[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B01J 38/04
C07C 51/215

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95118628.0

[43]公开日 1997 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1145825A

[22]申请日 95.9.18
[71]申请人 标准石油公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 N·L·布雷马 L·R·特洛特
D·R·伍德布里

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 流化床催化剂的改进

[57]摘要

本发明涉及流化床催化剂的改进。更具体地，本发明涉及用于由 C_4 烃包括正丁烷制备马来酐的流化床氧化催化剂的改进。本发明包括使流化床催化剂在催化剂竖管中与再生剂相接触的方法。本发明还提供用上述方法处理的、含有钒和磷的混合氧化物的催化剂。本发明进一步提供利用由上述方法制备的催化剂生产马来酐的方法。此外，本发明提供一种反应器竖管，用于根据上述方法再生催化剂。

权 利 要 求 书

1．一种保持含有钒和磷的混合氧化物的流化床氧化催化剂的性能的方法，包括：

(a)使所说流化床催化剂的一部分从流化床的反应区移至至少一个反应器竖管；

(b)使所述部分流化床催化剂与再生剂接触；和

(c)使所述流化床催化剂返回所述流化床的反应区。

2．如权利要求1的方法，其中所述再生剂包含还原剂。

3．如权利要求2的方法，其中所述还原剂选自氢、一氧化碳、甲烷、硫化氢、三氧化硫、卤素、有机卤化物、氨、胺、烃、 及其混合物。

4．如权利要求1的方法，其中所述再生剂用不反应的或惰性的物质稀释。

5．如权利要求1的方法，其中所述竖管是催化剂浸入管。

6．一种混合金属氧化物催化剂，其制备包括权利要求1的方法。

7．一种流化床反应器的竖管，用于根据权利要求1的方法再生催化剂。

8．一种保持流化床催化剂的性能的方法，包括：

(a)保持再生剂在至少一个反应器竖管中流动；和

(b)使经过所述竖管的流化床催化剂部分与所述再生剂接触。

9．一种流化床催化剂，其制备包括权利要求8的方法。

10．一种流化床反应器竖管，用于根据权利要求8 的方法再生

催化剂。

说　明　书

流化床催化剂的改进

本发明涉及流化床催化剂的再生。特别地，本发明涉及石油、石油化学和化学加工工业中所用的流化床催化剂在反应器竖管中在线就地再生。更具体地，本发明涉及由C_4烃(包括正丁烷)制备马来酐中所用的流化床氧化催化剂在反应器竖管中在线、就地再生。

马来酐可以通过氧化烃如丁烷、丁烯、丁二烯和苯制备。包含钒和磷的混合氧化物的氧化催化剂已用于由C_4烃如正丁烷制备马来酐。已观察到:随着在催化剂上反应时间的增加，催化剂的产率、活性和选择性下降。称之为"催化剂老化"或"催化剂失活"，这在大多数催化方法中是普遍的。

马来酐收率的降低意味着:更多的烃原料被完全氧化成碳的氧化物和水;马来酐的总产量下降;制备马来酐的单位成本增加;和相对频繁的更换催化剂。本领域技术人员已建议各种方法来减少此催化剂性能的损失。

GB1,439,489公开了通过间断丁烷进料并用还原物质如氢、一氧化碳、甲烷、硫化氢或上述物质的混合物处理催化剂来再生磷—钒—氧复合催化剂。在US4,123,442中，利用三氧化硫部分地再生老化的马来酐催化剂的催化性能。US4,020,174、4,089,807和4,094,816 公开了应用卤素或有机卤化物再生钒—磷催化剂。US4,178,298 描述了使用气态烃活性和再生固定床氧化催化剂。GB1,

512,305描述了通过在升温下用氨或胺的水溶液处理老化的催化剂来再生磷—钒—氧复合催化剂。 上述许多方法需要从反应体系中移出失活的催化剂，且所有的方法均要较大地破坏生产过程。没有已知的现有技术描述在流化床反应器竖管中再生催化剂。

本发明是一种保持或改善流化床催化剂，特别是含金属氧化物的催化剂的性能的方法，一种生产改善的金属氧化物催化剂的方法，一种生产马来酐的方法，和根据上述方法反应器竖管的应用。

保持含钒和磷混合氧化物的流化床氧化催化剂的性能的手段包括一种方法，其中包括：保持再活化剂在至少一个反应器竖管中流动，和使经过该竖管的流化床催化剂部分与再活剂接触。术语"再活化剂"用于代表再活化物质、或者含再活化物质与非再活化物质或惰性物质的混合物。再活化物质可以是还原剂如氢、 一氧化碳、甲烷、硫化氢、三氧化硫、卤素、有机卤化物、氨、胺、烃、或其混合物。 用作还原剂的烃是那些在工艺条件下能基本上被挥发的烃。

当操作一流化床方法及相关的流化床反应器系统时，催化剂必须在反应器系统中进、出、并逐点地移动。 催化剂的移动典型地是由风力和水力输送、重力流动、催化剂的移动床等实现。 被输送时，特别是当基本上垂直取向而催化剂在其中向下流动时，通道、管、导管等一般称为竖管。本发明中，术语"竖管"意指包括所有通道、管、导管等，无论其取向如何，有静止的催化剂，或以任何方向流动的催化剂。将催化剂从反应器的旋风分离器、过滤器、 袋滤器管或类似物输送回流化床的竖管是竖管的一种特殊类型，通常称为浸入管(dipleg)。当竖管是用于使回收的催化剂从旋风分离器、

过滤器、袋滤器等返回至流化床的浸入管时，可实现催化剂的再生。

用于再生催化剂的反应器竖管的条件可通过以下方法保持：用保温层使竖管与反应器系统的其余部分隔离，和任选地，用加热或冷却盘管、加热器、加入附加的热或冷的气体、流体或固体导热介质、或上述的方法的组合来加热或冷却竖管的内容物。

反应器竖管中的再生条件也可通过以下方法保持，即通过加入或从竖管中除去反应物，以使再活化剂、再活化物质、反应物、中间产物和产物的局部浓度和分压与流化床中的对应物质的浓度和分压不同。

一般地，本发明包括通过使包含矾和磷的混合氧化物的催化剂在催化剂竖管中与再活化剂接触来再生流化床催化剂。此外，本发明包括一种保持包含钒和磷的混合氧化物的流化床氧化剂的性能的方法，其包括：使部分流化床催化剂从流化床的反应区移至至少一个反应器竖管，使该部分流化床催化剂在竖管中与再活化剂接触，和使该流化床催化剂返回所述流化床的反应区。本发明还提供通过上述方法再生的、包含钒和磷的混合氧化物的可流化的催化剂。本发明进一步提供一种利用通过上述技术再生的催化剂生产马来酐的方法。

我们已经发现流化床催化剂可通过使催化剂在反应器竖管中与再活化剂物流接触而就地再生。特别地，我们已经发现含有钒和磷的混合氧化物的流化床马来酐催化剂可通过使流化床催化剂在反应器竖管中与再活化剂物流接触而就地再生。

在操作流化床反应器时，加工气体典型地进入支承床的格栅下面的送气室，然后向上鼓泡通过固体床物料，使该物料流化。气体

离开该床并在气流中夹带一部分固体床物料。典型地利用过滤器、袋滤器或旋风分离器使被夹带的固体与气流分离。 利用基本上垂直的竖管由重力流动使分离出的催化剂返回固体物料的床。 向竖管中频繁地注入附加气体，以部分地流化该流动的固体，并增加通过该竖管的流动。尽管可根据容器的具体操作特性、 固体物料和气体的流速来改变流化床反应器容器内部固体物料的流动，固体床材料通过竖管的流动仍是相当显著的。反应器每运行一小时，固体材料的床的所有物质可通过竖管输送一或多次。

本发明的目的是利用床物料的流动，在保持反应器操作的同时就地再生该床物料。 通过保持在一或多个竖管中再生催化剂床物料的条件，可在对生产工艺干扰最小的情况下，实现催化剂的增量再生或催化剂的"抛光"。而且，由于该再生或抛光可在不断变换的催化剂床材料部分上连续实现，所以催化剂床的总性能可保持一延长的时期。

除催化剂床系统的总性能得以改善之外，还实现了许多其它效益。如果连续操作，由于再生之前催化剂材料不明显地失活，再生该床材料所要求的条件降低。竖管中可以含有腐蚀或有害物质，从而在反应器系统中容许使用这种物质，否则由于冶金或其它限制在其它方法属于禁忌的。进一步地，该方法中所用的物料或由实施本发明得到的副产物仅占从流化床反应器中流出的总气流的一小部分，可用现有设备提供该稀释物料的中和、回收或处理。

要求的再生温度通过竖管周围流化床中的热量和控制催化剂与再活化剂的相对流速来保持。或者，可使竖管绝热以使竖管与反应器的温度相隔离，并提供补充的热量或冷量。引入附加热量的方

法为本领域所公知，包括但不限于使用内部加热器、蒸汽旋管、改变补充气体的温度、组成和流速以实现完全或部分燃烧等等。冷却可以类似的方式提供，如使用冷却盘管、加热管、补充冷却气体、向再生区引入冷却的固体和流体等等。

从而可改变和控制局部的工艺条件。由于竖管的尺寸相对于总的流化床要小得多，所以可采用特殊的结构材料，否则太贵，还可采用对于整个反应器单元而言将是不经济的温度和反应物浓度。此外，被活化的催化剂的总质量显著地小于流化床的质量，对再生参数即温度、压力、组成、流速等的控制可保持更精确。进一步地，在竖管内再生可以在不应用任何附加设备的情况下使再生区与流化床相分离。由于不需要对现有反应器进行大的改变，所以在现有流化床反应器体系中应用本发明是特别理想的。

用于由C_4烃如正丁烷、丁烯和丁二烯，特别是正丁烷生产马来酐的催化剂，一般含有矾和磷的混合氧化物。该催化剂可任选地包含助催化元素，包括但不限于碱金属或碱土金属、钛、锆、铪、铌、钼、铁、钴、镍、铜、锌、镉、稀土族、铈、铀及其混合物。助催化元素与矾的摩尔比一般为0.001:1至1:1，优选约0.1:1至0.5:1。磷与钒的摩尔比一般为约0.5:1至约2:1，优选约0.9:1至约1.6:1。催化剂的钒组分的价态一般由五价态还原，钒的价态一般在约3.5至4.6之间，优选为约4。该马来酐催化剂可任选地包含稀释剂或载体，如二氧化钛、氧化铝、氧化铝－氧化硅、氧化锆、氧化硅、碳化硅等等。

可在液体中在有或没有腐蚀性还原物存在下通过使含催化剂组分的化合物反应来制备催化剂，该液体包括但不限于水、醇、醛、

二元醇、酮、卤代烯烃等。 适用于提供合适价态的钒的腐蚀性还原物包括但不限于HCl、HBr、和草酸。 能够使矾还原到其合适的价态的适用的液体介质包括但不限于异丙醇、异丁醇、 巴豆醇、烯丙醇、异戊醇、乙醛、丙醛、丁醛、1,2-亚乙基二醇、 甲基乙基酮、全氯丙烯、六氯丁二烯等。

适用于在制备马来酐催化剂中使用的钒化合物包括五氧化二钒或钒盐，如偏钒酸铵和三卤氧化钒。适用的含磷化合物包括磷酸，偏磷酸、正磷酸、三磷酸和焦磷酸，五氧化二磷、三碘氧化磷、三氯氧化磷、五氧化磷等等。 适用的含助催化元素的化合物包括助催化金属的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、卤化物、 或有机酸的盐如乙酸盐、甲酸盐、丁酸盐、苄化物等等。

在钒组分还原至其合适价态之前或之后，将催化剂组分混合在液体介质中。将所形成的催化剂前体回收并干燥。 通过以下方法使催化剂成为流化床形式：粉碎并筛分催化剂颗粒至合适尺寸，如在约20至约30微米的范围内；通过油浸法，即将催化剂的水溶液或浆液滴入热油浴中形成固体颗粒；或通过喷雾干燥形成要求的颗粒。催化剂可在形成可流化颗粒之前或之后焙烧，取决于所选择的制备方法。 适用于由C_4烃如正丁烷制备马来酐的可流化催化剂的制备方法公开在已转让给我们同一受让人的US4,317,778中，此处引入供参考。

该文献中描述了使催化剂活化或增加催化剂的催化活性的方法。US 4,171,316描述了"调节"含磷酸钒催化剂的方法。

在转让给我们共同受让人的US 4,748,140(此处引入供参考)中所述的方法中，通过使催化剂与氧和至少可与氧部分燃烧的还原

气体在足以引起这种燃烧的升高的温度下接触，来活化含有钒和磷的混合氧化物的可流化催化剂，其中还原气体与氧的摩尔比大于使还原气体完全燃烧所需用化学计量比。

反应以形成马来酐的烃包括正丁烷、丁烯、 丁二烯或其混合物。反应中所用的分子氧最方便的是加入空气，但含有分子氧的合成气流也适用。除烃和分子氧之外，其它气体也可加入反应物进料中，如水蒸汽或氮。优选地，反应器进料中氧—烃比为每摩尔烃约4至约20摩尔氧。

但制备或活化催化剂的特殊方法不是限制本发明的方法。

再生催化剂的条件可以改变，取决于所用的具体的再生剂和催化剂。最低温度优选为约300℃，更优选为约375℃， 最优选为约400℃。最高温度优选为约700℃，更优选为约625℃ ，最优选为约500℃。

再生持续的时间周期也可改变，取决于催化剂组成、催化剂的尺寸分布、反应物流速、选用的再生剂；和反应器的几何形状。

最小再生周期优选为约1秒，更优选为约5秒，最优选为约10秒。最大再生周期优选为约20分，更优选为约5分，最优选为约1分。

竖管中的再生气压可利用含有再生剂的物质来保持，这类物质选自氢、一氧化碳、甲烷、硫化氢、三氧化硫、卤素、 有机卤化物、氨、胺、烃及其混合物。 不反应的或惰性物质可加入再生剂中作为稀释剂，或用于其它的工艺考虑，如保持适当的固体流化、温度、压力，或用于控制再生剂、再活化物质、反应物、中间产物和产物的分压。

再生剂引入的速度可以改变。 优选引入速度足以保持竖管中

的催化剂处于稀流化相，更优选足以使在竖管中的催化剂流化但基本上不使催化剂从竖管淘析的速度，最优选的速度是足以保持催化剂在开始流化那点，即最低表面流速，此时床压降等于每单位面积负载的床重量。当空隙率（定义为没被固体占用的流化相的百分率）超过90%时，存在稀流化相。再生剂的引入速率也可根据其它的工艺考虑改变。

再生方法可在大气压、高于或低于大气的压力下进行，但优选在超大气压力下进行，更优选在15至30psia下进行。

典型地，竖管的长宽比大于约7，更典型地大于12。该竖管的长宽比是竖管长度除以水力直径的比值。水力直径定义为竖管的横截面积除以被竖管内物质润湿（即与竖管内物质相接触）的竖管周长的一半（1/2）。

如前面所述，在操作流化床反应器的过程中，典型地利用过滤器、袋滤器或旋风分离器，使从流化床中夹带出的固体与气流分离。用基本上垂直的竖管（有时称为浸入管）借助重力流动使分离出的催化剂返回固体物料床。频繁地向竖管中注入补充气体，以部分地流化该流动的固体，增加通过竖管的流动。

固体床物料通过竖管的流动相当大。反应器每运行一小时，固体物料床的所有内容物可通过竖管输送一或多次。一个具体的催化剂颗粒可在竖管中存留1秒或更少、数分钟、或1小时或更多，取决于反应器操作。如果不或几乎不补充流化气体，让催化剂在重力流下流回固体材料床，则可用催化剂的体积流速除以返回竖管的横截面积计算催化剂的停留时间。在此情况下，典型的催化剂停留时间在约10秒至约1分钟的范围内。但是，如果向竖管中加入足够的

补充流化气体，一个具体催化剂颗粒的停留时间可能显著地缩短或延长，因为流化气体使催化剂颗粒在竖管内循环。则停留时间最好是在统计学基础上估算。利用连续搅拌釜反应器(CSTR) 模型是一种近似法。典型的催化剂停留时间应在约1秒至约20分的范围内。

催化剂存在于反应器竖管中时，催化剂周围的局部条件可被改变和控制。温度、 大气压和对一较小程度而言的压力可与流化固体物料床的显著不同。任选地，竖管可由比用于构造反应器的其余部分的材料更适于催化剂再生的材料构造；竖管中可加入附加的加热和冷却设备，以及保温层以更进一步地使竖管中的催化剂与一般的反应器条件相隔离。

此外，反应物浓度和组成可选择那些用其它方法在流化床反应器系统中不相容的。 由于竖管的横截面可比流化床反应器的横截面小几个数量级，可以应用对总反应器而言太高或太低的反应物浓度。特别地，高浓度可发挥后面被大量反应器气体稀释的附加效益，具有在反应器系统中利用别处标准加工设备的潜能。

特别地，从旋风分离器、过滤器、袋滤器等流出经过竖管的催化剂颗粒可被处理以保持催化剂床的性能。可将如氢、一氧化碳、甲烷、硫化氢、三氧化硫、卤素、有机卤化物、氨、胺、烃、 其混合物及类似物的含再生剂的物质引入竖管中，从而与其中的催化剂相接触。

典型地，使用气态再生剂， 在接近底部的卸料口将再生剂引入竖管。如前所述，惰性或非反应物质稀释剂也可引入竖管， 或者与再生剂混合，或者分别在相同或不同的部位引入。气态再生剂向上穿过下降的催化剂，由浸入管顶部排出。在竖管是来自旋风分离器、

过滤器、袋滤器等的催化剂的回路(有时称为浸入管) 的那些情形中,气态再生剂离开竖管/浸入管进入旋风分离器、袋滤器等,与主体反应器流出物混合,而排出反应器。

如果向竖管中引入足量的气态再生剂,再生剂实际上可使催化剂流化,具有增加催化剂通过竖管的流速的潜能, 以及与催化剂颗粒接触的再生剂的分压增加。如果需要少量的再生剂,再生剂可在接近竖管的顶部引入,与下降的催化剂并流行进, 由竖管底部排出进入主催化剂床。

如需要,也可将按需要加热或冷却过的附加物引入竖管以改变或控制竖管内的再生温度。如果竖管被加热或冷却,在竖管和固体物料的流化床之间可任选地使用附加的保温层。 其它加热或冷却竖管内容物的方法,包括循环冷却剂、热油、水蒸汽或使用电阻加热,为本领域所公知。

再生后的催化剂放回流化床。通过淘析法,催化剂随后由流化床送出,回到旋风分离器、过滤器、袋滤器等, 再返回竖管以继续再生。

本发明同样适用于其它流化床法,包括但不限于C_3氨氧化反应、C_3氧化成丙烯酸、C_3氨氧化成丙烯腈、 二甲苯氧化成邻苯二甲酸酐加马来酐、烯烃聚合等等。

实施例1

试验装置

用试验反应器模拟本发明的催化剂再生。 可流化的催化剂用于在流化床试验反应器中,由正丁烷制备马来酐, 试验反应器由内

径约3.8cm、长约61cm的不锈钢管组成，管的底部有一不锈钢分布器作为气体(空气)分布器，在管的底部有一外径0.64cm的轴向热电偶温度计和一独立的烃入口。反应器装有内部气体再分布挡板。气体加热和反应器温度控制是通过将反应器单元放入恒温的流化沙浴中实现。

将用于接收产品马来酐的瓶冷却，将流出气体送入气相色谱仪中用于分析。反应条件和试验结果列于下面的表中。 生产马来酐中烃进料的通入速率、或施加于催化剂上的工作速率可描述为WWH、或进料重量/催化剂重量/小时。

试验的催化剂

按US4,317,778(前面引入供参考)中所述的方法制备磷钒比为1.2:1的含有钒和磷的混合氧化物的催化剂。使该催化剂在一独立的、较大的反应器中老化至少10,000小时。老化过程中，催化剂的活性降低，导致产率、转化率和选择性下降。从该大反应器中取出催化剂试样并冷却至环境温度。 然后将各催化剂试样放入测试装置中，评价催化剂的性能。老化催化剂的性能数据列于表I中。

表　I

再生之前典型的老化催化剂

试样	投入生产的近似时间（小时）	产率(单程)马来酐(%)
A	10,000	48.3
B	12,000	48.7
C	13,000	48.3
D	14,500	45.7

再生试验

使老化的催化剂在表II中所示的条件下在试验反应器中运行2小时，以在标准试验条件下使系统平衡，并测试催化剂性能。操作条件和结果作为表II中的实施例1a报告。再保持该操作条件22 小时。然后停止丁烷和空气流，将再生剂引入反应器床经过丁烷的分布器。对于实施例1，再生剂由在保持WWH为0.05的速率下的33份氮和1份正丁烷的气体混合物组成。同时，将反应器温度调至480℃，如表II中所示，该再生过程持续4小时。然后停止再生剂流，恢复标准的丁烷和空气流，反应器温度再调至标准试验条件。然后让反应器平衡表中所示的时间(第一后处理试验用19小时，实施例1b；投入生产的总时间为47小时)，随后的性能，数据收集于实施例1c-11。

实施例1及以下实施例的反应和工艺条件及结果列于下表中。结果用下列术语表示：

$$\%\text{单程产率}=\frac{\text{生成的马来酐的摩尔数}\times 100}{\text{丁烷进料的摩尔数}}$$

$$\%\text{转化率}=\frac{\text{反应的丁烷的摩尔数}\times 100}{\text{加入的丁烷的摩尔数}}$$

$$\%\text{选择性}=\frac{\%\text{单程产率}\times 100}{\%\text{转化率}}$$

实施例2-5

将根据实施例1制备和老化的各催化剂试样引入试验装置。所有试样均是有至少10,000小时操作历史的、 马来酐的单程产率为48.7%、可能低至45.7%的、与表I的数据相对应的典型老化催化剂。

将这些催化剂用于由正丁烷氧化制备马来酐，将反应器条件平衡表中所示的时间。在下面所示的条件和期间下再生催化剂试样，然后加入1摩尔丁烷比33摩尔空气的反应进料以生产马来酐。

实施例2至5的再生条件如下：

实施例2

在350℃下，在WWH为0.05的条件下，用33份氮与1份丙烯的再生剂混合物处理老化的催化剂4小时。

实施例3

在616℃下，在WWH为0.05的条件下，用33份氮与1份正丁烷的再生剂混合物处理老化的催化剂1小时。

表 II

再生的催化剂

实施例序号	小时在 0.05 WWH	床温 (C)	产率(单程)	转化率	选择性	CO	CO2	空气/烃之比	排出的氧
1a	2	413	49.4	81.4	60.7	15.9	14.8	33/1	9.4
再生	24-28	480							0.0
1b	47	414	58.2	90.8	64.1	16.5	14.8	33/1	9.0
1c	52	413	58.1	89.8	64.7	16.1	14.3	33/1	9.1
1d	70	413	57.5	88.9	64.7	15.9	14.2	33/1	9.4
1e	93	415	58.5	90.7	64.5	16.4	14.4	33/1	9.3
1f	164	417	58.1	89.9	64.7	16.3	14.4	33/1	9.3
1g	194	418	56.7	89.8	63.1	17.0	14.8	33/1	9.3
1h	213	419	56.9	89.9	63.2	16.8	14.9	33/1	9.0
1i	239	418	56.3	89.6	62.9	16.8	15.2	33/1	9.2
1j	263	420	55.8	89.5	62.4	17.0	15.3	33/1	9.1
1k	336	421	55.3	89.3	62.0	17.1	15.5	33/1	9.1
1l	383	422	56.2	90.0	62.4	17.1	15.3	33/1	9.2
2a	25	428	52.3	90.6	57.7	20.1	17.2	33/1	7.9
2b	72	427	52.0	90.0	57.8	19.9	17.1	33/1	8.2
3a	30	429	54.2	89.6	60.5	19.9	15.5	33/1	8.4
3b	49	428	55.7	89.1	62.5	18.2	14.1	33/1	8.6
3c	73	429	55.4	89.3	62.1	18.4	14.4	33/1	8.6
3d	96	429	55.2	89.5	61.6	18.5	14.7	33/1	8.6
3e	145	429	54.4	90.3	60.2	19.3	15.6	33/1	8.4
3f	168	429	54.0	88.7	60.9	18.4	15.3	33/1	8.6
3g	170	430	54.2	89.6	60.5	18.9	15.4	33/1	8.5
3h	197	429	55.1	89.9	61.3	18.8	15.1	33/1	8.5
3i	216	430	54.5	90.0	60.6	18.9	15.6	33/1	8.4
3j	244	430	54.9	90.5	60.6	19.1	15.5	33/1	8.4
3k	263	430	54.2	90.6	59.8	19.2	16.2	33/1	8.3
3l	266	430	54.6	90.6	60.3	19.2	15.7	33/1	8.4
3m	314	430	53.9	90.7	59.4	19.3	16.4	33/1	8.3
3n	337	430	54.2	91.0	59.5	19.5	16.2	33/1	8.3
3o	360	430	54.2	91.2	59.4	19.8	16.2	33/1	8.2
3p	383	428	53.7	90.3	59.5	19.2	16.2	33/1	8.3
3q	408	428	53.8	90.2	59.7	19.2	16.1	33/1	8.3
3r	432	428	53.8	90.5	59.5	19.4	16.2	33/1	8.3
3s	505	428	53.8	90.9	59.2	19.6	16.4	33/1	8.3
3t	530	428	53.6	90.7	59.1	19.5	16.6	33/1	8.3
4a	22	431	54.8	89.5	61.2	18.6	15.0	33/1	8.9
4b	43	432	54.5	88.9	61.3	18.4	14.8	33/1	8.9
4c	70	435	54.2	90.2	60.1	19.2	15.7	33/1	8.7
4d	91	435	54.5	90.2	60.4	19.2	15.5	33/1	8.8
4e	164	434	54.2	90.2	60.1	19.2	15.6	33/1	8.8
4f	210	433	54.2	90.3	60.0	19.3	15.7	33/1	8.9
5a	45	431	54.8	90.5	60.6	18.7	16.0	33/1	8.8
5b	93	431	53.9	90.1	59.8	18.8	16.5	33/1	8.5
5c	159	432	53.8	90.6	59.4	19.1	16.8	33/1	8.5

实施例4

在616℃下，在WWH为0.05的条件下，用33份氮与1份正丁烷的再生剂混合物处理老化的催化剂1小时。

实施例5

在600℃下，在WWH为0.05的条件下，用18份氮与1份氢的再生剂混合物处理老化的催化剂1小时。

催化剂的再生可连续地进行。实施例中使用1至4 小时的再生时间是为模拟典型的流化床催化剂通过旋风分离器浸入管循环数次的总再生时间，类似于流化床反应器系统的典型工业操作。例如，整个催化剂床平均每小时通过旋风分离器循环两次、 每个循环周期在旋风分离器浸入管中的停留时间平均为2分钟的流化床系统，相当于反应器每操作24小时再生1.6小时。

因此，本发明通过连续地将新再生的催化剂引至主催化剂床使反应器的催化剂床保持高活性。然而，如果操作或经济性上有需要，该方法也可周期性地进行，或者仅当催化剂的性能低于所选水平时进行。

本发明可用于任何能够通过与再生剂接触而被再生的流化床催化剂，这对于本领域技术人员是显而易见的。申请人的发 明直接适用于石油、石油化学和化学加工工业中的流化床催化方法。具体的应用包括但不限于石油的流化催化裂解、流化催化重整、乙烯的流化催化氧化、烷基氯的流化床合成、烃的流化床合成、邻苯二甲酸酐的流化床合成、丙烯腈的流化床合成等等。

本发明能实现上述目的对于本领域技术人员更是显然的。 应理解本发明不限于文中提到的实施例。 这些实施例仅用于证明适

用性，在不背离本发明所公开和描述的实质，不超出落入所附权利要求的范围的包括等价的具体实施例、修改和变化的本发明的范围的情况下，根据说明书全文所公开的内容，可决定选择含有钒和磷的混合氧化物的催化剂的制备方法、烃原料、再生进料、再生剂、摩尔比、反应和再生条件。