Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора на основе смешанного оксида ванадия-фосфора, содержащего ниобий (Nb) в качестве промотора, с целью использования в качестве катализаторов для получения малеинового ангидрида селективным окислением н-бутана, к катализатору, который можно получить по названному способу, и к способу получения малеинового ангидрида с применением названного катализатора.

Малеиновый ангидрид представляет собой хорошо известный и универсальный интермедиат в получении ненасыщенных полиэфирных смол, химических интермедиатов, таких как бутандиол и тетрагидрофуран, лекарственных средств и агрохимических средств. Его получают парциальным окислением ароматических (например, бензола) или неароматических (например, н-бутана) углеводородов. Окисление осуществляют в газовой фазе, в присутствии гетерогенного катализатора, в реакторе с неподвижным, ожиженным слоем или в реакторе с восходящим слоем.

Основным компонентом катализатора окисления неароматических углеводородов, таких как н-бутан, в малеиновый ангидрид является пирофосфат ванадила $(VO)_2P_2O_7$, который получают термической обработкой полугидрата кислого ортофосфата ванадила, имеющего формулу $(VO)HPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, который является предшественником катализатора.

Способы получения предшественника обычно включают восстановление пятивалентного соединения ванадия при условиях, которые будут обеспечивать получение ванадия в четырехвалентном состоянии (среднее окислительное число +4), и реакцию четырехвалентного ванадия с фосфорной кислотой.

Ранее в данной области техники было описано много различных методик для такого способа получения, которые обычно включают использование пентаоксида ванадия (V_2O_5) в качестве источника ванадия (см., например, патент US 5137860 и EP 0804963 A1). Для восстановления V^{+5} до V^{+4} можно использовать в качестве восстанавливающего агента хлорид водорода в водном растворе. Также используют органические восстанавливающие среды, например первичные или вторичные алифатические спирты, или ароматические спирты, например изобутиловый спирт и бензиловый спирт. Наиболее часто используемым органическим восстановителем является изобутиловый спирт, поскольку он имеет оптимальные характеристики и в качестве растворителя, и как восстановитель; поэтому он благоприятствует полному протеканию окислительно-восстановительной реакции с получением четырехвалентного ванадия, который реагирует с фосфорной кислотой с получением предшественника полугидрата кислого ортофосфата ванадила, имеющего формулу $(VO)HPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Как пирофосфат ванадила, так и полугидрат кислого ортофосфата ванадила можно модифицировать добавлением промотирующего элемента, выбранного из групп IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB и VIIIA Периодической таблицы элементов или смесей таких элементов.

В патентной литературе заявлено, что каталитические свойства пирофосфата ванадила можно существенно улучшить путем добавления этих элементов. Исчерпывающий обзор промоторов описан в литературе, а их роль описана в G.J. Hutchings в Appl. Catal., 1991, 72, 1-32, и в Stud. Surf. Sci. Catal. "Preparation of Catalysts VI", (под ред. G. Poncelet и др.), т.91, издательство Elsevier Science, Амстердам, 1995, с.1.

Ранее в данной области техники упоминалось использование ниобия среди промоторов, которые улучшают каталитические свойства пирофосфата ванадила, но полученные результаты не вполне удовлетворительны.

1. В статье I. Mastuura и др. (Catal. Today, 1996, 28, 133-138) описано совместное осаждение ванадия и ниобия в водном растворе и обработка осадка бензиловым спиртом при кипячении с обратным холодильником. Полученный твердый продукт активировали в присутствии реакционной смеси, включающей воздух и н-бутан. Модифицированные ниобием катализаторы проявляли высокую активность, наилучшие результаты получены при высоких концентрациях промотора (атомное отношение V:Nb=4).

2. В статье P.G. Pries De Oliveira и др. (Catal. Today, 2000, 57, 177-186) описано получение VPO предшественника в избутиловом спирте и введение $NbPO_4$ непосредственно перед зародышеобразованием полугидрата кислого ортофосфата ванадила. Предшественник катализатора активировали в реакторе в атмосфере бутан/воздух. Добавление ниобия сокращало время, требуемое для достижения стационарных свойств катализатора, от 120 до 40 ч. Была отмечена более высокая активность промотированного катализатора по сравнению с непромотированным. Наилучшие результаты, как сообщалось, получены для высоких концентраций промотора (атомное отношение V:Nb=6,4).

3. В статье A.M. Duarte de Farias и др. (J. Catal., 2002, 208, 238-246) описано растворение этоксида ниобия в изобутиловом спирте и использование его в качестве восстановителя для получения модифицированного ниобием предшественника катализатора. Активацию предшественника осуществляли при условиях реакции. Промотированный ниобием катализатор (атомное отношение V:Nb=100) обладал более высокой активностью по сравнению с непромотированным VPO катализатором, однако, авторы утверждают, что селективность по малеиновому ангидриду не повышалась при промотировании ниобием.

4. В патенте US 4147661, 1979 (R. Higgis, G.J. Hutchings), переуступленном ICI Ltd., промотированный ниобием катализатор готовили в изобутиловом спирте с использованием в качестве восстановителя газообразного хлорида водорода. В патенте используют большие количества промотора (атомное отно-

шение V:Nb=14), а активацию осуществляют в трубчатом реакторе в присутствии реакционной смеси воздуха с н-бутаном.

Суммируя приведенные факты, можно сказать, что ранее в данной области техники положительное влияние ниобия достигалось использованием больших количеств промотора (низкие атомные отношения V:Nb, см. ссылки 1, 2 и 4) и/или тем, что термическую обработку предшественника, с целью превращения его в пирофосфат ванадила, осуществляли внутри реактора с использованием смеси н-бутана с воздухом (ссылки 1-4). Это подразумевает период активации катализатора, во время которого конверсия н-бутана и выход малеинового ангидрида далеки от оптимальных величин и который отрицательно сказывается на возможности промышленного применения. Более того, ранее в данной области техники положительное влияние промотирования ниобием приводило к более активному катализатору, но, особенно когда использовали маленькие количества ниобия (ссылка 3), селективность по малеиновому ангидриду не улучшалась.

Мы теперь обнаружили, что положительное влияние как на активность, так и на селективность катализатора по малеиновому ангидриду можно получить путем промотирования катализатора VPO очень маленькими количествами ниобия. Положительное влияние достигается путем соединения конкретного способа получения предшественника с конкретной термической обработкой катализатора с целью превращения его в активный катализатор - пирофосфат ванадила. Атомное отношение P/V в реакционной смеси имеет оптимальную величину, которая зависит от количества добавленного ниобия. Получение предшественника осуществляют в органической среде подходящего состава, избегая использования опасных и вызывающих коррозию восстановителей, таких как хлористый водород, которые требуют использования в конструкции специальных материалов. Дополнительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что термическую обработку предшественника для превращения его в активный катализатор - пирофосфат ванадила - осуществляют вне реактора, так что катализатор, когда его загружают в реактор, проявляет оптимальные каталитические свойства с самого начала работы.

В соответствии с настоящим изобретением предшественник можно преимущественно получить по методике, описанной в патентной заявке WO 00/72963 (Lonza S.p.A.).

В заявке WO 00/72963 описан способ приготовления смешанного оксида ванадия/фосфора в качестве предшественника катализатора, в данном способе восстановителем ванадия в присутствии источника фосфора является органическая среда, которая включает: (а) изобутиловый спирт или смесь изобутилового спирта и бензилового спирта и (б) высокомолекулярный спирт (полиол) в массовом отношении (а) к (б), составляющем от 99:1 до 5:95. Наиболее предпочтительными полиолами являются C_{2-4}алкандиолы, 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол и 1,4-бутандиол. Предпочтительная смесь спиртов содержит от 5 до 30 мол.% полиола по отношению к изобутиловому спирту.

В WO 00/72963 описано, что предшественник катализатора даже после осушки содержит несколько процентов органических соединений из органической реакционной среды, которые нелегко удалить. Это процентное содержание органических соединений, которые остаются захваченными предшественником, является фундаментальным параметром, который может положительно воздействовать на каталитические свойства активного катализатора, полученного после термической обработки. В заявке WO 00/72963 описан способ регулирования содержания углерода в предшественнике катализатора на основе смешанного оксида ванадия/фосфора с целью обеспечения превосходного предшественника катализатора, который после активации приводит к превосходным результатам в конверсии неароматических углеводородов в малеиновый ангидрид.

В настоящее время мы обнаружили, что можно дополнительно улучшить каталитические свойства катализатора путем добавления маленьких количеств соединений ниобия или солей к смеси для получения предшественника катализатора, смесь включает источник ванадия, источник фосфора, органическую среду, способную действовать в качестве растворителя и в качестве восстановителя, и добавку, выбранную из группы, включающей бензиловый спирт и полиолы, причем термическую обработку предшественника проводят в присутствии водяного пара с использованием методики, аналогичной той, которая описана в EP 0804963 A1 (переуступленной Lonza). В EP 0804963 A1 показано, что прокаливание и активация проводятся в соответствии со следующими стадиями:

а) первоначальное нагревание предшественника катализатора от комнатной температуры до температуры, не превышающей примерно 250°C;

б) дальнейшее нагревание при давлении выше атмосферного от примерно 200°C до температуры от по крайней мере 380 до 600°C;

в) поддержание температуры, достигнутой на стадии б), при давлении выше атмосферного;

г) охлаждение активированного катализатора.

Если следовать описанной методике прокаливания и активации после стадии предварительного прокаливания при 200-330°C, и в особенности стадиям б)-г), полученный катализатор имеет улучшенную активность по сравнению с таким же катализатором, приготовленным в отсутствие ниобия. Если используются не такие термические обработки, которые описаны в EP 0804963 A1, положительное влияние ниобия на каталитические свойства не наблюдается или, наоборот, наблюдается отрицательное влияние.

В соответствии с настоящим изобретением можно наилучшим образом использовать положительное влияние ниобия на каталитическую активность пирофосфата ванадила, когда обработку предшест-

венника прокаливанием и активацию проводят при конкретных условиях вне реактора, так что активированный катализатор, когда его загружают в реактор, проявляет оптимальные каталитические свойства с самого начала. Этот факт представляет значительное преимущество по отношению к ранее известным в данной области техники благодаря отсутствию периода прокаливания и активации катализатора внутри реактора (с потерей производительности) и благодаря тому, что каталитические свойства (конверсия н-бутана и выход малеинового ангидрида) имеют оптимальные величины с самого начала реакции.

В качестве источника ванадия можно применять соединения четырехвалентного или пятивалентного ванадия. Представительными примерами, хотя и не ограничивающими объем настоящего изобретения, являются тетрахлорид ванадия (VCl_4), окситрибромид ванадия ($VOBr_3$), пентаоксид ванадия (V_2O_5), фосфат ванадила ($VOPO_4 \cdot nH_2O$) и тетраоксид ванадия (V_2O_4). Пентаоксид ванадия представляет собой предпочтительный источник ванадия.

Источники ниобия могут представлять собой все доступные соли и соединения, например $NbCl_5$, оксогидрат ниобия или аммониевый оксалатный комплекс ниобия.

Кроме ниобия, который является предпочтительным промотором в настоящей заявке, предшественник катализатора можно промотировать элементами, выбранными из групп IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IAB, VA, VB, VIA, VIB и VIIIA Периодической таблицы элементов или их смесей. Предпочтительные дополнительные промотирующие элементы выбирают из группы, включающей цирконий, висмут, литий, молибден, бор, цинк, титан, железо и никель.

Предпочтительным источником фосфора является ортофосфорная кислота (H_3PO_4).

Предпочтительная органическая среда, действующая в качестве растворителя и восстановителя, как описано в патентной заявке WO 00/72963, включает: (а) изобутиловый спирт или смесь изобутилового спирта и бензилового спирта и (б) полиол в массовом отношении (а):(б), составляющем от 99:1 до 5:95. Наиболее предпочтительными полиолами являются C_{2-4}алкандиолы, 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол и 1,4-бутандиол. Предпочтительная смесь спиртов содержит 5-30 мол.% полиола по отношению к изобутиловому спирту.

В особенно предпочтительном варианте источник ванадия совместно с источником фосфора суспендируют в органической среде и смесь перемешивают при температуре 90-200°C, более предпочтительно 100-150°C, в течение 1-24 ч.

Отношение источника ниобия к источнику фосфора таково, что атомное отношение V/Nb составляет от 250:1 до 60:1.

Отношение источника ванадия к источнику фосфора в реакционной смеси предпочтительно таково, что атомное отношение P/V составляет от 1:1 до 1,8:1, более предпочтительно от 1,1:1 до 1,6:1. При использовании отношений V/Nb ниже 100 лучшие результаты получают тогда, когда отношение источника ванадия к источнику фосфора таково, что атомное отношение P/V в реакционной смеси составляет от 1,3:1 до 1,6:1.

После осаждения предшественник катализатора кислый ортофосфат ванадила отфильтровывают, промывают и затем сушат, предпочтительно при температуре 120-200°C, и предварительно прокаливают при температуре 200-330°C.

В особенно предпочтительном варианте предшественник катализатора - кислый ортофосфат ванадила - можно описать формулой $(VO)HPO_4 \cdot aH_2O \cdot M_mP_pO_y$, где M представляет собой ниобий и необязательно один промотирующий элемент, выбранный из групп IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB и VIIIA Периодической таблицы элементов или смесей таких элементов, а представляет собой число от 0,3 до 0,7, m представляет собой число от 0,004 до 0,017, p представляет собой число от 0,004 до 0,017, а y соответствует количеству кислорода, которое необходимо для удовлетворения требованиям по валентности всех присутствующих в формуле элементов.

Предварительно прокаленный предшественник катализатора перед активирующей обработкой можно сформовать в частицы удобной формы для конечного применения. Такие методики могут включать влажный помол до конкретного размера частиц, добавление добавок с целью улучшения устойчивости к истиранию и формование в частицы удобной формы. Микросферы, которые представляют собой наиболее подходящую форму частиц для применения катализатора в ожиженном слое, можно получить распылительной сушкой, как описано, например, в патенте US 4654425. Для реакторов с неподвижным слоем катализатор можно формовать в частицы требуемой формы с помощью таблетирования или экструзии.

Дальнейшее превращение предварительно прокаленного предшественника в активный катализатор осуществляют путем тепловой обработки, аналогичной той, которая описана в EP 0804963 A1, путем: (а) нагревания при давлении выше атмосферного в содержащей водяной пар атмосфере до температуры 380-600°C, (б) поддержания температуры, достигнутой на стадии (а), при давлении выше атмосферного, и (в) охлаждения активированного таким образом катализатора. Эту термообработку проводят предпочтительно вне реактора, используемого для получения малеинового ангидрида, в ожиженном слое или в печи.

Продукт, полученный после активации, имеет структуру каталитически активного пирофосфата ванадила, и он готов для загрузки в реактор и применения для конверсии неароматических углеводородов, таких как бутан, в малеиновый ангидрид.

Такие процессы хорошо известны в данной области техники, см., например, патенты US 4594433, 5137860 или 4668652.

Неароматический углеводород, выбранный из алифатических C_{4-10}углеводородов, предпочтительно н-бутан, подают совместно с кислородом или содержащим кислород газом в реактор при температуре от примерно 320 до 500°C и превращают в малеиновый ангидрид.

Конверсия происходит в реакторе с неподвижным слоем или в реакторе с ожиженным слоем, предпочтительно используют реактор с ожиженным слоем. Следующие примеры даны только для иллюстрации и ни в коей мере не ограничивают объем настоящего изобретения.

В нижеследующих примерах содержание углерода в предшественнике катализатора определяли путем сжигания в чистом кислороде при высокой температуре с использованием прибора и методики, описанных ниже, и определения образовавшегося диоксида углерода с использованием инфракрасной спектроскопии.

Прибор: ELTRA 900CS.

Интервал измерения: 0,001-100 мас.% C.

Чувствительность: 0,0001 мас.% C.

Время на один образец: 90 с.

Навеска образца: 0,1-0,5 г.

Температура печи: 400-1500°C.

Чистота кислорода: мин. 99,5%.

Скорость подачи кислорода: 4 л/мин.

Методика.

Печь нагревали до 1330°C и подавали кислород в течение 10 мин перед началом анализа. Был выбран детектор на высокое содержание углерода и откалиброван по стандартным образцам, имеющим известное содержание углерода. Используемая навеска образца составляла 150±10 мг.

Пример 1 (атомное отношение V/Nb 160).

В реактор на 30 л, оснащенный термометром, механической мешалкой и дефлегматором с обратным холодильником и устройством отделения воды, поместили 1,968 г V_2O_5, 65 г аммониевого оксалата ниобия и 2,484 г 100% H_3PO_4 (атомное отношение P/V=1,17), суспендированных в 16,700 г смеси изобутилового спирта и 1,4-бутандиола (80:20). Смесь перемешивали, и нагревали с обратным холодильником, и оставляли в этих условиях на 8 ч. Цвет смеси менялся от красно-коричневого до светло-зеленого.

Смесь охлаждали до комнатной температуры, затем отфильтровывали и промывали изобутиловым спиртом. Затем твердое вещество сушили при 150°C и предварительно прокаливали при 300°C. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,7 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Пример 2 (атомное отношение V/Nb 200).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что использовали 52 г аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,8 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Пример 3 (атомное отношение V/Nb 120).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что использовали 87 г аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,7 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Сравнительный пример 1 (без ниобия).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что не использовали аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,8 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Сравнительный пример 2 (без ниобия, без 1,4-бутандиола).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что не использовали аммониевого оксалата ниобия и в реактор не загружали 1,4-бутандиол. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 0,5 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Сравнительный пример 3 (атомное отношение V/Nb 25).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что использовали 416 г аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 2,0 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Пример 4 (атомное отношение V/Nb 80, P/V=1,17).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что использовали 130 г аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,8 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Пример 5 (атомное отношение V/Nb 80, P/V=1,46).

В данном примере следовали методике из примера 4, за исключением того, что использовали 3,092 г H_3PO_4 (100%). Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 2,0 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Сравнительный пример 4 (без 1,4-бутандиола).

В данном примере следовали методике из примера 1, за исключением того, что в реактор не загружали 1,4-бутандиол. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 0,5 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в гидротермальном ожиженном слое, как описано в примере 4 в EP 0804963 A1.

Сравнительный пример 5 (без гидротермальной обработки).

В данном примере следовали методике из примера 1. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,8 мас.%.

Затем твердое вещество формовали с использованием стадий помола и распылительной сушки для получения типичных для процессов в ожиженном слое частиц в виде сфер, как описано в примере 1 из патента US 4654425.

Твердое вещество прокаливали в соответствии со следующей методикой:

атмосфера азота;

3 К/мин;

конечная температура 550°С, прокаливание при этой температуре в течение 6 ч.

Каталитические испытания в ожиженном слое.

Катализаторы, полученные в примерах 1-5 и сравнительных примерах 1-5, испытывали в пилотном металлическом реакторе с ожиженным слоем в следующих условиях:

загрузка катализатора в реакторе 1000 $см^3$;

скорость подачи воздуха 556 нл/ч;

подача н-бутана 4,3 мол.%, или 65 г/ч;

давление 3,0 бар (2,0 бар (отн.)).

Каталитические свойства катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ примера	T (°C)	Конверсия (%)	Выход малеинового ангидрида, %мас.	Молярная селективность по малеиновому ангидрирду, %
1	404	81	92	67
2	420	82	89	64
3	397	81	91	66
Ср. 1	422	81	85	62
Ср. 2	424	80	79	59
Ср. 3	370	85	49	34
4	374	81	76	56
5	395	80	89	66
Ср. 4	412	80	86	64
Ср. 5	401	29	28	57

Примеры 4 и 5 показывают, что в присутствии ниобия при атомном отношении V/Nb ниже 100, когда атомное отношение P/V в реакционной смеси ниже оптимального, каталитические свойства катализатора хуже. В этом случае каталитические свойства катализатора можно улучшить подачей в реактор, совместно с воздухом и бутаном, маленьких количеств соединений фосфора, например органических фосфитов или органических фосфатов (это хорошо известный промышленный способ, который обычно применяют для поддержания каталитических свойств катализатора постоянными во времени). Во время испытания катализатора в примере 4 после нескольких дней неудовлетворительной производительности в реакционную смесь, подаваемую на катализатор, добавили триэтилфосфит. После нескольких дней был достигнут выход 86 мас.% при температуре 395°C при конверсии бутана, составляющей 80%.

Пример 6 (атомное отношение V/Nb 160, неподвижный слой).

Для получения предварительно прокаленного предшественника катализатора использовали методику получения из примера 1. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,7 мас.%.

Предварительно прокаленный порошок предшественника катализатора смешивали с 4% графита и формовали в круглые таблетки размером 4,8×4,8 мм, имеющие отверстие в центре диаметром 1,7 мм. Таблетки предварительно прокаленного предшественника активировали в гидротермальных условиях нагревания от комнатной температуры до 430°C в регулируемой атмосфере: содержание кислорода составляло 13% вначале и 5% на финальной стадии, содержание водяного пара составляло примерно 50%.

Сравнительный пример 6 (атомное отношение V/Nb 45, неподвижный слой).

В данном примере следовали методике из примера 6, за исключением того, что использовали 51,5 г аммониевого оксалата ниобия. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 1,8 мас.%. Предварительно прокаленный порошок предшественника катализатора формовали и активировали так, как описано в примере 6.

Сравнительный пример 7 (без ниобия, без 1,4-бутандиола, неподвижный слой).

В данном примере следовали методике из сравнительного примера 2. Содержание углерода в предварительно прокаленном предшественнике катализатора составляло 0,5 мас.%. Предварительно прокаленный порошок предшественника катализатора формовали и активировали так, как описано в примере 6.

Каталитические испытания в неподвижном слое катализатора.

Катализаторы, полученные в примере 6 и сравнительных примерах 7 и 8, были испытаны с использованием пилотного трубчатого реактора с неподвижным слоем (высота 380 см, внутренний диаметр 2,1 см) в следующих условиях:

загрузка катализатора в реакторе 750 г;

скорость подачи воздуха 2650 нл/ч;

подача н-бутана 1,7 мол.%, или 118 г/ч.

Каталитические свойства катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ примера	T (°C)	Конверсия (%)	Выход малеинового ангидрида, %мас.	Молярная селективность по малеиновому ангидрирду, %
6	405	80	95	70
Ср. 6	400	81	88	64
Ср. 7	424	76	87	68

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения модифицированного катализатора на основе смешанного оксида ванадия/фосфора, включающего пирофосфат ванадила в качестве основного компонента и ниобий в качестве промотирующего элемента в таком количестве, которое соответствует атомному отношению ванадия к ниобию, составляющему от 250:1 до 60:1, указанный способ включает следующие стадии:

(1) обеспечение реакционной смеси, включающей источник ванадия, источник ниобия, источник фосфора, органическую среду, которая способна действовать в качестве растворителя и в качестве восстановителя, и добавку, выбранную из группы, включающей бензиловый спирт и полиолы;

(2) нагревание указанной реакционной смеси с образованием модифицированного кислого ортофосфата ванадила в качестве предшественника катализатора;

(3) выделение и сушку указанного предшественника катализатора - кислого ортофосфата ванадила;

(4) предварительное прокаливание указанного осушенного предшественника катализатора - кислого ортофосфата ванадила - при температуре 200-330°C;

(5) необязательно формование указанного предшественника катализатора - кислого ортофосфата ванадила - в виде частиц такой формы, которая подходит для данного вида слоя катализатора в реакторе и вида реактора, в котором будет использоваться окончательно приготовленный катализатор; и

(6) прокаливание и активирование указанного предшественника катализатора - кислого ортофосфата ванадила - путем:

(а) нагревания при давлении выше атмосферного и в атмосфере, содержащей водяной пар, до температуры 380-600°C;

(б) поддержания температуры, которая была достигнута на стадии (а), при давлении выше атмосферного, и

(в) охлаждения активированного катализатора.

2. Способ по п.1, где источником ванадия является пентаоксид ванадия.

3. Способ по п.1 или 2, где источником фосфора является фосфорная кислота.

4. Способ по любому из пп.1-3, где органическая среда включает изобутиловый спирт и полиол в массовом отношении от 99:1 до 5:95, предпочтительно от 5 до 30 моль.% полиола, по отношению к изобутиловому спирту.

5. Способ по любому из пп.1-4, где полиол представляет собой C_{2-4} алкандиол, предпочтительно 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол или 1,4-бутандиол.

6. Способ по любому из пп.1-5, где атомное отношение P/V составляет от 1:1 до 1,8:1, предпочтительно от 1,1:1 до 1,6:1.

7. Способ по любому из пп.1-6, где на стадии (2) смесь перемешивают при температуре 90-200°C, предпочтительно 100-150°C, в течение периода от 1 до 24 ч.

8. Модифицированный катализатор парциального окисления н-бутана в малеиновый ангидрид на основе смешанного оксида ванадия/фосфора, включающий пирофосфат ванадила в качестве основного компонента и ниобий в качестве промотирующего элемента в таком количестве, которое соответствует атомному отношению ванадия к ниобию, составляющему от 250:1 до 60:1, который можно получить способом по любому из пп.1-7.

9. Способ получения малеинового ангидрида парциальным окислением н-бутана в содержащей кислород газовой смеси в присутствии гетерогенного катализатора, где катализатор представляет собой содержащий ниобий смешанный оксид ванадия/фосфора по п.8.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6