

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，钒，钴，铈，镍，钡，铂，铈，铋，硼，铟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铈用于催化剂。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 / 或铈和选自铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钒，钴，铈，镍，钡，铂，铈，铋，硼，铟，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铈用于催化剂。

[0008] 日本出版专利申请 H10-45664 公开了钼，钒，铈和选自铌，钽，钨，钛，锆，铬，铁，锰，钒，钴，铈，镍，钡，铂，硼，铟，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，钒和其混合物；钒，铈，铬和混合物，其；碲，铋，铈，硒，和其混合物；和铌，钽，钨，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钒，钴，铈，镍，钡，铂，铈，铋，硼，铟，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铈或铋用于催化剂。

[0010] 日本公开专利 No. 10-120, 617 公开了一种具有钼，钒，铈，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，至少一种砷和铈，和至少一种锡，铅，铈，钴，铁，锆，钽，钨，锆，镍，铈，铬，硼，镁，钙，钡，锶，硒，碲，银，铝，锌，铜，钛，钾，铷，铯和铈的氧化物的杂多酸催化剂。镓，金或铈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铈和银用于催化剂。

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

和碱金属，铈和 / 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，铈，钒，铈，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：

[0035] $Mo_1V_aSb_bNb_cM_dO_x$

[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：

[0037] $Mo_1V_aSb_bNb_cM_dM'_eO_x$

[0038] 其中 M' 是一种或多种选自钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钒，钴，铈，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，钪，磷，钨，钼，钽，铟，铪，铌，铯，铋，镱，镳，镥，镱，钼，钨，铈，钒，铈，银，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。

[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：

[0042] $Mo_1V_aSb_bNb_cM_dO_x$

[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：

[0045] $Mo_1V_aSb_bNb_cM_dM'_eO_x$

[0046] 其中可有可无的元素 M' 可以是选自钽，钛，铝，锆，铬，锰，铁，钒，钴，铈，镍，铂，硼，砷，锂，钠，钾，铷，钙，铍，镁，铈，锶，钪，磷，钨，钼，钽，铟，铪，铌，铯，铋，镱，镳，镥，镱，钼，钨，铈，钒，铈，银，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。

[0047] 本发明的催化剂具体例子是 $Mo_1V_{0.3}Sb_{0.15}Nb_{0.05}Ga_{0.03}O_x$ ， $Mo_1V_{0.3}Sb_{0.08}Nb_{0.05}Ga_{0.03}O_x$ ， $Mo_1V_{0.3}Nb_{0.05}Sb_{0.15}Bi_{0.03}O_x$ ， $Mo_1V_{0.3}Sb_{0.15}Nb_{0.05}Ag_{0.06}O_x$ ， $Mo_1V_{0.3}Sb_{0.15}Nb_{0.05}Au_{0.015}O_x$ 和 $Mo_1V_{0.3}Nb_{0.05}Sb_{0.15}Ga_{0.03}W_{0.012}O_x$ 。

[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

- [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, 其中铈化合物是氧化铈, 氯化铈, 硫酸铈, 酒石酸铈或乙酸铈。
- [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。

[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 是铍, 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 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_x$ 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) 并将混合物用氨冲洗和在 92°C 下加热约 4.5 小时。中断加热并将混合物在氨下冷却过夜。水 (105mL) 通过旋转蒸发而去除。加入仲钼酸铵 (40.0g) 并将混合物在氨下搅拌 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, 随后在氨中在 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 /O₂/N₂/ 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 /O₂/N₂/ 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 /O₂/N₂/ 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 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_x$ 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, 随后在氨中在 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 /O₂/N₂/ 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 /O₂/N₂/ 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 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.08}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_x$ 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。加入氧化铈 (III) (2.64g) 并将混合物在 92°C 下加热约 7hrs。中断加热, 加入 N_2 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: 草酸铈单草酸盐 (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 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ga}_{0.03}\text{W}_{0.012}\text{O}_x$ 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。加入氧化铈 (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: 草酸铈单草酸盐 (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 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{Sb}_{0.15}\text{Ag}_{0.06}\text{O}_x$ 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。加入氧化铈 (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: 草酸铈单草酸盐 (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。加入氧化铈 (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: 草酸铈单草酸盐 (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, 随后在氮中在 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。加入氧化铈 (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氛下冷却过夜。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: 草酸铈单水合物 (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, 随后在氮中在 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(°C)	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铈, 铈和一种镓, 银或金的混合金属氧化物钨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。