

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 57/05 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

专利号 ZL 01140942.8

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250508C

[22] 申请日 2001.9.27 [21] 申请号 01140942.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.28 [33] US [31] 60/236,031

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 L·E·小伯甘 S·汗

B·A·加可波斯 F·W·凯瑟尔

P·D·克鲁赫兹 林曼华

R·D·林克三世 M·W·霖森

审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 余 颖

权利要求书1页 说明书18页

[54] 发明名称

不饱和羧酸的生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种在含混合金属氧化物的催化剂存在下，使烯烃与烷烃的混合物进行气相催化氧化生产不饱和羧酸的方法。其中，混合金属氧化物用式 $A_aM_mN_nX_xO_o$ 表示，A、M、N、X、O、a、m、n、x 和 o 的定义如权利要求 1 所述。利用上述方法生产不饱和羧酸时，可以获得良好的收率，同时操作条件比较温和。

不饱和羧酸的生产方法

本发明涉及一种使烯烃与烷烃的混合物进行气相催化氧化来生产不饱和羧酸的方法。更具体地说，本发明涉及一种通过气相催化氧化丙烯与丙烷的混合物或异丁烯和异丁烷的混合物以分别生产丙烯酸或甲基丙烯酸的方法。

本发明也涉及一种通过使烯烃或烯烃与烷烃的混合物在氨存在下进行气相催化氧化以生产不饱和腈的方法。更具体地说，本发明涉及一种在氨存在下通过气相催化氧化丙烯或丙烯与丙烷的混合物或者异丁烯或异丁烯和异丁烷的混合物以分别生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法。

腈如丙烯腈和甲基丙烯腈作为重要的中间体进行工业化生产，它们可用于制备纤维、合成树脂、合成橡胶等。生产所述腈的最常用方法是在催化剂存在下，在气相中，在高温下，使烯烃如丙烯或异丁烯与氨和氧气进行催化反应。用于进行该反应的公知催化剂包括 Mo-Bi-P-O 催化剂，V-Sb-O 催化剂，Sb-U-V-Ni-O 催化剂，Sb-Sn-O 催化剂，V-Sb-W-P-O 催化剂和通过机械混合 V-Sb-W-O 氧化物和 Bi-Ce-Mo-W-O 氧化物获得的催化剂。但是，考虑到在丙烷和丙烯或异丁烷和异丁烯间的价格差异，人们致力于开发通过氨氧化反应来生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中，采用低级烷烃如丙烷或异丁烷作为原料，在气相中，在催化剂存在下，使其与氨和氧气进行催化反应。

具体而言，U.S.专利 5,281,745 描述了一种生产不饱和腈的方法，包括在催化剂存在下，使烷烃与氨以气态进行催化氧化反应，其中，催化剂满足下述条件：

(1) 混合金属氧化物催化剂由下式表示：



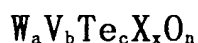
其中，X 为至少一种选自下述的元素：铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钒、钴、铈、镍、钡、铂、铈、铋、硼和铈，并且，当 a

= 1, $b = 0.01 - 1.0$, $c = 0.01 - 1.0$, $x = 0.01 - 1.0$ 时, n 为满足金属元素的总价态的数; 和

(2) 在其 X-射线衍射图形中, 在下述 2θ 角度 ($\pm 0.3^\circ$) 下, 催化剂具有 X-射线衍射峰值: 22.1° 、 28.2° 、 36.2° 、 45.2° 和 50.0° 。

但是, 在所给出的实施例中, 并未公开在进料中使用烯烃, 而仅使用丙烷进料。

类似地, 日本专利申请公开 6-228073 描述了一种腈的制备方法, 包括在下式的混合金属氧化物催化剂存在下, 在气相接触反应中使烷烃与氨反应



其中, X 表示一种或多种选自下述的元素: 铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、镍、钨、钼、铂、钨、铀和钍, 并且当 $a = 1$, $b = 0.01 - 1.0$, $c = 0.01 - 1.0$, $x = 0.01 - 1.0$ 时, n 由元素的氧化物形式确定。

但是, 在所给出的实施例中, 并未公开在进料中使用烯烃, 而仅使用丙烷进料。

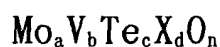
据信, 采用混合金属氧化物催化剂使烯烃或烯烃与烷烃的混合原料转化成相应不饱和腈的能力是新的, 因为不可能预见到那些能够将烷烃氨氧化成相应不饱和腈的混合金属氧化物必然也能将烯烃氧化成相同的产物。

不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸均为重要的工业原料, 可用于制各种合成树脂、涂料和增塑剂。目前工业上生产丙烯酸的方法涉及以丙烯为原料的两步法催化氧化反应。第一步, 将丙烯转化成丙烯醛, 采用改性的钨酸铋催化剂。第二步, 将来自第一步的丙烯醛转化成丙烯酸, 采用的催化剂主要由钨和钒氧化物组成。在大多数情形下, 催化剂的配方由催化剂供应商专有, 但技术是确定的。

在混合金属氧化物催化剂存在下通过氧化丙烯来生产丙烯酸也是公知的。

日本专利申请公开 07-053448 描述了一种通过气相催化氧化丙烯

而生产丙烯酸的方法，该方法是在下式的混合金属氧化物催化剂存在下进行的：



其中，X 为下述元素中的至少一种：Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、In、Li、Na、K、Rb、Cs 和 Ce； $a=0.25-0.98$ ； $b=0.003-0.5$ ； $c=0.003-0.5$ ； $d=0.003-0.5$ ， n 由其它元素的氧化态确定。

类似地，公开的国际专利申请 WO 2000/09260 描述了一种用于选择性氧化丙烯成丙烯酸和丙烯醛的催化剂，该催化剂包含下述元素的混合金属氧化物：钼、钒、镧、钯、铌和铜和/或铬，其中，金属以下式给出的比例存在：



其中， $X = \text{Cu}$ 和/或 Cr ； $a = 1$ ； $b = 0.01-0.9$ ； $c = 0-0.22$ （不包括 0）； $d = 0.0000001-0.2$ ； $e = 0-0.2$ ；和 $f = 0-0.2$ 。

U.S. 专利 5,994,580 描述了在通过气相催化氧化反应从丙烷和氧气生产丙烯酸的工艺中，循环副产物丙烯的方法，该工艺包括采用作为催化剂的含金属元素 Mo、V、Sb 和 A（其中，A 至少为下述之一：Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、Cr 和 Co）的金属氧化物进行反应，所述金属氧化物由包含具体步骤 (1) 和 (2) 的方法制备。步骤 (1) 包括在 70°C 或更高温度下，在 Mo^{+6} 存在下，使 V^{+5} 与 Sb^{+3} 在含水介质中反应，在反应过程中或反应之后，向反应混合物中鼓泡通入分子氧或含分子氧的气体。步骤 (2) 包括向步骤 (1) 获得的反应产物中加入含元素 A 作为其组分的化合物，使各成分混合以获得均匀的混合物，对形成的混合物进行煅烧。

工业上一直希望能采用较低成本的丙烷原料来生产丙烯酸。现有技术描述了一些方法，其中，采用混合金属氧化物催化剂以在一步中将丙烷转化成丙烯酸。

具体来说，U.S. 专利 5,380,933 描述了一种生产不饱和羧酸的方法，包括在催化剂存在下使烷烃进行气相催化氧化反应，所述催化剂包

含混合金属氧化物，该氧化物包含作为基本组分的 Mo、V、Te、O 和 X，其中，X 为至少一种选自下述的元素：铌、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钨、铂、铈、铈、铈、铈和铈；并且，其中，以除氧之外的基本组分的总量计，各基本组分的比例满足下述关系： $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 和 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中， $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 和 $r(\text{X})$ 分别为 Mo、V、Te 和 X 的摩尔分数，以除氧之外的基本组分的总量计。

该专利讨论了采用混合金属氧化物催化剂的各种可能的气体原料方案。特别是，公开了使用 C_3 - C_8 烷烃、氧气(可能为空气形式)、蒸气和可能是惰性组分如氮气、氩气或氦气。但是，该文献未公开采用烯烃作为原料，仅在实施例中引用了烷烃原料。更具体地说，如在该专利第 5 栏第 27-32 行中所指出：“原料烷烃的纯度没有特别限定，可以采用包含低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃，不存在任何特殊问题。而且，原料烷烃可为各种烷烃的混合物”。

据信，将烯烃与烷烃的混合原料转化成相应的不饱和羧酸的能力是新的，因为不可能预见到那些能够将烷烃氧化成相应不饱和羧酸的混合金属氧化物必然也能将烯烃氧化成相同的产物。例如，用丙烯取代丙烷作为原料进行工业化丙烯转化成丙烯酸的方法给出的丙烷转化率为零，无部分氧化产物。同样在现有技术中，U.S. 专利 5,705,684 描述了一种方法，其中，通过氧化脱氢将丙烷转化成丙烯—第一步(称之为阶段 A)，将得到的混合丙烷/丙烯原料进一步氧化形成丙烯醛和丙烯酸(称之为阶段 B)。该专利指出(第 5 栏第 45-49 行)：“氧化阶段 B 采用的进料气体混合物基本上仅由丙烯、分子氧和丙烷组成。后一种成分基本上为惰性稀释剂气体，而头两种成分为反应物”。类似地，即使催化剂将烯烃或烷烃转化成所需产物是有活性的，也不能预期对两种反应物可以采用相同的反应条件，由于烯烃的不饱和性，据信其比烷烃(烷烃不具有不饱和度)更为活泼。

在本发明中，烯烃为关键的原料组分。采用烯烃与烷烃的混合原料的优点包括更高的收率和可能不太苛刻的操作条件。此外，相对于采用

上述 U. S. 专利 5, 380, 933 所述的纯烷烃原料来说, 混合烷烃/烯烃原料的原料可利用性经常得以改善, 可包括价格原因(例如低分离成本)。本发明的方法能够利用烯烃和烷烃的混合物。由于同时存在烯烃和烷烃, 本发明的方法能够利用混合原料, 并将烷烃和烯烃均转化成所需的产物, 不必使组分之一为额外的惰性原料稀释剂。

因此, 一方面, 本发明提供了一种生产不饱和羧酸的方法, 该方法包括使包含至少 0.5wt%的烯烃的、烯烃与烷烃的混合物在催化剂存在下进行单程气相催化氧化反应, 所述催化剂包含具有下式的混合金属氧化物



其中, A 为至少一种选自钼和钨的元素, M 为至少一种选自钒和铈的元素, N 为至少一种选自碲和硒的元素, X 为至少一种选自下述的元素: 铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、铂、铈、铋、硼、铟、砷、锗、锡、锂、钠、钾、铷、铯、钫、铍、镁、钙、锶、钡、镉、铅、磷、钼、铜、钼、钽、铊、铟、铪、镱、镳、金、银、钪、镓、铟、铊、铋、铷、铯、钫和铊; 并且, 其中, 当 $a=1$ 时, $m=0.01-1.0$, $n=0.01-1.0$, $x=0.01-1.0$, o 由其它元素的氧化态确定。

第二方面, 本发明提供了一种生产不饱和腈的方法, 该方法包括使烯烃或包含至少 0.5wt%的烯烃的、烯烃与烷烃的混合物在催化剂存在下与氨进行气相催化氧化反应, 所述催化剂包含具有下式的混合金属氧化物



其中, A 为至少一种选自钼和钨的元素, M 为至少一种选自钒和铈的元素, N 为至少一种选自碲、铋和硒的元素, X 为至少一种选自下述的元素: 铌、钽、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、铂、铈、铋、硼、铟、砷、锗、锡、锂、钠、钾、铷、铯、钫、铍、镁、钙、锶、钡、镉、铅、磷、钼、铜、钼、钽、铊、铟、铪、镱、镳、金、银、钪、镓、铟、铊、铋、铷、铯、钫和铊; 并且, 其中, 当 $a=1$ 时, $m=0.01-1.0$, $n=0.01-1.0$, $x=0.01-1.0$, o 由其它元素的氧化态确定。

<u>X-射线晶格平面</u>		
衍射角 2θ ($\pm 0.3^\circ$)	间距平均值 (\AA)	相对 强度
22.1°	4.02	100
28.2°	3.16	20~150
36.2°	2.48	5~60
45.2°	2.00	2~40
50.0°	1.82	2~40

X-射线衍射峰的强度可根据每种结晶的测量条件不同而变化。但是，相对于在 22.1° 时的峰强度为 100 的峰强度通常在上述范围内。通常，在 $2\theta=22.1^\circ$ 和 28.2° 下的峰强度可清楚地观察到。但是，只要可观察到上述五个衍射峰，则基本结晶结构就是相同的，即使除五个衍射峰外还观察到其它峰，这种结构用于本发明中。

本发明的混合金属氧化物可以下述方式制备。

第一步，可以形成浆液或溶液，即，使金属化合物（优选至少其中一种含氧）与至少一种适宜用量的溶剂混合以形成浆液或溶液。优选在催化剂制备的这一阶段形成溶液。通常，金属化合物包含如前定义的元素 A、M、N、O 和 X。

适宜的溶剂包括水、醇（包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇和二醇等）以及其它现有技术中公知的极性溶剂。通常，优选采用水。水可为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。水的用量优选为使元素基本上处于溶液中足够长时间以避免或减少在制备步骤中组成和/或相分离的量。相应地，水的量按照所混合的物质的量和溶解度而变化。但是，如上所述，水的用量优选为足以保证混合时形成水溶液而不是浆液的量。

例如，当制备式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_x\text{O}_n$ 的混合金属氧化物时，其中，元素 A 为 Mo，元素 M 为 V，元素 N 为 Te，元素 X 为 Nb，可将硝酸水溶液、草酸铌水溶液和仲钼酸铵的溶液或浆液顺序加至包含预定量偏钒酸铵的

水溶液中，从而各金属元素的原子比将在所规定的比例。

一旦形成含水浆液或水溶液(优选溶液)，通过现有技术中公知的适宜的方法除去水，以形成催化剂前体。所述方法包括但不限于：真空干燥法、冷冻干燥法、喷雾干燥法、旋转蒸发法和空气干燥法。真空干燥通常是在压力范围为 10mmHg-500mmHg 下进行的。冷冻干燥通常需要采用例如液氮来冷冻浆液或溶液，并在真空下干燥冷冻后的浆液或溶液。喷雾干燥通常在惰性气氛如氮气或氩气中进行，入口温度范围为 125°C-200°C，出口温度范围为 75°C-150°C。旋转蒸发通常在浴温为 25°C-90°C 和压力为 10mmHg-760mmHg 下进行，优选浴温为 40°C-90°C，压力为 10mmHg-350mmHg，更优选浴温为 40°C-60°C，压力为 10mmHg-40mmHg。空气干燥可以在 25°C-90°C 下进行。通常优选采用旋转蒸发或空气干燥法。

在获得催化剂前体后，对其进行煅烧。煅烧可在氧化性气氛下进行，但也可以在非氧化性气氛下进行，例如，在惰性气氛下或在真空下进行。惰性气氛可为对催化剂前体基本上是非惰性的，即不会与其反应或相互作用的任何物质。其适宜的实例包括但不限于：氮气、氩气、氦气、氖气或其混合物。优选地，惰性气氛为氩气或氮气，更优选氩气。惰性气氛可流过催化剂前体的表面，或者可不流过(静止环境)。当惰性气氛流过催化剂前体表面时，流速可在宽范围内变化，例如，空速为 1-500 小时⁻¹。

煅烧通常在 350°C-850°C，优选 400°C-700°C，更优选 500°C-640°C 下进行。煅烧时间应适宜形成上述催化剂。通常，煅烧时间为 0.5-30 小时，优选 1-25 小时，更优选 1-15 小时，以获得所需的混合金属氧化物。

在优选的实施方案中，催化剂前体在两阶段中煅烧。在第一阶段，催化剂前体在氧化性气氛(如空气)中于 200°C-400°C，优选 275°C-325°C 下煅烧 15 分钟-8 小时，优选 1-3 小时。在第二阶段，将来自第一阶段的物质在非氧化性环境(如惰性气氛)下于 500°C-750°C，优选 550°C-650°C 下煅烧 15 分钟-8 小时，优选 1-3 小时。选择性地，在

第二阶段煅烧中，可以加入还原性气体，如氨气或氢气。

在特别优选的实施方案中，将第一阶段的催化剂前体在室温下于所需氧化性气氛下放置，然后升至第一阶段煅烧温度，在该温度下保持所需的第一阶段煅烧时间。然后，将气氛换成用于第二阶段煅烧的所需的非氧化性气氛，再将温度升至所需第二阶段煅烧温度，并在该温度下保持所需第二阶段煅烧时间。

虽然在煅烧过程中可采用任何类型的加热设备如加热炉，但优选在规定的流体环境流动下进行煅烧。因此，在床（使所需气体连续流过固体催化剂前体颗粒床）中进行煅烧是有利的。

经过煅烧，形成具有通式 $A_aM_mN_nX_xO_o$ 的催化剂，其中，A、M、N、X、O、a、m、n、x 和 o 如前定义。

用于上述混合金属氧化物的原料并不限于如前所述的那些。可采用各种原料，例如包括氧化物、硝酸盐、卤化物或卤氧化物、醇盐、乙酰基丙酮化物和有机金属化合物。例如，七钼酸铵 (ammonium heptamolybdate) 可用作催化剂的钼源。但是，也可采用例如下述化合物来代替七钼酸铵： MoO_3 、 MoO_2 、 $MoCl_5$ 、 $MoOCl_4$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、乙酰基丙酮化钼、磷钼酸和硅钼酸。类似地，偏钒酸铵可用作催化剂的钒源。但是，也可采用例如下述化合物来代替偏钒酸铵： V_2O_5 、 V_2O_3 、 $VOCl_3$ 、 VCl_4 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、乙酰基丙酮化钒和乙酰基丙酮化氧钒。碲源可包括碲酸、 $TeCl_4$ 、 $Te(OC_2H_5)_5$ 、 $Te(OCH(CH_3)_2)_4$ 和 TeO_2 。铌源可包括草酸铌铵、 Nb_2O_5 、 $NbCl_5$ 、铌酸或 $Nb(OC_2H_5)_5$ 以及更常规的草酸铌。

所获得的混合金属氧化物本身显示出优异的催化活性。但是，混合金属氧化物可通过研磨转化成具有更高活性的催化剂。

对于研磨方法并无特殊限制，可采用常规方法。作为干研磨方法，例如可提及采用气流研磨机的方法，其中，使粗颗粒在用于研磨的高速气流中相互碰撞。不仅可进行机械研磨，而且在小规模操作时可采用研钵等。

湿研磨方法中，研磨是在湿状态下通过加入水或有机溶剂至上述混合金属氧化物中进行的，可提及采用旋转圆柱型中号磨或中号搅拌型磨的常规方法。旋转圆柱型中号磨是一种湿磨，其中，用于被研磨的

物体的容器进行旋转，这种磨例如包括球磨和棒磨。中号搅拌型磨也是一种湿磨，其中，包含于容器中的被研磨的物体通过搅拌装置进行搅拌，这种磨例如包括旋转螺杆型磨和旋转转盘型磨。

可适当地设定研磨条件以满足上述混合金属氧化物的性质、湿磨下溶剂的粘度、浓度等或者研磨装置的最佳条件。但是，优选进行研磨直至研磨后的催化剂前体的平均粒径通常至多为 20 μm ，更优选至多 5 μm 。催化性能方面的改善可通过这种研磨过程实现。

而且，在某些情形下，通过向研磨后的催化剂前体中加入溶剂以形成溶液或浆液，随后再进行干燥而进一步提高催化活性。对于溶液或浆液的浓度并无特殊限制，通常调节溶液或浆液以使用于研磨后的催化剂前体的原料化合物的总量为 10-60wt%。然后，将这种溶液或浆液进行干燥，例如采用喷雾干燥法、冷冻干燥法、蒸发至干法或真空干燥法，优选采用喷雾干燥法。此外，类似的干燥过程也可在进行湿磨的情况下进行。

通过上述方法获得的氧化物可用作最终的催化剂，但是，也可进一步在通常 200-700 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 0.1-10 小时。

所获得的混合金属氧化物自身可作为固体催化剂使用，但是，其也可与适宜的载体一起加工成催化剂，所述载体例如为二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、铝硅酸盐、硅藻土或氧化锆。而且，根据反应器的大小或系统可将催化剂成型成适宜的形状和粒径。

另外，本发明所考虑的催化剂的金属组分可通过常规初始湿加工技术负载于诸如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛等物质上。在一种典型方法中，包含金属的溶液与干燥的载体接触，从而使载体润湿；然后，将得到的润湿的物料进行干燥，例如在室温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥，随后进行如前所述的煅烧。在另一种方法中，将金属溶液与载体接触，其体积比通常大于 3:1(金属溶液:载体)，搅拌溶液以使金属离子离子交换至载体上。然后将含金属的载体干燥，并如前所述进行煅烧。

另外，可用于本发明方法中的其它催化剂例如包括：沸石、含金属的

料的如前所述的稀释气体。这种稀释气体用于调节空速、氧分压和蒸气分压。

在本发明中，作为烯烃与烷烃的原料混合物，优选采用 C₃₋₈ 烯烃和 C₃₋₈ 烷烃的混合物，特别是丙烯和丙烷、异丁烯和异丁烷或正丁烯和正丁烷的混合物。作为烯烃与烷烃的原料混合物，更优选丙烯和丙烷或异丁烯和异丁烷的混合物。首选丙烯和丙烷的混合物。按照本发明，由这种烯烃与烷烃的混合物，可以良好的收率获得不饱和羧酸如 α , β -不饱和羧酸。例如，当丙烯和丙烷或异丁烯和异丁烷用作烯烃和烷烃的原料混合物时，可以良好的收率分别获得丙烯酸或甲基丙烯酸。在烯烃和烷烃的混合物中，烯烃的量为至少 0.5-95wt%，优选至少 0.5-10wt%；首选 0.5-5wt%。

或者，链烷醇如异丁醇（其在反应条件下会脱水而形成相应的烯烃即异丁烯）也可用作本发明方法的原料，或者与前述原料一起结合使用。

烯烃和烷烃的原料混合物的纯度并无特殊限制，可以使用包含低级烯烃如乙烯、低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烷烃与烯烃的混合物，不存在特殊问题。而且，烯烃和烷烃的原料混合物可为各种烯烃和烷烃的混合物。

对于烯烃的来源并无限制。其可以是商购的，或者混有烷烃和/或其它杂质。类似地，对烷烃的来源也无限制。其也可以是商购的，或混有烯烃和/或其它杂质。而且，不论来源如何，烷烃和烯烃都可按照所需进行混合。

本发明的氧化反应的详细机理并不十分清楚，但是，氧化反应是通过存在于上述混合金属氧化物中的氧原子或存在于原料气中的分子氧进行的。为向原料气中掺入分子氧，这种分子氧可为纯氧气。但是，通常更经济的方法是使用含氧气体如空气，因为纯度没有特别的要求。

还可以仅采用烯烃和烷烃的混合物，在基本上不存在分子氧的条件下进行气相催化反应。在此情形下，优选采用的方法是，不时地从反应区中适宜地排出一部分催化剂，将其送至氧化再生器中，经再生后再

返回反应区重新使用。作为催化剂的再生方法，可提及的方法例如为，使氧化性气体如氧气、空气或一氧化氮与催化剂在再生器中进行接触，通常接触温度为 300-600℃。

以丙烯和丙烷作为烯烃和烷烃的原料混合物，以空气作为氧源，进一步详细描述本发明的第一个方面。反应体系可为固定床体系或流化床体系。但是，由于反应为放热反应，可优选采用流化床体系，从而易于控制反应温度。向反应体系供应的氧气的比例对于所形成的丙烯酸的选择性来说是非常重要的，通常，以 1 摩尔的丙烯/丙烷混合物计，空气量至多为 25 摩尔，优选 0.2-18 摩尔，从而可获得高的丙烯酸选择性。该反应通常可以在大气压下进行，但也可在略高于大气压或略低于大气压下进行。关于烯烃和烷烃的其它混合物，原料气的组成可根据丙烯和丙烷混合物的条件进行选择。

在实施本发明时，可采用将丙烷或异丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸的一般反应条件。用于本发明的一般条件如下：反应温度 200-700℃，通常为 200-550℃，更优选 250-480℃，首选 300-400℃；在气相反应器中的气体空速 SV 通常为 100-10,000 小时⁻¹，优选 300-6,000 小时⁻¹，更优选 300-2,000 小时⁻¹；与催化剂的平均接触时间可为 0.01-10 秒或更长，但通常为 0.1-10 秒，优选 2-6 秒；在反应区中的压力通常为 0-75psig，优选不超过 50psig。

当然，在本发明的氧化反应中，很重要的一点是，将进料气中烃和氧的浓度保持在适宜的水平以减少或避免进入反应区中的易燃领域，特别是在反应器区的出口。通常，优选将出口处的氧含量控制得较低以尽量减少后燃烧。此外，在低温（低于 450℃）下进行反应极具吸引力，因为后燃烧的影响小，从而可以实现所需产物较高的选择性。本发明的催化剂在如上述较低的温度下更为有效地发挥作用，可显著地减少乙酸和碳氧化物的形成，增加对丙烯酸的选择性。作为用于调节空速和氧气分压的稀释气体，可采用惰性气体如氮气、氩气或氦气。

当丙烯和丙烷的氧化反应通过本发明的方法进行时，除产生丙烯酸外，一氧化碳、二氧化碳、乙酸等可作为副产物形成。而且，在本发

限制,可以采用包含低级烯烃如乙烯、低级烷烃如甲烷或乙烷、空气或二氧化碳作为杂质的烯烃与烷烃的混合物,不存在特殊问题。而且,烯烃和烷烃的原料混合物可为各种烯烃和烷烃的混合物。

对于烯烃的来源并无限制。其可以是商购的,或者混有烷烃和/或其它杂质。另外,它可以作为烷烃氧化的副产物获得。类似地,对烷烃的来源也无限制。其也可以是商购的,或混有烯烃和/或其它杂质。而且,不论来源如何,烷烃和烯烃都可按照所需进行混合。

本发明该方面的氧化反应的详细机理并不十分清楚,但是,氧化反应是通过存在于上述混合金属氧化物中的氧原子或存在于原料气中的分子氧进行的。当在原料气中掺入分子氧时,这种分子氧可为纯氧气。但是,通常更经济的方法是使用含氧气体如空气,因为并不要求高纯度。

作为原料气,可以采用包含烯烃或包含烯烃和烷烃混合物、氨和含氧气体的气体混合物。但是,也可以交替供应包含烯烃或包含烯烃与烷烃及氨的气体混合物和含氧气体。

当采用烯烃或烯烃与烷烃的混合物和基本上不含分子氧的氨作为原料气进行气相催化反应时,最好采用以下的方法,周期性地排出一部分催化剂,将其送至氧化再生器中进行再生,经再生后再返回反应区。作为催化剂的再生方法,可提及的方法为,使氧化性气体如氧气、空气或一氧化氮在再生器中流过催化剂,再生器的温度通常为300-600℃。

以丙烯作为原料烯烃,以空气作为氧源,进一步详细描述本发明的第二个方面。供给反应的空气的比例对于形成丙烯腈的选择性来说非常重要。即,当供应的空气以1摩尔丙烯计至多为25摩尔时,特别是1-15摩尔时,获得对丙烯腈的高选择性。对反应来说,供应的氨的比例优选为0.2-5摩尔,更优选0.5-3摩尔(以1摩尔丙烯计)。该反应通常可以在大气压下进行,但也可在略高于大气压或略低于大气压下进行。关于其它烯烃如异丁烯或烯烃和烷烃如丙烯和丙烷的混合物,原料气的组成可根据丙烯的条件进行选择。

按照本发明的第二个方面,所述方法可在例如250-480℃下进行,

更优选温度为 300-400℃。在气相反应器中的气体空速 SV 通常为 100-10,000 小时⁻¹，优选 300-6,000 小时⁻¹，更优选 300-2,000 小时⁻¹。为调节空速和氧分压而加入的稀释气体可采用一氧化碳、二氧化碳或其混合物；惰性气体如氮气、氩气、氦气或其混合物；或其混合物。当通过本发明的方法进行丙烯的氨氧化反应时，除丙烯腈外，还会形成副产物一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氢氰酸和丙烯醛。

以如上所述方式制备的式 $A_m M_n N_x O_r$ 的混合金属氧化物本身具有适度的催化活性。但是，为了进一步提高腈的选择性和收率，特别优选采用在其中掺入某些特定氧化物的催化剂。作为这种特定的氧化物，可以采用包含至少一种选自锑、铋、铈和硼的成员的氧化物。特别优选锑氧化物。

锑氧化物例如可以为诸如 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 或 Sb_2O_5 的锑氧化物或复合锑氧化物，如 $SbO_2 \cdot (Sb_2O_4)$ 。这些氧化物可单独使用或以其多种的混合物组合使用。另外，氧化物可以其水合物形式使用。而且，在某些情形下，可以采用一种物质作为固体催化剂，这种物质是将含锑的有机化合物如酒石酸锑铵或草酸锑掺入混合金属氧化物中，随后进行煅烧制备的。在此情形下，含锑的有机化合物通过煅烧转化成锑氧化物。

铋氧化物例如可以诸如 Bi_2O_3 或 Bi_2O_4 的铋氧化物掺入，也可以其水合物如 $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ 形式掺入。这些氧化物可单独使用或以其多种的混合物组合使用。在某些情形下，可向混合金属氧化物中加入含铋的有机或无机酸盐或氢氧化物，如氢氧化铋、硝酸铋、硝酸铋氧化物或乙酸铋，随后对其煅烧，所获得的物质可以用作固体催化剂。在此情形下，含铋的盐或氢氧化物将通过煅烧转化成铋氧化物。

铈氧化物例如可为诸如 Ce_2O_3 或 CeO_2 的铈氧化物。这些氧化物可单独使用或以其多种的混合物组合使用。在某些情形下，可向混合金属氧化物中加入含铈的有机或无机酸盐或氢氧化物，如硝酸铈、氢氧化铈、草酸铈或乙酸铈，随后对其煅烧，煅烧产物可以用作固体催化剂。在此情形下，含铈的盐或氢氧化物将通过煅烧转化成铈氧化物。

硼氧化物通常为 B_2O_3 。但是，也可向混合金属氧化物中加入硼酸或

硼酸酯，如原硼酸、偏硼酸、硼酸乙酯或硼酸丙酯，随后进行煅烧，煅烧产物可以用作固体催化剂。在此情形下，硼酸或硼酸酯据信会经煅烧而转化成硼氧化物。

作为将上述特定氧化物掺入混合金属氧化物中的方法，理想的是将原料粉碎和混合，从而使特定的氧化物与混合金属氧化物进行有效接触。特定的氧化物与混合金属氧化物的重量比通常为 0.0001-0.2，优选 0.001-0.05。加入后，可将混合物用于产生腈的反应中。但是，为了有效地获得加入所述特定氧化物的效果，优选再将混合物进行煅烧，煅烧温度为 300°C-650°C，优选 350°C-600°C，煅烧时间通常为 0.5-30 小时，优选 1-10 小时。煅烧的气氛并无特殊限制，但通常优选采用惰性气氛如氮气、氩气或氦气，惰性气体可进一步包含还原性气体如氢气、氨气或烃，或蒸气。另外，可以在真空下进行煅烧。

即使将特定的氧化物加至混合金属氧化物中，随后进行混合和煅烧，获得的产物的 X-射线衍射图与加入特定氧化物之前的混合金属氧化物的衍射图基本相同，在晶体结构中未观察到实质性的变化。

所形成的催化剂可以单独使用，但是，也可与常规载体如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、铝硅酸盐或硅藻土一起使用。而且，根据反应的规模或系统，可将其成型为适当的形状和/或粒径。

实施例

在各种温度和进料组成下，停留时间为 3 秒，通过用混合金属氧化物催化剂，在蒸气存在下用空气进行氧化而将丙烯和丙烷的混合原料转化成丙烯酸，原料中的总烃=7%(体积)，所述催化剂按照本发明制备，包含 Mo、V、Te 和 Nb 作为基本组分。结果如表 1 所示。

表 1

在 C ₃ 进料中 的 C ₃ H ₈ %	在 C ₃ 进料中 的 C ₃ H ₆ %	温度 (°C)	被转化的 C ₃ (%)	丙烯酸选择 性 (%)	丙烯酸收率 (%)	在 HC 产物 中的 C ₃ H ₆ %
100	0	370	51.7	60.8	31.4	2.9
95	5	370	54.3	59.2	32.1	1.2
90	10	370	54.0	54.8	29.6	1.1
80	20	350	49.8	35.6	17.7	0.7
50	50	340	50.3	42.8	21.5	0.0
50	50	355	56.0	43.1	24.1	0.0

在上述实施例中，采用以下的定义：

转化率 (%) = (消耗的 C₃ 组分的摩尔数 / 供应的 C₃ 组分摩尔数) × 100;

选择性 (%) = (形成的丙烯酸产物的摩尔数 / 消耗的 C₃ 组分的摩尔数) × 100; 和

收率 (%) = (形成的丙烯酸产物摩尔数 / 供应的 C₃ 组分的摩尔数) × 100.