

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103223336 A

(43) 申请公布日 2013.07.31

(21) 申请号 201310096108.0

B01J 23/68(2006.01)

(22) 申请日 2005.03.23

B01J 23/31(2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 51/215(2006.01)

10/806,862 2004.03.23 US

C07C 57/05(2006.01)

(62) 分案原申请数据

200580009288.8 2005.03.23

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 P·N·哈金 P·E·小艾利斯

(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 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

B01J 23/28(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

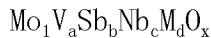
(54) 发明名称

烷烃选择性转化成不饱和羧酸的催化剂组合
物，其制造方法和使用方法

(57) 摘要

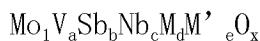
本发明公开了一种催化剂组合物，具有结构
式： $Mo_1V_aSb_bNb_cMdO_x$ 其中 M 是镓、铋、银或金，a 是
0.01 至 1，b 是 0.01，c 是 0.01 至 1，d 是 0.01 至
1 和 x 由其它元素的化合价要求所决定。其它金
属，如钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钌、钴、铑、镍、铂、
硼、砷、锂、钠、钾、铷、钙、铍、镁、铈、锶、铪、磷、铕、
钆、镝、钬、铒、铥、铽、镥、镧、钪、钇、镥、钕、钇、
钍、钨、铯、锌、锡、锗、硅、铅、钡或铊也可以是该催
化剂的组分。该催化剂通过金属化合物的共沉淀
而制备，煅烧形成混合金属氧化物催化剂，该催化
剂可用于在一步方法中将烷烃选择性转化成不饱
和羧酸。

1. 一种用于由烷烃生产不饱和羧酸的催化剂组合物，包含下式化合物：



其中 Mo 是钼，V 是钒，Sb 是锑，Nb 是铌，M 是镓，铋，银或金，a 是 0.01 至 1，b 是 0.01 至 1，c 是 0.01 至 1，d 是 0.01 至 1，和 x 由存在的其它元素的化合价要求所确定。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中结构式是：



其中 M' 是钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，铪，磷，铕，钆，镝，钬，铒，铥，铽，镱，镥，钪，钇，镥，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，镥，硅，铅，钡和铊和 e 是 0.0 至 1。

3. 权利要求 2 的催化剂组合物，其中 M 是镓。

4. 权利要求 3 的催化剂组合物，其中 M' 是钨。

5. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中 a 是 0.01 至 0.75。

6. 权利要求 5 的催化剂组合物，其中 a 是 0.1 至 0.5。

7. 权利要求 6 的催化剂组合物，其中 a 是 0.3。

8. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中 b 是 0.01 至 0.5。

9. 权利要求 8 的催化剂组合物，其中 b 是 0.1 至 0.5。

10. 权利要求 9 的催化剂组合物，其中 b 是 0.15。

烷烃选择性转化成不饱和羧酸的催化剂组合物，其制造方法和使用方法

[0001] 本发明的背景

[0002] 本发明的领域

[0003] 本申请是中国专利申请 200580009288.8 的分案申请。本发明涉及用于由烷烃生产不饱和羧酸的方法。尤其是，本发明涉及一种通过一步汽相氧化反应由丙烷生产丙烯酸的方法。

[0004] 已有技术的描述

[0005] 不饱和羧酸，如丙烯酸或甲基丙烯酸通常通过将烯烃，如丙烯或异丁烯与氧催化反应形成链烯基醛，如丙烯醛或甲基丙烯醛，随后与氧催化反应而制成。烷烃，如丙烷在成本和可用性方面优于烯烃。另外，一步方法优于目前的商业方法。

[0006] 在一步汽相催化氧化反应中有时由丙烷和其它烷烃生产丙烯酸和其它不饱和羧酸。U. S. 专利 No. 5, 380, 933 公开了一种使用包含钼，钒，碲，和至少一种铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，钯，铂，锑，铋，硼，镧和铈的混合金属氧化物催化剂用于生产不饱和羧酸，如丙烯酸的方法。镓，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择锑用于催化剂。碲是该已有技术催化剂的必要组分。

[0007] 日本出版专利申请 H10-57813 公开了一种钼，钒，碲和 / 或锑和选自铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，钯，铂，铋，硼，镧，磷，稀土元素，碱金属，碱土金属的元素的金属氧化物催化剂。镓，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择铋用于催化剂。

[0008] 日本出版专利申请 H10-45664 公开了钼，钒，锑和选自铌，钽，钨，钛，锆，铬，铁，锰，钌，钴，铑，镍，钯，铂，硼，镧，碱金属，碱土金属，和稀土元素的元素的氧化物催化剂。镓，铋，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。

[0009] 欧洲出版专利申请 0 962 253 公开了一种具有钼，钨，铁，铌，钽，锆，钌和其混合物；钒，铈，铬和混合物，其；碲，铋，锑，硒，和其混合物；和铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铼，镍，钯，铂，锑，铋，硼，镧，铈和其混合物的氧化物的催化剂。镓，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择锑或铋用于催化剂。

[0010] 日本公开专利 No. 10-120, 617 公开了一种具有钼，钒，锑，一种铌，钽，锡，钨，钛，镍，铁，铬或钴，和至少一种钠，钾，铷，铯，磷和砷的氧化物的承载催化剂。镓，铋或金都没有被公开为该催化剂的组分。

[0011] 日本出版专利申请 H6-218286 公开了一种具有磷，钼，钒，至少一种砷和锑，和至少一种锡，铅，铈，钴，铁，锆，钌，钨，铼，镍，铼，铋，铬，硼，镁，钙，钡，锶，硒，碲，银，铝，锌，铜，钛，钾，铷，铯和铊的氧化物的杂多酸催化剂。镓，金或铌都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择锑和银用于催化剂。

[0012] U. S. 专利 nos. 6, 160, 162 和 6, 114, 278 公开了一种具有钼，钒，镓，钯，铌和至

少一种镧，碲，铼，锌，硅，铟和钨的煅烧催化剂。锑，铋，金或银都没有被公开为该催化剂的组分。

[0013] U.S. 专利 nos. 5,994,580 和 6,060,422 公开了一种用于由丙烷和氧使用包含钼，钒，锑和至少一种铌，钽，锡，钨，钛，镍，铁，铬和钴的混合金属氧化物催化剂生产丙烯酸的方法。镓，铋或金都没有被公开为该催化剂的组分。

[0014] 日本专利 No. 11114418 公开了一种具有铌，钽，锑，至少一种磷，砷，硼，硅和锗和至少一种钾，铯，铷，钙，镁，碲，铬，锰，铁，钴，镍，铜，银，铅，铋，铝，镓，铟，锡，锌，镧，铈，钇，钽，钌，铑，锇，铱，钯，铂，铼，锇，铼和铪的氧化物的催化剂。金或钒都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择镓，铋或银用于催化剂。

[0015] 中国专利申请 1,159,960 公开具有钒，铌，或钽和铬，钽或钨，视需要具有锂，钠，钾，铜，银或金的铋基催化剂。锑或镓都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择金或银用于催化剂。

[0016] U.S. 专利 No. 4,339,355 公开了一种具有钼，钒和铌以及铬，铜，锰或钇的催化剂。锑，镓，金或银都没有被公开为该催化剂的组分。

[0017] U.S. 专利 No. 6,252,122 公开了一种具有钼，铋和磷以及钒，铌，钽，铬，钨，镓，铈或镧；锂，钠，钾，铷，铯，铜，银，金，钯或铂；锡，铅，锑，铋，碲，铁，钴或镍；和硅，铝，钛或锆的催化剂。没有建议相对其它可能组分选择镓或金用于催化剂。

[0018] U.S. 专利 No. 5,807,531 公开了一种具有钼和钒以及钨，铌，钛，锆，铪，钽，铬，硅或锗的催化剂。锑，镓，铋，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。

[0019] 日本专利申请 No. 246,108(2000) 公开了一种具有钼，钒和锑以及铌或钽和银，锌，锡，铅，砷，铜，铊或硒的催化剂。镓，铋或金都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择银用于催化剂。

[0020] U.S. 专利 nos. 6,114,278 和 6,160,162 公开了一种通过丙烷在一步中的催化汽相部分氧化而用于生产丙烯酸的催化剂。该催化剂包含钼，钒，镓，钯，铌和至少一种镧，碲，铼，锌，硅，铟或钨。锑，铋，银或金没有被公开为该催化剂的组分。

[0021] PCT/EP01/06821(WO01/98246) 公开了一种使用包含钼，钒和碲或锑和至少一种铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，钯，镓，铂，铋，硼或铈的催化剂生产丙烯酸的方法。银或金都没有被公开为本发明催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择镓和锑。没有包含锑或镓的催化剂的工作实施例。

[0022] U.S. 专利 No. 6,383,978 公开了一种用于烷烃至不饱和羧酸的汽相氧化和用于烷烃至不饱和腈的汽相氨氧化的催化剂。该催化剂包含钼，钒，至少一种碲，锑，锡，铼或铋，至少一种铌，钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，铟，砷，锂，钠，钾，铷，铯，钫，铍，镁，钙，锶，钡，铪，铅，磷，钽，铕，钆，镝，钬，铥，镱，镥，镥，镧，钪，金，银，钯，镓，镨，铼，锇，铱，钇，铽，钨，铈，铈，铜或锌，和至少一种硒或铋。没有建议相对其它可能组分选择镓，金，银和锑。该发明的催化剂必须包含硒或铋。

[0023] U.S. 专利 No. 6,407,280 公开了一种用于丙烷或异丁烷至丙烯酸或 甲基丙烯酸的氧化的催化剂。该催化剂包含钼或钨；钒或铈；碲，锑或硒；可有可无的至少一种铌，

钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁钉，钴，铑，镍，铂，锑，铋，硼，铟，砷，锗，锡，锂，钠，钾，铷，铯，钫，铍，镁，钙，锶，钡，镭，铪，铅，磷，钽，铕，钆，镝，钬，铒，铥，镱，镥，和镥；和至少一种钽，铌，铜，银或金。镓没有被公开为该发明的催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择锑。没有包含锑或镓的催化剂的工作实施例。

[0024] U.S. 专利 No. 6,403,525 公开了一种用于烷烃的氧化或氨氧化的催化剂。该催化剂包含钼，钒，至少一种碲，锑，锡，锗或铋，至少一种铌，钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，铯，钫，铍，镁，钙，锶，钡，铪，铅，磷，钽，铕，钆，镝，钬，铒，铥，镱，镥，镧，钪，金，银，钽，镓，镨，铼，铱，钕，钇，钐，钍，钨，铈，铜，或锌和至少一种钽或铼。没有建议相对其它可能组分选择镓，铋，银或金和锑。该发明的催化剂必须包含铟或铼。

[0025] 除了用于由丙烷和其它烷烃生产丙烯酸和其它不饱和羧酸，具有类似组成的催化剂已经在一步汽相催化氧化反应中用于其它方法。

[0026] U.S. 专利 No. 4,250,346 公开了一种用于乙烷至亚乙基的催化氨基氢化的催化剂，所述催化剂具有钼以及铬，锰，铌，钽，钛，钒或钨或铋，铈，钴，铜，铁，钾，镁，镍，磷，铅，锑，硅，锡，铊或铀。镓，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择钒，铌和锑用于催化剂。

[0027] 日本专利申请 No. 10-310,539 公开用于由丙烷形成丙烯的催化剂，所述催化剂具有钼，钒和铌。镓，铋，银或金都没有被公开为该催化剂的组分。

[0028] U.S. 专利 No. 6,043,185 公开了一种通过丙烷或异丁烷与氧和氨的汽相催化反应而用于制造丙烯腈或甲基丙烯腈的催化剂。该催化剂包含钼，钒，锑，镓和至少一种砷，碲，硒，铌，钽，钨，钛，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，钯，铂，硼，铟，铈，铼，铱，锗，锡，铋，钇，镥，碱金属和碱土金属，a 是 1；b 是 0.0–0.99；c 是 0.01–0.9；d 是 0.01–0.5；e 是 0.0–1.0；和 x 由所存在的阳离子的氧化态决定和该催化剂优选没有碲（低于 0.01）。对于丙烷，氨，氧，氮和水的加料，没有镓的比例显示对丙烯腈的选择性 50.7% 和对丙烯酸的选择性 1.5% 且镓促进催化剂的例子显示对丙烯腈的选择性 45.8–60.3% 和对丙烯酸的选择性 0.4 至 3.4%。银或金都没有被公开为催化剂的组分。没有建议相对其它可能组分选择铋用于催化剂。

[0029] U.S. 专利 No. 6,036,880 公开，将丙烷用包含钼，钒，铌和碲和 / 或锑的催化剂氧化，其中铌溶解在特定量的二羧酸中。镓，铋，银和金没有被公开为该催化剂的组分。

[0030] U.S. 专利 nos. 5,973,186 和 6,080,882 公开了一种通过氨氧化用于由烷烃生产不饱和腈的催化剂，它包含钼，钒，铌，碲或锑，和，视需要，钽，钨，钛，锆，铪，铁，铬，锰，铼，钌，钴，铑，镍，钯，锇，铱，铂，铜，银，锌，镉，硼，铝，镓，铟，铊，铼，锇，锡，铅，磷，铋，硒，钪，钇，镧，铈，镨，钕，钐，钍，钨，铈，铜，或钽。金没有被公开为催化剂的组分。

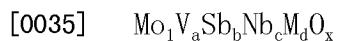
[0031] U.S. 专利 No. 6,063,728 公开了一种用于生产丙烯腈或甲基丙烯腈的氨氧化催化剂。该催化剂包含钼，钒，铌和碲或锑和至少一种钽，钨，铬，钛，锆，铋，锡，铪，钽，铼，铁，钌，钴，铑，镍，钯，铂，银，锌，硼，铝，镓，铟，锗，铼，磷，稀土元素和碱土金属。没有建议相对其它可能组分选择镓，银和锑。金没有被公开为催化剂的组分。

[0032] U.S. 专利 No. 6,395,936 公开了铋，碲，锑，锡和 / 或铜和钼和 / 或钨的氧化物

和碱金属，铊和 / 或钐；碱土金属，镍，钴，铜，锰，锌，锡，镉，和 / 或汞；铁，铬，铈和 / 或钒；磷，砷，硼和 / 或锑；稀土金属，钛，锆，铌，钽，铼，钌，铑，银，金，铝，镓，铟，硅，锗，铅，钍和 / 或铀和钼和 / 或钨的氧化物的催化剂。没有建议相对其它可能组分选择钒，银，金，镓，铌和锑。

[0033] 本发明的综述

[0034] 本发明是一种由烷烃如丙烷或异丁烷生产不饱和羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸的一步法中使用的催化剂，一种制造催化剂的方法和一种由烷烃如丙烷或异丁烷生产不饱和羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸的方法。该组合物具有以下通式的组成：



[0036] 其中 M 是镓，铋，银或金中的一种或多种，a 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.75，最优选 0.1 至 0.5；b 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.1 至 0.5；c 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.01 至 0.1；d 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.01 至 0.1，和 x 由其它组分的化合价要求所决定。催化剂组成 (composition) 可表示为结构式：



[0038] 其中 M' 是一种或多种选自钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，铪，磷，铕，钆，镝，钬，铒，铥，铽，镱，镥，镧，钪，钇，钯，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，锡，锗，硅，铅，钡和铊的元素和 e 是 0.0 至 1，优选 0.0 至 0.5，最优选 0.0 至 0.1。

[0039] 该催化剂通过将钼，钒，锑，铌，和镓，铋，银或金和，视需要，其它元素共沉淀而制备，以形成混合金属氧化物催化剂。该催化剂可在一步方法中用于将烷烃选择性转化成不饱和羧酸。

[0040] 本发明实施方案的描述

[0041] 本发明一般是混合金属氧化物催化剂，更具体地，钼钒酸盐催化剂。本发明的催化剂是钼，钒，锑，铌和镓，铋，银或金的氧化物的混合物，具有以下通式：



[0043] 其中 M 是镓，铋，银或金中的一种或多种，a 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.75，最优选 0.1 至 0.5；b 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.1 至 0.5；c 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.01 至 0.1；d 是 0.01 至 1，优选 0.01 至 0.5，最优选 0.01 至 0.1，和 x 由其它组分的化合价要求所决定。优选，M 是镓。

[0044] 本发明催化剂可具有由下式描述的组成：



[0046] 其中可有可无的元素 M' 可以是选自钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，铪，磷，铕，钆，镝，钬，铒，铥，铽，镱，镥，镧，钪，钇，钯，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，锡，锗，硅，铅，钡和铊的一种或多种和 e 是 0.0 至 1，优选 0.0 至 0.5，最优选 0.0 至 0.1。

[0047] 本发明的催化剂具体例子是 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.08}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Bi}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ag}_{0.06}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Au}_{0.015}\text{O}_x$ 和 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{G}_{a_{0.03}}\text{W}_{0.012}\text{O}_x$ 。

[0048] 该催化剂可用于一步法由烷烃如丙烷或异丁烷生产不饱和羧酸如丙烯酸或甲基

丙烯酸。烷烃优选具有 3 至 8 个碳原子和最优选是丙烷或异丁烷。该方法优选为汽相反应，其中将催化剂与烷烃和氧接触。摩尔比烷烃：氧优选为 0.01:1 至 10:1。用于反应物的接触时间优选是 0.1 至 10 秒，优选 0.1 至 5 秒。蒸汽可被加入反应气体。如果使用蒸汽，摩尔比烷烃：蒸汽是 0.05:1 至 10:1。另外，惰性气体如氮，氩或氦可用作载体介质。如果使用载体介质，摩尔比烷烃：载体优选是 0.01:1 至 10:1。

[0049] 使用本发明的方法的反应温度是 320–450°C，优选 350–400°C。反应压力是 0 至 100psig，优选 5 至 50psig。

[0050] 除了不饱和羧酸，使用本发明的方法还生产副产物，包括烯烃。例如，如果烷烃是丙烷，形成副产物一氧化碳，二氧化碳，乙酸和丙烯。烯烃，如丙烯，可从其它副产物中分离和再循环到加料物流中。本发明的催化剂和方法可将烯烃转化成不饱和羧酸，如，丙烯转化成丙烯酸。另外，烯烃可从其它副产物中分离并在单独的方法中使用用于将烯烃转化成不饱和羧酸的已知的催化剂转化成不饱和羧酸或用于其它方法以生产其它产物。

[0051] 本发明催化剂可用作未承载催化剂或承载催化剂。如果承载，载体应该是与催化剂的任何活性组分在化学上非反应性的惰性固体和优选为硅石，矾土，铌土，二氧化钛，氧化锆或其混合物。催化剂可通过本领域已知的方法，包括初期润湿，淤浆化反应和喷雾干燥而固定到载体上。催化剂的形状，尺寸或颗粒分布不受限制，可根据该方法的反应容器的需要而定。例子是粉末，粒剂，球，圆柱体，鞍形物，等。

[0052] 优选，催化剂由每种组分金属的水溶性化合物的溶液制备。如果化合物不溶于水，可形成淤浆或悬浮液并充分分散或混合。另外可以使用除水之外的溶剂，如酸或碱。可加热以促进在溶剂中的溶解。一般，将按照所需克-原子比率的元素化合物的混合物，如其它配合物的盐溶解以形成溶液。可加热该溶液以促进化合物的反应并形成所需相。可应用本领域已知的水热技术，在溶液中使用升高的温度和压力。去除液体溶剂并将所得催化剂组合物干燥并随后煅烧。

[0053] 合适的前体钼化合物是钼盐，如仲钼酸铵，氧化钼，钼酸或氯化钼。合适的前体钒化合物是钒盐，如偏钒酸铵，氧化钒，草酸钒或硫酸钒。

[0054] 合适的前体锑化合物是氧化锑，氯化锑，硫酸锑，酒石酸锑和乙酸锑。

[0055] 合适的前体铌化合物是草酸铌，草酸铌铵，氧化铌，水合氧化铌或铌酸。草酸和铌酸可溶解在水中以得到溶液。对所得溶液优选的是，草酸与铌的摩尔比是 1:1 至 12:1，优选 3:1 至 6:1。除草酸之外的二羧酸，如丙二酸，琥珀酸，戊二酸和己二酸，或三羧酸，如柠檬酸，可在有或没有铌酸时使用以形成溶液。

[0056] 合适的前体镓化合物是氧化镓，硝酸镓，氯化镓，乙酰丙酮镓和硫酸镓。

[0057] 合适的前体银化合物是氧化银，乙酸银，碳酸银，硝酸银或卤化银，如氯化银。

[0058] 合适的前体铋化合物是乙酸铋，氢氧化铋，硝酸铋，硝酸铋水合物，硝酸氧化铋(III)，氧化铋(III)，柠檬酸铋，氟化铋，氯化铋，溴化铋，碘化铋，氯氧化铋(III)，硝酸氧铋(III)，磷酸铋(III)，碱式碳酸铋，碱式硝酸铋，碱式硝酸铋单水合物，碱式水杨酸铋和硫化铋(III)。

[0059] 合适的前体金化合物是溴化金，氯化金，氢氧化金，碘化金或四氯金酸。

钪，钯，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，锡，锗，硅，铅，钡和铊的合适的前体化合物是盐如草酸盐，酒石酸盐，柠檬酸盐，硝酸盐，卤化物，碳酸盐，碳酸氢盐，氢氧化物，氧化物和类似物，如果合适和可得，其中硝酸盐和草酸盐是优选的。对于磷和砷，合适的前体化合物包括磷酸氢铵，磷酸铵，五氧化磷，磷酸，亚磷酸，砷酸和氧化砷。

[0061] 液体溶剂可通过过滤，蒸发或离心而去除。如果在去除液体过程中加热，优选温度是 40 至 100 °C。催化剂组合物通过本领域已知的干燥。喷雾干燥可用作在单个操作中去除液体溶剂和干燥催化剂的一种方式。用于喷雾干燥本发明催化剂的典型的出口温度是 90–105 °C。在催化剂组合物干燥之后，优选将它在空气中在温度 250–350 °C 下热处理 1 至 10 小时。

[0062] 催化剂组合物优选在惰性气体，如氩或氮中在温度 550–650 °C 下煅烧 1 至 10 小时。

[0063] 固体催化剂可进一步通过使用行星式球磨机的高能球磨或较低能量的研磨或粉碎装置而制备，以得到所需微晶尺寸，颗粒尺寸，颗粒形状和 / 或颗粒尺寸分布。

[0064] 对催化剂用于将烷烃氧化成不饱和羧酸有贡献的因素有两个。第一因素是烷烃被转化的程度（% 转化率）。第二是得到所需产物的程度（% 选择性）。这些两个因素又共同决定该催化剂在将烷烃氧化成不饱和羧酸时的总体产率。本发明催化剂可实现丙烷转化率 50% 和丙烯酸选择性 56.2%，总产率 28.2%。

[0065] 本发明还涉及如下实施方案：

[0066] 1. 一种用于由烷烃生产不饱和羧酸的催化剂组合物，包含下式化合物：



[0068] 其中 Mo 是钼，V 是钒，Sb 是锑，Nb 是铌，M 是镓，铋，银或金，a 是 0.01 至 1，b 是 0.01 至 1，c 是 0.01 至 1，d 是 0.01 至 1，和 x 由存在的其它元素的化合价要求所确定。

[0069] 2. 实施方案 1 的催化剂组合物，其中结构式是：



[0071] 其中 M' 是钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，铪，磷，铕，钆，镝，钬，铒，铥，镱，镥，镧，钪，钯，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，锡，锗，硅，铅，钡和铊和 e 是 0.0 至 1。

[0072] 3. 实施方案 2 的催化剂组合物，其中 M 是镓。

[0073] 4. 实施方案 3 的催化剂组合物，其中 M' 是钨。

[0074] 5. 实施方案 1 的催化剂组合物，其中 a 是 0.01 至 0.75。

[0075] 6. 实施方案 5 的催化剂组合物，其中 a 是 0.1 至 0.5。

[0076] 7. 实施方案 6 的催化剂组合物，其中 a 是 0.3。

[0077] 8. 实施方案 1 的催化剂组合物，其中 b 是 0.01 至 0.5。

[0078] 9. 实施方案 8 的催化剂组合物，其中 b 是 0.1 至 0.5。

[0079] 10. 实施方案 9 的催化剂组合物，其中 b 是 0.15。

[0080] 11. 实施方案 1 的催化剂组合物，其中 c 是 0.01 至 0.5。

[0081] 12. 实施方案 11 的催化剂组合物，其中 c 是 0.1 至 0.5。

[0082] 13. 实施方案 12 的催化剂组合物，其中 c 是 0.05。

[0083] 14. 实施方案 1 的催化剂组合物，其中 d 是 0.01 至 0.5。

- [0112] 34. 实施方案 33 的方法，其中 c 是 0.1 至 0.5。
- [0113] 35. 实施方案 34 的方法，其中 c 是 0.05。
- [0114] 36. 实施方案 23 的方法，其中 d 是 0.01 至 0.5。
- [0115] 37. 实施方案 36 的方法，其中 d 是 0.1 至 0.1。
- [0116] 38. 实施方案 37 的方法，其中 d 是 0.03 至 0.06。
- [0117] 39. 实施方案 23 的方法，其中 e 是 0.0 至 0.5。
- [0118] 40. 实施方案 39 的方法，其中 e 是 0.0 至 0.1。
- [0119] 41. 实施方案 23 的方法，其中钼化合物是仲钼酸铵，氧化钼，钼酸或氯化钼。
- [0120] 42. 实施方案 23 的方法，其中钒化合物是偏钒酸铵，氧化钒，草酸钒或硫酸钒。
- [0121] 43. 实施方案 23 的方法，其中铌化合物是草酸铌，草酸铌铵，铌酸，水合氧化铌或氧化铌。
- [0122] 44. 实施方案 23 的方法，其中铌化合物由溶解在水中的二羧酸或三羧酸和铌酸的溶液形成。
- [0123] 45. 实施方案 44 的方法，其中二羧酸是草酸。
- [0124] 46. 实施方案 44 的方法，其中二羧酸是丙二酸，琥珀酸，戊二酸或己二酸。
- [0125] 47. 实施方案 44 的方法，其中三羧酸是柠檬酸。
- [0126] 48. 实施方案 23 的方法，其中锑化合物是氧化锑，氯化锑，硫酸锑，酒石酸锑或乙酸锑。
- [0127] 49. 实施方案 23 的方法，其中银化合物是氧化银，乙酸银，碳酸银，硝酸银或氯化银。
- [0128] 50. 实施方案 23 的方法，其中镓化合物是氧化镓，硝酸镓，氯化镓，乙酰丙酮镓或硫酸镓。
- [0129] 51. 实施方案 23 的方法，其中铋化合物是乙酸铋，氢氧化铋，硝酸铋，硝酸铋水合物，硝酸氧化铋 (III) (*bismuth(III)nitrate oxide*)，氧化铋 (III)，柠檬酸铋，氟化铋，氯化铋，溴化铋，碘化铋，氯氧化铋 (III)，硝酸氧铋 (III)，磷酸铋 (III)，碱式碳酸铋，碱式硝酸铋，碱式硝酸铋单水合物，碱式水杨酸铋和硫化铋 (III)。
- [0130] 52. 实施方案 23 的方法，其中金化合物是溴化金，氯化金，氢氧化金，碘化金或四氯金酸。
- [0131] 53. 实施方案 24 的方法，其中 M' 的化合物是草酸盐，酒石酸盐，柠檬酸盐，硝酸盐，卤化物，碳酸盐，碳酸氢盐，氢氧化物或氧化物。
- [0132] 54. 实施方案 23 的方法，另外包括将催化剂承载在惰性载体上。
- [0133] 55. 实施方案 54 的方法，其中惰性载体是硅石，矾土，铌土，二氧化钛，氧化锆和其混合物。
- [0134] 56. 实施方案 23 的方法，其中液体溶剂通过过滤，蒸发或离心而去除。
- [0135] 57. 实施方案 56 的方法，其中液体溶剂通过蒸发而去除。
- [0136] 58. 实施方案 23 的方法，其中将液体去除并将固体通过喷雾干燥法干燥。
- [0137] 59. 实施方案 58 的方法，其中喷雾干燥出口温度是 90°C 至 105°C。
- [0138] 60. 实施方案 23 的方法，其中煅烧在惰性气体中进行。
- [0139] 61. 实施方案 60 的方法，其中惰性气体是氩或氮。

- [0140] 62. 实施方案 23 的方法，其中煅烧是在 550–650℃的温度进行 1 至 10 小时。
- [0141] 63. 实施方案 23 的方法，另外包括在煅烧之后球磨，研磨或粉碎催化剂。
- [0142] 64. 实施方案 23 的方法，其中催化剂选自 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.08}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Bi}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ag}_{0.06}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Au}_{0.015}\text{O}_x$ 和 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{W}_{0.012}\text{O}_x$ 。
- [0143] 65. 一种用于由烷烃生产不饱和羧酸的方法，包括：
- [0144] 将烷烃和分子氧与下式的催化剂组合物接触：
- [0145] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{M}_d\text{O}_x$
- [0146] 其中 Mo 是钼，V 是钒，Sb 是锑，Nb 是铌，M 是镓，银或金，a 是 0.01 至 1, b 是 0.01 至 1, c 是 0.01 至 1, d 是 0.01 至 1, 和 x 由存在的其它元素的化合价要求所确定。
- [0147] 66. 实施方案 65 的方法，其中催化剂组合物具有结构式：
- [0148] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{M}_d\text{M}'_{e_x}\text{O}$
- [0149] 其中 M' 是钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钌，钴，铑，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，铪，磷，铕，钆，镝，钬，铒，铥，镱，镥，镧，钪，钇，镨，钕，钇，钍，钨，铯，锌，锡，锗，硅，铅，钡和铊和 e 是 0.0 至 1。
- [0150] 67. 实施方案 65 的方法，其中 M 是镓。
- [0151] 68. 实施方案 67 的方法，其中 M' 是钨。
- [0152] 69. 实施方案 65 的方法，其中 a 是 0.01 至 0.75。
- [0153] 70. 实施方案 69 的方法，其中 a 是 0.1 至 0.5。
- [0154] 71. 实施方案 70 的方法，其中 a 是 0.3。
- [0155] 72. 实施方案 65 的方法，其中 b 是 0.01 至 0.5。
- [0156] 73. 实施方案 72 的方法，其中 b 是 0.1 至 0.5。
- [0157] 74. 实施方案 73 的方法，其中 b 是 0.15。
- [0158] 75. 实施方案 65 的方法，其中 c 是 0.01 至 0.5。
- [0159] 76. 实施方案 75 的方法，其中 c 是 0.1 至 0.5。
- [0160] 77. 实施方案 76 的方法，其中 c 是 0.05。
- [0161] 78. 实施方案 65 的方法，其中 d 是 0.01 至 0.5。
- [0162] 79. 实施方案 78 的方法，其中 d 是 0.1 至 0.1。
- [0163] 80. 实施方案 79 的方法，其中 d 是 0.03 至 0.06。
- [0164] 81. 实施方案 65 的方法，其中 e 是 0.0 至 0.5。
- [0165] 82. 实施方案 81 的方法，其中 e 是 0.0 至 0.1。
- [0166] 83. 实施方案 65 的方法，其中所说催化剂选自 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.08}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Bi}_{0.03}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ag}_{0.06}\text{O}_x$, $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Au}_{0.015}\text{O}_x$ 和 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{W}_{0.012}\text{O}_x$ 。
- [0167] 84. 实施方案 65 的方法，其中催化剂组合物被承载在惰性载体上。
- [0168] 85. 实施方案 84 的方法，其中惰性载体是硅石，矾土，铌土，二氧化钛，氧化锆和其混合物。
- [0169] 86. 实施方案 65 的方法，其中催化剂组合物成型为粉末，粒剂，球，圆柱体或鞍形物。

[0170] 87. 一种氨氧化烷烃和烯烃的方法，包括：

[0171] 将烷烃或烯烃与分子氧和氨在下式催化剂组合物的存在下接触：

[0172] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{M}_d\text{O}_x$

[0173] 其中 Mo 是钼，V 是钒，Sb 是锑，Nb 是铌，M 是铋，银或金，a 是 0.01 至 1, b 是 0.01 至 1, c 是 0.01 至 1, d 是 0.01 至 1, 和 x 由存在的其它元素的化合价要求所确定。

[0174] 88. 实施方案 87 的方法，其中烷烃是用于生产丙烯腈的丙烷。

[0175] 89. 实施方案 87 的方法，其中烷烃是用于生产甲基丙烯腈的异丁烷。

[0176] 本发明已进行一般性描述，以下实施例作为本发明特殊实施方案而给出并用于说明其实施和优点。可以理解，实施例为了说明而给出且无意于以任何方式限制说明书或以下权利要求。

[0177] 对比例 1:

[0178] 具有标称组成 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_x$ 的 A 混合金属氧化物制备如下：

[0179] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在 90°C 下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物用氮冲洗和在 92°C 下加热约 4.5 小时。中断加热并将混合物在氮下冷却过夜。水 (105mL) 通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物在氮下搅拌 4.5hrs。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌 5 小时。将溶液 B 加入溶液 A 并将所得混合物喷雾干燥，得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr，随后在 300°C 下分解 5hrs，随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 该催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0180] 对比例 2:

[0181] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 在对比例 1 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0182] 对比例 3:

[0183] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 在对比例 1 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0184] 实施例 1:

[0185] 具有标称组成 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下：

[0186] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在 90°C 下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物在 98°C 下加热约 5hrs。中断加热并将混合物冷却。一些水通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物搅拌过夜。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌过夜。溶液 C: 氧化镓 (0.645g) 在 20mL 水中搅拌过夜。将溶液 B 加入溶液 A，随后加入溶液 C，并将所得混合物在 20 分钟之后喷雾干燥，得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr，随后在 300°C 下分解 5hrs，随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 该催化剂的丙烷氧化，结果示于表 1。

[0187] 实施例 2:

[0188] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 在实施例 1 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0189] 实施例 3:

[0190] 具有标称组成 $\text{Mo}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.08}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下

[0191] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在加热下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (2.64g) 并将混合物在 92°C 下加热约 7hrs。中断加热，加入 N2 清洗剂并将混合物冷却过夜。一些水 (153g) 通过旋转蒸发而去除。加入水 (20mL)。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物搅拌 3.5hrs。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌过夜。溶液 C: 氧化镓 (0.645g) 在 20mL 水中搅拌过夜。将溶液 B 加入溶液 A，随后加入溶液 C，并将所得混合物在 5 分钟之后喷雾干燥，得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr，随后在 300°C 下分解 5hrs，随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 该催化剂的丙烷氧化，结果示于表 1。

[0192] 实施例 4:

[0193] 具有标称组成 $\text{Mo}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{W}_{0.012}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下：

[0194] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在加热下溶解在 170mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物在氮流动下在 96–100°C 下加热约 4 小时。中断加热，并将混合物在氮下冷却过夜。加入仲钼酸铵 (40.0g)。一些水 (100g) 通过旋转蒸发而去除。混合物搅拌总共 1.5hrs。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌过夜。溶液 C: 氧化镓 (0.654g) 在 20mL 水中搅拌过夜。将溶液 B 加入溶液 A，随后加入溶液 C，并将所得混合物在 20 分钟之后喷雾干燥，得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr，随后在 300°C 下分解 5hrs。将 9.23g 该分解的混合物与 0.156g 钨酸铵浸渍在 5mL 水中。固体在 50°C 下干燥，随后在 300°C 下干燥 30 分钟，然后将它在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 1g 该催化剂的丙烷氧化，结果示于表 1。

[0195] 实施例 5:

[0196] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/3.0/27/14 的加料，测试 1g 在实施例 1 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0197] 实施例 6:

[0198] 具有标称组成 $\text{Mo}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ag}_{0.06}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下：

[0199] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在加热下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物用氮冲洗并在 95°C 下加热约 5 小时。中断加热并将混合物在氮下冷却过夜。一些水 (130mL) 通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物在氮下搅拌 4hrs。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌过夜。溶液 C: 硝酸银 (2.31g) 溶解在 20mL 水中。将溶液 B 加入溶液 A，随后加入溶液 C，并将所得混合物在氮下保持 20 分钟，然后将它喷雾干燥，得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr，随后在 300°C 下分解 5hrs，随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料，测试 2.6g 该催化剂的丙烷氧化，结果示于表 1。

[0200] 实施例 7:

[0201] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/0.5/4.5/1.3 的加料，测试 1.8g 在实施例 6 中制

备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0202] 实施例 8:

[0203] 具有标称组成 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Au}_{0.015}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下：

[0204] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在加热下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物在 94°C 下加热约 4.5 小时。中断加热并将混合物冷却过夜。一些水 (105mL) 通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物在氮下搅拌 2.5hrs。溶液 B: 草酸铌单草酸盐 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌过夜。溶液 C: 氢氧化金 (0.843g) 悬浮在 60mL 水中。将溶液 B 加入溶液 A, 随后加入溶液 C, 并将所得混合物搅拌 15 分钟, 然后将它喷雾干燥, 得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr, 随后在 300°C 下分解 5hrs, 随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料, 测试 2.7g 该催化剂的丙烷氧化, 结果示于表 1。

[0205] 实施例 9:

[0206] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/3.0/27/14 的加料, 测试 2.7g 在实施例 8 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0207] 实施例 10:

[0208] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/1.6/14.4/15 的加料, 测试 2.7g 在实施例 8 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0209] 实施例 11:

[0210] 具有标称组成 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Bi}_{0.03}\text{O}_x$ 的混合金属氧化物制备如下

[0211] 溶液 A: 钒酸铵 (7.95g) 在加热下溶解在 165mL 水中。加入氧化锑 (III) (4.92g) 并将混合物在 95°C 下加热 4hrs。中断加热并将混合物在氮气下冷却过夜。水 (109g) 通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵固体 (40.0g) 并将混合物搅拌 4hrs。溶液 B: 草酸铌单水合物 (7.12g) 在 40mL 水中搅拌 4hrs。溶液 C: 硝酸铋五水合物 (3.298g) 在 60mL 水中悬浮 4 小时。将溶液 B 加入溶液 A, 随后加入溶液 C, 并将所得混合物在 5 分钟之后喷雾干燥, 得到固体催化剂前体。催化剂前体在空气中在 120°C 下加热 1hr, 随后在 300°C 下分解 5hrs, 随后在氩中在 600°C 下煅烧 2 小时。将所得粉末压碎并筛分至 18/35 目。使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/3.0/27/14 的加料, 测试 2.65g 该催化剂的丙烷氧化, 结果示于表 1。

[0212] 实施例 12:

[0213] 使用具有丙烷 / O_2/N_2 / 水比率 1/3.0/27/14 的加料, 测试 1g 在实施例 Bi1 中制备的混合金属氧化物催化剂的丙烷氧化。结果示于表 1。

[0214] 对于来自以上实施例的每一催化剂, 将所述重量的催化剂与足够量的石英片混合, 在下流填充床反应器中制成 5.0cc 的催化剂床。将反应器加热至每一实施例所规定的温度。将丙烷, 氧, 氮和蒸汽的混合物按照表 1 所规定的体积百分数和比率供给至反应器。反应在表 1 所规定的压力下继续至少 3 小时。计算出 % 转化率, 对丙烯酸的 % 选择性和生产率 ($\text{kgAA}/\text{m}^3\text{cat-hr}$ - 千克丙烯酸 / 立方米催化剂 / 小时) 并在表 1 中记录。

[0215]

表1

实例	催化剂床温 度(℃)	RX入口压力 Psig	反应物停留 时间(sec)	GHSV L气体 /L cat-hr.	Wt%丙烷转化 率	AA选择性	AA产率 kg	AA/M3Cat·hr
对比例1	400	20	0.36	9703	40	40.0	16.2	169.7
对比例2	400	20	0.22	15363	30	45.7	13.8	216.6
对比例3	400	20	0.27	12785	33	41.4	13.8	190.4
实施例1	400	32	0.27	16934	47	53.3	25.3	435.3
实施例2	400	20	0.31	11068	51	48.8	25.0	281.5
实施例3	400	20	0.30	11666	37	39.1	14.4	177.0
实施例4	400	32	0.33	14141	31	39.5	12.3	180
实施例5	380	32	0.71	6760	45	29.9	13.6	67
实施例6	400	32	1.19	3911	50	56.2	28.2	118
实施例7	360	20	0.44	8266	13	57.1	7.6	280
实施例8	400	10	0.53	4614	32	40.7	13.2	59.8
实施例9	400	32	1.04	4457	58	39.2	22.6	74.1
实施例10	400	32	1.01	4602	48	39.5	19.0	86.0
实施例11	380	20	0.81	4372	56	44.5	25.1	85.0

[0216] 以上实施例说明包含锑，铌和一种镓，银或金的混合金属氧化物钼钒酸盐催化剂在一步方法中在将烷烃转化成不饱和羧酸上的有效性。另外，使用包含镓的这种催化剂如

上数据所示在提高丙烷转化率，丙烯酸选择性，丙烯酸产率和丙烯酸生产率方面具有益处。通过调节方法条件，使用这种包含银或金或镓和钨的催化剂存在益处。

[0217] 显然可根据以上教导对本发明进行许多改进和变化。因此要理解，在所附权利要求的范围内，本发明可按照本文具体所述之外的方式实施。

[0218] 本发明的催化剂和方法可应用于不同的反应体系，如固定床，移动床和流化床反应器。催化剂颗粒尺寸和方法条件可根据所需反应体系而改变。

[0219] 本发明催化剂应该可应用于不同的方法，如烷烃和烯烃的氨氧化，如，由丙烷，氧和氨生产丙烯腈或由异丁烷，氧和氨生产甲基丙烯腈。