



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101060927 B

(45) 授权公告日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200580039559. 4

C07C 51/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 16

B01J 37/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102004055807. 8 2004. 11. 18 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/012283 2005. 11. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/053732 DE 2006. 05. 26

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S · 内托 S · 施特克 J · 齐尔克

F · 罗索夫斯基

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 张雪珍

(56) 对比文件

WO 2004103561 A, 2004. 12. 02, 全文 .

CN 1248929 A, 2000. 03. 29, 全文 .

CN 1280979 A, 2001. 01. 24, 全文 .

EP 0985648 A1, 2000. 03. 15, 全文 .

EP 0539878 A2, 1993. 05. 05, 全文 .

WO 2004103944 A, 2004. 12. 02, 全文 .

WO 2005011862 A, 2005. 02. 10, 全文 .

WO 2004103943 A, 2004. 12. 02, 全文 .

审查员 张娴

(51) Int. Cl.

B01J 23/00 (2006. 01)

B01J 23/22 (2006. 01)

B01J 21/06 (2006. 01)

B01J 35/00 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

二氧化钛混合物在生产催化剂中的用途

(57) 摘要

本发明涉及具有规定物理性质的锐钛矿型二氧化钛混合物在生产尤其适于邻苯二甲酸酐合成的催化剂中的用途。本发明进一步涉及含有具有规定物理性质的锐钛矿型二氧化钛的催化剂。

1. 一种或多种锐钛矿型二氧化钛 A 与一种或多种其它的锐钛矿型二氧化钛 B 的二氧化钛混合物在生产催化剂中的用途,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,其中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例为 $0.5 : 1\text{--}6 : 1$ 。

2. 根据权利要求 1 的用途,其中 A 的 BET 表面积为 $18\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 的用途,其中 A 的 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}17\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

4. 根据权利要求 1 的用途,其中 B 的 BET 表面积为 $3\text{--}15\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求 1 的用途,其中 B 的 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}5\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的二氧化钛混合物在生产用于醛、羧酸和 / 或羧酸酐合成的氧化催化剂中的用途。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项的二氧化钛混合物在生产用于邻苯二甲酸酐合成的氧化催化剂中的用途。

8. 根据权利要求 1-5 中任一项的二氧化钛混合物在生产存在于活性构造催化剂体系的上部区中的催化剂中的用途。

9. 一种制备邻苯二甲酸酐的催化剂,其在载体材料上基于总催化剂包含 $5\text{--}15$ 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为: $3\text{--}30$ 重量%的 V_2O_5 ; $0\text{--}4$ 重量%的 Sb_2O_3 ; $0\text{--}1.0$ 重量%的 P; $0\text{--}1.5$ 重量%的碱,以碱金属计算;和作为剩余部分的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,其中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例为 $0.5 : 1\text{--}6 : 1$ 。

10. 一种包含至少两个叠置催化剂区的催化剂体系,其中将根据权利要求 9 的催化剂用在上部区中。

11. 根据权利要求 10 的包括至少三个叠置区的催化剂体系,其中

a) 最靠近反应器入口的上部区的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 $7\text{--}10$ 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为: $6\text{--}11$ 重量%的钒,以 V_2O_5 计算; $0\text{--}3$ 重量%的 Sb_2O_3 ; $0.1\text{--}1$ 重量%的碱,以碱金属计算;和为达到 100 重量%的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,

b) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 $7\text{--}12$ 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为: $5\text{--}13$ 重量%的钒,以 V_2O_5 计算; $0\text{--}3$ 重量%的 Sb_2O_3 ; $0\text{--}0.4$ 重量%的五氧化二磷,以 P 计算; $0\text{--}0.4$ 重量%的碱,以碱金属计算;和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛,该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

c) 最靠近反应器出口的下一较低的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 $8\text{--}12$ 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为: $5\text{--}30$ 重量%的钒,以 V_2O_5 计算; $0\text{--}3$ 重量%的 Sb_2O_3 ; $0.05\text{--}0.4$ 重量%的五氧化二磷,以 P 计算; $0\text{--}0.3$ 重量%的碱,以碱金属计算;和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛,该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同。

12. 根据权利要求 10 的包括至少四个叠置区的催化剂体系,其中

a) 最靠近反应器入口的上部区的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-10 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为:6-11 重量%的钒,以 V_2O_5 计算;0-3 重量%的 Sb_2O_3 ;0.1-1 重量%的碱,以碱金属计算;和为达到 100 重量%的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5-20 \mu mol/m^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6-7 \mu mol/m^2$,

b1) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-12 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为:4-15 重量%的钒,以 V_2O_5 计算;0-3 重量%的 Sb_2O_3 ;0.1-1 重量%的碱,以碱金属计算;0-0.4 重量%的五氧化二磷,以 P 计算;和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛,该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

b2) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-12 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为:5-15 重量%的钒,以 V_2O_5 计算;0-3 重量%的 Sb_2O_3 ;0-0.4 重量%的碱,以碱金属计算;0-0.4 重量%的五氧化二磷,以 P 计算;和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛,该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

c) 最靠近反应器出口的下一较低的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 8-12 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为:5-30 重量%的钒,以 V_2O_5 计算;0-3 重量%的 Sb_2O_3 ;0.05-0.4 重量%的五氧化二磷,以 P 计算;和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛,该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同。

13. 一种在管壳式反应器中通过邻二甲苯、萘或其混合物的气相氧化而制备邻苯二甲酸酐的方法,其中将邻二甲苯、萘或其混合物和包含分子氧的气体通过根据权利要求 9 的催化剂或通过根据权利要求 10-12 中任一项的催化剂体系。

二氧化钛混合物在生产催化剂中的用途

[0001] 本发明涉及具有规定物理性质的锐钛矿型二氧化钛混合物在生产尤其适于邻苯二甲酸酐合成的催化剂中的用途。本发明进一步涉及包含具有规定物理性质的锐钛矿型二氧化钛的催化剂。

[0002] 包含五氧化二钒和二氧化钛的用于制备邻苯二甲酸酐的催化剂已经为人们所知很长时间。锐钛矿型的二氧化钛是这些邻苯二甲酸酐催化剂的活性组合物中的主要成分并且作为具有催化活性和选择性的五氧化二钒组分的载体。

[0003] DE-A 2 106 796 描述了用于将邻二甲苯氧化为邻苯二甲酸酐的负载催化剂的制备,其中二氧化钛的 BET 表面积为 $15\text{--}100\text{m}^2/\text{g}$,优选 $25\text{--}50\text{m}^2/\text{g}$ 。BET 表面积为 $7\text{--}11\text{m}^2/\text{g}$ 的锐钛矿与 BET 表面积 $> 100\text{m}^2/\text{g}$ 的水合二氧化钛的混合物尤其是合适的,而单一组分并不合适。

[0004] EP-A 522 871 描述了二氧化钛的 BET 表面积和催化剂活性之间的关系。根据该文件,在使用 BET 表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛时,催化剂活性低。在使用 BET 表面积大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛时,催化剂的寿命下降并且邻苯二甲酸酐的产率锐减。优选 BET 表面积为 $15\text{--}40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0005] 为了改善邻苯二甲酸酐的产率和催化剂的启动行为,最近几年已改用活性构造(activity-structured)的催化剂。构建各个催化剂区域以使各个区域的活性通常从反应器入口至反应器出口而增加。

[0006] 例如,EP-A 985 648 描述了通过邻二甲苯和 / 或萘的催化气相氧化来制备邻苯二甲酸酐,其中使用的催化剂体系的构建应使催化剂的孔隙率以及因此的活性从反应器入口至反应器出口假连续性地增加。孔隙率定义为在反应管中床的涂敷成型体之间的自由体积。在实施例,活性组分的比表面积通过在 $40\text{--}140\text{m}^2/\text{g}$ 内变化二氧化钛的比表面积而改变。

[0007] 根据 EP-A1 063 222 中所概括的现有技术,活性可以以极其不同的方式增加:

[0008] (1) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)磷含量的连续增加,

[0009] (2) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)活性组合物含量的连续增加,

[0010] (3) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)碱金属含量的连续降低,

[0011] (4) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)各个催化剂间的真正空间的连续降低,

[0012] (5) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)惰性材料含量的连续降低,或者

[0013] (6) 借助由上部区(反应器入口)到底部区(反应器出口)温度的连续增加。

[0014] 二氧化钛的 BET 表面积应为 $10\text{--}60\text{m}^2/\text{g}$ 。在 EP-A1 063 222 的实例中,BET 表面积恒定为 $22\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] 在多区催化剂体系中,第一催化剂区的活性下降对催化剂的寿命具有不利影响。

随着老化增加,第一高选择性区的区域的转化率降低。在催化剂的寿命期间,主反应区向催化剂床的更深处迁移,即邻二甲苯或萘进料越来越仅在随后选择性更低的区中进行反应。结果是邻苯二甲酸酐产率的下降和副产物或未反应原料浓度的上升。为了避免主反应区向随后区的迁移,可以连续增加盐浴的温度。然而,随着催化剂操作时间的增加,该措施也导致邻苯二甲酸酐产率的下降。

[0016] 因此,本发明的目的是提供具有改进的性能,尤其是在产率方面的性能有所改进的催化剂。具体而言,应提供具有改进的活性、选择性和产率的氧化催化剂,尤其是邻苯二甲酸酐的催化剂。另一个目的是寻找氧化催化剂,该催化剂在用于活性构造的多区催化剂体系时,结合有该催化剂的优点与第一催化剂区的长寿命和高选择性的优点。

[0017] 已令人惊讶地发现在与一种或多种其它锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物中的锐钛矿型二氧化钛 A 尤其适于生产催化剂,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

[0018] 有利地是使用 BET 表面积为 $18\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$, 尤其是 $18\text{--}55\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛 A。二氧化钛 A 的由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量优选为 $5\text{--}17\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

[0019] 有利地是使用 BET 表面积为 $3\text{--}15\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛 B。二氧化钛 B 的由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量优选为 $0.6\text{--}5\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

[0020] A 和 B 的二氧化钛混合物的 BET 表面积有利地为 $5\text{--}50\text{m}^2/\text{g}$, 尤其是 $10\text{--}30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0021] 所述混合物中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例有利地为 $0.5 : 1\text{--}6 : 1$, 尤其是 $1 : 1\text{--}5 : 1$ 。

[0022] 有利地是使不多于三种的二氧化钛 A 和不多于三种二氧化钛 B 相互混合。本发明所用的二氧化钛混合物尤其优选包含一种各来自组 A 和组 B 中的二氧化钛。

[0023] 本发明的一个实施方案中,涉及一种或多种锐钛矿型二氧化钛 A 和一种或多种其它的锐钛矿型二氧化钛 B 的二氧化钛混合物在生产催化剂中的用途,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 其中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例为 $0.5 : 1\text{--}6 : 1$ 。

[0024] 尤其是,本发明所用的二氧化钛混合物适于生产在至少两区,优选至少三区活性构造催化剂体系中的最上部催化剂区或上部催化剂区中,尤其在最接近反应器入口处的最上部催化剂区中使用的催化剂。

[0025] 本发明还涉及根据本发明的二氧化钛混合物在生产存在于活性构造催化剂体系的上部区中的催化剂中的用途。

[0026] 对本发明而言,活性构造的催化剂体系是包含不同催化剂区的催化剂体系,其中催化剂的活性随区变化。通常优选催化剂的活性从反应器入口至反应器出口基本上连续增加的催化剂体系。然而,还可以使用一个或多个位于上游或中间位置且活性比随后区高的催化剂区。

[0027] 当在多区催化剂体系中使用本发明所用的二氧化钛混合物时,有利的是在最上部区中使用 $0.8 : 1\text{--}3 : 1$, 尤其是 $1 : 1\text{--}2.5 : 1$ 的二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例。可以在其它区中使用二氧化钛混合物或锐钛矿型的纯二氧化钛。当使用二氧化钛混合物时,在

下一较下部区中的 A 与 B 的比例有利地为 2 : 1-5 : 1。

[0028] 所提到的二氧化钛混合物尤其可用来生产用于醛、羧酸和 / 或羧酸酐的合成的氧化催化剂。在这些芳族烃或杂芳族（如苯，邻 -、间 - 或对 - 二甲苯，萘，甲苯，杜烯（1,2,4,5- 四甲基苯）或 β - 甲基吡啶（3- 甲基吡啶））的催化气相氧化中，取决于原料所得产物例如为苯甲醛、苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4,5- 苯四酸酐或烟酸。

[0029] 所提到的二氧化钛混合物尤其用于生产在至少两区，优选至少三区的活性构造催化剂体系中的最上部催化剂区（在两区催化剂体系中）或者最上部的两个催化剂区或最上部高催化剂区（在三区或多区催化剂体系）中使用的邻苯二甲酸酐的催化剂。合适的话，在包含所提到的二氧化钛混合物的本发明上部催化剂区之前可以有一个或多个催化剂区。

[0030] 此外，已经发现可以有利地使用下述新型催化剂来制备苯甲醛、苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4,5- 苯四酸酐或烟酸。为此，通常将包含分子氧的气体如空气与待氧化的原料的混合物经过本发明的催化剂床位于其中的管。尤其有利地是使用本发明的催化剂在活性构造的催化剂体系中进行氧化。

[0031] 氧化的负载催化剂适于作催化剂。为了通过邻二甲苯或萘或其混合物的气相氧化来制备邻苯二甲酸酐，通常使用球状、环状或壳状的载体，其中所述载体包括硅酸盐、碳化硅、瓷、氧化铝、氧化镁、二氧化锡、金红石、硅酸铝、硅酸镁（滑石）、硅酸锆或硅酸铈或其混合物。已经发现尤其有用的是其中将催化活性组合物以壳的形式施涂于载体上的涂敷催化剂。优选将五氧化二钒用作催化活性成分。此外，所述催化活性组合物还可包含少量的多种其它氧化化合物，它们作为助催化剂例如通过降低或增加其活性而影响催化剂的活性和选择性。该类助催化剂例如为碱金属氧化物、氧化铊（I）、氧化铝、氧化锆、氧化铁、氧化镍、氧化钴、氧化锰、氧化锡、氧化银、氧化铜、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化铋、氧化钽、氧化铌、氧化砷、氧化锑、氧化铈和五氧化二磷。碱金属氧化物例如作为降低活性及增加选择性的助催化剂。此外，可以将有机粘合剂有利地以水分散体形式加入催化活性组合物中，其中所述有机粘合剂优选乙酸乙烯酯 / 月桂酸乙烯酯、乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯、苯乙烯 / 丙烯酸酯、乙酸乙烯酯 / 马来酸酯、乙酸乙烯酯 / 乙烯的共聚物以及羟乙基纤维素。粘合剂的用量基于活性组合物成分溶液中的固体含量为 3-20 重量 %（EP-A 744 214）。优选使用描述于 EP-A 198 24 532 中的有机粘合剂。若不用有机粘合剂而将催化活性组合物施涂于载体，则有利的是涂敷温度在 150°C 以上。在添加上述粘合剂时，取决于所用粘合剂，有用的涂敷温度为 50-450°C（DE-A 2106796）。在催化剂的装载和反应器启动后的短时间内所施加的粘合剂烧掉。添加粘合剂的优点是使活性组合物良好地粘附于载体上，从而更易于催化剂的运输和装载。

[0032] 用于合成邻苯二甲酸酐的催化剂在多孔和 / 或无孔载体材料上基于总催化剂有利地包含 5-15 重量 % 的活性组合物，该活性组合物包含 3-30 重量 % 的 V_2O_5 ，0-4 重量 % 的 Sb_2O_3 ，0-1.0 重量 % 的 P，0-1.5 重量 % 的碱（以碱金属计算）并且剩余部分为锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物，其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5-20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6-7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。一个优选的实施方案涉及一种包含至少两个叠置催化剂区的催化剂体系，其中将上述催化剂用在上部区中。

[0033] 在优选的实施方案中,在第一最上部区中的催化剂在载体材料上基于总催化剂包含 5-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含 3-20 重量%的 V_2O_5 , 0-4 重量%的 Sb_2O_3 , 0-0.5 重量%的 P, 0.1-1.5 重量%的碱(以碱金属计算)并且剩余部分为锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5-20 \mu mol/m^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6-7 \mu mol/m^2$ 。

[0034] 通常使用多区催化剂体系,其中将活性较低的催化剂置于固定床中以使反应气体首先与该催化剂接触,然后仅随后在第二区中与活性较高的催化剂接触。合适的话,可以使用位于上游或中间位置且活性比随后催化剂区高的催化剂区。随后使反应气体与活性更高的催化剂区接触。可以将具有不同活性的催化剂恒温至相同温度或不同的温度。

[0035] 优选使用三区至五区催化剂体系,尤其是三区和四区催化剂体系。特别优选其催化剂活性随区基本上连续增加的催化剂体系。

[0036] 在至少为三个叠置区的催化剂体系的优选实施方案中,用于邻苯二甲酸酐合成的催化剂具有以下组成:

[0037] - 对于最靠近反应器入口的第一最上部区(区 a)):

[0038] 在载体材料上负载基于总催化剂具有 7-10 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0039] 6-11 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0040] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0041] 0.1-1 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0042] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5-20 \mu mol/m^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15m^2/g$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6-7 \mu mol/m^2$

[0043] - 对于第二中部区(区 b)):

[0044] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 7-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0045] 5-13 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0046] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0047] 0-0.4 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0048] 0-0.4 重量%的五氧化二磷(以 P 计算)

[0049] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛,合适的话其与区 a) 相同

[0050] - 对于最靠近反应器出口的第三最底部区(区 c)):

[0051] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 8-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0052] 5-30 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0053] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0054] 0-0.3 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0055] 0.05-0.4 重量%的五氧化二磷(以 P 计算)

[0056] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为二氧化钛,尤其是锐钛矿型二氧化钛,合适的话其与区 a) 相同。

[0057] 在至少为四个叠置区的催化剂体系的优选实施方案中,催化剂具有以下组成:

[0058] - 对于最靠近反应器入口的第一区(区 a)):

[0059] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 7-10 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0060] 6-11 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0061] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0062] 0.1-1 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0063] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5-20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6-7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$

[0064] - 对于第二区(区 b1)):

[0065] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 7-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0066] 4-15 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0067] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0068] 0.1-1 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0069] 0-0.4 重量%的五氧化二磷(以 P 计算)

[0070] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛,合适的话其与区 a) 相同

[0071] - 对于第三区(区 b2)):

[0072] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 7-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0073] 5-15 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0074] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0075] 0-0.4 重量%的碱(以碱金属计算),尤其是氧化铯,

[0076] 0-0.4 重量%的五氧化二磷(以 P 计算)

[0077] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛,合适的话其与区 a) 相同

[0078] - 对于最靠近反应器出口的第四区(区 c)):

[0079] 在载体材料上负载基于总催化剂含有 8-12 重量%的活性组合物,该活性组合物包含:

[0080] 5-30 重量%的钒(以 V_2O_5 计算)

[0081] 0-3 重量%的三氧化二锑

[0082] 0.05-0.4 重量%的五氧化二磷(以 P 计算)

[0083] 并且为达到 100 重量%的剩余部分为锐钛矿型二氧化钛,合适的话其与区 a) 相同。

[0084] 通常而言,催化剂区 a)、b1)、b2) 和 / 或 c) 各个还可以由两个或更多个区组成。这些中间区有利地具有中间的催化剂组成。

[0085] 代替多个催化剂的相互描述的区,还可以通过在一个区至下一区的过渡处提供包含连续的催化剂混合物的区而得到区的假连续过渡和活性的有效均匀增加。

[0086] 为了进行反应,将催化剂以区的方式加入管壳式反应器的管中。将反应气体在通常为 300–450℃,优选 320–420℃,特别优选 340–400℃ 的盐浴温度下通过以此方式得到的催化剂床。然而还可以将各个催化剂床恒温至不同的温度。

[0087] 第一催化剂区的床长度优选占反应器的总催化剂填充高度的 > 20% 至 80%。前两个或前三个催化剂区的床高度有利地占总催化剂填充高度的 > 60% 至 95%。合适的话,可以将优选占总催化剂填充高度小于 20% 的一个或多个催化剂区位于上述第一催化剂区的上游。典型的反应器填充高度为 250–350cm。合适的话,该催化剂区还可以分布在多个反应器中。

[0088] 供入催化剂中的反应气体(原料气体混合物)通常通过将包含分子氧以及除氧之外还可以包含合适的反应调节剂如氮气和 / 或稀释剂如蒸汽和 / 或二氧化碳的气体与待氧化的邻二甲苯或萘混合而制备。所述反应气体通常包含 1–100mol%, 优选 2–50mol%, 特别优选 10–30mol% 的氧气。通常而言,每标准 m³ 气体的反应气体中载有 5–140g, 优选 60–120g, 特别优选 80–120g 的邻二甲苯和 / 或萘。

[0089] 需要的话,对于邻苯二甲酸酐的制备,还可以提供如 DE-A 198 07 018 或 DE-A 20 05 969 中所述的下流后处理反应器。这里所用的催化剂优选活性甚至比最后区中催化剂高的催化剂。

[0090] 本发明的催化剂具有改进性能的优点。在邻二甲苯和 / 或萘的高加载量下如 100g/m³ 也发现了该种改进。

[0091] 本发明提供一种或多种锐钛矿型二氧化钛 A 与一种或多种其它的锐钛矿型二氧化钛 B 的二氧化钛混合物在生产催化剂中的用途,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 15m²/g 至 90m²/g 且由 Ti⁴⁺ 还原至 Ti³⁺ 的吸氢量为 5–20 μmol/m², 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 15m²/g 且由 Ti⁴⁺ 还原至 Ti³⁺ 的吸氢量为 0.6–7 μmol/m², 其中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例为 0.5 : 1–6 : 1。

[0092] 在一个优选实施方案中, A 的 BET 表面积为 18–90m²/g。

[0093] 在一个优选实施方案中, A 的 Ti⁴⁺ 还原至 Ti³⁺ 的吸氢量为 5–17 μmol/m²。

[0094] 在一个优选实施方案中, B 的 BET 表面积为 3–15m²/g。

[0095] 在一个优选实施方案中, B 的 Ti⁴⁺ 还原至 Ti³⁺ 的吸氢量为 0.6–5 μmol/m²。

[0096] 本发明还涉及本发明二氧化钛混合物在生产用于醛、羧酸和 / 或羧酸酐合成的氧化催化剂中的用途。

[0097] 本发明还涉及本发明二氧化钛混合物在生产用于邻苯二甲酸酐合成的氧化催化剂中的用途。

[0098] 本发明还涉及本发明二氧化钛混合物在生产存在于活性构造催化剂体系的上部区中的催化剂中的用途。

[0099] 本发明还提供一种制备邻苯二甲酸酐的催化剂,其在载体材料上基于总催化剂包含 5–15 重量%的活性组合物,其中所述活性组合物组成为: 3–30 重量%的 V₂O₅; 0–4 重量%的 Sb₂O₃; 0–1.0 重量%的 P; 0–1.5 重量%的碱,以碱金属计算;和作为剩余部分的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物,其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 15m²/

g 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 其中二氧化钛 A 与二氧化钛 B 的比例为 $0.5 : 1\text{--}6 : 1$ 。

[0100] 本发明还提供一种包含至少两个叠置催化剂区的催化剂体系, 其中将根据本发明的催化剂用在上部区中。

[0101] 在一个优选实施方案中, 涉及包括至少三个叠置区的催化剂体系, 其中

[0102] a) 最靠近反应器入口的上部区的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-10 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 6-11 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0.1-1 重量%的碱, 以碱金属计算; 和为达到 100 重量%的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物, 其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,

[0103] b) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-12 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 5-13 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0-0.4 重量%的五氧化二磷, 以 P 计算; 0-0.4 重量%的碱, 以碱金属计算; 和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛, 该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

[0104] c) 最靠近反应器出口的下一较低的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 8-12 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 5-30 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0.05-0.4 重量%的五氧化二磷, 以 P 计算; 0-0.3 重量%的碱, 以碱金属计算; 和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛, 该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同。

[0105] 在一个优选实施方案中, 涉及包括至少四个叠置区的催化剂体系, 其中

[0106] a) 最靠近反应器入口的上部区的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-10 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 6-11 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0.1-1 重量%的碱, 以碱金属计算; 和为达到 100 重量%的锐钛矿型二氧化钛 A 与锐钛矿型二氧化钛 B 的混合物, 其中所述二氧化钛 A 的 BET 表面积大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $5\text{--}20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 并且二氧化钛 B 的 BET 表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 且由 Ti^{4+} 还原至 Ti^{3+} 的吸氢量为 $0.6\text{--}7\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$,

[0107] b1) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-12 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 4-15 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0.1-1 重量%的碱, 以碱金属计算; 0-0.4 重量%的五氧化二磷, 以 P 计算; 和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛, 该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

[0108] b2) 下一个较低的活性催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 7-12 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 5-15 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0-0.4 重量%的碱, 以碱金属计算; 0-0.4 重量%的五氧化二磷, 以 P 计算; 和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛, 该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同,

[0109] c) 最靠近反应器出口的下一较低的催化剂为在载体材料上负载基于总催化剂包含 8-12 重量%的活性组合物, 其中所述活性组合物组成为: 5-30 重量%的钒, 以 V_2O_5 计算; 0-3 重量%的 Sb_2O_3 ; 0.05-0.4 重量%的五氧化二磷, 以 P 计算; 和作为剩余部分的锐钛型二氧化钛, 该锐钛型二氧化钛任选与 a) 区中的相同。

[0110] 本发明还提供一种在管壳式反应器中通过邻二甲苯、萘或其混合物的气相氧化而制备邻苯二甲酸酐的方法,其中将邻二甲苯、萘或其混合物和包含分子氧的气体通过根据本发明的催化剂或催化剂体系。

实施例

[0111] A. 催化剂的制备

[0112] A.1 本发明的催化剂体系 1(四区催化剂体系)的制备

[0113] 上部区(a)

[0114] 将 29.3g 锐钛矿(BET SA(表面积): $7\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $4.9\mu\text{mol}/\text{m}^2$),69.8g 锐钛矿(BET SA: $20\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $7.7\mu\text{mol}/\text{m}^2$),7.8g V_2O_5 ,1.9g Sb_2O_3 ,0.49g Cs_2CO_3 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 18 小时。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形的滑石(硅酸镁)上并且干燥,其中所述环的外径为 7mm、长度为 7mm 且壁厚为 1.5mm。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0115] 在 450°C 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物包含 7.1 重量%的钒(以 V_2O_5 计算),1.8 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算),0.36 重量%的铯(以 Cs 计算)。TiO₂ 混合物的 BET 表面积为 $15.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0116] 上部中间区(b1)

[0117] 将 24.6g 锐钛矿(BET SA: $7\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $4.9\mu\text{mol}/\text{m}^2$),74.5g 锐钛矿(BET SA: $20\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $7.7\mu\text{mol}/\text{m}^2$),7.8g V_2O_5 ,2.6g Sb_2O_3 ,0.35g Cs_2CO_3 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 18 小时。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形的滑石(硅酸镁)上并且干燥,其中所述环的外径为 7mm、长度为 7mm 且壁厚为 1.5mm。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0118] 在 450°C 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 7.1 重量%的钒(以 V_2O_5 计算),2.4 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算),0.26 重量%的铯(以 Cs 计算)。TiO₂ 混合物的 BET 表面积为 $16.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0119] 下部中间区(b2)

[0120] 将 24.8g 锐钛矿(BET SA: $7\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $4.9\mu\text{mol}/\text{m}^2$),74.5g 锐钛矿(BET SA: $20\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $7.7\mu\text{mol}/\text{m}^2$),7.8g V_2O_5 ,2.6g Sb_2O_3 ,0.13g Cs_2CO_3 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 18 小时。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形的滑石(硅酸镁)上并且干燥,其中所述环的外径为 7mm、长度为 7mm 且壁厚为 1.5mm。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0121] 在 450°C 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 7.1 重量%的钒(以 V_2O_5 计算),2.4 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算),0.10 重量%的铯(以 Cs 计算)。TiO₂ 混合物的 BET 表面积为 $16.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0122] 底部区(c)

[0123] 将 17.2g 锐钛矿(BET SA: $7\text{m}^2/\text{g}$,吸氢量: $4.9\mu\text{mol}/\text{m}^2$),69.1g 锐钛矿(BET SA:

27m²/g,吸氢量:16.1 μmol/m²),21.9g V₂O₅,1.5g NH₄H₂PO₄ 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 18 小时。将 55g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙酯和月桂酸乙酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形的滑石(硅酸镁)上并且干燥,其中所述环的外径为 7mm、长度为 7mm 且壁厚为 1.5mm。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0124] 在 450℃下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 20.00 重量%的钒(以 V₂O₅ 计算),0.38 重量%的磷(以 P 计算)。TiO₂ 混合物的 BET 表面积为 20.9m²/g。

[0125] A.2 本发明催化剂体系 2(三区催化剂体系)的制备

[0126] 上部区(a)

[0127] 将 34.3g 锐钛矿(BET SA:7m²/g,吸氢量:4.9 μmol/m²),63.6g 锐钛矿(BET SA:20m²/g,吸氢量:7.7 μmol/m²),7.74g V₂O₅,2.58g Sb₂O₃,0.48gCs₂CO₃悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 50g 乙酸乙酯和月桂酸乙酯的水分散体(50 重量%)加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形(7×7×4mm,ED×L×ID)的滑石成型体(硅酸镁)上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0128] 在 400℃下煅烧 4 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物包含 7.1 重量%的 V₂O₅,2.4 重量%的 Sb₂O₃,0.36 重量%的 Cs。BET 表面积为 14.7m²/g。中间区(b)

[0129] 将 24.6g 锐钛矿(BET SA:7m²/g,吸氢量:4.9 μmol/m²),54.9g 锐钛矿(BET SA:27m²/g,吸氢量:16.1 μmol/m²),7.74g V₂O₅,2.37g Sb₂O₃,0.10gCs₂CO₃悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 55g 乙酸乙酯和月桂酸乙酯的水分散体(50 重量%)加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形(7×7×4mm,ED×L×ID)的滑石成型体(硅酸镁)上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 9%。

[0130] 在 400℃下煅烧 4 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物包含 8.6 重量%的 V₂O₅,2.6 重量%的 Sb₂O₃,0.10 重量%的 Cs。BET 表面积为 20.8m²/g。底部区(c)

[0131] 将 24.6g 锐钛矿(BET SA:7m²/g,吸氢量:4.9 μmol/m²),73.7g 锐钛矿(BET SA:30m²/g,吸氢量:2.8 μmol/m²),25.0g V₂O₅,1.7g NH₄H₂PO₄ 悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 62g 乙酸乙酯和月桂酸乙酯的水分散体(50 重量%)加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形(7×7×4mm,ED×L×ID)的滑石成型体(硅酸镁)上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 10%。

[0132] 在 400℃下煅烧 4 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物包含 20.0 重量%的 V₂O₅,0.4 重量%的 P。BET 表面积为 24.2m²/g。

[0133] A.3 对比催化剂体系 3(三区催化剂体系)的制备

[0134] 上部区(a)

[0135] 将 46.0g 锐钛矿(BET SA:9m²/g,吸氢量:0.4 μmol/m²),51.9g 锐钛矿(BET SA:27m²/g,吸氢量:16.1 μmol/m²),7.74g V₂O₅,2.58g Sb₂O₃,0.44gCs₂CO₃悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 50g 乙酸乙酯和月桂酸乙酯的水分散体(50 重量%)加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形(7×7×4mm,外径(ED)×长度(L)×内径(ID))的滑石成型体(硅酸镁)上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0136] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物包含 7.1 重量%的 V_2O_5 , 2.4 重量%的 Sb_2O_3 , 0.33 重量%的 Cs。BET 表面积为 $18.4\text{m}^2/\text{g}$ 。中间区 (b)

[0137] 将 21.5g 锐钛矿 (BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 86.1g 锐钛矿 (BET SA : $27\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $16.1\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 14.2g V_2O_5 , 1.7g $NH_4H_2PO_4$ 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 55g 乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的水分散体 (50 重量%) 加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, ED $\times$ L $\times$ ID) 的滑石成型体 (硅酸镁) 上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 9%。

[0138] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物包含 11.5 重量%的 V_2O_5 , 0.4 重量%的 P。BET 表面积为 $21.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0139] 底部区 (c)

[0140] 将 24.6g 锐钛矿 (BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 73.7g 锐钛矿 (BET SA : $30\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $2.8\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 25.0g V_2O_5 , 1.7g $NH_4H_2PO_4$ 悬浮于 550ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 62g 乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的水分散体 (50 重量%) 加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, ED $\times$ L $\times$ ID) 的滑石成型体 (硅酸镁) 上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 9%。

[0141] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物包含 20.0 重量%的 V_2O_5 , 0.4 重量%的 P。BET 表面积为 $19.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0142] A.4 对比催化剂体系 4 (三区催化剂体系) 的制备

[0143] 上部区 (a)

[0144] 将 34.3g 锐钛矿 (BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 63.6g 锐钛矿 (BET SA : $20\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $1.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 7.74g V_2O_5 , 2.58g Sb_2O_3 , 0.48g Cs_2CO_3 悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 50g 乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的水分散体 (50 重量%) 加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, ED $\times$ L $\times$ ID) 的滑石成型体 (硅酸镁) 上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 8%。

[0145] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物包含 7.1 重量%的 V_2O_5 , 2.4 重量%的 Sb_2O_3 , 0.36 重量%的 Cs。BET 表面积为 $16.1\text{m}^2/\text{g}$ 。中间区 (b)

[0146] 将 34.3g 锐钛矿 (BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 102.9g 锐钛矿 (BET SA : $20\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $1.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 11.0g V_2O_5 , 3.7g Sb_2O_3 , 2.3g $NH_4H_2PO_4$ 和 0.19g Cs_2CO_3 悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 52g 乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的水分散体 (50 重量%) 加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, ED $\times$ L $\times$ ID) 的滑石成型体 (硅酸镁) 上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 9%。

[0147] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物包含 7.1 重量%的 V_2O_5 , 2.4 重量%的 Sb_2O_3 , 0.10 重量%的 Cs, 0.4 重量%的 P。BET 表面积为 $17.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0148] 底部区 (c)

[0149] 将 28.7g 锐钛矿 (BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 86.2g 锐钛矿 (BET SA : $30\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $2.8\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 29.2g V_2O_5 , 2.0g $NH_4H_2PO_4$ 悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 15 小时。然后将 60g 乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的水分散体 (50 重量%) 加入该悬浮液中。然后通过喷涂将悬浮液施加于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, ED $\times$ L $\times$ ID) 的滑石成型体 (硅

酸镁)上。施涂的活性组合物壳的重量为成品催化剂总重量的 10%。

[0150] 在 400℃ 下煅烧 4 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物包含 20.0 重量%的 V_2O_5 , 0.4 重量%的 P。BET 表面积为 $24.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0151] A.5 如 WO 2004/103944(催化剂 2)中所述的对比催化剂体系 5(四区催化剂体系)的制备

[0152] 上部区 (1)

[0153] 将 29.27g 锐钛矿 (TiO_2 -1, BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 69.80g 锐钛矿 (TiO_2 -2, BET SA : $20\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $1.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 7.83g 五氧化二钒, 2.61g 氧化锑, 0.49g 碳酸铯悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 18 小时以得到均匀分散体。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, (ED) $\times$ (L) $\times$ (ID)) 的滑石(硅酸镁)上并且干燥。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。在 450℃ 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 7.12 重量%的钒(以 V_2O_5 计算), 2.37 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算), 0.36 重量%的铯(以 Cs 计算), 27.20 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -1) 和 63.46 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -2)。

[0154] 中间区 (b1)

[0155] 将 24.61g 锐钛矿 (TiO_2 -1, BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 74.46g 锐钛矿 (TiO_2 -2, BET SA : $20\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $1.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 7.82g 五氧化二钒, 2.60g 氧化锑, 0.35g 碳酸铯悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 18 小时以得到均匀分散体。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, (ED) $\times$ (L) $\times$ (ID)) 的滑石(硅酸镁)上并且干燥。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。在 450℃ 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 7.12 重量%的钒(以 V_2O_5 计算), 2.37 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算), 0.26 重量%的铯(以 Cs 计算), 22.60 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -1) 和 67.79 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -2)。

[0156] 中间区 (b2)

[0157] 将 24.82g 锐钛矿 (TiO_2 -1, BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 74.46g 锐钛矿 (TiO_2 -2, BETSA : $20\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $1.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 7.82g 五氧化二钒, 2.60g 氧化锑, 0.135g 碳酸铯悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 18 小时以得到均匀分散体。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形 ($7\times 7\times 4\text{mm}$, (ED) $\times$ (L) $\times$ (ID)) 的滑石(硅酸镁)上并且干燥。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。在 450℃ 下煅烧 1 小时后,以此方式施涂的催化活性组合物,即催化剂壳包含 7.12 重量%的钒(以 V_2O_5 计算), 2.37 重量%的锑(以 Sb_2O_3 计算), 0.10 重量%的铯(以 Cs 计算), 22.60 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -1) 和 67.79 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -2)。

[0158] 底部区 (c)

[0159] 将 17.23g 锐钛矿 (TiO_2 -1, BET SA : $9\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $0.4\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 69.09g 锐钛矿 (TiO_2 -3, BETSA : $27\text{m}^2/\text{g}$, 吸氢量 : $2.8\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 21.97g 五氧化二钒, 1.55g 磷酸二氢铵悬浮于 650ml 去离子水中并搅拌 18 小时以得到均匀分散体。将 50g 浓度为 50 重量%的水分散

体形式的包含乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘合剂加入该悬浮液中。然后将所得悬浮液喷涂于 1200g 环形 ($7 \times 7 \times 4\text{mm}$, (ED) $\times$ (L) $\times$ (ID)) 的滑石 (硅酸镁) 上并且干燥。施涂的壳重量为成品催化剂总重量的 8%。在 450°C 下煅烧 1 小时后, 以此方式施涂的催化活性组合物, 即催化剂壳包含 20.0 重量%的钒 (以 V_2O_5 计算), 0.38 重量%的磷 (以 P 计算), 15.73 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -1) 和 62.90 重量%的二氧化钛 (TiO_2 -3)。

[0160] B. 由 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 耗氢量的测量

[0161] 将 200mg 锐钛矿型二氧化钛作为粉末床置于反应器中。首先进行预处理以除去所吸附的水。为此, 以 20K/min 的速率将样品在氦气中加热至 673K 并在此温度下保持 1 小时。冷却到 232K 以下并用氦气吹扫后进行实验。为此, 将样品在 H_2/He 气流 (He 中含有 10% 的 H_2 , 流量: 30 标准 ml/min) 中以 15K/min 加热至最终温度 1373K。借助气相色谱 (热导检测器) 测定所消耗的氢, 然后将其标准化成用量 / 样品的表面积。

[0162] C. 邻二甲苯至邻苯二甲酸酐的氧化

[0163] C. 1 三区催化剂

[0164] 将 0.70m 底部区 (c) 的催化剂, 0.60m 中间区 (b) 的催化剂和 1.50m 上部区 (a) 的催化剂由底部向上引入长度为 3.85m 且内径为 25mm 的铁管中。为调节温度, 将铁管用熔盐包围, 并配备具有可拆卸安装组件的 2mm 热电偶外套以测量催化剂温度。将载有 0-100g/标准 m^3 浓度为 98.5 重量%的邻二甲苯的 4 标准 m^3/h 空气从顶向下通过该管。在每标准 m^3 60-100g 邻二甲苯下得到概括于表 2 中的结果 (“PA 产率” 为以重量百分数计的所得 PA 的量, 基于 100% 的纯邻二甲苯)。

[0165] C. 2 四区催化剂

[0166] 将 0.70m 底部区 (c) 的催化剂, 0.70m 中间区 2 (b2) 的催化剂, 0.50m 中间区 1 (b1) 的催化剂和 1.30m 上部区 (a) 的催化剂由底部向上引入长度为 3.85m 且内径为 25mm 的铁管中。实验的其它方面如 C. 1 所示进行。

[0167] 活化后的实验结果概括于表 1 中。

[0168] 使用以下缩写:

[0169] HST 热点温度

[0170] UZ 上部区

[0171] SBT 盐浴温度

[0172] PHD 2- 苯并 [c] 呋喃酮

[0173] PA 邻苯二甲酸酐

[0174] 表 1 : 四区催化剂的催化试验结果

[0175]

	催化剂体系 1	催化剂体系 1	对比催化剂体系 5
床长度 [cm]	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
邻二甲苯的加载量 [g/ 标准 m^3]	80	100	100
SBT [$^\circ\text{C}$]	365	362	360

HST UZ[°C]	439	447	440
PHD[重量%]	0.03	0.03	0.02
PA 产率 [重量%]	114.6	114.1	113.5

[0176] 表 2 :三区催化剂的催化试验结果

[0177]

	催化剂体系 2	对比催化剂体系 3	对比催化剂体系 4
床长度 [cm]	150, 70, 60	150, 60, 70	140, 80, 60
邻二甲苯的加载量 [g/ 标准 m ³]	70	70	60
SBT[°C]	360	356	375
HST UZ[°C]	438	461	433
PHD[重量%]	0.02	0.03	0.05
PA 产率 [重量%]	113.5	111.5	112