[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01J 27/198

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195909.3

[45]授权公告日 2001 年 9 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1071137C

[22]申请日 1995.10.24
[21]申请号 95195909.3
[30]优先权
[32]1994.10.28 [33]US [31]08/330,762
[86]国际申请 PCT/US95/13699 1995.10.24
[87]国际公布 WO96/13330 英 1996.5.9
[85]进入国家阶段日期 1997.4.28
[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72]发明人 R·M·孔卓特 D·I·加尼特
H·S·霍罗威茨 A·W·斯莱特
[56]参考文献

US4517371	1985. 5.14	C07D493/04
US4518523	1985. 5.21	B01J27/14
US4569925	1986. 2.11	B01J27/19
US4748140	1988. 5.31	B01J27/198

审查员 沙开清
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 钒磷氧化物催化剂的煅烧/活化的改进方法

[57]摘要

一种为包括钒和磷的混合氧化物(V/P/O)催化剂的煅烧和活化的改进方法,包括步骤:在375—400℃的温度范围,用足够的时间煅烧一种水合的V/P/O或V/P/O-SiO_2催化剂母体,使该催化剂母体脱水,而同时并不断控制氧的水准以便保持Vox(钒氧化状态)在3.825—4.175范围内;然后,通过在340—500℃范围进一步加热,在一种包括丁烷的、丁烷部分压力不超过0.020atm的气氛下,同时并不断控制氧的水准以便保持Vox在3.95—4.15范围内等条件下,活化脱水的催化剂母体。这样一种V/P/O催化剂在从丁烷制备顺丁烯二酐时是有用的。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种用于制备高活性和高选择性的 V/P/O 催化剂的方法，包括步骤：

(a)在 375－400℃温度范围，用足够的时间煅烧一种水合的 V/P/O 或 V/P/O－SiO_2 催化剂母体使该催化剂母体脱水，并同时而不断地控制氧的含量以便保持 Vox 在 3.825－4.175 范围内；以及

(b)通过在 340－500℃范围进一步加热，在含有分压不超过 0.020 atm 的丁烷的一种氮气和空气气氛下，并同时而不断地控制氧的含量以保持 Vox 在 3.95－4.15 范围内的条件下，活化脱水的(a)步骤的催化剂母体，从而诱导$(VO)_2H_4P_2O_9$向$(VO)_2P_2O_7$的局部规整相转变。

2.根据权利要求 1 的方法，其中的煅烧和活化是在催化剂母体为一种流化床时进行的。

3.根据权利要求 1 的方法，进一步包括在一种干燥气氛中冷却生成的 V/P/O 催化剂和回收活化的催化剂的步骤。

4.根据权利要求 2 的方法，其中是在煅烧期间加入丁烷以增加母体的加热速度。

5.根据权利要求 2 的方法，其中煅烧是在约 390℃时进行的。

6.根据权利要求 2 的方法，其中活化是在约 460℃时进行的。

7.根据权利要求 2 的方法，其中活化是在丁烷的分压为约 0.016atm 时进行的。

说　明　书

钒磷氧化物催化剂的煅烧/活化的改进方法

发明背景

1.发明领域

本发明涉及一种为包括钒和磷的混合氧化物(V/P/O)催化剂的煅烧和活化的改进方法，用于从正丁烷制备顺丁烯二酐。

2.相关技术说明

钒和磷的混合氧化物组合物的制备和它们用作催化剂使烃氧化为顺丁烯二酐，在技术上是已知的。在 U. S. Pat. No. 4,371,702 中有一篇叙述制备 V/P/O 组合物的技术评论。催化剂母体组合物通常由一种方法制造，其中一种惯用的钒化合物，其钒是+5 氧化状态，像在 V_2O_5 或 NH_4VO_3 中一样，通过在一种水溶液或有机液体介质中反应，被部分地还原为+4 氧化状态。然后，通过加任何适当的磷化物，例如 H_3PO_4，回流促使反应形成催化剂母体，并通过过滤和干燥或者喷雾式干燥回收催化剂母体，通常为一种水合的磷酸钒。现有技术叙述了磷对钒的原子比所要求的范围，也叙述了催化剂促进剂的结合。当它应用于一种流化床或循环床反应器时，特别要求 V/P/O 催化剂有好的抗磨耗性。与抗磨耗催化剂和它的制备有关的现有技术在 U. S. Pat. No. 4,677,084 中已有述评。用于从丁烷制备顺丁烯二酐的 V/P/O 催化剂的制造，需要控制催化剂母体的煅烧和活化。这是通过在适当的温度、时间下加热母体来完成，并在适当的气氛条件下实行脱水，同时保持平均钒氧化状态(Vox)在规定的限度内。例如，在 U. S. Pat. No. 3,915,892 中，母体二水合物在 370 - 394 ℃时，通过放出一个结合水转变成一水合物，同时保持 Vox 在 4.1 - 4.5 范围内。然后，通过在 395 - 425 ℃时加热除去剩余部分的水，接着在 450 ℃以上，在一种由空气或惰性气体以及控制量的氧和烃组成的载气中，提供一种包括至少百分之一体积氧或氧和烃各百分之一体积的一种气流，同时再保持 Vox 在 4.1 - 4.5 范围内，促使本体晶相转变。

当应用现有技术中所述的煅烧/活化方法制备必须提供作为工业操作规模的 V/P/O 催化剂时，发现从通过丁烷制造顺丁烯二酐的观点来看，在小批量生产的基础上制造催化剂，生成的催化剂将是劣质的。因此，在为工业生产所要求的规模上制造高质量催化剂时，则需要更严格

地控制操作条件，而现在，通过本发明的方法，已经能做到这点。

发明概述

本发明涉及为制备一种能够通过丁烷的氧化制造高产率顺丁烯二酐的高活性和高选择性 V/P/O 催化剂的一种方法，对本发明来说，催化剂活性确定与丁烷氧化有关，选择性涉及顺丁烯二酐制造，而产率则是随活性和选择性变化的函数。本发明的方法可应用于任何规模制备 V/P/O 催化剂，但它特别适合于大规模催化剂的制造，作为与工业规模顺丁烯二酐的制造有关的流化床和循环床反应器中应用。前述用于煅烧和活化的方法，当应用于大批量的母体时，已经发现给出不能令人满意的催化剂。

由本发明的方法转变为活性催化剂的 V/P/O 母体组合物，可以由通常已知的任何一个方法，例如按和 U. S. 4,371,702 中所述的一样的方法来制造，为此目的，此文中的教导在此引入作为参考。本发明的方法也可应用于抗磨耗 V/P/O - SiO_2 母体组合物，如在 U. S. 4,677,084 中所述的那样，其教导也在此引入作为参考。

本发明的煅烧和活化步骤最好在一种流化床式容器等中进行。在煅烧步骤内，母体被尽快地带至 375 - 400 ℃温度范围内，优选约 390 ℃。反应器内的氧含量通过调节空气和氮的比例或者氧和氮的比例来加以控制，以保持 Vox 在 3.825 - 4.175 范围内， Vox 则被全面监测。也可以加少量丁烷到气流中。丁烷的煅烧增加了在流化床里加热母体的速率。然后温度保持稳定，直到脱水完全，保持 Vox 在 3.825~4.175 之间。催化剂的活化是通过在 340~500 ℃时进一步加热，优选在约 460 ℃时加热数小时进行的。在贯穿这部分过程中，在气流中保持丁烷的部分压力不超过 0.020atm，优选 0.016atm，空气和氮的比例或者氧和氮的比例被控制，以使不断监测的 Vox 保持在 3.95 - 4.15 之间。在整个煅烧/活化过程中，保持 Vox 在指定限度内是极其重要的。若是偏移出这些限度以外，对催化剂性能将有不利的影响，即使最后的催化剂 Vox 被调节在指定范围以内也是如此。然后，活化的催化剂在干燥气氛中冷却，或者直接用作从丁烷制造顺丁烯二酐。

优选实施方案的描述

本发明涉及一种用于能够通过丁烷的氧化制造高产率顺丁烯二酐的高活性和选择性的 V/P/O 催化剂制备的方法。催化剂活性与丁烷氧化有

关，选择性涉及顺丁烯二酐的制造。产量则是随活性和选择性的变化的函数。本发明的方法可用作为任何规模制备 V/P/O 催化剂，而且它特别适合于大规模制造催化剂，作为在顺丁烯二酐的工业生产中使用的流化床和循环床反应器里应用。前述用于煅烧和活化的方法，当应用于大批量的母体时，已经发现给出不能令人满意的催化剂。

因此，本发明提供一种为制备高活性和选择性的 V/P/O 催化剂的改进方法，包括步骤：(a)在 375 - 400 ℃温度范围内煅烧水合的 V/P/O 或 V/P/O - SiO_2 催化剂母体，以去除该催化剂母体的水，并同时而不断控制氧的含量以便保持 Vox 在 3.825 - 4.175 范围内。(b)在 340 - 500 ℃范围，在含有分压不超过 0.020atm，优选 0.016atm 的丁烷的气氛存在下，通过进一步加热活化(a)步骤的脱水的催化剂母体，并同时而连续不断地控制氧的含量，以便保持 Vox 在 3.95 - 4.15 的范围内。

已经发现，在空气中，在很慢的加热速度时，这是在大批量母体的情况下发生的，煅烧将导致产生过分氧化的中间体，在某些情况下 Vox 大于 4.5。这些是通过 x - 射线衍射光谱中出现 $VOPO_4$(即 V^{+5})相来表征的。其后 Vox 减少回到 4.0，在活化期间单相$(VO)_2P_2O_7$的发展是困难的，产生的催化剂的性能低劣。试图通过在氮中进行部分煅烧加热来限制催化剂暴露于氧化环境，然后把氮换成空气，结果也产生劣质催化剂。在此情况下，催化剂首先通过一个还原的中间体(Vox 约 3.8)着手进行，这是因缺少分子氧时剩余有机物氧化的结果。其后，空气的引进常常以强有力的温升为其特征，并伴随着过氧化。再有，也常在其后的活化期间观察到比较慢的单相$(VO)_2P_2O_7$的发展。

已经发现，在煅烧和活化阶段，重要的是将 Vox 的变化减至最小。在本发明的煅烧过程中，为了防止过氧化或者还原，需要用氮来稀释流动的空气。所需要的氮空气混合物与加热速率有关。加热速率愈慢，使催化剂暴露于氧化环境下愈长，因此，使用可以容忍的不会引起过氧化的最大氧分压愈低。而氧的分压是关键性的参数，在实际应用中，流化床出口的氧浓度被用作为一种控制参数，并且氮/空气混合物不断地被调节到合适程度。工业规模过程在于作为它的起始热源的丁烷反应放出的热。因此，除氮/空气混合物之处，在煅烧阶段的部分期间内，可引进一定量的丁烷，这个量是能保持所需温度和加热速度所需的最小量。

在活化阶段期间，出口的氧浓度同样地通过调节氮/空气混合物和丁

烷气流来加以控制，以便让任何使 Vox 偏离出 3.95 - 4.15 范围外的可能性减至最低程度。

在活化阶段期间，物料气体中丁烷的分压和/或每磅催化剂加入的丁烷磅数，已经发现是与生成催化剂的性能大有关连的其它过程参数。较低丁烷含量提供的催化剂将产生较高产率的顺丁烯二酐。在活化期间，减小丁烷的分压到所要求的水平则必然减小流化床的操作压力及用氮对丁烷/空气流的稀释。钒/磷的氧化物(V/P/O)催化剂母体:

通过已知技术方法制造 V/P/O 催化剂母体组合物。母体组合物可包括催化剂促进剂，改进抗磨耗的组分或其它有利的组分。本发明的方法对由任何特殊方法制造的母体组合物没有限制。

在本发明的实例中应用的催化剂母体，大体上是按照 U. S. Pat. No. 4,371,702 中公布的步骤制备的。用“大体上按照步骤”这个词语，并非想隐含使用相同的组分的意思，而是指应用了相同的一般技术。

(V/P/O)催化剂母体可通过一种方法制造，在此法中，一种惯用的+5氧化状态的钒化合物，如 V_2O_5 或 NH_4VO_3，通过在水溶液里或在有机液体介质里起反应，初始被部分地还原为+4 氧化状态。在水溶液介质里，还原剂可包括一种可溶性无机化合物，像一种卤代酸(例如浓盐酸)，一种磷的还原酸(例如，H_3PO_3)，或一种可溶性有机化合物(例如，甲醛，乙二醇，或乙醇酸，草酸，柠檬酸或酒石酸)。在有机介质里，有机介质是优选的介质，还原剂可包括一种选自正丙基、异丙基、正丁基、异丁基的醇和苯甲醇。优选有机介质，因为它给出较大表面积的物质，其后，通过它可获得更活性的催化剂。

V/P/O 催化剂母体也可包括一种促进剂，它是一种所选择物质的混合物，优选以一种特定的顺序和化学形式引进，来进行五价钒化合物在有机的或水溶液的介质中回流的步骤。合适的促进剂包括硅和至少一种选自铟、锑，和钽的可变价的元素。在这种催化剂里，Si/V 原子比在 0.02~3.0： 1.0 范围内，(In+Sb+Ta)/V 原子比在 0.005 - 0.2： 1.0 范围，优选 0.02 - 0.12： 1.0。P/V 原子比在 0.9 - 1.3： 1.0 范围内。

在一种为制备催化剂的水溶液系统中，硅可按胶体硅胶的形式引进，例如，像从 E. I. 杜邦公司购得的 Ludox\胶体氧化硅组合物。在有机系统中，例如在一种醇介质中，硅可按一种烷基原硅酸酯，例如原硅酸四乙酯的形式加入。当使用一种原硅酸酯和 V_2O_5 时，每 mol V_2O_5 优选

加至少 0.25mol 原硅酸酯，在一种有机的或水溶液介质中回流 V_2O_5。在现行发明方法中有用的组合物具有 Vox 在 3.90 - 4.10 之间。

在一种有机介质或水溶液介质中回流一种五价钒化合物，以及任选地引进必需的促进剂或促进剂母体，催化剂母体通过加入任何通常应用的合适的磷化合物而形成。例如加磷酸，其用量为使在最终的催化剂中的 P/V 原子比在 0.9 - 1.3： 1.0 的范围内。生成的混合物被回流加热，给出一种催化剂母体组合物，可通过过滤或沉淀分取法分离，接着冷却浆液至室温。这个产物其后在空气，惰性气氛或真空中，在 80~200 ℃时被干燥。干燥气氛应能保持住母体中钒的四价状态。

这种催化剂母体可形成一种合宜的催化剂形状，适合于加入到反应器内。例如，经慢慢地压碎，通过 20 目筛(美国筛系列)，用 1 - 3 % 的模具润滑剂和颗粒粘结剂，像石墨或 Sterotex®，一种由 Capital City Products Co.产的加氢棉籽油来掺和反应试剂粉末，然后压成 1/8″或 3/16″(3.2 或 4.8mm)直径的片状颗粒。

优选在一种流化床或循环床反应器内应用，催化剂能有好的抗磨耗性能。它延长了催化剂的寿命，因而不需要将多少替换催化剂引入到反应器内，并使顺丁烯二酐的生产过程能够在最高效率状态下长时期操作，因此，从经济观点来讲，改进了总的效能。在 U. S. 4,677,084 中叙述了从制造高抗磨耗催化剂到催化剂母体的制备。早先所述的制造的 V/P/O 母体颗粒，像一种泥浆那样被分散在一种与 SiO_2 的量等量，不超过约 6wt % 的水溶性的硅酸溶液中。选择好有关颗粒和硅酸的量，以便使形成的 SiO_2 重量为母体颗粒和 SiO_2 总重量的大约 3 - 15 %。然后，泥浆被喷雾干燥，形成抗磨耗催化剂母体的多孔微球，其平均颗粒大小为 10 - 300 微米，优选 20 - 250 微米。然后，将抗磨耗催化剂母体的多孔微球通过现发明方法煅烧和活化。磷酸氢氧钒母体相，$(VO)_2H_4P_2O_9$，(也称二水合物 $(VO)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$，以及也许更准确地应称为半水合物 $V(OH)PO_4 \cdot 1/2H_2O$)必须通过煅烧和活化被转变为催化上活性的相$(VO)_2P_2O_7$。除了伴随这种结构的转变之外，这些程序必须以这样一种方式进行，以便当必要时应能给与抗磨耗性能，烧尽在有机介质中制备母体时所包括的剩余的有机物质，并生产出一种高活性和选择性的催化剂。

虽然本发明和水合的 V/P/O 或 V/P/O - SiO_2 催化剂母体向活性催化

剂的伴生转变，关于在煅烧和活化期间，同时而不断地控制氧的含量以保持 Vox 在规定的范围内，这些已在文中叙述过并正提出权利要求，但是应该懂得同样能够提出建立在相转换性质基础上的基本原理或基础。更具体地说，但并不是对任何单个理论或解释过分地限制其范围，现在意识到，本发明改进方法的优点和利益涉及并与从$(VO)_2H_4P_2O_9$母体到$(VO)_2P_2O_7$活性相是局部规整的转变有关。术语局部规整指的是产物活性相结晶的结构形态相对于母体结晶的结构形态保持不变，而不管是原发生原子级结构方面的重大变化。相信这种性质是造成为保持板式的 V/P/O 结构形态的主要原因，而此种结构形态即使对催化上具有选择性的结晶面也提供优先的暴露方位方向。局部规整性质的变换可能由在母体和活性相之间强的结构相似点做到，两者对于钒而论都是四价的。因此确信重要的是通过调节空气、氮和丁烷流量，控制钒状态在十分严格的限度以内，以防止会妨碍或抑制相变换的局部规整性质的结构上无关相的出现。因此，对本发明的目的来说，正如此处所用的术语“水合的 V/P/O 或 V/P/O - SiO_2催化剂母体”同样可认为是具体指在煅烧和活化期间进行所需局部规整相变换的$(VO)_2H_4P_2O_9$母体(即$(VO)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$，也许更准确地应为半水合物 $V(OH)PO_4 \cdot 1/2H_2O$)。

V/P/O 催化剂母体的煅烧:

如上所述，制备的催化剂母体在一种流化床式容器中煅烧。该母体被加热到 375 - 400 ℃之间，最佳温度是大约 390 ℃。通过一种空气和氮的混合物将流态化的母体达到煅烧温度。当一种工业规模量的催化剂母体存在于流化床中时，加热速度慢，可能要进行 20 小时或更长时间的加热，优选保持加热时间要少于约 10 小时。在加热期间，必须控制条件以防止母体的钒组分的过分氧化或过分还原。这可以通过调节流动气流中氧和氮的比例来做到，以便使 Vox 自始至终保持在 3.825 - 4.175 之间。所需的氮/空气混合物与加热速度有关。加热速度越慢，使催化剂暴露于氧化条件下的时间越长，因此，可以容许而不会引起过分氧化的氧分压越低。虽然氧的分压是关键的参数，但在实际应用中，流化床的出口的氧浓度被应用作为控制参数，并且被保持在 2 - 4 % 范围内，典型的是约 3 %。加入容器中的氮/空气混合物被连续不断地调节，以保持监测的出口的氧浓度在所要求的水平。加热速度越低，母体组合物中所含有机剩余物越少，则要求的出口氧含量。母体的加热速度可以通过加丁烷到

流化气流中来增加，但是添加量只是尽可能接近完全燃烧的量来提供附加的热量。在出口气流中应该没有未反应的丁烷被检测出来。不管具体的加热速度、母体物料中的有机剩余物和出口氧的浓度如何，目的都是要保持催化剂 Vox 在 3.825 - 4.175 之间。当指标温度达到时，保持约 1 小时使完全煅烧，同时保持相同的出口的氧浓度，由此不断控制钒氧化状态在严格的限度内。如果加热步骤很长，煅烧可以通过控制到达指标温度的时间来完成，而不必再在此温度下保持，或者仅仅只是保持 几分钟时间。

在煅烧过程期间，母体相态被脱水失去典型的两个水分子，某些有机物质若是存在的话也被燃烧掉，而主要形成一种非晶的中间体相。在煅烧阶段期间，常见的样品从流化床中移出去，它们通过氧化还原滴定法来表征以测定 Vox，并通过 x - 射线衍射分析来跟踪所发生的相变。Vox 值用来确认在整个加热期间和煅烧过程中钒氧化状态保持在所要求的范围。x - 射线衍射分析监测母体二水合物向无水催化剂的变换以及结晶催化剂相$(VO)_2P_2O_7$的发展。这些特征步骤都在下面的实例中应用。

V/P/O 催化剂的活化:

煅烧完成时活化开始。将少量丁烷导入流化气流中并逐渐增加量，同时通过调节空气和氮气流量控制氧化状态。例如，已经发现，控制出口的氧浓度在 2 - 5 % 范围，优选 4 - 4.5 %，在整个活化阶段保持 Vox 在所要求的范围内。温度可以在 340 - 500 ℃的一个宽范围内，优选增加温度到大约 460 ℃。当指标温度接近时，操作压力减至约 7.5psig(磅/英寸^2)，这样，使得在到达指标温度的 1 小时内形成这种压力。丁烷的分压调节为不超过 0.020atm，优选 0.016atm，以确保条件适宜于制造最有效的催化剂。另一方面，丁烷流量应该控制在使每磅催化剂的丁烷加料不超过 0.325 Ib，优选为 0.225 Ib。保持这些条件到活化完全为止。在大约 460 ℃时，经 10 - 24 小时完成活化，典型的为 14 - 16 小时，在较低温度时，时间可能必需长达 48 小时。这些时间只是想给出一个宽的指标，而不应看作是任何方式的限制。在活化阶段，样品被移出，应用与煅烧阶段相同的方法测定 Vox。为了得到高活性和选择性的 V/P/O 催化剂，Vox 必须保持在 3.95 - 4.15 范围内。当下列情况时，判断活化完成：(a).x - 射线衍射分析图谱显示单相、结晶的$(VO)_2P_2O_7$，(b).平均 Vox 在 3.95 - 4.15 范围内，以及(c).使用该催化剂能获得稳定的丁烷转

换值和顺丁烯二酐选择性。

活化阶段完成时，催化剂可在一种干燥惰性气体流中，如氮气流中，冷却至环境温度，或者可以在一种由 U. S. 4,668,802 所述的循环式固体反应器类型中直接用于从正丁烷制造顺丁烯二酐。

Vox 的测定:

在样品从反应器移出时，通过一种类似于由 Nakamura 等人在催化杂志 34(1974)345~55 中所述的氧化还原滴定法，测定钒的平均氧化数(Vox)。此方法不是测定+3 、+4 、和+5 的钒价态的相对量，而是测定平均价或氧化数，这是适用于此文中的目的的。称量大约 1 克样品置于一个 125ml 锥形瓶中，加入 18N H_2SO_4 10ml，并在室温搅拌约 15 分钟。然后，通过搅拌加入一种由 40ml 18N H_2SO_4 和 40ml 饱和的 H_3BO_3 稀释到 1 升组成的溶液 100ml，并在 80 ℃时加热 1 小时。在冷却到室温后，取出此溶液 10ml 用蒸馏水稀释到 125ml，并通过用 0.1N $KMnO_4$ 溶液滴定，使所有的钒离子都被氧化到 V^{+5} 状态，直到出现一种粉红色的终点颜色持续大约 30 秒。加入一种由 0.76g 二苯胺磺酸钡溶解在 100ml 85 % H_3PO_4 中组成的指示剂 4 - 6 滴，以及通过用 0.1N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液滴定，使 V^{+5} 离子被还原到 V^{+4}，直到出现一种绿色终点。平均钒氧化状态由下式计算:

$$Vox = \frac{5.0 - KMnO_4\text{溶液的毫升数}}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\text{溶液的毫升数}}$$

催化剂评定:

活化的催化剂在一种由 U. S. 4,668,802 的图 1 例举的循环式固体反应器内，通过丁烷氧化制造顺丁烯二酐被评定。将催化剂加入反应器流化床部分并加热到 380 ℃，同时在具有平均组成为 10 % 丁烷，5.5 % 氧和 84.5 % 氮的气流中被流化。在上升部分反应区内，平均气体/固体接触时间大约为 1.5 秒。再生区用空气流也保持在 380 ℃，以及平均接触时间大约为 7.4 分钟。在稳定态条件确立后，平均顺丁烯二酐生产率通过用水骤冷产物蒸气流和用 0.1N NaOH 溶液滴定回收的顺丁烯二酐来测定。平均顺丁烯二酐生产率被表示为每小时生成的顺丁烯二酸中碳的克数(即 gC/hr)。

下面的实例提供了更充分的说明并进一步解释本发明的各个不同的

方面和特点，而比较例和展示则是想进一步说明本发明的不同点和优点。就改进的催化剂的基本性质和改进的方法所申请专利的效用方面而论，由于这些实例是非限制性的，意图只是说明本发明，而不是以任何特殊方式来不适当地对其加以限制。

实例 1

本实例叙述一种喷雾干燥的、含硅石的钒/磷的氧化物催化剂母体，$(VO)_2H_4P_2O_9$ - 10 % SiO_2的煅烧和活化。生成的抗磨耗催化剂，$(VO)_2P_2O_7$ - 10 % SiO_2用于在流化床系统中氧化丁烷，制造顺丁烯二酐的作用被评定，并对顺丁烯二酐给出一个极好的生产率(即 4.1gC/hr)。

一种流化床式容器直径约 21 英寸，被加热至 300 - 315 ℃。一旦确立此温度时，气体流量就被调节在 150 磅/小时空气和 600 磅/小时氮，将系统压力控制在 10psig。然后，将基本上按 U. S. 4,677,084 的实例 1 的方法制备的、经喷雾干燥的抗磨耗$(VO)_2H_4P_2O_9$ - 10 % SiO_2 1600 磅加入到流化床中，在材料中省略了加催化剂促进剂组分 $Si(OEt)_4$。在流化床水平稳定后，空气和氮气流被调节至所需要的程度，以保持出口的氧浓度在 3 ± 1 %，同时保持总的气体流量在 850 磅/小时。加料被尽快加热，以保持出口的氧浓度和总的气体流量按以上规定。一旦达到 360 ℃(即装催化剂料后 1 小时 40 分钟)时，将低流速丁烷加入到反应器中，以便增加加热速率。丁烷流速以小增量方式增加，直到丁烷最后达到 8.5 lbs/hr 为止。煅烧温度 390 ℃是在装催化剂料后 5 小时 10 分钟达到的，保持这个温度 1 小时。在加热到煅烧温度和其后保持在这个温度期间，保持出口的氧浓度在 3 ± 1 %和空气加氮气流量为 850 磅/小时。在出口气流中，应没有未反应的丁烷检测到。

在 390 ℃煅烧 1 小时之后，空气和氮气流量都被调节至 415 磅/小时，并在操作步骤中再增加丁烷流量。在将加料台加热到活化温度。以及在其后保持住活化条件期间，必要时应调节空气和氮气流量以便控制出口的氧浓度在 4~4.5 %，并保持总的空气加氮气流量在 830 磅/小时。一旦温度达到 445 ℃(丁烷流量， 15 磅/小时)时，容器压力逐渐减小，以使系统压力在达到活化温度 460 ℃的 1 小时内建立在 7.5psig。在达到 460 ℃(在加入催化剂后 8 小时)后，上述条件被持续保持 14 小时。在此期间，丁烷气流量被保持在 15 - 17 磅/小时范围内。在 14 小时活化期内，反应试剂的平均流速如下： 丁烷 15.8 磅/小时， 空气 406.5 磅/小时和氮 423.2

磅/小时。在 14 小时活化期间，反应试剂的平均部分压力如下：丁烷 0.014atm，氧 0.136 atm，和氮 1.349 atm。在此期间，出口的氧的平均浓度为 4.3 %，而出口的丁烷也总是在 500ppm 以下。14 小时活化期，装载每磅催化剂所加入的丁烷总磅数为 0.141。在 14 小时活化结束时，终止丁烷气流，用干燥氮代替空气流，总的气体流量(现在都是氮)减至 755 磅/小时，催化剂在干燥氮气氛中冷却。

在以上煅烧/活化过程期间不断获得催化剂样品，并通过 x - 射线衍射分析和平均钒氧化状态来表征。下表总结了这些特征。

时间 小时：分	温度 ℃	Vox	x - 射线衍射分析
00：00	300	3.95	$(VO)_2H_4P_2O_9$
01：40	360	3.89	$(VO)_2H_4P_2O_9$,降低的晶性
05：10	390	3.89	主要的非晶形+痕量的差结晶 $(VO)_2H_4P_2O_9$+起始的$(VO)_2P_2O_7$
06：10	390	3.87	主要的非晶形+起始的$(VO)_2P_2O_7$
07：30	425	3.87	$(VO)_2P_2O_7$ 差的结晶态
07：40	445	3.97	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
08：00	460	3.95	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
10：00	460	4.08	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
12：00	460	4.14	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
14：00	460	4.14	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
16：00	460	4.11	$(VO)_2P_2O_7$ 改进的晶性
18：00	460	4.14	$(VO)_2P_2O_7$
20：00	460	4.13	$(VO)_2P_2O_7$
22：00	460	4.15	$(VO)_2P_2O_7$

从上表中可看出，从母体，$(VO)_2H_4P_2O_9$ 到活性相，$(VO)_2P_2O_7$ 的相变换，恰恰是通过 x - 射线衍射分析解出的开始相和终了相。与这种容易得到的变换符合的是平均钒氧化状态被限定在窄的限度(3.87 - 4.15)内。最终的活化催化剂在一种循环流化床系统中评定其丁烷氧化作用。应用下列条件进行一种标准化的催化性能试验：反应温度 380 ℃；加入上升反应器的平均配料组成为 10 % 丁烷/5.5 % 氧/差额部分为氮；在上升

部分中平均气体/固体的接触时间为 1.5 秒；加入再生器的为空气；在再生器内的平均气体/固体的接触时间为 7.4 分钟。在本实例中，在这些标准化条件下，由制造的催化剂所显示顺丁烯二酐的平均生产率为 4.1gC/hr。

比较例 1

本例叙述了与实例 1 中所应用的相同的催化剂母体的煅烧和活化。在煅烧阶段里，Vox 超过上限，而在活化阶段里，丁烷的分压超出上限。生成的催化剂给出的顺丁烯二酐平均生产率只是由在实例 1 中制备的催化剂给出的 51 %。

按在实例 1 中所述的同样的设备装置和应用与实例 1 中所述的基本相同的催化剂母体进行煅烧/活化。在整个过程中，系统压力保持在 15psig。将 1900 磅催化剂加入到流化床容器中预热到约 300 ℃。当流化床温度增加时，应用约 250 磅/小时空气和 650 磅/小时氮组成的气体流量。一旦达到 360 ℃(即加入催化剂后 2 小时 45 分钟)时，将丁烷加入气流里以增加加热速度。丁烷以小的增量逐渐地增加，直到在约 400 ℃与 660 磅/小时空气和 200 磅/小时氮时最后丁烷达到 25 磅/小时。这种空气/氮的混合物被保持到当丁烷流量增加到 40 磅/小时和温度增加到 460 ℃时。在加入催化剂后 9 个小时确立这些活化条件并再保持 27 小时。在这期间，反应气体的分压如下：丁烷 0.046atm，氧 0.285atm，和氮 1.689atm。在此期间出口的平均氧浓度为 1.75 %，而出口的丁烷总是在 3,000ppm 以下。在 27 小时活化期内，加入每磅催化剂所加入的丁烷总磅数为 0.465。在活化结束时，停止加入丁烷气流，用氮代替空气流和使催化剂冷却。

在上述煅烧/活化过程期间不断获取催化剂样品，并通过 x - 射线衍射分析和平均钒氧化状态来表征。下表总结了这些特征：

时间 小时: 分	温度 ℃	Vox	x - 射线衍射分析
00 : 00	300	4.07	$(VO)_2H_4P_2O_9$
01 : 45	345	3.98	$(VO)_2H_4P_2O_9$
02 : 45	360	4.17	$(VO)_2H_4P_2O_9$,降低的晶性
03 : 45	360	4.33	主要的非晶态+其余的 $(VO)_2H_4P_2O_9$+起始的$(VO)_2P_2O_7$

05：	45	400	4.33	非晶形+差的结晶态$(VO)_2P_2O_7$
06：	45	420	4,44	非晶形+差的结晶态$(VO)_2P_2O_7$
07：	45	440	4.40	$(VO)_2P_2O_7$,改进的晶性+$VOPO_4$
09：	45	460	4.30	$(VO)_2P_2O_7$,改进的晶性+$VOPO_4$
13：	45	460	4.19	$(VO)_2P_2O_7$,改进的晶性+痕量的 $VOPO_4$
18：	00	460	4.12	$(VO)_2P_2O_7$,改进的晶性+痕量的 $VOPO_4$
21：	45	460	4.15	$(VO)_2P_2O_7$
01：	15	460	4.08	$(VO)_2P_2O_7$
07：	30	460	4.09	$(VO)_2P_2O_7$
12：	00	460	4.10	$(VO)_2P_2O_7$

从上表和上述说明可明显看出，这种煅烧/活化是在目前公开的发明中推荐的限度之外进行的。一种标准化的催化性能试验按实例 1 中所述的方法进行。当在这些标准化条件下测定时，由本例制造的催化剂表示的平均顺丁烯二酐生产率为 2.1gC/hr，仅仅是使用实例 1 中制备催化剂所得到的大约一半。

比较例 2

本实例叙述了与实例 1 中所述的相同的催化剂母体的煅烧和活化。用本发明的方法使 Vox 保持在所要求的限度内，而在活化阶段里，丁烷的分压超过上限。生成的催化剂给出的平均顺丁烯二酐生产率仅仅是由实例 1 中制备的催化剂所给出的 68 %。

按与实例 1 同样的设备装置，基本上应用与实施例 1 相同的催化剂母体进行煅烧/活化。整个过程中的系统压力保持在 15psig。将 1,272 磅催化剂加入到已被预热到约 300 ℃的流化床容器中。在加入催化剂之前，气体流量已被调节到 150 磅/小时空气和 600 磅/小时氮气。在流化床水平稳定后，按需要调节空气和氮气流以保持出口的氧浓度在 2 - 3 %，同时保持总的气体流量在 - 850 磅/小时。加料被尽快地加热以保持出口的氧浓度和总气体流量如上述规定。一旦到达 360 ℃(加入催化剂后约 3 小时)时，将丁烷以低流速加入到气流中，为的是增加加热速度。用约 5 磅/小时的丁烷气流，使从催化剂加入约 4 小时后，达到煅烧温度 390 ℃。保持这个温度 1 小时。在加热到煅烧温度和其后保持在这温度期间，保持出口的氧浓度在 2 - 3 % 和空气加氮气流量为 850 磅/小时。

在 390 ℃时煅烧 1 小时后，空气和气体流量都被调节到 415 磅/小时并再同步增加丁烷气流。在这加热装料台到活化温度期间，以及其后在维持住活化条件期间，按需要调节空气和氮气流量以便控制出口的氧浓度在 2 - 3 % 和保持总的空气加氮气流量在 830 磅/小时。在加入催化剂到再生器后用 26 磅/小时的丁烷气流经 8.5 小时达到活化温度 460 ℃，此后不久，将丁烷气流降至 24 磅/小时并用这种气体流量保持活化条件 18 小时。在这 18 小时活化期间，反应试剂平均分压如下：丁烷 0.031arm，氧 0.227atm 和氮 1.763atm 。在此期间，出口的平均氧浓度为 2.08 %，而出口的丁烷则总小于 2,000ppm 。在 18 小时活化器结束时，停止丁烷气流输入，用氮气代替气流并使催化剂冷却。

不断在上述煅烧/活化过程期间获取催化剂样品，并通过 x - 射线衍射分析和平均钒氧化状态来表征。下表总结了这些特征。

时间 小时: 分	温度 ℃	Vox	x - 射线衍射分析
00 : 00	300	4.0	$(VO)_2H_4P_2O_9$
01 : 30	340	3.9	$(VO)_2H_4P_2O_9$,降低的晶性
02 : 30	370	3.92	$(VO)_2H_4P_2O_9$,降低的晶性
05 : 30	390	3.93	$(VO)_2H_4P_2O_9$ + $(VO)_2P_2O_7$, 非常差的结晶态+非晶态
06 : 30	390	4.0	$(VO)_2P_2O_7$,差的结晶态+非晶态
07 : 55	425	4.04	$(VO)_2P_2O_7$,晶性改进
08 : 40	445	4.03	$(VO)_2P_2O_7$,晶性改进
10 : 25	460	4.06	$(VO)_2P_2O_7$
11 : 15	460	4.09	$(VO)_2P_2O_7$
14 : 15	460	4.13	$(VO)_2P_2O_7$
15 : 15	460	4.04	$(VO)_2P_2O_7$
18 : 15	460	4.08	$(VO)_2P_2O_7$
19 : 15	460	4.06	$(VO)_2P_2O_7$
22 : 15	460	4.08	$(VO)_2P_2O_7$
23 : 30	460	4.03	$(VO)_2P_2O_7$
03 : 30	460	4.03	$(VO)_2P_2O_7$

04： 30 460 4.02 $(VO)_2P_2O_7$

从上表和前面的说明显而易见，这种煅烧/活化是在平均钒氧化态的限度以内，而丁烷的分压是在本发明所推荐的水平以上进行的。一种标准化的催化性能试验按实例 1 和比较例 2 所述方法进行。当在这些标准化条件下评定时，由本实例制造的催化剂测得的顺丁烯二酐的平均生产率是 2.8gC/hr，仅仅是使用实例 1 中所制备的催化剂所获得的 68 %。

虽然这样的说明和例证表明本发明有某种程度的特殊性，但是应该知道，下面的权利要求没有被如此限制，它提供了与每个权利要求部分的措词和其等效值相称的一个范围。