



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114797921 B

(45) 授权公告日 2023.08.08

(21) 申请号 202210419105.5

(22) 申请日 2022.04.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114797921 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(73) 专利权人 润和催化剂股份有限公司
地址 614000 四川省乐山市五通桥区盐磷
化工循环产业园福华组团内

(72) 发明人 施宗波 张青 卓润生 刘新生
胡泽松

(74) 专利代理机构 成都顶峰专利事务所(普通
合伙) 51224
专利代理师 李林

(51) Int. Cl.
B01J 27/198 (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01)
B01J 37/28 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07D 307/60 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106622316 A, 2017.05.10
CN 111054409 A, 2020.04.24
CN 103769105 A, 2014.05.07
CN 104492468 A, 2015.04.08
CN 104549392 A, 2015.04.29
CN 104926643 A, 2015.09.23
CN 105289743 A, 2016.02.03
CN 105413725 A, 2016.03.23
CN 106492862 A, 2017.03.15
CN 106540729 A, 2017.03.29
CN 108339558 A, 2018.07.31
CN 110124586 A, 2019.08.16
CN 112442001 A, 2021.03.05
CN 113289673 A, 2021.08.24
EP 0225062 A2, 1987.06.10
师慧敏等.Nb、W、In 掺杂对VPO 催化剂催化
正丁烷 选择性氧化制顺酐的影响.《石油化工》
.2019,第48卷(第7期),第666-674页.

审查员 张增

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种顺酐催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种顺酐催化剂及其制备方法和应用,制备方法包括:将钒源、醇以及有机酸混合,后加热至105~115℃时加入磷源反应,待反应结束后进行分离得到滤液A和滤渣A;对所述滤渣A进行一次活化处理后再置于所述滤液A中进行二次反应,待反应结束后分离得到滤液B和滤渣B;将所述滤渣B进行二次活化,得到顺酐催化剂;顺酐催化剂的总比表面积为30~32m²/g,孔径小于2nm的孔比表面积之和小于1m²/g,孔径大于5nm的孔比表面积之和与总比表面积的比值大于90%,顺酐的收率>61wt%,明显提高了顺酐的选择性。

CN 114797921 B

1. 一种二次修复法制备顺酐催化剂的方法,其特征在于,所述方法包括:
将钒源、醇以及有机酸混合,后加热至105~115℃时加入磷源反应,待反应结束后进行分离得到滤液A和滤渣A;
对所述滤渣A进行一次活化处理后再置于所述滤液A中进行二次反应,待反应结束后分离得到滤液B和滤渣B;
将所述滤渣B进行二次活化,得到所述顺酐催化剂;
所述顺酐催化剂的总比表面积为30~32m²/g,孔径小于2nm的孔比表面积之和小于1m²/g,孔径大于5nm的孔比表面积之和与总比表面积的比值大于90%,顺酐的收率>61wt%;
其中,所述一次活化处理和所述二次活化处理均包括:将所述滤渣A或滤渣B置于430~460℃的含氧环境中活化5~7小时;
所述含氧环境中包括以下体积百分数的成分:45~55%空气、35~45%氮气以及5~15%水蒸气;
在将所述滤渣A或滤渣B置于含氧环境中活化前还包括:
将所述滤渣A或滤渣B置于120~140℃下干燥10~13小时。
2. 根据权利要求1所述的二次修复法制备顺酐催化剂的方法,其特征在于,所述顺酐催化剂中包括以下质量百分数的成分:V₂O₅ 55wt%~57wt%和P₂O₅ 43wt%~45wt%。
3. 根据权利要求1所述的二次修复法制备顺酐催化剂的方法,其特征在于,所述含氧环境中以3~5℃/min升温至430~460℃。
4. 根据权利要求1所述的二次修复法制备顺酐催化剂的方法,其特征在于,在所述将钒源、醇以及有机酸混合中还添加有钼源,所述钼源包括二钼酸铵和/或草酸钼;所述顺酐催化剂中包括0.8~0.85wt%氧化钼。
5. 根据权利要求1或2所述的二次修复法制备顺酐催化剂的方法,其特征在于,所述钒源包括五氧化二钒和/或草酸氧钒,所述醇包括异丁醇和/或异丙醇,所述有机酸包括苯甲酸和/或苯乙酸,所述磷源包括磷酸溶液,磷酸溶液中磷酸的质量分数为80~90wt%。
6. 一种权利要求1-5任一项所述的方法得到的顺酐催化剂。
7. 一种权利要求6所述的顺酐催化剂在制备马来酸酐中的应用,其特征在于,采用所述顺酐催化剂催化烷烃脱氢氧化得到所述马来酸酐;
所述烷烃包括正丁烷,催化过程中的反应温度为380~410℃。

一种顺酐催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化合物技术领域,具体涉及一种顺酐催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 马来酸酐(顺酐)是一种具有重大经济意义的化学中间体。例如,它用于生产 γ -丁内酯,四氢呋喃等。此外,它们还用作溶剂或可以进一步加工以得到聚合物,例如聚四氢呋喃或聚乙烯吡咯烷酮。目前顺酐可以通过苯氧化法、正丁烷脱氢氧化法、正丁烯氧化法制备,其中,正丁烷脱氢氧化法原料价廉易得,经济效益好,环境影响小,是目前最有发展前景的顺酐制备工艺。

[0003] 正丁烷脱氢氧化法所使用的顺酐催化剂主要是含有焦磷酸钒(VPP)的钒-磷氧化物催化剂(VPO催化剂)。马来酸酐的生产通常通过分子氧或通过含有分子氧的气体在VPO催化剂存在下对气相中的丁烷进行部分氧化。焦磷酸钒化合价为+4,特别适合于从具有至少四个碳原子的未支链饱和或不饱和烃中生产马来酸酐。

[0004] 从现有技术中可以知道,VPO催化剂的性能可以通过向VPO相中添加外来元素来改善,例如专利US 20200222893公开了活性钼改性的钒磷催化剂的合成方法,用于生产马来酸酐,钼有助于将钒还原成低价钒。专利CN1106714通过在VPO催化剂中引入碱金属、钼、镍、重稀土等,改善催化剂的正丁烷脱氢氧化性能。专利CN1042701通过在VPO催化剂中引入Zn和过渡金属、稀土金属元素,改善催化剂的正丁烷高温脱氢氧化性能。专利CN103949277、CN107866245、CN111229309分别通过在VPO催化剂中引入Ti、Co、Ti/Si元素,改善催化剂的正丁烷高温脱氢氧化性能。

[0005] 专利US 5530144通过将钒化合物加入到具有3~6个碳原子的脂肪醇和苯甲醇的混合有机溶液中,再添加磷酸来制备高性能VOP催化剂。

[0006] 但是上述现有技术中所制备的VPO催化剂表面含有少量的微孔,正丁烷和氧气在该催化剂上易过渡反应产生一氧化碳和二氧化碳。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术制备得到的VPO催化剂表面含有少量的微孔,正丁烷和氧气在该催化剂上易过渡反应产生一氧化碳和二氧化碳的问题,本发明提供一种二次修复法制备顺酐催化剂的方法,该方法制备得到的顺酐催化剂上没有微孔,因此不会导致正丁烷过渡反应,而且还会提高顺酐的选择性,从而提高了顺酐的收率。

[0008] 一方面,本发明公开了一种二次修复法制备顺酐催化剂的方法,所述方法包括:将钒源、醇以及有机酸混合,后加热至105~115°C时加入磷源反应,待反应结束后进行分离得到滤液A和滤渣A;

[0009] 对所述滤渣A进行一次活化处理后再置于所述滤液A中进行二次反应,待反应结束后分离得到滤液B和滤渣B;

[0010] 将所述滤渣B进行二次活化,得到所述顺酐催化剂;

[0011] 所述顺酐催化剂的总比表面积为 $30\sim 32\text{m}^2/\text{g}$,孔径小于 2nm 的孔比表面积之和小于 $1\text{m}^2/\text{g}$,孔径大于 5nm 的孔比表面积之和与总比表面积的比值大于 90% ,顺酐的收率 $> 61\text{wt}\%$ 。

[0012] 另一方面,本发明还提供了一种将上述制备得到的顺酐催化剂用于制备马来酸酐中的应用,采用所述顺酐催化剂催化烷烃脱氢氧化得到所述马来酸酐;

[0013] 所述烷烃优选正丁烷,催化过程中的反应温度为 $380\sim 410^\circ\text{C}$,优选 390°C 。

[0014] 本发明的有益效果为:通过对得到的滤渣进行二次反应和两次活化,得到的顺酐催化剂上微孔(孔径 $< 2\text{nm}$)占比明显减少(即对一次活化得到的产物进行二次修复,填补其中的部分微孔),从而减少VPO催化剂的表面缺陷,使VPO催化剂具有更高的顺酐选择性,因此在烷烃特别是正丁烷脱氢氧化制备马来酸酐的领域中具有潜在的应用价值;并且二次修复中的修复液使用的是一次反应结束后过滤得到的滤液,因此不需要额外的修复液,有利于节约成本。

具体实施方式

[0015] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对发明权利要求的限制。本领域技术人员可以借鉴本文内容,适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都被视为包括在本发明内。

[0016] 本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。虽然相信本领域普通技术人员充分了解以下术语,但仍陈述以下定义以有助于说明本发明所公开的主题。

[0017] 如本文所使用,术语“包含”与“包括”、“含有”或“其特征在于”同义,并且是包括端点在内或是开放式的,并且不排除额外的未叙述的要素或方法步骤。“包含”是权利要求语言中使用的技术术语,意思指存在所述要素,但也可以增加其它要素并且仍形成在所述权利要求范围内的构造或方法。

[0018] 本发明的发明人发现现有VPO催化剂(如公开号US20200222893A、CN1106714A、CN1042701A、CN103949277A、CN107866245A以及CN111229309A所公开的方法制备得到的VPO催化剂)表面具有少量的微孔结构,如本文所使用,所述“微孔”是指孔径 $< 2\text{nm}$ 的孔结构;并且将上述VPO催化剂用于催化烷烃(如正丁烷)脱氧化的过程中发现VPO催化剂表面的微孔结构容易导致烷烃过度氧化生成了一氧化碳和二氧化碳的,由此使得顺酐选择性低,进而影响顺酐的收率。

[0019] 为了克服现有VPO催化剂存在的上述缺陷导致顺酐选择性低和影响其收率的问题,本发明的发明人发现在制备VPO催化剂的现有方法或提供的全新制备方法(如本发明公开的方法)的基础上,将得到的VPO催化剂浸渍于现有方法中的反应液或过滤得到的滤液中进行再次反应,得到的VPO催化剂表面的微孔结构得到修复,从而减少了微孔的数量,避免了烷烃过度氧化,提高了顺酐的选择性和收率。

[0020] 根据本发明所述的二次修复法制备顺酐催化剂的方法,包括以下步骤:

[0021] S1.将钒源、醇以及有机酸混合,后加热至105~115℃时加入磷源反应,待反应结束后进行分离得到滤液A和滤渣A;

[0022] 如本文所使用,所述“顺酐催化剂”是指能够促进烷烃脱氢氧化得到顺酐的催化剂;如本文所使用,所述“烷烃”是指分子中的碳原子都以碳碳单键相连,其余的价键都与氢结合而成的化合物,例如链烷烃;合适地,所述烷烃为低碳烷烃;如本文所使用,所述“低碳烷烃”是指碳原子数大于1且小于8的烷烃,合适地,碳原子数大于2且小于4的链烷烃,合适地,正丁烷;如本文所使用,所述“脱氢氧化”是指烷烃中发生脱氢反应和氧化反应,如本文所使用,所述“脱氢反应”是指烷烃中的碳碳单键脱氢形成碳碳双键,如本文所使用,所述“氧化反应”是指烷烃中的氢原子被氧原子取代而得到的含有碳氧双键和/或碳氧单键的有机化合物。

[0023] 如本文所使用,所述“钒源”是指含有钒元素的化合物,例如 V_2O_5 ,所述钒源包括但不限于 V_2O_5 和/或草酸氧钒,合适地, V_2O_5 ;如本文所使用,所述“醇”是指是脂肪烃、脂环烃或芳香烃侧链中的氢原子被羟基取代而成的化合物,例如异丁醇,所述醇包括但不限于异丁醇、正丁醇以及异丙醇中的至少一种,合适地,正丁醇;如本文所使用,所述“有机酸”是指溶解于水中得到的溶液呈酸性的有机化合物,例如苯甲酸,所述有机酸包括但不限于苯甲酸和/或苯乙酸,合适地,苯甲酸;如本文所使用,所述“磷源”是指能够提供磷酸根的酸或盐,例如磷酸钠,磷酸,所述磷源包括但不限于磷酸和/或磷酸钠合适地,磷酸;如本文所使用,所述磷酸在添加时采用以下方式:包括但不限于将其溶解于水中形成其水溶液,合适地,水溶液中磷酸的质量分数为80~90wt%,诸如80wt%,84wt%,88wt%,90wt%。

[0024] 为了进一步提高顺酐的选择性,本发明中还包括但不限于向步骤S1中添加钼源,用于与钒源、醇以及有机酸混合,如本文所使用,所述“钼源”是指高温烧结后能够得到氧化钼的化合物,合适地,所述氧化钼的质量百分数为0.8~0.85wt%,例如0.81wt%、0.83wt%以及0.83wt%;所述钼源包括但不限于二钼酸铵和/或草酸钼,合适地,二钼酸铵。

[0025] 在步骤S1中,加热至105~115℃,诸如105℃,110℃,115℃,加热过程中的升温速度为4~6℃/min,合适地,4℃/min;合适地,在步骤S1中,加热至105~115℃后可采用搅拌回流的方式使得混合液的温度均匀,搅拌回流的时间由实际参与反应的各原料的质量决定;合适地,所述磷源的加入方式采用能够精确计量的仪器,例如滴定管,滴定的速度根据不同的原料质量进行相应的调整,例如本发明的实施例中滴定过程中的速度一般为0.8~1.5g/分钟,合适地,1.1g/分钟。

[0026] 在步骤S1中,待反应结束后进行分离得到滤液A和滤渣A,合适地,在分离之前先将反应结束后得到的混合液进行冷却,冷却至常温,再进行混合液的分离。

[0027] S2.对所述滤渣A进行一次活化处理后再置于所述滤液A中进行二次反应,待反应结束后分离得到滤液B和滤渣B。

[0028] 如本文所使用,所述“活化处理”是指对待活化的物质进行一定的处理,激活其中有效组分的催化性能,如本文所使用,所述“催化性能”是指能够降低原料反应过程中所需要的活化能,加快反应的速率。

[0029] 所述活化处理包括但不限于以下步骤:对所述滤渣依次进行干燥、焙烧以及含氧环境中激活。

[0030] 所述干燥过程中的温度一般为120~140℃,诸如120℃、125℃、130℃、135℃以及140℃,合适地,130℃;所述干燥过程中的干燥时间可根据实际的湿度要求决定,一般为10~13小时,合适地,12小时。

[0031] 所述焙烧过程中的温度一般为240~270℃,诸如240℃,250℃,260℃以及270℃,合适地,260℃;所述焙烧过程中的焙烧时间可根据实际的湿度要求决定,一般为2~4小时,合适地,3小时。

[0032] 如本文所使用,所述“含氧环境”是指氧气浓度大于10vol%的空间;所述含氧环境中包括但不限于45~55wt%空气,合适地,50wt%空气,35~45wt%氮气,合适地,40wt%氮气,5~15wt%水蒸气,合适地,10wt%水蒸气。

[0033] 所述激活过程中的温度一般为430~460℃,诸如430℃,440℃,450℃以及460℃,合适地,450℃;为了尽可能地提高顺酐催化剂的活性和避免出现跳温的情况,所述激活过程中升温速度一般为3~5℃/min,合适地,4℃/min;所述激活过程中的激活时间可根据得到的催化剂的活性进行调整,一般为6~7小时,合适地,6小时。

[0034] 另外,为了节约制备顺酐催化剂的成本,步骤S2中二次反应中的浸渍液采用步骤S1过滤得到的滤液,还避免了产生过多的废液,造成环境污染或废液处理成本的提高。

[0035] S3.将所述滤渣B进行二次活化,得到所述顺酐催化剂;

[0036] 本步骤中的二次活化与步骤S2中一样,此处不再详细阐述。

[0037] 通过本发明公开的制备方法制备得到的顺酐催化剂所述顺酐催化剂的总比表面积为30~32m²/g,孔径小于2nm的孔比表面积之和小于1m²/g,孔径大于5nm的孔比表面积之和与总比表面积的比值大于90%,顺酐的收率>61wt%,由此可知,明显提高了顺酐的选择性,值得推广使用,具有良好的应用前景。

[0038] 通过本发明公开的制备方法制备得到的顺酐催化剂中包括但不限于以下组分:V₂O₅ 55wt%~57wt%、P₂O₅ 43wt%~45wt%以及氧化钼0.8wt%~0.85wt%。

[0039] 根据本发明所述将上述制备得到的顺酐催化剂用于制备马来酸酐中的应用,合适地,采用所述顺酐催化剂催化烷烃脱氢氧化得到所述马来酸酐;合适地,所述烷烃为正丁烷,催化过程中的反应温度为380~410℃,合适地,390℃;一般地,正丁烷与所需空气的体积分数分别为1~3%和97~99%,合适地,2%和98%。

[0040] 实施例

[0041] 对比例1:

[0042] 将100克V205、900克异丁醇、130克苯甲酸加入三口瓶中,加热至110℃,搅拌回流2小时,缓慢加入130克质量分数为85%的磷酸,滴加速度为1.1克/分钟,继续加热混流6小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X1液),在130℃干燥12小时,再在260℃小焙烧3小时,得到催化剂前驱体。前驱体在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂VP0-1。

[0043] 将5克VP0-1装入石英反应管中,在空速(GHSV)1800Hr⁻¹通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0044] 对比例2:

[0045] 将100克V205、900克异丁醇、130克苯甲酸加入三口瓶中,加热至110℃,搅拌回流2小时,缓慢加入145克质量分数为85%的磷酸,滴加速度为1.1克/分钟,继续加热混流6小

时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X2液),在130℃干燥12小时,再在260℃小焙烧3小时,得到催化剂前驱体。前驱体在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂VP0-2。

[0046] 将5克VP0-2装入石英反应管中,在空速(GHSV)1800Hr⁻¹通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0047] 对比例3:

[0048] 将100克V205、900克异丁醇、130克苯甲酸加入三口瓶中,加热至110℃,搅拌回流2小时,缓慢加入160克质量分数为85%的磷酸,滴加速度为1.1克/分钟,继续加热混流6小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X3液),在130℃干燥12小时,再在260℃小焙烧3小时,得到催化剂前驱体。前驱体在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂VP0-3。

[0049] 将5克VP0-3装入石英反应管中,在空速(GHSV)1800Hr⁻¹通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0050] 实施例1:

[0051] 将对比例1中的VP0-1催化剂加入第一次过滤的母液命名为X1液中,置于110℃,搅拌回流2小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X液),在130℃干燥12小时,再在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂RVPO-1。

[0052] VP0-1, RVPO-1, X1液的元素组成见表3。VP0-1, RVPO-1的BET比表面积、微孔比表面积之和、外比表面积见表2。

[0053] 将5克RVPO-1装入石英反应管中,在空速(GHSV)1800Hr⁻¹通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0054] 实施例2:

[0055] 将对比例2中的VP0-2催化剂加入第一次过滤的母液命名为X2液中,置于110℃,搅拌回流2小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X液),在130℃干燥12小时,再在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂RVPO-2。

[0056] VP0-2, RVPO-2, X2液的元素组成见表3。VP0-2, RVPO-2的BET比表面积、微孔比表面积之和、外比表面积见表2。

[0057] 将5克RVPO-2装入石英反应管中,在空速(GHSV)1800Hr⁻¹通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0058] 实施例3:

[0059] 将对比例3中的VP0-3催化剂加入第一次过滤的母液命名为X3液中,置于110℃,搅拌回流2小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X液),在130℃干燥12小时,再在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂RVPO-3。

[0060] VP0-3, RVPO-3, X3液的元素组成见表3。VP0-3, RVPO-3的BET比表面积、微孔比表面

积之和、外比表面积见表2。

[0061] 将5克RVPO-3装入石英反应管中,在空速(GHSV) 1800Hr^{-1} 通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0062] 实施例4:

[0063] 将100克V2O5、900克异丁醇、2克二钼酸铵、130克苯甲酸加入三口瓶中,加热至110℃,搅拌回流2小时,缓慢加入145克质量分数为85%的磷酸,滴加速度为1.1克/分钟,继续加热混流6小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X4液),在130℃干燥12小时,再在260℃小焙烧3小时,得到催化剂前驱体。前驱体在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂VP0-4。

[0064] 将VP0-4催化剂加入第一次过滤的母液命名为X4液中,置于110℃,搅拌回流2小时,冷却后,过滤洗涤(第一次过滤的母液命名为X液),在130℃干燥12小时,再在50%空气,40%氮气,10%水蒸气气氛中450℃活化6小时,升温速度为4℃/min,得到催化剂RVPO-4。

[0065] VP0-4, RVPO-4, X4液的元素组成见表3。VP0-4, RVPO-4的BET比表面积、微孔比表面积之和、外比表面积见表2。

[0066] 将5克RVPO-4装入石英反应管中,在空速(GHSV) 1800Hr^{-1} 通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在400℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0067] 实施例5:

[0068] 将5克RVPO-4装入石英反应管中,在空速(GHSV) 1800Hr^{-1} 通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在380℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0069] 实施例6:

[0070] 将5克RVPO-4装入石英反应管中,在空速(GHSV) 1800Hr^{-1} 通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在390℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0071] 实施例7:

[0072] 将5克RVPO-4装入石英反应管中,在空速(GHSV) 1800Hr^{-1} 通过1.8%正丁烷和98.2%的空气混合气体,在410℃下进行反应,正丁烷转化率,顺酐选择性和顺酐收率见表3。

[0073] 表1实施例和对比例催化剂的元素组成

[0074]

样品	V ₂ O ₅ , wt%	P ₂ O ₅ , wt%	MoO ₃ , wt%
VP0-1	56.31	43.69	/
X1	0.32	0.73	/
RVPO-1	56.28	43.72	/
VP0-2	56.03	43.97	/
X2	0.25	1.26	/
RVPO-2	55.43	44.57	/
VP0-3	55.25	44.75	/

X3	0.21	1.75	/
RVPO-3	55.06	44.94	/
VPO-4	55.23	43.96	0.81
X4	0.26	3.19	0.01
RVPO-4	55.02	44.15	0.83

[0075] 表2实施例和对比例催化剂的BET比表面积、微孔比表面积之和、外比表面积

样品	BET 比表面积, m ² /g	微孔比表面积之和, m ² /g	孔径大于 5 nm 的孔比表面积之和 / BET 比表面积, %
VPO-1	36	5	69%
RVPO-1	30	0	93%
VPO-2	35	5	71%
RVPO-2	31	0	94%
VPO-3	37	7	68%
RVPO-3	30	0	93%
VPO-4	36	7	69%
RVPO-4	32	0	91%

[0077] 由表2可知,对对比例1-3制备得到的催化剂进行二次修复,得到的催化剂上没有微孔存在,并且孔径大于5nm的孔比表面积之和/BET比表面积大于90%,有利于降低过度氧化。

[0078] 表3

催化剂	正丁烷转化率, wt%	顺酐选择性, wt%	顺酐收率, wt%
对比例 1	82.5	69.5	57.3
对比例 2	80.9	73.1	59.1
对比例 3	80.2	74.1	59.4
实施例 1	82.3	74.2	61.1
实施例 2	81.2	76.5	62.1
实施例 3	80.3	77.2	62.0
实施例 4	83.5	76.1	63.5
实施例 5	78.9	79.9	63.0
实施例 6	82.5	77.6	64.0
实施例 7	85.1	73.5	62.5

[0080] 表3中,顺酐收率 = 正丁烷转化率 × 顺酐选择性

[0081] 由表2和由表3可知,虽然二次修复降低了顺酐催化剂的BET比表面积,但是外比表面积并没有明显的降低,且顺酐选择性和收率都有明显的提高,特别是顺酐选择性;添加钼源能够进一步提高顺酐选择性和收率,顺酐选择性达到79.9wt%,顺酐收率最高可达

64.0%。

[0082] 最后应说明的是：以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。