



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102574112 A

(43) 申请公布日 2012.07.11

(21) 申请号 201080037879.7 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010.08.23 *B01J 27/198*(2006.01)
(30) 优先权数据 *B01J 37/08*(2006.01)
09168703.8 2009.08.26 EP *C07C 51/215*(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C07C 51/25*(2006.01)
2012.02.27 *B01J 35/02*(2006.01)
(86) PCT申请的申请数据 *B01J 37/03*(2006.01)
PCT/EP2010/062207 2010.08.23
(87) PCT申请的公布数据
W02011/023646 DE 2011.03.03
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72) 发明人 S·阿尔特瓦瑟 C·K·杜布纳
H·威尔默 F·罗索夫斯基
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

生产马来酸酐的催化剂前体及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化生产马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体的方法,其特征在在于 (a) 使五氧化二钒和 102-110% 的磷酸在异丁醇存在下以及任选在具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇存在下在 80-160°C 的温度下转化;(b) 分离形成的沉淀;(c) (i) 干燥分离的沉淀至残留异丁醇含量小于 5 重量%;(ii) 然后使除了一种或多种惰性气体外还包含 0.1-9 体积% 氧气的气体直接或在分离之后在 130-200°C 的温度下渗透通过干燥的沉淀。

1. 一种制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体的方法,包括:

(a) 使五氧化二钒与浓度为 102-110%的磷酸在异丁醇存在下以及任选在具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇存在下在 80-160°C 的温度下反应;

(b) 分离形成的沉淀;

(c) (i) 干燥分离的沉淀至残留异丁醇含量小于 5 重量%;

(ii) 然后使除了一种或多种惰性气体外还包含 0.1-9 体积%氧气的气体直接或在分离之后在 130-200°C 的温度下通过干燥的沉淀。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 (c) 之后得到的催化剂前体具有 1-5 重量%的有机碳含量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 (c) 之后得到的催化剂前体在加入 3.0 重量%石墨作为内标之后使用 CuK- α 辐射 ($\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$ m) 得到的粉末 X 射线衍射图的特征是在 2θ 区域内任何存在于 30.4° 处的半水合物相的峰高与 26.6° 处石墨的峰高之比为至少 2.0。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中在步骤 (a) 中的醇组分以 90-100 重量%的量包含异丁醇。

5. 制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的成型催化剂前体的方法,包括:

(a) 使五氧化二钒与浓度为 102-110%的磷酸在异丁醇存在下以及任选在具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇存在下在 80-160°C 的温度下反应;

(b) 分离形成的沉淀;

(c) (i) 干燥分离的沉淀至残留异丁醇含量小于 5 重量%;

(ii) 然后使除了一种或多种惰性气体外还包含 0.1-9 体积%氧气的气体直接或在分离之后在 130-200°C 的温度下通过干燥的沉淀;以及

(d) 将由步骤 (c) 得到的产物成型为平均直径至少为 2mm 的颗粒。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中基本呈中空圆柱形结构或多孔结构的颗粒在步骤 (d) 中成型。

7. 一种用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的催化剂前体,可以由如权利要求 1-6 中任一项所定义的方法得到。

8. 一种通过在至少一种包含氧气 (O_2)、氧化氢 (H_2O) 和 / 或惰性气体的气氛中在 250-600°C 的温度下处理含钒、磷和氧的催化剂前体而制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂的方法,包括使用根据权利要求 7 的催化剂前体。

9. 一种用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的催化剂,可以通过权利要求 8 所定义的方法得到。

10. 一种通过用含氧气体非均相催化气相氧化具有至少 4 个碳原子的烃制备马来酸酐的方法,包括使用如权利要求 9 所定义的催化剂。

生产马来酸酐的催化剂前体及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体及其制备方法。

[0002] 本发明进一步涉及一种含钒、磷和氧的催化剂及使用本发明催化剂前体的其制备方法。

[0003] 本发明额外涉及一种通过使用本发明催化剂非均相催化气相氧化具有至少 4 个碳原子的烃而制备马来酸酐的方法。

[0004] 马来酸酐在 γ -丁内酯、四氢呋喃和 1,4-丁二醇的合成中是重要的中间体,而前三者又用作溶剂或例如进一步加工成聚合物,如聚四氢呋喃或聚乙烯基吡咯烷酮。

[0005] 通过在合适催化剂上氧化烃类如正丁烷、正丁烯或苯而制备马来酸酐是众所周知的。通常使用钒-磷-氧催化剂(已知为 VPO 催化剂)进行(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000 电子版, “马来酸和富马酸、马来酸酐-生产”一章)。

[0006] 广泛使用的钒-磷-氧催化剂通常按如下制备:

[0007] (1) 由五价钒化合物(例如 V_2O_5)、五价或三价磷化合物(例如正磷酸和/或焦磷酸,磷酸酯或亚磷酸)以及还原性醇(例如异丁醇)合成半水合磷酸氧钒前体($VOHPO_4 \times 1/2H_2O$), 分离沉淀以及干燥, 需要的话成型(例如压片); 以及

[0008] (2) 通过煅烧预活化而得到焦磷酸氧钒($(VO)_2P_2O_7$)。

[0009] 由于使用还原性醇作为反应物, 通常残留几个重量百分数的有机化合物包含在所得前体沉淀中并且甚至不能通过充分洗涤除去。在随后的催化剂制备过程中以及尤其在煅烧过程中, 这些有机化合物对催化剂的催化性能具有负面影响。例如, 在随后的煅烧操作过程中, 这些包含的有机化合物存在蒸发和/或发生热分解而形成可能导致催化剂结构内压力升高并因此导致其损坏的气体组分的危险。当在氧化性条件下进行煅烧时, 该不利效果特别显著, 因为氧化的降解产物如一氧化碳或二氧化碳的形成产生了显著更大量的气体。此外, 这些有机化合物的氧化局部产生非常大量的热, 这可能对催化剂造成热损害。

[0010] 此外, 包含的有机化合物对钒的局部氧化态具有显著影响。因此, 在 Chemie Ingenieur Technik 72(3), 2000, 第 249-251 页中 B. Kubias 等表明有机碳在由在异丁醇中的溶液得到的半水合磷酸氢氧钒前体的无氧煅烧(在非氧化性条件下)中的还原性效果。在所给实施例中, 无氧煅烧产生的钒的平均氧化态为 3.1, 而有氧煅烧(在氧化性条件下)产生的钒的平均氧化态约为 4。

[0011] W0 99/67021A1 (Pantochim) 在实施例 1 中描述了催化剂前体的制备, 其中使异丁醇、苄醇、五氧化二钒和 106% 磷酸在约 107°C 下反应并将沉淀滤出和在强制通风炉中的敞口托盘中于 150°C 下干燥 10 小时。W099/67021 没有描述首先将沉淀干燥至限定的异丁醇含量, 然后在限定的温度下使具有限定的氧含量的气体通过它。

[0012] W0 95/29006A1 (Pantochim) 在实施例 1 中描述了催化剂前体的制备, 其中使异丁醇、苄醇、五氧化二钒和 106% 磷酸在约 107°C 下反应并将沉淀滤出和在强制通风炉中的敞口托盘中于 150°C 下干燥 10 小时。然后将该粉末成型为圆柱形片, 随后煅烧该圆柱形

片,在一个实例中在 25 空气 /75 氮气混合物中煅烧,温度程序为从室温到 150°C 并继续到 420°C。W095/29006 没有描述首先将沉淀干燥至限定的异丁醇含量,然后在限定的温度下使具有限定的氧含量的气体通过它。

[0013] 本发明的目的是发现一种制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体的方法,该方法不再具有上述缺点,在工业上易于进行且经济并且在预活化之后同样应在工业上易于进行,得到颗粒状催化剂以及具有高活性和高选择性。

[0014] 我们发现该目的通过一种制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体的方法实现,该方法包括:

[0015] (a) 使五氧化二钒与 102-110% 的磷酸在异丁醇存在下以及任选在具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇存在下在 80-160°C 的温度下反应;

[0016] (b) 分离形成的沉淀;

[0017] (c) (i) 干燥分离的沉淀至残留异丁醇含量小于 5 重量%;

[0018] (ii) 然后使除了一种或多种惰性气体外还包含 0.1-9 体积%氧气的气体直接或在分离之后在 130-200°C 的温度下通过干燥的沉淀。

[0019] 上述步骤 (a)-(c) 更详细说明如下:

[0020] 步骤 (a)

[0021] 用于本发明方法中的磷酸具有 102-110 重量%的算术 H_3PO_4 含量。这简单表述为 102-110% 磷酸。102-110% 磷酸为包含正磷酸 (H_3PO_4)、焦磷酸 ($H_4P_2O_7$) 和具有其中 $n \geq 3$ 的通式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 的多磷酸的混合物。对本发明方法而言,优选使用 102-108% 磷酸,特别优选 102-106% 磷酸,非常特别优选 104-106% 磷酸。所用磷酸通常通过将五氧化二磷引入水或例如 85-100% 的含水磷酸中而制备。

[0022] 用于本发明方法中的还原性组分为异丁醇 (2- 甲基 -1- 丙醇) 和任选具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇或该类醇的混合物。对本发明方法而言优选除了异丁醇外还使用未支化或支化的伯或仲 C_3-C_6 链烷醇或使用环戊醇或环己醇。合适的醇包括正丙醇 (1- 丙醇)、异丙醇 (2- 丙醇)、正丁醇 (1- 丁醇)、仲丁醇 (2- 丁醇)、1- 戊醇、2- 戊醇、3- 戊醇、2- 甲基 -1- 丁醇、3- 甲基 -1- 丁醇、3- 甲基 -2- 丁醇、2, 2- 二甲基 -1- 丙醇、1- 己醇、2- 己醇、3- 己醇、2- 甲基 -1- 己醇、3- 甲基 -1- 戊醇、4- 甲基 -1- 戊醇、3- 甲基 -2- 戊醇、4- 甲基 -2- 戊醇、2, 2- 二甲基 -1- 丁醇、2, 3- 二甲基 -1- 丁醇、3, 3- 二甲基 -1- 丁醇、3, 3- 二甲基 -2- 丁醇、环戊醇、环己醇及其混合物。除了异丁醇外,特别优选使用未支化或支化的伯 C_3-C_5 链烷醇和环己醇。非常特别优选除了异丁醇外还使用正丙醇 (1- 丙醇)、正丁醇 (1- 丁醇)、1- 戊醇、2- 甲基 -1- 丁醇、3- 甲基 -1- 丁醇和环己醇。特别优选用于本发明方法中的还原性组分为 90-100 重量%异丁醇;非常特别优选仅使用异丁醇 (2- 甲基 -1- 丙醇)。

[0023] 除了异丁醇外还使用具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇的措施通常使得更容易除去链烷醇或链烷醇混合物及其分解产物并因此在步骤 c) 之后在催化剂前体中实现更低有机碳含量。相反,其他反应物如苜醇及其来自还原的分解产物的除去要困难得多,最终意味着不利的高有机碳含量。

[0024] 此外,在本发明方法中也可以使用额外的还原性组分。实例包括乙醇、甲酸和草

化或支化的饱和伯醇或仲醇组分时,这些化合物的反应通过在 80-160°C 的温度下将该混合物通常加热几个小时而完成。待选择的温度范围取决于各种因素,一个实例是所加醇的沸点,并且可以借助简单试验优化。当单独使用异丁醇时 - 这是非常特别优选的,该混合物优选在 90-120°C,特别优选 100-110°C 的温度下加热。挥发性化合物如水、醇及其降解产物如醛或羧酸通常由反应混合物蒸发且可以取出或完全或部分冷凝并再循环。优选通过在回流下加热而完全或部分再循环。特别优选完全再循环。在升高的温度下反应通常持续几个小时并且例如取决于许多因素,如所加组分的性质或温度。此外,在一定范围内,该温度和所选择的加热时间也可以用来设定和影响催化剂前体的性能。对于给定的体系,温度和时间参数可以简单地借助几个试验优化。所述反应所需时间通常为 1-25 小时。

[0036] 步骤 (b)

[0037] 在反应结束之后,分离形成的沉淀,合适的话在冷却阶段以及还有冷却反应混合物的储存或陈化阶段之后。在分离程序中,将沉淀从液相分离出来。合适方法的实例是过滤、滗析和离心。沉淀优选通过过滤或离心分离。沉淀的分离通常同样在 0-160°C,优选 50-150°C,尤其是 80-150°C 的温度范围内进行。

[0038] 分离的沉淀可以在洗涤或无洗涤下进一步加工。洗涤分离的沉淀所具有的的优点是可以进一步降低链烷醇及其降解产物的粘附残余物量。对于洗涤操作可以给出的合适溶剂实例包括醇类(如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和对前一反应所选择的具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇),脂族和 / 或芳族烃(例如戊烷、己烷、石油溶剂油、苯、甲苯、二甲苯),酮类(例如 2-丙酮(丙酮)、2-丁酮、3-戊酮),醚类(例如 1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,4-二噁烷)或其混合物。当洗涤分离的沉淀时,优选使用对前一反应所选择的具有 3-6 个碳原子的非环状或环状、未支化或支化的饱和伯醇或仲醇。

[0039] 步骤 (c) (i)

[0040] 然后干燥分离的沉淀。干燥可以在各种条件下进行。通常在大气压力(0.1MPa,绝对)或更低压力下进行。

[0041] 干燥温度通常为 130-200°C 且若在减压下干燥,则在许多情况下可以使用比在大气压力下干燥时要低的温度。

[0042] 优选在 1-30kPa 的低压和 130-200°C 的温度下进行干燥。

[0043] 在干燥阶段可以存在于材料上方的气体气氛可以以非常少量包含氧气(通常小于 0.5 体积%氧气)、水蒸气和 / 或惰性气体如氮气、二氧化碳或稀有气体。干燥优选在 1-30kPa 的绝对压力和 50-200°C 的温度下在低氧(通常小于 0.5 体积%氧气)或非常优选基本不含氧的残留气体气氛如氮气中进行。

[0044] 干燥例如可以在过滤装置本身中或在分开的设备中,例如在干燥箱或连续带式干燥器中进行。

[0045] 分离并干燥的沉淀具有的异丁醇含量小于 5 重量%,优选小于 2 重量%。异丁醇含量如实施例所述测定。

[0046] 步骤 (c) (ii)

[0047] 在步骤 (c) (i) 中得到的沉淀可以如下所述优选在其中按照 (c) (i) 进行干燥的容器中进行进一步处理。或者可以如下所述将其分离并在不同容器中进行进一步处理。在两

种方案中,进一步处理可以直接或在干燥后不久进行,或者在步骤(c)(i)中得到的沉淀可以如下所述在包装以及需要的话运输和/或储存之后进行进一步处理。

[0048] 在步骤(c)(i)中得到的沉淀如下所述优选直接在干燥之后在相同容器中进行进一步处理。

[0049] 在130-200°C的温度下使除了一种或多种惰性气体外还包含0.1-9体积%,优选2-7体积%氧气的气体通过,优选均相通过在步骤(c)(i)中得到的沉淀。

[0050] 此处的惰性气体为在所述条件下不参与任何化学反应的那些。该类惰性气体的实例是稀有气体,如氩气,特别优选氮气。

[0051] 本文中的均相通过表示沉淀在其横截面上的高度尽可能均匀且因此在沉淀上的压降同样尽可能均匀这一事实。

[0052] 所述气体混合物的体积流速通常为10-500Nm³/h。

[0053] 该处理通常进行直到达到下述异丁醇含量。

[0054] 所得沉淀通常具有0.0-0.1重量%的异丁醇含量。异丁醇含量如在实施例中所测定。

[0055] 在步骤(c)(ii)中,通常在沉淀中设定2-3重量%的有机碳含量,已热处理的产物在加入3.0重量%石墨作为内标之后使用CuK- α 辐射($\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$ m)得到的粉末X射线衍射图的特征是在 2θ 区域内任何存在于 28.5° 处的焦磷酸盐相的峰高与 26.6° 处石墨的峰高之比 ≤ 0.1 。该方法在实施例中描述。

[0056] 有机碳在本文中是任何不能通过加入10重量%盐酸水溶液并随后在使氮气流通过该混合物的同时加热该混合物而从粉状样品中除去的碳。有机碳含量由总碳含量和无机碳含量之间的差计算。

[0057] 为了测定总碳含量,在纯氧气流存在下将准确称量的粉状样品引入在约1000°C下加热的石英管中,煅烧该样品并定量燃烧气中存在的二氧化碳。然后通过由检测的二氧化碳量和该样品的初始质量回算,可以确定总碳含量。该方法的准确说明在实施例中给予“总碳含量测定”下。

[0058] 为了测定无机碳含量,使准确称量的粉状样品与10重量%盐酸水溶液混合,通过在使氮气流通过样品的同时缓慢加热而排出释放的二氧化碳,并定量除去的二氧化碳。然后通过由检测的二氧化碳量和该样品的初始质量回算,可以计算无机碳含量。该方法的准确说明在实施例中给予“无机碳含量测定”下。

[0059] 在本发明方法中,在步骤(c)(ii)中的处理通常将有机碳含量设定为1-5重量%,优选2-3重量%。

[0060] 在本发明方法中,在步骤(c)(ii)中的处理通常将由实施例中所述方法确定的无机碳含量设定为通常小于0.01重量%。

[0061] 通过设定1-5重量%,优选2-3重量%的低有机碳含量这一措施,通常在颗粒状催化剂前体的随后煅烧过程中对催化剂的损害降至最低或得以防止,并且可以在整个催化剂本体中设定非常均匀的钒氧化态。

[0062] X射线衍射(XRD)图示出了衍射的X射线强度(每秒的计数,cps)随两倍衍射角 2θ 的变化。粉末XRD图使用与3重量%石墨完全混合的粉状沉淀记录。粉末XRD图的记录使用具有可调孔和准直仪的粉末衍射仪进行,以反射模式进行测量。各峰高由相应信号

的最大强度和测量的背景之间的差得到。该方法的准确说明在实施例中给予“热处理沉淀的 X 射线衍射分析”下。

[0063] 通常额外将 (c) (ii) 中得到的催化剂前体成型并通常通过煅烧活化。

[0064] 催化剂的成型如下所述在 (d) 下进行。

[0065] 步骤 (d)

[0066] 在步骤 (d) 中, 可以将由步骤 (c) 得到的产物成型为平均直径至少为 2mm, 优选 10-2mm 的颗粒。颗粒的平均直径是指两个平面平行板之间最小和最大尺寸的平均值。

[0067] 颗粒不仅是指不规则形状的颗粒, 而且指几何成型颗粒, 后者也称为模制品。

[0068] 优选将步骤 (c) 得到的产物成型而形成模制品。

[0069] 合适模制品的实例包括片、圆柱体、中空圆柱体、珠粒、线料、轮状物和挤出物。

[0070] 高度合适的例如是下列具有基本呈圆柱形结构的模制品 (下文也称为“多孔模制品”), 其具有不止一个内部同轴孔, 其中内孔在模制品中具有任何种类的横截面几何形状 - 例如圆形、椭圆形或角状 - 并且这些孔可以均匀存在 (例如仅为圆形) 或者任何种类的混合形状 (例如圆形和椭圆形)。

[0071] 例如其他形式的模制品, 如三叶形和三星形 (参见 WO 93/01155) 或在外侧上具有至少一个凹槽的模制品 (参见 US 5, 168, 090) 同样是可能的。

[0072] 当通过正如例如在片、圆柱体和中空圆柱体的生产中常见的压片对 (C) 中得到的产物进行成型时, 通常向粉末中加入压片助剂并完全混合这两种组分。压片助剂通常呈催化惰性且例如通过提高滑动性能和自由流动性能而提高粉末的压片性能。一种合适且优选的压片助剂是石墨。加入的压片助剂通常保留在活化的催化剂内。压片助剂在成品催化剂中的量通常为约 2-6 重量%。

[0073] 特别优选具有基本呈中空圆柱形结构的模制品和上述多孔模制品。

[0074] 基本中空圆柱形结构是一种基本包含在两个端面之间具有连续孔的圆柱体的结构。该圆柱体的特征在于两个基本平行的端面和侧表面, 该圆柱体的横截面, 即与端面平行的横截面, 基本具有圆形结构。连续孔的横截面, 即平行于该圆柱体的端面的横截面, 同样基本具有圆形结构。该连续孔优选相对于端面位于中央, 但这不排除其他空间排列。

[0075] 多孔模制品是一种在两个端面之间基本包含具有不止一个同轴孔 (“内孔”) 的圆柱体的结构。该圆柱体的特征在于两个基本平行的端面和侧表面, 该圆柱体的横截面, 即与端面平行的横截面, 基本具有圆形结构。连续孔 (“内孔”) 的横截面几何形状, 即平行于该圆柱体的端面的横截面几何形状, 是任意的, 例如为基本圆形、椭圆形或角状几何形状。不止一个, 优选 2-20 个, 更优选 3-6 个连续孔优选绕该圆柱体的轴排列, 优选对称排列。

[0076] 表述“基本”是指在本发明催化剂中包括了与理想几何形状的偏差, 如圆形结构的轻微偏差, 不呈平面平行对准的端面, 剥落的角和边, 连续孔的侧表面中、端面中或内表面中的表面粗糙度或凹槽。在压片领域的精度限度内, 优选圆形端面、连续孔的圆形横截面、平行对准的端面和宏观上光滑的表面。

[0077] 基本呈中空圆柱形结构和多孔模制品可以由外径 d_1 、作为两个端面之间的距离的高度 h 和所述内孔 (连续孔) 和 / 或各内孔的直径 d_2 描述。外径 d_1 优选为 3-10mm, 特别优选 4-8mm, 非常特别优选 4.5-6mm。高度 h 优选为 1-10mm, 特别优选 2-6mm, 非常特别优选 2-5mm。

[0078] 对于具有基本呈中空圆柱形结构的高度合适模制品,存在如下事实:连续孔直径 d_2 优选为 1-8mm,特别优选 2-6mm,非常特别优选 2-3mm。特别优选特征在于 (a) 高度 h 与连续孔径 d_2 的比例不超过 1.5 且 (b) 几何表面积 A_{geo} 与几何体积 V_{geo} 的比例为至少 2mm^{-1} 的中空圆柱形结构,例如如 WO 01/68245 所述。

[0079] 对于高度合适的多孔模制品,存在下列事实:不止一个连续孔的直径 d_2 优选为 0.5-3.0mm,更优选为 1.0-2.5mm,非常优选为 1.5-2.5mm,其中每个孔不必具有相同直径。所述孔优选具有基本圆形横截面几何形状。

[0080] 在步骤 (c) 中的沉淀中显著或完全避免形成焦磷酸盐相和在实际煅烧之前在步骤 (d) 中成型,即使半水合磷酸氢氧钒相 ($\text{VOHPO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$) 转化成催化活性焦磷酸盐相 ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$) 并消除水,惊人地给出了就催化性能而言比在所述相转化之后进行成型的情况更有利的催化剂结构。

[0081] 本发明进一步提供了一种用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的催化剂前体,所述前体可以由上述本发明方法得到。

[0082] 本发明方法使得可以制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂前体,其中催化剂前体易于制备。

[0083] 本发明进一步提供了一种通过在 250-600°C 的温度下在至少一种包含氧气 (O_2)、氧化氢 (H_2O) 和 / 或惰性气体的气氛中处理含钒、磷和氧的催化剂前体而制备用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的含钒、磷和氧的催化剂的方法,包括将如上所述的本发明催化剂前体用作催化剂前体。

[0084] 可以提到的合适惰性气体的实例包括氮气、二氧化碳和稀有气体。

[0085] 煅烧 (也称为“预活化”) 可以分批进行,例如在竖式炉、盘式炉、马弗炉或烘箱中进行,或者连续进行,例如在旋转管、带式窑或旋转球窑中进行。它可以就温度而言包含接连的不同区段,如加热、温度保持或冷却,并且就气氛而言包含接连的不同区段,如含氧、含水蒸气或无氧气体气氛。合适的预活化方法例如描述于专利 US 5,137,860 和 US 4,933,312 以及公开说明书 WO 95/29006 中,它们在此明确引入而没有限制。特别优选在具有至少两个,例如 2-10 个煅烧区的带式窑中的连续煅烧,合适的话具有不同气体气氛和不同温度。借助与相应催化剂体系匹配的温度、处理时间和气体气氛的合适组合,可以影响并因此可以调节该催化剂的机械和催化性能。

[0086] 在本发明方法中优选如下煅烧,其中将催化剂前体

[0087] (i) 在至少一个煅烧区中在氧气含量为 2-21 体积%的氧化性气氛中加热至温度为 200-350°C 并在这些条件下静置直到钒具有所需平均氧化态;以及

[0088] (ii) 在至少一个另外的煅烧区中在氧气含量 ≤ 0.5 体积%且氧化氢含量为 20-75 体积%的非氧化性气氛中加热至温度为 300-500°C 并在这些条件下静置 ≥ 0.5 小时。

[0089] 在步骤 (i) 中,将催化剂前体在分子氧含量通常为 2-21 体积%,优选 5-21 体积%的氧化性气氛中在 200-350°C,优选 250-350°C 的温度下静置有效设定钒的所需平均氧化态的时间。步骤 (i) 通常使用氧气、惰性气体 (例如氮气或氩气)、氧化氢 (水蒸气) 和 / 或空气的混合物,还有空气本身。从通过煅烧区的催化剂前体角度看,煅烧步骤 (i) 过程中的温度可以保持恒定或者可以平均而言升高或降低。因为步骤 (i) 之前通过是加热段,因此温度通常首先升高,然后在所需最终值达到平衡。因此,步骤 (i) 的煅烧区之前通常是至

少一个在其中加热催化剂前体的其他煅烧区。

[0090] 优选在本发明方法中选择在步骤 (i) 中的热处理维持时间, 以将平均钒氧化态设定为 +3.9 至 +4.4, 优选 +4.0 至 +4.3 的值。钒的平均氧化态按照实施例所述方法由电势滴定测定。

[0091] 由于与设备和时间相关的原因, 很难在煅烧操作过程中测定钒的平均氧化态, 所要求的时间有利地在初步试验中确定。该目的通常由一系列测量实现, 其中热处理在限定的条件下进行, 在不同时间之后将样品由该系统中取出, 冷却并分析钒的平均氧化态。

[0092] 步骤 (i) 的情况下所要求的时间通常取决于催化剂前体的性质、设定的温度和选择的气体气氛, 特别是氧含量。通常而言, 步骤 (i) 的时间延伸至超过 0.5 小时, 优选超过 1 小时。至多 4 小时, 优选至多 2 小时的时间对于设定所需平均氧化态通常是足够的。然而, 在适当调节的条件 (例如更低的温度跨度范围和 / 或低分子氧含量) 下, 可能也需要超过 6 小时的时间。

[0093] 在步骤 (ii) 中, 在 300–500°C, 优选 350–450°C 的温度下使所得催化剂中间体在分子氧含量 ≤ 0.5 体积% 且氧化氢 (水蒸气) 含量为 20–75 体积%, 优选 30–60 体积% 的非氧化性气氛中静置 ≥ 0.5 小时, 优选 2–10 小时, 特别优选 2–4 小时。除了所述氧化氢外, 该非氧化性气氛通常主要包含氮气和 / 或稀有气体, 如氩气, 但这并不构成任何限制。原则上讲, 诸如二氧化碳的气体也是合适的。非氧化性气氛优选包含 ≥ 40 体积% 氮气。从通过煅烧区的催化剂前体角度看, 煅烧步骤 (ii) 过程中的温度可以保持恒定或者平均而言可以升高或降低。当步骤 (ii) 在比步骤 (i) 高或低的温度下进行, 通常在步骤 (i) 和 (ii) 之间存在加热或冷却段, 该段合适的话在另一煅烧区中进行。为了允许与步骤 (i) 的含氧气氛的改进分离, 在 (i) 和 (ii) 之间的所述另一煅烧区可以用惰性气体如氮气冲洗。步骤 (ii) 优选在比步骤 (i) 高 50–150°C 的温度下进行。

[0094] 通常而言, 煅烧包括另一步骤 (iii), 其在步骤 (ii) 之后进行, 其中将煅烧的催化剂前体在惰性气体气氛下冷却到 $\leq 300^\circ\text{C}$, 优选 $\leq 200^\circ\text{C}$, 尤其优选 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度。

[0095] 当按照本发明方法煅烧时, 在步骤 (i) 和 (ii) 或 (i)、(ii) 和 (iii) 之前、之间和 / 或之后, 其他步骤是可能的。没有任何限制地, 可以提到的其他步骤例如包括温度的变化 (加热、冷却)、气体气氛的变化 (气体气氛的转换)、进一步的保持时间、催化剂中间体向不同设备的转移或整个煅烧操作的中断。

[0096] 因为催化剂前体在煅烧开始之前通常具有 $< 100^\circ\text{C}$ 的温度, 因此通常必须在步骤 (i) 之前将其加热。加热可以使用不同气体气氛进行。加热优选在如在步骤 (i) 下所定义的氧化性气氛中进行, 或在如在步骤 (iii) 下所定义的惰性气体气氛中进行。在加热过程中气体气氛的变化也是可能的。特别优选在也用于步骤 (i) 中的氧化性气氛中加热。

[0097] 本发明进一步提供了一种用于通过具有至少 4 个碳原子的烃的非均相催化气相氧化制备马来酸酐的催化剂, 所述催化剂可以由如上所述的本发明方法得到。

[0098] 优选由本发明方法制备的催化剂的特征在于磷 / 钒原子比为 0.9–1.5, 特别优选 0.9–1.2, 非常特别优选 1.0–1.1, 平均钒氧化态为 +3.9 至 +4.4, 特别优选 4.0–4.3, BET 表面积为 $10\text{--}50\text{m}^2/\text{g}$, 特别优选 $20\text{--}40\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.1\text{--}0.5\text{ml}/\text{g}$, 特别优选 $0.2\text{--}0.4\text{ml}/\text{g}$ 以及堆密度为 $0.5\text{--}1.5\text{kg}/\text{l}$, 特别优选 $0.5\text{--}1.0\text{kg}/\text{l}$ 。

[0099] 可以通过煅烧本发明催化剂前体而得到的催化剂的特征在于单个催化剂颗粒中

以及不同催化剂颗粒之间钒的氧化态基本均匀。在具有至少 4 个碳原子的烃非均相催化气相氧化成马来酸酐中,本发明催化剂允许高烃空速以及高转化率、高活性、高选择性和高时空收率。

[0100] 本发明额外提供了一种通过用含氧气体非均相催化气相氧化具有至少 4 个碳原子的烃而制备马来酸酐的方法,该方法包括使用如上所述的本发明催化剂。

[0101] 在制备马来酸酐的本发明方法中,所用反应器通常为管壳式反应器。合适的烃通常为具有至少 4 个碳原子的脂族和芳族饱和和不饱和烃,如 1,3-丁二烯、1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、C₄混合物、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1-戊烯、2-顺式-戊烯、2-反式-戊烯、正戊烷、环戊二烯、二聚环戊二烯、环戊烯、环戊烷、C₅混合物、己烯、己烷、环己烷和苯。优选使用 1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、苯或其混合物。特别优选使用正丁烷以及含有正丁烷的液体和气体。所用正丁烷可以例如来自天然气、蒸汽裂化器或 FCC 裂化器。

[0102] 烃的加入通常在流量控制下进行,即每单位时间连续引入限量。该烃可以以液态或气态形式计量加入。优选以液态形式计量加入,随后在进入管壳式反应器之前汽化。

[0103] 所用氧化剂为含氧气体,如空气、合成空气、富氧气体或所谓的“纯”氧,即例如源自空气分馏的氧气。含氧气体也在流量控制下加入。

[0104] 待通过该管壳式反应器的气体通常含有浓度为 0.5-15 体积%的烃和浓度为 8-25 体积%的氧气。剩余部分由其他气体如氮气、稀有气体,一氧化碳、二氧化碳、水蒸气、氧化的烃(例如甲醇、甲醛、甲酸、乙醇、乙醛、乙酸、丙醇、丙醛、丙酸、丙烯醛和巴豆醛)及其混合物构成。作为烃总量的比例,正丁烷比例优选 $\geq 90\%$,特别优选 $\geq 95\%$ 。

[0105] 为了确保长催化剂寿命以及转化率、选择性、收率、在催化剂上的空速和时空收率的进一步提高,优选在本发明方法中将挥发性磷化合物供入该气体中。该化合物在开始的浓度,即在反应器入口处的浓度相对于反应器入口处气体的总体积为至少 0.2 体积 ppm,即 0.2×10^{-6} 体积份挥发性磷化合物。优选 0.2-20 体积 ppm,特别优选 0.5-10 体积 ppm 的量。挥发性磷化合物是所有在它们的使用条件下在所需浓度下以气态形式存在的磷化合物。合适的挥发性磷化合物实例包括磷类和磷酸酯。特别优选磷酸 C₁-C₄ 烷基酯,非常特别优选磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和磷酸三丙酯,尤其是磷酸三乙酯。

[0106] 本发明通常在 350-480°C 的温度下进行。此处提到的温度是管壳式反应器中催化剂床在该方法在无化学反应存在下进行时所处的温度。若该温度在每一点处并非准确相同,则该术语指沿着反应区的温度的数字平均。这尤其意味着在该催化剂处占主导的真实温度甚至可能由于氧化反应的放热性质而位于所述范围之外。本发明方法优选在 380-460°C,特别优选 380-430°C 的温度下进行。

[0107] 本发明方法可以在低于大气压力的压力(例如至多 0.05MPa(绝对))或高于大气压力的压力(例如高达 10MPa(绝对))下进行。此处提到的压力是管壳式反应器单元内的压力。优选 0.1-1.0MPa(绝对),特别优选 0.1-0.5MPa(绝对)的压力。

[0108] 本发明方法可以以两种优选模式进行,即单程模式和再循环模式。在单程模式中,从反应器排出料中除去马来酸酐和任何氧化的烃副产物,将剩余的气体混合物取出并且合适的话用于产生热。在再循环模式的情况下,再次从反应器排出料中除去马来酸酐和任何氧化的烃副产物并将部分或所有剩余的气体混合物(含有未反应的烃)再循环到反应器

中。再循环模式的另一方案涉及取出未反应的烃并将其再循环到反应器中。

[0109] 在制备马来酸酐的一个特别优选实施方案中，正丁烷为所用起始烃且以在本发明催化剂上单程通过进行非均相催化气相氧化。

[0110] 使用本发明催化剂的本发明方法允许催化剂的高烃空速以及由于高活性导致的高转化率。本发明方法还允许马来酸酐的高选择性和高收率。

[0111] 定义

[0112] 除非另有指明，本说明书中所用变量如下所定义：

[0113] 转化率 $U = \frac{n(\text{HC}, \text{反应器入口}) - n(\text{HC}, \text{反应器出口})}{n(\text{HC}, \text{反应器入口})}$

[0114] 选择性 $S = \frac{n(\text{MAn}, \text{反应器出口})}{n(\text{HC}, \text{反应器入口}) - n(\text{HC}, \text{反应器出口})}$

[0115] 收率 $A = U \times S$

[0116] 并且缩写等具有下列定义：

[0117] “ \times ” = 乘以

[0118] $m(\text{MAn})$ = 产生的马来酸酐 (MAn) 质量 [g]

[0119] $V(\text{催化剂})$ = 催化剂床体积，在所有反应区上加起来 [l]

[0120] T = 时间单位 [h]

[0121] $V(\text{HC})$ = 气相中的烃体积，标准化至 0°C 和 0.1013MPa [l (stp)] (算术变量。

[0122] 其中烃在这些条件下呈液相，使用理想气体定律计算假想气体体积。)

[0123] U = 每次通过反应器的烃转化率

[0124] S = 每次通过反应器的马来酸酐选择性

[0125] A = 每次通过反应器的马来酸酐收率

[0126] $n(\text{HC})$ = 反应器入口处烃的物质的量流速 [mol/h]

[0127] $n(\text{HC}, \text{反应器入口})$ = 反应器入口处烃的物质的量流速 [mol/h]

[0128] $n(\text{HC}, \text{反应器出口})$ = 反应器出口处烃的物质的量流速 [mol/h]

[0129] $n(\text{HC}, \text{装置入口})$ = 装置入口处烃的物质的量流速 [mol/h]

[0130] $n(\text{HC}, \text{装置出口})$ = 装置出口处烃的物质的量流速 [mol/h]

[0131] $n(\text{MAn}, \text{反应器入口})$ = 反应器入口处马来酸酐的物质的量流速 [mol/h]

[0132] $n(\text{MAn}, \text{反应器出口})$ = 反应器出口处马来酸酐的物质的量流速 [mol/h]

[0133] $n(\text{MAn}, \text{装置出口})$ = 装置出口处马来酸酐的物质的量流速 [mol/h]。

实施例

[0134] 测定干燥的催化剂前体的残留异丁醇含量

[0135] 为了测定残留异丁醇含量，将约 4g 干燥的粉状催化剂前体和约 10g N,N-二甲基甲酰胺准确称量到带有回流冷凝器的可加热搅拌设备中。然后在搅拌下将该混合物加热至沸腾温度并在这些条件下保持 30 分钟。在冷却之后，过滤该悬浮液并通过气相色谱法定量滤液的异丁醇含量。然后由 N,N-二甲基甲酰胺中测量的异丁醇浓度以及 N,N-二甲基甲酰胺和催化剂前体的初始重量计算残留异丁醇含量。

[0136] 测定总碳含量

[0137] 为了测定总碳含量，在纯氧气流存在下将准确称量的约 50-200mg 粉状样品引入加热到约 1000°C 的石英管中并煅烧。使所得燃烧气通过 IR 池并定量二氧化碳含量。由检

测的二氧化碳量可以回算样品的总碳含量。

[0138] 测定无机碳含量

[0139] 为了测定无机碳含量,使准确称量的约 50-200mg 粉状样品与 10 重量%盐酸水溶液混合。在缓慢加热下除去释放的二氧化碳,在此期间使氮气流通过该混合物,并通过使该混合物通过包括用异丙醇 / 干冰冷却的冷阱、两个含有高锰酸钾溶液的吸收容器、一个含有浓硫酸的吸收容器以及二氧化锰管的级联而将其提纯。将纯化的气流送入填充有 0.1 重量%百里酚酞在二甲亚砷中的溶液的库仑计池,并以光度法检测颜色变化。由透射率变化可以推导引入的二氧化碳量并因此推导样品的无机碳含量。

[0140] 测定有机碳含量

[0141] 有机碳含量由总碳含量和无机碳含量之间的差计算。

[0142] 粉末的 X 线衍射分析

[0143] 对于 XRD 分析,将与 3 重量%石墨完全混合的粉末在 Siemens D5000 θ / θ X 射线粉末衍射仪中进行测量。测量参数如下:

[0144]

圆直径	435mm
X 射线	CuK- α ($\lambda=1.54 \times 10^{-10}$ m)
管电压	40kV
管电流	30mA
孔	可变 V20
准直仪	可变 V20
第二单色仪	石墨
单色仪孔	0.1mm
闪烁检测器孔	
计数器	0.6mm
步进宽度	0.02° 2 θ
步进模式	连续
测量时间	2.4s/步进
测量速率	0.5° 2 θ /min

[0145] 各峰高由相应信号的最大强度和测量背景之间的差给出。

[0146] 中空圆柱体侧向机械强度的测定

[0147] 为了测定侧向压缩强度,在依次测量中在每种情况下将中空圆柱体以圆侧面置于对应测量装置的平面金属平台上。因此,两个平面平行的端面处于垂直方向。然后以 1.6mm/min 的前进速率将平面金属模头降到中空圆柱体上并记录作用于中空圆柱体上的力的进程直到圆柱体破裂。各中空圆柱体的侧向压缩强度对应于最大力。

[0148] 侧向压缩强度通过将 30 个单独测量的结果平均而确定。

[0149] 测定钒的平均氧化态

[0150] 通过电势滴定测定钒的平均氧化态。

[0151] 对于该测定,在氩气气氛下将 200-300mg 各样品引入 15mL 50%硫酸和 5mL 85%磷酸的混合物中并在加热下溶解。然后将该溶液转移到装有两个 Pt 电极的滴定容器中。各滴定在 80°C 下进行。首先用 0.1M 高锰酸钾溶液滴定。当电势曲线中出现两级时,钒以 +3 至小于 +4 的平均氧化态存在。当仅得到一级时,钒以 +4 至小于 +5 的氧化态存在。

[0152] 在第一种提到的情况下(两级 $+3 \leq V_{ox} < +4$),该溶液不含 V^{5+} ;换言之,滴定检测出所有钒。 V^{3+} 和 V^{4+} 的量由 0.1M 高锰酸钾溶液的消耗量和该两级的位置计算。然后加权平均得到平均氧化态。

[0153] 在第二种提到的情况下(一级 $+4 \leq V_{ox} < +5$), V^{4+} 的量由 0.1M 高锰酸钾溶液的消耗量计算。随后通过用 0.1M 硫酸铁(II) 铵溶液还原所得溶液中的全部 V^{5+} 并再次用 0.1M 高锰酸钾溶液氧化而计算钒的总量。钒的总量和 V^{4+} 量之间的差给出最初存在的 V^{5+} 量。然后加权平均得到平均氧化态。

[0154] A) 制备催化剂前体粉末

[0155] 实施例 1a(本发明):

[0156] 向外部可以通过加压水加热且含有流体破碎器(flow breaker)的用氮气惰性化的 8m³ 钢/搪瓷搅拌釜中加入 4602kg 异丁醇。在启动三级叶轮搅拌器之后,在回流下将异丁醇加热至 90°C。在达到该温度后,通过输送螺杆开始 690kg 五氧化二钒的加料。当在约 20 分钟之后加入所需量的五氧化二钒的约 2/3 时,继续加入五氧化二钒,同时泵送引入 805kg 105%磷酸。在加入磷酸之后,在回流下将反应混合物加热到约 100-108°C 并在这些条件下静置 14 小时。然后将该悬浮液排入压滤器中,该压滤器已经用氮气惰性化并事先加热;进入该过滤器的管线用 200kg 异丁醇冲洗并在约 100°C 的温度和在吸滤器之上的压力为至多 0.35MPa(绝对)下过滤该悬浮液。当滤液容器中的液面在 20 分钟内增加小于 0.5%时达到过滤终点,并且滤液体积达到约 5.0m³,这在算术上对应于滤饼残留异丁醇含量为约 35%。然后通过 100°C 下在约 1 小时内连续引入氮气而将滤饼吹干,使用设置在中央的高度可调搅拌器搅拌。在产物吹干之后将容器加热至 170°C 的夹套温度并抽空到 10kPa(绝对)(100 毫巴(绝对))的压力。在减压下干燥 110 分钟之后,通过贫空气(氧气含量为约 6 体积%的氮气/氧气混合物)打破减压并将夹套温度升至 200°C。然后使体积流为约 30m³/h(stp) 的贫空气由底到顶通过滤饼,直到所达到的残留异丁醇含量 < 0.1 重量%。

[0157] 干燥的催化剂前体粉末的有机碳、无机碳和总碳含量分别为 2.3 重量%, < 0.01 重量%和 2.3 重量%。

[0158] 实施例 1b(用于对比,类似于 WO 03/078058A1 的实施例)

[0159] 向外部可以通过加压水加热且含有流体破碎器的用氮气惰性化的 8m³ 钢/搪瓷搅拌釜中加入 4602kg 异丁醇。在启动三级叶轮搅拌器之后,在回流下将异丁醇加热至 90°C。在达到该温度后,通过输送螺杆开始 690kg 五氧化二钒的加料。当在约 20 分钟之后加入所需量的五氧化二钒的约 2/3 时,继续加入五氧化二钒,同时泵送引入 805kg 105%磷酸。在加入磷酸之后,在回流下将反应混合物加热到约 100-108°C 并在这些条件下静置 14 小时。然后在约 100°C 的温度和在吸滤器之上的压力为至多 0.35MPa(绝对)下将该悬浮液排入压滤器中,该压滤器已经用氮气惰性化并事先加热。然后通过 100°C 下在约 1 小时内连续引

入氮气而将滤饼吹干,使用设置在中央的高度可调搅拌器搅拌。在产物吹干之后将容器加热至约 155°C 并抽空到 15kPa(绝对)(150 毫巴(绝对))的压力。进行干燥,直到干燥的催化剂前体具有的残留异丁醇含量 < 2 重量%。

[0160] 然后将干燥的粉末在长度为 6.5m、内径为 0.9m 且具有内部螺旋管的旋转管中处理 2 小时。旋转管的旋转速度为 0.4rpm。以 60kg/h 的速率将粉末输送到旋转管中。空气供应量为 100m³/h。直接在旋转管外侧测量的五个等长加热区的温度为 250°C, 300°C, 345°C, 345°C 和 345°C。

[0161] 如此处理的催化剂前体粉末具有分别为 0.7 重量%、0.5 重量% 和 1.2 重量% 的有机碳、无机碳和总碳含量。

[0162] B) 催化剂前体粉末 1a 和 1b 的成型和预活化

[0163] 为了生产催化剂,使对应的催化剂前体粉末与 20 重量% 丙二酸和 1 重量% 石墨(在每种情况下基于催化剂前体粉末)混合并压实该混合物。在压片机中使用另外 1 重量% 石墨(基于最初的催化剂前体粉末)将该混合物成型,形成尺寸为 6.5mm×4.2mm×3.7mm(外径×高度×内孔直径)的中空圆柱体。为了生产环形物,对压片程序设定约 14kN 的压制力。然后在下列条件下煅烧对应的中空圆柱体:

[0164] A) 在室温下安装催化剂

[0165] B) 在空气中以 1K/min 将催化剂加热至 150°C,

[0166] C) 保持该温度 60 分钟,

[0167] D) 将气体组成改变至由 5% O₂、45% N₂ 和 50% H₂O 构成的混合物并以 1K/min 加热至 220°C,

[0168] E) 保持该温度 30 分钟,

[0169] F) 以 2K/min 将催化剂加热至 390°C

[0170] G) 保持该温度:来自实施例 1a 的前体粉末:32 分钟,来自实施例 1b 的前体粉末:12 分钟

[0171] H) 将气体组成改变至由 50% N₂ 和 50% H₂O 构成的混合物并以 2K/min 加热至 425°C,

[0172] I) 保持该温度 180 分钟

[0173] J) 将气体组成改变至 N₂,并冷却至室温。

[0174] C) 催化测试

[0175] 使用模型管(model-tube)试验装置由正丁烷制备马来酸酐的方法

[0176] 试验装置装备有进料单元和反应管。该装置如 EP-B 1 261 424 所述以单程模式操作。烃在流量控制下经由泵以液体形式加入。在流量控制下加入空气作为含氧气体。也在流量控制下将磷酸三乙酯(TEP)以液体形式-在水中的溶液-加入。通过在流量控制下加入氮气而将氧气浓度设定为所需值。

[0177] 反应器管长为 6.5m 且内径为 22.3mm。在反应器管内将具有 20 个温度测量点的多重热电偶设置在外径为 6mm 的保护管内。借助长 6.5m 的传热回路加热该反应器。所用传热介质为盐熔体。

[0178] 使反应气体混合物由上到下通过反应器管。沿 6.5m 长的反应器管的上部 0.2m 未被填充。接下来的区是 0.3m 长的预热区,该区填充有滑石模制品作为惰性材料。预热区的

下游是总共含有 2180ml 催化剂的催化剂床。紧接在管壳式反应器单元之后将气态产物取出并送入在线气相色谱分析系统。由该装置取出气态反应器出料的主流。在 150 小时的最小催化剂运行时间之后进行测量。结果示于表 2 中。

[0179] 定义：

[0180] TEP 磷酸三乙酯

[0181] p_{in} 反应器入口压力

[0182] GHSV 每小时每升催化剂的以升计的总气体流（气时空速）

[0183] $T_{\text{反应器}} [^{\circ}\text{C}]$ 反应器温度

[0184] $Y_{\text{MAN}} [\%]$ 马来酸酐收率

[0185] 表 2：中试管测试（2 体积% 正丁烷， $\text{GHSV} = 2000\text{h}^{-1}$ ，3 体积% H_2O ，2.25 体积 ppm TEP， $p_{in} = 2.3$ 巴表压）

[0186]

催化剂	本发明(按实施例 1 a 制备的催化剂前体)	对比(按实施例 1 b 制备的催化剂前体)
V-Ox	4.19	4.13
BET 表面积[m²/g]	30.3	27.6
转化率[%]	85.1	85.5
$T_{\text{反应器}} [^{\circ}\text{C}]$	401	407
$Y_{\text{MAN}} [\text{mol}\%]$	58.0	57.2
$Y_{\text{MAN}} [\text{重量}\%]$	97.8	96.5

[0187] 由表 2 可见与对比催化剂相比，本发明催化剂具有更高活性（更低盐浴温度 $T_{\text{反应器}}$ ）和更好的选择性（更高的马来酸酐收率， Y_{MAN} ）。