

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480026220.6

[51] Int. Cl.

B01J 27/198 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

[43] 公开日 2006年10月18日

[11] 公开号 CN 1849170A

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200480026220.6

[30] 优先权

[32] 2003.9.15 [33] EP [31] 03425597.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/010336 2004.9.15

[87] 国际公布 WO2005/025742 英 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.13

[71] 申请人 隆萨公开有限公司

地址 意大利斯坎佐罗夏特

[72] 发明人 F·盖尔费 G·马佐尼

C·福马加利 F·卡瓦尼

F·皮耶雷利

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

掺杂铌的钒/磷混合氧化物催化剂

[57] 摘要

揭示了一种用于部分氧化正丁烷为马来酸酐的改性的钒/磷混合氧化物催化剂的制备方法。所述催化剂包含作为主要组分的焦磷酸氧钒和作为助催化剂元素的铌，所述焦磷酸氧钒和铌的量相当于钒对铌的原子比在 250:1 至 60:1 的范围内。所述催化剂具有更高的活性，使马来酸酐的产率增加，并且从其催化寿命一开始就表现出最佳的性能。

- 1.一种改性的钒/磷混合氧化物催化剂的制备方法，所述催化剂包含作为主要组分的焦磷酸氧钒和作为助催化剂元素的铌，所述焦磷酸氧钒和铌
- 5 的量相当于钒对铌的原子比在 250:1 至 60:1 的范围内，所述步骤包括：
- (i)提供一种反应混合物，其包含钒源、铌源、磷源、能作为溶剂和还原剂的有机介质、以及选自苯甲醇和多元醇的添加剂，
- (ii)加热所述反应混合物，形成改性的正磷酸氧钒酸催化剂前体，
- (iii)分离和干燥所述正磷酸氧钒酸催化剂前体，
- 10 (iv)在 200-330°C 的温度下预焙烧所述干燥的正磷酸氧钒酸催化剂前体，
- (v)任选将所述正磷酸氧钒酸催化剂前体成形，使其形状适用于制成后的催化剂要在其中使用的床和反应器类型，
- (vi)通过(a)、(b)和(c)步骤来焙烧和活化所述正磷酸氧钒酸催化剂前体，
- 15 其中，
- (a)在超大气压力下、在含有蒸气的气氛中加热到 380°C 至 600°C 的温度，
- (b)在超大气压力下维持在步骤 a)中所达到的温度，以及
- (c)冷却活化的催化剂。
- 20 2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，钒源是五氧化二钒。
- 3.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，磷源是磷酸。
- 4.如权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于，所述有机介质包含异丁醇和多元醇，其中异丁醇对多元醇的重量比为 99:1 至 5:95，优选相对于异丁醇含有 5-30 摩尔%多元醇。
- 25 5.如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述多元醇是 C₂₋₄ 烷二醇，优选的是 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇。
- 6.如权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其特征在于，P/V 原子比为

1:1 至 1.8:1, 优选 1.1:1 至 1.6:1。

7.如权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤(ii)中, 所述混合物在 90-200℃、优选 100-150℃的温度下保持搅拌 1-24 小时。

8.一种用于部分氧化正丁烷为马来酸酐的改性的钒/磷混合氧化物催化
5 剂, 其包含作为主要组分的焦磷酸氧钒和作为助催化剂元素的铌, 所述焦磷酸氧钒和铌的量相当于钒对铌的原子比在 250:1 至 60:1 的范围内, 所述催化剂可通过如权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法制得。

9.一种通过在含有氧气的气体混合物中、在多相催化剂存在下部分氧化正丁烷来生产马来酸酐的方法, 其特征在于, 所述催化剂是如权利要求 8
10 所述的含铌的钒/磷混合氧化物催化剂。

掺杂铌的钒/磷混合氧化物催化剂

5 本发明涉及一种含有作为助催化剂的铌(Nb)的钒/磷混合氧化物催化剂的制备方法,该催化剂用于通过选择性氧化正丁烷生产马来酸酐,还涉及由所述方法制得的催化剂,以及使用所述催化剂生产马来酸酐的方法。

马来酸酐是众所周知且多用途的制造不饱和聚酯树脂、丁二醇和四氢呋喃之类的化学中间物、医药品和农用品的中间物。通过部分氧化芳族(例如苯)或非芳族(例如正丁烷)来生产马来酸酐。氧化反应在气相中在多相催化剂存在下于固定床、流化床或升降床(riser bed)反应器中进行。

用于氧化非芳族烃,例如使正丁烷转化为马来酸酐的催化剂的主要组分是焦磷酸氧钒 $(VO)_2P_2O_7$,它通过对作为催化剂前体的通式为 $(VO)HPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 的半水合正磷酸氧钒酸进行热处理来制得。

15 制备所述前体的方法一般包括在能够得到四价(平均氧化值为+4)钒的条件下还原五价钒的化合物,以及四价的钒与磷酸反应。

现有技术中描述了很多种针对该制备方法不同的步骤,其通常包括使用五氧化钒 (V_2O_5) 作为钒源(例如,参见美国专利 5137860 和欧洲专利 0804963 A1)。氯化氢的水溶液是提到的用于还原 V^{+5} 到 $+4$ 的还原剂之一。
20 还使用的是有机还原介质,例如脂族伯醇或脂族仲醇或芳族醇,诸如异丁醇和苯甲醇。最常用的有机还原剂是异丁醇,因为它是最优的溶剂又具有氧化还原性质,因此有利于完全地氧化还原反应,以形成四价钒,四价钒与磷酸反应形成通式为 $(VO)HPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 的前体半水合正磷酸氧钒酸。

焦磷酸氧钒和半水合正磷酸氧钒酸都可以通过加入助催化剂元素来进行改性,所述助催化剂元素选自元素周期表中的族 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB 和 VIIIA 或这些元素的混合物。

专利文献要求焦磷酸氧钒的催化性能可以通过加入这些元素而得到显著地提高。关于助催化剂的详尽的综述报导在文献中,它们的作用由

G.J.Hutchings 在 *Appl. Catal.*,1991,72, 1-32 和在 *Stud.Surf Sci.*

*Catal."*Preparation of Catalysts VI", (G. Poncelet 等人, Eds.), 第 91 卷,

Elsevier Science, Amsterdam, 1995, 第 1 页中描述。

5 现有技术改善焦磷酸氧钒的催化性能的助催化剂中提及铌, 但是所得的结果不能完全令人满意。

1. Mastuura 等人(*Catal.Today*,1996, 28, 133-138) 使 V 和 Nb 在水溶液中共沉淀, 用苯甲醇在回流下处理沉淀物。所得的固体产物在含有空气和正丁烷的反应混合物存在下进行活化。铌改性过的催化剂表现出较高活性, 在高助催化剂浓度(原子比 $V/Nb=4$)时得到最佳结果。

10 2. P.G.Pries de Oliveira 等人(*Catal. Today*, 2000, 57, 177-186)在异丁醇中制备了 VPO 前体, 并在半水合正磷酸氧钒酸刚好要成核前加入 $NbPO_4$ 。在丁烷/空气气氛下在反应器中活化催化剂前体。加入 Nb, 使催化剂达到稳定性能所需的时间由 120 小时缩短为 40 小时。据报导助催化的催化剂比未助催化的催化剂活性要高。在高助催化剂浓度(原子比 $V/Nb=6.4$)时得到最佳结果。

15 3. A. M. Duarte de Farias 等人(*J. eatcrl.* 2002, 208, 238-246)将乙醇 Nb 溶解在异丁醇中, 并用它作为还原剂来制备 Nb 改性的催化剂前体。前体的活化在反应条件下进行。Nb 助催化的催化剂(原子比 $V/Nb=100$)与未助催化的 VPO 催化剂相比具有更高的活性, 但是作者陈述到对马来酸酐的选择性并没有因为掺杂 Nb 而得到改善。

20 4. R. Higgins, G. J. Hutchings (授予 ICI Ltd.的美国专利 4,147, 661 (1979))使用氯化氢气体作为还原剂在异丁醇中制备了 Nb 助催化的催化剂。该专利使用了大量的助催化剂(原子比 $V/Nb=14$), 在反应混合物空气/正丁烷存在下于反应管中进行了活化反应。

25 总而言之, 现有技术中, 通过使用大量的助催化剂(低 V/Nb 原子比: 参考值 1、2 和 4)和/或在反应器内、在正丁烷/空气(参考值 1、2、3 和 4)的混合物下对前体进行热处理, 使其转化为焦磷酸氧钒来使 Nb 起到积极的作用。这意味着存在一个活化催化剂的阶段, 在此阶段中正丁烷发生转化,

马来酸酐的产率远不能达到最佳值，并且该阶段对商业应用也是不利的。而且，在现有技术中，掺杂 Nb 所起到的积极作用虽然导致活性更强的催化剂，但是特别是在使用少量的 Nb(参考值 3)时，对马来酸酐的选择性没有得到改善。

- 5 我们已发现用极小量的 Nb 助催化 VPO 催化剂可以对催化剂活性和对马来酸酐的选择性方面都起到积极的作用。该积极的作用可通过将制备前体的特定方法与热处理前体使其转化为活性催化剂焦磷酸氧钒的特定方法相结合来实现。制备混合物中的 P/V 原子比具有一个最佳值，该值是 Nb 的加入量的函数。前体的制备在适当组成的有机介质中进行，避免使用有
- 10 危险性和腐蚀性的还原剂如 HCl，使用此类还原剂需要特殊的构造材料。本发明的另一个优点在于热处理前体、使其转化为活性催化剂焦磷酸氧钒的操作在反应器外进行，使得催化剂在加入到反应器中后，从一开始就可以得到最佳的催化性能。

依据本发明，可根据专利申请 WO 00/72963(Lonza S.p.A.)中所描述的

15 步骤有利地制备前体。

WO 00/72963 报导了一种制备钒/铌混合氧化物催化剂的方法，其中在磷源存在下还原钒的还原剂是有机介质，该有机介质包含(a)异丁醇或异丁醇和苯甲醇的混合物，以及(b)多元醇，其中(a)对(b)的重量比为 99:1 至 5:95。最优选的多元醇是 C_{2,4}-烷二醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-

20 丁二醇。优选的醇的混合物含有相对于异丁醇 5-30%的多元醇。

WO 00/72963 揭示到，催化剂前体即使在干燥后，依然含有一定百分量的来自有机反应介质的有机化合物，它们不容易被除去。残留在前体中的一定百分量的有机化合物是能够积极影响热处理后得到的活性催化剂的性能的基本因素。WO 00/72963 中报导了控制钒/磷混合氧化物催化剂前体

25 中的碳含量的方法，以得到优越的催化剂前体，该前体在活化时，在非芳族烃转化为马来酸酐中得到很好的结果。

我们已经发现，只要热处理是在蒸气存在下进行，通过向用于制备催化剂前体的混合物中加入少量的 Nb 化合物或盐，然后进行与 EP

0804963A1(授予 Lonza)中所述类似的步骤,可以进一步改善催化剂的性能,所述的混合物包括钒源、磷源、能作为溶剂和还原剂的有机介质,以及选自苯甲醇和多元醇的添加剂。

EP 0804963 A1 中报导了根据以下步骤进行焙烧和活化:

- 5 a)开始将催化剂前体从室温加热不超过 250°C 的温度,
- b)在超大气压力下进一步从 200°C 加热到至少为 380°C 至 600°C 的温度,
- c)在超大气压力下维持在阶段 b)中所达到的温度, 以及
- d)冷却活化的催化剂。

当在 200-330°C 的预焙烧步骤后进行此培烧和活化步骤, 特别是步骤
10 b)至 d)时, 最终得到的催化剂与在无 Nb 存在下制备的相同的催化剂相比, 提高了活性。当使用除 EP 0804963 A1 中所描述的以外的热处理方法时, 没有观察到 Nb 对催化性能所起的积极的作用, 或者相反地, 观察到负作用。

依据本发明, 当前体的培烧和活化处理在特定的条件下在反应器外进行
15 时, 可以使 Nb 对焦磷酸氧钒的催化性能起到最佳的积极作用, 使得活化的催化剂在装入到反应器中后, 立刻表现出最佳的催化性能。这相对于现有技术表现出明显的进步, 因为不需要一个在反应器内的催化剂培烧和活化的阶段(伴有产量损失), 又从一开始就使催化性能(正丁烷的转化率和马来酸酐的产率)达到最佳值。

四价或五价的钒化合物可以用作钒源。典型的例子包括, 但不限于,
20 四氯化钒(VCl_4)、三溴氧化钒($VOBr_3$)、五氧化二钒(V_2O_5)、磷酸氧钒($VOPO_4 \cdot nH_2O$)和四氧化二钒(V_2O_4)。优选的钒源是五氧化二钒。

铌源可以是所有能得到的盐和化合物, 例如 $NbCl_5$ 、氢氧化铌或草酸铌络合物。

除了本申请选择的助催化剂——铌以外, 该前体也可以与选自以下元
25 素的助催化剂共同存在: 元素周期表中族 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB 和 VIIIA 或它们的混合物。优选的其它助催化剂元素选自锆、铋、锂、钼、硼、锌、钛、铁和镍。

正磷酸(H_3PO_4)是优选的磷源。

如专利申请 WO 00/72963 中所描述的, 作为溶剂和还原剂的优选的有机介质包含(a)异丁醇或异丁醇和苯甲醇的混合物, 以及(b)多元醇, 其中(a)对(b)的重量比为 99:1 至 5:95。最优选的多元醇是 C₂₋₄-烷二醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。优选的醇的混合物含有相对于异丁醇 5-30%的多元醇。

在一个优选的实施方式中, 钒源和磷源一起悬浮在有机介质中, 混合物在搅拌下在 90-200°C、优选 100-150°C 的温度下保持 1 小时至 24 小时。

铌源对钒源的比例使得 V/Nb 原子比在 250:1 至 60:1 之间。

制备混合物中钒源对磷源的比例优选使 P/V 原子比在 1:1 至 1.8:1、优选 1.1:1 至 1.6:1 的范围内。

当 V/Nb 原子比低于 100 时, 在钒源对磷源的比例使制备混合物中 P/V 原子比在 1.3:1 至 1.6:1 之间时操作可以得到更好的结果。

在沉淀后, 过滤前体正磷酸氧钒酸, 进行清洗, 然后干燥(优选在 120-200°C 的温度下进行), 在 200-330°C 的温度下焙烧。

在一个优选的实施方式中, 前体正磷酸氧钒酸可用通式 (VO)HPO₄·aH₂O·M_mP_pO_y 表示, 其中, M 是 Nb 和任选的一种选自元素周期表中 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIA、VIB 和 VIIIA 或这些元素的混合物的助催化剂元素, a 是 0.3 至 0.7 的数字, m 是 0.004 至 0.017 的数字, p 是 0.004 至 0.017 的数字, y 对应于满足所有元素价态要求所需的氧的量。

预焙烧的前体在进行活化处理前, 可以形成便于最终应用的形状。此类步骤可包括湿研磨到特定的粒径、加入添加剂改善耐磨性, 以及形成便利的形状。最适合催化剂应用在流化床中的微球形式可通过 US4654425 中所描述的喷雾干燥来制得。对于固定床反应器, 可通过压片或挤出法使催化剂形成所需的形状。

使预焙烧的前体转化为活性催化剂的进一步转化过程通过与 EP 0804963A1 中所描述的类似的热处理方法来进行, 即 (a)在超大气压力下在含有蒸气的气氛中加热到 380°C 至 600°C、(b)在超大气压力下维持在步骤(a)

中所达到的温度，以及(c)冷却此活化的催化剂。此热处理优选在用于生产马来酸酐的反应器外、在流化床或烘箱中进行。

活化后得到的产物具有活性催化剂焦磷酸氧钒的结构，并且容易装入到反应器中，用于将如丁烷之类的非芳族烃转化为马来酸酐。

- 5 这些方法在现有技术中是众所周知的，例如，US4,594,433、US 5,137,860 或 US 4,668,652。将非芳族烃与氧气或含有氧气的气体一起加入到反应器中，在约 320-500°C 的温度下转化为马来酸酐，其中非芳族烃选自 C₄₋₁₀ 烃，优选正丁烷。

转化可以在固定床或流化床反应器中进行，优选使用流化床反应器。

- 10 以下实施例只是为了说明的目的，不用来以任何方式限制本发明。

在以下的实施例中，使用以下所述的设备和步骤，通过前体在高温下在纯氧中燃烧，用红外光谱检测所形成的二氧化碳，来测定前体中的碳含量。

设备：ELTRA 900CS

- 15 测量范围：0.001-100 重量% C

灵敏度：0.0001 重量% C

每个样品的时间：90 秒

样品大小：0.1-0.5 克

烘箱温度：400-1500°C

- 20 氧气纯度：99.5 %min.

氧气流量：4 升/分钟

步骤：

将加热炉升温到 1330°C，在开始分析之前通 10 分钟氧气流。选用高碳含量检测器，用碳含量已知的标准样品校准。使用的样品大小为 150±10 毫克。

- 25

实施例 1(V/Nb 原子比 160)

向配置有温度计、机械搅拌装置和带有回流冷凝管和水分离器的蒸馏柱的 30 升反应器中加入悬浮在 16700 克异丁醇和 1,4-丁二醇的混合物

(80:20)中的 1968 克 V_2O_5 、65 克草酸铌和 2484 克 100% 的 H_3PO_4 (P/V 原子比=1.17)。将该混合物在保持搅拌下加热到回流，并在此状态下维持 8 小时。混合物的颜色从红棕色转变为浅绿色。

将混合物冷却到室温，然后过滤，用异丁醇清洗。然后固体在 150°C
5 进行干燥，在 300°C 预焙烧。预焙烧的前体中碳含量为 1.7 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床(hydrothermal fluidized bed)中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

10

实施例 2(T/Nb 原子比 200)

按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是使用 52 克草酸铌。预焙烧的前体中碳含量为 1.8 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，
15 如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

实施例 3(V/Nb 原子比 120)

按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是使用 87 克草酸铌。预焙烧的
20 前体中碳含量为 1.7 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

25 对比例 1(无 Nb)

按照实施例 1 的步骤进行，不同的是不使用草酸铌。预焙烧的前体中碳含量为 1.8 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，

如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

对比例 2(无 Nb, 无 1,4-丁二醇)

- 5 按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是不使用草酸铌，并且不向反应器中加入 1,4-丁二醇。预焙烧的前体中碳含量为 0.5 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

10

对比例 3(V/Nb 原子比 25)

按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是使用 416 克草酸铌。预焙烧的前体中碳含量为 2.0 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，

- 15 如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

实施例 4(V/Nb 原子比 80, P/V=1.17)

- 20 按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是使用 130 克草酸铌。预焙烧的前体中碳含量为 1.8 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

- 25 实施例 5(V/Nb 原子比 80, P/V=1.46)

按照实施例 4 的步骤进行，所不同的是使用 3092 克 $H_3PO_4(100\%)$ 。预焙烧的前体中碳含量为 2.0 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，

如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

对比例 4(无 1,4-丁二醇)

按照实施例 1 的步骤进行，所不同的是不向反应器中加入 1,4-丁二醇。

5 预焙烧的前体中碳含量为 0.5 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体在水热流化床中焙烧，如 EP0804963A1 的实施例 4 中所描述的。

10 **对比例 5(不进行水热处理)**

按照实施例 1 的步骤进行。预焙烧的前体中碳含量为 1.8 重量%。

然后用研磨和喷雾干燥步骤使固体成形，得到典型的硫化床球体形状，如美国专利 4654425 的实施例 1 中所描述的。

固体依据以下步骤进行焙烧：

- 15
- 氮气气氛
 - 3K/分钟
 - 最终 $t=550^{\circ}\text{C}$ ，保持 6 小时。

流化床催化试验：

实施例 1-5 和对比例 1-5 中制备的催化剂在中试金属流化床反应器中进

20 行测试，测试条件如下：

- 加入到反应器中的催化剂 1000 立方厘米
 - 空气流量 556NL/h
 - 正丁烷进料
 - 4.3 体积%
 - 65 克/小时
 - 压力 3.0 巴(2.0barg)。
- 25

催化剂的性能总结在表 1 中。

表 1

实施例	温度[°C]	转化率[%]	MA 产率[重量%]	MA 摩尔选择性[%]
1	404	81	92	67
2	420	82	89	64
3	397	81	91	66
对比例 1	422	81	85	62
对比例 2	424	80	79	59
对比例 3	370	85	49	34
4	374	81	76	56
5	395	80	89	66
对比例 4	412	80	86	64
对比例 5	401	29	28	57

实施例 4 和实施例 5 表明, 在存在 Nb 且 V/Nb 原子比低于 100 的情况下, 当制备混合物中 P/V 原子比低于最佳原子比时, 催化剂的性能较差。

- 5 在此情况下, 可通过与空气和丁烷一起向反应器中加入少量诸如有机亚磷酸酯或有机磷酸酯之类的磷化合物来改善催化剂的性能(这是众所周知的工业操作中的惯例, 通常用来在一段时间内保持催化剂性能的稳定)。在实施例 4 的催化剂的测试过程中, 开始几天中性能不能令人满意, 然后向加入催化剂中的反应混合物中加入磷酸三乙酯。在若干天后, 在温度 395°C 下
- 10 得到 86 重量%的产率, 丁烷的转化率为 80%。

实施例 6(V/Nb 原子比 160, 固定床)

根据实施例 1 的步骤制备预焙烧的前体。

预焙烧的前体中碳含量为 1.7 重量%。

- 15 将预焙烧的粉末前体与 4% 的石墨混合, 形成 4.8×4.8 毫米的环形片, 片中心有一个 1.7 毫米的孔洞。预焙烧的前体小片(pellet)在水热条件下、在受控的气氛下、从室温加热到 430°C 进行活化, 受控气氛为: 开始氧气含量为 13%, 最终步骤中氧气含量为 5%, 蒸气含量为约 50%。

对比例 6(V/Nb 原子比 45, 固定床)

按照实施例 6 的步骤进行, 所不同的是使用 51.5 克草酸铌。

预焙烧的前体中碳含量为 1.8 重量%。

按实施例 6 中所描述的步骤, 形成预焙烧粉末前体并进行活化。

5

对比例 7(无 Nb, 无 1,4-丁二醇, 固定床)

按照对比例 2 的步骤进行。

预焙烧的前体中碳含量为 0.5 重量%。

按实施例 6 中所描述的步骤, 形成预焙烧粉末前体并进行活化。

10

固定床催化试验:

实施例 6 和对比例 7 和 8 中制备的催化剂在中试固定床管状反应器 (h=380 厘米, ID=2.1 厘米)中进行测试, 测试条件如下:

- 加入到反应器中的催化剂 750 克
- 15 • 空气流量 2650NL/h
- 正丁烷进料
 - 1.7 体积%
 - 118 克/小时

催化剂的性能总结在表 2 中。

20

表 2

实施例	温度[°C]	转化率[%]	MA 产率[重量 %]	MA 摩尔选择性[%]
6	405	80	95	70
对比例 6	400	81	88	64
对比例 7	424	76	87	68