

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B01J 27/198 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032917.8

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511476A

[22] 申请日 2007.8.24

[21] 申请号 200780032917.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.5 [33] US [31] 60/824,529

[86] 国际申请 PCT/US2007/076747 2007.8.24

[87] 国际公布 WO2008/030714 英 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.5

[71] 申请人 胡茨曼石油化学公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 M·W·福克纳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 王长青

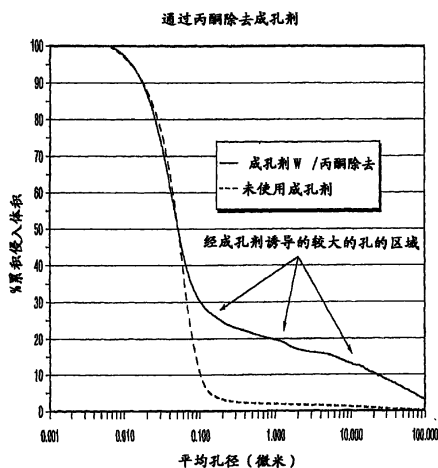
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

## [54] 发明名称

改进的马来酸酐催化剂及其制备方法

## [57] 摘要

本发明提供一种制备氧化钒/氧化磷催化剂的方法，所述方法包括：(i) 制备含钒、磷和任选的促进剂元素的催化剂前体粉末；(ii) 通过热处理将催化剂前体粉末转化成活化催化剂；和(iii) 压缩活化催化剂成为所需的形状以形成所述氧化钒/氧化磷催化剂。所述氧化钒/氧化磷催化剂可用于通过催化氧化烃进料物流生产马来酸酐。



1. 一种制备氧化钒/氧化磷催化剂的方法，所述方法包括：
  - (a) 通过在含醇的介质中混合钒化合物与磷化合物和干燥该混合物而制备催化剂前体粉末；
  - (b) 通过压缩使催化剂前体粉末形成催化剂前体块；
  - (c) 通过在三个受控步骤中加热催化剂前体块而将所述催化剂前体块转化成活化催化剂；和
  - (d) 通过压缩使活化催化剂形成预定的形状以生产氧化钒/氧化磷催化剂。
2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (d) 之前，将活化催化剂造粒和随后与可用溶剂除去的成孔剂混合，其混合比例足以提供以活化催化剂的总重量计约 6-16 重量%的成孔剂浓度。
3. 权利要求 2 的方法，其中通过步骤 (e) 向氧化钒/氧化磷催化剂施用溶剂而除去所述可用溶剂除去的成孔剂。
4. 权利要求 3 的方法，其中所述可用溶剂除去的成孔剂是三羟甲基丙烷、马来酸酐、聚环氧乙烷、1, 1, 1-三(羟甲基)乙烷或它们的组合。
5. 权利要求 3 的方法，其中所述可用溶剂除去的成孔剂是 1, 1, 1-三(羟甲基)乙烷。
6. 权利要求 3 的方法，其中所述溶剂包括乙醇、甲醇、甲基乙基酮、乙酸乙酯、丙酮、超临界 CO<sub>2</sub> 或它们的组合。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述预定的形状是丸粒。
8. 一种用于烃氧化的方法，所述方法包括：在约 300-600℃ 的温度下使烃与氧化钒/氧化磷催化剂接触，其中所述氧化钒/氧化磷催化剂通过在三个受控步骤中将含钒和磷以及任选的促进剂元素的催化剂前体块转化成活化催化剂制得；将活化催化剂造粒以制得颗粒；和使所述颗粒成形为预定的形状从而形成所述氧化钒/氧化磷催化剂。
9. 权利要求 8 的方法，其中使可用溶剂除去的成孔剂与所述颗粒

混合。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述烃是直链上具有 4 个碳的烃。
11. 权利要求 8 的方法，其中所述烃是正丁烷。
12. 通过权利要求 1 的方法生产的氧化钒/氧化磷催化剂。
13. 权利要求 12 的催化剂，其中所述催化剂包含的促进剂元素包括 Mo、Nb、Cr、Fe 或它们的组合。

## 改进的马来酸酐催化剂及其制备方法

### 相关申请的交叉引用

[0001] 无

### 关于联邦政府资助的研究或开发的申明

[0002] 无

### 技术领域

[0003] 本发明涉及氧化钒/氧化磷催化剂、制备该催化剂的方法和该催化剂在马来酸酐生产中的用途。

### 背景技术

[0004] 马来酸酐可在多种产品例如合成树脂的生产中用作原料，和通常可通过催化氧化正丁烷制得。选择用于进行该氧化的催化剂通常含钒、磷、氧(VPO)和任选的促进剂组分。

[0005] 通常通过在适合于将五价钒还原成四价态的条件下，使含钒化合物与含磷化合物和任选的含促进剂组分的化合物接触从而形成含磷酸氢氧钒和任选的促进剂组分的催化剂前体而制得这些 VPO 催化剂。随后可以回收这些催化剂前体，和通常通过在模具中压缩使它们形成成型体，例如片剂或丸粒。在压片或形成丸粒过程中也通常掺入润滑剂进行辅助。随后可煅烧这些丸粒或片剂以将催化剂前体转变成含焦磷酸氧钒的活性催化剂。

[0006] 如美国专利 No. 5, 275, 996 所公开的(该专利全文经此引用并入本文)，除去促进剂组分之外，还可另外加入高蒸气压添加剂以控制催化剂的孔结构来制备 VPO 催化剂。该专利中公开的添加剂包括聚环氧乙烷、己二酸、柠檬酸、草酸、硬脂酸、软脂酸、月桂酸、十四

烷酸、上述这些酸的酯、萘、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、纤维质材料、单糖、多糖、氢化植物油、蜡和凝胶。使用这些添加剂的一个缺点是通常在使用汽提气的条件下通过高温下进行热处理从催化剂中除去这些添加剂，所述汽提气可能使催化剂减活，导致过度汽提或脱水和由于增加处理时间而降低催化剂的生产能力以及在高温下处理可燃材料时需要进行严格控制。

[0007]因此，一直尝试获得新型和改进的 VPO 催化剂和方法以及制备新型和现有技术 VPO 催化剂的方法，以达到降低成本和/或强化这些催化剂的活性、选择性和生产能力的目的。

## 发明内容

[0008]在用于生产氧化钒/氧化磷催化剂的方法的一个实施方案中解决了本领域中的这些和其它需求，其中所述氧化钒/氧化磷催化剂适用于氧化非芳烃以生产马来酸酐。所述方法包括以下步骤以生产氧化钒/氧化磷催化剂：通过在含醇的介质中混合钒化合物与磷化合物和干燥该混合物而制备催化剂前体粉末，通过压缩使催化剂前体粉末形成催化剂前体块，通过热处理将催化剂前体块转化成活化催化剂和通过压缩使活化催化剂形成预定的形状。也可在形成预定的形状前用可用溶剂除去的成孔剂处理活化催化剂以提供其中含较高孔浓度的氧化钒/氧化磷催化剂，以在氧化物催化剂中实现产物气体和反应物气体的快速内部和外部扩散。

[0009]前面的内容已经非常宽泛地概述了本发明的特征和技术优势，从而可以更好地理解下面的本发明的详细说明。下文将描述形成本发明权利要求主题的本发明的附加特征和优点。本领域技术人员应理解，基于本发明所公开的构思和具体实施方案，可以很容易对它们进行修改或设计出其它结构以实现本发明的相同目的。本领域技术人员也应理解，这些等价构形没有偏离所附权利要求中要求保护的本发明的精神和范围。

## 附图说明

[0010]现在参考所附附图详细描述本发明的优选实施方案，其中：

[0011]图 1 图示了当未使用成孔剂和使用成孔剂时，累积侵入体积与孔径的关系；

[0012]图 2 图示了当未使用成孔剂和使用成孔剂时，累积侵入体积与孔径的关系；和

[0013]图 3 图示了当未使用成孔剂和使用成孔剂时，侵入差值的对数  $\log$  与孔径的关系。

## 具体实施方式

[0014]一个实施方案包括用于制备有效催化氧化烃、更具体地将  $C_4$  烃催化氧化成马来酸酐的氧化钒/氧化磷催化剂的方法。已经出人意料地发现当使用通过所述方法制备的催化剂时，可以使正丁烷或其它烃转化成马来酸酐的活性和产量提高。此外，氧化钒/氧化磷催化剂的最终化学性质可以比常规方法生产的催化剂更均匀。

[0015]氧化钒/氧化磷催化剂的成形体具有至少约  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  的 B. E. T. 比表面积、约 4.0-4.5 的平均钒氧化态、至少约  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  的总孔体积、约 1.0-2.0  $\text{g}/\text{cm}$  的标准表观成形体密度、至少约 4 磅的抗碎强度和约 1.0-1.2 的磷原子：钒原子比。可通过包括以下步骤的方法制备这些催化剂：活化催化剂前体以形成活化催化剂，任选用可用溶剂除去的成孔剂处理活化催化剂，将活化催化剂形成预定的形状，用适合的溶剂从成形的催化剂除去任选的成孔剂，和在适度的温度下干燥以生产氧化钒/氧化磷催化剂。

[0016]用于本发明的目的，术语“产率”指所获得的马来酸酐的摩尔数与加入反应器的烃原料的摩尔数之比乘以 100，用摩尔百分数表示。

[0017]术语“选择性”指所获得的马来酸酐的摩尔数与反应的或转化的烃原料的摩尔数之比乘以 100，用摩尔百分数表示。

[0018]术语“转化率”指反应的烃原料的摩尔数与加入反应器的

烃原料的摩尔数之比乘以 100，用摩尔百分数表示。

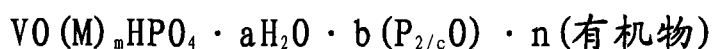
[0019]术语“重量/重量生产能力”指每单位催化剂每小时生产的马来酸酐重量。

[0020]术语“重量/面积生产能力”指每单位催化剂 B. E. T. 展开表面积每小时生产的马来酸酐重量。

[0021]术语“空速”或“气时空度”或“GHSV”指以标准(273K, 14.7 psig)立方厘米每小时表示的气体进料体积流量除以以立方厘米表示的本体催化剂体积，表示为  $\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{小时}$  或  $\text{hr}^{-1}$ 。

[0022]术语“气流体积与催化剂重量的比”指含烃和空气或氧气的气体的体积流量与所述气体流过的催化剂床层的重量的比值，表示为 g/cc-分钟。

[0023]可以根据美国专利 No. 5,137,860 和 No. 5,364,824 中描述的那些制备适合使用的催化剂前体，这两篇专利全文经此引用并入本文。通常催化剂前体由以下通式表示：



其中 M 是至少一种选自元素周期表第 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB 和 VIIIA 族的元素以及它们的混合物的促进剂元素；m 是零(0)-约 0.2 的数值；a 是至少约 0.5 的数值；b 是使 P/V 原子比为约 0.9-1.3 的数值；c 是表示磷的氧化值的数值和值为 5；和 n 是表示嵌入或吸留的有机物组分的重量百分数的数值。

[0024]可通过将基本是含五价钒的化合物和含五价磷的化合物加入醇介质中以形成催化剂前体浆液制备催化剂前体。可以任何便利的方式同时或相继向醇介质中加入含钒的化合物和含磷的化合物。在将含钒的化合物和含磷的化合物加入醇介质中以形成催化剂前体浆液之后，优选通过加热混合物(必要时伴有搅拌)直至获得蓝色的溶液或浆液，将至少一部分钒还原成+4 的价态。通常，在回流温度下加热浆液约四(4)-二十(20)小时就足够了。

[0025]可用作氧化钒/氧化磷催化剂中钒源的含五价钒的化合物包括五氧化二钒或钒盐例如偏钒酸铵、三卤化氧钒和烷基羧酸钒。这

些化合物中，优选五氧化二钒。

[0026]可用作氧化钒/氧化磷催化剂中磷源的含五价磷的化合物包括磷酸，五氧化二磷或全卤化磷例如五氯化磷。这些磷化合物中，优选磷酸和五氧化二磷。

[0027]在制备催化剂前体中使用的醇优选是无水的，和在一些实施方案中所使用的醇能够在添加钒化合物或者在混合和加热时将至少一部分钒还原成+4价态。此外，所述醇可以是磷化合物的溶剂和相对于磷化合物是相对惰性的。优选地，所述醇不是催化剂前体的溶剂。当催化剂前体溶于醇介质中的情况下，可通过除去一部分醇容易地使前体沉淀。适合的醇包括伯醇和仲醇例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)、2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、4-甲基-2-戊醇和1,2-乙二醇(乙二醇)。这些醇中，优选异丁醇(IBA)。

[0028]必要时，可将固体、固体的悬浮体或溶液形式的任选的促进剂元素加入催化剂前体浆液中。可用作促进剂元素的来源的促进剂化合物包括金属卤化物、金属醇盐和金属羧酸盐。这些化合物中，优选金属羧酸盐。对于金属盐，适合的羧酸盐包括甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、异丁酸盐、戊酸盐、己酸盐、庚酸盐、辛酸盐、壬酸盐、癸酸盐和2-乙基己酸盐。这些羧酸盐中，优选2-乙基己酸盐。在一个实施方案中，促进剂元素包括Mo、Nb、Cr、Fe或它们的组合。

[0029]可以金属2-乙基己酸盐在醇、酯、芳烃和烷烃中的溶液的形式将促进剂元素加入催化剂前体浆液中。这些溶剂中，优选异丁醇、异丁酸异丁基酯、癸烷和石油溶剂成分，但并不限定对溶剂的选择。在一个实施方案中，在加入浆液之前，金属2-乙基己酸盐以20wt%或更小的量溶解在适合的溶剂中。

[0030]可在浆液温度在室温至催化剂前体浆液混合物的回流温度之间变化的回流期之前、期间或之后，将促进剂金属2-乙基己酸盐加入氧化钒-氧化磷催化剂前体浆液中。再这些添加时机中，优选回流期间和浆液温度小于40℃。因为促进剂源通常对磷化合物是反应性

的,所以优选在基本已通过反应消耗了钒化合物生成 VPO 化合物之前,不向反应系统提供促进剂源。或者,在一些实施方案中,可增大 P/V 比高于最优值。不受理论束缚,该增大目的是驱动钒化合物完成反应。因此,一种制备方法称为“后”方法,其中,首先在高温下使钒化合物与适度过量的磷化合物(例如 P/V 比为 1.05-1.20)反应,直至钒化合物基本耗尽;和之后使促进剂源化合物与残留的磷化合物反应以将促进剂掺入催化剂前体中。可在任意适合的温度下进行钒化合物和磷化合物之间的反应。在一个实施方案中,该反应进行的温度可以是约 90-120℃,便利地在大气回流温度下进行。随后可将反应混合物冷却至低于 40℃以添加促进剂源。

[0031]在另一实施方案中,钒化合物和磷化合物在约 90-120℃的温度下、使用 1.05-1.15 的 P/V 比进行反应;将反应混合物冷却至低于 40℃以添加促进剂源,和任选另外增加磷酸;和随后将反应系统再次加热至约 90-120℃的温度下以将促进剂化合物掺入前体结构中。

[0032]在实施钒还原的过程中,含任选的促进剂元素的催化剂前体形成并由醇介质中以细分沉淀物形式沉淀出来。在冷却至低于约 50℃之后,可以通过本领域技术人员所熟知的常规技术回收催化剂前体沉淀物,包括过滤、离心和倾析。所得催化剂前体粉末干燥后是粉末状、具有自由流动的稠度,这与通过加热溶液至干态回收催化剂前体时通常获得饼状剩余物不同。

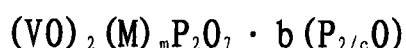
[0033]为避免醇与催化活性钒位点的反应,可在低氧含量或无氧含量例如干氮的气氛下进行干燥。可在相对温和的温度下例如约 110-150℃干燥催化剂前体沉淀物,和随后在约 200-275℃的温度下进行“后干燥”处理(烘烤)。在一个实施方案中,通过后干燥温度范围内的惰性气体中流化催化剂前体粉末进行后干燥处理。一旦床层达到所需温度,则它可在该温度下保留适合的时段例如 30 分钟-2 小时,和之后加入空气/蒸汽混合物,优选以渐增的时序达到最大约 10-30% 的氧,之后在惰性气氛下将床层冷却至室温。

[0034]虽然可以通过下面描述的气体处理和热处理直接将获得的

催化剂前体粉末转化成活化催化剂，但优选的实施方案包括首先在压机或模具中压缩催化剂前体粉末以生成催化剂前体块。可将所述块压缩至任意所需的形状或形式例如圆柱体、立方体或球体，至约  $1.20-1.70 \text{ g/cm}^3$ 、优选约  $1.40-1.60 \text{ g/cm}^3$  的测量密度。催化剂前体块的最小主尺寸可以是至少约  $1/16$  英寸- $1/8$  英寸，优选至少约  $5/32$  英寸- $1/2$  英寸。以前体块的总重量计，必要时可以加入约 2-6 %或约 0-10 %或约 2-6 %的量的粘合剂和/或润滑剂，和可包括淀粉、脂肪酸钙、硬脂酸和石墨。

[0035] 随后可将催化剂前体粉末或催化剂前体块通过以受控方式使用顺序的气体处理和热处理(有时称为煅烧)的一系列步骤转化成活化催化剂。不受理论束缚，优选这样的转化用于制备优良的催化剂。该转化可以以三个受控阶段进行：(1) 初始加热阶段，(2) 快速加热阶段和(3) 维持/整理阶段。

[0036] 在一个实施方案中，如美国专利 No. 5,137,860 中所述，在三个阶段中热处理催化剂前体块以生产活化催化剂，该专利全文经此引用并入本文。通过活化生产的活化催化剂对应于具有下面通式的组合物：



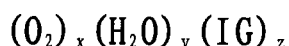
其中 M 是至少一种选自元素周期表第 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB 和 VIIIA 族的元素以及它们的混合物的促进剂元素；m 是零(0)-约 0.2 的数值；b 是使 P/V 原子比为约 1.0-1.3 的数值；和 c 是表示磷的氧化值的数值和值为 5。钒的氧化态是约 4.0-4.5，优选约 4.06-4.30。

[0037] 虽然如上述通式所示的活化催化剂的磷与钒(磷/钒或 P/V)的原子比为约 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 原子比的数值可以是低至约 0.9，和多至上述的约 1.3。当促进剂元素作为当活化催化剂组分存在时，促进剂元素与钒(促进剂元素/钒或 M/V)的总原子比可以是约 0.0001-0.2，优选约 0.0005-0.1，最优选约 0.001-0.05。活化催化剂可以表现出强化的催化剂活性和对马

来酸酐的优良的选择性和产率。另外，可以通过使用可用溶剂除去的孔改性剂以如上所述在催化剂中生产高比例的孔来强化活性。

[0038]在初始加热阶段中，可在选自空气、蒸汽、惰性气体和它们的混合物的气氛中以任意便利的加热速率加热催化剂前体块。在一个实施方案中，可将催化剂前体块加热至不超过相变引发温度的温度，相变引发温度可以是约 300℃。通常，用于初始加热阶段的适合的温度范围为约 200-300℃，或者约 250-275℃。

[0039]在初始加热阶段中已经达到所需温度之后，可用含分子氧/蒸汽的气氛置换初始选定的气氛(这种情况下它不含分子氧和蒸汽和/或组成不同于快速加热阶段所需的组成)，同时将催化剂前体维持在初始加热阶段中达到的温度。该气氛任选可以含有惰性气体，和其本身可便利地由下面的通式表示：



其中 IG 是惰性气体，和 x、y 和 z 分别表示含分子氧/蒸汽的气氛中 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 IG 组分的摩尔%(或体积 %)；其中 x 的值大于零(0) mol %但小于 100 mol %；y 的值大于零(0) mol %但小于 100 mol %；和 z 的值表示含分子氧/蒸汽的气氛的余量。在一个实施方案中，所述气氛可含有至少一部分分子氧和水(蒸汽形式)。如通式所示，在该气氛中任选存在惰性气体。适用于含分子氧/蒸汽的气氛中的惰性气体的非限定性实例包括(分子)氮、氩、氦和类似物，通常优选氮。

[0040]一旦提供了含分子氧/蒸汽的气氛，可使催化剂前体块进行快速加热阶段。在快速加热阶段中，以约 2-12℃/分钟、优选约 4-8℃/分钟的程序升温速率将初始加热阶段的温度增大至有效从催化剂前体块消除或除去水合作用的水的值。通常，适合的温度是约 340-450℃或至少约 350℃或约 375-425℃。

[0041]快速加热阶段之后，可使催化剂前体进行维持/整理阶段。维持/整理阶段中，维持含分子氧/蒸汽的气氛，同时调整温度值大于 350℃但小于 550℃，优选约 375-450℃，最优选约 400-425℃。随后维持调整的温度，首先在含分子氧/蒸汽的气氛中维持有效使钒氧化态

从约+4.0变化至约+4.5或简单地从约4.0变化至约4.5的时间,和之后在非氧化的含蒸汽的气氛中维持有效完成催化剂前体至活性催化剂的转变的时间以生产活化催化剂。与含分子氧/蒸汽的气氛相似,非氧化的含蒸汽的气氛可任选含有惰性气体,惰性气体通常优选氮。

[0042]应理解,非氧化的含蒸汽的气氛不必完全不含分子氧。然而,在一个实施方案中,该气氛优选基本不含分子氧。因此,分子氧可以以不能有效使钒进一步氧化超出约+4.0至约+4.5的所需氧化态、更特别是不超出约+4.5的最大所需氧化态的量存在。通常,分子氧可以存在的量不超出非氧化的含蒸汽的气氛的约0.5 mol %。

[0043]为提供约+4.0至约+4.5的所需钒氧化态而在含分子氧/蒸汽的气氛中维持调整的温度的时长可在一定程度上取决于快速加热阶段中达到的钒氧化态,而快速加热阶段中达到的钒氧化态又可能在一定程度上取决于催化剂前体在所述的快速加热阶段的温度下暴露于含分子氧/蒸汽的气氛中的时长。在一个实施方案中,适合的时长为约0.25-2小时,优选的时长为约0.5-1小时。

[0044]在非氧化的含蒸汽的气氛中维持调整的温度的适合时长为至少1小时,虽然必要时也可以使用多至24小时或更长的时长,但是时长优选为约3-10小时和最优选约6小时。

[0045]随后可以将活化催化剂造粒,任选用可用溶剂除去的成孔剂处理和和在压机或模具中进一步压缩成预定的形状以生产成型体催化剂。可通过磨刀的机械运动将活化催化剂造粒成颗粒,所述磨刀与具有可通过所需尺寸颗粒的孔的保留筛操作性相连。在一个实施方案中,颗粒尺寸量级为200  $\mu\text{m}$ -1 mm,由穿过具有1/16"-1/8"孔的筛子制得。

[0046]随后可任选使颗粒与可用溶剂除去的成孔剂混合。可通过使用可用溶剂除去的成孔剂在催化剂中获得大量孔。此外,因为在生成孔的过程中使用温和条件,所以可以在不负面影响催化剂活性内表面的活性的条件下实现所需的孔尺寸分布。

[0047]可向颗粒中加入可用溶剂除去的成孔剂,使得混合物含约6-16wt%、优选约8-12wt%的成孔剂,以颗粒的总重量计。

[0048]可以添加的可用溶剂除去的成孔剂包括羧酸、酸酐、酯、醇、多元醇、碳水化合物、酮、蜡、芳烃(例如萘)、聚合物(例如聚苯乙烯, 聚乙烯醇(PVA))或它们的组合。在一个实施方案中, 成孔剂在通常在压实和压片过程中应用的温度下是固体和与磷酸钒催化剂发生负面的化学作用。

[0049] 在一个实施方案中, 可用溶剂除去的成孔剂是 1, 1, 1-三(羟甲基)乙烷、三羟甲基丙烷、马来酸酐、聚环氧乙烷或它们的组合。在一个实施方案中, 可用溶剂除去的成孔剂是 1, 1, 1-三(羟甲基)乙烷。

[0050]添加可用溶剂除去的成孔剂允许产物气体和反应物气体在最终成形体催化剂中快速内扩散。不受理论束缚, 较大的孔构成了分布这些气体的流动通道, 从而使反应气体到达催化剂活性表面和产物气体离开催化剂更细的孔。另外, 不受理论束缚, 气体的这种快速交换可以在使 C<sub>4</sub> 烃催化氧化成马来酸酐中最有效地使用更多的催化剂内表面。因此, 催化剂可以形成大的片剂或丸粒, 从而在不牺牲生产能力的情况下使通过催化剂床层的压降降低。图 1-3 图示了使用成孔剂相对于不使用成孔剂的优点。

[0051]催化剂也可表现出满足在商业反应器中使用的抗碎强度。重力和其它压实力容易将多孔催化剂主体压碎成粉末形式, 这可产生通过催化剂床层的高压降。不受理论束缚, 不够的抗碎强度通常与催化剂主体的低表观密度有关。虽然它们具有高的总孔体积和大比例的大孔, 但是已发现氧化钒/氧化磷催化剂表现出约 1.0-2.0 g/cm<sup>3</sup> 的很大的标准表观成形体密度和至少约 4 磅或至少约 6-10 磅的抗碎强度。应理解, 当催化剂的固相完全由氧化钒/氧化磷催化剂组成时, 标准表观成形体密度与测量的表观密度相同。当固相含有外来材料时, 可根据催化剂主体中 VPO 的重量分数调整测量的表观密度从而确定标准表观密度。因此, 如果:

$a_n$  =标准表观主体密度;

$a_m$  =测量的表观主体密度;

$x$  = 催化剂主体中 VPO 的重量分数; 则

$$a_n = a_n x$$

当不存在外来材料时, 标准(和测量的)表观主体密度是约 1.25-2.0 g/cm<sup>3</sup>。

[0052] 随后可在压机或模具中将颗粒和任选的可用溶剂除去的成孔剂混合物压制成预定的形状例如丸粒、片剂、球体、立方体或其它成形体。所述丸粒或成形体含有颗粒状氧化钒/氧化磷结构和任选的可用溶剂除去的成孔剂的混合结构, 该丸粒或成形体的主尺寸为至少约 1/8 英寸、至少约 5/32 英寸至 1/2 英寸, 因此每个成形体催化剂的体积为至少约 0.02 cm<sup>3</sup>, 优选至少约 0.03 cm<sup>3</sup>, 更优选至少约 0.05 cm<sup>3</sup>。

[0053] 在一个实施方案中, 可通过对成形体催化剂施用适合的溶剂将可用溶剂除去的成孔剂从成形体催化剂中除去。例如, 通过至少一次在适合的溶剂中浸泡和/或洗涤所述催化剂一定的时长, 可从所述催化剂中除去可用溶剂除去的成孔剂。浸泡的时长可取决于具体的可用溶剂除去的成孔剂/溶剂的组合, 但是通常可以是约 2-24 小时或约 6-8 小时或约 6-24 小时。可使用的溶剂的量可以是溶剂与成形体催化剂的比为约 1:2-2:1。也可通过在溶剂的连续物流中洗涤所述催化剂而从成形体催化剂中除去可用溶剂除去的成孔剂。同样, 洗涤的量可取决于具体的可用溶剂除去的成孔剂/溶剂的组合。

[0054] 可使用任意可溶解可用溶剂除去的成孔剂的溶剂。例如, 所述溶剂可包括一种或多种低分子量醇例如甲醇或乙醇、酮例如丙酮或甲基乙基酮、超临界 CO<sub>2</sub> 和/或酯例如乙酸乙酯。例如, 一个实施方案包括的溶剂含乙醇、甲醇、甲基乙基酮、乙酸乙酯、丙酮, 超临界 CO<sub>2</sub> 或它们的组合。

[0055] 在除去可用溶剂除去的成孔剂之后, 在催化剂的内表面上可以存在少量残留的碳、灰分或吸附的有机物种, 这可实现最高的可用催化剂活性。此外, 可通过任意适合的方式例如蒸馏或萃取从溶剂中回收可用溶剂除去的成孔剂。

[0056] 随后可在约 45-75°C 的温度下干燥丸粒或其它成形体催化

剂约 1-24 小时的时长以生产氧化钒/氧化磷催化剂。

[0057]可在多种反应器中使用制备的氧化钒/氧化磷催化剂以将非芳烃转化成马来酸酐。催化剂可在固定床反应器中以片剂、丸粒或类似物形式进行使用，或在流化床或输送床反应器中以粒度小于约 300 微米的粉碎催化剂颗粒形式进行使用。

[0058] 在一个实施方案中，在固定床(管式)、换热器类反应器中使用氧化钒/氧化磷催化剂。这些反应器的管可由铁、不锈钢、碳钢、镍和/或玻璃制成，直径可以是约 0.635 cm (0.25 英寸)-3.81 cm (1.5 英寸)，长度可以是约 15.24 cm (6 英寸)-609.6 cm (20 英尺)或更长。希望反应器的表面温度相对稳定和存在一些介质以从反应器导热。不受理论束缚，该介质辅助控温。该介质的非限定实例包括伍德金属、熔态硫、汞、熔态铅和共熔盐浴。也可使用其中绕管金属作为温度调节主体的金属单元反应器。

[0059]将非芳烃转化成马来酸酐的反应可以仅包括在高温下使混有含分子氧的气体(包括分子氧)例如空气或富含分子氧的直链上(或环结构)上含有至少四(4)个碳的烃与氧化钒/氧化磷催化剂接触。除去所述烃和分子氧之外，反应物进料物流中可存在或加入其它气体例如氮和蒸汽。在一个实施方案中，所述烃可以混有的含分子氧的气体(优选空气)的浓度可以是烃的约一(1)摩尔-十(10)摩尔%，和与氧化钒/氧化磷催化剂接触的空速可以是约 100-4,000 hr<sup>-1</sup>和温度是约 300-600℃(优选 1,500 hr<sup>-1</sup>和约 325-425℃)，以提供对马来酸酐的优良产率和选择性。

[0060]可在等于大气压、大于大气压或小于大气压的压力下进行该反应。在一个实施方案中，可在等于或接近大气压力下进行该反应。通常可便利地使用约 1.013 × 10<sup>-2</sup>kPa 表压(14.7 psig, 1 大气压)-3.45 × 10<sup>-2</sup>kPa 表压(50 psig)的压力。

[0061]可使用通过本发明的方法制备的催化剂将多数具有 4-10 个碳原子的非芳烃转化成马来酸酐。在一个实施方案中，所述烃的直链或环上可以含有不小于 4 个的碳原子。例如，对于转化成马来酸酐而

言，饱和烃正丁烷是令人满意的，但是异丁烷(2-甲基丙烷)是不令人满意的，虽然存在异丁烷不会带来害处。除去正丁烷之外，其它适合的饱和烃包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷和任意的上述饱和烃的混合物(含正丁烷或不含正丁烷)，只要饱和烃分子中存在直链上含有至少4个碳原子的烃链。

[0062]使用本发明的成形催化剂结构也适合将不饱和烃转化成马来酸酐。适合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、癸烯和任意的上述不饱和烃的混合物(含丁烯或不含丁烯)，同样，只要求分子中存在直链上含有至少4个碳原子的烃链。

[0063]环状化合物例如环戊烷和环戊烯也是用于使用氧化钒/氧化磷催化剂转化成马来酸酐的令人满意的原料。

[0064]对于上述原料，正丁烷是优选的饱和烃和丁烯是优选的不饱和烃，所有原料中最优选正丁烷。应注意，前述原料可以不是纯物质，可以是工业级烃。

[0065]在一个实施方案中，从前述适合的原料氧化得到的主产物是马来酸酐，虽然当原料是含大于4个碳原子的烃时也可制得少量的柠康酸酐(甲基马来酸酐)。可通过任意适合的方式回收使用氧化钒/氧化磷催化剂生产的马来酸酐。例如，可通过直接冷凝或在适合的介质中吸收、随后分离和净化马来酸酐来回收马来酸酐。

[0066]下面详细描述了目前为止已知用于实施本发明的最佳方法的具体实施例，以利于清楚理解本发明。然而，应理解这些关于本发明应用的详细描述虽然是优选实施方案，但是它们仅用于说明本发明和不应理解为用于限定本发明，因为对本领域技术人员来说根据该这些详细的说明符合本发明精神的多种变化和修改是很明显的。

### 实施例 1

[0067]根据美国专利 No. 5,137,860 的实施例 1 制备催化剂前体，该专利全文经此引用并入本文。在装配有桨式搅拌机、温度计、加热罩和回流冷凝器的 12 升圆底烧瓶中加入 9,000 mL 的异丁醇、378.3 g

(4.20 mol)的草酸( $C_2H_2O_4$ )和 848.4 g (4.66 mol)的五氧化二钒( $V_2O_5$ )。向该搅拌混合物中加入 997.6 g (10.76 mol)的磷酸( $H_3PO_4$ , 105.7 重量%)。使所得混合物回流约 16 小时以得到亮蓝色混合物。在 1-小时内汽提出约 25% (2.2 L)的异丁醇, 冷却混合物和通过倾析除去约 50%的剩余异丁醇。随后将所得浓缩的浆液定量转移至平底蒸发皿中和于氮气中在 110-150°C 下干燥 24 小时。随后于空气中在 250-260°C 下加热干燥的材料约 5 小时以产出灰黑色催化剂前体粉末。

[0068]通过共混使催化剂前体粉末含有约三 (3.0) 重量%的石墨, 在装配有适合的模具的 Stokes 512 旋转压片机上进行压缩, 和通过冲压生产直径为 1/2 英寸、厚度为 0.10-0.12 和密度为约 1.50 g/cm<sup>3</sup>的催化剂前体圆柱块。

[0069]随后根据美国专利 No. 5,137,860 的教导活化催化剂前体块。将催化剂前体块放置于由具有约 40%开孔面积的不锈钢筛网形成的 30.48 cm × 30.48 cm × 2.54 cm 的盘子中, 该盘子放在烘箱中。随后在初始加热阶段中于空气中将所述块从室温(约 25°C)加热至 275°C, 其中没有控制加热速率。随后在快速加热阶段中于 50 mol %空气/50 mol %蒸汽的气氛中以 4°C/分钟的程序升温速率将温度升高至 425°C。在维持/整理阶段中将温度维持在 425°C, 首先在快速加热阶段的气氛中 1 小时和之后在 50 mol %氮/50 mol %蒸汽的气氛中 6 小时。

[0070]随后使活化催化剂造粒以穿过 18 目的筛网孔, 与硬脂酸共混从而生产含 10 重量%硬脂酸的混合物, 和进行压缩以生产纵向表面上刻有三条等距离的槽的 1/4 英寸的三叶草丸粒。随后通过将所述丸粒放置于用氮气吹扫过的烘箱中和在约 240°C 下加热丸粒 1 小时而从三叶草丸粒中除去硬脂酸。随后将烘箱中的气氛改变为 50 体积%的氮和 50 体积%的蒸汽, 和在三个步骤中在约 60 分钟内逐步增加空气, 以获得[空气:氮:蒸汽]的体积%为[25:25:50]的气体组成。于该气氛中将温度维持在 240°C 约 60 分钟。

[0071]在合成空气中 (21 mol %氧/71 mol %氮) 2.0 ± 0.2 mol %的正丁烷、 $1.034 \times 10^{-2}$  kPa 表压 (15.0 psig) 入口压力和 1,500 GHSV

的标准反应条件下,对氧化钒/氧化磷催化剂丸粒的性能进行测试。在 1.092 cm 内径 × 30.48 cm 长(0.43 英寸内径 × 1 英尺长)的反应器中装入催化剂丸粒(12.0 g)以获得约 15.24 cm(6 英寸)长的催化剂床层。随后在  $85 \pm 2$  mol % 正丁烷转化率条件下操作催化剂丸粒约 100 小时,和获得 57.9%的马来酸酐产率。

### 对比例 1

[0072]根据实施例 1 中描述的方法制备催化剂前体粉末。随后通过共混使催化剂前体粉末含有约十(10)重量%的硬脂酸,在装配有适合的模具的 Stokes 512 旋转压片机上进行压缩,和通过冲压生产直径为 1/2 英寸、厚度为 0.10-0.12 和密度为约 1.30-1.40 g/cm<sup>3</sup>的催化剂前体块。随后将这些块造粒成小于 1 mm 的颗粒,之后对这些颗粒进行压片以生产纵向表面上刻有三条等距离的槽的 1/4 英寸的三叶草丸粒。

[0073]随后通过将所述丸粒放置于用氮气吹扫过的烘箱中和在约 240°C 下加热丸粒 1 小时而从三叶草丸粒中除去硬脂酸。随后将烘箱中的气氛改变为 50 体积%的氮和 50 体积%的蒸汽,和在三个步骤中在约 60 分钟内逐步增加空气,以获得[空气:氮:蒸汽]的体积%为[25:25:50]的气体组成。于该气氛中将温度维持在 240°C 约 60 分钟。

[0074]随后与实施例 1 的活化程序类似活化所述 1/4 英寸的三叶草丸粒。冷却后,如实施例 1 所述对三叶草丸粒的性能进行测试,和获得 56.8%的马来酸酐产率。

### 实施例 2

[0075]根据实施例 1 中描述的程序制备催化剂前体粉末。随后通过共混使催化剂前体粉末含有约三(3)重量%的石墨和在 Stokes 512 旋转压片机上进行压缩,以生产直径为 1/2 英寸、厚度为 0.10-0.12 和密度为约 1.50 g/cm<sup>3</sup>的催化剂前体圆柱块。

[0076]随后通过实施例 1 所述的热处理活化催化剂前体块。随后使活化催化剂造粒以穿过 18 目的筛网,与 1,1,1-三(羟甲基乙烷)共混从而生产含 10 重量%的 1,1,1-三(羟甲基乙烷)的混合物。随后压缩该混合物以生产 1/4 英寸直径的三叶草丸粒。随后通过以 1:1.5 的丸

粒-丙酮比将所述丸粒浸入丙酮浴中 22.5 小时而从三叶草丸粒中除去 1, 1, 1-三(羟甲基乙烷)。移出所述丸粒, 进一步用丙酮洗涤和之后在 60°C 下干燥 18 小时。

[0077]随后根据实施例 1 所述的方法对三叶草丸粒的性能进行测试, 和获得 61.9%的马来酸酐产率。

#### 对比例 2

[0078]根据实施例 1 中描述的方法制备催化剂前体粉末。随后通过共混使催化剂前体粉末含有约十(10)重量%的 1, 1, 1-三(羟甲基乙烷), 在装配有适合的模具的 Stokes 512 旋转压片机上进行压缩, 和通过冲压生产直径为 1/2 英寸、厚度为 0.10-0.12 和密度为约 1.30-1.40 g/cm<sup>3</sup>的催化剂前体块。随后将这些块造粒成小于 1 mm 的颗粒, 之后对这些颗粒进行压片以生产纵向表面上刻有三条等距离的槽的 1/4 英寸的三叶草丸粒。

[0079]随后通过以 1:1.5 的丸粒-丙酮比将所述丸粒放置在丙酮中 22.5 小时而从三叶草丸粒中除去 1, 1, 1-三(羟甲基乙烷)。移出所述丸粒, 进一步用丙酮洗涤和之后在 60°C 下干燥 18 小时。

[0080]随后与实施例 1 的活化程序类似活化所述三叶草丸粒。冷却后, 如实施例 1 所述对三叶草丸粒的性能进行测试, 和获得 58.8%的马来酸酐产率。

[0081]根据上述结果可以看出, 在压片前活化催化剂前体块改进了氧化钒/氧化磷催化剂的性能。可以通过在压片前用可用溶剂除去的成孔剂处理活化催化剂前体块进一步改进所述催化剂的性能。据信, 通过在压片前活化比所得片剂的密度更小的催化剂前体块, 使得所述块被均匀的气体处理和热处理, 如此提供的氧化钒/氧化磷催化剂表现出均匀的化学性质和因此改进的选择性。

[0082]虽然上文详细描述了本发明的多个实施方案的制备和使用, 但是应理解本发明提供了多种可实施的创造性构思, 这些构思可以以多种具体的方式进行实施。本文论述的具体实施方案仅用于说明制备和使用本发明的具体方式, 而不用于限定本发明的范围。

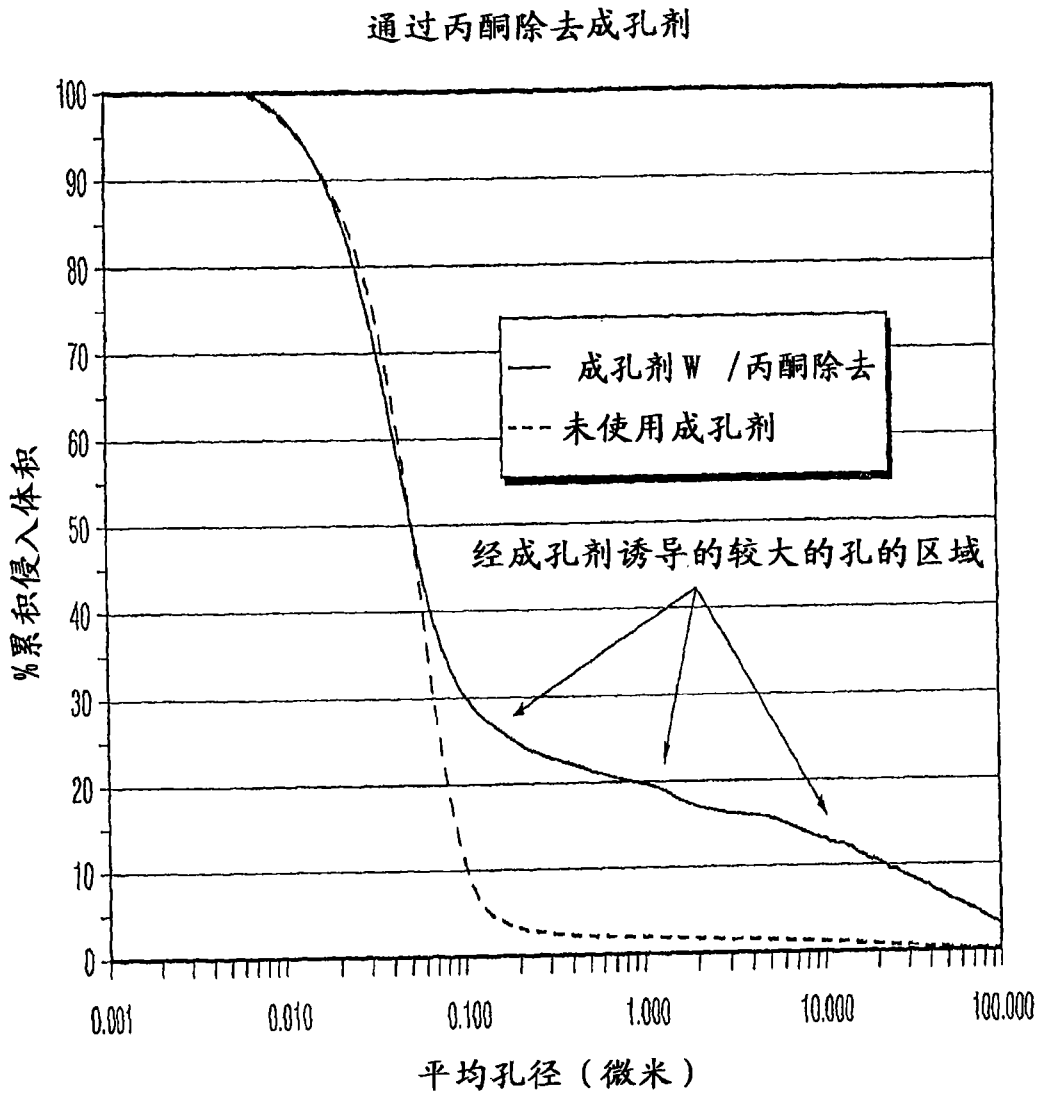


图1

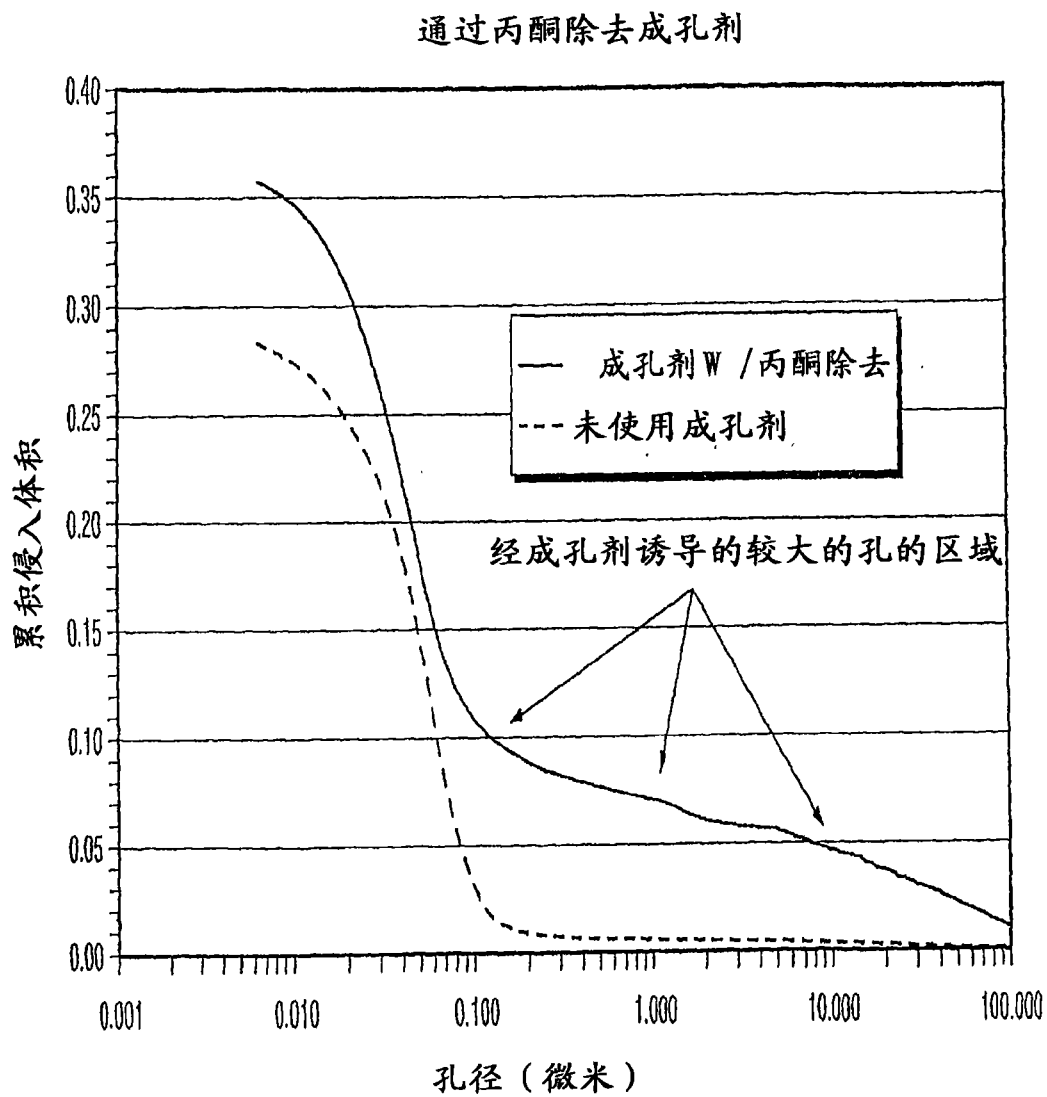


图 2

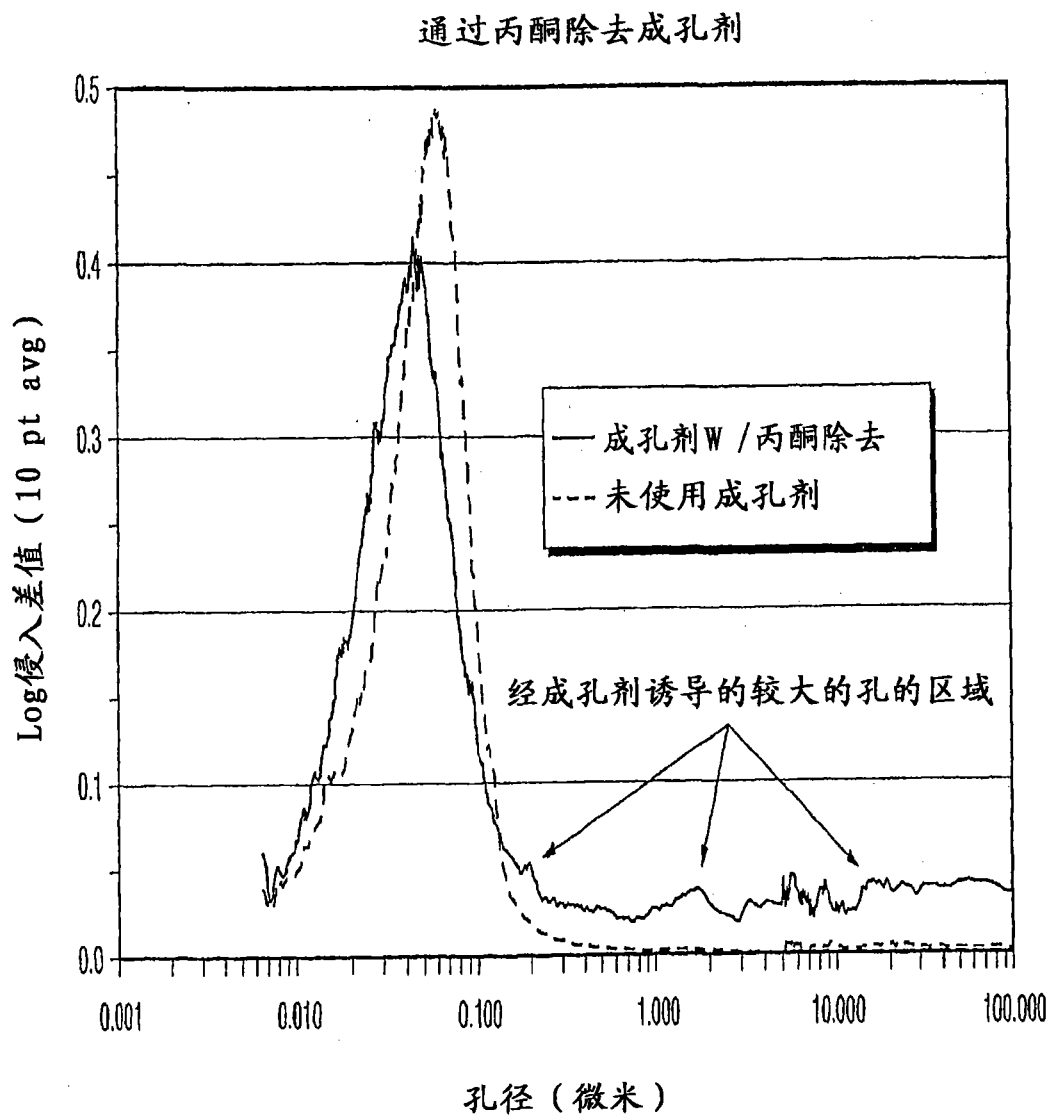


图 3