



(21) 申请号 201811251150.4

(22) 申请日 2018.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111097465 A

(43) 申请公布日 2020.05.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
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

(72) 发明人 曾炜 顾龙勤 王丹柳 陈亮
赵欣

(51) Int. Cl.

B01J 27/198 (2006.01)

C07D 307/60 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1068053 A, 1993.01.20

CN 1068053 A, 1993.01.20

CN 1068053 A, 1993.01.20

CN 107866240 A, 2018.04.03

CN 107866240 A, 2018.04.03

CN 107866247 A, 2018.04.03

CN 104607219 A, 2015.05.13

CN 105418812 A, 2016.03.23

CN 107866245 A, 2018.04.03

WO 2007012620 A1, 2007.02.01

审查员 马佳宇

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

钒磷氧化物催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钒磷氧化物催化剂的制备方法,解决是现有催化剂制备过程中活化后催化剂选择性偏低、稳定性差的技术问题。本发明通过添加Si、Cr等元素提升催化剂选择性和稳定性,采用特殊混合气氛且在不同温度区间逐渐降低分子氧浓度的焙烧活化技术方案,提升催化剂选择性和稳定性。

1. 一种正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,催化剂为钒磷氧化物催化剂,所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

- 1) 将钒源、硅源、铬源和有机溶剂I混合回流;
- 2) 将磷酸加入混合溶液并加入溶剂II回流;焙烧;活化;

其中,添加的硅与钒元素的摩尔比控制在0.01~0.1,铬与钒元素的摩尔比控制在0.001~0.05;

所述活化包括如下步骤:

a) 将催化剂前驱体在分子氧 x_1 、惰性气体、水蒸气和碳氧化物的混合气氛1中升温至240~280℃,并保温1~4h;

b) 将步骤a)的前驱体在分子氧 x_2 、惰性气体、水蒸气和碳氧化物的混合气氛2中以0.5~10℃/min的升温速率升温至300~380℃,并保温0.5~4h;

c) 将完成步骤b)的前驱体在分子氧 x_3 、惰性气体、水蒸气和碳氧化物的混合气氛3中以0.5~10℃/min的升温速率升温至350~430℃,并保温0.5~6h,且分子氧摩尔比例 x_3 应小于 x_2 ;

d) 将完成步骤c)的前驱体在惰性气体、水蒸气和碳氧化物的混合气氛4中以0.5~5℃/min的升温速率升温至400~480℃,并保温1~24h。

2. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述焙烧为在220~280℃下焙烧。

3. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的钒源包括偏钒酸铵、五氧化二钒、草酸氧钒中的一种或其混合物;所述的硅源包括正硅酸乙酯、硅烷类化合物或水玻璃;所述的铬源包括乙酰丙酮铬、乙酸铬、硝酸铬。

4. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的有机溶剂I包括异丁醇、苯甲醇、草酸、正丁醇、仲丁醇中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的溶剂II包括乙二醇、1,4-丁二醇、甘油中的一种或几种。

6. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的磷酸浓度以 H_3PO_4 计在95wt%~110wt%之间。

7. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的磷酸浓度以 H_3PO_4 计在98wt%~105wt%之间。

8. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述的催化剂前驱体含有活性组分,活性组分具有 $VP_xSi_yCr_zH_mO_n$ 的元素组成,其中 x 为1~1.5, y 为0.01~0.1, z 为0.001~0.05, m 为1~3, n 为满足前述各元素配比的摩尔数。

9. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,其特征在于,所述前驱体的主要物相组成为 $VOHPO_4 \cdot nH_2O$,其中 n 应大于等于0.5。

10. 如权利要求1所述的正丁烷选择氧化制取顺酐的方法,所述的分子氧为氧气或空气及其混合物;所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的一种或几种;所述的碳氧化物为二氧化碳、一氧化碳或两者的混合物。

钒磷氧化物催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钒磷氧化物催化剂及其制备方法。用所述方法所制备的催化剂，具有良好的低碳烃选择氧化反应催化性能，特别适用于气相烃类选择氧化制取顺酐。

技术背景

[0002] 钒磷氧 (VPO) 催化剂是迄今为止对催化气相烃类选择氧化尤其是正丁烷氧化制取顺酐最为有效的催化剂。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，所得前驱体通过成型和焙烧活化得到最终催化剂。

[0003] 大量的研究认为，活性VPO催化剂的前驱体其主要物相通常应为 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。早期通常采用五价的钒氧化物如五氧化二钒 (V_2O_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 V_2O_4 ，所得四价钒氧化物与磷酸回流反应得到 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。但是，仅单一钒磷氧元素组成的钒磷氧化物催化剂往往在活性选择性尤其是选择性方面，仍不能令人满意。同时，催化剂稳定性也常常无法满足要求。添加助催化剂是改善其性能的重要方法之一。

[0004] 此外，上述的VPO催化剂前驱体通常需要通过焙烧活化的方式得到最终的活性催化剂。在焙烧活化的过程中，VPO催化剂前驱体的主要物相结构由 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转变为最终的活性物相。由于焙烧后的VPO的结构组成有多种可能，使得VPO催化剂的催化机理和活性物相始终存在争议。而也由于此，焙烧活化方法的变化对相同的前驱体所得到的活性催化剂的最终催化性能有着巨大的影响。通常情况下，VPO前驱体的活化采用含正丁烷原料气或降低正丁烷浓度的正丁烷混合气进行，此种情况下得到的VPO催化剂，在反应初期性能很差，需要很长一段活化时间使催化剂完成活化，同时往往需要占用反应器，降低了工业生产效率和催化剂使用经济性，催化剂的活化过程也缺少优化的空间。US722070采用了一种将钒磷混合氧化物催化剂转变成制马来酸酐用活性催化剂的方法，通过在空气/蒸汽/惰性气体混合气氛中开始升温、在含分子氧/蒸汽混合气氛中快速程序升温及先在含分子氧/蒸汽气氛中保温再在非氧化蒸汽气氛中保温的保温三个阶段活化的方式，得到了活性催化剂。CN 1849170介绍了活化催化剂前体的方法，通过在超大气压力下，将催化剂前体在含有蒸气的气氛中加热到380至600°C的温度，并在超大气压力下维持最终冷却得到活性催化剂。通过以上这些方法，可以实现不使用正丁烷而仅适用常见气体的活化方式，低成本高效的活化催化剂。但是，在这个活化过程中，催化剂的转变过程更为复杂，在使用含分子氧气氛处理过程中，所得到的催化剂往往可能存在活性或选择性偏低的情况，而当简单的变化气氛组成，往往会出现单一性能上升而另一性能却产生下降的问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决是现有的VPO催化剂活化方法活化催化剂活性难以和高选择性兼

顾、稳定性差的技术问题,旨在提供一种改进的顺酐催化剂的制备方法。本发明所述的制备方法通过添加Si、Cr等元素提升催化剂催化活性和稳定性,采用特别的混合气氛并在不同温度区间逐渐降低分子氧浓度的焙烧活化技术方案,使所制得的VPO催化剂具有更加合理的物相结构组成和表面性质,从而有效的提升催化剂的催化性能和稳定性。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供一种烃类选择氧化的钒磷催化剂的制备方法,包括以下主要步骤:

[0007] 1) 将钒源、硅源、铬源和有机溶剂I混合回流;

[0008] 2) 将磷酸加入混合溶液并加入溶剂II继续回流;焙烧,活化。

[0009] 上述技术方案中,所述活化包括如下步骤:

[0010] a) 将催化剂前驱体在分子氧 x_1 、惰性气体 y_1 、水蒸气 z_1 和碳氧化物 w_1 的混合气氛1中升温至240~280℃,并保温1~4h;以摩尔份数计,混合气氛1中 x_1 为0~25份, y_1 为10~100份, z_1 为0~70份, w_1 为0~10份;

[0011] b) 将步骤a的前驱体在分子氧 x_2 、惰性气体 y_2 、水蒸气 z_2 和碳氧化物 w_2 的混合气氛2中以0.5~10℃/min的升温速率升温至300~380℃,并保温0.5~4h;其中以摩尔份数计,混合气氛2中 x_2 为2~20份, y_2 为10~90份, z_2 为0~70份, w_2 为0~10份;

[0012] c) 将完成步骤b的前驱体在分子氧 x_3 、惰性气体 y_3 、水蒸气 z_3 和碳氧化物 w_3 的混合气氛3中以0.5~10℃/min的升温速率升温至380~420℃,并保温0.5~6h;其中以摩尔份数计,混合气氛3中 x_3 为0.5~15份, y_3 为10~90份, z_3 为0~70份, w_3 为0~10份,分子氧比例 x_3 应小于 x_2 。

[0013] d) 将完成步骤c的前驱体在惰性气体 y_4 、水蒸气 z_4 和碳氧化物 w_4 的混合气氛4中以0.5~5℃/min的升温速率升温至420~500℃,并保温1~24h;其中,以摩尔份数计,混合气氛4中 w_4 为0~10份, z_4 取值范围为0~70份, y_4 取值范围为20~100份。

[0014] 上述技术方案中,步骤1中回流1~6h,步骤2中回流2~24h。

[0015] 上述技术方案中,将步骤2回流所得混合溶液过滤洗涤后干燥并在220~280℃下预焙烧得前驱体。

[0016] 上述技术方案中,所述的钒源包括偏钒酸铵、五氧化二钒、草酸氧钒中的一种或其混合物。优选使用五氧化二钒。

[0017] 上述技术方案中,所述的硅源包括正硅酸乙酯、硅烷类化合物或水玻璃。优选使用正硅酸乙酯。

[0018] 上述技术方案中,所述的铬源包括乙酰丙酮铬、乙酸铬或硝酸铬。优选使用乙酰丙酮铬。

[0019] 上述技术方案中,所述的有机溶剂I包括异丁醇、苯甲醇、草酸、正丁醇、仲丁醇中的一种或几种。

[0020] 上述技术方案中,所述的溶剂II包括乙二醇、1,4-丁二醇、甘油中的一种或几种。且有机溶剂II的添加量应不超过有机溶剂I的50% vol。

[0021] 上述技术方案中,所述不低于95% wt的磷酸的磷酸浓度以 H_3PO_4 计在95% wt~110% wt之间。更优选的,磷酸浓度控制在98% wt~105% wt之间。

[0022] 上述技术方案中,所述的催化剂前驱体应含有活性组分和有机物,活性组分具有 $VP_xSi_yCr_zH_mO_n$ 的元素组成,其中 x 为1~1.5, y 为0.01~0.1, z 为0.001~0.05, m 为1~3, n 为满

足前述各元素配比的摩尔数。

[0023] 上述技术方案中,其添加的硅与钒元素的摩尔比应控制在0.01~0.1,优选为0.01~0.05。

[0024] 上述技术方案中,其添加的铬与钒元素的摩尔比应控制在0.001~0.05,优选为0.005~0.03。

[0025] 上述技术方案中,其特征在于,所述前驱体的主要物相组成为 $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中n应大于等于0.5。优选的,n等于0.5。

[0026] 上述技术方案中,其所述的分子氧包括氧气或空气及其混合物提供。

[0027] 上述技术方案中,所述的惰性气体包括氮气、氦气、氩气中的一种或几种。优选为氮气。

[0028] 上述技术方案中,所述的碳氧化物包括二氧化碳、一氧化碳或两者的混合物。优选为二氧化碳。

[0029] 由本发明所述方法制备的活性催化剂,通过在前驱体中引入关键助催化元素和有机溶剂,显著改进了催化剂选择性,同时催化剂具有良好稳定性,有效利用不同温度区间内催化剂的不同物相转变过程,通过在活化相变区的不同温度区间逐渐的降低分子氧浓度,在保持催化剂选择性的同时提升催化剂活性。所得催化剂特别适用于正丁烷选择氧化制取顺酐。

[0030] 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

[0031] 【实施例1】

[0032] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为85.1%mol,顺酐收率60%mol。

[0033] 【实施例2】

[0034] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯2.5g、乙酰丙酮铬2g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入105%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和80ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比35%空气/10%氮气/5%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至350℃焙烧并保温1h,再在15%空气/30%氮气/5%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升

温至395℃并保温1h,最后在45%氮气/5%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为83.5%mol,顺酐收率56.7%mol。

[0035] 【实施例3】

[0036] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯0.6g、乙酰丙酮铬0.5g加入200ml异丁醇与100ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流4h后,向混合溶液中加入98%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和40ml 1,4-丁二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于240℃焙烧3h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为86.3%mol,顺酐收率59.6%mol。

[0037] 【实施例4】

[0038] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在50%空气/50%氮气气氛下加热至280℃并保温1h,随后在体积比30%空气/20%氮气/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/40%氮气/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在50%氮气50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温12h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为88.2%mol,顺酐收率59.3%mol。

[0039] 【实施例5】

[0040] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于220℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温2h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以1℃/min的升温速率升温至370℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至420℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以1℃/min的升温速率升温至450℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为86.7%mol,顺酐收率60.3%mol。

[0041] 【实施例6】

[0042] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.5)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为81.7%mol,顺酐收率56.5%mol。

[0043] 【实施例7】

[0044] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入300ml仲丁醇与20g草酸的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流4h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.2)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用乙醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为84.6%mol,顺酐收率55.3%mol。

[0045] 【实施例8】

[0046] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯5.7g、乙酰丙酮铬4.78g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)和50ml乙二醇后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧6h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为82.6%mol,顺酐收率54.1%mol。

[0047] 【对比例1】

[0048] 将五氧化二钒25g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)并加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧3h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加

热至260℃并保温1h,随后在体积比50%空气/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至425℃焙烧并保温1h,再在50%氮气/50%水蒸气气氛中在425℃保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为82.7%mol,顺酐收率52.9%mol。

[0049] 【对比例2】

[0050] 将五氧化二钒25g、正硅酸乙酯1.45g、乙酰丙酮铬1g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入85%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)后加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧3h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为81.9%mol,收率53.2%mol。

[0051] 【对比例3】

[0052] 将五氧化二钒25g加入250ml异丁醇与50ml苯甲醇的混合溶液,在搅拌状态下加热混合溶液至回流。回流2h后,向混合溶液中加入103.5%wt的磷酸(磷与钒计量摩尔比约为1.1)并加热混合溶液继续回流20h,停止加热后过滤混合溶液并用异丁醇进行洗涤,所得滤饼于110℃下干燥20h,在空气气氛中于260℃焙烧3h,得前驱体。将前驱体在空气气氛下加热至260℃并保温1h,随后在体积比30%空气/10%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气的气氛中以4℃/min的升温速率升温至330℃焙烧并保温1h,再在10%空气/30%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至385℃并保温1h,最后在40%氮气/10%二氧化碳/50%水蒸气气氛中以2℃/min的升温速率升温至425℃并保温6h得活性催化剂。所得催化剂于1.5vol%丁烷进料,2000hr⁻¹空速下在固定床反应器中以395℃考评,测得丁烷转化率为87.1%mol,顺酐收率54%mol。