



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117339542 A

(43) 申请公布日 2024.01.05

(21) 申请号 202210742772.7

(22) 申请日 2022.06.28

(71) 申请人 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

申请人 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 徐文杰 杨斌 宋卫林

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

专利代理师 邹飞艳

(51) Int. Cl.

B01J 19/30 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

填料及其制备方法和应用和气相氧化方法

(57) 摘要

本发明属于反应器填料技术领域,具体涉及一种填料及其制备方法和应用和气相氧化方法,所述填料含有硅和/或铝和可选的金属中的一种或多种的氧化物,所述填料为空心小球结构,空心小球外径为20-50 μm ,壁厚为2-20 μm 。本发明提供的填料蓄热能力优异,可以提高反应装置的蓄热能力,降低装置能耗,延长催化剂使用寿命。

1. 一种填料,其特征在于,所述填料含有硅和/或铝和可选的金属中的一种或多种的氧化物,所述填料为空心小球结构,空心小球外径为20-60 μm ,空心小球壁厚为2-30 μm 。

2. 根据权利要求1所述的填料,其中,

空心小球外径为30-45 μm ;和/或

空心小球壁厚为7-20 μm ;和/或

所述填料的磨损率为0.1-5%;和/或

所述填料的颗粒粒径为3.5-8mm;和/或

所述填料的外形为球形和/或拉西环形;和/或

所述填料的比表面积为5-150 m^2/g ;和/或

所述填料的孔容为0.01-0.6 cm^3/g 。

3. 根据权利要求1或2所述的填料,其中,

所述金属元素选自IVB族金属元素和稀土金属元素中的一种或多种,优选所述金属元素选自Ti、Zr、Ce、La、Pr和Nd中的一种或多种;和/或

所述填料含有硅、铝和可选的金属中的至少两种的氧化物。

4. 权利要求1-3中任意一项所述的填料在选择性氧化反应中的应用。

5. 权利要求1-3中任意一项所述的填料的制备方法,其中,该方法包括:

(1) 将含硅物质和/或含铝物质以及可选的金属物质和水溶性固体有机酸混合形成固含量为55重量%以下的含水混合物;

(2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体;

(3) 将所述前躯体进行第一焙烧得到粉料;

(4) 将粉料、粘结剂、可选的其他添加剂混合成型,然后进行第二焙烧。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,

以含水混合物的总重计,水溶性固体有机酸含量为1-10%,优选5-8%;和/或

所述含硅物质选自硅溶胶、二氧化硅、硅凝胶、硅玻璃和含硅分子筛中的一种或多种;和/或

所述含铝物质选自铝溶胶、硝酸铝、氢氧化铝、氧化铝和含铝分子筛中的一种或多种;和/或

所述金属物质选自可溶性金属化合物;和/或

所述水溶性固体有机酸选自草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的一种或多种,优选为柠檬酸和酒石酸的混合物,更优选柠檬酸与酒石酸的质量比为1:0.5-2;和/或

所述的粘结剂选自水、硝酸溶液、盐酸溶液、硅溶胶、铝溶胶和钛溶胶中的至少一种;和/或

所述添加剂选自润滑剂,优选地,所述润滑剂选自硬脂酸、石墨和硬脂酸镁中的至少一种;和/或

所述的成型方法为挤条成型、滚球成型或者压片成型中的一种。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其中,

步骤(1)中,

所述的含水混合物的固含量为10wt%-40wt%,和/或

混合的条件包括:温度为20-100 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为0.1-48h;和/或

步骤(2)中,

喷雾干燥的条件包括:喷雾干燥机转速为15000-35000rpm/min,出口温度为100-200℃;和/或

所述的第一焙烧的条件包括:第一焙烧的温度为300-500℃;焙烧气氛为空气和/或惰性气氛;

所述的第二焙烧的条件包括:第二焙烧的温度为800-1500℃;焙烧气氛为空气和/或惰性气氛。

8. 一种气相氧化方法,其特征在于,该方法包括:

将填料与氧化催化剂装填入反应器,将原料气、含氧气,可选地惰性气体和/或水蒸气送入反应器与氧化催化剂进行接触得到氧化产物,所述填料含有权利要求1-3中任意一项所述的填料。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,

接触的条件包括:温度为240-450℃;和/或

所述的原料气为丙烯、丙烯醛、异丁烯和甲基丙烯醛中的一种或多种;和/或

所述的氧化产物为丙烯醛、丙烯酸、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸中的一种或多种;

原料气的线速度范围为0.5-10m/s。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中,

所述反应器为熔融盐和/或导热油散热的列管式反应器,列管直径为2-5厘米;和/或

按照进料方向,反应器中催化剂装填浓度逐段提高,优选装填2-10段,相邻两段的催化剂的浓度差为5-50%;

优选按照进料方向,反应器中催化剂装填2段,催化剂的浓度差为10-30%。

填料及其制备方法和应用和气相氧化方法

技术领域

[0001] 本发明属于反应器填料技术领域,具体涉及一种填料及其制备方法和应用和气相氧化方法。

背景技术

[0002] 固定床反应器中常用到填料,置于反应器底部和上部,以及按照一定比例与催化剂混合填装,起到支撑催化剂、预热反应底物和传递热量的作用,对装置的节能、长期稳定运行具有重要的作用。现有技术中填料多为惰性瓷球或拉西环,多为通用产品,没有为特殊的强放热反应做出特别优化,蓄热能力较差,无法满足装置节能和延长催化剂使用寿命的要求。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术填料蓄热能力较差的问题,提供一种填料,该填料蓄热能力优异;该填料用于选择性氧化反应可以提高反应装置的蓄热能力,降低装置能耗,延长催化剂使用寿命。

[0004] 本发明所要解决的技术问题之二是现有技术中的制备方法难以制得高蓄热能力的填料,提供一种低成本、简单的可用于固定床反应器的填料制备方法。

[0005] 为了实现本发明的目的,本发明第一方面提供一种填料,所述填料含有硅和/或铝和可选的金属中的一种或多种的氧化物,所述填料为空心小球结构,空心小球外径为20-60 μm ,空心小球壁厚为2-30 μm 。

[0006] 本发明第二方面提供一种本发明所述的填料的制备方法,该方法包括:

[0007] (1) 将含硅物质和/或含铝物质以及可选的金属物质和水溶性固体有机酸混合形成固含量为55重量%以下的含水混合物;

[0008] (2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体;

[0009] (3) 将所述前躯体进行第一焙烧得到粉料;

[0010] (4) 将粉料、粘结剂、可选的其他添加剂混合成型,然后进行第二焙烧。

[0011] 本发明第三方面提供一种本发明所述的填料在选择性氧化反应中的应用。

[0012] 本发明第四方面提供一种气相氧化方法,该方法包括:

[0013] 将填料与氧化催化剂装填入反应器,将原料气、含氧气,可选地惰性气体和/或水蒸气送入反应器与氧化催化剂进行接触得到氧化产物,所述填料含有本发明所述的填料。

[0014] 本发明提供的填料蓄热能力优异,所述填料的制备方法具有低成本、简单的优点。本发明所述的填料用于选择性氧化反应,可以提高反应装置的蓄热能力,降低装置能耗,延长催化剂使用寿命,同时具有提高目标氧化产物收率优点。

具体实施方式

[0015] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或

值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0016] 本发明第一方面提供一种填料,所述填料含有硅和/或铝和可选的金属中的一种或多种的氧化物,所述填料为空心小球结构,空心小球外径为20-60 μm ,空心小球壁厚为2-30 μm 。本发明提供的填料蓄热能力优异。

[0017] 根据本发明的一种优选实施方式,空心小球外径为30-45 μm ;有利于提高填料蓄热的能力。

[0018] 根据本发明的一种优选实施方式,空心小球壁厚为7-20 μm ;有利于提高填料蓄热的能力。

[0019] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的压碎强度为100-1000N。

[0020] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的磨耗率为0.1-5%。

[0021] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的颗粒粒径为3.5-8mm。

[0022] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的外形为球形和/或拉西环形。

[0023] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的比表面积为5-150 m^2/g 。

[0024] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料的孔容为0.01-0.6 cm^3/g 。

[0025] 在本发明中,对所述金属元素没有特别的限定,可以为本领域常用的金属元素,根据本发明的优选实施方式,所述金属元素选自IVB族金属元素和稀土金属元素中的一种或多种,优选所述金属元素选自Ti、Zr、Ce、La、Pr和Nd中的一种或多种;有利于提高填料蓄热的能力。

[0026] 根据本发明的一种优选实施方式,所述填料含有硅和/或铝和可选的金属中的至少两种的氧化物;有利于提高填料蓄热的能力。

[0027] 具有本发明前述特征的所述填料均能够实现本发明的目的,对其制备方法没有特别的限定,根据本发明的一种优选实施方式,本发明提供一种本发明所述填料的制备方法,该方法包括:

[0028] (1) 将含硅物质和/或含铝物质以及可选的金属物质和水溶性固体有机酸混合形成固含量为55重量%以下的含水混合物;

[0029] (2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体;

[0030] (3) 将所述前躯体进行第一焙烧得到粉料;

[0031] (4) 将粉料、粘结剂、可选的其他添加剂混合成型,然后进行第二焙烧。在本发明所述的制备方法中,控制含水混合物的固含量55重量%以下和本发明喷雾干燥的方法实现填料的空心小球结构,本发明提供的所述填料的制备方法具有低成本、简单的优点,制备的填料蓄热能力优异。

[0032] 根据本发明的一种优选实施方式,将含硅物质和/或含铝物质以及金属物质中的至少两种形成固含量范围为45重量%以下的含水混合物;有利于提高填料蓄热的能力。

[0033] 根据本发明的一种优选实施方式,以含水混合物的总重计,水溶性固体有机酸含量为1-10%,优选5-8%。

[0034] 在本发明中,对所述含硅物质的种类没有特别的限定,可以为本领域常规的含硅物质,优选地,所述含硅物质选自硅溶胶、二氧化硅、硅凝胶、硅玻璃和含硅分子筛中的一种

或多种。

[0035] 在本发明中,对所述含铝物质的种类没有特别的限定,可以为本领域常规的含铝物质,优选地,所述含铝物质选自铝溶胶、硝酸铝、氢氧化铝、氧化铝和含铝分子筛中的一种或多种。

[0036] 在本发明中,对所述金属物质的种类没有特别的限定,可以为本领域常规的金属物质,优选地,所述金属物质选自可溶性金属化合物。

[0037] 在本发明中,对所述粘结剂的种类没有特别的限定,可以为本领域常规的粘结剂,优选地,所述的粘结剂选自水、硝酸溶液、盐酸溶液、硅溶胶、铝溶胶和钛溶胶中的至少一种。

[0038] 在本发明中,所述水溶性固体有机酸为本领域常规的水溶性固体有机酸,优选地,所述水溶性固体有机酸选自草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的一种或多种,优选为柠檬酸和酒石酸的混合物,更优选柠檬酸与酒石酸的质量比为1:0.5-2。

[0039] 根据本发明,本领域常规的其他添加剂可以添加到粉料中作为所述填料的原料,根据本发明的一种优选实施方式,所述添加剂选自润滑剂,优选地,所述润滑剂选自硬脂酸、石墨和硬脂酸镁中的至少一种。

[0040] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的成型方法为挤条成型、滚球成型或者压片成型中的一种。

[0041] 根据本发明的一种优选实施方式,步骤(1)中,所述的含水混合物的固含量为10wt%-40wt%,优选15-30wt%;有利于提高填料蓄热的能力。

[0042] 根据本发明的一种优选实施方式,步骤(1)中,混合的条件包括:温度为20-100℃,搅拌时间为0.1-48h,优选为2-12h。

[0043] 根据本发明的一种优选实施方式,步骤(2)中,喷雾干燥的条件包括:喷雾干燥机转速为15000-35000rpm/min,优选为20000-25000rpm/min;出口温度为100-200℃,优选为130-150℃;有利于提高填料蓄热的能力。

[0044] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的第一焙烧的条件包括:第一焙烧的温度为300-500℃;焙烧气氛为空气和/或惰性气氛;所述惰性气氛优选为氮气和/或惰性气体,其中所述惰性气体例如但不限于He、Ne和/或Ar。

[0045] 根据本发明,根据第一焙烧的温度合理调节焙烧时间,优选地,焙烧的时间为3~10小时。

[0046] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的第二焙烧的条件包括:第二焙烧的温度为800-1500℃;焙烧气氛为空气和/或惰性气氛。所述惰性气氛优选为氮气和/或惰性气体,其中所述惰性气体例如但不限于He、Ne和/或Ar。

[0047] 根据本发明,根据第二焙烧的温度合理调节焙烧时间,优选地,焙烧的时间为3~10小时。

[0048] 本发明第三方面提供一种本发明所述的填料在选择性氧化反应中的应用。

[0049] 根据本发明的一种优选实施方式,本发明所述的填料应用于丙烯选择性氧化生产丙烯醛、丙烯醛选择性氧化生产丙烯酸、异丁烯选择性氧化生产甲基丙烯醛或甲基丙烯醛选择性氧化生产甲基丙烯酸的生产过程中。

[0050] 本发明第四方面提供一种气相氧化方法,该方法包括:

[0051] 将填料与氧化催化剂装填入反应器,将原料气、含氧气,可选地惰性气体和/或水蒸气送入反应器与氧化催化剂进行接触得到氧化产物,所述填料含有本发明所述的填料。本发明所述的填料用于选择性氧化反应,可以提高反应装置的蓄热能力,降低装置能耗,延长催化剂使用寿命,同时具有提高目标氧化产物收率优点。

[0052] 根据本发明的一种优选实施方式,接触的条件包括:温度为240-450℃,以熔融盐为散热源,接触温度可以称为盐温。

[0053] 在本发明中,所述气相氧化反应为选择性氧化反应,根据本发明的一种优选实施方式,所述的原料气为丙烯、丙烯醛、异丁烯和甲基丙烯醛中的一种或多种。

[0054] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的氧化产物为丙烯醛、丙烯酸、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸中的一种或多种。

[0055] 根据本发明的一种优选实施方式,原料气的体积浓度为1-15%。

[0056] 根据本发明的一种优选实施方式,当原料气为丙烯和/或异丁烯时,原料气体积浓度为3-15%。

[0057] 根据本发明的一种优选实施方式,当原料气为丙烯醛和/或甲基丙烯醛时,原料气体积浓度为1%-10%。

[0058] 根据本发明的一种优选实施方式,原料气的线速度范围为0.5-10m/s。

[0059] 根据本发明的一种优选实施方式,所述反应器为熔融盐和/或导热油散热的列管式反应器,列管直径为2-5厘米。

[0060] 根据本发明的一种优选实施方式,氧化催化剂与填料的总填装高度为2-6米。

[0061] 根据本发明的一种优选实施方式,按照进料方向,反应器中催化剂装填浓度逐段提高,优选装填2-10段,优选为2段,相邻两段的催化剂的浓度差为5-50%,优选为10-30%,更优选为12%-28%。

[0062] 催化剂的浓度指的是,每段中催化剂占催化剂与填料总重量的重量浓度。

[0063] 在本发明中,本发明对所述催化剂没有特别的限定,可以为本领域常规催化剂。

[0064] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0065] 以下实施例中,所述填料的比表面积、孔容测试方法为美国麦克公司Tristar II型氮气吸脱附仪测试,分析方法为BET和BJH法。

[0066] 磨耗的测试方法以中华人民共和国化工行业标准HG/T 2976-1999进行测试。

[0067] 实施例1

[0068] (1) 将硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 375g、硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 42.9g共同溶解于100g去离子水中,再加入24g柠檬酸,60℃下搅拌2h混合形成固含量为50重量%的含水混合物;

[0069] (2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体,喷雾干燥机转速为20000rpm/min,出口温度为120℃;

[0070] (3) 将所述前躯体置于空气氛中进行第一焙烧得到粉料;第一焙烧的温度为500℃,焙烧时间为12h;

[0071] (4) 将500g前躯体、50g稀硝酸(2wt%)、10g石墨捏合成型,然后置于空气氛中进行第二焙烧;第二焙烧的温度为1000℃,焙烧时间为10h制备得到填料。测试结果见表1。

[0072] 实施例2

[0073] (1) 将硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 375g、硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 42.9g 共同溶解于 640g 去离子水中, 再加入 24g 柠檬酸, 60℃ 下搅拌 2h 混合形成固含量为 25 重量% 的含水混合物;

[0074] (2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 喷雾干燥机转速为 20000rpm/min, 出口温度为 120℃;

[0075] (3) 将所述前躯体置于空气氛中进行第一焙烧得到粉料; 第一焙烧的温度为 500℃, 焙烧时间为 12h;

[0076] (4) 将 500g 前躯体、50g 稀硝酸 (2wt%)、10g 石墨捏合成型, 然后置于空气氛中进行第二焙烧; 第二焙烧的温度为 1000℃, 焙烧时间为 10h 制备得到填料。测试结果见表 1。

[0077] 实施例 3

[0078] (1) 将硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 375g、硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 42.9g 共同溶解于 2268g 去离子水中, 再加入 24g 柠檬酸, 60℃ 下搅拌 2h 混合形成固含量为 10 重量% 的含水混合物;

[0079] (2) 将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 喷雾干燥机转速为 20000rpm/min, 出口温度为 120℃;

[0080] (3) 将所述前躯体置于空气氛中进行第一焙烧得到粉料; 第一焙烧的温度为 500℃, 焙烧时间为 12h;

[0081] (4) 将 500g 前躯体、50g 稀硝酸 (2wt%)、10g 石墨捏合成型, 然后置于空气氛中进行第二焙烧; 第二焙烧的温度为 1000℃, 焙烧时间为 10h 制备得到填料。测试结果见表 1。

[0082] 实施例 4

[0083] 与实施例 2 相比, 不同之处在于将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 喷雾干燥机转速为 30000rpm/min; 其余条件同实施例 1。测试结果见表 1。

[0084] 实施例 5

[0085] 与实施例 2 相比, 不同之处在于将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 喷雾干燥机转速为 15000rpm/min; 其余条件同实施例 1。测试结果见表 1。

[0086] 实施例 6

[0087] 与实施例 2 相比, 不同之处在于将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 出口温度为 150℃; 其余条件同实施例 1。测试结果见表 1。

[0088] 实施例 7

[0089] 与实施例 2 相比, 不同之处在于将所述含水混合物进行喷雾干燥得到前躯体, 出口温度为 180℃; 其余条件同实施例 1。测试结果见表 1。

[0090] 对比例 1

[0091] 与实施例 2 相比, 不同之处在于, 步骤 (1) 中不添加柠檬酸。测试结果见表 1。

[0092] 表 1

[0093]

实施例	外径 μm	壁厚 μm	比表面积 (m^2/g)	孔容 (ml/g)	形状及尺寸 (mm)	磨耗
实施例 1	45	20	55	0.25	拉西环	0.5%

					Ø5×2×5	
实施例 2	46	10	80	0.33	拉西环 Ø5×2×5	0.8%
实施例 3	45	5	125	0.48	拉西环 Ø5×2×5	1.2%
实施例 4	31	8	112	0.41	拉西环 Ø5×2×5	1.1%
[0094] 实施例 5	58	10	87	0.34	拉西环 Ø5×2×5	0.8%
实施例 6	45	7	118	0.43	拉西环 Ø5×2×5	0.9%
实施例 7	46	3	138	0.51	拉西环 Ø5×2×5	1.7%
对比例 1	46	32	20	0.12	拉西环 Ø5×2×5	0.3%

[0095] 实施例8-14

[0096] 将实施例1-7中的填料分别用于丙烯氧化成丙烯醛的反应,反应条件如下:

[0097] 将反应物丙烯通入装填有催化剂的固定床反应器中,将反应后的产物用0℃稀酸吸收,再使用气相色谱进行分析,分析过程中计算碳平衡,选择碳平衡在95~105%时的数据为有效数据,其中,反应条件为:

[0098] 反应器:固定床反应器,内径25.4毫米,长度1500毫米;

[0099] 按照进料方向,装填F1、F2,2段,具体装填比例见表2;

[0100] 原料体积比:丙烯:空气:水蒸气=1:7.6:1.7;

[0101] 丙烯体积空速:110mL·h⁻¹·g⁻¹;

[0102] 反应气流速度:1m/s。

[0103] 实施例15-17

[0104] 与实施例13相比,不同之处在于填装比例,其余条件同实施例13。测试结果见表2。

[0105] 对比例2

[0106] 市售Al₂O₃球,直径5mm,其余条件同实施例13。测试结果见表2。

[0107] 对比例3

[0108] 填料为对比例1制备的填料,按照实施例8-14的反应条件进行测试,测试结果见表2。

[0109] 表2

实施例	填料来源	填装比例 (V 催化剂/V 填料)	盐温/°C	转化率
[0110]	实施例 8	实施例 1 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	311	98%
	实施例 9	实施例 2 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	305	97%
	实施例 10	实施例 3 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	321	99%
	实施例 11	实施例 4 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	308	98%
	实施例 12	实施例 5 F1: 40/60 (190ml)	324	97%
			F2: 60/40 (190ml)	
[0111]	实施例 13	实施例 6 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	302	99%
	实施例 14	实施例 7 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	313	98%
	实施例 15	实施例 6 F1: 30/70 (190ml) F2: 70/30 (190ml)	320	97%
	实施例 16	实施例 6 F1: 45/55 (190ml) F2: 55/45 (190ml)	318	96%
	实施例 17	实施例 6 F1: 50/50 (190ml) F2: 50/50 (190ml)	318	96%
	对比例 2	市售 Al ₂ O ₃ F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	335	98%
	对比例 3	对比例 1 F1: 40/60 (190ml) F2: 60/40 (190ml)	330	96%

[0112] 由表2结果可知,实施例8-17为采用本发明技术方案制备的填料,与对比例1相比,反应器盐温显著下降,说明本发明所述的填料可以提高反应装置的蓄热能力,可以降低装

置能耗。

[0113] 实施例18

[0114] 与实施例2不同的是,含水混合物的固含量为52%,其余制备条件同实施例2,评价条件同实施例13,具体结果见表3。

[0115] 实施例19

[0116] 与实施例2不同的是,柠檬酸含量为1重量%,其余制备条件同实施例2,评价条件同实施例13,具体结果见表3。

[0117] 实施例20

[0118] 与实施例2不同的是,使用30.0g硝酸钛代替硝酸锆,其余制备条件同实施例2,评价条件同实施例13,具体结果见表3。

[0119] 实施例21

[0120] 与实施例2不同的是,使用43.42g六水合硝酸铈代替硝酸锆,其余制备条件同实施例2,评价条件同实施例13,具体结果见表3。

[0121] 实施例22

[0122] 与实施例2不同的是,水溶性固体酸为柠檬酸与酒石酸(质量比1:1)的混合物,其余制备条件同实施例2,评价条件同实施例13,具体结果见表3。

[0123] 表3

[0124]

实施例	盐温/°C	转化率
实施例18	315	97%
实施例19	320	98%
实施例20	305	99%
实施例21	304	99%
实施例22	305	99%

[0125] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。