



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105144.1

[51] Int.Cl⁵

B01J 27/18

[43] 公开日 1993 年 1 月 20 日

[22] 申请日 92.5.27

[30] 优先权

[32] 91.6.27 [33] US [31] 722,070

[71] 申请人 孟山都公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 J·R·埃布纳

W·J·安德鲁斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

B01J 51/215

说明书页数: 29 附图页数:

[54] 发明名称 将钒 / 磷混合氧化物催化剂前体转变成制马来酸酐用活性催化剂的方法

[57] 摘要

含焦磷酸氧钒且任选地含一促进剂成分的钒 / 磷混合氧化物催化剂是由含磷酸氢氧钒和任选含一促进剂成分的钒 / 磷混合氧化物催化剂前体转变而成的。其方法分为三阶段: (a) 在选自空气、蒸汽、惰气及其混合气氛中的开始升温阶段, (b) 在含分子氧 / 蒸汽气氛中的程序升温的快速升温阶段, (c) 先在含分子氧 / 蒸汽气氛, 再在非氧化性的含蒸汽气氛中的保温 / 结束阶段, 将该催化剂前体加热至升高的温度。该催化剂可用于非芳香烃, 尤其是正丁烷, 与分子氧或含分子氧气体在气相中部分氧化制马来酸酐的反应。

1、一种将催化剂前体转变为活性催化剂的方法,所述催化剂前体由通式 $\text{VO}(\text{M})_m\text{HPO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot b(\text{P}_{2/c}\text{O}) \cdot n(\text{有机物})$ 表示,式中 M 是选自元素周期表中 I A、I B、II A、II B、III A、III B、IV A、IV B、V A、V B、VI A、VI B 和 VII A 族元素中的至少一种促进剂元素及其混合物, m 为 0—0.2, a 至少为 0.5, b 为一可使 P/V 原子比为 1.0—1.3 的数, c 为磷的氧化值,其值为 5, n 为夹杂的有机成分的 wt%, 所述活性催化剂由通式 $(\text{VO})_2(\text{M})_m\text{P}_2\text{O}_7 \cdot b(\text{P}_{2/c}\text{O})$ 表示, 式中 M、m、b 和 c 定义如上, 该方法包括:

(a) 在一选自空气、蒸汽、惰气及它们的混合气的气氛中, 加热催化剂前体至不超过 300℃;

(b) 将该催化剂前体保持在步骤 (a) 的温度, 同时供给一种含分子氧、蒸汽和任选地一种惰气的气氛, 该气氛由下式表示: $(\text{O}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{IG})_z$, 式中 IG 为一惰气, x、y 和 z 分别表示在含分子氧/蒸汽气氛中, O_2 、 H_2O 和 IG 成分的 mol%, x 值大于 0 但小于 100mol%, y 值大于 0 但小于 100mol%, z 值为含分子氧/蒸汽气氛的余量;

(c) 按 2℃/min—12℃/min 的程序升温速度升温至一可有效脱除该催化剂前体中水合水的温度;

(d) 将步骤 (c) 的温度调节到高于 350℃, 但低于 550℃ 的温度, 同时在含分子氧/蒸汽气氛中保持该调节温度一段可有效使钒处于 +4.0 到 +4.5 的氧化态的时间;

(e)在一非氧化性的含蒸汽气氛中,继续保持该调节温度一段可有效完成该催化剂前体向活性催化剂转化的时间,以制成活性催化剂。

2、按照权利要求1的方法,其中a为0.5,b是一使P/V原子比为1.05—1.15的数值,n为一直到40的数值。

3、按照权利要求2的方法,其中n为2—25。

4、按照权利要求1的方法,其中步骤(a)的气氛是空气。

5、按照权利要求1的方法,其中催化剂前体在步骤(a)中加热到200—300℃的一温度。

6、按照权利要求5的方法,其中温度为250—275℃。

7、按照权利要求1的方法,其中步骤(b)中含分子氧/蒸汽气氛的组成为:x为5—15mol%,y为25—75mol%,z为0—70mol%,但 $(x+y+z)=100$ 。

8、按照权利要求7的方法,其中以空气形式提供分子氧。

9、按照权利要求7的方法,其中惰气选自氮、氦、氩及其混合物。

10、按照权利要求9的方法,其中惰气是氮气。

11、按照权利要求1的方法,其中步骤(c)中温度升到350—450℃

12、按照权利要求11的方法,其中温度升到375—425℃。

13、按照权利要求1的方法,其中步骤(c)中升温按4℃/min—8℃/min的程序升温速度进行。

14、按照权利要求1的方法,其中步骤(d)中温度调节到375—450℃。

15、按照权利要求14的方法,其中温度调节到400—

450℃。

16、按照权利要求 1 的方法，其中步骤 (d) 中所提供的含分子氧/蒸汽的气氛的组成为： x 为 5—15mol%， y 为 25—75mol%， z 为 0—70mol%，而 $(x+y+z) = 100$ 。

17、按照权利要求 16 的方法，其中分子氧以空气形式提供。

18、按照权利要求 16 的方法，其中惰气选自氮、氦、氩及其混合物。

19、按照权利要求 18 的方法，其中惰气是氮气。

20、按照权利要求 1 的方法，其中步骤 (d) 的温度保持 0.25—2hr.。

21、按照权利要求 20 的方法，其中时间为 0.5—1hr.。

22、按照权利要求 1 的方法，其中步骤(e)的非氧化性的含蒸汽气氛含有 25mol%—75mol%蒸汽和 25mol%—75mol 的惰气。

23、按照权利要求 22 的方法，其中惰气选自氮、氦、氩及其混合物。

24、按照权利要求 23 的方法，其中惰气是氮气。

25、按照权利要求 22 的方法，其中非氧化性的含蒸汽气氛还含有不超过 0.5mol%的分子氧。

26、按照权利要求 1 的方法，其中步骤 (e) 的温度保持 1—24hr.，或更长的时间。

27、按照权利要求 26 的方法，其中时间为 3—10hr.。

28、按照权利要求 27 的方法，其中时间 6hr.。

29、一种将催化剂前体转变为活性催化剂的方法，所述催化剂前体由通式 $VO(M)_mHPO_4 \cdot aH_2O \cdot b(P_{2/c}O) \cdot n$ (有机物) 表示，式中 M 是选自元素周期表中 I A、I B、II A、II B、

ⅢA、ⅢB、ⅣA、ⅣB、ⅤA、ⅤB、ⅥA、ⅥB和ⅦA族元素中的至少一种促进剂元素及其混合物， m 为0.0001—0.2， a 至少为0.5， b 为一可使P/V原子比为1.0—1.3的数， c 表示磷的氧化值，该值为5， n 为夹杂的有机成分的wt%，所述活性催化剂由通式 $(VO)_2(M)_nP_2O_7 \cdot b(P_{2/c}O)$ 表示，式中M、 m 、 b 和 c 定义同上，该方法包括：

(a) 在一选自空气、蒸汽、惰气及它们的混合气的气氛中，加热催化剂前体至不超过300℃；

(b) 将该催化剂前体保持在步骤(a)的温度，同时供给一种含分子氧、蒸汽和任选地一种惰气气氛，该气氛由下式表示： $(O_2)_x(H_2O)_y(IG)_z$ ，式中IG为一惰气， x 、 y 、 z 分别表示在含分子氧/蒸汽气氛中， O_2 、 H_2O 和IG成分的mol%， x 值大于0小于100mol%， y 值大于0小于100mol%， z 值为含分子氧/蒸汽气氛的余量；

(c) 按2℃/min—12℃/min的程序升温速度，使温度升至300—450℃内的一可有效脱除该催化剂前体中水合水的温度；

(d) 调节该温度到高于350℃，但低于550℃，同时在含分子氧/蒸汽气氛中保持该调节温度一段可有效使钒处于+4.0到+4.5的氧化态的时间；

(e) 在一非氧化性的含蒸汽气氛中，继续保持该调节温度一段可有效完成该催化剂前体向活性催化剂转化的时间，以制成活性催化剂。

30、按照权利要求29的方法，其中M是选自元素周期表第ⅠA和ⅦA族的元素及其混合物。

31、按照权利要求30的方法，其中M是元素周期表中ⅠA

族的锂与ⅧA族的铁的混合物。

32、按照权利要求31的方法，其中 m 为0.0043—0.0063。

33、按照权利要求29的方法，其中 a 为0.5， b 是一使P/V原子比为1.05—1.15的数值， n 是一直到40的数值。

34、按照权利要求33的方法，其中 n 是2—25。

35、按照权利要求29的方法，其中步骤(a)的气氛是空气。

36、按照权利要求29的方法，其中步骤(a)中催化剂前体加热到200—300℃。

37、按照权利要求36的方法，其中温度是250—275℃。

38、按照权利要求29的方法，其中步骤(b)中含分子氧/蒸汽气氛的组成中， x 为5mol%—15mol%， y 为25—75mol%， z 为0—70mol%，同时 $(x+y+z)=100$ 。

39、按照权利要求38的方法，其中以空气形式提供分子氧。

40、按照权利要求38的方法，其中惰气选自氮、氦、氩及其混合物。

41、按照权利要求40的方法，其中惰气是氮气。

42、按照权利要求29的方法，其中步骤(c)中温度升到340—450℃。

43、按照权利要求42的方法，其中温度升到375—425℃。

44、按照权利要求29的方法，其中步骤(c)中温度按4℃/min—8℃/min的程序升温速度升温。

45、按照权利要求29的方法，其中步骤(d)中温度调到375—450℃。

46、按照权利要求45的方法，其中温度调节到400—450℃。

47、按照权利要求 29 的方法，其中含分子氧/蒸汽气氛的组成中， x 为 5—15mol%， y 为 25—75mol%， z 为 0—70mol%，且 $(x+y+z) = 100$ 。

48、按照权利要求 47 的方法，其中分子氧以空气形式提供。

49、按照权利要求 47 的方法，其中惰气选自氮、氩、氦及其混合物。

50、按照权利要求 49 的方法，其中惰气是氮气。

51、按照权利要求 29 的方法，其中步骤 (d) 中温度保持 0. 25—2hr

52、按照权利要求 51 的方法，其中时间为 0. 5—1hr. .

53、按照权利要求 29 的方法，其中步骤 (e) 中非氧化性的，含蒸汽气氛包括 25—75mol% 蒸汽和 25—75mol% 的惰气。

54、按照权利 53 的方法，其中惰气选自氮、氩、氦及其混合物。

55、按照权利要求 54 的方法，其中惰气是氮气。

56、按照权利要求 53 的方法，其中非氧化性的、含蒸汽气氛还含有不超过 0. 5mol% 的分子氧。

57、按照权利要求 29 的方法，其中步骤 (e) 中温度保持在 1—24hr. 或更长时间。

58、按照权利要求 57 的方法，其中时间为 3—10hr. .

59、按照权利要求 58 的方法，其中时间为 6hr. .

将钒/磷混合氧化物催化剂前体
转变成制马来酸酐用活性
催化剂的方法

本发明是关于将钒/磷混合氧化物催化剂前体转变成制马来酸酐用活性催化剂的方法的。具体而言，本发明是关于将含有磷酸氢氧钒和任选含一促进剂成分的催化剂前体转变成含有焦磷酸氧钒和同样任选含一促进剂成分的活性催化剂的方法的。该活性催化剂适用于在有分子氧或含分子氧的气体的气相中通过部分氧化非芳香烃制马来酸酐的过程。

马来酸酐是一种全球性重要商品。可单独用于或与其它酸共用于制备醇酸和聚酯树脂。亦是广泛采用的化学合成用中间品。每年都要生产大量马来酸酐，以满足各种需求。

现有技术公开了用于将各种有机原料转化成马来酸酐的众多催化剂，这些催化剂含有基本上以焦磷酸氧钒形式存在的钒、磷和氧（有时称作钒和磷的混合氧化物），并任选地含有一种助剂成分。对于用直链上（或环结构中）至少带4个碳原子的饱和烃制马来酸酐的方法而言，一般认为，其中钒的化合价小于+5，通常约+3.8到+4.8之间的催化剂特别适用。许多情况下，这些催化剂中亦含有添加的助剂元素或成分，据信，这些成分是以氧化物形式存在于催化剂中的。常用有机原料包括非芳香烃如正丁烷，1-和2-丁烯，1,3-丁二烯或它们的混合物。

含钒、磷混合氧化物且任选地含一种促进剂成分的催化剂的制备方法，亦已为现有技术公开。一般制备这些催化剂时，是在足以将五价钒还原为四价钒且生成含磷酸氢氧钒和任选地含一种促进剂成分的目的催化剂前体的条件下，使含钒化合物，含磷化合物和含促进剂成分化合物（如需一种促进剂元素时）接触。之后回收该催化剂前体，进行该领域普通技术人员熟知的各种常规技术处理（通常方便地称作煅烧或同类词如焙烧或经焙烧的），制成活性催化剂。

US4632916 公开了钒/磷氧化物催化剂，任选含有一种促进剂成分硅和铟、铋、钽中至少一种，用于正丁烷气相氧化制马来酸酐。该催化剂制备如下：(a) 在水或有机介质中，使基本上呈+4价的钒物种与磷物种和任选地包括硅和铟、铋、钽三者中至少一种的促进剂接触，基本钒物种与磷物种的用量要足以使由生成的催化剂前体得到的催化剂中磷/钒 (P/V) 原子比约为 0.9—1.3，促进剂的用量要足以使由生成的催化剂前体得到的催化剂中硅/钒 (Si/V) 原子比和 (铟+铋+钽)/钒 [(In+Sb+Ta)/V] 原子比分别为约 0.02—3.0 和 0.005—0.2，(b) 将该催化剂前体与一用量为 3wt%—5wt% 的造孔剂和一用量为约 0.05—0.20wt%、比表面至少 150m²/g 的雾化二氧化硅混合，(c) 加热所得混合物使形成催化剂。

US4632915 公开的催化剂包括钒、磷和氧及各含锂和铁的一种促进剂成分，可用于非芳香烃，尤其是正丁烷与分子氧或含分子氧的气体在气相中部分氧化制马来酸酐的反应。反应收率很高。催化剂前体的焙烧条件包括使该前体在各种气氛中，包括干燥空气，随之为含水空气，再随之为含烃空气中，经受升

高温度的处理，生成活化催化剂。

US4567158 是关于钒/磷混合氧化物氧化反应催化剂的制备方法的。催化剂的单程重/重产率为至少 70g/Kg 催化剂·hr·马来酸酐（从一非芳香烃制备）。制备时使催化剂前体在空气气氛和/或含氮气/蒸汽气氛中，在升高的温度下处理足以生成活化催化剂的一段时间。

US4562269 公开了适于将 C_4 — C_{10} 烃转化为马来酸酐的大表面氧化催化剂。催化剂包括与比表面 $100m^2/g$ — $450m^2/g$ 的晶体氧化硅组合的钒、磷和锡的氧化物，其中钒的平均价态为约 +3.5—+4.9。将催化剂前体转变成活性催化剂的过程是在空气或氧气气氛中，约 $204^\circ C$ ($400^\circ F$)— $649^\circ C$ ($1200^\circ F$) 温度下，焙烧该前体约 0.25hr.—6hr.，最好约 0.5hr.—4hr.。

US4333853 公开了一种钒/磷混合氧化物催化剂，其制备如下：在含磷化合物存在但无腐蚀性还原剂情况下，于能将钒还原到小于 +5 价态的有机液体介质中，将基本上呈 5 价的钒还原成 4 价钒，回收该生成的钒/磷混合氧化物催化剂前体，干燥并焙烧之，最好在含氧气体存在下焙烧，制成活性催化剂。据报导，该催化剂可有效用于 C_4 烃如正丁烷，1—和 2—丁烯，1,3—丁二烯或其混合物的氧化制马来酸酐过程，选择性为 58.7%—68.1%，收率 (mol%) 为 51.4%—59.5%。

US4315864 是关于在钒/磷混合氧化物催化剂存在下，从正 C_4 烃制马来酸酐的方法的。催化剂制备如下：在一烯属氧化的有机液体介质中，无腐蚀性还原剂情况下，将一含 5 价钒化合物还原成 +4 价，回收生成的催化剂前体，干燥之，焙烧，并最好在含氧气体中焙烧，使之生成活性催化剂。

US4312787 公开的催化剂包括一惰性载体和其外表面上一层钒和磷的或钒、磷和铈的催化活性的混合氧化物涂层，涂层的量大于载体和氧化物总重的 50%—80%。据报导，该专利权利要求范围内的催化剂用于从正丁烷制马来酸酐时，产率为 53%—62.5%，选择性为 57.4%—67.9%。

US4251390 公开了一种铈促进的钒—磷—氧催化剂并对此提出权利要求。该催化剂是通过在基本上无水的有机介质中，将五价钒还原成较低价态，并在铈促进剂化合物存在下老化该还原的钒。制成的催化剂（催化剂前体）采用快速调节过程进行活化，包括在空气流中，以 3℃/min 速度将催化剂加热到 380℃，保持上述条件 2hr. 后，以 4℃/min 速度，在丁烷—空气混合气存在下升温到 480℃，或者采用标准调节过程进行活化，包括在丁烷—空气混合气中，以 5℃—10℃/hr. 速度将催化剂加热到正丁烷氧化制马来酸酐的操作温度。

US4187235 公开的方法是，在钒—磷—氧高比表面，即由 BET 法测定为 10—100m²/g 的催化剂存在下，从正丁烷制马来酸酐。催化剂制备如下：用基本上无水的伯或仲醇还原五价钒至 +4.0—+4.6 价之间，使还原的钒与磷酸接触，之后回收并在空气流中，以 3℃/min 速度加热生成的磷酸钒 (IV) 催化剂前体化合物至 380℃，保持这些条件 2hr，再在丁烷—空气混合气中，以 4℃/min 速度升温至 480℃。

US4018709 公开的正 C₄—烃气相氧化方法所用的催化剂含有钒、磷、铈、或钨或选自铈、铈、钨、钨、钨、镍、钨和硅的几种元素的混合物。一优选实施方案中，催化剂亦含有作为活性成分的碱金属或碱土金属，尤其是铷、钠、镁或钡。一般

活性催化剂的制备是：使适宜物料源的反应混合物在浓盐酸（37%）中回流形成催化剂前体。回收制成的该前体，干燥并在空气中，约 300℃—350℃ 的升高的温度下焙烧。

US3980585 公开的在催化剂存在下从正 C₄ 烃制备马来酸酐的方法中，催化剂含有钒、磷、铜、氧、碲或碲和铈或铀的混合物，或者催化剂含有钒、磷、铜和选自碲、锆、镍、铈、钨、钼、银、锰、铬、锌、钼、铈、钐、钕、钆、铈、铀和锡中的至少一种元素，任选地（且优选地）含有 IA（碱金属）或 II A（碱土金属）族一元素。制成的催化剂前体通过在空气中，约 300℃—350℃ 的升高温度下焙烧，而成为活性催化剂。

US3888886 公开的在约 300℃—600℃ 温度下，正丁烷氧化的方法中，采用了磷/钒原子比约 0.5—2 的钒/磷/氧催化剂，该催化剂是用铬、铁、铅、锆、镉和铈促进或改性的，促进剂金属/钒的原子比约 0.0025—1。催化剂制备如下：使氧化钒、磷酸、卤化氢（通常是盐酸）和一具体的含促进剂金属的化合物的反应混合物回流，生成相应的催化剂前体。回收该制成的前体，干燥，加工成一定结构如球形，在约 490℃，丁烷—空气混合气中焙烧制成活性催化剂。

US3864280 公开了其内表面积约 $7-50\text{m}^2/\text{g}$ 的钒/磷混合氧化物催化剂。该催化剂是通过在无大量水的基本上为有机溶剂的介质中，使钒/磷/氧配合物沉淀制备而成的。制成的结晶沉淀物先在空气中，之后在含 $1.5\text{mol}\%$ 丁烷的空气中，在升高温度下加热活化。

US3862146 公开了在钒-磷-氧催化剂配合物存在下,正丁烷氧化制马来酸酐的方法。催化剂由钒、磷、铜或钴活化剂促

进或活化，通过在升高温度下，空气中焙烧催化剂前体而制成。磷/钒及活化剂/钒的原子比分别为约 0.5—5 和约 0.05—0.5。

US3856824 公开了在催化剂存在下饱和脂肪烃氧化制马来酸酐的方法。催化剂含有钒、磷、铁、氧及添加的改性剂。改性剂包括与选自镍、硼、银、镉和铊的至少一种元素组合的铬。活性催化剂制备如下：回流适宜物料源的酸水浆液使成为催化剂前体。回收该前体，干燥后，在约 400℃—600℃的升高温度下，空气、氧或惰气，优选空气中焙烧。

EP 专利申请号 98039 公开了制备钒—磷混合氧化物催化剂的方法，催化剂任选地含有一添加的促进剂元素，该元素选自 IA（碱金属）族，IIA（碱土金属）族、钛、铬、钨、铌、钽、锰、钼、铀、钴、钼、铁、锌、铅、锆、镍、铜、砷、铋、碲、铟、锡、锗、镉 和镧系及它们的混合物。催化剂中磷/钒原子比约 0.8—1.3，促进剂/钒原子比约 0.01—0.5，在能将钒还原到约 +4 价的有机液体反应介质中制成不溶性催化剂前体，使含该不溶性前体的有机液体与水接触，形成两相体系，上层为有机液体相，下层为含不溶性前体的水相，干燥该前体，在 300℃—500℃，空气、烃、惰气或蒸汽与空气混合气中焙烧制成活性催化剂。据报导，这样制成的催化剂可用于从正 C₄ 烃制备马来酸酐。

如上述参考文献所示，可通过各种条件下焙烧催化剂前体，将其转变为活性催化剂。虽然现有技术的各种方法一般都可有效地制出所需的活性催化剂（从催化剂前体），而这些活性催化剂通常也可成功地用于制备所需马来酸酐产物的方法中，但是，一种催化剂体系和一种催化方法的商业化却主要取决于所用催

化剂的造价，反应物的转化率及目的产物的收率。换言之，即该催化剂体系的实际生产效率。许多情况下，将一确定的催化方法中所用催化剂体系的造价减少几分钱/公斤或磅的数量级，或将目的产物的收率提高百分之几（相对于所需催化剂的用量），就表示一工业操作过程的巨大经济效益。因此，一直在不断地努力研究确定新的或改性的催化剂体系、方法，及降低新、老催化剂体系造价和/或提高这些催化剂体系在催化方法中的活性、选择性和/或产率的方法。因此，可以确信，本发明方法的出现，是催化剂领域中确定无疑的进步。

本发明是针对将钒/磷混合氧化物催化剂前体转化成制马来酸酐用的活性催化剂的方法的。因此，本发明的主要目的是提供一种将含有磷酸氢氧钒和任选含一促进剂成分的钒/磷混合氧化物催化剂前体转变成含有焦磷酸氧钒和同样任选含一促进剂成分的活性催化剂的方法，该催化剂可用于非芳香烃氧化制马来酸酐。

本发明的另一目的是提供一种将含有磷酸氢氧钒和任选含一促进剂成分的钒/磷混合氧化物催化剂前体转变成含焦磷酸氧钒和同样任选含一促进剂成分的活性催化剂的方法，该催化剂用于能以极高收率制取马来酸酐的过程。

本发明的另一目的是提供一种将含有磷酸氢氧钒和任选含一促进剂成分的钒/磷混合氧化物催化剂前体转变成含焦磷酸氧钒和同样任选含一促进剂成分的活性催化剂的方法，该催化剂可用于以极高收率从正丁烷部分氧化制马来酸酐。

从下述说明和权利要求中，本领域普通技术人员可清楚地了解本发明的这些和其它目的，各个方面及各种优点。

上述目的可通过本发明方法实现，该方法是将由通式为 $\text{VO}(\text{M})_m \cdot \text{HPO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot b(\text{P}_{2/3}\text{O}) \cdot n(\text{有机物})$ 的催化剂前体转变为通式为 $(\text{VO})_2 \cdot (\text{M})_m \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot b(\text{P}_{2/3}\text{O})$ 的活性催化剂的方法，上两式中，M 是选自元素周期表中 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB、和 VIIA 族元素中的至少一种促进剂元素，m 为 0—0.2，a 至少约 0.5，b 表示可使 P/V 原子比为约 1.0—1.3 的一个数，c 表示磷的氧化值，其值为 5，n 表示夹杂的有机成分的 wt%，该方法包括：

(a) 在一种选自空气、蒸汽、惰气及它们的混合气的气氛中，加热催化剂前体至不超过约 300℃；

(b) 将该催化剂前体保持在步骤 (a) 的温度，同时供给一种含分子氧、蒸汽和任选一种惰气的气氛，该气氛可由下式表示： $(\text{O}_2)_x (\text{H}_2\text{O})_y (\text{IG})_z$ ，式中 IG 为一惰气，x、y 和 z 分别表示在含分子氧/蒸汽的气氛中， O_2 、 H_2O 和 IG 成分的 mol%，x 的值大于 0mol%，但小于 100mol%，y 的值大于 0mol%，但小于 100mol%，z 的值为含分子氧/蒸汽气氛的余量；

(c) 按约 2℃/min—12℃/min 的程序升温速度升温至一可有效地脱除该催化剂前体中水合水的温度值；

(d) 将步骤 (c) 的温度调节到高于 350℃，但低于 550℃ 的温度，同时在含分子氧/蒸汽气氛中保持该调节温度一段可有效地使钒处于约 +4.0 到约 +4.5 的氧化态的时间；

(e) 在一非氧化的含蒸汽气氛中，继续保持该调节温度一段可有效地完成该催化剂前体向活性催化剂转化的时间，以制成活性催化剂。

根据本发明，提供一种将含有磷酸氢氧钒和任选含一促进

剂成分的钒/磷混合氧化物催化剂前体转化成含焦磷酸氧钒和同样任选含一促进剂成分的活性催化剂的方法，该催化剂用于将直链（或环结构）上至少带 4 个碳原子的非芳香烃与分子氧或含分子氧的气体在气相中部分氧化制马来酸酐的过程。用本发明方法从催化剂前体转变而成的这些催化剂，与用常规方法从催化剂前体转变而成的催化剂相比，显示出增强的催化活性，对马来酸酐的最佳选择性和收率。

用本发明方法从催化剂前体制成的催化剂可用下式表示：

$(VO)_2 (M)_m P_2O_7 \cdot b (P_{2/5}O)$ 式中 M 是选自元素周期表 IA、I B、II A、II B、III A、III B、IV A、IV B、V A、V B、VI A、VI B 和 V III A 族元素及其混合物的至少一种促进剂元素，m 为 0—0.2，b 是一使 P/V 原子比为约 1.0—1.3 的一数值，C 表示磷的氧化值，其值为 5。

这里所用“元素周期表”指 CRC Handbook of Chemistry and Physics 出版的元素周期表（以前的 IUPAC）(71st ed, Lide Ed., CRC Press, Inc., Boca Roton, Florida, 1990, pp. 1—10)。

尽管用上式表示的，如上所述从催化剂前体转变而来的催化剂的磷/钒（即 P/V）原子比为约 1.0—1.3，优选约 1.0—1.2，最优选约 1.05—1.15，但实际的 P/V 原子比可低至约 0.9，且直到上述的约 1.3。当一促进剂元素作为催化剂成分而存在时，根据活性催化剂的通式，促进剂元素与钒（促进剂元素/钒即 M/V）的总原子比为约 0.0001—约 0.2 较好，优选为约 0.0005—0.1，最好约 0.001—0.05。如上所述，与按常规方法从催化剂前体制成的催化剂相比，这些催化剂显示出增强的催化活性，对马来酸酐最佳的选择性和收率。

对本发明目的而言,“收率”指得到的马来酸酐的摩尔数与送入反应器烃原料摩尔数之比再乘 100,表示为“mol%”。“选择性”指得到的马来酸酐摩尔数与反应或转化的烃原料摩尔数之比再乘 100,表示为“mol%”。“转化率”指反应的烃原料摩尔数与送入反应器的烃原料摩尔数之比再乘 100,表示为“mol%”。“空速”或“气时空速”即“GHSV”指 20℃,常压下,用 cm³ 表示的原料气的小时体积除以催化剂的堆积体积,表示为 cm³/hr. 或 hr.⁻¹。

适用于本发明方法的催化剂前体,是本领域公知的那些催化剂前体,且通常是能够用本发明方法转变为活性催化剂,而且转化的活性催化剂能够在氧化反应条件下,催化非芳香烃气相部分氧化成马来酸酐的反应的那些物质。这类催化剂前体可用下式表示:



式中 M 是选自元素周期表第 I A、I B、II A、II B、III A、III B、IV A、IV B、V A、V B、VI A、VI B 和 VII A 族元素的至少一种促进剂元素, m 为 0—0. 2, a 至少为约 0. 5, b 是一使 P/V 原子比为约 1. 0—1. 3 的数值, c 表示磷的氧化值, 且其值为 5, n 表示夹杂或包藏的有机成分的 wt%。

类似于上述对活性催化剂所作说明,用通式表示的催化剂前体其磷与钒(磷/钒即 P/V)原子比为约 1. 0—1. 3, 优选约 1. 0—1. 2。但实际原子比可低至约 0. 9, 并直到所示的约 1. 3。如促进剂元素作为催化剂前体的一个成分存在时,促进剂元素与钒(促进剂元素/钒, 即 M/V)的总原子比,根据催化剂前体的代表通式,较好为约 0. 0001—0. 2, 优选约 0. 0005—0.

1, 最好约 0. 001—0. 05。

在于有机反应介质如伯和仲醇，如甲醇，乙醇，1—丙醇，2—丙醇，2—甲基—1—丙醇（异丁醇），3—甲基—2—丁醇，2，2—二甲基—1—丙醇，1，2—乙二醇中制备催化剂前体的情况下，在催化剂前体通式中用“n（有机物）”表示的夹杂或包藏的有机物质可占催化剂前体组合物的直到 40wt% 或更高，一般为约 2—25wt%，取决于催化剂前体干燥时的各种条件（温度和时间）。例如，如催化剂前体在约 150℃ 干燥约 8 小时，夹杂的有机物一般占约 25wt%，而在约 250℃ 干燥约 4hr. 时，催化剂前体中一般有约 2wt% 的夹杂的有机物。通常，优选在有机反应介质而不是水介质中制备催化剂前体。适用的有机反应介质中最优选的是上述的伯醇和仲醇，而其中最优选异丁醇。

适宜的催化剂前体材料的具体但非限制性实例是前面在对“相关技术说明”部分所引述的几份参考文献中介绍的那些。这些文献是：US4632916，4632915，4567158，4333853，4315864，4312787，4251390，4187235，4018709，3980585，3888866，3864280，3862146 和 3856824，EP 申请号 98039。应理解，引述这些文献不是为了限制，而是为了在实施本发明方法中作为举例说明和指导。本文引述这些文献作为参考文献。这些催化剂前体材料中，优选用于在发明方法的那些非限制性实例是 US4632915 和 4567158 中所述实例。

催化剂前体材料，一旦制成、回收、干燥后，必要时，可加工成适用于马来酸酐反应器的构型，这一点对该领域技术人员是显而易见的。把催化剂前体加工成用于固定床、热交换型反应器，流化床反应器，或输送床反应器的适宜构型的技术是

该领域所周知的。例如，可通过造粒，或压片、挤出，筛分等，将催化剂前体加工成用于固定床、热交换型反应器的非负载型构型。适用于造粒或压片的粘合和/或润滑剂包括淀粉、硬脂酸钙、硬脂酸和石墨。催化剂前体的挤压成型过程是通过调制不坍塌的湿糊，再挤压之来完成的。同样，可将催化剂前体粉碎以用于流化床反应器或输送床反应器。

催化剂前体亦可负载于载体材料即载体上，用于固定床，流化床，或输运床操作过程。非限制性的代表性载体包括氧化铝、氧化硅、硅胶、碳化硅、陶瓷环、氧化镁、氧化钛和氧化钛-氧化硅。

本发明方法的操作过程中，通过一系列简便地称作焙烧的步骤，将催化剂前体转变成活性催化剂。这种转化过程对制备性能最佳的催化剂是至关重要的，且分三步完成。为方便起见，可称作（1）开始升温阶段，（2）快速升温阶段和（3）保温/结束阶段。

开始升温阶段中，在选自空气、蒸汽、惰气及它们的混合气的一种气氛中，以任何方便的加热速度，将催化剂前体加热到不超过开始相变的温度，该温度为约 300℃。一般开始升温阶段的适宜温度为约 200—300℃，优选约 250—275℃。

达到开始升温阶段所要求的温度后，用含分子氧/蒸汽的气氛代替开始选择的气氛（如果开始选择的气氛不含分子氧和蒸汽和/或其组成不同于快速升温阶段所要求的组合），同时将催化剂前体保持在开始升温阶段达到的温度。上述气氛任选可含一种惰气，并可简便地用通式 $(O_2)_x (H_2O)_y (IG)_z$ 表示，式中 IG 是一惰气，x、y、z 分别表示含分子氧/蒸汽气氛中 O_2 、 H_2O

和 IG 成分的 mol% (或 V%), x 的值大于 0 但小于 100mol%, y 值大于 0 但小于 100mol%, z 值为含分子氧/蒸汽气氛的余量。本发明的一个重要特征是这种气氛必须含有至少一部分分子氧和水(以蒸汽形式)。气氛中惰气的存在,如通式所示,是任选的。适用于含分子氧/蒸汽气氛的适宜惰气的非限制性实例包括(分子)氮、氩、氦等,从实用角度考虑,通常优选氮气。

一经换成含分子氧/蒸汽气氛,催化剂前体就进入焙烧的快速升温阶段。在该阶段中,以约 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ — $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 优选约 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ — $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序速率,将开始升温阶段温度升到可有效脱除催化剂前体中水合水的温度。通常该温度为约 340 — 450°C , 一般至少约 350°C , 优选约 375 — 425°C 。

快速升温阶段后,催化剂前体进入焙烧的保温/结束阶段。该阶段中。保持含分子氧/蒸汽气氛的同时,将温度调节到高于 350°C , 但低于 550°C , 优选约 375 — 450°C , 最好约 400 — 425°C 的温度。之后,先在含分子氧/蒸汽气氛中保持该温度一段可有效地使钒处于约 $+4.0$ 到约 $+4.5$ 的氧化态,或简言之约为 4.0 — 4.5 的时间,此后,再于非氧化性的含蒸汽气氛中,保持该温度一段可有效完成催化剂前体向活性催化剂转变而成为活性催化剂的过程的时间。与含分子氧/蒸汽气氛类似,非氧化性含蒸汽气氛也可任选含一惰气,从实用角度讲一般优选氮气。

非氧化性含蒸汽气氛不一定必须完全没有分子氧。不过,这种气氛最好是基本上没有分子氧的。因此,可含有的分子氧含量要不致有效地造成钒进一步氧化到超过所要求的约 $+4.0$ —约 $+4.5$ 的氧化态。尤其不能超过所要求的约 4.5 的最高氧化态。一般情况下,可含有含量不高于非氧化性的含蒸汽气氛的约 $0.5\text{mol}\%$ 的分子氧。

为了达到所要求的约+4.0—约+4.5的钒氧化态，在含分子氧/蒸汽气氛中将调整后的温度保持多长时间，在一定程度上取决于快速升温阶段钒所达到的氧化态，而该氧化态在一定程度上。又取决于在确定的快速升温阶段的温度下，催化剂前体与含分子氧/蒸汽气氛接触的时间长短。这点对该领域技术人员是显而易见的。因此，一般适宜的时间为约0.25hr.—2hr.，优选约0.5hr—1hr.。

在非氧化性的、含蒸汽气氛中保持调节温度的时间为至少1hr.，但必要时，也可采用直到24hr.或更长的时间，优选约3—10hr.，更优选约6hr.。

用本发明方法从催化剂前体制成的活性催化剂可用于将非芳香烃转变成马来酸酐的各种反应器。可在固定床反应器中采用该领域公知的任一种或几种构型，如片粒，球粒等，也可在流化床或输送床反应器中用粉碎的催化剂颗粒，优选粒径小于约300 μ m的颗粒。这些反应器操作过程的详情为本领域技术人员所公知。

在一优选实施方案中，将催化剂制成各种适宜构型，用于一以传热介质冷却的固定床管式反应器。如前所述，这类反应器的详细操作已为该领域技术人员公知。这些反应器中的反应管可由铁、不锈钢、碳钢、镍，玻璃如Vycor等加工而成，直径可在约0.635cm (0.25英寸)—3.81cm (1.50英寸)，长度可在约15.24cm (6英寸)—762cm (25英尺)之间变化。氧化反应是强烈放热的，一旦反应进行，为保持所需反应温度，就需用传热介质将热量从反应器导出。适宜的传热介质对该领域技术人员是公知的，且一般是在反应温度下保持为液态并有相

当高的热传导率的那些物质。适宜的介质的实例包括各种传热油，熔融硫，汞，熔融铅，及盐类如碱金属硝酸盐和亚硝酸盐，优选这些盐是因其沸点较高。特别优选的传热介质是硝酸钾、硝酸钠和亚硝酸钠的一低共熔混合物，该混合物不仅具有所需的高沸点，而且具有足够低的凝固点，即使在反应器关闭期间还保持液态。另一控温方法是采用带一金属区的反应器，即用围在反应器的反应区周围的金属作为调温物体或通过常规热交换器控温。

一般，用按本发明方法从催化剂前体制成的催化剂，将非芳香烃转变为马来酸酐的反应，只需在升高温度下，使与含分子氧气体（包括分子氧本身）如空气或富分子氧空气混合的直链（或环上）上带至少 4 个碳原子的非芳香烃与催化剂接触即可。除烃和分子氧外，还可含有其它气体如氮气或蒸汽，或将其加到反应物原料中。一般，制备马来酸酐时，与含分子氧的气体，优选与空气混合的烃浓度为约 1mol%—10mol%，与催化剂接触的气时空速 (GHSV) 或简化为空速为约 100—5000hr.⁻¹，温度为 300—600℃，优选约 1000hr.⁻¹—3000hr.⁻¹和约 325—500℃。

采用通过常规方法从催化剂前体制出的催化剂，将非芳香烃转化为马来酸酐的反应中马来酸酐的初产率常常很低，本领域技术人员都了解这一点。在这种情况下，本领域技术人员会想到，这些催化剂可以被，且通常是经过“处理”，即在生产操作过程开始之前，先使催化剂与低浓度烃和含分子氧气体以低空速接触一段时间。而与采用按常规方法从催化剂前体制出的催化剂通常出现马来酸酐产率低的情况相反，用本发明方法从

催化剂前体制出的催化剂，不存这类问题，因而不需要为达到马来酸酐预期产率而进行的常规处理过程。也就是说，不需经过处理步骤，催化剂直接就能显示出足以提供马来酸酐极高产率的活性（和选择性），而上述处理步骤是采用按常规方法从催化剂前体制出的催化剂时常常需要的。

非芳香烃转化为马来酸酐的反应中压力并不重要。反应可在常压、高压、或负压下进行。不过从实用角度考虑，一般优选在常压或接近常压下进行反应。一般便于采用的压力范围为约 1.013×10^2 千巴—表压 (KPa—g) (14.7psig, 1atm) — 3.45×10^2 KPa—g (50.0psig)，优选约 1.24×10^2 KPa—g (18.0psig) — 2.068×10^2 KPa—g (30.0psig)。

可用该领域技术人员公知的任何手段，回收采用按本发明方法从催化剂前体制成的催化剂制备的马来酸酐。例如，可通过直接冷凝或通过用适宜的介质吸收后再接着分离和提纯来回收马来酸酐。

为了比较按本发明方法从催化剂前体制成的催化剂与按本发明范围之外的常规方法从催化剂前体制出的催化剂两者的

以活性表示的效率（由反应（浴）温度和马来酸酐的最大反应产率决定），采用标准条件下生产马来酸酐的过程测定反应温度和最大反应产率。尽管可用任何标准化条件确定反应温度和最大反应产率值，但除另有说明，这里所用数值是在合成空气（21mol%氧/79mol%氮）中烃（正丁烷）浓度 2.4 ± 0.2 mol% 及 1500 hr^{-1} GHSV 条件下测定的，同时将烃的转化率调节到足以提供最大可能的马来酸酐产率的数值，该值一般为约 70mol%—90mol%，通常为 85 ± 2 mol%。当然，应意识到，这

里所提到的反应温度和最大反应产率值虽然可在前述的标准化条件下测定，但必要时，也可采用其它条件。在其它条件下，而不是在含 $2.4 \pm 0.2 \text{ mol\%}$ 烃的合成空气及 $1500 \text{ hr}^{-1} \text{ GHSV}$ 和调节烃转化率到获得最大可能的马来酸酐产率的条件下，测出的反应温度和最大反应率一般是不同于这里所用标准条件下测出的数值的。因此，只有在相同的标准条件下测定不同催化剂的反应温度和最大反应产率，才能将这些数值直接进行比较。

采用按本发明方法从催化剂前体制出的催化剂，可将许多种带 4—10 个碳原子的非芳香烃转变为马来酸酐。唯一必不可少之处是，烃的直链或环上要有不少于 4 个碳原子。例如，饱和烃正丁烷满足该条件，但异丁烷（2-甲基丙烷）不满足转变为马来酸酐的条件，虽然它的存在是无害的。除正丁烷外，其它适用的饱和烃包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及它们的任一混合物，其中可有或无正丁烷，只要饱和烃分子中直链上至少有 4 个碳原子。

用成型的本发明氧化催化剂，亦适于将不饱和烃转化为马来酸酐。适宜的不饱和烃包括丁烯（1-丁烯和 2-丁烯）、1,3-丁二烯，戊烯，己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯，及其中任意种的混合物，可有或无丁烯，只要分子中直链上至少有 4 个碳原子。

用成型的本发明氧化催化剂，环状化合物如环戊烷和环戊烯亦是符合条件的原料。

上述各种原料中，正丁烷是优选的饱和烃，丁烯是优选的不饱和烃，而丁烷是所有原料中最优选的。

应指出的是，上述原料不必是纯物质，可是工业级烃。

上述适宜原料氧化反应的主要产物是马来酸酐，但因原料是含多于 4 个碳的烃，也可生成少量柠康酸酐（甲基马来酸酐）。

为便于清楚理解本发明，下面用具体实例详细说明目前所知实施本发明的最佳方法。但应理解，对本申请实施的详细说明及同时说明的优选实施方案，都是为了进一步说明而非限制本发明，因为通过这种详细说明，在本发明范围内的各种改变和改性措施，对该领域技术人员都是显而易见的。

实施例 1

A 部分

该 A 部分说明制备催化剂前体材料的一优选方法。

向装有桨式搅拌器，温度计，加热套和回流冷凝器的 12L 圆底烧瓶内，加入 9000ml 异丁醇，378.3g (4.20mol) 草酸 ($C_2H_2O_4$) 和 848.4g (4.66mol) 五氧化二钒 (V_2O_5)。向该搅拌的混合物加入 997.6g (10.76mol) 磷酸 (H_3PO_4 , 105.7wt%)。生成的混合物回流约 16hr.，得到一鲜兰色混合物。1hr. 内提取出约 25% (2.2l) 异丁醇后，冷却混合物，倾析出约 50% 的残留异丁醇。将得到的浓浆物定量地转移到一平的瓷盘中，于氮气中，110—150℃ 下干燥 24hr.。干燥物再于空气中，250—260℃ 加热约 5hr，成为灰黑色催化剂前体粉末。

将该前体粉末混合至含约 4 (4.0) wt% 石墨，在一配备有适宜模子的 Stokes512 旋转压片机上压制所需形状的催化剂结构物，即 3.97mm 圆柱形且其轴向表面上刻有三个等距间隔的凹槽（相应圆柱体的 61% 的立体体积），3.97mm 的三瓣形。

将成型压力调到使制成的结构物的平均(侧)挤压强度为约13.3N—89N (3lb—20lb)。按下述 B—D 部分所述及表 1 所汇总的内容,将该催化剂前体结构物转变成活性催化剂。

B 部分

该 B 部分说明本发明范围之内和之外的不同程序升温速度的作用及在本发明方法的快速升温阶段中蒸汽的作用。

将 A 部分的催化剂前体结构物置于一 30.48cm×30.48cm×2.54cm 盘上,放入一箱式炉中。该盘由不锈钢筛网,且约有 40% 敞孔面积的不锈钢制成。在起始升温阶段,不控制升温速度,将该结构物在空气中,从室温(约 25℃)加热到 275℃。之后在快速升温阶段,以可变的程序速度升温至 425℃,气氛可是 50mol% 空气/50mol% 蒸汽,或 100% 空气。在保温/结束阶段,将温度在 425℃ 下,先在快速升温阶段的气氛中保持 1hr.,再在 50mol% 氮气 50mol% 蒸汽气氛中保持 6hr.。各参数汇总列于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述。

C 部分

该 C 部分详细说明在本发明方法的快速升温阶段和保温/结束阶段中各种气氛对催化剂前体转变成活性催化剂的影响。

将 A 部分的催化剂前体结构物置于一 30.48cm×30.48×2.54cm 盘上,放入箱式炉。该盘由不锈钢筛网且约有 40% 敞孔面积的不锈钢制成。在开始升温阶段,不控制升温速度,将该结构物在空气中,从室温(约 25℃)加热到 275℃。之后在快速升温阶段,以 4℃/min 的程序升温速度,在不同气氛中升温至 425℃。在保温/结束阶段,将温度在 425℃ 下,先在快速升

温阶段的气氛中保持 0.5—1hr.，之后在一系列含蒸汽但无分子氧气氛中保持 6hr.。各参数汇总列于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述。

D 部分

该 D 部分说明在本发明方法的保温/结束阶段中，温度对催化剂前体转变为活性催化剂的影响。

将 A 部分的催化剂前体结构物置于一 30.48cm×30.48cm×2.54cm 盘上，放入箱式炉。该盘由不锈钢筛网并且约有 40% 敞孔面积的不锈钢制成。在开始升温阶段，不控制升温速度，将该结构物在空气中，从室温（约 25℃）加热到 275℃。之后在快速升温阶段，以 4℃/min 的程序升温速度，在 50mol% 空气/50% 蒸汽气氛中，将温度升至 383℃ 或 425℃。在保温/结束阶段，先在快速升温阶段的气氛中保持该快速升温阶段的温度（383℃ 或 425℃）的 0.5—1hr.，再在 50mol% 蒸汽/50mol% 氮气气氛中保持上述温度 6hr.。各参数汇总于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述。

实施例 2

A 部分

该部分说明按 US4338853 中例 1—7 所述方法，制备不同结晶形态的钒磷氧化物催化剂前体的方法。

在一装备如上述例 1. A 部分所述的 12L 圆底烧瓶中，装入 7340 ml 异丁醇和 513.5g (2.82mol) V_2O_5 。开始搅拌，加入 663.97g (6.78mol) 100% H_3PO_4 与 1129ml 异丁醇的溶液。使制成的混合物回流约 16hr.，得到一浅兰混合物。冷却该混合物，滤

出沉淀物，真空下室温中干燥之。干燥的沉淀物经约 1200ml 异丁醇洗涤后，在 145℃干燥约 2.5hr.，成为一干燥粉末。

B 部分

该 B 部分说明按 US4333853 所述常规方法，再加工成所需结构物，将现有技术催化剂前体转变成活性催化剂的方法。

空气中，400℃下，将 A 部分的干燥粉末焙烧约 1hr.。将催化剂前体粉末混合至含约 4 (4.0) wt%硬脂酸，送入装有适宜模子的 Stokes 512 旋转压片机，压制成所需形状 of 催化剂结构物，即 3.97mm 的三瓣形。将挤出压力调到使该结构物的平均(侧)挤压强度为 13.3N—89N (3lb—20lb)。对如此制成的成型催化剂的结构物的操作性能的测试，如下面例 4 所述。

C 部分

该 C 部分说明，按本发明方法，将现有技术的催化剂前体 (US4333853) 转变成活性催化剂的方法。

将 A 部分的干燥粉末在 260℃氮气中加热进一步干燥 1hr，然后充入分子氧，逐渐置换/稀释氮气氛，该分子氧的加入量要逐渐增大，直到达到 21mol%氧/79mol%氮的空气组成为止，此时保持温度 1hr.，得到灰黑色催化剂前体粉末。将该催化剂前体粉末混合至含约 4 (4.0) wt%石墨，送入备有适宜模子的 Stokes 512 旋转压片机，压制成所需形状 of 催化剂结构物，即 3.97mm 三瓣形。挤出压力调到使该结构物的平均(侧)挤压强度为 13.3N—89N (3lb—20lb)。将该催化剂前体结构物置于一 30.48×30.48cm×2.54cm 盘上，放入箱式炉。该盘由不锈钢筛网且约有 40%敞孔面积的不锈钢制成。在开始升温阶段，不控制升温速度，将该结构物在空气中，从室温

(约 25℃)加热到 275℃。之后在快速升温阶段,在 25mol%空气/50mol%蒸汽/25mol%氮气氛中,以 4℃/min 的程序升温速度升温至 425℃。在保温/结束阶段,将温度在 425℃下,先在快速升温阶段气氛中保持 1hr,再在 50mol%蒸汽/50mol%氮气中保持 6hr。各参数汇总列于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述。

实施例 3

A 部分

该 A 部分说明按 US4632915 中例 1 所述方法及随后加工成所需结构物后,制备铁/锂促进的钒磷氧化物催化剂的方法。

向一 12L 圆底烧瓶内加 8300ml 异丁醇。该烧瓶装备如上面例 1、A 部分所述,此外还装有一水冷却的 Dean Stark 收集器和一粗玻璃料的气体分散管。开始搅拌并冷却异丁醇至约 10℃—15℃。向该冷却的异丁醇中加入置于室温下的 901.8g (7.87mol) 85.5% H_3PO_4 和 343.4g (2.42mol) P_2O_5 的溶液。将配制的溶液冷至约 5℃—10℃。搅拌下,向该冷却溶液中加入 963.0g (5.29mol) V_2O_5 , 1.35g (0.032mol) LiCl , 0.96g (0.017mol 或克原子) 铁粉,另外再加 1.0 l 异丁醇。在 4.67hr. 内,通过气体分散管,向该搅拌的混合溶液中通入无水氯化氢 [HCl (2037.0g, 55.81mol)] 气体,同时将温度保持在 40—50℃。加热该溶液至回流并在回流下保持约 2hr.。之后在常压下,5hr. 内,分离出 5.4 l 馏出物,再另外回流 1.38hr., 再于 2.36hr. 内分离另外 1.5 l 馏出物。将混合物冷却并定量转移到瓷盘中,在箱式炉内 150℃ 下干燥约 5.5hr.。该干燥物再移入另一箱式炉,250—260℃ 氮气氛中

加热约 3hr. 再用空气逐渐置换氟气氛,另加热 3hr.,得到一灰黑色催化剂前体粉末。

用一 50.8cm(20 英寸)旋转盘式造粒机,用水喷雾将该催化剂前体粉末制成球形。于一连续筛网带炉内,空气中,165℃下干燥之。炉内停留时间约 0.083hr.(5min)。干燥后的球粒筛分成直径约 4.0—8.0mm 的球粒。

B 部分

该 B 部分说明用 US4632915 所述常规方法,将制成所需形状的现有技术的催化剂前体转变成活性催化剂的方法。

按 US4632915 所述活化方法,将上述制成的成型催化剂(前体)结构物活化。不同之处是将该结构物(12.0g)放入一内径 1.092cm×长 30.48cm(内径 0.43 英寸×长 1 英尺)的固定床不锈钢管式反应器。活化后,按 1℃/hr. 加热反应器至 400℃(干燥空气中 280℃),同时从约 280℃开始,向该成型催化剂结构物通入含 0.6mol% 正丁烷的空气,对该结构物进行处理,待温度达到 400℃后,向催化剂通入含正丁烷的空气流约 24hr. 老化之。对如此活化并进一步处理的成型催化剂结构物的操作性能的测试如下面例 4 所述,不同之处是反应在 1.5mol% 丁烷,1150GHSV 和 88mol% 丁烷转化率条件下进行测试。

C 部分

该 C 部分说明按照模仿本发明方法的转变方法(但不在本发明范围之内),将具有所需结构的现有技术催化剂前体(US4632915)转变为活性催化剂的方法。

将上述 A 部分制备的但 P/V 原子比为 1.15 的催化剂前体结构物置于一 30.48cm×30.48cm×2.54cm 盘上,放入箱式炉。

该盘由不锈钢筛网且约有 40% 敞孔面积的不锈钢制成。在开始升温阶段, 不控制升温速度, 将该结构物在空气中, 从室温 (约 25℃) 加热到 250℃。之后在快速升温阶段, 在 100% 空气中, 以 25℃/min 的程序升温速度升温至 425℃。在保温/结束阶段, 将温度在 425℃ 下, 先在快速升温阶段的气氛中保持约 1.4hr., 之后在 50mol% 蒸汽/50mol% 氮气中保持 6hr.。各参数汇总列于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述。只是反应在 1.5mol% 丁烷, 1150GHSV 和 88mol% 丁烷转化率条件下进行。

D 部分

该 D 部分说明按本发明方法将现有技术催化剂前体 (US4632915) 转变为活性催化剂的方法。

将上述 A 部分制备的但 P/V 原子比为 1.15 的催化剂前体结构物置于一 30.48cm × 30.48cm × 2.54cm 盘上, 放入箱式炉。该盘由不锈钢筛网约有 40% 敞孔面积的不锈钢制成。在开始升温阶段, 不控制升温速度, 将该结构物在空气中, 从室温 (约 25℃) 加热到 275℃, 之后在快速升温阶段, 以 4℃/min 的程序升温速度, 在 75mol% 空气/25mol% 蒸汽气氛中, 将温度升至 425℃。在保温/结束阶段, 先在快速升温阶段的气氛中保持该 425℃ 温度 1hr.。再在 50mol% 蒸汽/50mol% 氮气气氛中保持该温度 6hr.。各参数汇总列于表 1。对如此制备的成型催化剂结构物操作性能的测试如下面例 4 所述, 只是反应在 1.5mol% 丁烷, 1150GHSV 和 88mol% 丁烷转化率条件下进行。

表 1

催化剂	开始升温阶段		快速升温阶段		
	温度℃	气氛, mol %	温度℃	气氛, mol %	程序升温速度
1-B-1 ¹	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	1
1-B-1 ¹ -a ¹	275	100 空气	425	100 空气	1
1-B-2	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	2
1-B-2-a ¹	275	100 空气	425	100 空气	2
1-B-3	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	4
1-B-3-a ¹	275	100 空气	425	100 空气	4
1-B-4	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	8
1-B-5	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	12
1-B-6 ¹	275	100 空气	425	50 空气/50 蒸汽	25
1-B-6-a ¹	275	100 空气	425	100 空气	25
1-C-1 ¹	275	100 空气	425	75 蒸汽/25N ₂	4
1-C-2	275	100 空气	425	25 空气/75 蒸汽	4
1-C-3	275	100 空气	425	25 空气/25 蒸汽/50N ₂	4
1-C-4	275	100 空气	425	50 空气/25 蒸汽/25N ₂	4
1-C-5	275	100 空气	425	75 空气/25 蒸汽	4
1-D-1	275	100 空气	383	50 空气/50 蒸汽	4
1-D-2	275	100 空气	400	50 空气/50 蒸汽	4
2-B ^{1,2}	—	—	—	—	—
2-C	275	100 空气	425	25 空气/50 蒸汽/25N ₂	4
3-B ^{1,2}	—	—	—	—	—

表 1(续)

催化剂	温度, °C	气氛, mol %		保温/结束阶段		时间, hr	
		开始	最后			开始	最后
1-B-1 ¹	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-1-a ¹	425	100 空气	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-2	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-2-a ¹	425	100 空气	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-3	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-3-a ¹	425	100 空气	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-4	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-5	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-6 ¹	425	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-B-6 ¹ -a ¹	425	100 空气	50 蒸汽/50N ₂			1	6
1-C-1 ¹	425	75 蒸汽/25N ₂	75 蒸汽/25N ₂			0.5-1	6
1-C-2	425	25 空气/75 蒸汽	75 蒸汽/25N ₂			0.5-1	6
1-C-3	425	25 空气/25 蒸汽/50N ₂	50 蒸汽/50N ₂			0.5-1	6
1-C-4	425	50 空气/25 蒸汽/25H ₂	50 蒸汽/50N ₂			0.5-1	6
1-C-5	425	75 空气/25 蒸汽	25 蒸汽/75N ₂			0.5-1	6
1-D-1	388	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			0.5-1	6
1-D-2	400	50 空气/50 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			0.5-1	6
2-B ^{1,2}	—	—	—			—	—
2-C	425	25 空气/50 蒸汽/25N ₂	50 蒸汽/50N ₂			1	6
3-B ^{1,2}	—	—	—			—	—
3-C ^{1,4}	425	100 空气	50 蒸汽/50N ₂			1.4	6
3-D	425	75 空气/25 蒸汽	50 蒸汽/50N ₂			1	6

- 1、对比
- 2、如 US4333853 所述，在 400℃空气中焙烧约 1hr. .
- 3、按 4632915 所述的活化和进一步处理方法制备。
- 4、模仿但不在本发明方法范围的方法，在快速升温阶段气氛中无蒸汽成分且程序升温速度为 25℃条件下制备。

实施例 4

除另有说明，在一组标准化反应条件下，对每一催化剂的操作性能进行测试。该标准化条件为：含 $2.4 \pm 0.2 \text{ mol}\%$ 正丁烷的合成空气 ($21 \text{ mol}\%$ 氧气/ $71 \text{ mol}\%$ 氮气)， $1.034 \times 10^2 \text{ KPa-g}$ (15.0 psig) 进料口压力和 1500 GHSV 。将待测催化剂 (12.0g) 装入一内径 $1.092 \text{ cm} \times$ 长 30.48 cm (0.43 英寸内径 $\times$ 1 英尺长) 反应器，使催化剂床长约 15.24 cm (6 英寸)。除另有说明，催化剂在标准化的操作性能测试条件下，先运行约 20—100hr.，再测出反应(浴)温度和反应收率。催化剂在 $85 \pm 2 \text{ mol}\%$ 正丁烷转化率条件下运行时，测出每一催化剂的反应(浴)温度和最大反应收率。各参数和结果列于表 2。

比较用各种催化剂材料测出的反应温度，[将催化剂 1—B—2，1—B—3，1—B—4，1—B—5 和 1—B—6— α (较低浴温) 与 1—B—1，1—B—1— α ，1—B—2— α ，1—B—3— α 和 1—B—6— α (较高浴温)，1—C—2，1—C—3，1—C—4 和 1—C—5 (较低浴温) 与 1—C—1 (较高浴温)，3—D (较低浴温) 与 3—B 和 3—C (较高浴温)，2—C 与 2—B (相等浴温) 进行比较]，清楚说明，用本发明方法从催化剂前体制成的催化剂比用常规方法从催化剂前体制成的催化剂的优越之处。一般，比较马来

酸酐的 mol% 收率 [将催化剂 1-B-2, 1-B-3, 1-B-4, 1-B-5 和 1-B-6 (较高收率) 与 1-B-1, 1-B-1-a, 1-B-2-a, 1-B-3-a 和 1-B-6-a (较低收率); 1-C-2, 1-C-3, 1-C-4 和 1-C-5 (较高收率) 与 1-C-1 (较低收率); 2-C (较高收率) 与 2-B (较低收率); 3-D (较高收率) 与 3-B 和 3-C (较低收率) 进行比较], 同样表明用本发明方法从催化剂前体制成的催化剂, 比用常规方法从催化剂前体制成的催化剂的操作性能优越。因此, 在相同或较低反应温度下反应产率较高的综合优点具有重大经济意义。

因此, 本发明提供的将催化剂前体转变成活性催化剂的方法, 完全满足了达到上述目的和优点的要求, 这一点是显而易见的。本发明虽然针对各种具体实例和实施方案进行了描述, 但应理解, 本发明并不限于此。根据上述说明, 许多替换方式, 改性方法及变动方式对该领域普通技术人员都是显而易见的。因此, 所有这种替换、改性和变动方式均落入本发明范围之内。

表 2

催化剂	正丁烷 mol%	GHSV, hr ⁻¹	温度 (°C)	转化率 mol%	选择性 mol%	收率 mol%
1-b-1 ¹	2.4	1500	436	85	64	54
1-B-1-a ¹	2.4	1500	445	85	58	49
1-B-2	2.4	1500	421	85	65	55
1-B-2-a ¹	2.4	1500	440	85	64	54
1-B-3	2.4	1500	400	85	68	58
1-B-3-a ¹	2.4	1500	424	85	66	56
1-B-4	2.4	1500	415	85	67	57
1-B-5	2.4	1500	416	85	64	54
1-B-6	2.4	1500	415	85	65	55
1-B-6-a ¹	2.4	1500	428	85	65	55
1-C-1 ¹	2.4	1500	426	85	62	53
1-C-2	2.4	1500	406	85	69	59
1-C-3	2.4	1500	406	85	68	58
1-C-4	2.4	1500	413	85	68	58
1-C-5	2.4	1500	404	85	67	57
1-D-1	2.4	1500	419	85	69	59
1-D-2	2.4	1500	408	85	68	58
1-B ¹	2.4	1500	419	85	65	55
2-C	2.4	1500	420	85	68	58
3-B ¹	1.5	1150	421	88	60	53
3-C ¹	1.5	1150	428	88	66	58
3-D	1.5	1150	398	88	68	60

对比