



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219113 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100131355

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/18 (2006.01)**

B01J27/198 (2006.01)

B01J38/50 (2006.01)

C07C51/21 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/10 美國

61/381,747

(71)申請人：漢士門石油化學股份有限公司 (美國) HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (US)
美國

(72)發明人：單志平 SHAN, ZHIPING (CN) ; 穆密 麥可 J MUMMEY, MICHAEL J. (US) ; 菲
茲 威廉 S FRAZEE, WILLIAM S. (US) ; 賀立歐 班尼 A 二世 HORRELL,
BENNIE A. JR. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

用於順丁烯二酸酐之生產之具有低釩氧化態之改良釩、磷、氧 (V P O) 觸媒

IMPROVED VPO CATALYST WITH LOW VANADIUM OXIDATION STATE FOR MALEIC
ANHYDRIDE PRODUCTION

(57)摘要

本發明提供一種平均釩價低於約 4.10 之含釩、磷、及氧之氧化觸媒及製備該觸媒之方法。該觸媒具有至少約 5 lb 之側抗壓強度，且將由正丁烷生產順丁烯二酸酐之產率提高絕對約 1%至約 6%。該觸媒係藉由在利於氧化還原反應之條件下將平均釩價為約 4.10 至約 4.40 之習知活性 VPO 觸媒暴露於介電常數為約 5 至約 55 之有機溶劑，以使釩價降低至低於 4.10 而形成。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219113 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100131355

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/18 (2006.01)**

B01J27/198 (2006.01)

B01J38/50 (2006.01)

C07C51/21 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/10 美國

61/381,747

(71)申請人：漢士門石油化學股份有限公司 (美國) HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (US)
美國

(72)發明人：單志平 SHAN, ZHIPING (CN)；穆密 麥可 J MUMMEY, MICHAEL J. (US)；菲
茲 威廉 S FRAZEE, WILLIAM S. (US)；賀立歐 班尼 A 二世 HORRELL,
BENNIE A. JR. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

用於順丁烯二酸酐之生產之具有低釩氧化態之改良釩、磷、氧 (V P O) 觸媒

IMPROVED VPO CATALYST WITH LOW VANADIUM OXIDATION STATE FOR MALEIC
ANHYDRIDE PRODUCTION

(57)摘要

本發明提供一種平均釩價低於約 4.10 之含釩、磷、及氧之氧化觸媒及製備該觸媒之方法。該觸媒具有至少約 5 lb 之側抗壓強度，且將由正丁烷生產順丁烯二酸酐之產率提高絕對約 1%至約 6%。該觸媒係藉由在利於氧化還原反應之條件下將平均釩價為約 4.10 至約 4.40 之習知活性 VPO 觸媒暴露於介電常數為約 5 至約 55 之有機溶劑，以使釩價降低至低於 4.10 而形成。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本文所述之實施例大體係關於一種觸媒及該觸媒之製造方法。更明確而言，描述氧化觸媒及該氧化觸媒之製造方法之實施例。

【先前技術】

順丁烯二酸酐係作為生產許多產品(如合成樹脂)之原材料，且一般可藉由使正丁烷與苯催化氧化製備而成。用於此氧化之觸媒通常係含有鈮、磷、氧(VPO)及視需要選用之促進劑組分之觸媒。

此等觸媒一般係藉由在利於五價鈮還原至四價態之條件下，使含鈮化合物與含磷化合物及視需要選用之含促進劑組分化合物接觸，以由此形成含有磷酸氫氧鈮及視需要含有促進劑組分之觸媒前體而製成。然後可回收該觸媒前體，且通常藉由在模具中壓縮將其塑造為成形主體，如錠劑或顆粒。通常亦添加潤滑劑以輔助該製錠或造粒製程。然後可煅燒該顆粒或錠劑以使觸媒前體轉化成活性觸媒。

製備該活性觸媒之變化及不同實施例係描述於相關技術中：美國專利案第4,567,158號揭示在醇改質劑的存在下製備觸媒前體以形成高多孔性觸媒前體，然後將該高多孔性觸媒前體轉化成活性觸媒；美國專利案第4,996,179號揭示將觸媒前體塑造成幾何形狀並於約343℃至704℃下之惰性氣氛中煅燒該成形觸媒，且另外於含氧氣氛及升溫下煅燒以生產活性觸媒；美國專利案第5,137,860號揭示利用三個

加熱階段將觸媒前體轉化成活性觸媒；美國專利案第5,506,187號揭示在二醇醚溶劑的存在下製備該觸媒前體；美國專利案第5,530,114號揭示使用正磷酸作為含磷化合物以生產該觸媒前體；且美國專利案第5,773,382號揭示在製備觸媒前體時使用可移除性孔隙改質劑以生產具有高比例大孔隙之觸媒前體。

因此，存在許多生產及活化此等觸媒之方法，然而據信所有該等觸媒中之主要活性物質係焦磷酸氧釩 $(VO)_2P_2O_7$ 。據信該活性物質之催化性能對製備條件非常敏感。過去，催化性能的提高源自加工技術，其包括：(1)添加摻雜劑(如Fe、Mo、Nb、Zr)作為促進劑，例如，如美國專利案第5,158,923號中所述；及(2)修飾觸媒結構，其包含觸媒形狀及觸媒顆粒內之孔隙結構，例如，如美國專利案第5,168,090號中所述。儘管此等及其他已知技術在製備順丁烯二酸酐時提供具有顯著活性及選擇性之觸媒，但仍需要進一步改良。

【發明內容】

本文所述之實施例提供一種用於烴氧化之觸媒，該觸媒含有釩及磷，且釩平均價態係低於4.10。

其他實施例提供一種製備釩-磷觸媒之方法，其包括：使平均釩價為約4.40或更低之活性VPO觸媒與介電常數為約5至約55之有機溶劑接觸，並將該活性VPO觸媒之釩價降低至低於約4.10，以形成該釩-磷觸媒。

其他實施例提供一種製備羧酸酐之方法，其包括：將包

含鈳、磷及氧且平均鈳價低於4.10之觸媒置於反應容器內，使該觸媒與煙接觸，並使該觸媒及煙與含氧氣體接觸。

【實施方式】

令人驚訝地，已發現在將煙氧化成羧酸酐時，平均鈳價低於約4.10之鈳-磷觸媒較之市售觸媒將產率提高絕對2-4%或更多。該鈳-磷觸媒包含鈳、磷及氧，及視需要選自由Zr、Mo、Nb、Cr、Fe、Zn、Ti、V、Mn、Co、Ni、及其組合組成之群的摻雜劑或促進劑。該鈳-磷觸媒一般包含焦磷酸氧鈳 $(VO)_2P_2O_7$ (作為活性成份)及更高與更低價態之鈳種類，以使平均鈳價低於約4.10，如低於約4.05，例如低於約4.00。在一些實施例中，該平均鈳價係約3.9至4.05，如約3.95。

本文所提及之鈳價係對本文所述之鈳-磷觸媒進行自動滴定之結果。使用標準化過錳酸鉀($KMnO_4$)將鈳-磷觸媒之樣品滴定至毫伏特終點，以將該樣品中所有鈳氧化至五價態V(5)。然後使用標準化硫酸亞鐵銨($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$)將經氧化的鈳滴定至第二毫伏特終點以達到四價態V(4)。用5減去滴定中所使用之過錳酸鉀對硫酸亞鐵銨之數量比，即得到樣品中鈳的價態。

該觸媒中之磷原子對鈳原子之比例係約1.00至約1.15，如約1.03至1.10，且B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)表面積係至少約20 m^2/g ，如約20 m^2/g 至約100 m^2/g ，或約25 m^2/g 至約40 m^2/g ，如約30 m^2/g 。平均體積密度通常係約

0.4 g/cc至約1.2 g/cc，如約0.6 g/cc。該觸媒之側抗壓強度係大於約5 lb。

可將該觸媒塑造成多種形狀以增加反應性接觸面。該等形狀可選自由下列組成之群：圓柱體、空心圓柱體、球體、顆粒、三葉形、四葉形、珠粒、圓環、錠劑、圓三葉形、不規則形狀、或其任何組合。該觸媒之塑形通常係形成該觸媒之方法的部份，該方法包括形成觸媒前體並將該觸媒前體之價態降低至低於約4.10，如低於約4.05，例如低於約4.00。在一些實施例中，將該觸媒前體之價態降低至約3.90至約4.05，例如約3.95。通常於降低價態前使該觸媒成形，但亦可於降低粉末狀觸媒之價態後成形。較佳的圓三葉形觸媒形狀係描述於國際專利公開案 WO 2010/047949 中。

可藉由利用有機溶劑處理活性釩磷氧化物(VPO)觸媒來形成上述釩-磷觸媒。可使用購自Huntsman Performance Products of The Woodlands, Tx之Mars V[®]觸媒來形成上述釩-磷觸媒。亦可使用購自其他製造商之其他類似活性VPO觸媒。一般而言，平均釩價為約4.10至約4.40(如約4.15至約4.35)之活性VPO觸媒係適於形成本文所述之高產量觸媒。

使該活性VPO觸媒與有機溶劑接觸以使其中心釩的平均價態降至低於約4.10，如低於約4.05(如約3.90至約4.05)，例如低於約4.00(如約3.95)。該有機溶劑可係極性溶劑，且其介電常數可係約5至約55，例如約6至約50，或約10至約

50，或約20至約45，且其一般係非水性。在一些實施例中，該溶劑可選自由下列組成之群：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇、乙腈、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、四氫呋喃、乙二醇、丙二醇、及其任何組合。在一特定實施例中，使用乙二醇。在另一實施例中，使用丙二醇。在另一個實施例中，使用乙二醇與丙二醇之混合物。

使該活性VPO觸媒與有機溶劑接觸達足以進行氧化還原反應之時間。一些溶劑分子被氧化，同時該活性VPO觸媒被部份還原。接觸時間可係約5分鐘至約2天，如約30分鐘至約12小時，例如2小時。接觸溫度一般係保持在約室溫至高於該有機溶劑之沸點約100°C之間，如約20°C至約200°C，或約40°C至約140°C，例如約80°C。壓力係保持在大氣壓至約5巴(bar)之間，如大氣壓至約3巴，例如約2巴。與有機溶劑接觸使該活性VPO觸媒轉化成低價釩-磷觸媒。

在接觸有機溶劑之後，可乾燥該低價釩-磷觸媒。乾燥一般係在某溫度及壓力下進行且持續足以移除實質上所有該有機溶劑之時間。溫度一般係在室溫至約400°C之間，例如約350°C。壓力一般係大氣壓至約10毫巴(真空)，例如約50毫巴。時間可係約0.1小時至1周，如約0.5小時至約3天，例如約2小時至約24小時。一般於包含空氣、惰性氣體或其混合物之氣氛中進行乾燥。惰性氣體可包括氮氣、氬氣、氫氣、碳氧化物及其混合物。

或者，可沖洗該低價釩-磷觸媒以移除有機溶劑。在一實施例中，可使比有機溶劑更易加熱移除之流體流經濕觸媒以置換觸媒顆粒或錠劑之間的有機溶劑及觸媒顆粒或錠劑內之有機溶劑。以此方式，可利用降低乾燥成本及節能之習知方法乾燥該低價釩-磷觸媒。

可於相同或不同之容器內使活性VPO觸媒與有機溶劑接觸並乾燥該低價釩-磷觸媒。與有機溶劑之接觸可於靜態或動態反應器內進行。示例性靜態反應器包括固定床或填料床反應器。示例性動態反應器包括流化床及輸送床反應器。在一實施例中，可利用單一反應器容器來製備低價釩-磷觸媒並進行氧化製程以生產羧酸酐產物。在另一實施例中，於第一容器內製備該低價釩-磷觸媒並將其輸送至第二容器內以進行氧化製程。

在一些實施例中，可於任何後續步驟之前重複與該有機溶劑接觸。例如，可將該活性VPO觸媒暴露於第一有機溶劑並持續第一時間，隨後通常藉由沖洗移除該第一有機溶劑。該活性VPO觸媒在第一次暴露後轉化成部份還原的釩-磷觸媒。然後將該部份還原觸媒暴露於第二有機溶劑並持續第二時間，隨後移除該第二有機溶劑。該接觸循環可利用相同或不同之有機溶劑重複任何次數，以實現所需之價態降低。舉例而言，在一實施例中，該第一有機溶劑可具有低介電常數，例如低於約20之介電常數，而該第二有機溶劑具有高介電常數，例如高於約40之介電常數。

符合以上描述之活性VPO觸媒可用於美國專利公開案

2010/0210858 中所述之方法，以形成平均鈳價低於約 4.10(如低於約 4.00，例如低於約 3.95)之鈳-磷觸媒。使活性 VPO 觸媒與有機溶劑接觸移除觸媒中之物質，此導致體積密度減小約 2% 至約 20%，例如約 15%。與習知活性 VPO 觸媒相比，所得之觸媒顯示將由正丁烷生產順丁烯二酸酐之產率提高絕對約 1% 至約 6%，例如約 2%。

可利用如上所述之低價鈳-磷觸媒生產高產率羧酸酐產物。將該觸媒置於任何適宜類型之反應容器內，如管式或管殼式反應器，該反應器可具有熱交換特徵，且可由玻璃或金屬(如碳鋼、不鏽鋼、鐵、或鎳)構成。可將該觸媒置於靜態組態(如固定床或填料床)或動態組態(如流化床或輸送床)中。

使烴與該鈳-磷觸媒及含氧氣體接觸，以形成酐。該烴一般具有至少四個碳原子，且可係直鏈、分支鏈、或環狀，且可係飽和、不飽和、或芳香族。舉例而言，可藉由將具有至少四個碳原子之直鏈烴或該等烴之混合物暴露於鈳-磷觸媒，製造順丁烯二酸酐。對於生產順丁烯二酸酐而言，該烴通常含有四至十個碳原子。因此，可使用丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷、或其任何混合物，其中烴分子的直鏈上具有至少四個碳原子。同樣地，可使用 C₄-C₁₀ 烯烴及二烯烴。可使用環中具有至少四個碳原子之烴，例如環戊烷、環戊烯、苯、或其混合物。在一特定實施例中，該烴係正丁烷。

該含氧氣體包含分子氧。適宜的含氧氣體包括(但不限

於)空氣、合成空氣、分子氧富集型空氣及分餾分子氧。

該反應通常係於氣相中進行。將該烴與含氧氣體及視需要與惰性氣體(如氮氣或氬氣)混合，以形成氣體混合物。該烴係以約1莫耳百分比至約10莫耳百分比之濃度存在於該氣體混合物中。使該氣體混合物與鈮-磷觸媒接觸，其中該氣體混合物之空間速度係約 100 hr^{-1} 至約 $4,000 \text{ hr}^{-1}$ ，如約 $1,000 \text{ hr}^{-1}$ 至約 $3,000 \text{ hr}^{-1}$ ；溫度係約 300°C 至約 600°C ，如約 325°C 至約 450°C ；且壓力係大氣壓至約50 psig。

使用上述鈮磷觸媒及正丁烷(作為烴)及空氣或氧氣(作為含氧氣體)之該方法一般生產產率比使用市售活性VPO觸媒的相同方法高絕對1-6%的順丁烯二酸酐。

實例

在第一實例中，混合若干批圓三葉形商業觸媒。該混合觸媒之平均鈮氧化態(Vox)係4.16。將約1.25 kg此混合物裝載至直徑為4"之玻璃管柱內，且觸媒床總高度係約33 cm。藉由盤繞於該玻璃管柱上之加熱元件加熱管柱外殼。利用泵使預熱的乙二醇(EG, Aldrich, 99.8%)自觸媒床頂部循環通過該觸媒床，且將該觸媒床之溫度控制為約 100°C 。使EG循環以約 140 ml/min 之速度維持4小時。

在循環四小時後，停止泵並將留存於管柱中之EG排出。然後將預熱氮氣自管柱頂部吹下以去除殘留EG。藉由調節預熱氮氣及管柱外殼之溫度來控制觸媒床之溫度。將觸媒床之溫度逐漸斜升至 300°C 並維持5小時。在乾燥5小時後，關閉所有加熱源，且使該觸媒逐漸冷卻過夜。最

後卸載該乾燥觸媒。

在卸載期間，自觸媒床之頂部、中間及底部取出三個觸媒樣品。分析所有三個樣品之Vox且結果自頂部至底部分別係3.83、3.80及3.86。該混合良好之乾燥觸媒具有3.84之平均Vox，其遠低於原始混合觸媒之平均Vox(4.16)。

Vox為3.84之處理觸媒顯示由正丁烷生產順丁烯二酸酐之產率係58.3%，而Vox為4.16之原始觸媒具有55.5%之產率。此實例說明降低觸媒Vox增加約2.8個產率點。

在第二實例中，混合若干批圓三葉形商業觸媒。該混合觸媒之平均Vox係4.22。將約10 lb此混合物裝載至直徑5.5"且長4'的不銹鋼管柱內。藉由環繞該管柱之加熱套加熱該管柱。利用泵使EG自觸媒床頂部循環通過該觸媒床，且將該觸媒床之溫度於1.5小時內斜升至100°C。在觸媒床溫度達到100°C後，以約3.5 hr⁻¹空間速度之循環速率維持EG循環4小時。

在循環4小時後，將留存於管柱中之EG排出。然後自管柱頂部吹下預熱氮氣以移除殘留EG。藉由調節該預熱氮氣及加熱套之溫度來控制觸媒床之溫度。將觸媒床之溫度逐漸且連續斜升至350°C並維持3.6小時。在乾燥3.6小時後，關閉所有加熱源，且使該觸媒逐漸冷卻過夜。最後卸載該乾燥觸媒。

在經卸載及混合後，分析兩個觸媒樣品之Vox。該混合良好之乾燥觸媒的各樣品具有3.97之Vox，其遠低於原始混合觸媒之Vox(4.22)。

於試驗級規模反應器內評估此經EG處理之觸媒。該反應器係20英尺長且內徑係1英寸。在反應器底部裝載6英寸氧化鋁，然後在頂部裝載212英寸觸媒及約34英寸氧化鋁。將空間速度控制為 1820 hr^{-1} ，且正丁烷之進料濃度係 $2.0 \pm 0.2\%$ 。在操作1550小時後，順丁烯二酸酐產率係保持在約59.4%且正丁烷轉化率為85%，該產率較原始商業觸媒高出2.2個產率點。

在第三實例中，使用加熱至 100°C 之新製乙二醇(Aldrich, 99.8%)熱浴，藉由將約100 g原始觸媒裝載至帶孔容器中並將該載有觸媒之容器浸入熱EG浴中2小時，處理平均鈳價為4.25之三葉錠劑形原始觸媒。將該觸媒自浴中移除，置於預熱烘箱中，並在 100°C 下與氮氣清洗劑一起維持3小時。3小時後，將溫度以 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度提高至 180°C ，且於此溫度下保持6小時。

測得所得觸媒之價數係4.00，且獲得57.2%之順丁烯二酸酐產率，而原始觸媒之順丁烯二酸酐產率係54.1%。

在第四實例中，使約40 g類似原始觸媒接觸 100°C 之乙二醇(Aldrich, 99.5%)浴，此係藉由將該觸媒裝載至類似帶孔容器中並浸入PG浴內6小時而進行。將觸媒置於 100°C 之預熱烘箱中並在氮氣清洗下保持5小時，將溫度以 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 提高至 170°C 並保持3小時，然後以 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 進一步提高至 180°C 並保持3小時，然後以 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 進一步提高至 250°C 並保持3小時。

測得所得觸媒之價數為4.01，且該觸媒顯示60.8%的順

丁烯二酸酐產率，而原始觸媒顯示57.2%的順丁烯二酸酐產率。

在第五實例中，將平均鈳價為約4.30之商業VPO觸媒裝載至類似帶孔容器內並浸入100℃之EG(Huntsman UPR等級>99.9%)浴內4小時。將觸媒自浴中移出並置於100℃之預熱烘箱中，並在氮氣清洗下保持3小時。3小時後，將溫度以2℃/分鐘提高至180℃並保持3小時，然後以2℃/分鐘提高至190℃並保持3小時，然後以2℃/分鐘提高至250℃並保持3小時。

測得所得觸媒之價數為4.03，且該觸媒顯示59.7%的順丁烯二酸酐產率，而原始觸媒顯示57.1%的順丁烯二酸酐產率。

雖然前述內容係關於本發明之實施例，但可在不脫離其基本範圍之情況下設計本發明之其他及進一步實施例，且其範疇係由以下申請專利範圍確定。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部份請勿填寫)

※申請案號： 100131355

※申請日： 100.12.01

※IPC 分類：B01J 27/18 (2006.01)

B01J 27/198 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 38/50 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

用於順丁烯二酸酐之生產之具有低鈮氧化態之改良鈮、磷、氧(VPO)
觸媒

IMPROVED VPO CATALYST WITH LOW VANADIUM OXIDATION
STATE FOR MALEIC ANHYDRIDE PRODUCTION

二、中文發明摘要：

本發明提供一種平均鈮價低於約4.10之含鈮、磷、及氧之氧化觸媒及製備該觸媒之方法。該觸媒具有至少約5 lb之側抗壓強度，且將由正丁烷生產順丁烯二酸酐之產率提高絕對約1%至約6%。該觸媒係藉由在利於氧化還原反應之條件下將平均鈮價為約4.10至約4.40之習知活性VPO觸媒暴露於介電常數為約5至約55之有機溶劑，以使鈮價降低至低於4.10而形成。

三、英文發明摘要：

An oxidation catalyst comprising vanadium, phosphorus, and oxygen having average vanadium valence less than about 4.10, and a method of preparing such catalyst, is provided. The catalyst has side crush strength of at least about 5 lbs. and improved yield of maleic anhydride from n-butane between about 1% and about 6% absolute. The catalyst is formed by exposing a conventional active VPO catalyst having average vanadium valence between about 4.10 and about 4.40 to an organic solvent having a dielectric constant between about 5 and about 55 under conditions that facilitate an oxidation-reduction reaction, reducing the valence of the vanadium below 4.10.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於煙氧化之觸媒，該觸媒包含釩及磷，其中該釩具有低於約4.10之平均價態。
2. 如請求項1之觸媒，其中磷原子對釩原子之比例係至少約1.00。
3. 如請求項1之觸媒，其中該觸媒具有大於5磅之側抗壓強度。
4. 如請求項1之觸媒，其另外包括摻雜劑或促進劑。
5. 如請求項1之觸媒，其中該觸媒具有至少約20 m²/g之B.E.T表面積。
6. 如請求項3之觸媒，其中該觸媒係經塑造成形狀係選自由下列組成之群之主體：圓柱體、空心圓柱體、球體、顆粒、三葉形、四葉形、珠粒、圓環、錠劑、圓三葉形、不規則形狀、或其組合。
7. 如請求項6之觸媒，其另外包括選自由Zr、Mo、Nb、Cr、Fe、Zn、Ti、V、Mn、Co、Ni及其組合組成之群之摻雜劑或促進劑。
8. 如請求項1之觸媒，其中該釩具有低於約4.00之平均價態。
9. 一種製造釩-磷觸媒之方法，其包括：

使平均釩價為約4.40或更低之活性VPO觸媒與介電常數為約5至約55之有機溶劑接觸；及

將該活性VPO觸媒之釩價降至低於約4.10，以形成該釩-磷觸媒。

10. 如請求項9之方法，其中該活性VPO觸媒之平均鈳價係約4.10至約4.40。
11. 如請求項9之方法，其中該有機溶劑係選自由下列組成之群：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇、乙腈、丙酮、MEK、DMF、DMSO、四氫呋喃、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、及其組合。
12. 如請求項9之方法，其另外包括重複該與有機溶劑之接觸。
13. 如請求項9之方法，其另外包括移除該有機溶劑。
14. 如請求項13之方法，其中移除該有機溶劑包括乾燥該鈳-磷觸媒。
15. 如請求項9之方法，其中將該鈳價降至低於約4.00。
16. 如請求項9之方法，其中該活性VPO觸媒係呈成形主體之形式。
17. 如請求項10之方法，其中該活性VPO觸媒之平均鈳價係約4.10至約4.35。
18. 如請求項16之方法，其中該等成形主體之形狀係選自由下列組成之群：圓柱體、空心圓柱體、球體、三葉形、四葉形、珠粒、圓三葉形、不規則形狀、及其組合。
19. 如請求項8之方法，其另外包括將該活性VPO觸媒塑造為具有選自由下列組成之群之形狀的主體：圓柱體、空心圓柱體、球體、三葉形、四葉形、珠粒、圓三葉形、不規則形狀、及其組合。

20. 一種製造羧酸酐之方法，其包括：

將包含釩、磷及氧之觸媒置於反應容器內，該觸媒具有小於4.10之平均釩價；

使該觸媒與烴接觸；及

使該觸媒及該烴與含氧氣體接觸。

21. 如請求項20之方法，其中該烴之直鏈中具有至少四個碳原子且該含氧氣體包括分子氧。

22. 如請求項21之方法，其中該觸媒係具有降低平均釩價之活性VPO觸媒，其係藉由使平均釩價為約4.10至約4.40之活性VPO觸媒與介電常數為約5至約55之有機溶劑接觸而形成。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)