

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 37/34 (2006.01)

C07B 41/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610003788.7

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1817458A

[22] 申请日 2006.2.10

[21] 申请号 200610003788.7

[30] 优先权

[32] 2005.2.11 [33] US [31] 60/652,159

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

共同申请人 康涅狄格大学

[72] 发明人 A·M·加夫尼 L·埃斯皮纳

D·H·N·列 S·L·苏彼

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 范 征

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

制备催化剂的方法以及由此制得的催化剂

[57] 摘要

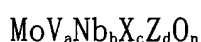
制备适用于烷烃、烯烃及其混合物的部分氧化的混合金属氧化物催化剂的方法，该方法包括以下步骤：提供一种或多种金属氧化物催化剂前体的含水气溶胶；用微波能辐照所述一种或多种金属氧化物前体的含水气溶胶。 任选地，采用一种或多种化学处理、一种或多种物理处理和化学和物理处理的一种或多种组合处理来进一步改性催化剂，以进一步提高催化剂的性能特性。

1. 一种制备适用于烷烃、烯烃及其混合物的部分氧化的一种或多种混合金属氧化物催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

a) 由包含至少一种金属氧化物催化剂前体的一种或多种溶液产生一种或多种气溶胶；

b) 用具有一种或多种微波频率的微波能辐照所述一种或多种混合金属氧化物前体的一种或多种含水气溶胶。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制成的一种或多种混合金属氧化物催化剂包含一种具有下面经验式的化合物：



式中，X 是至少一种选自 Te 和 Sb 的元素，Z 是至少一种选自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n 由其它元素的氧化态决定。

3. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在所述辐照步骤后焙烧所述一种或多种混合金属氧化物催化剂的步骤。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述一种或多种混合金属氧化物催化剂在微波辐照一种或多种混合金属氧化物前体气溶胶期间进行焙烧。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，使用超声波喷嘴产生一种或多种混合金属氧化物前体的气溶胶。

6. 如权利要求 1 所述的方法，还包括采用一种或多种化学处理、一种或多种物理处理和化学和物理处理的一种或多种组合处理来改性所述一种或多种金属氧化物催化剂的步骤。

7. 采用权利要求 1 所述的方法制备的催化剂。

8. 一种在采用权利要求 1 所述的方法制备的催化剂存在下对烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物部分氧化的方法，其中所述方法产生一种或多种选自不饱和羧酸和不饱和腈的一种或多种部分氧化产物。

制备催化剂的方法以及由此制得的催化剂

技术领域

本发明涉及制备通过气相氧化来催化剂转化烷烃、烯烃以及它们的混合物为相应的氧化物(oxygenate) (包括不饱和羧酸和其酯) 的混合金属氧化物催化剂的方法。具体而言, 本发明涉及用微波频率的微波能辐照混合金属氧化物前体来制备混合金属氧化物催化剂的方法。

背景技术

烷烃和烯烃催化部分氧化为不饱和羧酸和其相应的酯是重要的工业生产方法。然而, 目前致力于提高这些方法的选择性和效率, 有时集中在这些方法所用的混合金属氧化物催化剂及其制备方法的优化上。

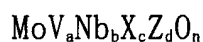
国际出版物 No. 99/00326 揭示采用微波能引发水溶液的多种金属盐之间的氧化还原反应, 该反应需要至少一种强氧化剂和至少一种强还原剂, 其中通过形成氧化还原对产生金属氧化物产物。但是, 该出版物并未披露任何控制用微波能辐照的材料的粒度的方法。此外, 该出版物也未披露或建议采用微波能来成功合成适用于烷烃、烯烃和它们的混合物的部分氧化的混合金属氧化物催化剂。

发明内容

本发明提供一种制备一种或多种适用于烷烃、烯烃和它们的混合物的部分氧化的混合金属氧化物催化剂的方法, 该方法包括以下步骤: a) 由包含至少一种金属氧化物催化剂前体的一种或多种溶液产生一种或多种气溶胶; b) 用具有一种或多种微波频率的微波能辐照所述一种或多种混合金属氧化物前体的一种或多种含水气溶胶。混合金属氧化物前体气溶胶可采用超声波喷嘴产生。

本发明还提供采用上述方法制得的催化剂。

该催化剂可包含具有经验式的化合物:



式中, X 是至少一种选自 Te 和 Sb 的元素, Z 是至少一种选自 W、Cr、Ta、

Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n 由其它元素的氧化态决定。

辐照步骤后，或微波辐照一种或多种混合金属氧化物前体气溶胶期间，可对上述化合物进行焙烧。

本发明方法还可包括采用一个或多个化学处理、一个或多个物理处理和一个或多个化学处理和物理处理的组合来进一步改性所述一种或多种金属氧化物催化剂的步骤。

本发明还提供在上述方法制得的催化剂存在下，部分氧化烷烃、烯烃或烷烃与烯烃的混合物的方法，其中该方法产生一种或多种选自不饱和羧酸和不饱和腈的部分氧化产物。

本发明提供一种由包含混合金属氧化物前体的一种或多种溶液产生气溶胶，用具有一个或多个微波频率的微波能辐照该气溶胶，从而制备混合金属氧化物催化剂的方法。

更具体地，前体溶液可以通过一种或多种超声波装置(或其它可比的能控制溶液的液滴尺寸的机械装置，包括但不限于超声波喷射和超声波膨胀(ultrasonic expansion))喷射到进行辐照的微波室。或者，一种或多种前体溶液可以通过一种或多种超声波装置(或其它可比的能控制溶液的液滴尺寸的机械装置)喷射到已含有另一种其它溶液的微波室。在后一情况，在加入喷射的前体溶液时开始发生沉淀/胶凝。

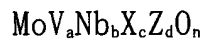
可以改变微波装置的频率、尺寸和功率电平来优化催化剂的物理特性、组成、结晶度等。可以使用无机和有机模板来控制和指导催化剂前体和制成的催化剂的形态。

可在湍流条件下将气溶胶送入微波室，在微波室中可用微波能在环境温度和/或压力，或在升高的温度和/或压力下辐照。旨在不受理论的限制，可以认为通过控制湍流下的气溶胶液滴尺寸，制得的混合金属氧化物催化剂具有确定和一致的粒度，改进的颗粒形态和优先改进的催化剂相。具体地，可以认为采用超声波喷射或类似装置可控制前体溶液的液滴尺寸。这样又能控制制成的混合金属氧化物前体固体的粒度、形态、以及可能的结晶平面方向(exposure)/表面积/空隙率。采用这种方法制成的混合金属氧化物催化剂可用于将烷烃、烯烃以及它们的混合物转化为其相应的氧化物，包括不饱和羧酸和不饱和腈。

此外，产生的混合金属氧化物催化剂可通过进一步的化学处理、物理处理、化学和物理处理的组合（称作制成催化剂的“后处理”）来进一步改善。这种方法和后处理在催化剂效率和选择性方面已产生预想不到的改进，以及在催化剂性质（包括催化剂结构、密度和表面积方面）产生预想不到的变化。

本发明人还发现，例如，采用本发明方法制备的混合金属氧化物催化剂预想不到地提供以不变的烷烃转化率从其相应的烷烃获得氧化物（包括不饱和羧酸）的提高了的选择性和产率。

根据一个实施方式，采用本发明方法制备的混合金属氧化物具有下面经验式：



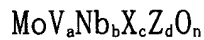
式中，X 是至少一种选自 Te 和 Sb 的元素，Z 是至少一种选自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n 由其它元素的氧化态决定。Mo-V-Nb-Te 基混合金属氧化物催化剂的性能可以通过如增加催化剂的表面积、空隙率，最大化[001]平面方向和最小化纵横比来优化，这些都可采用本发明用微波能辐照含前体的气溶胶的方法来达到。

本文中，混合金属氧化物催化剂指包含一种以上金属氧化物的催化剂。术语“催化体系”指两种或多种催化剂。例如，可将浸渍在氧化铝载体上的钯金属和氧化铟定义为催化体系和混合金属氧化物。催化体系和混合金属氧化物的另一个例子是浸渍在氧化硅上的钯金属、氧化钒和氧化镁。

这种新的合成方法可用于优化已知的混合金属氧化物组合物(MMOs)，例如但不限于 Mo-V-Te-Nb 基混合金属氧化物催化剂、Mo-V-Sb-Nb 基混合金属氧化物催化剂，以及三组分 MMOs(如，Mo-V-Te-O_x 和 Mo-V-Nb-O_x)。这种方法也可用来合成用作选择性氧化催化剂(如，丙烷转化为丙烯酸)的新 MMOs。

可通过控制许多试验参数（包括能量类型、频率、功率电平、能量脉冲类型、反应器尺寸、停留时间、气体环境、流速、温度、气体进料添加剂等）来实施本发明的方法，这样可干燥催化剂前体并将其转化成活性焙烧的催化剂。原位进行干燥和焙烧具有许多优点，包括提高工艺的经济性，提供具有更优选形状、表面形态、粒度范围、结晶相、表面积、孔隙率、表面组成等的催化剂颗粒。

根据本发明的有关实施方式，按照本发明方法制备的催化剂是具有下面经验式的催化剂的一种或多种混合金属氧化物催化剂：



式中，X 是至少一种选自 Te 和 Sb 的元素，Z 是至少一种选自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素和碱土元素的元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，n 由其它元素的氧化态决定。混合金属氧化物(MMO)催化剂的制备方法在以下专利中描述：美国专利 6,383,978；6,641,996；6,518,216；6,403,525；6,407,031；6,407,280 和 6,589,907；美国出版申请 No.20030004379；美国临时申请 No.60/235,977；60/235,979；60/235,981；60/235,984；60/235,983；60/236,000；60/236,073；60/236,129；60/236,143；60/236,605；60/236,250；60/236,260；60/236,262；60/236,263；60/283,245 和 60/286,218；EP 专利 No.EP1080784；EP1192982；EP1192983；EP 1192984；EP 1192986；EP 1192987；EP 1192988；EP 1192982；EP 1249274 和 EP 1270068。

注意到具有经验式 $\text{Mo}_j\text{V}_m\text{Te}_n\text{Nb}_y\text{Z}_z\text{O}_o$ 或 $\text{W}_j\text{V}_m\text{Te}_n\text{Nb}_y\text{Z}_z\text{O}_o$ (其中 Z、j、m、n、y、z 和 o 如前面定义) 的促进混合的金属氧化物特别适合与本发明结合。另外合适的实施方式是上述两个经验式但 Z 是 Pd 的任一个。前体溶液的合适溶剂包括水；醇，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇和二醇等；以及其它本领域公知的极性溶剂。一般优选水。水是适用于化学合成的任何水，包括但不限于蒸馏水和去离子水。水的存在量优选足以保持各元素基本上存在于溶液中足够长的时间，以避免制备步骤期间组成和/或相分离，或将这种组成和/或相分离减到最小。因此，水的量可根据混合的物质的量和溶解度改变。如上面指出的，虽然使用较低水浓度也可形成浆料，但较佳的是水的量足以确保在混合时形成水溶液。

根据本发明一个单独的实施方式，按照本发明方法制备的合适的混合金属氧化物催化剂可以是具有以下经验式的一种或多种促进混合的金属氧化物催化剂：



式中，J 是至少一种选自 Mo 和 W 的元素，M 是至少一种选自 V 和 Ce 的元素，N 是至少一种选自 Te、Sb 和 Se 的元素，Y 是至少一种选自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、

Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的元素，Z 是至少一种选自 Ni、Pd、Cu、Ag 和 Au 的元素；其中， $j=1$ ， $m=0.01-1.0$ ， $n=0.01-1.0$ ， $y=0.01-1.0$ ， $z=0.001-0.1$ ， o 取决于其它元素的氧化态。混合金属催化剂的制备方法在以下专利中描述：美国专利 6,383,978；6,641,996；6,518,216；6,403,525；6,407,031；6,407,280 和 6,589,907；美国临时申请 No.60/235,977；60/235,979；60/235,981；60/235,984；60/235,983；60/236,000；60/236,073；60/236,129；60/236,143；60/236,605；60/236,250；60/236,260；60/236,262；60/236,263；60/283,245 和 60/286,218；EP 专利 No. EP 1080784；EP 1192982；EP 1192983；EP 1192984；EP 1192986；EP 1192987；EP 1192988；EP 1192982 和 EP 1249274。

按照本发明，可采用用来产生气溶胶的任何常用设备和方法。根据一个实施方式，在湍流条件下产生混合金属催化剂前体的气溶胶。根据另一个实施方式，气溶胶通过超声波喷嘴产生，超声波喷嘴能够控制液滴的尺寸。

在研制用来制备 Mo、V、Nb、Sb 和 Te 的混合氧化物催化剂的喷雾干燥方法中所遇到的一个问题是喷雾干燥喷嘴的堵塞。虽然这种问题已经通过延迟原料溶液的混合和反应、通过冷却喷嘴和通过使用大直径喷嘴尖而减至最小，但是堵塞一直是喷雾干燥操作中的有时存在的问题。此外，使用大直径喷嘴尖也会导致大直径的前体凝胶液滴，而这种大直径液滴又需要更长的时间来干燥。

为进一步使与制备 Mo、V、Nb、Sb 和 Te 的混合氧化物催化剂前体相关的堵塞问题最小化以及将喷雾干燥器产生的前体凝胶液滴的尺寸范围扩大到微米范围，发明人建议使用超声波雾化喷嘴。

超声波雾化喷嘴具有许多喷雾干燥所需的特征。它们包括窄的液滴尺寸分布、低速喷雾、通过改变喷嘴频率来控制液滴大小的能力、不堵塞的喷嘴、短的准备(set-up)时间、以很小批料量操作的能力、多液体进料的能力以及高机动性。

某些超声波喷嘴的操作方法是，转换高频电信号，输入到夹在两个压电换能器之间的两个电极，导致换能器机械膨胀和收缩。这样引起振动，振动被向下传送到喷嘴的钛触角，造成在喷嘴的雾化尖端的超声波振动。显现在雾化表面的液体被集中于该表面的超声波能破碎成喷雾。由于大通量的进料孔以及自清理的超声波振动的缘故，这种超声波喷嘴设计形成不会堵塞的容易控制的雾化喷雾。根据喷嘴所用的频率，可以控制液滴直径，例如，25 kHz 频率形成约

70 微米液滴直径，48 kHz 频率形成约 38 微米液滴直径，60 kHz 频率形成约 31 微米液滴直径，120 kHz 频率形成约 18 微米液滴直径。双重液体进料可提供该方法更大的机动性，因为两种液体可以在雾化期间恰在喷嘴尖端混合。这种喷嘴可从许多来源购得，包括 Sono-Tek Corporation, Milton, 美国, 纽约。

对超声波喷嘴，还可以利用压缩空气或气体给喷嘴提供能量；因此，不存在压电作用或不需要电能。当压缩空气加速并达到声速时，在喷嘴的喉部产生声场。由共鸣器腔体产生的高频波产生破碎(chopping)效果，将液流破碎成极小液滴的均匀分散的细云状物(cloud)。这些喷嘴产生的液滴尺寸明显小于常规空气雾化器的液滴尺寸，当用某些喷嘴喷雾水时液滴尺寸可小至 8 微米。这样可以使这些喷嘴适合用于喷雾干燥和其它需要极小液滴的应用。这种喷嘴可从许多来源购得，包括 Sono-Tek Corporation, Milton, 美国, 纽约。

期望用于喷雾干燥制备含 Mo、V、Nb、Sb 和 Te 的混合氧化物催化剂前体的 2-组分、3-组分、4-组分和 5-组分的组合（有或没有加入载体如氧化硅）能产生粒度在纳米至微米范围的前体颗粒，这取决于许多元素，例如但不限于该方法中所用原料溶液的浓度。此外，通过这种方法获得的初级喷雾干燥颗粒一般包含更小颗粒和/或微晶的聚集体。因此，期望使用具备标准喷雾干燥条件的超声波喷嘴能制备其尺寸和形状为先前采用标准喷雾干燥所不能达到的尺寸和形状的催化剂微晶。

上述超声波喷嘴的机械简单性、标准喷雾干燥的已充分认可的简单性和低操作成本、以及在合成纳米级和微米级颗粒时利用空气、水和标准原料的能力具有超越过去为达到同样目的所提出的其它方法的经济和操作优势。例如，在超临界条件喷雾干燥需要压缩、高压、使用并循环 CO₂、高比例的反溶剂(anti-solvent)如采用水溶液时的醇类，以及使用价高和/或稀有原料，如优选非水性溶液时的醇盐。火焰法如 nGimat's NanoSpraySM法也需要更复杂的操作和试验配置(configuration)、使用燃料和高温，对形成颗粒的环境的还原势能的控制有限，以及使用能燃烧的原料和溶液。

最后，采用与标准喷雾干燥结合的超声波喷嘴制备的纳米和微米级前体和催化剂颗粒适用于进一步的加工如焙烧或在流化床反应器中直接使用。

可以改变微波装置的频率、尺寸和功率电平(常数、振荡、斜率(ramping)、瞬时最大化等)，来优化催化剂的物理特性、组成、结晶度等。可以使用无机和有机模板来控制和指导催化剂前体和制成的催化剂的形态。

由此获得的混合金属氧化物催化剂(促进的或未促进的)本身显示优良的催化活性。然而,混合金属氧化物催化剂可以通过一种或多种化学处理、物理处理以及化学和物理处理的组合处理转化为具有更高活性的改性催化剂。

本文中,术语“改性催化剂”等价于术语“后处理的催化剂”,这两个术语都指,一种或多种经过化学改性、物理改性或化学和物理的组合改性的混合金属氧化物催化剂,与类似组成但没有进行这种改性的相应催化剂(也称作“已知催化剂”)相比而言。对混合金属氧化物催化剂的改性包括但不限于与相应已知催化剂相比改性的催化剂存在的任何差异。适合催化剂的改性包括但不限于例如结构变化、光谱变化(包括特征 X-射线衍射的谱线、峰和图形的位置和强度)、分光镜变化(spectroscopic change)、化学变化、物理变化、组成变化、物理性能的变化、催化性能的变化、有机分子转化方面的性能特征的变化、由相应反应物得到的有机产物的产率变化、催化剂活性的变化、催化剂选择性的变化,以及它们的组合。这包括一种或多种化学改性剂(如还原剂,如胺)、一种或多种物理加工(如在深冷温度下的机械研磨,也称作“深冷研磨”)和一种或多种化学改性剂与一种或多种物理加工的结合。在任何处理术语前的术语“深冷”指在冷冻温度、深冷温度下使用任何深冷流体进行冷却的任何处理。合适的深冷流体包括但不限于如任何常规的冷冻剂和其它冷却剂,如冷却水、冰、可压缩的有机溶剂如氟里昂、液态二氧化碳、液氮、液氦,以及它们的组合。

对按照本发明方法制备的催化剂进行合适的化学和物理改性,与相应已知催化剂相比,改性的催化剂在烷烃、烯烃或烷烃和烯烃氧化的效率和选择性方面产生预想不到的提高以及提高了氧化产物的产率。已知催化剂可以从商业源、常规制备方法、或采用本发明的任何方法来获得。

术语“改性催化剂”并不是指或包括再生的、再调节和/或循环的催化剂。术语调节指用包含氢、氮、氧和它们的选择组合的气体来常规加热制得的金属氧化物催化剂。

本文中,术语“累积转化”指使用一种或多种本发明的改性催化剂或改性催化剂体系,在特定反应条件下由一种或多种特定反应物产生所需的产物流。作为一个说明性实施方式,将烷烃累积转化为其相应的不饱和羧酸指所用的改性催化剂在指定反应条件下作用于包含烷烃和分子氧的进料时能产生包含相应于加入的烷烃的不饱和羧酸的产物流。根据另一个实施方式,本发明还提供优化特定烷烃、烯烃、烷烃和烯烃以及它们相应的氧化产物的循环转化。

任选地，改性的金属氧化物催化剂可通过对适当制备的金属氧化物催化剂进行化学处理、物理处理和化学和物理处理组合处理来获得。任选地，改性的催化剂还可以采用本领域技术人员已知的常规处理方法进一步改性。

产生改性催化剂的化学处理包括一种或多种化学改性剂。产生改性催化剂的物理处理包括一种或多种物理方法。根据另一个实施方式，改性催化剂包括对已经改性的催化剂的一种或多种进一步的化学和/或物理处理。

一旦获得，所得的改性催化剂前体以改性催化剂使用，或通过本领域已知的常规方法（包括研磨和焙烧）进一步改性。

根据一个实施方式，可以在含氧气氛或基本上没有氧的气氛如在惰性气氛或真空下进行焙烧。惰性气氛可以是基本惰性即不会与催化剂前体反应或作用的任何物质。合适的例子包括但不限于氮气、氩气、氙气、氦气或它们的混合物。较好地，惰性气氛是氩气或氮气。惰性气氛可在催化剂表面流动或不流动（静态环境）。当惰性气氛在催化剂前体表面上流动时，流速可以在宽范围变化，如 1-500 小时⁻¹空速。

焙烧 MMO 催化剂（如上述催化剂）通常在 350-850℃ 的温度，优选 400-700℃，更优选 500-640℃ 下进行。进行适当时间的焙烧，以适合形成上述催化剂。通常，进行 0.5-30 小时，优选 1-25 小时，更优选 1-15 小时的焙烧，来获得所需促进混合的金属氧化物。

根据一个实施方式，催化剂分两个阶段焙烧。在第一阶段，催化剂前体在氧化环境（如空气）中在 200-400℃，优选 275-325℃ 焙烧 15 分钟至 8 小时，优选 1-3 小时。第二阶段，将第一阶段制得的材料在非氧化环境（如惰性气氛）中在 500-700℃，优选 550-650℃ 焙烧 15 分钟至 8 小时，优选 1-3 小时。任选地，在第二阶段焙烧时可加入还原性气体如氨或氢气。

采用上述方法获得的 MMO 催化剂（促进的或未促进的）可用作完成的催化剂，但也可以进一步进行一个或多个另外的化学处理、物理处理、以及化学和物理的组合处理。根据一个实施方式，按照本发明方法制备的 MMO 催化剂还可以采用热处理进一步改性。作为一个示范实施方式，热处理通常在 200-700℃ 进行 0.1-10 小时。

制得的改性混合金属氧化物（促进或未促进）本身可用作固体催化剂。这种改性催化剂还可以与一种或多种合适载体例如但不限于如现有技术揭示的氧化硅、氧化铝、氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆组合。此外，根据反应器

的规模或系统，可采用本领域揭示方法将催化剂加工成合适的形状或粒度。

或者，采用常规的初期润湿方法将改性催化剂的金属组分负载在如氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛等上。一种典型方法中，含金属溶液与干载体接触，以润湿该载体，然后，干燥该润湿后的材料，如在室温至 200℃进行干燥，随后如上面所述进行焙烧。在另一种方法中，金属溶液与载体通常以大于 3:1(金属溶液:载体)体积比接触，搅拌该溶液，使金属离子被离子交换到载体上。然后干燥含金属的载体并按上面所述进行焙烧。

根据另一个实施方式，改性催化剂也可以采用一种或多种促进剂制备。上述促进混合金属氧化物的原料不限于上述那些原料。可以使用宽范围的材料，包括例如氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、醇盐、乙酰丙酮化物和有机金属化合物。例如，七钼酸铵可用作催化剂中的钼的来源。然而，也可以使用化合物如 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、 MoOCl_4 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙酰丙酮钼、磷钼酸和硅钼酸替代七钼酸铵。类似地，可以使用偏钒酸铵作为催化剂中的钒源。然而，也可以使用化合物如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VOCl_3 、 VCl_4 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙酰丙酮钒和乙酰丙酮氧钒替代偏钒酸铵。碲源可包括碲酸、 TeCl_4 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 和 TeO_2 。铌源可包括草酸铌铵、 Nb_2O_5 、 NbCl_5 、铌酸或 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以及更常规的草酸铌。

此外，对于促进催化剂的促进剂元素，镍源可包括四水合乙酸镍(II)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、草酸镍(II)、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、乙酰丙酮镍(II)、硫酸镍(II)、 NiS 或金属镍。钯源可包括 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、乙酸钯(II)、草酸钯、 PdO 、 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 、 PdCl_2 、乙酰丙酮钯或钯金属。铜源可以是乙酸铜、一水合乙酸铜、水合乙酸铜、乙酰丙酮铜、溴化铜、碳酸铜、氯化铜、二水合氯化铜、氟化铜、水合甲酸铜、葡糖酸铜、氢氧化铜、碘化铜、甲醇铜、硝酸铜、水合硝酸铜、氧化铜、水合酒石酸铜或铜在含水无机酸如硝酸的溶液。银源可以是乙酸银、乙酰丙酮银、苯甲酸银、溴化银、碳酸银、氯化银、水合柠檬酸银、氟化银、碘化银、乳酸银、硝酸银、亚硝酸银、氧化银、磷酸银或银在含水无机酸乳硝酸中的溶液。金源可以是四氯金酸铵、溴化金、氯化金、氰化金、氢氧化金、碘化金、氧化金、三氯化金和硫化金。

按照本发明方法制备的 MMO 催化剂与其它催化剂相比在碳基分子的催化反应中具有不同的化学、物理和性能特征。根据一个实施方式，与其它相应催化剂的相应 X-射线衍射数据相比，改性催化剂在 X-射线、其峰位置和强度方面有变化。这样的差别表明在已知催化剂和本发明催化剂之间存在结构差别，且

从催化剂活性和选择性来看也是明显的。

按照本发明方法制备的 MMO 催化剂与已知催化剂相比，显示以下提高了的催化剂性能特征：优化的催化剂性质，以恒定烷烃/烯烃转化率从相应烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的组合得到氧化物（包括不饱和羧酸）的产率，从相应烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的组合得到氧化产物（包括不饱和羧酸）的选择性，优化的原料转化率、所需氧化产物的累积产率，优化的反应物/产物循环转化率，通过循环和组合的优化的产物转化率。

按照本发明方法制备的 MMO 催化剂与已知催化剂相比在包括任何含碳分子的催化过程中显示提高的性能特征。根据本发明的一个实施方式，改性催化剂与已知催化剂相比在从烷烃和氧、烯烃和氧以及烷烃、烯烃和氧的组合制备脱氢产物和氧化产物的方法中显示提高了性能特征。反应通常在常规反应器中进行，在常规反应器中烷烃以常规停留时间 (>100 毫秒) 催化转化。根据另一个实施方式，反应在短时接触反应器中以短接触时间 (≤ 100 毫秒) 进行。合适的烷烃包括直链或支链烷烃。合适烷烃的例子是 C₂-C₂₅ 的烷烃，包括 C₂-C₈ 其它，如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷和庚烷。特别优选的烷烃是丙烷和异丁烷。

按照本发明催化剂制备方法制备的 MMO 催化剂能将烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的组合转化为它们相应的烯烃和氧化物，包括饱和羧酸、不饱和羧酸以及它们的酯，和更高级相似物的不饱和羧酸及其酯。本发明方法制备的催化剂和催化剂体系被设计成提供特定烯烃、氧化物以及它们的组合。烷烃可以在单程 (pass) 中催化转化为一种或多种产物，包括相应的烯烃。所有未反应的烷烃、烯烃或中间体被循环进行催化转化为它们相应的氧化物。根据一个实施方式，使用本发明催化剂体系由相应烷烃脱氢产生的烯烃作为过程中的化学中间体而有意产生，并且在选择性部分氧化为氧化的产物之前不进行分离。例如，当烷烃催化转化为其相应的烯键不饱和羧酸时，回收或循环产生的任何未反应的烯烃，将其催化转化为其相应的烯键不饱和羧酸产物流。

采用本发明方法制备的催化剂和催化剂体系也能将烷烃转化为其相应的烯键不饱和羧酸和更高级的具有直链或支链的类似物。例子有 C₂-C₈ 烯键不饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、马来酸和巴豆酸、高级类似烯键不饱和羧酸由相应烷烃和醛制备。例如，甲基丙烯酸是由丙烷和甲醛制备。根据另一个实施方式，当由其相应烷烃制备烯键不饱和羧酸时还产

生相应的酸酐。本发明的改性催化剂能用来转化丙烷为丙烯酸和其高级不饱和羧酸甲基丙烯酸，并转化异丁烷为甲基丙烯酸。

使用由本发明方法制备的催化剂和催化剂体系能有利转化烷烃为其不饱和羧酸和高级类似物的相应的酯。具体地，这些酯包括但不限于：由丁醇和丙烷形成的丙烯酸丁酯、由乙二醇和丙烷形成的丙烯酸 β -羟基乙酯、由甲醇和异丁烷形成的甲基丙烯酸甲酯、由丁醇和异丁烷形成的甲基丙烯酸丁酯、由乙二醇和异丁烷形成的甲基丙烯酸 β -羟基乙酯、由丙烷、甲醛和甲醇形成的甲基丙烯酸甲酯。

除这些酯外，通过改变在反应器中加入的醇类型和/或烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的组合，由本发明可形成其它的酯。

合适的醇包括一元醇、二元醇和多元醇。一元醇中可包括但不限于 C_1 - C_{20} 醇，更优选 C_1 - C_6 醇，最优选 C_1 - C_4 醇。一元醇可以是芳族、脂族或脂环族的；直链或支链的；饱和或不饱和的；伯、仲或叔的醇。特别优选的一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。二元醇可包括但不限于 C_2 - C_6 二醇，更优选 C_2 - C_4 二醇。二元醇可以是脂族或脂环族的；直链或支链的；饱和或不饱和的；伯、仲或叔的醇。特别优选的二元醇包括乙二醇(1,2-乙二醇)、丙二醇(1,2-丙二醇)、丙二醇(1,3-丙二醇)、1,2-丁二醇和2,3-丁二醇。多元醇中只优选甘油(1,2,3-丙三醇)。

相应于加入的烷烃的不饱和羧酸是具有和起始烷烃同样碳原子数和同样碳链结构的 α , β -不饱和羧酸，如丙烯酸是相应于丙烷的不饱和羧酸，甲基丙烯酸是相应于异丁烷的不饱和羧酸。

由此获得的混合金属氧化物其本身通常就能用作固体催化剂，但也可以与合适的载体如氧化硅、氧化铝、氧化钛、硅铝酸盐、硅藻土或氧化锆一起形成催化剂。此外，根据反应器的规模和系统，催化剂还可以成形为合适的形状和粒度。

或者，采用常规的初期润湿方法，将改性催化剂的金属组分负载在如氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛等材料上。在一种典型的方法中，含金属溶液与干载体接触，以润湿该载体，然后干燥该湿润后的材料，如室温至 200°C 进行干燥，随后如上面所述进行焙烧。在另一种方法中，金属溶液与载体通常以大于 3:1(金属溶液:载体)体积比接触，搅拌该溶液，使金属离子被离子交换到载体上。然后干燥含金属的载体并按上面所述进行焙烧。

当使用包含两种或多种改性催化剂的催化剂体系时，催化剂可以是几种催化剂的物理掺混物形式。较好地，可改变催化剂浓度，使第一催化剂组分倾向于集中在反应器进口，而相续的催化剂倾向于集中在延伸到反应器出口的相续区域中。最优选，催化剂形成层状床(也称作混合床层催化剂)，第一催化剂组分形成最接近反应器进口的层，相续的催化剂形成至反应器出口的相续的层。各层相邻，或相互间用一层惰性材料或一间隙隔开。

本发明提供一种制备不饱和羧酸的方法，该方法包括使烷烃、烯烃或烷烃和烯烃的混合物(“烷烃/烯烃”)在含上述促进混合金属氧化物的催化剂存在下进行气相催化氧化反应，产生不饱和羧酸。

制备这种不饱和羧酸时，优选使用含蒸汽的原料气体。这种情况下，作为供给反应系统的原料气体，通常使用包含含蒸汽烷烃或烷烃和烯烃的含蒸汽混合物和含氧气体的气体混合物。但是，含蒸汽烷烃或烷烃和烯烃的含蒸汽混合物以及含氧气体可以交替供给反应系统。所用蒸汽以蒸汽气体形式存在于反应系统中，不具体限定其引入方式。

此外，供给惰性气体如氮气、氩气或氦气作为稀释气体。原料气体中(烷烃或烷烃和烯烃的混合物):(氧):(稀释气体):(H₂O)的摩尔比例优选(1):(0.1-10):(0-20):(0.2-70)，更优选为(1):(1-5.0):(0-10):(5-40)。

当蒸汽与烷烃、烷烃和烯烃混合物一起作为原料气体供给时，对不饱和羧酸的选择性得到明显的提高，并且仅通过在一个阶段接触就能以良好产率由烷烃、烷烃和烯烃的混合物获得不饱和羧酸。但是，常规方法使用稀释气体如氮气、氩气或氦气的目的是稀释原料。为了调节空速、氧分压以及蒸汽分压，可将惰性气体如氮气、氩气或氦气与蒸汽一起用作这种稀释气体。

优选使用 C₂-C₈ 烷烃，特别是丙烷、异丁烷或正丁烷，更优选丙烷或异丁烷，最优选丙烷作为烷烃原料。根据本发明，能从这类烷烃以良好产率获得不饱和羧酸如 α , β -不饱和羧酸。例如，当使用丙烷或异丁烷作为烷烃原料时，能以优良产率分别获得丙烯酸和甲基丙烯酸。

本发明这方面可参照对丙烷用作烷烃原料，空气用作氧源的情况来详细描述。反应系统优选固定床系统。向反应系统供给的空气的比例对所产生的丙烯酸的选择性很重要，空气比例通常是每摩尔丙烷最多 25 摩尔空气，优选 0.2-18 摩尔空气，从而可以高选择性获得丙烯酸。该反应一般在大气压力下进行，但也可以在略升高或略降低的压力下进行。对于其它烷烃如异丁烷，或烷烃和烯

烃的混合物如丙烷和丙烯的混合物，可按照对丙烷的条件来选择进料气体的组成。

本发明实践中，可采用典型的将丙烷或异丁烷氧化为丙烯酸或甲基丙烯酸的条件。可以单程 (single pass) 方式 (只有新鲜进料输入到反应器) 或循环方式 (将至少一部分反应器的流出物返回到该反应器) 进行该方法。对本发明方法的通用条件如下：反应温度可在 200-700°C 范围变化，但通常为 200-550°C，更优选 250-480°C，最优选 300-400°C；气相反应的气体空速 SV 通常在 100-10000 小时⁻¹，优选 300-6000 小时⁻¹，更优选 300-2000 小时⁻¹；与催化剂的平均接触时间为 0.01 秒到 10 秒或更多，通常为 0.1-10 秒，优选 0.2-6 秒；反应区压力通常为 0-75psig，但优选不大于 50psig。在单程方式的过程中，优选从含氧气体如空气提供氧。单程方式的过程还可以加入氧来实施。在实施循环方式的过程中，氧气本身是优选的来源，以避免在反应区形成惰性气体。催化方法中的烃进料依赖于操作方式 (如，单程、间歇、循环等)，范围为 2-50 重量%。根据另一个实施方式，催化方法是一个间歇 (batch) 方法。根据又一个实施方式，催化过程连续进行。催化过程的所有常规床包括但不限于静态流体床、流化床、移动床、传输床，移动床如上升床 (rising bed) 和沸腾床 (ebulating bed)。任何催化过程可以在稳态条件或非稳态条件下进行。

由下面的说明性实施例来进一步证实本发明的用途，但是这些实施例并不构成限制。此外，这些实施例是代表性的实施例，能广泛地支持本发明所要求的范围。在下面实施例中，“丙烷转化率”与“进料转化率”同义，并可按照上面提供的式子计算。此外，“AA 产率”指丙烯酸产率，并与“产物产率”同义，可按照上面提供的式子计算。

除非另外指出，在下面实施例中列出的所有百分数是体积%，以进料或产物气流的总体积为基准。

实施例

比较例 1A-1G (用微波辐照进行合成)

用七钼酸铵、钒酸铵和碲酸，并按下面的量制备溶液 A：1M Mo、0.3M V 和 0.23M Te。用草酸铌铵、脱水草酸、水合硝酸钽 (II)，并按下面的量制备溶液 B：0.17M Nb、0.155M 草酸、0.24M HNO₃ 和 0.01M Pd。V 和 Te 的另一些来源包括水合硫酸氧钒和氧化碲。

如下制备标称组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$ 的催化剂：在反应器内整体 (in bulk) 混合上述溶液 A 和 B。然后微波辐照该整体溶液。产生的凝胶在室温干燥。焙烧干燥后的样品，在空气中以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速度从 25°C 升到 275°C ，并在 275°C 保持 1 小时，然后在氩气中以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速度从 275°C 升到 600°C ，并在 600°C 保持 2 小时。将制得的催化剂在一模具中压制，然后粉碎、筛分到 10-20 目的颗粒。

在不锈钢直下流 (straight down flow, SDF) 管式反应器 (内径 1.1cm) 中装填 5.8g 上述催化剂，用于丙烷气相氧化。将 SDF 反应器置于炉内并且输入丙烷、空气和水蒸汽的混合物，该混合物组成为 7% 丙烷、14.7% 氧 (空气中) 和 23% 水蒸汽。浓缩反应器的流出物，分离为液相和气相。用气相色谱分析该气相，确定丙烷的转化率。液相也用气相色谱进行分析，确定丙烯酸的产率。重复四次上述对 SDF 反应器系统中的催化剂的评估。测定结果以及停留时间和反应器温度列于下面表 1 中。

表 1

| 比较例 | 停留时间 (秒) | 温度 ($^\circ\text{C}$) | 丙烷转化率 (%) | 丙烯酸选择性 (%) | 丙烯酸产率 (%) |
|-----|-------------|----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| 1A | 3 | 309 | 8.7 | 59 | 5.1 |
| 1B | 3 | 330 | 14 | 61 | 8.6 |
| 1C | 3 | 351 | 21 | 67 | 14 |
| 1D | 3 | 374 | 33 | 67 | 22 |
| 1E | 3 | 390 | 43 | 62 | 27 |
| 1F | 3 | 404 | 53 | 55 | 29 |
| 1G | 3 | 415 | 61 | 44 | 27 |

实施例 2A-2F (通过制备含前体溶液的气溶胶并用微波能辐照进行合成)

用七钼酸铵、钒酸铵和碲酸，并按下面的量制备溶液 A：1M Mo、0.3M V 和 0.23M Te。用草酸铌铵、脱水草酸、水合硝酸钯 (II)，并按下面的量制备溶液 B：0.17M Nb、0.155M 草酸、0.24M HNO_3 和 0.01M Pd。V 和 Te 的另一些来源包括水合硫酸氧钒和氧化碲。

按照本发明方法如下制备标称组成为 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$ 的催化剂：通过超声波喷嘴装置的通道，使用两个注射器 (“T” 连接器和注射泵)，原位混

合溶液 A 和 B。用喷嘴将形成的混合物注入在微波室内的管式反应器中，形成小液滴，然后形成前体混合物的凝胶。产生的凝胶在室温干燥。焙烧干燥后的样品，在空气中以 10°C/分钟速度从 25°C 升到 275°C，并在 275°C 保持 1 小时，然后在氩气中以 2°C/分钟速度从 275°C 升到 600°C，并在 600°C 保持 2 小时。

在不锈钢直下流 (SDF) 管式反应器 (内径 1.1cm) 中装填 5.1g 上述催化剂，用于丙烷气相氧化。将 SDF 反应器置于炉内并且输入丙烷、空气和水蒸汽的混合物，该混合物组成为 6.9% 丙烷、14.7% 氧 (空气中) 和 23% 水蒸汽。浓缩反应器的流出物，分离为液相和气相。用气相色谱分析该气相，确定丙烷的转化率。液相也用气相色谱进行分析，确定丙烯酸产率。对 SDF 反应器系统中的催化剂的上述测定重复六次。测定结果以及停留时间和反应器温度列于下面表 2 中。

表 2

| 实施例 | 停留时间 (秒) | 温度 (°C) | 丙烷转化率 (%) | 丙烯酸选择性 (%) | 丙烯酸产率 (%) |
|-----|-------------|------------|--------------|---------------|--------------|
| 2A | 3 | 321 | 17 | 67 | 11 |
| 2B | 3 | 342 | 26 | 68 | 17 |
| 2C | 3 | 364 | 39 | 69 | 27 |
| 2D | 3 | 378 | 49 | 66 | 33 |
| 2E | 3 | 390 | 60 | 59 | 35 |
| 2F | 3 | 395 | 65 | 54 | 35 |

上面的比较例和实施例证实比较例 1A-1G 和实施例 2A-2F 的催化剂都能成功用于烷烃的气相氧化为部分氧化产物。但是，通过先用超声波喷嘴混合催化剂前体并雾化为气溶胶，然后辐照微波能的方法制得的催化剂 (即实施例 2A-2F) 表现更好，获得较高的丙烯酸产率。

注意到，对比较例 1A-1G 和实施例 2A-2F 的催化剂的 X-射线衍射 (XRD) 分析表明，在比较例和实施例的样品中都存在 M1 相。对两种催化剂的 SEM 分析分别显示棒状形态。在有关采用常规水热法制备的这些类型的材料的文献中大量报道这种棒状形态。但是，采用这两种方法，用微波制成的材料的颗粒粒度明显较小。两种催化剂颗粒的直径约为 0.2-0.3 微米，长约 1 微米。这些尺寸比常规水热制成的材料小约 10 倍。此外，按照本发明方法，在制备实施例 2A-2F 的催化剂中使用超声波喷嘴进行喷雾，能提供更统一的反应环境，产生比比较

例 1A-1G 的催化剂(采用整体方法制备并用微波辐照)更均匀的形态。

应理解,上面所述本发明的实施方式仅用于说明,本领域技术人员在不偏离本发明精神和范围下可以进行变动和修改。所用的变动和修改都意在包含本发明范围之内。