化剂的浓度调节氧化剂的加入量。通过向进行煅烧的气氛中加入氧化剂可以控制还原率。当氧气用作氧化剂时，优选将空气(或含空气的惰性气体)供入煅烧设备中，从而利用空气中的氧气作为氧化剂。

为了使当加热温度达到 400℃ 时，被煅烧的催化剂前体具有所需范围内的还原率的上述“包括向进行煅烧的气氛中加入还原剂的方法”是可用于提高所得催化剂的还原率的方法。术语“煅烧”指预煅烧或终煅烧或二者。加入进行煅烧的气氛中的“还原剂”是指在供入煅烧设备的惰性气体中包含的还原剂。通过控制供入煅烧设备的惰性气体中还原剂的浓度可以调节还原剂的加入量。通过向进行煅烧的气氛中加入还原剂可以控制还原率。通常，使用氨作为还原剂。

在当加热温度达到 400℃ 时，被煅烧的催化剂前体不具有所需的还原率值的情况下，可以采取向进行煅烧的气氛中加入氧化剂或还原剂，从而调节还原率的措施，其中，由实际的还原率与所需的还原率之差来计算所需的氧化剂或还原剂的量。



终煅烧优选在惰性气体流下，在 550-700℃，更有利的是在 580-650℃ 的加热温度下进行。优选将加热温度在 550-700℃ 范围内保持为恒定水平；然而，加热温度可以发生波动，或者可以在 550-700℃ 范围内缓慢升高或降低。优选地，终煅烧进行 0.5-20 小时，更有利的是 1-8 小时。在终煅烧过程中，为了调节被煅烧的催化剂前体的还原率，若希望的话，可以在惰性气体流下向终煅烧气氛中加入氧化剂(如氧气)或还原剂(如氨)。

在预煅烧之后和达到终煅烧温度之前，加热温度的升高可以恒定速率进行以使升温分布图为直线，或者以不恒定的速率进行以使升温分布图为凸曲线或凹曲线。

对在预煅烧之后和达到终煅烧温度之前加热温度升高过程中的平均升温速率没有任何限制；然而，通常在约 0.1 至 15℃/分钟 的范围内，优选 0.5-10℃/分钟，更优选 1-5℃/分钟。

就在完成终煅烧之后加热温度的降低过程中的平均降温速率而言，通常在约 0.01 至 100℃/分钟 范围内，优选 0.05-100℃/分钟，更优选 0.1-50℃/分钟，还更优选 0.5-10℃/分钟。还优选在降温过程中，加热温度暂时保持在低于终煅烧温度的温度下，其中暂时保持的温度比终煅烧温度低 5℃，更有利的是低 10℃，还更有利的是低 50℃。温度保持时间优选为 0.5 小时或更长，更优选 1 小时或更长，还更优选 3 小时或更长，甚至更优选 10 小时或更长。

在测定还原率时，定义氧化物催化剂还原率的式(2)中的 $(n_0-n)$ 的值可以通过用  $\text{KMnO}_4$  对样品进行氧化还原滴定的方法得到。对催化剂前体(在完成煅烧之前)和催化剂(在完成煅烧之后)二者而言，式(2)中的 $(n_0-n)$ 值可以通过用  $\text{KMnO}_4$  对样品进行氧化还原滴定的方法得到。然而，就氧化还原滴定的条件而言，催化剂前体(在完成煅烧之前)的情况和催化剂(在完成煅烧之后)的情况下的测量操作存在差异。下面对催化剂前体和催化剂分别描述测定式(2)中的 $(n_0-n)$ 值的方法实例。

在催化剂前体(在完成煅烧之前)的情况下，测定按如下所述进行。称重约 200 毫克催化剂前体的样品并放到烧杯中。向烧杯中加入具有预定浓度的过量  $\text{KMnO}_4$  水溶液。然后，向烧杯中加入 150 毫升 70℃ 的纯水和 2 毫

升 1:1 的硫酸(即, 通过将浓硫酸与水按体积比 1:1 混合在一起形成的硫酸水溶液), 用表面皿覆盖烧杯口, 将烧杯放到  $70\pm 2^\circ\text{C}$  的热水浴中, 将烧杯内容物搅拌 1 小时, 从而使样品氧化。然后, 确定烧杯中的液体呈紫色, 这是因为使用了过量  $\text{KMnO}_4$  且因此烧杯中的液体中存在未反应的  $\text{KMnO}_4$ 。氧化后, 将烧杯中的所得反应混合物用滤纸过滤, 收集全部滤液。向收集的滤液中加入预定浓度的草酸钠水溶液, 草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )相对于滤液中存在的  $\text{KMnO}_4$  过量使用。将所得混合物在搅拌下加热到  $70^\circ\text{C}$ 。确定混合物变成无色透明。然后向混合物中加入 2 毫升 1:1 的硫酸, 将所得混合物搅拌并保持在  $70\pm 2^\circ\text{C}$ 。对于该混合物, 在搅拌和将其保持在  $70\pm 2^\circ\text{C}$  的同时, 用具有预定浓度的  $\text{KMnO}_4$  水溶液进行滴定。当混合物表现出轻微粉红色并持续约 30 秒时, 停止滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液。从使用的  $\text{KMnO}_4$  总量和使用的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  总量, 可以确定用于样品氧化所消耗的  $\text{KMnO}_4$  量。从该  $\text{KMnO}_4$  量计算出式(2)中的  $(n_0-n)$  值。基于这样得出的式(2)中的  $(n_0-n)$  值, 得到还原率。

在催化剂(在完成煅烧之后)的情况下, 测定按如下所述进行。将催化剂样品在玛瑙研钵中磨碎, 称重约 200 毫克的所得磨碎样品并放到烧杯中。向烧杯中加入 150 毫升  $95^\circ\text{C}$  的纯水和 4 毫升 1:1 的硫酸(即, 通过将浓硫酸与水按体积比 1:1 混合在一起形成的硫酸水溶液), 搅拌所得混合物并将其保持在  $95\pm 2^\circ\text{C}$  的温度下。对于该混合物, 在搅拌和将其保持在  $95\pm 2^\circ\text{C}$  的同时, 用具有预定浓度的  $\text{KMnO}_4$  水溶液进行滴定。在该情况下, 当  $\text{KMnO}_4$  水溶液滴到混合物中时, 混合物暂时变为紫色。慢慢地继续滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液, 并同时确定紫色不会持续 30 秒或更长的时间。随着水的蒸发, 烧杯中的混合物量逐渐减少。向烧杯内的混合物中加入  $95^\circ\text{C}$  的纯水, 以将混合物的量保持在恒定的水平。当混合物表现出轻微粉红色并持续约 30 秒时, 停止滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液。这样, 就可以测定出用于样品氧化所消耗的  $\text{KMnO}_4$  量。从该  $\text{KMnO}_4$  量计算出式(2)中的  $(n_0-n)$  值。基于这样得出的式(2)中的  $(n_0-n)$  值, 得到还原率。

除了上述测定式(2)中的  $(n_0-n)$  值的方法之外, 还可以提及下述方法, 其既可用于催化剂前体(在完成煅烧之前), 又可用于催化剂(在完成煅烧之

后)。将样品(催化剂前体或催化剂)加热到高于样品在煅烧过程中被加热的最高温度的温度下,从而用氧气将样品完全氧化,其中进行加热的条件要能防止组成元素挥发和逸散。通过加热,样品的重量会由于与氧结合而增加。加热后,测定样品在加热之前和加热之后的重量差。从该重量差(结合氧的重量),就可计算出式(2)中的 $(n_0-n)$ 值。基于这样得出的式(2)中的 $(n_0-n)$ 值,得到还原率。

通过以上所述简单的方法可以生产出本发明优异的催化剂。这样得到的本发明催化剂可以用于生产不饱和羧酸,即用于通过一种包括使丙烷或异丁烷与分子氧在本发明催化剂的存在下在气相中反应的方法而生产丙烯酸或甲基丙烯酸。本发明催化剂也可以用于生产不饱和腈,即用于通过一种包括使丙烷或异丁烷与氨和分子氧在本发明催化剂的存在下在气相中反应的方法而生产丙烯腈或甲基丙烯腈。

用于本发明的丙烷、异丁烷和氨不需要具有非常高的纯度,可以为商品级。

分子氧源的实例包括空气、纯氧气和富氧空气。此外,该分子氧源可以用氮气、氦气、氩气、二氧化碳、蒸汽、氩气等稀释。

在氨氧化反应中,用于氨氧化的氨与丙烷或异丁烷的摩尔比通常在0.3-1.5范围内,优选0.8-1.2。

在氧化反应与氨氧化反应的每一种中,用于氧化或氨氧化的分子氧与丙烷或异丁烷的摩尔比通常在0.1-6范围内,优选0.1-4。

在氧化反应与氨氧化反应的每一种中,反应压力通常在0.5-5atm范围内,优选1-3atm。

在氧化反应与氨氧化反应的每一种中,反应温度通常在350-500°C范围内,优选380-470°C。

在氧化反应与氨氧化反应的每一种中,气态原料混合物与催化剂的接触时间(接触时间)通常为0.1-10(秒克/毫升),优选0.5-5(秒克/毫升)。

在本发明中,接触时间由下式确定:

$$\text{接触时间(秒克/毫升)} = (W/F) \times 273 / (273 + T) \times P$$

其中:

W 表示催化剂的重量(克),

F 表示气态原料混合物在标准状态(0°C, 1atm)下的流速(N 毫升/秒),

T 表示反应温度(°C), 和

P 表示反应压力(atm)。

氧化反应和氨氧化反应各自都可以在常规反应器, 如固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器中进行。然而, 最优选流化床反应器, 因为使用流化床反应器的优点在于反应过程中可以很容易地进行除热, 因此, 催化剂床的温度可以几乎保持均匀, 并且可以在操作反应器时从反应器中取出催化剂和供入额外量的催化剂。

为了稳定地以工业规模长时间进行反应, 优选将钼化合物加入反应体系中。对钼化合物没有特别限制。可以使用任何钼化合物, 只要其包含钼元素即可。然而, 从易于操作和经济角度出发, 优选使用与催化剂生产中所使用的钼化合物相同的钼化合物, 例如七钼酸铵。本发明催化剂的优点在于当如本领域通常所采用的那样, 将钼化合物加入催化氧化或氨氧化反应体系中, 以通过防止由于钼从催化剂中挥发或逸散所引起的催化剂降解来保持高收率而时, 钼化合物的加入量和添加频率与使用常规催化剂的情况相比可以降低, 从而使反应可以经济地进行。

### 本发明的最佳实施方式

下面, 将参考以下实施例和对比例来更详细地描述本发明, 这些实施例和对比例不应当被认为是限制本发明的范围。

在以下实施例和对比例中, 通过丙烷转化率(%)、对丙烯腈的选择性(%)、丙烯腈的收率(%)和催化剂活性来评价氨氧化结果, 这些参数分别定义如下:

$$\text{丙烷转化率(\%)} = (\text{反应的丙烷摩尔数} / \text{进料的丙烷摩尔数}) \times 100$$

$$\text{对丙烯腈的选择性(\%)} = (\text{形成的丙烯腈摩尔数} / \text{反应的丙烷摩尔数}) \times 100$$

$$\text{丙烯腈的收率(\%)} = (\text{形成的丙烯腈摩尔数} / \text{进料的丙烷摩尔数}) \times 100$$

$$\text{活性(小时}^{-1}\text{)} = -3600 / (\text{接触时间}) \times \ln((100 - \text{丙烷转化率}) / 100)$$

(其中, ln 是自然对数)

### 测定还原率的方法

对于加热温度达到 400℃时(被煅烧的)催化剂前体的情况,按如下所述测定还原率。

称重约 200 毫克的催化剂前体样品并放到烧杯中。向烧杯中加入具有预定浓度的过量  $\text{KMnO}_4$  水溶液。然后,向烧杯中加入 150 毫升 70℃的纯水和 2 毫升 1:1 的硫酸(即,通过将浓硫酸与水按体积比 1:1 混合在一起形成的硫酸水溶液),用表面皿覆盖烧杯口,然后将烧杯放到  $70\pm 2^\circ\text{C}$  的热水浴中,将烧杯中的内容物搅拌 1 小时,从而使样品氧化。此时,确定烧杯中的液体呈紫色,这是因为  $\text{KMnO}_4$  以过量使用且因此在烧杯中的液体中存在未反应的  $\text{KMnO}_4$ 。氧化后,将烧杯中所得的反应混合物用滤纸过滤,收集全部滤液。向收集的滤液中加入预定浓度的草酸钠水溶液,草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )相对于滤液中存在的  $\text{KMnO}_4$  过量使用。将所得混合物在搅拌的同时加热到 70℃。确定混合物变成无色透明。然后向混合物中加入 2 毫升 1:1 的硫酸,将所得混合物搅拌并保持在  $70\pm 2^\circ\text{C}$ 。对于该混合物,在搅拌和将其保持在  $70\pm 2^\circ\text{C}$  的同时,用具有预定浓度的  $\text{KMnO}_4$  水溶液进行滴定。当混合物表现出轻微粉红色并持续约 30 秒时,停止滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液。从使用的  $\text{KMnO}_4$  总量和使用的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  总量,可以确定用于样品氧化所消耗的  $\text{KMnO}_4$  量。从该  $\text{KMnO}_4$  量计算出式(2)中的 $(n_0-n)$ 值。基于这样得出的式(2)中的 $(n_0-n)$ 值,得到还原率。

对于催化剂(完成煅烧后)的情况,按如下所述测定还原率。

将催化剂样品在玛瑙研钵中磨碎,称重约 200 毫克的所得磨碎样品并放入烧杯中。向烧杯中加入 150 毫升 95℃的纯水和 4 毫升 1:1 的硫酸(即,通过将浓硫酸与水按体积比 1:1 混合在一起形成的硫酸水溶液),搅拌所得混合物并将其保持在  $95\pm 2^\circ\text{C}$  的温度下。对于该混合物,在搅拌和将其保持在  $95\pm 2^\circ\text{C}$  的同时,用具有预定浓度的  $\text{KMnO}_4$  水溶液进行滴定。在该情况下,当  $\text{KMnO}_4$  水溶液滴到混合物中时,混合物暂时变为紫色。慢慢地继续滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液,并同时确定紫色不会持续 30 秒或更长的时间。随着水的蒸发,烧杯中的混合物量逐渐减少。向烧杯内的混合物中加入 95℃的纯水,以将混合物的量保持在恒定的水平。当混合物表现出轻微粉红色

并持续约 30 秒时, 停止滴加  $\text{KMnO}_4$  水溶液。因此, 可以确定用于样品氧化所消耗的  $\text{KMnO}_4$  量。从该  $\text{KMnO}_4$  量计算出式(2)中的 $(n_0-n)$ 值。基于这样得出的式(2)中的 $(n_0-n)$ 值, 得到还原率。

测定样品表面积的方法

通过 BET 法, 用表面积分析仪“GEMINI 2360”(由美国 Micromeritics 制造, 日本 Shimadzu 公司进口并销售)测定催化剂的比表面积。

<含铌水溶液的制备>

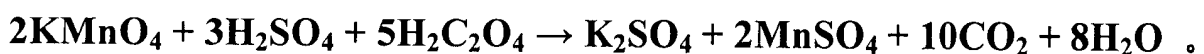
根据未审日本专利申请公开说明书 Hei 11-253801 中公开的方法, 按如下所述生产含铌水溶液。向 8450 克水中加入 1290 克铌酸( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量: 80.2 重量%)和 4905 克草酸二水合物( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )。所得含水混合物中草酸/铌的摩尔比为 5.0, 所得含水混合物中铌的浓度为 0.532 摩尔/千克水溶液。

将得到的混合物在  $95^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时, 从而得到初级含铌水溶液。在用冰冷却下静置得到的初级含铌水溶液, 使固体沉淀。通过吸滤从水溶液中除去在溶液中沉淀的固体, 从而得到均化的含铌化合物的水溶液。

将以上所述步骤重复数次, 把所得含铌化合物的水溶液混合在一起, 将所得混合物称为“含铌水溶液”。含铌水溶液中草酸/铌的摩尔比为 2.40, 它是通过以下分析方法测定的。

从所述含铌水溶液中准确取出 10 克样品溶液并放到坩锅中, 将样品溶液在  $95^\circ\text{C}$  下干燥过夜, 随后在  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时, 从而得到 0.8639 克  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。因此, 发现含铌水溶液中铌的浓度为 0.65 摩尔/千克水溶液。

接下来, 按如下所述测定含铌水溶液中草酸的浓度。向 300 毫升烧杯中加入从所述含铌水溶液中准确取出的 3 克样品, 随后加入 200 毫升约  $80^\circ\text{C}$  的水和 10 毫升硫酸水溶液(浓硫酸与水的体积比 = 1/1), 由此得到试验溶液。在  $70^\circ\text{C}$  下, 在用热搅拌器搅拌所述试验溶液的同时, 用 1/4N 的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定所得试验溶液。也就是说, 根据以下反应方程式进行滴定:



检测随着滴定的进行试验溶液颜色出现的变化。也就是说, 将试验溶液由于  $\text{KMnO}_4$  而呈现非常轻微的粉红色, 且测试溶液具有的该非常轻微

的粉红色持续 30 秒或更长时间的时间点定义为滴定终点。由所消耗的  $1/4N$   $KMnO_4$  的量, 使用上述反应方程式计算含铌水溶液的草酸浓度。因此, 含铌水溶液中草酸的浓度为 1.56 摩尔/千克水溶液。

将由此得到的含铌水溶液作为含铌水溶液( $B_0$ )用于以下生产催化剂的方法中。

#### 实施例 1

按如下所述制备由下式表示的氧化物催化剂:  $Mo_1V_{0.21}Nb_{0.09}Sb_{0.24}O_n/SiO_2$ (45 重量%)。

(含水原料混合物的制备)

向 4640 克水中加入 931.4 克七钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ 、128.8 克偏钒酸铵 $(NH_4VO_3)$ 和 153.1 克三氧化二锑 $(Sb_2O_3)$ , 在搅拌下, 将所得混合物在  $90^\circ C$  下加热 2.5 小时, 从而得到含水混合物 A-1。

另一方面, 向 725.3 克含铌水溶液( $B_0$ )中加入 154.4 克 30 重量%的过氧化氢 $(H_2O_2)$ 水溶液。此外, 在将温度保持在约  $20^\circ C$  下, 向所得混合物中缓慢加入 30.6 克三氧化二锑 $(Sb_2O_3)$ , 随后搅拌, 从而得到含水液体 B-1。

随后, 将上述含水混合物 A-1 冷却到  $70^\circ C$ , 然后加入 1960 克  $SiO_2$  含量为 30.6 重量%的硅溶胶。然后, 进一步向所得混合物中加入 178.2 克 30 重量%的过氧化氢 $(H_2O_2)$ 水溶液, 将所得混合物在  $50^\circ C$  下搅拌 1 小时。向所得混合物中进一步加入含水液体 B-1, 得到混合物。进一步向所得混合物中加入通过将 300 克平均初级粒径为约 12nm 的热解法二氧化硅分散在 4500 克水中得到的液体, 从而得到含水原料混合物。

(干燥的催化剂前体的制备)

用离心型喷雾干燥设备将由此得到的含水原料混合物进行喷雾干燥, 得到干燥的微球形粒状催化剂前体。所述设备干燥器部分进口和出口的温度分别为  $210^\circ C$  和  $120^\circ C$ 。

(煅烧)

将 480 克所得干燥的催化剂前体加入 SUS 煅烧管(内径: 3 英寸)中, 然后在流速为 1.5N 升/分钟氮气流下进行煅烧, 同时旋转煅烧管, 煅烧条件是加热温度经约 4 小时升高到  $345^\circ C$ , 然后在  $345^\circ C$  下保持 4 小时, 然后,

经 2 小时将加热温度升高到 640℃并在 640℃下保持 2 小时,从而得到氧化物催化剂。在煅烧过程中,当加热温度达到 400℃时,以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品),并测定催化剂前体样品的还原率。发现催化剂前体的还原率为 10.3%。

还进行了催化剂(完成煅烧后)的还原率的测定。发现所得催化剂的还原率为 10.3%。

通过 BET 法,使用上述表面积分析仪“GEMINI 3600”测定所得催化剂的比表面积,发现催化剂的比表面积为 16m<sup>2</sup>/g。

### 实施例 2

按如下所述制备由下式表示的氧化物催化剂:  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.24}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 重量%)。

(含水原料混合物的制备)

向 4640 克水中加入 931.4 克七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、128.8 克偏钒酸铵 $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ 和 183.8 克三氧化二锑 $(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ ,在搅拌下,将所得混合物在 90℃下加热 2.5 小时,从而得到含水混合物 A-2。

另一方面,向 725.3 克含铈水溶液(B<sub>0</sub>)中加入 106.9 克 30 重量%的过氧化氢 $(\text{H}_2\text{O}_2)$ 水溶液,随后搅拌,得到含水液体 B-2。

随后,将上述含水混合物 A-2 冷却到 70℃,随后加入 1960 克  $\text{SiO}_2$  含量为 30.6 重量%的硅溶胶。然后,进一步向所得混合物中加入 213.8 克 30 重量%的过氧化氢 $(\text{H}_2\text{O}_2)$ 水溶液,将所得混合物在 50℃下搅拌 1 小时。进一步向所得混合物中加入含水液体 B-2,得到混合物。进一步向所得混合物中加入通过将 300 克平均初级粒径为约 12nm 的热解法二氧化硅分散在 4500 克水中得到的液体,从而得到含水原料混合物。

(干燥的催化剂前体的制备)

将由此得到的含水原料混合物用离心型喷雾干燥设备进行喷雾干燥,得到干燥的微球形粒状催化剂前体。所述设备干燥器部分进口和出口的温度分别为 210℃和 120℃。

将上述生产含水原料混合物和制备干燥的催化剂前体的程序重复 5 次,将所得干燥的催化剂前体混合在一起。随后,将这样得到的干燥的催



化剂前体进行如下所述煅烧。

### (煅烧)

将所得干燥的催化剂前体以 80 克/小时的进料速率供入具有煅烧管(内径: 3 英寸, 长度: 89 厘米)的 SUS 连续煅烧设备中, 然后在以 1.5N 升/分钟的流速逆流供入(即, 流向与干燥的催化剂前体的进料方向相反)的氮气流下进行煅烧, 同时旋转煅烧管, 煅烧条件是加热温度经约 4 小时升高到 345°C, 然后在 345°C 下保持 4 小时。在煅烧管的出口处收集所得预煅烧的催化剂前体。取出预煅烧的催化剂前体的一部分(样品), 并在氮气气氛中加热到 400°C, 然后测定预煅烧的催化剂前体样品的还原率, 发现预煅烧的催化剂前体的还原率为 10.4%。

将所得预煅烧的催化剂前体以 130 克/小时的进料速率供入具有煅烧管(内径: 3 英寸, 长度: 89 厘米)的 SUS 连续煅烧设备中, 然后在流速为 1.5N 升/分钟的氮气流下进行煅烧, 同时旋转煅烧管, 煅烧条件是加热温度经约 4 小时升高到 640°C, 然后在 640°C 下保持 2 小时, 从而得到催化剂。在煅烧管的出口处收集所得催化剂(完成终煅烧之后)。测定催化剂的还原率和比表面积。发现催化剂的还原率为 10.4%, 比表面积为 17m<sup>2</sup>/g。

### 实施例 3

使用实施例 2 中得到的干燥的催化剂前体, 以基本上与实施例 1 相同的方式进行煅烧, 不同之处是预煅烧和终煅烧的加热温度分别为 350°C 和 620°C。在煅烧过程中, 当加热温度达到 400°C 时, 以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品), 并测定催化剂前体样品的还原率。发现, 催化剂前体的还原率为 10.8%。测定催化剂(完成终煅烧之后)的还原率和比表面积。发现, 催化剂的还原率为 10.8%, 比表面积为 19m<sup>2</sup>/g。

### 对比例 1

按如下所述制备由下式表示的氧化物催化剂:  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.24}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 重量%)。

### (含水原料混合物的制备)

向 4640 克水中加入 931.4 克七钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]、128.8 克

偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )和 183.8 克三氧化二锑( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 在搅拌下, 将所得混合物在  $90^\circ\text{C}$  下加热 2.5 小时, 从而得到含水混合物 A-3。

另一方面, 取 725.3 克含铈水溶液( $\text{B}_0$ )并称为含水液体 B-3。

随后, 将上述含水混合物 A-3 冷却到  $70^\circ\text{C}$ , 随后加入 1960 克  $\text{SiO}_2$  含量为 30.6 重量%的硅溶胶。然后, 进一步向所得混合物加入含水液体 B-3, 得到混合物。进一步向所得混合物中加入通过将 300 克平均初级粒径为约 12nm 的热解法二氧化硅分散在 4500 克水中得到的液体, 从而得到含水原料混合物。

(干燥的催化剂前体的制备)

将由此得到的含水原料混合物用离心型喷雾干燥设备进行喷雾干燥, 得到干燥的微球形粒状催化剂前体。所述设备干燥器部分进口和出口的温度分别为  $210^\circ\text{C}$  和  $120^\circ\text{C}$ 。

(煅烧)

将 480 克所得干燥的催化剂前体加入 SUS 煅烧管(内径: 3 英寸)中, 然后在流速为 1.5N 升/分钟氦气流下进行煅烧, 同时旋转煅烧管, 煅烧条件是加热温度经约 4 小时升高到  $345^\circ\text{C}$ , 然后在  $345^\circ\text{C}$  下保持 4 小时, 随后, 经 2 小时将加热温度升高到  $660^\circ\text{C}$  并在  $660^\circ\text{C}$  下保持 2 小时, 从而得到氧化物催化剂。在煅烧过程中, 当加热温度达到  $400^\circ\text{C}$  时, 以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品), 并测定催化剂前体样品的还原率。发现, 催化剂前体的还原率为 15.4%。测定催化剂(完成煅烧后)的还原率和比表面积。发现, 催化剂的还原率为 15.5%, 比表面积为  $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

对比例 2

按如下所述制备由下式表示的氧化物催化剂:  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.24}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45 重量%)。

(含水原料混合物和干燥的催化剂前体的制备)

以基本上与对比例 1 相同的方式制备干燥的催化剂前体。

(煅烧)

将 480 克所得干燥的催化剂前体加入 SUS 煅烧管(内径: 3 英寸)中,

然后在流速为 1.5N 升/分钟空气流下进行煅烧，同时旋转煅烧管，煅烧条件是加热温度经约 4 小时升高到 400℃，然后在 400℃下保持 4 小时，随后，经 2 小时将加热温度升高到 640℃并在 640℃保持 2 小时，从而得到氧化物催化剂。在煅烧过程中，当加热温度达到 400℃时，以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品)，并测定催化剂前体样品的还原率。发现，催化剂前体的还原率为 1.1%。测定催化剂(完成煅烧后)的还原率和比表面积。发现，催化剂的还原率为 1.0%，比表面积为 11m<sup>2</sup>/g。

### 对比例 3

使用实施例 2 中得到的干燥的催化剂前体，以基本上与实施例 1 相同的方式进行煅烧，不同之处是预煅烧和终煅烧的加热温度分别为 460℃和 640℃。在煅烧过程中，当加热温度达到 400℃时，以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品)，并测定催化剂前体样品的还原率。发现，催化剂前体的还原率为 13.2%。测定催化剂(完成终煅烧之后)的还原率和比表面积。发现，催化剂的还原率为 13.2%，比表面积为 21m<sup>2</sup>/g。

### 对比例 4

使用实施例 2 中得到的干燥的催化剂前体，以基本上与实施例 1 相同的方式进行煅烧，不同之处是预煅烧和终煅烧的加热温度分别为 350℃和 500℃。在煅烧过程中，当加热温度达到 400℃时，以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品)，并测定催化剂前体样品的还原率。发现，催化剂前体的还原率为 10.8%。测定催化剂(完成终煅烧之后)的还原率和比表面积。发现，催化剂的还原率为 10.8%，比表面积为 45m<sup>2</sup>/g。

### 对比例 5

使用实施例 2 中得到的干燥的催化剂前体，以基本上与实施例 1 相同的方式进行煅烧，不同之处是预煅烧和终煅烧的加热温度分别为 350℃和 800℃。在煅烧过程中，当加热温度达到 400℃时，以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品)，并测定催化剂

前体样品的还原率。发现，催化剂前体的还原率为 10.7%。测定催化剂(完成终煅烧之后)的还原率和比表面积。发现，催化剂的还原率为 10.8%，比表面积为  $4\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 实施例 4

使用实施例 2 中得到的干燥的催化剂前体，以基本上与实施例 1 相同的方式进行煅烧，不同之处是在含有 400ppm 氧气的氮气流下进行煅烧，预煅烧和终煅烧的加热温度分别为  $460^\circ\text{C}$  和  $640^\circ\text{C}$ 。在煅烧过程中，当加热温度达到  $400^\circ\text{C}$  时，以不使样品发生还原的方式从煅烧管中取出被煅烧的催化剂前体的一部分(样品)，并测定催化剂前体样品的还原率。发现，催化剂前体的还原率为 11.0%。测定催化剂(完成终煅烧之后)的还原率和比表面积。发现，催化剂的还原率为 11.1%，比表面积为  $18\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 实施例 5

(催化剂活性的评价)

将 2.0 克实施例 1 中得到的氧化物催化剂加入内径为 10mm 的固定床反应管中。将丙烷:氨:氧气:氮气摩尔比为 1:1.2:2.8:11 的气态原料化合物供入反应管中。反应温度为  $440^\circ\text{C}$ ，反应压力为常压，即 1 大气压。氧化物催化剂与原料气态混合物之间的接触时间为 2.8(秒·克/毫升)。结果示于表 1。

(丙烯腈收率的评价)

将 45 克实施例 1 中得到的氧化物催化剂加入内径为 25mm 的 Vycor 玻璃流化床型反应管中。将丙烷:氨:氧气:氮气摩尔比为 1:1:3.2:12 的气态原料供入反应管中。反应温度为  $440^\circ\text{C}$ ，反应压力为常压，即 1 大气压，接触时间为 3.2(秒·克/毫升)。

反应开始 1600 小时后，向反应体系中加入 0.1 克七钼酸铵。结果示于表 2。

#### 实施例 6

(催化剂活性的评价)

使用实施例 2 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

### (丙烯腈收率的评价)

使用实施例 2 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率。结果示于表 2。

### 实施例 7

### (催化剂活性的评价)

使用实施例 3 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

### (丙烯腈收率的评价)

使用实施例 3 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率。结果示于表 2。

### 对比例 6

### (催化剂活性的评价)

使用对比例 1 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

### (丙烯腈收率的评价)

使用对比例 1 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率，不同之处是在反应开始后 24 小时终止反应，因为得到的收率太低。结果示于表 2。

### 对比例 7

### (催化剂活性的评价)

使用对比例 2 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

### (丙烯腈收率的评价)

使用对比例 2 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率，不同之处是在反应开始后 24 小时终止反应，因为得到的收率太低。结果示于表 2。

### 对比例 8

### (催化剂活性的评价)

使用对比例 3 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方

式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

(丙烯腈收率的评价)

使用对比例 3 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率，不同之处是在反应开始后 100 小时和 200 小时向反应体系中加入七钼酸铵，每次的加入量为 0.1 克。结果示于表 2。

对比例 9

(催化剂活性的评价)

使用对比例 4 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

(丙烯腈收率的评价)

使用对比例 4 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率，不同之处是在反应开始后 24 小时终止反应，因为得到的收率太低。结果示于表 2。

对比例 10

(催化剂活性的评价)

使用对比例 5 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

(丙烯腈收率的评价)

使用对比例 5 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率，不同之处是在反应开始后 24 小时终止反应，因为得到的收率太低。结果示于表 2。

实施例 8

(催化剂活性的评价)

使用实施例 4 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价催化剂活性。结果示于表 1。

(丙烯腈收率的评价)

使用实施例 4 中得到的氧化物催化剂，以基本上与实施例 5 相同的方式进行丙烷氨氧化以评价丙烯腈收率。结果示于表 2。

表 1

	活性( $10^3$ 小时 <sup>-1</sup> )
实施例 5	2.8
实施例 6	2.7
实施例 7	3.0
对比例 6	0.8
对比例 7	0.1
对比例 8	1.5
对比例 9	1.1
对比例 10	0.4
实施例 8	2.6

表 2

	反应时间 (小时)	丙烷转化率 [%]	对丙烯腈 的选择性 [%]	丙烯腈 收率 [%]
实施例 5	2 4	9 0 . 6	5 9 . 1	5 3 . 5
	2 4 0	9 1 . 0	5 8 . 9	5 3 . 6
	1 3 0 0	9 1 . 1	5 8 . 7	5 3 . 5
	1 5 0 0	9 0 . 9	5 8 . 4	5 3 . 1
	1 7 0 0	9 1 . 0	5 9 . 0	5 3 . 7
	2 2 0 0	9 0 . 8	5 8 . 9	5 3 . 5
实施例 6	2 4	9 0 . 5	5 8 . 8	5 3 . 2
	2 2 0 0	9 0 . 7	5 8 . 5	5 3 . 1
实施例 7	2 4	9 1 . 8	5 8 . 2	5 3 . 4
	2 2 0 0	9 1 . 5	5 8 . 3	5 3 . 3
对比例 6	2 4	4 7 . 3	2 2 . 2	1 0 . 5
对比例 7	2 4	7 . 7	5 . 2	0 . 4
对比例 8	2 4	7 1 . 9	4 7 . 6	3 4 . 2
	2 4 0	6 8 . 8	4 7 . 2	3 2 . 5
对比例 9	2 4	6 0 . 7	2 4 . 5	1 4 . 9
对比例 1 0	2 4	2 7 . 4	2 9 . 9	8 . 2
实施例 8	2 4	8 8 . 9	5 8 . 9	5 2 . 4
	2 2 0 0	8 8 . 5	5 9 . 1	5 2 . 3

## 工业应用性

本发明催化剂的优点不仅在于在氧化或氨氧化中对目标产物的选择性及其收率高，而且该催化剂即使在长的反应时间下，也只呈现目标产物的收率很小的降低。因此，当本发明的催化剂用于进行丙烷或异丁烷的在气相中催化氧化或氨氧化时，可以长时间以高收率稳定地生产不饱和羧酸或不饱和腈(即，(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯腈)。此外，因为本发明的催化剂随着反应时间的推移只呈现很小程度的收率降低，本发明催化剂的优点还在于，当如本领域通常所实施的那样，为了通过防止由于钼从催化剂中挥发或逸散所引起的催化剂降解来保持高收率而将钼化合物加入催化氧化或氨氧化反应体系中时，钼化合物的加入量和加入频率与使用常规催化剂的情况相比可以降低，因此可以经济地进行反应。此外，本发明催化剂的优点在于可以呈现适当的催化剂活性，并因此可以避免反应所需催化剂量过大，从而导致反应器负载过重的问题和生成的反应热太多而不可能从反应体系进行满意除热的问题。