



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103438.2

[51]Int.Cl⁵

B01J 27/198

[45]授权公告日 1994年12月21日

[24]颁证日 94.10.9

[21]申请号 91103438.2

[22]申请日 91.5.21

[30]优先权

[32]90.5.21 [33]US[31]07/526,457

[73]专利权人 科学设计有限公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 布鲁诺·J·巴龙

[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

C07C 51/215

代理人 唐伟杰

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 磷/钒/锌/锂/钼氧化催化剂

[57]摘要

本发明涉及下面方法制备的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂, 该催化剂中各成份的摩尔比为 Mo/V 为 0.005-0.025:1, P/V 为 0.9-1.3:1, Zn/V 为 0.001-0.15:1, Li/V 为 0.001-0.15:1。所述方法的详细描述详见说明书。

权利要求书

1.由下面方法制备的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂,该催化剂中 Mo 与 V 的摩尔比为 0.005—0.025:1, P 与 V 的摩尔比为 0.9—1.3:1, Zn 与 V 的摩尔比为 0.001—0.15:1, Li 与 V 的摩尔比为 0.001—0.15:1, 所述该方法包括:

将+5 价钒化合物与醇相混合,使 HeI 气与上述混合物进行接触,直至钒的价态降至低于+5 价,该过程的温度范围为 35—60℃,在 98—101% H_3PO_4 中混合和吸收上述被还原的钒,钒化合物及锂化合物,

在混合和吸收过程中,以 Mo/V=0.005—0.025:1 的摩尔比加入钼化合物,

从上述混合和吸收混合物中除去部分上述醇,以形成混合氧化物和醇的浆状物,并且

回收干燥混合氧化混合物组分,并加热上述干燥混合氧化物组合物,加热的温度范围为 200℃—350℃,加热时间应足够长以改进组分的催化性质。

2.如权利要求 1 中所述的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂,该催化剂中 Mo 与 V 的摩尔比为 0.01—0.020:1.

3.如权利要求 2 中所述的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂,其中摩尔比为: P:V=1.0—1.22:1 以及 Zn:V=0.01—0.07:1.

4.如权利要求 1 中所述的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂,其中片状催化剂的表面积小于 $20m^2/g$.

5.如权利要求 4 中所述的 P/V/Zn/Li/Mo 混合物氧化物催化剂,其中催化剂的表面积至少为 $1m^2/g$.

6.如权利要求 1 中所述的 P/V/Zn/Li/Mo 混合氧化物催化剂,其具有 60—90%的结晶度。

7.如权利要求 1 中所述的催化剂,其中所述醇是伯或仲醇。

8.如权利要求 1 中所述的催化剂,其中所述 Zn, Li 和 Mo 化合物各自独立地选自乙酸盐,碳酸盐,氯化物,溴化物,氧化物,氢氧化物或磷酸盐。

9.如权利要求 1 中所述的催化剂,其中所述醇为甲醇,乙醇,1-丙醇,2-丙醇,1-丁醇,2-丁醇,2-甲基-1-丙醇,3-甲基-2-丁醇,2,2-二甲基-1-丙醇,1-己醇,4-甲基-1-戊醇,1-庚醇,4-甲基-1-己醇,4-甲基-1-庚醇,1,2-乙二醇,甘油,三羟甲基丙烷,二甘醇或三甘醇。

10.如权利要求 9 中的催化剂,其中所述醇是 2-甲基-1-丙醇。

11.如权利要求 1 中的催化剂,其中所述 Zn 化合物为 $Zn-Cl_2$, 锂化合物为 LiCl, 以及钼化合物为氧化钼。

本发明涉及用于烃类部分氧化反应以制备二羧酸类及酞类时所采用的一种改进型磷钒氧化(PVO)-钒活化,锂改良型的催化剂,尤其特别是,本发明涉及在无水操作系统制备这种改进型磷钒混合氧化物催化剂。

所有用来制备氧化催化剂的方法,基本上是寻求化合价状态小于+5 的钒,其中一种方法是从低于+5 价的钒开始,其他方法以及广泛应用于工艺技术中的方法是从+5 价钒开始,使其化合价降至低于+5 价,本发明涉及后一种方法,已用本方法的某些变型获得了这些催化剂,其中一法是将 V_2O_5 在盐酸溶液中使之还原,制得氯化氧钒,典型的催化剂制备方法可包括将钒、磷及其他组份溶解于普通溶剂,被还原的化合价小于 5 的钒可如此得到,起始时选用+5 价的钒化合物,如 V_2O_5 ,而后在制备催化剂期间,将其溶于盐酸,就地形成钒含氧基,氯化氧钒,钒化合物溶解于象盐酸那样的还原性溶剂中,该溶剂不仅起到作为反应溶剂的作用,而且降低钒化合物的化合价到小于 5,可取的是钒化合物首先在溶剂中溶解,而后加进磷和其它组分,如果需要的话,采用加热,可加速反应以形成络合物,所形成的络合物不经沉淀步骤,以溶液状态沉积于载体上,然后干燥之,通常,当沉积于载体的一段时间里,钒的平均化合价将在+2.5 及 4.6 之间。

另一方面制备催化剂为将金属化合物通过从各组成部分的胶体分散体在用载体或不用载体,于惰性液体中沉淀出来,在某些场合下,催化剂可以熔融金属化合物的形式沉积于载体上,这些催化剂也

已通过加热和将无水形式的磷酸与钒化合物及其他组分混合而制得。在任何一个制备方法中，加热可用来加速络合物的形成。

氯化钒的制备方法见于 Kopple 等人发表的文章, *Zeit.anorg.Chem.* 45, P.346-351, 1905, “ V_2O_5 在醇性盐酸溶液中的还原反应”。该法已推荐用来制备磷-钒氧化催化剂, 例如 Kerr, 美国专利 3, 255, 211, 其中报导反应溶剂也用作还原剂。后来, 美国专利 4, 043, 943, 4, 251, 390, 4, 283, 307 及 4, 418, 003 报导应用该法, 普遍提及应用还原性钒作为“无水操作”法制备基本的磷钒催化剂。用后法制备的这类催化剂已被发现普遍优于用其它方法制得的类似催化剂。特别地, 在未回到“无水操作法”之前, 已经想到该类氧化催化剂在钒-磷组成基础上, 加进一组丰饶的元素, 参阅美国专利 4, 105, 586, 其中报导除钒、磷、氧外, 该催化剂必须含有 9 种其他元素。催化剂果然满意, 但制造困难, 因为由于组分的数目以及对催化剂操作产生不同的功效。只用钒、磷和氧的无水操作系统可追溯到 Schneider 方法的基础, 见美国专利 4, 043, 943。然而, 象所描述的那样, 该催化剂要求很特殊的活化步骤, 见于美国专利 4, 017, 521 的例子。Barone (美国专利 4, 251, 390) 指出, 加锌减轻了特殊的活化方法的需求, 同时产生一种更易活化并对反应系统热的扰乱很稳定的催化剂, 还对基础催化剂显示出经受得起的或优越的性能(转化/选择性/产率)、少量硅和锂化合物也被发现会提高 P/V/Zn 催化剂的催化效应。

美国专利 4, 147, 661 发表了高表面积 PVO 混合氧化物催化剂, 另含 W, Sb, Ni 和 / 或 Mo, 原子比为 0.0025~1:1 (钒)。

面对所有含 PVO 的催化剂的一个特殊问题是磷原子的丢失, 这一问题的讨论及不同的解决办法见于美国专利 4, 515, 899。

许多参考文献发表了氧化催化剂, 其适合于通过正丁烷部分氧化产生马来酐, 该催化剂含钼, 作为磷钒混合氧化物催化剂的一个组分。例如, 美国专利 3, 980, 585 发表一种催化剂, 其含 P.V.Cu 和下列元素中的一个: Te, Zr, Ni, Ce, W, Pd, Ag, Mn, Cr, Zn, Mo, Re, Sn, La, Hf, Ta, Th, Ca, U 或 Sn; 美国专利 4, 056,

487 发表一种 PVO 催化剂, 其含 Nb, Cu, Mo, Ni, Co 和加一种或多种下列元素: Ce, Nd, Ba, Hf, U, Ru, Re, Li 或 Mg。美国专利 4, 515, 904 发表了制备 PVO 催化剂的方法, 催化剂可以含有下列金属中的一种: Mo, Zn, W, U, Sn, Bi, Ti, Zr, Ni, Cr 或 Co, 金属与钒的原子比为 0.001~0.2:1 (钒)。

美国专利 4, 418, 003 发表了 PVO 催化剂, 其含 Zn 或 Mo, 后者经 Na 或 Li 去活化, 并且也可含 Zr, Ni, Ce, Cr, Mn, Ni 或 Al。

美国专利 4, 251, 390 发表了无水操作法 PVO 氧化催化剂, 其用 Zn 活化, 并用 Li 或 Si 改良。

本发明的特色是在 P/V/Zn/Li 混合氧化物催化剂中加进特殊改良剂, 产生更大稳定性的催化剂, 其长期间给出高产量的酐。

本发明现有催化剂的特点是: 比未经改良的催化剂具有较低的 P/V 比的这类催化剂适用于伴随的, 在操作中会从催化剂中丢失磷的还原反应。

本发明在于对无水操作法 P/V/Zn/Li 混合氧化物氧化剂的改进, 该催化剂所含 Mo 原子的比为每个钒原子对 0.005~0.025 个钼原子。现有催化剂通过以下方法生产, 方法包括在实际上无水的有机介质中, 将+5 价状态的钒还原成小于+5 价, 并且在浓磷酸中消化上述经还原的钒, 其中的改进包括对钒摩尔比为 0.005~0.025:1 (最好为 0.01~0.020:1) 的钼化合物, 从而获得一个易于活化的催化剂, 其对由杂质引起的去活化作用以及应用时的过多热量具有优越的抵抗力, 并且有较高的及较持久的生产能力。合适的干燥催化剂具有 60~90% 的结晶性, 最好至少为 70%。

更明确讲, 改进的催化剂是在 HCl 醇溶液中还原 V_2O_5 而产生的, 其中有机溶剂是醇, (钒的还原通过与 HCl 接触而得到), 可将 HCl 气体通入到悬浮有 V_2O_5 的醇中而十分方便地实现还原。 V_2O_5 被 HCl 还原而形成氯化钒溶液, 当深红褐色溶液出现时表明还原已经完全。在该体系中 HBr 同样可做还原剂。还原时温度趋于不高于 60℃, 较好地是低于 55℃。当还原反应在 35℃-55℃ 范围内进行时, 最好是在 40℃-55℃ 时, 得到最好的活性催化剂。

一般地在催化剂制备中, 每磅 V_2O_5 用 2500

至 4400ml 醇，较好地是 3100 至 4200ml 醇，且每磅 V_2O_5 用 1.5—3.0 磅 HCl。

为获得钒磷混合氧化物，需加入大约为 99% 纯度的 H_3PO_4 (98—101%)，该含量的 H_3PO_4 是从，例如 85% H_3PO_4 与 P_2O_5 或商品级的 105% 及 115% 磷酸经 85% H_3PO_4 稀释而得的，使钒化合物被消化，可从溶液颜色变为深兰绿色而判别该消化反应，然后除掉醇，获得干燥的催化剂。

钒化合物在磷酸中的消化通常是在回流下进行，直至颜色改变表明该消化已完全时止。然而，消化回流一小时所产生的催化剂为最佳。另外，无需回流消化同样能得到好的催化剂，即，缓慢沸腾 1—2 小时，不断蒸除醇，同时温度上升，且该反萃取如同普通的醇回收操作那样有所加强。

在醇反萃取中应避免成垢以及产生粘液，已发现用有垢形成的方法制得的催化剂活性较低。

最后除去醇是在减压条件下，在通常温度为 110 至 170℃ 的炉中进行的，因此，比在反萃取中采用更低的温度和不太苛刻的条件。

据发现，在热气炉中将所得干催化剂在 260℃ 烤 3 小时产生的催化剂活性强于通常在马福炉中锻烧 (325℃ 下) 1.25 小时而产生的催化剂。任何能提供对照条件的活化都可采用。然而，有经验的实践者会评估各种组合方式以优化所得催化剂的性能。一般讲，锻烧或烤应在 200—350℃ 的范围内进行足够的时间以改善该组合物的催化性能。

当所用温度相对较低时，术语锻烧可能就不十分恰当。已发现，在任何情况下，于该温度下加热组合物都是有益的，锻烧适于在产生具有 X-衍射率为 1.75 至 2.5 的特性粉末状物质时使用。

可取的有机溶剂为一级或二级醇，例如，甲醇，乙醇，1-丙醇、2-丙醇，丁醇，2-丁醇，甲基-1-丙醇，3-甲基-2-丁醇，2,2-二甲基-1-丙醇，1-己醇，4-甲基-1-戊醇，1-庚醇，4-甲基-1-己醇，4-甲基-1-庚醇，1,2-乙二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，二甘醇及三甘醇。醇还是 +5 价钒化合物的温和的还原剂。

一般地，Zn 与钒的原子比在 0.001—0.15 : 1 的范围内，然而，已发现低的锌 / 钒比例产生最具活性的催化剂，且组合物中所含 Zn / V 摩尔比在 0.01 至 0.07 范围内为可取。在本发明的催化剂中以及以前工艺所制得的催化剂中，通常含有磷，磷

与钒的摩尔比为 0.09—1.3 / 1，据发现最佳 P / V 比为低于 1.22 / 1。Mo 的稳定效应使所用磷少于以前工艺所制得催化剂中的量，并且使磷损失的伴随效益和导致催化剂在反应器内的失活现象得到降低，即延时趋势 (反应性与进行反应小时数相比的趋势)。

锂组成按 Li : V = 0.001—0.15 : 1 的比例存在。

只要在固体催化剂沉淀物形成之前，锌、锂、钼成分已存在于催化剂中，则添加该三种成分这一点是无关紧要的。在加入时一起添加磷酸就可容易地达到要求。因此，保证了催化剂成分之间紧密的混合。

加入改良的成分，例如一些化合物的乙酸盐，碳酸盐、氯化物、溴化物、氧化物、氢氧化物、磷酸盐等，如，氯化锌、氧化锌、草酸锌、乙酸锂、氯化锂、溴化锂、碳酸锂、氧化锂、原磷酸锂、氧化钼、二氧二氯化钼、二氧二溴化钼等。

所生成的催化剂复合物特征为混合的氧化物，然而，该复合物的结构仍未确定，但可方便地以下列分子式表示，例如，



a 为 0.90—1.3，b 为 0.001—0.15，c 为 0.005—0.025 以及 d 为 0.001—0.15。该代表式不是实验式 (经验式)，除了表示催化剂中成分的原子比外并无任何意义。实际上 X 无固定值，可根据复合物中的结合情况作广泛的变动。氧存在是已知的，Ox 就是表明这一点。

该催化剂可采用丸状、盘状、薄片状、圆片状或其他任何常规的形状，只要该形状有助于在气相反应所用的管形反应器中使用。例如，该催化剂可制成带小孔眼的片子 (见美国专利 4, 283, 307 所述，并归入本发明)。该物可沉积于某种载体上，但当反应进料为烷烃时，例如用于生产马来酸酐的正丁烷，则不是合乎需要的。进料为烯烃，如正丁烯时，生产这种在载体上的催化剂是合理又经济的方法。因为烷烃所需要的活化水平高于烯烃，在进料为烷烃的情况下，需要未在载体上的催化剂，以提供更多的与氧反应的活化部位。一般地说来，未在载体上的催化剂的表面积大于在载体上的。最终催化剂的颗粒度通常约为 $2\frac{1}{2}$ —10 目，然而大的表面积并不需要，可能由于钼，催化剂的活

性提高。在任何情况下，活化后，表面积最好小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，且不低于 $1\text{m}^2/\text{g}$ ，而以 $5\text{m}^2/\text{g}$ 为佳。

尽管固定床管状反应器是该类反应的标准反应器，但流化床也常用于氧化反应，在此条件下，催化剂粒度应为 10—150 微米。

应用此类催化剂催化 C_4 — C_{10} 烃类，部分氧化成相应的酸酐是常见的。正常 C_4 烃，如烷烃（正丁烷）和烯烃（正丁烯）两者转化为商业上有广泛应用价值的马来酐，这种转化得到了广泛的考虑。

将 n - C_4 烃氧化成马来酐可按下列步骤完成：例如，将低浓度正丁烷与氧气和所描述的催化剂接触而完成氧化反应。空气完全可以作为满意的氧气源。合成的氧和稀释气体，如氮的混合物也可应用。富含氧气的空气也被应用。

通入标准管状氧化反应器中的气态进料通常含有空气和大约 0.5—2.5 摩尔百分数的烃，如正丁烷。在本发明的方法中，约 1.0—2.0 摩尔百分数的 n - C_4 烃含量能满足产物的最佳产率。尽管也可用高浓度，但会遇到爆炸的危险，在流化床反应器中浓度高达 4—5 摩尔百分数也不会爆炸为例外情况。低于 1% 的 C_4 低浓度，在同等流速下当然会降低总产量，因而从经济上考虑通常不采用。

通过反应器的气体流速可在很大的范围内变动，但较好的操作范围是 50—300 克左右 C_4 /每升催化剂/每小时，且更好的为约 100—250 克左右 C_4 /每升催化剂/每小时。气流逗留时间一般小于 4 秒左右，较好地小于 1 秒左右，且降至无法获得有效操作时的流速。流速和逗留时间是在标准状态下进行计算的，即 760mm 汞柱，25℃。用于转变成马来酐的，可取的本发明催化剂进料为 n - C_4 烃，其含有占优势量的正-丁烷，且正丁烷含量最好不低于 90 摩尔百分数。

各种反应器都将有用，且多管热交换型反应器最令人满意。该反应器管径可在约 1/4 英寸至约 3 英寸间变动，且长度可在约 3—10 英尺或更长的范围内变动。氧化反应为放热反应，因此应保持相对严密的温度控制。反应器的表面保持相对恒定的温度，并且某些可从反应器上导热的媒介物质，对帮助控温是必需的。该种媒介物质可以是伍德合金、熔融的硫、汞、熔融的铅等等，但已发现低共熔盐浴，是最令人满意的。这一种盐浴为硝酸钠—亚硝酸钠—亚硝酸钾低共熔恒温混合物。控制温度

的另一种方法是采用金属块反应器，包围在管子外的金属作为温度调节体。正如本门技术专家们所熟悉的那样，热交换媒介物质可通过热交换及类似原理来维持适当的温度。反应器或反应管可以是铁、不锈钢、碳钢、镍、玻璃管、如耐热耐腐蚀玻璃等。在本文所述反应的条件下，碳钢和镍制的管子使用寿命特别长。正规地，反应器有一个由惰性金属构成的预热区域，如 1/4 英寸的铝氧粉小丸，惰性陶瓷球、镍球或小片等。它占了活性催化剂所占体积的 1/2—1/10 左右。

反应温度可在一定限度内变动，但正常情况下反应应在临界范围内的温度下进行。氧化反应为放热反应，盐浴或其它媒介物质的主要作用是从反应器壁上吸去热而控制反应。正常地，良好的操作是在所采取的反应温度不超过 100℃（高于盐浴温度）时获得的。当然，反应器中的温度一定程度上取决于反应器的大小和 C_4 的浓度。在平常操作条件下，在较可取的方法步骤中，反应器中心的温度用热电偶测量，大约为 365—550℃。在反应器中可取的温度范围（如上述测定的）应为约 380℃至 515℃左右，而在约 390℃至 415℃左右时，通常能获得最好的结果。从另一方面描述，对带有管径约为 1.0 英寸的碳钢反应器管的盐浴反应器而言，通常将盐浴温度控制在 350℃至 550℃左右。在正常的条件下，反应器中温度一般不应长时间地超过 470℃左右，这是因为会降低收率，且可以使催化剂去活化。

通常地，本发明中的改良型催化剂比先前的无水操作法 PVO 催化剂活性更高，操作温度低，且重量产率高。

该反应可在大气压下，超大气压下或低压下进行，出口处气压至少应略高于环境气压，以确保气流在反应中正向流动。惰性气体压力应足够高，以克服通过反应器时压力的下降。

用本门技术专家熟知的许多方法，可回收马来酐。例如，可通过直接浓缩或用合适的介质吸收，随后分离并纯制马来酐。

反应器

如下所述，反应器为具有 1 英寸外径的 5—12 英尺的管子。例如，一个 5 英尺的碳钢管（外径为 1 英寸）可将 320ml 的催化剂容纳在一个 3.5 英尺的反应床中，该反应床填充有惰性的，1/4 英寸

大小的铝氧粉(小丸,熔融的硅铝),其处于催化剂的顶部,高度为相当于催化剂物质层高的33%。对于每种反应器,催化剂物质和其上的惰性物质如下:(表见文后)

反应器被包围在一个由7%硝酸钠-40%亚硝酸钠-53%亚硝酸钾组成的低共熔混合物恒温盐浴中。在将一股含0.5—0.7摩尔百分数的正丁烷和空气流(温度为250°—270℃)通过开始达到约280℃的催化剂的同时,反应器的温度缓慢升至400℃。反应器的出口压力保持在1psig。待反应器温度达到400℃后,使正丁烷/空气混合物通过24小时,以达到使催化剂老化的目的。同时,使正丁烷/空气的温度升高,以获得所需的产量,提高正丁烷的进料量至1.0—1.5摩尔百分数,以获得80—90%的转化率。盐浴在最高温度下(425℃)进行操作。产量的获得与盐浴的最高温度有关,最高热点约450℃。通过向催化剂床的中心插入探头可测定该热点。调节盐浴的温度可获得需要的转化率与正丁烷/空气混合物(例如:每小时气体空间速率—GHSV)之间的关系。可将流速调节至约达85%的转化率处,此时与温度的关系见上面给出值。通常,使用每升每小时大约30~75g烃类进料量。将出口气体冷却至约55—60℃,压力的1/2psig。在这些条件下,大约30—50%的马来酐从气流中冷凝出来。使用水洗涤回收以及随后的脱水和分等手段进行回收并在冷凝后纯化剩下的马来酐。将回收得到的马来酐合并,然后进行纯化,并在一个顶部温度为140—150℃,底部温度为145℃的分馏器中进行回收。纯品含有99.9%的马来酐。

催化剂放大生产方法

放大研究表明高搅拌速率和更迅速的醇反萃取可以生产出较好的催化剂。例如,在一个2000加仑的商业pfaudler反应器中,至少需要118RPM的搅拌速度,同时需将蒸汽压调至既能迅速除去醇又不使冷凝器过载。另外,放大方法与前述方法本质上相同,附加条件是需要高浓度的醇,以保证良好的混合,醇的反萃取以及水的去除。

制备催化剂的方法是非常重要的,各种改进及其限制范围已公开如上,在通常的操作中运用本法时,可生产出超级、稳定、长效的催化剂,用下列典型催化剂的制备过程来说明如何运用上面讨论过

的资料来制备典型的催化剂。

实例1的催化剂制备

向5升的玻璃反应器中加入1.800升的无水异丁醇和1.75moles的五氧化二钒。该反应器配备有架空搅拌器,气体导管,温度计套管和带有水冷凝器的Dean Stark阱。向其中加入4.77g无水 $ZnCl_2$, 1.48gLiCl和6.29g氧化钼,并何该搅拌悬浮液中通入约2.016s的氯化氢气,通入速率以保持反应温度在约50℃左右为宜。然后向所生成的深红棕色溶液中加入预先制备好的99.3%的磷酸乙醇溶液,该溶液的制备方法为:将104.0g P_2O_5 加入到296.1g85.7%的 H_3PO_4 中直至溶解完全,然后用400ml无水乙醇将该酸稀释。使反应溶液回流2小时。废气用苛性碱溶液净化。在消化作用结束后,对醇进行反萃取,直至约1.8升的醇从深兰色的反应溶液中全部被回收。将反应残渣于150℃下进行干燥,并于260℃下煅烧3小时。用内径1/16"击孔器将煅烧粉末制成3/16"×3/16"片子。

原子比为:

$$P : V = 1.16 : 1;$$

$$Mo : V = 0.013 : 1;$$

$$Zn : V = 0.01 : 1;$$

$$Li : V = 0.01 : 1$$

上述成片及带核孔(3/16"×3/16")的催化剂的表面积为 $4.6m^2/g$,对煅烧催化剂的X-射线衍射分析表明其为结晶型式,反射比(2.94d/5.68d)为2.6。新鲜催化剂的结晶度为80%。

在制备这里描述的各种催化剂时,均以异丁醇作为有机溶剂。

在下列正丁烷部分氧化成马来酐的反应实例中,对反应所供给的空气以"%空气"来报告。100%空气=2500⁻¹GHSV。

将催化剂(片子)置于一个有固定反应床的管道式反应器中并进行调温,以调节催化剂供使用。反应器靠盐浴加热。

将催化剂置于反应器中,借助慢速升温装置使催化剂达到操作温度,升温速度以每小时5—10℃为宜,该速率的获得可通过加热反应器以及调节气体流量从0.5—1.0mole%丁烷于空气中来实现,其中空气的流量从起始的900⁻¹GHSV小时上升到

2500⁻¹GHSV 小时, 同时保持所需的转化水平如约 75mole%, 该过程一般需几天时间. 最初的盐浴温度为约 250℃ (该点温度为盐浴融熔温度).

报告反应结果时所用的 C、S 和 Y 具有下列含义和关系.

$$C (\text{转化}) \times S (\text{选择性}) = Y (\text{产率})$$

术语“重量产率”表示由已知量的正丁烷产生的马来酐的量, 计算方法如下:

$$\text{重量产率} = \frac{98(\text{马来酐分子量})}{58(\text{正丁烷分子量})} \times \text{摩尔\%产率}$$

通过重复的衍射形式测量超出本底的峰高, 可以计算反射比 2.94d / 5.68d.

通过比较干燥催化剂物质及 VOHPO₄, 1 / 2H₂O 二级标准的 2.94d 反射强度, 可以测定百分结晶度.

实例 1 将上述方法制备的催化剂置于 5' 盐浴中. 其活化得非常好, 进行反应 418 小时后可达到完全流动. 将此催化剂进行反应 4600 小时, 停止进行时, 平均重量产率在 372℃ 时为 93.5%, 此时转化率为 82.8%. 3000 小时时, 于低盐浴温度 378℃ 下操作, 平均重量产率为 96.0%, 此时转化率为 81.9%, 无明显的产率损失. 4300 小时时, 平均重量产率为 93.6%, 此时转化率为 83.2%. 这一过程的结果归结于表 I (表见文后).

实例 2

按照与实例 1 相同的方法, 分三批制备催化剂, 并将其混合. 锻烧的催化剂的平均 X-射线反射率 (2.94d / 5.68d) 为 3, 6, 带有少许或不明显的磷酸二氢氧钒. 片状催化剂的表面积为 10.6m² / g, 结晶度 83%. 象以前一样, 将催化剂置于 1" × 12' 的反应器内进行评价. 该催化剂进行反应 8386 小时. 在进行反应 2600 小时后, 重量产率有轻微减退趋向, 在 3350—3525 小时时, 以大约 0.05ml / 天的速率引进少量亚磷酸三甲酯 (TMP). 立即有反应出现, 重量产率迅速上升至以前的水平. 在进行反应 4500 小时时, 向其中加进少量连续流动的 (约 0.1ppm) 亚磷酸三甲酯, 直到反应终止. 此举可导致轻度的温度上升 (约高出正常温度 5℃), 但可保持高产率. 评价实验的结果和条件列于表 II (表见文后).

在此过程中, 当入口压力为 17 和 20psig 的情

况下进行空间速度研究. 数据实质上表明, 在两种压力下可获得同样的重量产率, 并在注明的温度要求下只有微细的差别. 表 III 报导了该研究 (表见文后).

实施例 3

依照实例 1 中制备催化剂的方法进行, 除了组份 Mo 是在钒与盐酸的反应之后加入这一点例外. 经 X-射线衍射表明, 锻烧的催化剂具有 62% 的结晶度. 反射比 (2.94d / 5.68d) 为 2.3. 样品置于一个 5' 的反应器中进行评价. 实验条件和归纳结果列于表 IV (表见文后).

实例 4

按照实例 1 中制备催化剂的方法进行, 除了在盐酸反应中使用 5% 附加乙醇外. 锻烧的催化剂经 X-射线衍射 (2.94d / 5.68d), 反射比为 1.8, 结晶度为 84%. 新鲜片状催化剂的表面积为 3.9m² / g. 在 1" × 12' 的反应器中进行评价. 反应条件和归纳的结果列于表 V (表见文后).

实例 5

按照实例 1 中制备催化剂的方法进行, 除了在 HCL 反应中使用少量 5% 乙醇. 锻烧催化剂的 X-射线衍射结果 (2.94d / 5.68d) 表明反射比为 1.63, 结晶度为 87%. 新鲜片状催化剂的表面积为 6.9m² / g. 在 1" × 12' 的反应器中进行评价. 实验条件和归纳结果列于表 VI (表见文后).

实例 6

按照实例 1 所述方法制备催化剂, 除了组分 Mo 是在乙醇溶剂被加热回流后加入外. 待消化步骤终止后, 立即开始回收乙醇, 所得锻烧催化剂经 X-射线衍射分析表明, 反射率为 (2.94d / 5.68d) 1.86, 结晶度为 93%. 催化剂在 1" × 5' 反应器中进行评价, 实验条件和归纳结果列于表 VII (表见文后).

实例 7

按照实例 1 所述的方法进行催化剂的制备, 除了使用 2 倍于实例 1 中的钼浓度外. 锻烧催化剂的 X-射线衍射结果表明, 反射率 (2.94d / 5.68d) 为 1.46, 无二氢磷酸化氧钒迹象. 结晶度为 75%. 催化剂于 1" × 5' 反应器中进行评估. 实验条件和归纳结果列于表 III (表见文后).

实例 8

用实例 1 所述的方法制备催化剂, 除了使用半

量的钼浓度外。煅烧催化剂的 X-射线衍射结果显示，反射率 (2.94d / 5.68d) 为 1.8，无二氢磷酸化钒迹象。结晶度为 92%。催化剂在 1" × 5' 的反应器中进行评价。实验条件和归纳结果列于表 IX (表见文后)。

实例 9

按照实例 1 所述的方法，在一个 12 升的烧瓶中制备催化剂，除了每磅 V_2O_5 使用 1.79 磅 HCl 外。煅烧催化剂的 X-射线衍射 (2.94d / 5.68d) 结果为：反射率 2.1，结晶度 77%。片状催化剂的表面积为 $11.4m^2/g$ 。实验条件和归纳结果列于表 X (表见文后)。

实例 10

按照实例 1 所述方法，在一个 12 升的烧瓶中制备催化剂，除了每磅 V_2O_5 使用 2.5 磅 HC；外，煅烧催化剂的 X-射线衍射 (2.94d / 5.68d) 结果为：反射率 1.69，结晶度 80%。片状催化剂的表面积为 $6.4m^2/g$ 。实验条件和归纳结果列于表 XI (表见文后)。

实例 11

按照实例 10 所述的方法制备催化剂，除了使 HCl- V_2O_5 反应一天并放置过夜外。第二天，加入 Mo, Zn, Li 和磷酸，使催化剂完成。煅烧催化剂的 X-射线衍射数据显示，反射率 (2.94d / 5.68d) 为 3.9，结晶度为 63%。片状催化剂的表面积为 $9.1m^2/g$ 。实验条件和归纳结果列于表 XII (表见文后)。

实例 12

按照实例 1 所述方法制备催化剂，除了使用较低的 P : V 比率外。该催化剂与实例 1 中的催化剂具有同样好的性能。催化剂评价实验的反应条件和归纳结果列于表 XIII (表见文后)。

用高于实例 1 中 P / V 比的条件，可制得相似的催化剂，并发现其有好的选择性，但是不象表 XIV 中所示的其它两个那样活性大 (表见文后)。

长度	直径	催化剂尺寸	催化剂 ml 数	顶端惰性物质填料
5'	1"OD	3 / 16" × 3 / 16"	320	1 / 4" 铝氧粉小丸 1 / 3 催化剂床
12'	1"	3 / 16" × 3 / 16"	950	1 / 4" 铝氧粉小丸 12" 在底部 6" 在顶部

表 I (1, 2)

操作数据

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量 M%	GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均生产量		磅/平方英寸表压 重 载
	盐浴	热点			M%	M%	选择性 M%	产 率 重量%	
4 6	400	404	0.63%	1500	68.1	60.9	41.5	70.2	5
4 1 8	415	455	1.11	2500	80.4	64.0	51.5	87.0	20
1400-1500	383	432	1.27	2500	79.9	71.4	57.1	96.4	20
2900-3000	378	438	1.33	2500	81.9	69.4	56.8	96.0	20
4200-4300	374	443	1.28	2500	83.18	66.61	55.40	93.6	20
4500-4600	372	440	1.31	2500	82.8	66.8	55.3	93.5	20

终 止

对照 (3)

1500 390

78.7 65.5 -- 87.0 --

(1) Vp 1. 6, Mo 0. 013, Zn 0. 01, Li 0. 01, Ox.

(2) 在含有 3. 5' 反应床 (带有温度计套管) 的 1" × 5' 反应器内进行评价; 用 3/16" × 3/16" 片子 (带 1/16" 中心孔)。

(3) Vp 1. 16, Zn 0. 01, Li 0. 01, Ox — 美国专利 4, 251, 390

表 II (1, 2)

操作数据

丁烷 人均生产量

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量 M%	GHSV 1/小时	转化率		选择性		产率		压力 (磅/平方英寸)	
	盐浴	热点			M%	M%	M%	M%	重量%	重量%	重载	重载
45	390	400	0.72	1500	82.2	82.2	60.8	50.0	84.5	7.0	4.0	
381	415	432	1.37	2500	79.4	79.4	63.3	50.2	84.9	20.0	15.5	
2200-2300	383	434	1.66	2500	81.68	81.68	68.85	56.24	95.0	20.0	15.5	
3200-3300	379	434	1.64	2500	82.1	82.1	66.8	54.8	92.6	20.0	15.5	
3700-3800	392	424	1.65	2500	80.8	80.8	69.9	56.5	95.5	20.0	15.5	
4400-4500	382	429	1.66	2500	82.88	82.88	67.69	56.10	94.8	20.0	15.5	
5100-5200	387	427	1.61	2500	81.32	81.32	67.84	55.17	93.2	20.0	15.5	
6800-6900	381	405	1.63	1750	88.59	88.59	68.08	60.31	101.9	20.0	16.0	
8386	392	425	1.64	2500	86.10	86.10	85.25	56.18	95.0	20.0	14.0	

注 3

终止

- (1) Vp 1.16, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O_x.
- (2) 在含有 10.5' 反应床 (带有温度计套管) 的 1"×12' 反应器内进行评价, 用 3/16"×3/16" 片子 (带 1/16" 中心孔)。
- (3) 添加 TMP, 起始于 0.1 ppm 速率。

表 III

空间速度研究 (1)

空间速度 l/hr.	入口压力 PSIG	丁烷浓度 M%	盐浴温度 °C	丁烷转化 率M%	产率 重量%
1750	20	1.69	383	89.5	102.5
	17	1.65	387	90.3	102.4
2000	20	1.70	388	88.7	102.0
	17	1.62	391	88.1	101.0
2250	20	1.65	397	89.2	98.9
	17	1.66	396	88.4	98.4
2500	20	1.60	392	87.1	95.5
	17	1.57	390	86.1	95.0

(1) 数据取自对实例 2 中反应进行 6000—8400 小时以及不间断的添加 T M P

(0.1 ppm) 实验的评价。

表 N (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷		GHSV		丁烷		人均生产量		磅/平方英寸表压 重 载	
	盐浴	热点	M%	供给量	1/小时	M%	转化率	选择性	M%	产率		M%
4 2	410	412	0.57	1500	45.12	52.52	23.70	40.1	4.5			
4 8	420	437	0.83	2000	89.26	57.93	51.93	87.4	2.0			
1 6 2	408	431	0.77	2000	81.67	63.97	52.24	88.3	2.0			
3 5 5	400	427	1.16	2000	80.90	69.49	56.21	95.0	2.0			
3 7 9	406	429	1.08	2250	81.15	65.19	52.90	89.4	2.0			
4 8 1	407	433	1.23	2500	88.82	64.33	57.14	96.6	2.0			
5 4 7	400	420	1.20	2500	82.18	68.18	56.03	94.7	2.0			

终 止

(1) Vp 1. 16, MoO₃. 013, ZnO. 01, LiO. 01, Ox-MoO₃的加入是在

HCl 与 V₂O₅ 反应完全之后。

(2) 在 1" × 5' 的含有 3.5' 反应床的反应器中进行评价, 该反应床带有温度计套管, 并使用 3/16" × 3/16" 的片子 (带有 1/16" 的中心孔)。

表 V (1, 2)

进行反应 小时数	丁烷 温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均 生产量		压力(磅/平方英寸)	
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	M%	M%	重量%	重载
70	420	427	1.42	1.42	1750	51.06	54.11	27.63	46.7	16.0	13.0
200-300	416	436	1.49	1.49	2500	80.75	61.66	49.79	84.1	20.0	15.5
600-700	413	433	1.59	1.59	2500	77.94	66.01	51.45	86.9	20.0	15.5
900-1000	417	434	1.55	1.55	2500	81.52	64.72	52.76	89.2	20.0	15.5

终 止

(1) MnO_2 的添加是在 V_2O_5 与 HCl 反应之后, 5% 过量的乙醇加入最初反应中。

(2) 在含有 10.5% 反应床(带有温度计套管)的 1" × 12' 反应器内进行评价用 3/16" × 3/16" 片子(带 1/16" 中心孔)。

表 VI (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均生产量		压力(磅/平方英寸)	
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	选择性 M%	产率 M%	重量%	重载
46	410	411	0.67	1500	43.36					7.0	4.0
359	415	435	1.46	2250	80.71	63.99	51.65	87.3	20.0	20.0	16.3
400-500	417	443	1.47	2500	77.65	64.77	50.30	85.0	20.0	20.0	15.5
900-1000	419	440	1.57	2500	78.18	65.51	51.21	86.5	20.0	20.0	15.5

终 止

(1) MoO_3 的加入是在 V_2O_5 与 HCl 反应之后, 最初反应时加入 5% 少量乙醇。

(2) 在含有 10.5% 反应床(带有温度计套管)的 1" × 12' 反应器中进行评价; 用 3/16" × 3/16" 片子(带有 1/16" 中心孔)。

表 VII (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量 M%	GHSV 1/小时	丁烷 转化率 M%		人均生产量		产率 重量%	产率 磅/平方英寸表压 重载
	盐浴	热点			选择性 M%	产率 M%				
48	420	423	0.59	2000	85.42	57.25	48.90	82.7	20.0	
381	411	435	1.36	2375	79.17	61.21	48.46	81.9	20.0	
861	403	428	1.33	2500	79.26	69.91	55.41	93.6	20.0	
1077	405	432	1.31	2500	79.51	68.27	54.28	91.7	20.0	

终 止

(1) Vp 1. 16, Mo 0. 013, Zn 0. 01, Li 0. 01, O_x 待未消化、反萃取乙醇后, 回流时加入 Mo。

(2) 在含有 3. 5' 反应床 (带有温度计套管) 的 1" × 5' 反应器中进行评价; 用 3 / 16" × 3 / 16" 片子 (带有 1 / 16" 中心孔)。

表 VII (1, 2)

进行反应 小时数	盐浴 温度°C	丁 烷		GHSV		丁 烷		人均生产量		磅/平方英寸表压 重 载
		供给量 M%	1/小时	转化率 M%	选择性 M%	产 率 M %	产 率 重量%			
49	420	425	0.59	1500	45.36	43.68	19.81	33.5	4.5	
120	410	447	1.22	2000	80.98	60.07	48.64	82.2	20	
313	410	438	1.31	2250	81.08	59.79	48.48	81.9	20	
670	398	441	1.14	2500	79.88	62.79	50.15	84.8	20	
1054	398	450	1.25	2500	79.81	63.52	50.70	85.7	20	

终 止

(1) 组成: VP 1.16, Mo 0.026, Zn 0.01, Li 0.01, O_x。

(2) 在含有 3.5' 反应床 (带有温度计套管) 1" × 5' 盐浴反应器中进行评价; 用 3/16" × 3/16" 片子 (带有 1/16" 中心孔)。

表 K (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量		GHSV		丁烷 转化率		人均生产量		磅/平方英寸表压 重载
	盐浴	热点	M%	1/小时	1/小时	M%	M%	M%	M%	重量%	
70	420	425	0.75	1500	61.29	57.02	34.95	59.1	4.5		
214	428	450	1.23	2000	85.02	55.51	47.20	79.8	20		
406	415	438	1.12	2500	78.39	59.37	46.54	78.7	20		
1054	404	446	1.33	2500	80.97	64.31	52.08	88.0	20		

终 止

(1) VP 1.16, Mo 0.065, Zn 0.01, Li 0.01, O_x。

(2) 在含有3.5'反应床(带温度计套管)的1"×5'的盐浴反应器中进行评价;用3/16"×3/16"片子(带有1/16"中心孔)。

表 X (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		选择性		人均生产量		压力(磅/平方英寸) 重载	出口处
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	M%	M%	产率 重量%	产率 重量%		
5 1	420	425	1.10	1.10	1500	46.67						7	4
1 9 6	413	426	1.52	1.52	2250	77.01	61.10	47.60	80.5	20	16.3		
5 5 5	421	450	1.56	1.56	2500	80.45	64.08	51.55	87.1	20	15.5		
9 8 7	421	450	1.67	1.67	2500	79.31	65.59	52.02	87.0	20	15.5		

终 止

- (1) 催化剂于 12 升烧瓶中进行, 使用 1.79 lbs HCl/lb. V₂O₅。
- (2) 在 1" × 12' 盐浴反应器中进行评估, 配有 10.5' 反应床 (带温度计套管); 用 3/16" × 3/16" 片子 (带有 1/16" 中心孔)。

表 XI (1, 2)

进行反应 小时数	丁烷 温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均生产量		压力(磅/平方英寸)	
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	选择性	产率	重量%	重载
47	410	412	0.57	1500	53.75	53.75	28.89	48.8	7	4	
240	411	426	1.49	2250	79.96	65.28	52.20	88.2	20	16.3	
522	412	447	1.58	2500	81.10	65.46	53.09	89.7	20	15.5	
928	405	442	1.58	2500	81.11	68.14	55.27	93.4	20	15.5	

终 止

(1) 催化剂的评价在 1" × 12' 盐浴反应器中进行, 配有 10.5' 反应床 (带温度计套管); 用 3/16" × 3/16" 片子 (带有 1/16" 中心孔)。

(2) 用 2.5 lbs. HCl/lb. V₂O₅, 在 12 升容器中分批制备。

(1, 2)

表 VII

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均生产量		压力(磅/平方英寸)		
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	选择性	产率	重量%	重量%	重 载
45	400	402	0.59	1500	84.52	53.70	45.39	76.7	7	4		
172	408	426	1.35	2000	79.31	63.69	50.51	85.4	20	17		
456	418	446	1.47	2500	83.98	61.16	51.36	86.8	20	15.5		
886	394	422	1.47	2500	84.06	66.72	56.09	94.8	20	15.5		

终 止

(1) 在含有10.5%反应床(带有温度计套管)的1"×12'的盐浴反应器中进行评价催化剂;

用3/16"×3/16"片子(带有1/16"中心孔)。

(2) 使V₂O₅与HCl在12升烧瓶中进行反应, 使用2.5lbs. HCl/lb. V₂O₅; 并

使之在加入MnO₂和其他组分之前, 于室温下放置过夜。

表 XIII
(1, 2)

进行反应 小时数	温度°C	丁烷 供给量 M%	GHSV 1/小时	丁烷 转化率 M%	选择性 M%	人均生产量 产率 M%	产率 重量%	磅平方英寸表压 重 载
43	410	0.66	1500	82.6	52.1	43.0	72.7	4.5
200-300	410	1.16	2500	80.5	61.9	49.8	84.2	20.0
600-700	396	1.37	2500	82.1	64.9	53.3	90.0	20.0
900-1000	389	1.26	2500	82.1	68.4	56.2	94.9	20.0
1500-1600	381	1.28	2500	81.32	70.31	57.18	96.6	20.0
2660	380	1.18	2500	82.98	67.21	55.77	94.3	20.0

终 止

(1) Vp 1.124, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O_x。

(2) 在含有3.5'反应床(带有温度计套管)的1"×5'反应器中进行评价;用3/16"×

3/16"片子(带有1/16"中心孔)。

表 XIV (1, 2)

进行反应 小时数	温度°C		丁烷 供给量		GHSV 1/小时	丁烷 转化率		人均生产量		磅/平方英寸表压 重 载
	盐浴	热点	M%	M%		M%	M%	产 率 重量%	产 率 重量%	
48	430	430	0.68	1500	49.6	41.3	20.5	34.6	4.5	
250-350	408	434	1.19	2500	77.6	63.0	48.9	82.6	20.0	
650-750	407	439	1.29	2500	79.3	63.5	50.3	85.1	20.0	
1050-1150	407	437	1.32	2500	81.0	66.0	53.5	90.4	20.0	

终 止

(1) Vp 1.18, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, Ox。

(2) 在含有10.5'反应床(带有温度计套管)的1"×12'反应器中进行评价;用3/16"×3/16"片子(带有1/16"中心孔)。