



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107866240 B

(45) 授权公告日 2020.12.01

(21) 申请号 201610849410.2

C07D 307/60 (2006.01)

(22) 申请日 2016.09.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105413725 A, 2016.03.23

申请公布号 CN 107866240 A

CN 1068053 A, 1993.01.20

JP 2002348107 A, 2002.12.04

(43) 申请公布日 2018.04.03

重有机合成专业顺丁烯二酸酐小组. 糠醛的

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

气相催化氧化以合成顺丁烯二酸酐.《大连工学院院长学刊》.1958, 全文.

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街

22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海

石油化工研究院

审查员 张娣

(72) 发明人 曾炜 顾龙勤 王丹柳 徐俊峰

(51) Int. Cl.

B01J 27/18 (2006.01)

B01J 27/185 (2006.01)

B01J 27/186 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂及其制备方法。该方法包括以下步骤:1) 制备磷酸氧钒化合物;2) 将磷酸氧钒化合物、一种或数种其他元素化合物和特定有机溶剂在高压釜内控制不同温度进行反应和还原制得催化剂前驱体;3) 将所述前驱体在特殊气氛下进行焙烧活化得到活性催化剂的技术方案。由本发明所述方法制得的催化剂, 具有较细的粒度和较高的催化性能, 可用于正丁烷氧化制取顺酐反应。

1. 一种用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,前驱体颗粒平均粒径为0.1-0.5  $\mu\text{m}$ ,且以催化剂总重量百分比计具有以下组分:

A) 30-70%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ ;

B) 20-60%的 $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

C) 0-15%的助催化剂;

所述的助催化剂元素选自Co、Nb、Mo、Ti、W、Bi、Sb元素中的至少一种;

催化剂的制备方法包括以下步骤:

1) 将钒化合物、水、磷酸进行混合后加热回流2-36h,过滤洗涤干燥后得到磷酸氧钒化合物A;

2) 将步骤1中所得磷酸氧钒化合物A、有机溶剂、助催化剂混合后加入高压釜中并加热至温度I并保持0.5-3h,随后加热至温度II并保持0.5-5h,最后将混合物加热至温度III并保持2-48h;所得溶液冷却后经过滤洗涤干燥后,在不高于300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧1-20h得催化剂前驱体;

3) 将前驱体在特定组成的气氛中在350-500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行焙烧得最终催化剂;所述的特定组成气氛选自轻烃和空气的混合气体,或者选自空气、惰性气体和水蒸气的混合气体,或者选自空气、惰性气体、碳化物和水蒸气的混合气体。

2. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,步骤1所述的钒化合物选自五氧化二钒、偏钒酸铵或有机酸钒。

3. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,步骤2所述的有机溶剂选自醇类和多元醇类溶剂。

4. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,步骤2所述的有机溶剂选自单一溶剂或者几种溶剂的混合溶剂。

5. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,添加的助催化剂各元素与磷酸氧钒化合物中钒元素的摩尔比为0-0.2。

6. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,步骤2中所述的温度I为20 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ ;所述的温度II为50 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ,并低于所使用的有机溶剂的沸点;所述的温度III不低于所使用有机溶剂在常压时的沸点。

7. 如权利要求1所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂,其特征在於,所述的轻烃为C1~C4低碳烷烃;所述的惰性气体选自氮气、氦气或氩气。

## 用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备顺丁烯二酸酐(顺酐)的催化剂及其制备方法,用所述方法制备的催化剂,可用于气相烃类选择氧化制备顺酐的反应,特别适用于正丁烷选择氧化制取顺酐。

### 技术背景

[0002] 顺丁烯二酸酐,简称顺酐,亦即马来酸酐(Maleic anhydride,MA),是一种常用的重要有机化工原料,世界上消费量第三大的酸酐品种,此外,在各类精细化学品领域也有广泛应用。

[0003] 顺酐的生产以其原料分可主要的是上述两类,最早的生产方法采用苯作为生产原料,但由于原料本身和对环境的危害性,以及经济因素的影响,苯法的生产工艺在顺酐生产中所占的比例日益减小;目前顺酐的主流生产方法采用正丁烷作为生产原料,包括固定床、流化床、移动床等,这些工艺各有特点,大多均有实际的工业应用,但相同的是,这些正丁烷氧化制顺酐的工艺,均采用同一类催化剂,即钒磷氧(VPO)催化剂。

[0004] 经过多年的研究认为VPO催化剂仍是迄今为止对催化气相烃类尤其是正丁烷制取顺丁烯二酸酐最为有效的催化剂体系。工业化的VPO催化剂通常采用水溶剂或有机溶剂法制得前驱体 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,所得前驱体通过成型和焙烧活化得到最终催化剂。

[0005] 早期的VPO催化剂前驱体通常采用五价的钒氧化物如五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )在水和HCl存在的环境下进行反应所得,而目前的VPO催化剂前驱体主要采用有机法进行制备,其制备过程通常采用五价的钒氧化物和磷酸在有机溶剂(主要为醇类)中回流得到前驱体,这一过程中钒的变化状态为五价钒氧化物被有机醇类还原为四价钒氧化物 $\text{V}_2\text{O}_4$ ,所得四价钒氧化物与磷酸回流反应得到 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。由上述常规制备方法所制得的VPO催化剂具有较高的性能并已实现了工业化,但催化剂依旧存在性能改进的空间和反应过程中的热集聚问题。在近年的研究中,采用将五价钒氧化物与磷酸反应,得到 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,再将 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行还原得到 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的方法所制得的VPO前驱体具有更大的比表面积,能够产生更好的催化性能(Vanadium phosphate:a new look at the active components of catalysts for the oxidation of butane,G J Hutchings,J Mater Chem,2004,14,3385)。但该方法得到的前驱体仍受到原料粒度尺寸的限制,所得催化剂性能和强度仍有改进的空间。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决是原VPO催化剂前驱体粒度较大,影响催化剂性能及稳定性的技术问题。本发明提供一种用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂的制备方法,该方法通过还原磷酸氧钒化合物来制备所述催化剂,通过选择合适的有机溶剂,控制温度来控制还原过程,并通过高压釜提升还原温度从而得到小粒度、性能和强度改进的VPO前驱体,最后通过特殊气氛下焙烧得到最终催化剂。用本方法制得的钒磷催化剂(VPO),具有更佳的催化性能。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂其特征在于,前驱体颗粒平均粒径为0.1-0.5 $\mu\text{m}$ ,且以重量百分比计具有以下组分:

[0008] A) 30-70%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ ;

[0009] B) 20-60%的 $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

[0010] C) 0-15%的助催化剂。

[0011] 本发明制备上述催化剂的制备方法,采用的技术方案包括以下步骤:

[0012] 1) 将钒化合物、水、磷酸进行混合后加热回流2-36h,过滤洗涤干燥后得到磷酸氧钒化合物A;

[0013] 2) 将步骤1中所得磷酸氧钒化合物A、有机溶剂、助催化剂混合后加入高压釜中并加热至温度I并保持0.5-3h,随后加热至温度II并保持0.5-5h,最后将混合物加热至温度III并保持2-48h.所得溶液冷却后经过滤洗涤干燥后,在不高于300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧1-20h得催化剂前驱体;

[0014] 3) 将前驱体在特殊组成的气氛中在350-500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行焙烧得最终催化剂。

[0015] 上述技术方案中,步骤1中所述的钒化合物选自五氧化二钒、偏钒酸铵或有机酸钒。优选五氧化二钒。

[0016] 上述技术方案中,步骤2)中其所述的有机溶剂可以是醇类和多元醇类溶剂,优选伯醇和仲醇类溶剂。特别优选乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、1-丁醇、2-丁醇和苯甲醇。所述的有机溶剂可以是单一溶剂,也可是所述溶剂范围内的几种所组成的混合溶剂。

[0017] 上述优选的技术方案为,溶剂选自2-丁醇或异丁醇。

[0018] 上述优选的技术方案为,溶剂选自异丁醇和异丙醇。

[0019] 上述优选的技术方案为,溶剂选自2-丁醇和乙醇。

[0020] 上述技术方案中,步骤2)中所述的助催化剂元素,选自Co、Nb、Mo、Ti、W、Bi、Sb元素中的至少一种,其特征在于各元素与催化剂中钒元素的摩尔比为0-0.2.上述技术方案中,优选的助催化剂元素选自Mo和Zn.上述技术方案中,优选的助催化剂元素选自Mo和Nb。

[0021] 所述的助催化剂元素化合物,是这些元素的无机盐或有机盐类,优选可溶于所使用有机溶剂的相应盐类化合物。

[0022] 上述技术方案中,步骤2中的还原过程,可通过控制温度的不同而分为三个阶段。其目的在于控制还原过程,通过控制温度和时间,使溶剂分子在反应过程中进入钒磷氧化物的结构,甚至形成均相溶液,最后通过还原沉淀过程形成均匀的细粒前驱体。提高还原温度可由高压釜实现。

[0023] 其中,所述的用于制备顺丁烯二酸酐的催化剂制备方法,其特征在于,步骤2中所述的温度I为20 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ ,所述的温度II为50 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ,并低于所使用的有机溶剂的沸点;步骤2中所述的温度III不低于所使用有机溶剂在常压时的沸点。

[0024] 上述技术方案中,步骤3)中的特殊气氛下的热处理得到活性催化剂的过程,所述的特殊气氛为轻烃/空气的混合气体,或者是空气/惰性气体/水蒸气的混合气体,或者是空气/惰性气体/碳氧化物/水蒸气的混合气体,活化温度为350~500 $^{\circ}\text{C}$ 。更优选的技术方案为,所述的热处理活化过程,活化温度为380~450 $^{\circ}\text{C}$ 。所述的轻烃,主要指低碳烷烃,优选正丁烷;所述的惰性气体,可以是氮气、氦气或氩气;所述的碳氧化物,主要是二氧化碳。

[0025] 采用本发明的技术方案,通过制备磷酸氧钒、控制多温度段处理制备前驱体并在

特殊气氛焙烧的方法制备了VPO催化剂。该制备过程所制备的VPO催化剂,具有较细的前驱体粒度,从而使催化剂结构更规整,稳定性好,并有利于改进催化剂性能。所得催化剂可用于低碳烃类的选择氧化反应尤其适用于正丁烷选择氧化制取顺酐;丁烷转化率可达到81.6%,顺酐收率57.3%。

[0026] 下面以实例进一步说明本发明,但并不因此而限制本发明内容。

### 具体实施方式

#### [0027] 【实施例1】

[0028] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、草酸铌(摩尔比V:Mo:Nb=1:0.05:0.02)加入500ml异丁醇中并装入高压釜中。将高压釜加热至50℃反应2h,随后升温至95℃反应2h,再升温至130℃反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为0.4 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为81.6%,顺酐收率57.3%。

#### [0029] 【对比例1】

[0030] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、草酸铌(摩尔比V:Mo:Nb=1:0.05:0.02)加入高压釜中,并加入500ml异丁醇。将溶液直接升温至130℃反应24h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为1.5 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为81.3%,顺酐收率53.9%。

#### [0031] 【对比例2】

[0032] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、草酸铌(摩尔比V:Mo:Nb=1:0.05:0.02)加入三口烧瓶,并加入500ml异丁醇。将溶液加热至50℃反应2h,随后升温至95℃反应2h,最后升温至回流反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为1.3 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为77.8%,顺酐收率54.2%。

#### [0033] 【实施例2】

[0034] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热

混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、草酸铌(摩尔比V:Mo:Nb=1:0.05:0.02)加入500ml 2-丁醇中并装入高压釜中。将高压釜加热至45℃反应2h,随后升温至90℃反应2h,再升温至110℃反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为0.5 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为79.1%,顺酐收率55.4%。

[0035] 【对比例3】

[0036] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒加入500ml 2-丁醇中并装入高压釜中。将高压釜加热至50℃反应2h,随后升温至80℃反应2h,再升温至150℃反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为0.6 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为75.4%,顺酐收率52.7%。

[0037] 【实施例3】

[0038] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、草酸铌(摩尔比V:Mo:Nb=1:0.05:0.02)加入400ml异丁醇和100ml异丙醇中并装入高压釜中。将高压釜加热至50℃反应2h,随后升温至95℃反应2h,再升温至130℃反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为0.35 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为80.9%,顺酐收率57.0%。

[0039] 【实施例4】

[0040] 将0.165mol五氧化二钒加入120ml 85%wt的磷酸与480ml去离子水,搅拌并加热混合溶液至回流后回流24h,将混合溶液过滤并用去离子水洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,得磷酸氧钒。将磷酸氧钒、磷钼酸、乙酰丙酮锌(摩尔比V:Mo:Zn=1:0.01:0.05)加入400ml 2-丁醇和100ml乙醇中并装入高压釜中。将高压釜加热至50℃反应2h,随后升温至95℃反应2h,再升温至130℃反应20h。所得溶液经过滤洗涤后滤饼在110℃下干燥20h后在260℃下焙烧6h得催化剂前驱体。前驱体粒度为0.45 $\mu\text{m}$ 。将前驱体在体积比20%空气/40%氮气/10%二氧化碳/30%水蒸气的气氛中升温至420℃焙烧3h,随后在50%氮气/20%二氧化碳/30%水蒸气气氛中420℃焙烧3h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,1500hr<sup>-1</sup>空速,390℃下在固定床反应器中考评,测得丁烷转化率为80.6%,顺酐收率56.9%。