



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105142780 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201480023363. 5

C07C 51/215(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 22

C07C 57/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/815, 435 2013. 04. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 10. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/001399 2014. 04. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/174371 EN 2014. 10. 30

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72) 发明人 K·卡里姆 A·阿尔乔代

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

B01J 23/652(2006. 01)

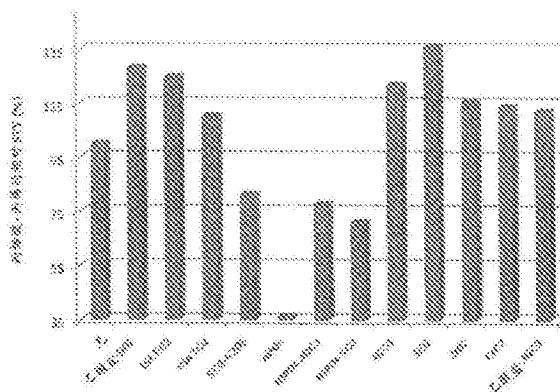
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

用于从烷烃产生不饱和羧酸的负载型催化剂

(57) 摘要

本公开和发明涉及用氧或空气在存在催化剂组合物的情况下对诸如丙烷的烃进行催化氧化的负载型催化剂组合物,所述催化剂组合物包含载体材料和混合金属组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由式  $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eZr_f$  描述的金属,其中所述载体材料为中性或氧化型的。



1. 一种包含载体材料和混合金属组合物的催化剂组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由下式描述的金属:



其中 a 为 1,

其中 b 为 0.01 至 0.9,

其中 c 大于 0 至 0.2,

其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

其中 e 大于 0 至 0.2,

其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,并且

其中 f 大于 0 至 0.5,

其中所述载体材料为中性或氧化型的。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述载体材料包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  或其混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述载体材料包括  $\text{CeO}_2$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述载体材料包括乙酸盐- $\text{SiO}_2$ 、低表面积  $\text{TiO}_2$ 、高表面积  $\text{TiO}_2$ 、乙酸盐- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、乙酸盐- $\text{ZrO}_2$  或乙酸盐- $\text{CeO}_2$  或其混合物。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述载体材料为氧化型的。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述载体材料为中性的。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述载体材料为微孔或中孔载体材料。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物具有从  $20\ \mu\text{m}$  至  $500\ \mu\text{m}$  的粒径尺寸。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的催化剂组合物,其中 Z 包括 Te。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物对至少  $600^\circ\text{C}$  稳定。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 10%。

12. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 20%。

13. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 30%。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述载体材料不含金属。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的催化剂组合物,其中所述载体材料不含包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属。

16. 一种氧化  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃的方法,其包括将  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃与含氧料流和根据权利要求 1-15 中任一项所述的催化剂组合物接触,从而氧化所述  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃为丙烷。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法,其中所述氧化产生  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸。

19. 根据权利要求 16-18 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生丙烯酸。

20. 根据权利要求 16-19 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生烯烃。
21. 根据权利要求 16-20 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生丙烯。
22. 根据权利要求 16-21 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生丙烯酸和丙烯。
23. 根据权利要求 16-22 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含羧酸的分子。
24. 根据权利要求 16-23 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含碳碳双键的分子。
25. 根据权利要求 16-24 中任一项所述的方法,其中所述氧化产生包含羧酸和碳碳双键的分子。
26. 根据权利要求 16-25 中任一项所述的方法,其中所述氧化在氧化所述  $C_2-C_{12}$  烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 10%。
27. 根据权利要求 16-25 中任一项所述的方法,其中所述氧化在氧化所述  $C_2-C_{12}$  烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 20%。
28. 根据权利要求 16-25 中任一项所述的方法,其中所述氧化在氧化所述  $C_2-C_{12}$  烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 30%。
29. 一种制备催化剂组合物的方法,其包括以下步骤:a) 将载体材料与活性相混合,从而形成催化剂组合物,其中所述载体材料为中性或氧化型的,从而形成催化剂组合物。
30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述催化剂组合物为根据权利要求 1-15 中任一项所述的催化剂组合物。
31. 根据权利要求 29 或 30 所述的方法,其中将所述载体材料在与所述活性相混合前进行干燥。
32. 根据权利要求 29-31 中任一项所述的方法,其中所述方法还包括烘焙所述催化剂组合物。
33. 根据权利要求 29-32 中任一项所述的方法,其中所述方法还包括将所述催化剂组合物物理改性成具有 20  $\mu m$  至 500  $\mu m$  直径尺寸的粒子。

## 用于从烷烃产生不饱和羧酸的负载型催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 4 月 24 日提交的美国临时申请号 61/815,435 的权益,该临时申请全文以引用方式并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明的化合物、组合物和方法涉及用于将烷烃催化氧化成  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸和 / 或烯烃的负载型催化剂组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 将诸如丙烷的烷烃转化成诸如  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸和 / 或烯烃 (例如丙烯酸和丙烯) 的更宝贵材料在工业中是高度所需的。丙烷和丙烯广泛地从油和天然气经由炼油厂中多种众所周知的方法产生。丙烯可用于经由已知的商业方法制备多种另外的下游产品,并能博得比丙烷明显更高的价格。在负载型催化剂上用空气或氧将丙烯气相氧化成丙烯酸在本领域中是熟知的并在商业上得到广泛实践。

[0006] 将丙烷催化氧化成丙烯酸和丙烯在经济上具有吸引力。例如,这样的方法比经由需要丙烯作为原料的方法来产生丙烯酸的一种方法在经济上更有吸引力,因为在作为原料的丙烷与丙烯之间存在很大的价格差异。

[0007] 因此,本文公开的是可用于将诸如丙烷的烷烃氧化成诸如丙烯酸的  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸和 / 或诸如丙烯的烯烃的催化组合物及其相关方法。

### 发明概要

[0008] 根据本发明的目的,本文公开的是包含载体材料和混合金属组合物的催化剂组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由下式描述的金属:

[0009]  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{Z}_f$ ,

[0010] 其中 a 为 1,

[0011] 其中 b 为从 0.01 至 0.9,

[0012] 其中 c 大于 0 至 0.2,

[0013] 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

[0014] 其中 e 大于 0 至 0.2,

[0015] 其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,

[0016] 其中 f 大于 0 至 0.5, 并且

[0017] 其中载体材料为中性或氧化型的。

[0018] 本文还公开的是制备本发明的催化剂组合物的方法,其包括以下步骤:

[0019] a) 将载体材料与活性相混合,从而形成催化剂组合物,其中载体材料为中性或氧化型的,从而形成催化剂组合物。

[0020] 本文还公开的是氧化  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃的方法,其包括将  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃与含氧料流和催化剂组合物接触,所述催化剂组合物包含载体材料和混合金属组合物,所述混合金属组合物

包含摩尔比由下式描述的金属：

[0021]  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{Z}_f$ ,

[0022] 其中 a 为 1,

[0023] 其中 b 为从 0.01 至 0.9,

[0024] 其中 c 大于 0 至 0.2,

[0025] 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

[0026] 其中 e 大于 0 至 0.2,

[0027] 其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,

[0028] 其中 f 大于 0 至 0.5, 并且

[0029] 其中载体材料为中性或氧化型的, 从而氧化  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷烃。

[0030] 已出人意料地发现: 可出人意料地提高烃 (诸如烷烃, 例如丙烷) 氧化形成  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸 (诸如丙烯酸) 和烯烃 (诸如丙烯) 的比率和 / 或催化方法所需的反应温度。

[0031] 另外的优点将在下文的描述中部分地示出, 并部分地将通过该描述显而易见, 或可通过实践下述方面得以了解。借助尤其是在所附权利要求书中指出的化学组合物、方法及其组合, 将实现和得到下述优点。应当理解, 前文的一般性描述和下文的详细描述均仅仅为示例性和阐释性的, 而非限制性的。

## 附图说明

[0032] 图 1 显示了得自表 1 的比率数据的条形图, 其描述了如实施例 1-13 中所述的每种催化剂在 290°C 的丙烷氧化测试的结果, 示为丙烯酸和丙烷组合的空时收率 (STY) 与实施例 1 中所述的非负载型混合金属组合物催化剂 (无载体的  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0E05}\text{Pd}_{1.90E04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$ ) 的 STY 的比率。

[0033] 详细描述

[0034] 1. 定义

[0035] 本文公开的是可用于所公开的方法和组合物的、可与所公开的方法和组合物结合使用的、可用于制备所公开的方法和组合物的或为所公开的方法和组合物的产品的材料、化合物、组合物和组分。应当理解, 当公开这些材料的组合、子集、相互作用、群组等时, 虽然可能不会明确地具体提及这些化合物的每一个和集体组合以及排列, 但是在本文具体设想和描述每一个。例如, 如果公开和讨论催化剂组分, 并且讨论该组分的多种另选的固态形式, 则除非具体地相反指出, 否则具体地设想可能的催化剂组分和固态形式的每一种组合和排列。该概念适用于本公开的所有方面, 包括但不限于在制备和使用所公开的组合物中的方法中的步骤。因此, 如果存在可以执行的多个另外的步骤, 则应当理解, 这些另外的步骤的每一个可通过所公开的方法的任一具体的实施方案或多个实施方案的组合而执行, 并且具体设想了每一个这样的组合, 它们应被视为都予以了公开。

[0036] 在本说明书及其之后的权利要求书中, 将提及许多术语, 它们应被定义为具有以下含义:

[0037] 必须指出的是, 除非上下文另外明确规定, 否则如本说明书及所附权利要求中所用, 单数形式“一”、“一个 / 种”和“该 / 所述”包括多个指代物。因此, 例如, 提及“芳族化

合物”包括芳族化合物的混合物,提及“药用载剂”包括两种或更多种此类载剂的混合物,等等。

[0038] “任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情况会发生或不会发生,并且该描述包括其中所述事件或情况发生的情形以及不发生的情形。例如,短语“任选地取代的低级烷基”意指该低级烷基基团可以或不能被取代,并且该描述包括未取代的低级烷基和其中存在取代的低级烷基两者。

[0039] 范围可在本文表述为从“约”一个特定值和 / 或至“约”另一个特定值。当表述这样的范围时,另一个方面包括从所述一个特定值和 / 或至另一个特定值。相似地,当通过使用先行词“约”将值表示为近似值时,应当理解,所述特定值形成另一个方面。还应当理解,范围每一个的端点在与另一个端点的关系中均是重要的并独立于另一个端点。

[0040] 在说明书和最后的权利要求书中提及组合物或制品中特定元素或组分的重量份是指组合物或制品中该元素或组分与任何其它元素或组分之间以重量份表述的重量关系。因此,在包含 2 重量份组分 X 和 5 重量份组分 Y 的化合物中, X 和 Y 以 2:5 的重量比存在,并且无论化合物中是否包含另外的组分均以该比率存在。

[0041] 除非具体指出有相反含义,否则组分的重量百分比基于包含该组分的制剂或组合物的总重量。

[0042] 将本文所公开的许多催化剂组合物和 / 或催化剂组分描述为含有“一种金属”或“多种金属”。此类“金属”组分的实例包括 Mo、V、Ga、Pd、Nb 和 Ce、La、Te、Ge、Zn、Si、In、W、Al、Na、K、Li 等。应当理解,在本申请中提及此类“金属”不暗示那些元素的特定化合价、化学或物理状态,或那些元素必定为零价状态或金属固体物理状态或合金(但它们可以为此类状态),而是该“一种金属”或“多种金属”也可以与其它元素或基团一起存在于化合物中,其中该金属可以以任何在能量上可行的正氧化态(即,阳离子氧化态)存在。例如,提及作为金属的钾(K)可包括零氧化态的块状金属钾,或钾金属的分散体或溶液,或也包括钾的阳离子形式  $K^+$ ,其可与其它元素一起存在于液体溶液或固溶体中。

[0043] 术语“活性相”和“混合金属组合物”在本文可互换使用。

[0044] 如本文所用,“中性载体材料”或“为中性的载体材料”等术语是指不影响催化剂的氧化还原性质的材料。此类中性载体材料仅提供该催化剂所需的反应表面积。

[0045] 如本文所用,“氧化型载体材料”或“为氧化型的载体材料”等术语是指有助于或增强催化剂的酸-碱 / 氧化还原性质的材料。此类氧化型载体材料也提供该催化剂所需的反应表面积。

[0046] 如本文所用,“参考基础催化剂”等术语是指具有相应的活性相但不具有为中性或氧化型的相应完整载体材料的催化剂。因此,载体材料可以不存在于参考基础催化剂中。然而,载体材料可以存在,其中该载体材料不是中性的或氧化型的。参考基础催化剂在与相应的复合催化剂组合物等同的反应条件(即丙烷氧化条件)下使用。

[0047] 如本文所用,术语空时收率(“STY”)是指单位体积的催化剂在单位时间产生的产物的吨数或千克数。

[0048] 2. 可用于烃的氧化的负载型催化剂组合物

[0049] 本文公开的是可用于氧化诸如烷烃例如丙烷的烃的复合催化剂组合物。所公开的复合催化剂组合物可具有比参考基础催化剂更高的活性。所公开的复合催化剂组合物包含

中性或氧化型载体材料和活性相,活性相包括  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$ 。本文所公开的活性相至少部分地在 PCT 公布 WO 00/029106 和美国专利 6, 160, 162 中进行了描述,这两份专利据此均全文以引用方式并入。

[0050] 本文公开的是包含载体材料和混合金属组合物的催化剂组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由下式描述的金属:

[0051]  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{Z}_f$ ,

[0052] 其中 a 为 1,

[0053] 其中 b 为从 0.01 至 0.9,

[0054] 其中 c 大于 0 至 0.2,

[0055] 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

[0056] 其中 e 大于 0 至 0.2,

[0057] 其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,

[0058] 其中 f 大于 0 至 0.5, 并且

[0059] 其中载体材料为中性或氧化型的。

[0060] 在一个方面,载体材料为氧化型的。在另一个方面,载体材料为中性的。

[0061] 用作本文所述的复合催化剂组合物的组分的混合金属组合物可包括本文所公开的任何混合金属组合物并至少部分地在 W000/029106 和美国专利 6, 160, 162 中进行了描述。固体混合金属组合物本身(单独地)对于氧化诸如丙烷的烃(即,烷烃)为活性的,并包含摩尔比由下式描述的多种金属的混合物: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$ , 其中 a 为 1, 其中 b 为从 0.01 至 0.9, 其中 c 大于 0 至 0.2, 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2, 其中 e 大于 0 至 0.2, 其中 X 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物, 并且其中 f 大于 0 至 0.5。在那些混合金属组合物的一个方面, X 包括 Te(碲) 或为 Te。在一个方面, b 为从 0.1 至 0.9。在另一个方面, b 为从 0.1 至 0.5。在一个方面, c 大于 0 至 0.001。在另一个方面, c 大于 0 至 0.0001。在一个方面, d 为从 0.0000001 至 0.01。在另一个方面, d 为从 0.00001 至 0.01。在一个方面, e 为从 0.05 至 0.2。在另一个方面, e 为从 0.1 至 0.2。在一个方面, f 为从 0.05 至 0.5。在另一个方面, f 为从 0.1 至 0.5。在一个方面, a 为 1, 其中 b 为从 0.1 至 0.5, c 大于 0 至 0.0001, d 为从 0.00001 至 0.01, e 为从 0.1 至 0.2, X 为 Te, 并且其中 f 为从 0.1 至 0.5。在另一个方面, f 为从 0.1 至 0.5。在一个方面, a 为 1, 其中 b 为从 0.1 至 0.5, c 大于 0 至 0.0001, d 为从 0.00001 至 0.01, e 为从 0.1 至 0.2, X 为 Te, 其中 f 为从 0.1 至 0.5, 并且其中载体材料为氧化型的。在另一个方面, f 为从 0.1 至 0.5。在一个方面, a 为 1, 其中 b 为从 0.1 至 0.5, c 大于 0 至 0.0001, d 为从 0.00001 至 0.01, e 为从 0.1 至 0.2, X 为 Te, 其中 f 为从 0.1 至 0.5, 并且其中载体材料为中性的。

[0062] 在一个方面,混合金属组合物可包括式  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0E 05}\text{Pd}_{1.90E 04}\text{Nb}_{0.125}\text{X}_f$ 。在另一个方面,混合金属组合物可包括式  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0E 05}\text{Pd}_{1.90E 04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$ 。在又一个方面,混合金属组合物可包括式  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0E 05}\text{Pd}_{1.90E 04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}\text{Zn}_{1.0E 05}$ 。

[0063] 任何相对比例的载体材料和混合金属组合物均可存在于最终的复合催化剂中。在一个方面,载体材料以 1 重量%至 99 重量%的量存在并且混合金属组合物以 99 重量%至 1 重量%的量存在。在另一个方面,载体材料以 5 重量%至 90 重量%的量存在并且混合金属组合物以 95 重量%至 10 重量%的量存在。在又一个方面,载体材料以 50 重量%至 90 重

量%的量存在并且混合金属组合物以 50 重量%至 10 重量%的量存在。在又一个方面,载体材料以 20 重量%至 80 重量%的量存在并且混合金属组合物以 80 重量%至 20 重量%的量存在。在又一个方面,载体材料以 90 重量%的量存在并且混合金属组合物以 10 重量%的量存在。在又一个方面,载体材料以 30 重量%的量存在并且混合金属组合物以 70 重量%的量存在。

[0064] 在一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料可以为高或低表面积载体材料。在另一个方面,本文所公开的负载型催化剂可以为高表面积载体材料。在又一个方面,本文所公开的负载型催化剂可以为低表面积载体材料。

[0065] 在一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料可以为微孔的(最多 2 纳米的孔隙尺寸)或中孔的(从 2 纳米至最多 50 纳米的孔隙尺寸)。

[0066] 在一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或其混合物。在另一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料为  $\text{CeO}_2$ 。在又一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在又一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料为  $\text{SiO}_2$ 。在又一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料为  $\text{ZrO}_2$ 。在又一个方面,用于制备本文所公开的负载型催化剂的载体材料为  $\text{TiO}_2$ 。在又一个方面,载体材料包括乙酸盐- $\text{SiO}_2$ 、低表面积  $\text{TiO}_2$ 、高表面积  $\text{TiO}_2$ 、乙酸盐- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、乙酸盐- $\text{ZrO}_2$ 或乙酸盐- $\text{CeO}_2$ 或其混合物。

[0067] 在一个方面,载体材料不含金属。在另一个方面,载体材料不含包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au 或 Ce 或其混合物的金属。

[0068] 应当理解,本文所公开的混合金属组合物可以为这样的混合金属组合物,其中金属原子或离子存在于由氧化物阴离子形成的固体晶格之间的空间中,该组合物可由式  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f\text{O}_g$  表示,其中 a、b、c、d、e 和 f 具有在本文其它地方所述的相同定义,并且 g 可以为表示混合金属组合物中的氧原子数(按化学计量确定)的宽数值范围。

[0069] 应当认识到,所用的混合金属组合物可以是单相固体材料,其组成无法通过定义明确的整数的简单比率来表示,因为那些固体可能含有固态点缺陷(诸如缺位或填隙原子或离子),这些缺陷会导致组合物的总体化学计量的变化,这是一种固体无机材料相关领域的普通技术人员熟知的现象,特别是对于过渡金属氧化物而言。因此,出于本公开的目的,本文所述的催化活性的混合金属组合物的化学计量组成以其它原子的摩尔数与同一组合物中钼离子或原子的摩尔数相比的比率来引述(即  $a = 1$ )。

[0070] 复合催化剂组合物可通过各种方法制备,如下文进一步描述。复合催化剂组合物一旦形成后即可进行研磨以提供足以具有物理完整性但足够小以允许反应物和产物扩散到催化剂表面的粒度的催化剂粒子。在一个方面,催化剂组合物具有从  $2\ \mu\text{m}$  至  $500\ \mu\text{m}$  或从  $20\ \mu\text{m}$  至  $500\ \mu\text{m}$  的粒度。

[0071] 在一个方面,复合催化剂组合物对至少  $600^\circ\text{C}$  稳定。因此,在此类温度下不发生催化剂中的金属的浸出、沸腾或升华。

[0072] 3. 制备复合催化剂组合物的方法

[0073] 本文还公开的是制备本文所公开的复合催化剂组合物的方法。

[0074] 在一个方面,该方法包括以下步骤:

[0075] a) 将载体材料与混合金属组合物混合,从而形成催化剂组合物,其中载体材料为



中性或氧化型的,从而形成催化剂组合物。

[0076] 在一个方面,该方法包括在将载体材料与混合金属混合前干燥载体材料。

[0077] 在一个方面,该方法还包括烘焙催化剂组合物(在形成负载型催化剂后)。在另一个方面,该方法还包括对催化剂组合物进行物理改性以形成粒度范围从 2  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  或从 20  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  的粒子。

[0078] 应当理解,对上文结合活性催化剂本身而描述的各种催化剂组分和相关数字比率的描述可以与制备那些催化剂的方法相结合和/或适用于所述方法。

[0079] 混合金属组合物可通过在 WO 00/029106 和美国专利 6,160,162 中所公开的类似方法制备。在一个方面,将钼以铵盐诸如仲钼酸铵的形式或作为钼的有机酸盐诸如乙酸盐、草酸盐、扁桃酸盐和乙醇酸盐引入溶液。可以使用的其它部分水溶性的钼化合物包括氧化钼、钼酸和钼的氯化物。在一个方面,将钒以铵盐诸如偏钒酸铵和十钒酸铵(ammonium decavanadate)的形式或作为钒的有机盐诸如乙酸盐、草酸盐和酒石酸盐引入溶液。也可以使用部分水溶性的钒化合物,诸如氧化钒和钒的硫酸盐。为了实现完全溶解,可以添加有效量的草酸或酒石酸。在一个方面,将镓以镓盐的形式诸如氧化物、氯化物、硝酸盐等引入催化剂溶液或浆液。在一个方面,将钯作为活性炭或氧化铝负载的 Pd 的形式或作为钯盐诸如乙酸盐、氯化物、硝酸盐等的溶液引入催化剂浆液。在一个方面,铌以草酸盐或水合氧化物的形式使用。可溶形式的该金属的其它来源包括其中金属配位、键合或络合到  $\beta$ -二酮酸盐、羧酸、胺、醇或烷醇胺的化合物。

[0080] 在混合金属组合物一个方面,通过以下一般程序制备包含 Mo 和 V 两者的催化剂。单独制备钒和钼的水溶液。将钒溶液与钼溶液在指定的温度和 pH 下混合。将其余的所需组分缓慢添加到合并的凝胶溶液中。混合后,将所得的凝胶在连续搅拌下干燥到初始湿度。在最初干燥所得的凝胶混合物(例如,在约 120 $^{\circ}\text{C}$ 持续约 16 小时)后,将所得的固体催化剂加热到约 350 $^{\circ}\text{C}$ 并在该温度下在空气中煅烧(例如持续约 4 小时)以产生所需的混合金属氧化物组合物。

[0081] 还应当认识到,可将许多可能的溶剂和许多可能的有机添加剂用于形成必需的溶液、浆液或悬浮液。在许多实施方案中,可将水(可能与多种极性有机溶剂、酸或碱或其混合物相结合)用于形成必需的溶液、浆液或溶液。

[0082] 一旦已单独形成混合金属组合物和载体材料后,即以上述比率将它们混合以形成复合催化剂组合物。

[0083] 在制备复合催化剂的方法的一个方面,将载体材料在与金属混合前进行干燥。此外,在一个方面,方法的步骤包括烘焙复合催化剂组合物。

[0084] 在从混合金属组合物和载体材料形成复合催化剂组合物后,通常将其通过本领域熟知的各种方法物理改性成具有从 2  $\mu\text{m}$  至 1000  $\mu\text{m}$  或从 20  $\mu\text{m}$  至 1000  $\mu\text{m}$  的粒度的粒子。在一个方面,复合催化剂组合物具有从 2  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  或从 20  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  的粒度。

[0085] 还应当认识到,可将许多可能的溶剂和许多可能的有机添加剂用于形成必需的溶液、浆液或悬浮液。在一个方面,可将水(任选地与多种极性有机溶剂、酸或碱或其混合物相结合)用于形成必需的溶液、浆液或溶液。

[0086] 在制备复合催化剂的方法的一个方面,将载体材料在与金属混合前进行干燥。此外,在许多实施方案中,方法的步骤包括进一步烘焙复合催化剂组合物。用于烘焙步骤的温

度可广泛变化,最高达 600°C,因为希望催化剂组合物在至少 600°C 稳定。

[0087] 4. 用氧或空气和负载型催化剂组合物氧化烷烃的方法

[0088] 本文还公开的是氧化 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃的方法,其包括将 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃与催化剂组合物接触,所述催化剂组合物包含载体材料和混合金属组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由下式描述的金属:

[0089]  $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eZ_f$ ,

[0090] 其中 a 为 1,

[0091] 其中 b 为从 0.01 至 0.9,

[0092] 其中 c 大于 0 至 0.2,

[0093] 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

[0094] 其中 e 大于 0 至 0.2,

[0095] 其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,

[0096] 其中 f 大于 0 至 0.5,并且

[0097] 其中载体材料为中性或氧化型的。

[0098] 应当理解,对上文结合复合催化剂本身而描述的各种催化剂组分和相关数字比率的描述可以与这里所述的氧化烷烃的方法相结合和 / 或适用于所述方法。

[0099] 在一个方面,该方法还包括将 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃和 / 或催化剂组合物与包含氧和 / 或空气的料流接触。

[0100] 应当理解,对上文结合复合催化剂本身而描述的各种催化剂组分和相关数字比率的描述可以与这里所述的氧化烷烃的方法相结合和 / 或适用于所述方法。

[0101] 这里所述的催化方法涉及在存在如上所述的复合催化剂的情况下用氧或空气催化氧化 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃的方法。可以气化并与氧或空气在非爆炸性组合物(其可以含有载气稀释剂)中混合的任何 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃均可用于所述方法,以产生相应的烯烃(包含碳碳双键,特别是丙烯,或  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸,诸如丙烯酸)。合适的烷烃的实例包括乙烷、丙烷和 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷烃的各种异构体,诸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷和十二烷。在一个方面, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃包括丙烷。在另一个方面, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃包括 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷烃。在又一个方面, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃包括 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷烃。在一个方面,将丙烷用于所述方法,以便产生所需的产物,比如丙烯酸和 / 或丙烯。

[0102] 在方法的一个方面, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃的氧化产生包含羧酸的产物分子或包含碳碳双键的产物分子。在方法的一个方面,氧化产生包含羧酸和碳碳双键的分子。

[0103] 本发明的催化方法通常输送进料流,其包含气化烷烃(诸如丙烯)、氧气或空气或补充了另外的氧的空气、和任选的稀释气体或载气的混合物,并在合适的高温和压力下通过使气相进料流流入和流经负载型催化剂而将该进料流与复合催化剂接触。

[0104] 催化剂可容纳在任何合适的反应器容器内、固定床中、流化床中或催化领域的技术人员已知的任何许多其它布置中。

[0105] 用作烷烃(特别是丙烷)的来源的进料流可以是包含至少 3 体积%的烷烃(通常为丙烷或丙烯 / 丙烷混合物)并通常含有低于 30 体积%的烷烃的气体料流。气体料流还可以含有大量的多于 5 体积%的稀释剂,诸如氮 / 氩、二氧化碳和蒸汽形式的水。在许多实施方案中,反应混合物通常每一分子的丙烷包含从 0.01 至 2.0 摩尔的分子氧(纯氧或空气

的形式)和从零至 4.0 摩尔的蒸汽形式的水。丙烷与氧的比率随丙烷的所需转化率和催化剂的选择性而变化,但通常在 1/5-5/1 的范围内。丙烷与稀释剂的比率可在 1/5-1/1 的范围内。其它气体可用作反应稀释剂或热缓和剂,诸如氢、氮和二氧化碳。

[0106] 接触步骤的合适温度可处于 150°C 与 450°C 之间,或 280°C 与 310°C 之间。已出人意料地发现,通过将上述活性金属氧化物相负载在中性或氧化型载体上,可在出人意料地低的温度下执行烃氧化方法。因此,在方法的一个方面,接触在 295°C 以下进行。在一个方面,接触在 280°C 或在 290°C 进行。本文所述的氧化烃的方法可在更高的温度下进行。因此,在另一个方面,接触在 305°C 和 / 或 305°C 以下进行。

[0107] 接触步骤的合适压力通常在从 1 至 50 巴的压力下。反应压力最初可通过进料气态反应物和任选的稀释剂而提供,在反应开始后,可通过使用置于反应器出口料流上的合适的背压控制器来维持。反应的液体产物可通过冷凝或洗涤 (scrubbing) 并且就诸如丙烯酸羧酸而言通常通过水或稀酸而与未反应的游离烃分离。

[0108] 进料流与复合催化剂的接触通常以从 0.01 秒至 100 秒或从 0.1 秒至 10 秒的进料流与催化剂之间的接触时间进行;接触时间定义为催化剂床的表观体积与单位时间在给定的反应条件下进料到催化剂床的气态反应混合物的体积之间的比率。

[0109] 进料流与复合催化剂的接触通常以从 50 至 50,000h<sup>-1</sup> 或从 100 至 10,000h<sup>-1</sup> 或从 200 至 3,000h<sup>-1</sup> 的时空间速度 (space hourly velocity) 进行。空速通过确定一小时的时间段内所形成的总反应器出口气体当量 (以总流出物的升数表示) 除以反应器中催化剂的升数而计算。将室温体积转化成 0°C 和 1 巴下的体积。

[0110] 本发明的催化剂体系的一个优点是实现丙烯酸生产的高收率。在一个方面,氧化可提供至少 30% 的丙烯酸收率、或至少 50% 的丙烯酸收率、或至少 70% 的丙烯酸收率。在一个方面,使用本发明的复合催化剂和方法形成低于 1% 的丙烯。

[0111] 在一个方面,单次通过复合催化剂组合物时,丙烯酸的转化选择性为至少 50%。在另一个方面,无可检测的丙烯作为副产物而形成。

[0112] 使用所公开的复合催化剂组合物的一个有益效果是高烷烃氧化率。在一个方面,将丙烷氧化成丙烯酸加丙烯的空时收率 (STY) 相对于基础参考催化剂高至少 20%。在一个方面,将丙烷氧化成丙烯酸加丙烯的 STY 相对于基础参考催化剂高至少 30%。在另一个方面,将丙烷氧化成丙烯酸加丙烯的 STY 相对于基础参考催化剂高至少 40%。

[0113] 在一个方面,催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比非负载型催化剂组合物至少更有效 10%。在一个方面,催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比非负载型催化剂组合物至少更有效 20%。在一个方面,催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比非负载型催化剂组合物至少更有效 30%。

[0114] 所述方法通常在单个阶段中进行,其中将所有的氧和反应物作为单一进料提供,将未反应的初始反应物再循环。然而,可以使用氧或烃向反应器的多阶段添加,和 / 或可将吹扫模式的未反应气体的再循环应用于改善所需产物的总体产率和 / 或收率。

[0115] 5. 方面

[0116] 鉴于所述的催化剂组合物和方法及其变型,下文描述某些更具体描述的方面。然而,这些具体列举的方面不应被解释为对包括本文所述的不同或更一般教导的任何不同的权利要求具有任何限制性作用,或所述“方面”以其中照字面使用的语言和化学式的固有含

义之外的某一方式在某种程度上受到限制。

[0117] 方面 1 :一种包含载体材料和混合金属组合物的催化剂组合物,所述混合金属组合物包含摩尔比由下式描述的金属 :

[0118]  $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eZr_f$ ,

[0119] 其中 a 为 1,

[0120] 其中 b 为从 0.01 至 0.9,

[0121] 其中 c 大于 0 至 0.2,

[0122] 其中 d 为从 0.0000001 至 0.2,

[0123] 其中 e 大于 0 至 0.2,

[0124] 其中 Z 包括 La、Te、Ge、Zn、Si、In 或 W 或其混合物,并且

[0125] 其中 f 大于 0 至 0.5,

[0126] 其中载体材料为中性或氧化型的。

[0127] 方面 2 :方面 1 的催化剂组合物,其中载体材料包括  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 或  $ZrO_2$ 或其混合物。

[0128] 方面 3 :方面 1 或 2 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料包括  $CeO_2$ 。

[0129] 方面 4 :方面 1-3 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料包括乙酸盐 - $SiO_2$ 、低表面积  $TiO_2$ 、高表面积  $TiO_2$ 、乙酸盐 - $Al_2O_3$ 、乙酸盐 - $ZrO_2$ 或乙酸盐 - $CeO_2$ 或其混合物。

[0130] 方面 5 :方面 1-4 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料为氧化型的

[0131] 方面 6 :方面 1-4 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料为中性的。

[0132] 方面 7 :方面 1-6 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料为微孔或中孔载体材料。

[0133] 方面 8 :方面 1-7 中任一个的催化剂组合物,其中催化剂组合物具有从  $20\ \mu m$  至  $500\ \mu m$  的粒径尺寸。

[0134] 方面 9 :方面 1-8 中任一个的催化剂组合物,其中 Z 包括 Te。

[0135] 方面 10 :方面 1-9 中任一个的催化剂组合物,其中催化剂组合物对至少  $600^\circ C$  稳定。

[0136] 方面 11 :方面 1-10 中任一个的催化剂组合物,其中催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 10%。

[0137] 方面 12 :方面 1-10 中任一个的催化剂组合物,其中催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 20%。

[0138] 方面 13 :方面 1-10 中任一个的催化剂组合物,其中催化剂组合物在将丙烷氧化成丙烯酸和丙烯方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 30%。

[0139] 方面 14 :方面 1-13 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料不含金属。

[0140] 方面 15 :方面 1-13 中任一个的催化剂组合物,其中载体材料不含包括 B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au 或 Ce 的金属。

[0141] 方面 16 :一种氧化  $C_2-C_{12}$ 烷烃的方法,其包括将  $C_2-C_{12}$ 烷烃与含氧料流和方面 1-15 中任一个的催化剂组合物接触,从而氧化  $C_2-C_{12}$ 烷烃。

[0142] 方面 17 :方面 16 的方法,其中  $C_2-C_{12}$ 烷烃为丙烷。

[0143] 方面 18 :方面 16 或 17 的方法,其中氧化产生  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不饱和羧酸。

- [0144] 方面 19 :方面 16-18 中任一个的方法,其中氧化产生丙烯酸。
- [0145] 方面 20 :方面 16-19 中任一个的方法,其中氧化产生烯烃。
- [0146] 方面 21 :方面 16-20 中任一个的方法,其中氧化产生丙烯。
- [0147] 方面 22 :方面 16-21 中任一个的方法,其中氧化产生丙烯酸和丙烯。
- [0148] 方面 23 :方面 16-22 中任一个的方法,其中氧化产生包含羧酸的分子。
- [0149] 方面 24 :方面 16-23 中任一个的方法,其中氧化产生包含碳碳双键的分子。
- [0150] 方面 25 :方面 16-24 中任一个的方法,其中氧化产生包含羧酸和碳碳双键的分子。
- [0151] 方面 26 :方面 16-25 中任一个的方法,其中所述氧化在氧化 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 10%。
- [0152] 方面 27 :方面 16-25 中任一个的方法,其中所述氧化在氧化 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 20%。
- [0153] 方面 28 :方面 16-25 中任一个的方法,其中所述氧化在氧化 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃方面比相应的非负载型催化剂组合物至少更有效 30%。
- [0154] 方面 29 :一种制备催化剂组合物的方法,其包括以下步骤 :a) 将载体材料与活性相混合,从而形成催化剂组合物,其中载体材料为中性或氧化型的,从而形成催化剂组合物。
- [0155] 方面 30 :方面 29 的方法,其中催化剂组合物为方面 1-15 中任一个的催化剂组合物。
- [0156] 方面 31 :方面 29 或 30 的方法,其中将载体材料在与活性相混合前进行干燥。
- [0157] 方面 32 :方面 29-31 中任一个的方法,其中方法还包括烘焙催化剂组合物。
- [0158] 方面 33 :方面 29-32 中任一个的方法,其中方法还包括将催化剂组合物物理改性成具有 20 μm 至 500 μm 直径尺寸的粒子。

## 实施例

[0159] 提出下列实施例是为了向本领域的普通技术人员提供如何制得和评价本文所述的并受权利要求书保护的化合物、组合物、制品、装置和 / 或方法的完整公开内容和描述,并且旨在仅仅为示例性的,而非旨在限制发明人视为其发明的范围。已作出了努力以确保关于数字(例如量、温度等)的准确性,但是应当考虑到一些误差和偏差。除非另外指明,否则份数均为重量份,温度均以℃表示或处于环境温度下,并且压力为大气压或接近大气压。存在反应条件(例如组分浓度、所需的溶剂、溶剂混合物、温度、压力和其它反应范围)以及可用于优化通过所述方法得到的产物纯度和收率的条件的多种变型形式和组合。将只需要合理的常规实验来优化此类方法条件。

[0160] 1. 实施例 1 :制备非负载型活性氧化催化剂 -MO<sub>1</sub>V<sub>0.398</sub>Ga<sub>1.0E 05</sub>Pd<sub>1.90E 04</sub>Nb<sub>0.125</sub>Te<sub>0.23</sub>

[0161] 在 US 6,160,162 中所述的用于丙烷氧化的混合金属组合物 Mo<sub>a</sub>V<sub>b</sub>Ga<sub>c</sub>Pd<sub>d</sub>Nb<sub>e</sub>X<sub>f</sub> 催化剂的实例通过在该专利中所公开的并在本文详述的方法而制备。在该实施例中制备的具体催化剂为 MO<sub>1</sub>V<sub>0.398</sub>Ga<sub>1.0E 05</sub>Pd<sub>1.90E 04</sub>Nb<sub>0.125</sub>Te<sub>0.23</sub>。将量为 7.6 克的偏钒酸铵 (Aldrich Chemicals, 测定值 = 99.0%) 加到 80ml 蒸馏水中并在搅拌下加热到 90℃。将 3.4 克氧化铌 (80% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、28 克草酸和 28.8g 四水合仲钨酸铵 (Aldrich Chemicals A. C. S. -12054-85-2) 加到钒酸盐溶液中以制备凝胶混合物。将所需量的钽然后是碲酸和氧

化镓缓慢加到凝胶混合物中。将凝胶混合物用力搅拌以实现均匀的凝胶混合物,然后将其在连续搅拌下缓慢干燥到初始干燥度。将所得的固体放入瓷碟,并在烘箱中在 120°C 进一步干燥。将干燥的材料冷却到室温并置于炉子中,在炉子中将催化剂在 300 至 600°C 煅烧 4 至 16 小时。

[0162] 因而制得的非负载型混合金属组合物催化剂包含以下摩尔比的金属原子:  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.39}\text{Ga}_{1.0E05}\text{Pd}_{1.90E04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$ 。使用包含丙烷:氧:氮的进料混合物测试了 40/60 目大小的催化剂。反应产物显示出以下结果:丙烷转化率 12%;丙烯酸选择性 60%;丙烯选择性 10%;乙酸选择性 10%;COx 选择性 20%。将丙烯酸和丙烯的组合适用于 STY 视为以下后续实施例的收率的参考(或基线)。

[0163] 2. 实施例 2- 负载在乙酸盐  $-\text{SiO}_2$  上的氧化催化剂

[0164] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $390\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $1.1\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{SiO}_2$  (二氧化硅) 在 120°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0165] 通过称取 2.4936g 乙酸钠并将其在容量瓶中稀释到 50ml 而制备乙酸钠储备溶液。称取 2.00g 二氧化硅载体,并将 10ml 乙酸钠溶液加到载体中。将改性的载体在 120°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 干燥 8 小时。

[0166] 将 0.45g 乙酸盐改性的  $\text{SiO}_2$  和 50mg 活性相与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到 0.44g 材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0167] 3. 实施例 3- 负载在低表面积二氧化钛 (LSA  $\text{TiO}_2$ ) 上的氧化催化剂。

[0168] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $9.4\text{m}^2/\text{g}$  的表面积的  $\text{TiO}_2$  在 120°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0169] 将 0.45g  $\text{TiO}_2$  和 50mg 实施例 1 的活性催化剂与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0170] 4. 实施例 4- 负载在高表面积二氧化钛 (HSA  $\text{TiO}_2$ ) 上的氧化催化剂

[0171] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $132\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $0.64\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{TiO}_2$  在 120°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0172] 将 0.45g  $\text{TiO}_2$  和 50mg 实施例 1 的活性催化剂与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110°C ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。干燥后,将最终 HSA  $\text{TiO}_2$  材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0173] 5. 实施例 5- 负载在  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  上的氧化催化剂

[0174] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步

干燥而使用。将具有  $607\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $0.8\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的铝硅酸盐 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) 在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0175] 将  $0.45\text{g}$   $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  和  $50\text{mg}$  实施例 1 的催化剂与  $500\ \mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以  $25\text{Hz}$  摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在  $110^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。干燥后,将最终材料压碎并过筛到  $38\text{-}425$  微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0176] 6. 实施例 6- 负载在磷酸铝 ( $\text{AlPO}_4$ ) 上的氧化催化剂

[0177] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成  $<100$  微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将磷酸铝 ( $\text{AlPO}_4$ ) 在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0178] 将  $0.45\text{g}$   $\text{AlPO}_4$  和  $50\text{mg}$  实施例 1 的催化剂与  $500\ \mu\text{L}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以  $25\text{Hz}$  摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在  $110^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。干燥后,将最终材料压碎并过筛到  $38\text{-}425$  微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0179] 7. 实施例 7- 负载在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性的氧化铝 ( $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 上的氧化催化剂

[0180] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成  $<100$  微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $0.75\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $0.53\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。通过称取  $1.25\text{g}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  并将其在容量瓶中稀释到  $25\text{ml}$  而制备磷酸储备溶液。称取  $2.00\text{g}$  氧化铝载体,并将  $10\text{mL}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液加到氧化铝载体中。将改性的载体在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 干燥 8 小时。

[0181] 将  $0.45\text{g}$  改性的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $50\text{mg}$  实施例 1 的活性催化剂与  $500\ \mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以  $25\text{Hz}$  摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在  $110^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到  $0.44\text{g}$  材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到  $38\text{-}425$  微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0182] 8. 实施例 8- 负载在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性的二氧化硅 ( $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ ) 上的氧化催化剂

[0183] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成  $<100$  微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $390\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $1.1\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{SiO}_2$  在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。通过称取  $1.25\text{g}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  并将其在容量瓶中稀释到  $25\text{ml}$  而制备磷酸储备溶液。称取  $2.00\text{g}$  二氧化硅载体,并将  $10\text{mL}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液加到二氧化硅载体中。将改性的载体在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 干燥 8 小时。

[0184] 将  $0.45\text{g}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性的  $\text{SiO}_2$  和  $50\text{mg}$  实施例 1 的活性催化剂与  $500\ \mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以  $25\text{Hz}$  摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在  $110^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到  $0.44\text{g}$  材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到  $38\text{-}425$  微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0185] 9. 实施例 9- 负载在氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 上的氧化催化剂

[0186] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎到  $<100$  微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有  $0.75\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和  $0.53\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $120^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0187] 将 0.45g 未改性的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 50mg 实施例 1 的活性催化剂与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到 0.44g 材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0188] 10. 实施例 10- 负载在二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 上的氧化催化剂

[0189] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有 390 $\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和 1.1 $\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{SiO}_2$  在 120 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0190] 将 0.45g  $\text{SiO}_2$  和 50mg 实施例 1 的活性催化剂与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0191] 11. 实施例 11- 负载在氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 上的氧化催化剂

[0192] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有 107 $\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和 0.3 $\text{mL}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{ZrO}_2$  在 120 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0193] 将 0.45g  $\text{ZrO}_2$  和 50mg 实施例 1 的活性催化剂与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到 0.44g 材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0194] 12. 实施例 12- 负载在二氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ ) 上的氧化催化剂

[0195] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有 130 $\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和 0.24 $\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\text{CeO}_2$  在 120 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0196] 将 0.45g  $\text{CeO}_2$  和 50mg 活性相与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到 0.43g 固体催化剂材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试丙烷氧化。

[0197] 13. 实施例 13- 负载在乙酸改性的氧化铝 (乙酸盐- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 上的氧化催化剂

[0198] 将实施例 1 的混合金属组合物活性催化剂压碎成 <100 微米的粉末并且不进一步干燥而使用。将具有 0.75 $\text{m}^2/\text{g}$  的表面积和 0.53 $\text{ml}/\text{g}$  的孔体积的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 120 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥过夜。

[0199] 将 0.45g 改性的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 50mg 活性相与 500  $\mu\text{l}$  水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物在球磨中以 25Hz 摇晃 30 分钟。摇晃后,将浆液在 110 $^\circ\text{C}$  (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率) 干燥 8 小时。得到 0.44g 材料。干燥后,将最终材料压碎并过筛到 38-425 微米的粒度,然后在本文所述的标准条件下测试



丙烷氧化。

[0200] 14. 催化剂测试率数据

[0201] 使用这里所述的标准程序测试了在实施例 1-13 中所述的所有具体催化剂的针对丙烷氧化的催化剂活性。使用 0.40-0.60 克 38-425 目大小的置于不锈钢固定床管式反应器中的催化剂样品进行了催化剂评价,并进料含有比率为 71.25:23.75:5 的丙烷:氧:氮的混合物(在 290°C 至 305°C 的温度、15psig 的压力和 1,090h<sup>-1</sup>的空速下)。

[0202] 通过气相色谱法对反应产物进行在线分析。氧、氮和一氧化碳使用 13. 分子筛的 2.5mm×3mm 柱分析。二氧化碳、丙烷和丙烯使用填充有以商品名 HAYESEP Q. RTM 销售的材料 2mm×3mm 柱分析。在一定的时段将液体产物(丙烯酸、丙烯醛、乙酸和水)收集在冷阱中并使用填充有以商标 PORAPAK Q. RTM 销售的材料 2mm×3mm 柱分析。在所有情况下,转化率和选择性计算均基于反应化学计量。

[0203] 下表的数据列出了测试上述实施例 1-13 的催化剂在也在上文所述的标准条件下的丙烷氧化的实验的结果。表中的数据给出了在实施例 2-13 中所述的每种催化剂的丙烯和丙烯酸总产量的观测 STY 与实施例 1 的总丙烯酸产量的 STY 相比的比率,实施例 1 采用非负载型 Mo<sub>1</sub>V<sub>0.398</sub>Ga<sub>1.0E 05</sub>Pd<sub>1.90E 04</sub>Nb<sub>0.125</sub>Te<sub>0.23</sub>。

[0204] 表 1- 丙烯和丙烯酸的 STY

[0205]

实施例	类型	载体名称	丙烯&丙烯酸的相对 STY 比率
1	氧化物	无	100
2	中性	乙酸盐-SiO <sub>2</sub>	128.2
3	氧化型	LSA TiO <sub>2</sub>	124.8
4	氧化型	HSA TiO <sub>2</sub>	110.4
5	酸性	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.5
6	酸性	AlPO <sub>4</sub>	36.4
7	酸性	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78
8	酸性	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	71.2
9	中性	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121.9
10	中性	SiO <sub>2</sub>	136.2
11	氧化型	ZrO <sub>2</sub>	115.8
12	氧化型	CeO <sub>2</sub>	114
13	中性	乙酸盐-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112.5

[0206] 表中的结果在图 1 中制成条形图,其展示了在 290°C 得到的结果。

[0207] 在本申请全文中,引用了各种出版物。这些出版物的公开内容全文据此以引用方式并入本申请中,以便更全面地描述本文所述的化合物、组合物和方法。

[0208] 可对本文所述的化合物、组合物和方法作出各种修改和改变。考虑到说明书和本文所公开的化合物、组合物和方法的实践,本文所述的化合物、组合物和方法的其它方面将

---

显而易见。说明书和实例旨在被视为示例性的。

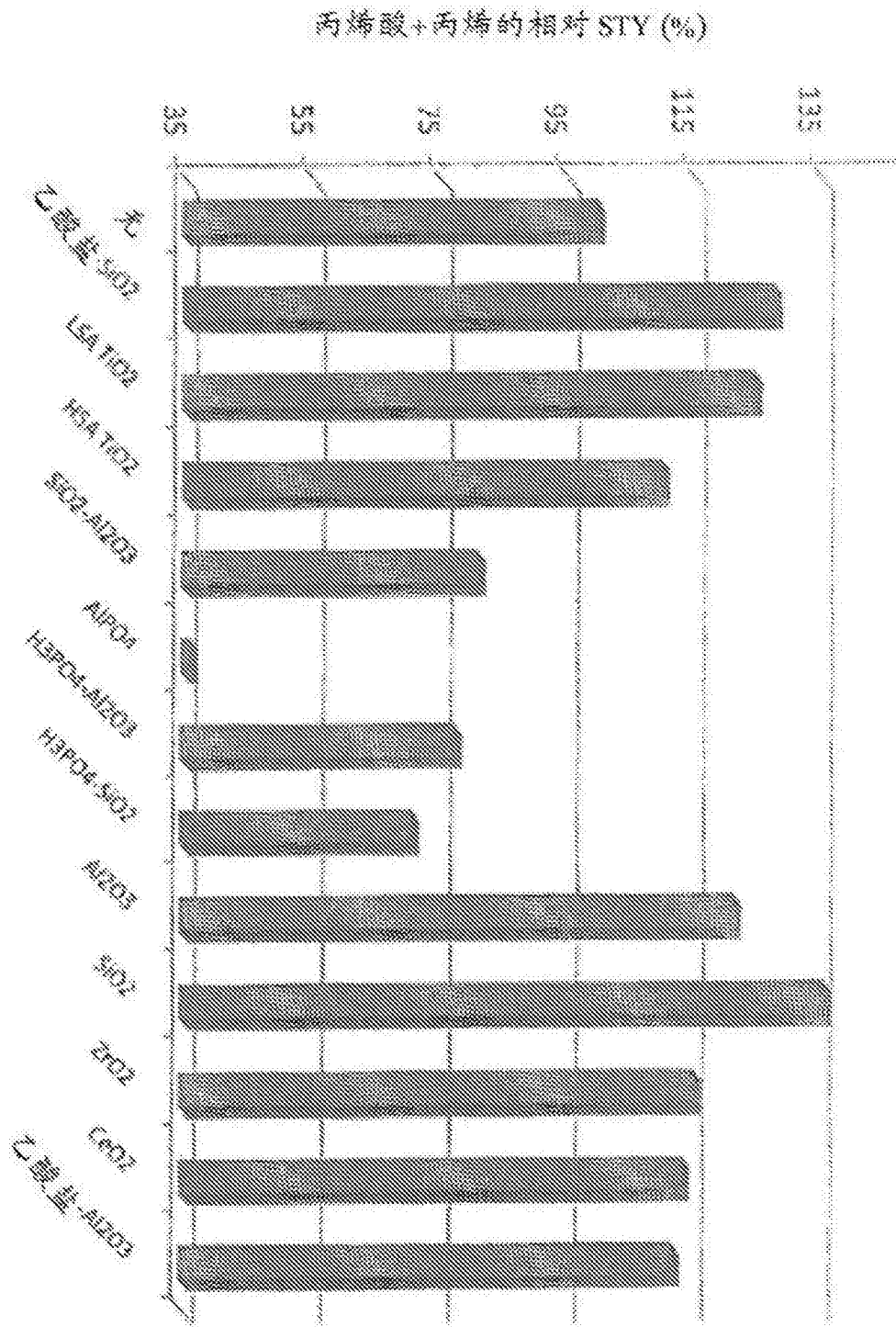


图 1