(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106163654 B
(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201580019163.7

(22)申请日 2015.04.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106163654 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据
102014005939.1 2014.04.24 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/058854 2015.04.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/162230 DE 2015.10.29

(73)专利权人 科莱恩国际有限公司
地址 瑞士穆滕茨

(72)发明人 O·里克特 G·梅斯特尔 F·舒尔茨 W·皮奇 N·佛罗姆 P·申克

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 邹智弘

(51)Int.Cl.
B01J 8/06(2006.01)
C07D 307/89(2006.01)

审查员 李文娟

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

用于制备邻苯二甲酸酐的具有优化表面的催化剂布置

(57)摘要

本发明涉及通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂布置，所述催化剂布置包括：具有用于反应物气体的气体入口侧和用于产物气体的气体出口侧的反应器，以及由催化剂体制成的第一催化剂区域，和至少一个由催化剂体制成的第二催化剂区域，其中第一催化剂区域设置在气体入口侧并且第二催化剂区域在气体流动方向上设置在第一催化剂区域的下游，并且催化剂体具有外层活性成分，其特征在于，第一催化剂区域中和/或第二催化剂区域中以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于7重量%，并且在各个催化剂区域中活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例为优选10000cm^{-1}至20000cm^{-1}，特别优选12000cm^{-1}至16000cm^{-1}。

CN 106163654 B

1.通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂布置,所述催化剂布置包括:具有用于反应物气体的气体入口侧和用于产物气体的气体出口侧的反应器,以及由催化剂体制成的第一催化剂区域,和至少一个由催化剂体制成的第二催化剂区域,其中第一催化剂区域设置在气体入口侧并且第二催化剂区域在气体流动方向上设置在第一催化剂区域的下游,并且催化剂体具有外层活性成分,其特征在于,第二催化剂区域中以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于6重量%,并且在各个催化剂区域中活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例为10000cm^{-1}至20000cm^{-1}。

2.根据权利要求1所述的催化剂布置,其特征在于,在各个催化剂区域中活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例为12000cm^{-1}至16000cm^{-1}。

3.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于7重量%。

4.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于6重量%。

5.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于5重量%。

6.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于4重量%。

7.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第二催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于5重量%。

8.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第二催化剂区域的以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于4重量%。

9.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域中的活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例与第二催化剂区域相差小于15%。

10.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域中的活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例与第二催化剂区域相差小于10%。

11.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的催化剂体具有比第二催化剂区域的催化剂体更高的活性成分负载量,各自以催化剂体的质量计。

12.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第二催化剂区域的催化剂体的活性成分更低的BET表面积。

13.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第二催化剂区域的催化剂体更低的以活性成分的质量计的V_2O_5百分比含量。

14.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,第一催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第二催化剂区域的催化剂体更低的以活性成分的质量计的促进剂百分比含量。

15.根据权利要求1或2所述的催化剂布置,其特征在于,在气体流动方向上在第二催化剂区域的下游设置至少一个第三催化剂区域,并且第三催化剂区域中的活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例与第一催化剂区域相差小于15%。

16.根据权利要求15所述的催化剂布置,其特征在于,第三催化剂区域中的活性成分的

总表面积与催化剂区域的体积的比例与第一催化剂区域相差小于10％。

17.根据权利要求15所述的催化剂布置，其特征在于，第二催化剂区域的催化剂体具有比第三催化剂区域的催化剂体更低的活性成分负载量，各自以催化剂体的质量计。

18.根据权利要求15所述的催化剂布置，其特征在于，第二催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第三催化剂区域更高的BET表面积。

19.根据权利要求15所述的催化剂布置，其特征在于，第二催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第三催化剂区域更高的以活性成分的质量计的V_2O_5百分比含量。

20.根据权利要求15所述的催化剂布置，其特征在于，第二催化剂区域的催化剂体的活性成分具有比第三催化剂区域更高的以活性成分的质量计的促进剂含量。

21.根据权利要求1或2所述的催化剂布置，其特征在于，第一催化剂区域的在气体流动方向上的长度为反应器的在气体流动方向上的长度的5至25％。

22.根据权利要求15所述的催化剂布置，其特征在于，第二催化剂区域的在气体流动方向上的长度为反应器的在气体流动方向上的长度的30至60％。

23.通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的方法，其特征在于，引导包含芳烃的反应物气体，使其通过根据权利要求1至22任一项所述的催化剂布置。

24.根据权利要求1至22任一项所述的催化剂布置用于制备邻苯二甲酸酐的用途。

用于制备邻苯二甲酸酐的具有优化表面的催化剂布置

[0001] 本发明涉及通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂布置，所述催化剂布置包括：具有用于反应物气体的气体入口侧和用于产物气体的气体出口侧的反应器，以及由催化剂体制成的第一催化剂区域，和至少一个由催化剂体制成的第二催化剂区域，其中第一催化剂区域设置在气体入口侧并且第二催化剂区域在气体流动方向上设置在第一催化剂区域的下游，并且催化剂体具有外层活性成分，其特征在于，第一催化剂区域中和/或第二催化剂区域中以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于7重量%，并且在各个催化剂区域中活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例为优选10000cm^{-1}至20000cm^{-1}，特别优选12000cm^{-1}至16000cm^{-1}。

[0002] 通过邻二甲苯和/或萘的催化气相氧化进行邻苯二甲酸酐的大规模制备。为此目的，在反应器中提供适合于反应的催化剂(通常为含钒催化剂)并且引导反应物气体通过催化剂。优选使用所谓的管束反应器作为反应器，在所述管束反应器中平行设置多个管并且所述管被冷却剂环绕流动。通常使用盐熔体(例如$NaNO_2$和KNO_3的共熔混合物)作为冷却剂。催化剂以催化剂体的形式填充在管中。在最简单的情况下使用均相填充层。然后引导反应物气体通过填充层，所述反应物气体包含含氧气体(通常为空气)和待氧化烃(通常为邻二甲苯或萘)的混合物。

[0003] 目前使用基于含V_2O_5-TiO_2的活性成分的工业邻苯二甲酸酐催化剂，所述活性成分以层的形式施用到载体环(通常为滑石)上。烃的氧化剧烈放热，因此特别是在反应器入口的区域中观察到严重的放热，其可能造成烃完全氧化并且造成催化剂失活。为了避免因此而带来的生产量下降，转而使用结构化的催化剂填充层，即催化剂布置，其中在管中重叠设置具有不同活性的催化剂的区域。目前通常使用三区域或四区域的催化剂填充层，其中在反应器入口侧设置具有相对较低活性的第一催化剂区域，所述第一催化剂区域之后是具有逐步升高活性的催化剂区域。具有最高活性的催化剂区域则设置在反应器出口侧。所述系统例如由文献WO99/61434 A1、WO99/61433 A1或WO 2004/103944 A1已知。

[0004] 近来转向于越来越多地使用具有四个或更多个区域的催化剂系统，其中在反应器入口侧首先设置具有更高活性的相对较短的催化剂区域。具有更高活性的区域之后接连具有更低活性的区域，所述具有更低活性的区域之后是催化剂活性再度升高的其它区域。所述催化剂系统例如由文献WO 2007/134849 A1和WO 2011/032658 A1已知。

[0005] WO 2006/092304 A1描述了催化剂通过邻二甲苯和/或萘的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的用途，所述催化剂包括至少一个朝向气体入口侧设置的第一催化剂区域，朝向气体出口侧设置的第二催化剂区域和更朝向气体出口侧设置或设置在气体出口侧的第三催化剂区域，其中催化剂区域优选各自具有包含TiO_2的活性成分，其特征在于，第一催化剂区域的催化剂活性高于第二催化剂区域的催化剂活性。可以通过本领域技术人员熟知的所有措施调节第一催化剂区域的活性，使其高于之后的第二催化剂区域的活性。根据一个优选的实施方案，可以例如通过升高第一催化剂区域中的堆积密度(例如通过使用所用惰性成形体的另一种(环)几何形状)，从而实现第一催化剂区域中的升高的活性。

[0006] WO 2008/077791 A1描述了用于气相氧化的方法，其中引导包含芳烃和分子氧的

气态流通过两个或多个催化剂区域。该公开文献还涉及通过使用预置物进行气相反应的催化剂体系。直径乘以高度的乘积或者预置的惰性环和/或催化剂环的体积小于之后的催化剂区域的至少一者，或者每单位体积的预置的惰性环和/或催化剂环的表面积的商大于之后的催化剂区域的至少一者。

[0007] EP 0985648 A1涉及烃的气相氧化，其中引导包含分子氧的气体和可以包含取代基的烃的气态混合物通过催化剂固定床；还提供了用于气相氧化的方法，所述方法这样进行：引导原材料的气态混合物通过催化剂固定床，在所述催化剂固定床中催化剂层的空腔份额在一个或多个步骤中在原材料的气态混合物的流动方向上升高。

[0008] 在邻二甲苯或萘的氧化中，除了有价值的产物邻苯二甲酸酐之外还形成一系列不希望的副产物，所述副产物通过不完全氧化或者通过过度氧化而形成。通过不完全氧化而形成的副产物主要为邻甲苯甲醛和苯酞。通过过度氧化而形成的副产物主要为一氧化碳、二氧化碳和马来酸酐，连同少量的苯甲酸和柠康酸酐。希望的是对邻苯二甲酸酐的尽可能高的氧化选择性和最终产物中尽可能低的副产物(特别包括马来酸酐)份额，以及起始产品的高的转化率。

[0009] 目前达到至多83摩尔％的邻苯二甲酸酐的摩尔选择性。为了进一步升高邻二甲苯或萘到邻苯二甲酸酐的氧化选择性，可以改变催化剂体系的各个参数。可以改变催化剂的组成或者也可以改变催化剂填充层的性能。为此，可以例如改变单个催化剂区域的布置和长度。

[0010] 本发明的目的在于，提供通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂布置，相比于现有技术中已知的催化剂布置，所述催化剂布置能够实现升高的邻苯二甲酸酐产量并且获得具有更高纯度的粗邻苯二甲酸酐。

[0011] 使用通过芳烃的气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂布置实现本发明的目的，所述催化剂布置包括：具有用于反应物气体的气体入口侧和用于产物气体的气体出口侧的反应器，以及由催化剂体制成的第一催化剂区域，和至少一个由催化剂体制成的第二催化剂区域，其中第一催化剂区域设置在气体入口侧并且第二催化剂区域在气体流动方向上设置在第一催化剂区域的下游，并且催化剂体具有外层活性成分，其特征在于，第一催化剂区域中和/或第二催化剂区域中以催化剂体的总重量计的活性成分含量低于7重量％，并且在各个催化剂区域中活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例为优选10000cm^{-1}至20000cm^{-1}，特别优选12000cm^{-1}至16000cm^{-1}。

[0012] 根据本发明的方法在一个或多个反应器中进行，其中一个或多个反应器优选为管状的(反应器管或管)。反应器的开口(典型地为反应器的两个开口)形成用于反应物气体的反应器入口以及用于产物气体的反应器出口，因此存在气体入口侧、气体出口侧和气体流动方向。将反应器例如在盐浴中加热至340℃和450℃之间的温度，其中通过放热反应并且通过可能存在的各个反应器区域形成温度分布。

[0013] 优选的管状反应器各自具有直径(D)，其中所述直径(D)在此表示反应器的内径。优选选择在10至50mm，更优选20至40mm范围内的反应器的直径(D)。管状反应器具有管长(L)，所述管长(L)同样在常规范围内进行选择，例如2至5m。管长L在此对应于反应器管的被催化剂体填充的长度部分。

[0014] 反应器各自被催化剂体填充，所述催化剂体催化邻二甲苯或萘的气相氧化。催化

剂体通常由惰性载体组成，所述惰性载体负载有含钒活性成分，即催化活性成分。根据本发明，必须形成至少两个催化剂区域，其中一个催化剂区域为反应器中的催化剂体的均质填充层。反应器中的填充层的在轴向方向或气体流动方向上的尺寸在此对应于各个催化剂区域x的长度L_x。如果反应器以立式管形成，则各个催化剂区域的长度等同于各个催化剂区域的填充高度。在气体流动方向上从气体入口侧点数第x个催化剂区域。为了进行反应，在约1.2至1.6bar的总压力下每小时引导约2至5Nm^3的空气和30至100g邻二甲苯/Nm^3空气的负载由上至下通过反应器。通常，相互接连的催化剂区域可以直接地相互接连，即接触，但是也可以例如通过惰性体区域而彼此分开地存在。

[0015] 第一催化剂区域面向反应器的气体入口侧，紧接着之后在气体流动方向上接连由催化剂体构成的至少第二催化剂区域，所述第二催化剂区域的催化剂体不同于第一催化剂区域的催化剂体。根据本发明，第一催化剂区域可以具有比第二催化剂区域更高的空隙率。

[0016] 第一催化剂区域可以具有小于1m，优选10至50cm的长度。优选的是，第一催化剂区域具有占管长L的5至25％，特别优选15至25％的长度比例。

[0017] 第二催化剂区域可以具有0.3至3m，优选0.85至2m，特别优选1至2m的长度。优选的是，第二催化剂区域具有占管长L的15至60％，特别是20至60％或30至50％的长度比例。

[0018] 在气体流动方向上，第二催化剂区域之后可以接连其它催化剂区域，例如与第二催化剂区域直接接连的第三催化剂区域，以及可能的与第三催化剂区域直接接连的第四催化剂区域。相应的第五催化剂区域原则上是不需要的，但是也是有可能的。

[0019] 第三催化剂区域可以具有小于1m，优选50至70cm的长度。优选的是，第三催化剂区域具有占管长L的约10至30％的长度比例，特别地，当第三催化剂区域为最后一个催化剂区域(即最靠近催化剂出口的催化剂区域)时，第三催化剂区域的占管长L的20至50％的长度比例是优选的。

[0020] 第四催化剂区域可以具有30至150cm，优选55至75cm的长度。优选的是，所述第四催化剂区域具有占管长L的约10至40％，特别优选10至30％的长度比例，特别地，当第四催化剂区域为最后一个催化剂区域(即最靠近催化剂出口的催化剂区域)时，第四催化剂区域的占管长L的15至25％的长度比例是优选的。

[0021] 在另一个特别优选的实施方案中，第一催化剂区域占管长L的长度比例在15至25％之间，第二催化剂区域占管长L的长度比例在20至50％之间，第三催化剂区域占管长L的长度比例在20至50％之间，并且第四催化剂区域占管长L的长度比例在15至25％之间。

[0022] 根据本发明，对于第一和/或第二催化剂区域，活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例(OF_A/V_x)为优选10000cm^{-1}至20000cm^{-1}，特别优选12000cm^{-1}至16000cm^{-1}。活性成分的总表面积OF_A根据等式1计算：

[0023] 等式1：

[0024] $OF_A = A_A \times m_x \times BET_A$

[0025] OF_A＝活性成分的总表面积

[0026] m_x＝催化剂区域中的催化剂体的总质量

[0027] BET_A＝各个催化剂区域中的活性成分的比表面积(BET，单位[m^2/g])

[0028] 总质量可以通过称重确定或者通过堆积密度根据等式2确定：

[0029] 等式2：

[0030] $m_x = \delta_{堆积} \times V_x$

[0031] $\delta_{堆积}$＝各个催化剂区域的堆积密度

[0032] V_x＝催化剂区域的体积V_x

[0033] 催化剂区域的体积V_x根据等式3计算：

[0034] 等式3：

[0035] $$V_x = \frac{D^2}{4} \times \pi \times L_x$$

[0036] V_x＝催化剂区域x的体积

[0037] D＝反应器的直径

[0038] L_x＝催化剂区域x的长度

[0039] 在第一催化剂区域和第二催化剂区域之间，活性成分的总表面积与催化剂区域的体积的比例的差别可以大于5％，或大于7％。

[0040] 不同的催化剂区域的催化剂体的活性成分含量也可以不同。根据本发明，第一和/或第二催化剂区域的催化剂体具有在1至7重量％之间，优选在2至6重量％之间，特别优选在3至5重量％之间，更优选低于4重量％的活性成分含量，以催化剂体的总重量计。根据本发明，第三和/或第四催化剂区域的催化剂体具有在3至12重量％之间，优选在4至10重量％之间的活性成分含量，以催化剂体的总重量计。

[0041] 优选的是，第一催化剂区域的活性成分含量高于第二催化剂区域的活性成分含量。例如，第一催化剂区域的催化剂体的活性成分含量在7至9重量％之间而第二催化剂区域的催化剂体的活性成分含量在2至6重量％之间，各自以催化剂体的总重量计。关于之后的可能的第三和第四催化剂区域优选的是，活性成分含量m_A从第二催化剂区域到第四催化剂区域升高，或者从第二催化剂区域到第三催化剂区域升高并且从第三催化剂区域到第四催化剂区域保持不变。

[0042] 除了钒之外，活性成分还可以具有大量促进剂例如碱金属和/或碱土金属、锑、磷、铁、铌、钴、钼、银、钨、锡、铅、锆、铜、金和/或铋以及上述组分的两种或多种的混合物。在一个实施方案中，各个区域的催化剂体的不同之处在于其活性成分的组成。表1给出了活性成分的一般组成的概况。

[0043] 表1：活性成分的典型组成

[0044]

组分	典型含量*
V_2O_5	0.5 至 30 重量%，特别是 1 至 30 重量%
Sb_2O_3 或 Sb_2O_5	0 至 10 重量%
Cs	0 至 2 重量%
P	0 至 5 重量%
Nb	0 至 5 重量%
其它组分例如 Li、Na、K、Ba、W、Mo、Y、Ce、Mg、Sn、Bi、Fe、Ag、Co、Ni、Cu、Au 等	0 至 5 重量%
TiO_2	剩余增补至 100 重量%

[0045] *百分比数据各自以活性成分的总重量计。

[0046] 活性成分优选包含5至15重量％的V_2O_5、0至5重量％的Sb_2O_3、0.2至0.75重量％的Cs、0至5重量％的Nb_2O_5，各自以活性成分的总重量计。除了上述组分之外，活性成分的剩余部分全部或基本上由TiO_2组成。所述活性成分可以例如有利地用于第一或第二催化剂区域的催化剂体中。

[0047] 取决于催化剂区域，催化剂体优选具有不同组成的活性成分和/或各个催化剂区域的活性成分的物理化学性能不同。根据一个实施方案，催化剂或活性成分的BET表面积在15和约30m^2/g之间。但是催化剂体中的活性成分也可以例如取决于催化剂区域而各自具有不同的BET表面积。

[0048] 在此，根据一个优选的实施方案，从第一催化剂区域的活性成分到第四催化剂区域的活性成分BET表面积增加。BET表面积的合适范围为例如第一催化剂区域的15至25m^2/g，第二催化剂区域的15至30m^2/g，第三催化剂区域的15至30m^2/g和第四催化剂区域的20至45m^2/g。

[0049] 根据一个特别优选的实施方案，第一催化剂区域的催化剂体的活性成分包含5至16重量％的V_2O_5、0至5重量％的Sb_2O_3、0.2至0.75重量％的Cs、0至1重量％的P和0至3重量％的Nb_2O_5，各自以活性成分的总重量计。活性成分的剩余部分至少90重量％，优选至少95重量％，更优选至少98重量％，特别是至少99重量％，还优选至少99.5重量％，特别是100重量％由TiO_2组成。根据一个特别优选的实施方案，TiO_2的BET表面积在15和约25m^2/g之间。

[0050] 根据一个特别优选的实施方案，第二催化剂区域的催化剂体的活性成分包含5至15重量％的V_2O_5、0至5重量％的Sb_2O_3、0.2至0.75重量％的Cs、0至1重量％的P和0至2重量％的Nb_2O_5，各自以活性成分的总重量计。活性成分的剩余部分至少90重量％，优选至少95重量％，更优选至少98重量％，特别是至少99重量％，还优选至少99.5重量％，特别是100重量％由TiO_2组成。根据一个特别优选的实施方案，TiO_2的BET表面积在15和约45m^2/g之间。

[0051] 根据一个特别优选的实施方案，第三催化剂区域的催化剂体的活性成分包含5至

15重量%的V_2O_5、0至4重量%的Sb_2O_3、0.05至0.5重量%的Cs、0至1重量%的P和0至2重量%的Nb_2O_5，各自以活性成分的总重量计。活性成分的剩余部分至少90重量%，优选至少95重量%，更优选至少98重量%，特别是至少99重量%，还优选至少99.5重量%，特别是100重量%由TiO_2组成。在此优选的是，TiO_2具有在15和25m^2/g之间的BET表面积。

[0052] 根据一个特别优选的实施方案，第四催化剂区域的催化剂体的活性成分包含5至25重量%的V_2O_5、0至5重量%的Sb_2O_3、0至0.2重量%的Cs、0至2重量%的P和0至1重量%的Nb_2O_5，各自以活性成分的总重量计。活性成分的剩余部分至少90重量%，优选至少95重量%，更优选至少98重量%，特别是至少99重量%，还优选至少99.5重量%，特别是100重量%由TiO_2组成。如果第四催化剂区域为朝向反应器的气体出口侧设置的(最后一个)催化剂区域，则TiO_2的BET表面积优选略高于靠近气体入口侧设置的催化剂区域的TiO_2的BET表面积。优选的是，第四催化剂区域的活性成分的TiO_2在约15至约45m^2/g之间的范围内。

[0053] 此外，各个催化剂区域的催化剂体的固有活性可以不同，可以例如通过活性成分的不同组成产生不同的固有活性。根据本发明优选的是，第一催化剂区域的催化剂体具有比第二催化剂区域的催化剂体更高的固有活性。

[0054] 催化剂体K_b的固有活性被理解为活性成分在如下条件下对一定反应的活性，在所述条件下在无穷小的催化剂颗粒上进行反应并且反应不受相邻颗粒的影响。所述条件对应于反应器中的0℃的温度梯度、气体的无穷大的时空速度和在无穷小的催化剂颗粒之间的无穷大的距离。例如通过一系列试验确定所述固有活性，所述一系列试验能够在对应于所述理想状态的状态下外推催化剂体的活性(例如相对于零转化率外推试验结果)。

[0055] 在确定固有活性的实践过程中，根据一个实施方案，制备具有一定的几何形状和一定的活性成分含量的催化剂体。此外假设反应为一级反应，而无论反应实际进行的级数如何。然后用惰性体稀释所述标准化的催化剂本体，直至气体入口侧和气体出口侧之间的温差小于25℃，优选小于10℃，反应在几乎等温的条件下进行，其中反应器中的压降小于30mbar，优选小于10mbar，并且其中将转化率调节至在65至95%范围内的值。

[0056] 为此，用惰性体稀释催化剂体。选择催化剂体和惰性体的几何形状，从而实现所需的较小压降。选择惰性体与催化剂体的比例，从而实现所需的转化率，同时放热足够小，从而保持气体入口和气体出口之间的所需的小的温差。以由催化剂体或惰性体的填充密度决定的体积计，优选选择1:5至1:10的催化剂体与惰性体的比例。根据所研究的反应，测试反应器的尺寸选择为在1和6m之间的长度和在18和32mm之间的反应器直径。在快速反应的情况下选择较短的长度，而对于缓慢进行的反应需要更大的反应路径从而实现所需的转化率。

[0057] 然后在一定的时空速度和不同的一定温度下测量被催化剂体的活性成分催化的反应的转化率。然后根据等式4由转化率计算催化剂的随转化率变化的以活性成分计的活性常数A^*。

[0058] 等式4：

[0059] $$A^* = \frac{[GHSV \times -1 \times \ln(1-U)]}{[m_{活性成分}]}$$

[0060] 其中：

[0061] A*:在一定的温度和GHSV下,活性成分的以活性成分计的活性常数;

[0062] GHSV:时空速度[h^{-1}]

[0063] $m_{活性成分}$:引入反应器的活性成分的量[g];

[0064] U:反应物的转化率,其中U根据等式5计算。

[0065] 等式5:

[0066] $$U = \frac{M_{rein} - M_{raus}}{M_{rein}}$$

[0067] M_{rein}:引入催化剂填充层的反应物的量[mol]

[0068] M_{raus}:离开催化剂填充层的反应物的量[mol]

[0069] 然后相对于零转化率,通过线性外推由确定的随转化率U变化的以活性成分计的活性常数A*确定催化剂的固有活性A_{ib}。选择为了外推待设定的转化率,使得所述转化率处于以活性成分计的活性常数与转化率的相关性的线性范围内(例如在60%和90%之间的转化率)。

[0070] 在催化剂布置的操作过程中形成温度分布。在此优选的是这样的温度分布,在芳烃的气相氧化中第一催化剂区域中的最大温度比第二催化剂区域中的最大温度低10至100℃,更优选20至90℃,最优选30至70℃。

[0071] 如果存在第三催化剂区域,则第三催化剂区域的固有活性优选高于第二催化剂区域的固有活性。在反应的过程中优选形成从第二催化剂区域到第三催化剂区域下降的温度分布。特别是这样的温度分布,在烃的气相氧化中第三催化剂区域中的最大温度比第二催化剂区域中的最大温度低10至100℃,更优选20至90℃,最优选30至70℃。

[0072] 如果存在第四催化剂区域,则第四催化剂区域的固有活性优选高于第三催化剂区域的固有活性。在此优选的是从第二催化剂区域到第四(并且同样到第三)催化剂区域降低的温度分布($T_2>T_3>T_4$,各自以各个区域中的最大温度计)。特别是这样的温度分布,在烃的气相氧化中第四催化剂区域中的最大温度比第二催化剂区域中的最大温度低10至100℃,更优选20至90℃,最优选30至70℃,并且比第三催化剂区域中的最大温度低1至50℃,更优选5至25℃,最优选5至10℃。

[0073] 特别优选的是,固有活性从第一催化剂区域到第二催化剂区域降低然后从第二催化剂区域到第四催化剂区域升高($A_1>A_2<A_3<A_4$,其中A=各个区域中的活性成分的固有活性)。还优选的是,温度分布从第一催化剂区域到第二催化剂区域升高,从第二催化剂区域到第四催化剂区域降低($T_1<T_2>T_3>T_4$,各自以各个区域中的最大温度计)并且在第二催化剂区域中形成温度最大值。

[0074] 催化剂体由惰性载体和施用到其上的活性成分组成。催化剂区域的催化剂体以常规的方式制得,其中将活性成分的薄层施用到惰性载体上。为此可以例如将活性成分的悬浮液或可以转化成活性成分的组分的前体化合物的溶液或悬浮液喷射到惰性载体上。这可以例如在80至200℃的温度下在流动床中进行。也可以例如以涂布转筒的方式将活性成分施用到惰性载体上。

[0075] 对于涂布过程,通过一个或多个喷嘴将活性组分和有机粘结剂(优选乙酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯或苯乙烯/丙烯酸酯的共聚物)的水溶液或悬浮液喷射到

经加热的流化的载体上。特别有利的是，在最高生产速度的位置处引入喷射液体，由此喷射物质可以在床中均匀分布。喷射过程进行足够长的时间，直至悬浮液耗尽或者在载体上施用了所需量的活性组分。活性组分被理解为活性成分的组分，特别是包含在活性成分中的金属化合物。活性组分能够以氧化物或前体化合物的形式使用。前体化合物被理解为例如可以通过在空气中加热转化成活性成分的组分(即氧化物)的化合物。合适的前体化合物例如为金属的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、乙酸盐或氯化物。

[0076] 根据一个实施方案，在流动床或流化床中借助于合适的粘结剂施用活性成分，从而产生壳式催化剂。合适的粘结剂包括本领域技术人员熟知的有机粘结剂，优选共聚物，有利地为乙酸乙烯酯/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/马来酸酯以及乙酸乙烯酯/乙烯的含水悬浮液的形式。特别优选使用有机聚合物或共聚物形式的胶粘剂，特别是乙酸乙烯酯共聚物胶粘剂作为粘结剂。以通常的量将所使用的粘结剂添加活性成分，例如约10至20重量%，以活性成分的固含量计。例如参考EP 744214。

[0077] 粘结剂份额的确定这样进行：将经涂布的催化剂体在450℃下煅烧7小时，使得有机粘结剂完全热分解。在煅烧结束之后根据等式6确定粘结剂份额：

[0078] 等式6：

[0079] $$A_B = \frac{M_E - M_A}{M_E} * 100\%$$

[0080] A_B＝粘结剂份额

[0081] M_E＝催化剂在煅烧之前的净重

[0082] M_A＝催化剂在煅烧之后的称重

[0083] 活性成分的物理化学表征(BET、化学分析)这样进行：在粘结剂热分解之后，通过筛以机械的方式使活性成分与载体环分离。通过超声波处理完全除去剩余的仍然附着至载体环的活性成分部分。然后在干燥箱中在120℃下干燥经洗涤的载体环并且称重。最后根据等式7确定活性成分的份额：

[0084] 等式7：

[0085] $$A_A = \frac{M_A - M_T}{M_A} * 100\%$$

[0086] A_A＝活性成分的份额

[0087] M_A＝催化剂在煅烧之后的净重

[0088] M_T＝载体环的净重

[0089] 通过根据DIN 66131的BET方法确定材料的比表面积；所述BET方法的公开参见J.Am.Chem.Soc.60，309(1938)。在石英管中在350℃下在真空中干燥待确定的样本(F＝50ml(min)，1.5h)。然后将反应器冷却至室温，排空并且浸入具有液氮的Dewar容器中。在77K下使用RXM100吸附系统(Advanced Scientific Design，Inc.)进行氮吸附。

实施例

[0090] 在由催化剂体构成的4区域催化剂布置中进行催化测量。为了合成催化剂体，使用名称为环8x6x5和环6x5x4的两种不同类型的滑石环作为成形体。环的几何尺寸的术语对应于外径(Da)[mm]x高度(H)[mm]x内径(Di)[mm]。不同成形体的几何尺寸示于表2中。将未涂

布的成形体引入涂布装置并且用活性成分均匀涂布。在涂布过程中，通过多个喷嘴将活性组分和有机粘结剂的水悬浮液喷涂到经加热的流化载体上，直至形成约50-150μm的活性成分层。表3显示了所使用的催化剂体和活性成分各自的组成的概况。

[0091] 为了形成催化剂区域，将各个催化剂体填充至具有25mm的内径和4m的长度的盐浴冷却的管中。在管的中心设置有3mm的热夹套和嵌入其中的用于温度测量的抽拉元件。为了进行催化测量，在约1500mbar的总压力下每小时引导约3.7至4.0Nm^3(标准立方米)的空气和30至100g邻二甲苯/Nm^3空气的负载(邻二甲苯纯度>98％)，使其由上至下通过管。分别在约40至100g邻二甲苯/Nm^3空气的负载以及在350和390℃之间的盐浴温度下进行测量。

[0092] 邻苯二甲酸酐的产量用等式8计算：

[0093] 等式8：

[0094] $$Y_{PA}=\left[139.52-\left(800*\frac{A+B}{E}\right)+(100-F)-(1.25*H)-(1.1*G)\right]$$

[0095] A＝产物流中的CO_2[体积-％]

[0096] B＝产物流中的CO[体积-％]

[0097] H＝产物流中的马来酸酐[重量％]

[0098] E＝反应物流中的邻二甲苯负载量[g/Nm^3/h/管]

[0099] F＝所使用的邻二甲苯的邻二甲苯纯度[重量％]

[0100] G＝关于所使用的全部邻二甲苯的邻二甲苯漏出(Schlupf)[重量％]

[0101] Y_{PA}＝以所使用的邻二甲苯的总重量计的邻苯二甲酸酐产量(PSA)[重量％]

[0102] 正如通过等式8可知，邻苯二甲酸酐产量直接取决于三种最重要的副产物(CO、CO_2和马来酸酐)的形成。

[0103] 表2：未涂布的成形体的几何尺寸和性能

[0104]

	环8x6x5	环6x5x4
外径x高度[cm^2]	0.48	0.30
体积[cm^3]	0.184	0.079
表面积[cm^2]	3.063	1.885
表面积/体积[cm^{-1}]	16.7	24.0
体积/表面积[cm]	0.060	0.042
表观密度[g/cm^3]	2.61	2.61

[0105]

表 3：所使用的催化剂体

名称	环形状 (Da x H x Di)[1][mm]	粘结剂份额 [重量%][3]	活性成分份额 [重量%][2]	BET [m^2/g]	TiO_2 [重量%][3]	V_2O_5 [重量%][3]	促进剂 [重量%][4]
对比试验 1							
A0	8x6x5	2.3	8.5	18	87.4	7.5	5.1
A1	8x6x5	2.3	8.5	18	87.4	7.5	5.1
A2	8x6x5	2.3	8.0	18	89.0	7.5	3.5
A3	8x6x5	2.3	8.0	27	90.6	9.0	0.4
对比试验 2							
B0	8x6x5	2.4	8.3	19	87.4	7.5	5.1
B1	8x6x5	2.4	8.6	18	87.3	7.6	5.1
B2.1	8x6x5	2.4	8.0	18	89.1	7.4	3.5
B3.1	8x6x5	2.2	7.9	26	90.6	9.1	0.4
对比试验 3							
B0	8x6x5	2.4	8.3	19	87.4	7.5	5.1
C1	8x6x5	1.3	3.1	17	88.0	7.7	4.3
B2.1	8x6x5	2.4	8.0	18	89.1	7.4	3.5
B3.2	8x6x5	2.4	7.9	25	90.2	9.4	0.4
根据本发明的试验 1							

[0106]

B0	**8x6x5**	**2.4**	**8.3**	**19**	**87.4**	**7.5**	**5.1**
D1	**8x6x5**	**2.3**	**5.2**	**27**	**83.6**	**10.7**	**5.7**
B2.2	**8x6x5**	**2.4**	**8.0**	**18**	**88.0**	**7.4**	**3.5**
B3.1	**8x6x5**	**2.2**	**7.9**	**26**	**90.6**	**9.1**	**0.4**
根据本发明的试验 2							
B0	**8x6x5**	**2.4**	**8.3**	**19**	**87.4**	**7.5**	**5.1**
E1	**6x5x4**	**2.2**	**5.3**	**24**	**83.7**	**10.7**	**5.6**
B2.1	**8x6x5**	**2.4**	**8.0**	**18**	**89.1**	**7.4**	**3.5**
B3.2	**8x6x5**	**2.4**	**7.9**	**25**	**90.2**	**9.4**	**0.4**

[1] **Da** =外径、**H** =高度、**Di** =内径

[2] 以催化剂体的总重量计

[3] 以活性成分的总重量计

[4] 除少量 Nb_2O_5、**P** 和 **Cs** 之外，主要是 Sb_2O_3

[0107]

表 4：对比试验 1 的填充参数

催化剂区域 x	催化剂	填充高度 L_x	堆积密度	表观密度	表面积/体积(惰性体)	环形状	OF_A/V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	A0	40.9	0.92	2.623	16.67	8x6x5	14026
2	A1	160.0	0.91	2.664	16.67	8x6x5	13947
3	A2	60.9	0.91	2.622	16.67	8x6x5	13104
4	A3	59.5	0.91	2.663	16.67	8x6x5	19667

表 5：对比试验 2 的填充参数

催化剂区域 x	催化剂	填充高度 L_x	堆积密度	表观密度	表面积/体积(惰性体)	环形状	OF_A/V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	40.0	0.89	2.624	16.67	8x6x5	14089
2	B1	135.3	0.91	2.610	16.67	8x6x5	14065
3	B2.1	60.5	0.90	2.619	16.67	8x6x5	12898
4	B3.1	64.9	0.92	2.643	16.67	8x6x5	18884

[0108]

表 6：对比试验 3 的填充参数

催化剂区域 x	催化剂	填充高度 L_x	堆积密度	表观密度	表面积/体积(惰性体)	环形状	OF_A/V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	40.3	0.89	2.624	16.67	8x6x5	14089
2	C1	155.0	0.90	2.610	16.67	8x6x5	4844
3	B2.1	60.5	0.90	2.619	16.67	8x6x5	12898
4	B3.2	65.0	0.92	2.620	16.67	8x6x5	18415

表 7：根据本发明的试验 1 的填充参数

催化剂区域 x	催化剂	填充高度 L_x	堆积密度	表观密度	表面积/体积(惰性体)	环形状	OF_A/V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	41.2	0.89	2.624	16.67	8x6x5	14089
2	D1	154.5	0.90	2.600	16.67	8x6x5	12492
3	B2.2	60.7	0.88	2.573	16.67	8x6x5	12692
4	B3.1	65.4	0.92	2.643	16.67	8x6x5	18884

[0109]

表 8：根据本发明的试验 2 的填充参数

催化剂区域 x	催化剂	填充高度 L_x	堆积密度	表观密度	表面积/体积(惰性体)	环形状	OF_A/V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di)[mm]	[cm^{-1}]
1	B0	39.7	0.89	2.624	16.7	8x6x5	14089
2	E1	155.3	0.96	2.693	24.0	6x5x4	12350
3	B2.1	60.9	0.90	2.619	16.7	8x6x5	12898
4	B3.2	64.3	0.92	2.620	16.7	8x6x5	18415

表 9：对比试验 1 的催化剂性能

TOS	空气体积流量	邻二甲苯负载量	SBT	CO	CO_2	MSA	邻二甲苯	PSA 产率	$(CO+CO_2)$/负载量
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/管]	[℃]	[体积%]^1	[体积%]^1	[重量%]^2	[重量%]^2	[重量%]^3	[体积%/g/Nm^3/h/管]
178.6	4.0	33.7	379	0.337	0.781	5.0	0.01	108.7	0.0332
203.4	4.0	35.7	378	0.357	0.827	5.1	0.01	108.7	0.0332
705.1	4.0	46.3	371	0.465	1.115	4.9	0.02	108.0	0.0341
728.7	4.0	48.3	370	0.487	1.193	5.0	0.02	107.5	0.0348
752.2	4.0	48.3	370	0.490	1.137	5.0	0.02	108.3	0.0337
2821.4	4.0	79.9	359	0.749	1.785	4.5	0.03	110.5	0.0317
2847.0	4.0	79.9	360	0.752	1.798	4.5	0.03	110.3	0.0319
2867.2	4.0	81.4	360	0.757	1.810	4.5	0.03	110.7	0.0315

[0110]

表 10：对比试验 2 的催化剂性能

TOS	空气体积流量	邻二甲苯负载量	SBT	CO	CO_2	MSA	邻二甲苯	PSA 产率	$(CO+CO_2)$/负载量
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/管]	[℃]	[体积%][1]	[体积%][1]	[重量%][2]	[重量%][2]	[重量%][3]	[体积%/g/Nm^3/h/管]
254.3	3.7	73.1	368	0.758	1.712	4.9	0.02	108.4	0.0338
278.4	3.7	73.1	368	0.732	1.671	4.7	0.02	109.3	0.0328
302.5	3.7	73.1	368	0.726	1.670	4.7	0.02	109.5	0.0328
538.1	3.7	82.0	364	0.806	1.866	4.7	0.02	109.6	0.0326
562.1	3.7	83.9	363	0.820	1.958	4.7	0.03	109.2	0.0331
761.3	3.7	90.9	356	0.848	2.048	4.3	0.02	110.6	0.0319
785.3	3.7	90.9	356	0.848	2.056	4.3	0.03	110.6	0.0320
809.3	3.7	90.9	356	0.838	2.038	4.2	0.03	110.9	0.0316

[0111]

表 11：对比试验 3 的催化剂性能

TOS	空气体积流量	邻二甲苯负载量	SBT	CO	CO_2	MSA	邻二甲苯	PSA 产率	$(CO+CO_2)$/负载量
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/管]	[℃]	[体积%][1]	[体积%][1]	[重量%][2]	[重量%][2]	[重量%][3]	[体积%/g/Nm^3/h/管]
487.3	4.0	41.6	380	0.394	0.908	3.8	0.01	111.8	0.0313
580.4	4.0	52.1	372	0.464	1.147	3.6	0.02	112.3	0.0309
620.0	4.0	54.1	371	0.490	1.160	4.2	0.02	111.9	0.0305
938.0	4.0	54.1	364	0.509	1.199	4.0	0.02	111.3	0.0315
962.0	4.0	54.1	364	0.504	1.180	4.0	0.02	111.7	0.0311
1051.9	4.0	50.6	361	0.467	1.092	3.9	0.03	112.0	0.0308
1062.0	4.0	50.6	360	0.469	1.097	4.0	0.03	111.7	0.0309

[0112]

表 12：根据本发明的试验 1 的催化剂性能

TOS	空气体积流量	邻二甲苯负载量	SBT	CO	CO_2	MSA	邻二甲苯	PSA 产率	$(CO+CO_2)$/负载量
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/管]	[℃]	[体积%][1]	[体积%][1]	[重量%][2]	[重量%][2]	[重量%][3]	[体积%/g/Nm^3/h/管]
647.4	4.0	68.0	378	0.604	1.390	4.1	0.02	112.9	0.0293
703.2	4.0	69.9	375	0.613	1.420	4.2	0.03	113.0	0.0291
742.4	4.0	71.0	373	0.599	1.393	4.1	0.02	113.9	0.0280
766.4	4.0	71.0	373	0.610	1.422	4.1	0.02	113.5	0.0286
799.1	4.0	72.1	372	0.573	1.342	4.2	0.03	115.0	0.0265
823.0	4.0	74.0	371	0.602	1.444	4.2	0.03	114.2	0.0276
847.6	4.0	76.0	370	0.634	1.517	4.2	0.03	113.6	0.0283
878.0	4.0	77.9	369	0.640	1.525	4.2	0.03	114.0	0.0278
903.0	4.0	80.1	368	0.649	1.483	4.2	0.02	115.0	0.0266
991.1	4.0	80.9	365	0.645	1.537	3.9	0.03	115.0	0.0270
1037.5	4.0	80.9	362	0.625	1.493	3.9	0.04	115.6	0.0262
1057.3	4.0	80.9	361	0.635	1.580	3.8	0.05	114.8	0.0274
1080.1	4.0	81.5	360	0.636	1.527	3.7	0.02	115.6	0.0266
1102.8	4.0	81.5	360	0.628	1.514	3.7	0.02	115.8	0.0263
1186.0	4.0	76.2	360	0.000	0.000	3.7	0.02	136.9	0.0000
1212.0	4.0	81.2	360	0.598	1.433	3.8	0.02	116.7	0.0250
1224.7	4.0	81.2	360	0.601	1.458	3.8	0.04	116.4	0.0254
1247.5	4.0	81.2	360	0.602	1.447	3.8	0.04	116.6	0.0252
1270.3	4.0	81.2	360	0.602	1.447	3.8	0.04	116.6	0.0252
1354.1	4.0	81.2	354	0.585	1.428	3.5	0.12	117.2	0.0248

[0113]

表 13：根据本发明的试验 2 的催化剂性能

TOS	空气体积流量	邻二甲苯负载量	SBT	CO	CO_2	MSA	邻二甲苯	PSA 产率	$(CO+CO_2)$/负载量
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/管]	[℃]	[体积%][1]	[体积%][1]	[重量%][2]	[重量%][2]	[重量%][3]	[体积%/g/Nm^3/h/管]
156.2	4.0	43.0	387	0.463	1.019	4.6	0.01	108.2	0.0345
180.4	4.0	47.0	384	0.508	1.115	4.7	0.01	108.0	0.0345
204.3	4.0	51.0	381	0.560	1.230	4.8	0.01	107.5	0.0351
229.5	4.0	55.9	377	0.595	1.317	4.7	0.01	108.3	0.0342
250.5	4.0	59.9	373	0.581	1.318	4.3	0.02	110.7	0.0317
274.5	4.0	59.9	373	0.587	1.332	4.3	0.02	110.5	0.0320
298.5	4.0	59.9	373	0.585	1.335	4.3	0.02	110.5	0.0321
348.5	4.0	66.1	367	0.578	1.408	3.9	0.03	112.6	0.0300
1260.8	4.0	78.0	357	0.636	1.585	3.3	0.08	114.5	0.0285
1284.9	4.0	78.0	357	0.633	1.539	3.2	0.07	115.2	0.0279
1309.0	4.0	78.0	357	0.623	1.511	3.2	0.07	115.6	0.0274
1335.1	4.0	80.9	357	0.636	1.587	3.2	0.09	115.5	0.0275
1383.6	4.0	84.9	356	0.676	1.650	3.5	0.10	115.2	0.0274
1406.4	4.0	84.9	355	0.681	1.663	3.5	0.09	115.0	0.0276
1551.6	4.0	84.9	355	0.677	1.731	3.5	0.13	114.4	0.0284
1578.4	4.0	84.9	355	0.648	1.747	3.5	0.12	114.5	0.0282
1621.3	4.0	84.9	355	0.674	1.717	3.5	0.13	114.5	0.0282

[1] 以产物流的总体积计

[2] 以产物流的总重量计

[3] 以所使用的邻二甲苯的总重量计