

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 63/16

C07C 51/265

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109645.1

[43] 公开日 2001 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1280979A

[22] 申请日 2000.6.19 [21] 申请号 00109645.1

[30] 优先权

[32] 1999.6.24 [33] JP [31] 178788/1999

[71] 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 奥野政昭 高桥典

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 胡交宇

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 用于生产邻苯二甲酸酐的方法

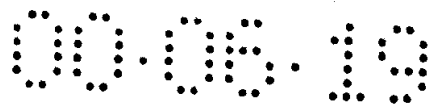
[57] 摘要

本发明提供了一种使用一个或多个固定床反应器通过用一种含氧气体对邻 - 二甲苯和或萘的气 - 相催化氧化反应生产邻苯二甲酸酐的方法。在这一方法中, 气相催化氧化过程是在三个或更多个不同的催化剂层中进行的, 并且在各个催化剂层中邻 - 二甲苯和/或萘的转化率被限定在特定的范围内。本方法可高产率生产邻苯二甲酸酐, 可降低催化剂随时间的延长而受到的损害, 即使当通入高浓度的原料气体时也可连续稳定安全地生产邻苯二甲酸酐。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

- 5 1. 一种使用一个或多个固定床反应器，通过用邻-二甲苯，或萘，或两者与一种含氧气体进行气-相催化氧化反应生产邻苯二甲酸酐的方法，
- 其中，所说的气相催化反应是在三个或更多个单独的催化剂层中进行的；
- 10 邻-二甲苯，或萘，或两者在第一催化剂层的出口处的转化率是30%至70%；和
- 邻-二甲苯，或萘，或两者在第二催化剂层的出口处的转化率是70%或更高。
2. 按照权利要求1所述的方法，其中，由下式定义的 ΔT 在第一催化剂层中为0.35至0.85 $^{\circ}\text{C}/(\text{g}/\text{Nm}^3)$ ，在第二催化剂层中为0.45至1.20 $^{\circ}\text{C}/(\text{g}/\text{Nm}^3)$ ：
- 15
$$\Delta T=(HS-M)/W$$
- 其中HS是在每个单独的催化剂层中的热点温度($^{\circ}\text{C}$)，M是每个单独的催化剂层被保持的温度($^{\circ}\text{C}$)，W是在标准温度和压力下相对于1立方米的含氧气体的邻二甲苯和萘的总量(g)。
- 20 3. 按照权利要求1所述的方法，其中，在每个单独的催化剂层中使用的每种催化剂含有氧化钒和氧化钛。
4. 按照权利要求3所述的方法，其中，所说的催化剂还含有铈；磷；锑；和至少一种选自钠，钾，铷，铯，和铊的元素。
- 25 5. 按照权利要求1所述的方法，其中，在每种单独的催化剂层中的装填的每种催化剂是被含载在一种惰性载体上的，并且所说的被含载的催化剂的装填方式是，每个单独的催化剂层的孔隙率以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减。
6. 按照权利要求3所述的方法，其中，在每个单独的催化剂层中装



填的每种催化剂是被含载在一种惰性载体上的，并且所说的被含载的催化剂的含载率以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增。

7. 按照权利要求3所述的方法，其中，每种单独的催化剂层含有每种催化剂和一种惰性物质的混合物，所说的惰性物质在所说的混合物中的含量以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减。

8. 按照权利要求4所述的方法，其中，每个单独的催化剂层中使用的每种催化剂的磷含量以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增。

9. 按照权利要求4所述的方法，其中，在每个单独的催化剂层中所说的钠，钾，铯，铷，和铊的总量以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减。

10. 按照权利要求9所述的方法，其中，在每种单独的催化剂层中的装填的每种催化剂是被含载在一种惰性载体上的，并且所说的被含载的催化剂的装填方式是，每个单独的催化剂层的孔隙率以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减。

11. 按照权利要求9所述的方法，其中，在每个单独的催化剂层中装填的每种催化剂是被含载在一种惰性载体上的，并且所说的被含载的催化剂的含载率以所说的第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增。

12. 按照权利要求1所述的方法，其中，所说的每个单独的催化剂层被保持的热传递介质的温度以所说的第一催化层至随后的催化层的顺序递增。

13. 按照权利要求1所述的方法，其中使用一个单一的反应器，并且每个单独的催化剂层被装填在所说的反应器中。

14. 按照权利要求1所述的方法，其中使用了多个反应器，并且在所说的单独的反应器中形成的多个催化剂层相互连接，其连接方式使第一催化剂层的出口处邻-二甲苯，或萘，或两者的转化率为30%至70%，并且第二催化剂层的出口处邻-二甲苯，或萘，或两者的转化率为70%或更高。

15. 一种使用一个或多个固定床反应器，通过用邻-二甲苯，或萘，

或两者与一种含氧气体进行气-相催化氧化反应生产邻苯二甲酸酐的方法，其中

所说的气相催化反应是在三个单独的催化剂层中进行的；

5 邻-二甲苯，或萘，或两者在第一催化剂层的出口处的转化率是30%至70%；和

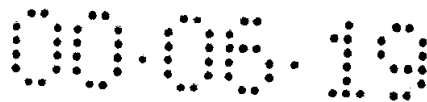
邻-二甲苯，或萘，或两者在第一催化剂层之后的第二催化剂层的出口处的转化率是70%或至95%；和

邻-二甲苯，或萘，或两者在第二催化剂层之后的第三催化剂层的出口处的转化率是99%或更高。

10 16. 按照权利要求15所述的方法，其中，由下式定义的 ΔT 在第一催化剂层中为0.35至0.85°C/(g/Nm³)，在第二催化剂层中为0.45至1.20°C/(g/Nm³)，在第三催化剂层中为0.25至0.70°C/(g/Nm³):

$$\Delta T=(HS-M)/W$$

15 其中HS是在每个单独的催化剂层中的热点温度(°C)，M是每个单独的催化剂层被保持的温度(°C)，W是在标准温度和压力下相对于1立方米的含氧气体的邻二甲苯和萘的总量(克)。



说 明 书

5 用于生产邻苯二甲酸酐的方法

本发明涉及一种使用固定床反应器生产邻苯二甲酸酐的方法。特别是本发明涉及一种使用固定床反应器通过用分子氧或者一种含有分子氧的气体对邻-二甲苯和/或萘的气-相催化氧化反应高产率生产邻苯二甲酸酐的方法。

邻苯二甲酸酐是通过使用分子氧或一种含有分子氧的气体(这些在下文中简称为“含氧气体”)对邻-二甲苯和/或萘进行气相催化氧化反应制备的。在该方法中,在一种惰性载体上载有的含有氧化钒和氧化钛作为活性成分的催化剂的使用是公知的,并被描述于,例如,日本审查的专利申请公开47-15323, 49-41036, 和52-4538, 和日本未审查的专利申请公开47-5661,49-89694, 和57-105241。这些催化剂各具有特性,并且其中的一些已投入商业化生产。

然而,这些催化剂的性能还有待改善。鉴于生产系统的规模,通过催化剂的改进邻苯二甲酸酐产率的1%的提高也会产生巨大的经济效益。选择性的改进有助于产生最终产物的热处理和蒸馏过程,从而可高质量,低成本地进行生产。

另外,通过提高产率和催化活性的持久性对于确保生产的稳定性是非常重要的。对于提高产率的一个可能的解决方案是在高载量的条件下进行氧化反应。例如,提高原料材料气体(邻-二甲苯和/或萘)的浓度相对于含氧气体的浓度。然而,邻-二甲苯和/或萘反应产生邻苯二甲酸酐是一种高放热反应,在这样的高装载条件之下,热点的温度急剧提高,发生显著损害催化剂的过氧化反应。结果导致邻苯二甲酸酐的产率降低。如果热点的温度过分提高,反应热不能充分散发,这会导致副反应的发生。

30 已有人提出了一种具有令人满意的耐热性和在这种高装载条件下使



用的稳定的催化剂，例如日本已审查的专利申请公开59-1378。然而，即使使用这样的催化剂仍不能避免邻苯二甲酸酐产率的降低、催化剂的损害和发生副反应的危险性，除非热点温度的过分升高得到控制。

5 在此情况下，为了在高装载条件之下进行操作，人们曾试图通过将催化剂层改装成具有不同的催化活性的两个或多个不同的催化剂层来抑制热点温度的升高。但是，如果在各个催化剂层中的原料的转换率失去平衡，热点的温度仍会急剧上升，从而诱发过量氧化反应。结果，这种改装也不能解决邻苯二甲酸酐产率下降和催化剂损害的问题。在极端的情况下，热点出将发生副反应。

10 因此，发明的目的是提供一种生产邻苯二甲酸酐的方法，它能够高产率地生产邻苯二甲酸酐，能够降低催化剂随着时间的延长遭到的损害，并且能够连续地稳定地生产邻苯二甲酸酐，即使当供给高浓度的原料气体的时候。

15 具体地说，本发明提供了一种使用一个或多个固定床反应器通过用一种含氧气体对邻-二甲苯和/或萘的气-相催化氧化反应生产邻苯二甲酸酐的方法。在这一方法中，气相催化氧化过程是在三个或更多个不同的催化剂层中进行的，并且在各个催化剂层中邻-二甲苯和/或萘的转化率被限定在特定的范围内。

20 附图简要说明

图1至4中的每一个图表示用于本发明的生产过程的生产系统的实施方案，其中，催化剂层是由三个不同的催化剂层组成的。图1显示一个包括一个第一催化层，一个第二催化层，和一个第三催化层的系统，这些
25 催化层是以这样的次序从单个反应器的入口排列的。图2显示一个使用顺序相连的多个反应器的实施方案，其中，在第一，第二，和第三反应器中均包括第一，第二，和第三催化层。图3和图4显示使用顺序相连的两个反应器的实施方案，其中在这两个反应器的每一个中均形成了两个催化层。图5显示催化层在本发明的生产过程中温度的变化，其中HS₁，
30 HS₂，和HS₃分别为第一，第二，和第三催化层中的热点温度。

本发明人发现，在每个单独的催化层中热点温度的过度上升可通过将用于催化氧化反应的催化剂层改装成三个或更多各单独的催化剂层，并通过指定单个催化剂层中的转化率，通过平衡各个催化剂层中的反应量而得到控制。基于这些发现完成了本发明。

5 具体地说，本发明的方法在一个方面使用一个或多个固定床反应器通过用一种含氧气体对邻-二甲苯和/或萘的气-相催化氧化反应生产邻苯二甲酸酐。在这一方法中，气相催化反应是在三个或更多个单独的催化层中进行的，邻-二甲苯和/或萘在第一个催化层的出口的转化率是30%到70%，邻-二甲苯和/或萘在第二个催化层的出口的转化率是70%
10 或者更多。

优选该气相催化反应是在三个单独的催化层中进行的，并且邻-二甲苯和/或萘在第一个催化层的出口的转化率是30%到70%，邻-二甲苯和/或萘在第二个催化层的出口的转化率是70%至95%，邻-二甲苯和/或萘在第三个催化层的出口的转化率是99%或更高。

15 上述转化率可通过顺序提高构成每个单独的催化层的每种催化剂的活性来实现，这一顺序是从第一个催化层至第二个催化层，然后至第三个催化层。

本文中使用的术语“转化率”是指被用作原料的邻-二甲苯和/或萘转化成邻苯二甲酸酐的比率，并且通过转化产生的化合物不仅包括最终
20 产物邻苯二甲酸酐，而且也包括在邻苯二甲酸酐的产生过程中形成的化合物，比如邻-甲苯甲醛，2-苯并[c]呋喃酮，马来酐，柠康酐，苯甲酸，一氧化碳，和二氧化碳。

在本发明中，转化率是以下述方式测定的。

形成从第一催化层至待测催化层的催化层，并将相应于随后的催化层的层用一种惰性物质填充。例如，为了测定第一催化层的
25 转化率，形成第一催化层，并将相应于第二和随后的催化层用一种不具有催化活性的惰性物质填充，然后测定转化率。为了测定第二催化层的转化率，顺序形成第一和第二催化层，并将相应于第三和随后的催化层用一种惰性物质填充。在这些条件下，将原料气体(邻-二甲
30 苯和/或萘)和一种含氧气体在实际的操作条件下引进反应器，收集从反

反应器出口放出的气体。将收集的气体溶解在丙酮中，并将得到的丙酮溶液通过气相色谱进行分析，测定没有反应的原料气体。转化率是通过如下公式计算的：

$$5 \quad \text{转化率(\%)} = [1 - (u/i)] \times 100$$

其中“u”是在收集的排放气体中含有的原料气体的量(克)，“i”是相应于收集的排放气体量的装入的原料气体的量(克)。

第一个催化剂层出口处的转化率被指定在30-70%的范围内。如果该
10 转化率低于30%，含有大量的原料气体的气体被引入第二个催化剂层，从而提高了第二个催化剂层的载量。结果导致第二个催化剂层中的热点温度过高，从而损害邻苯二甲酸酐的产率。

相反，如果第一个催化剂层出口的转化率超过70%，第一个催化剂层中的热点温度急剧上升，因为这时在第一催化剂层中产生大量的热，
15 从而导致第一催化剂层中的反应变得显著不稳定。在这种情况下，热点不能有效控制，无法避免副反应的发生。即使没有发生副反应，热点中的催化剂发生热损害，随着时间的延长邻苯二甲酸酐的产率降低。

第二个催化剂层出口的转化率被指定在70%或更高。如果该转化率
20 低于70%，从而是第三个催化剂层的载量提高。结果导致第三个催化剂层和随后的催化剂层中的热点温度升高，从而损害邻苯二甲酸酐的产率。此外，从第三个催化剂层到最后一个催化剂层中的反应不完全，无法保证产物邻苯二甲酸酐的质量。

每个单独的催化剂层实际上是通过以下方式制备的。将含有三个催
25 化剂层的系统作为例子，下文将参照附图1至4描述本发明的几个实施方案。

在示于图1的第一个实施方案中，一个系统是由一个单一的反应器组成的，该反应器包括第一，第二和第三催化剂层，这些催化剂层是从气体的入口侧排列的(连续催化剂层型)。用于这一系统的反应器是一种多管固定床反应器。每个反应管包括以这一顺序排列的第一，第二，和
30 第三催化剂层。图1图示描述了一个实例，其中，原料气体和含氧气体

是从反应器的顶部装入的，产物邻苯二甲酸酐是从底部取出的。本实施方案并不限于这一实例，该系统也可装配成从反应器的底部装入气体，从顶部取出产物邻苯二甲酸酐。

在示于图2的第二个实施方案中，一个系统是由多个反应器组成的，5 这些反应器是顺序相连的，并且每一个含有一个在其中形成的催化剂层（不连续催化剂层型）。在这一实施方案中，该系统包括一个具有第一催化剂层的第一反应器，具有第二催化剂层的第二反应器，和具有第三催化剂层的第三反应器，其顺序是从供气侧开始的。在示于图2的系统中，气体是从每一个反应器的顶部装入的，但本实施方案并不限于这一配
10 置，可通过颠倒催化剂层的顺序将气体从底部装入。在本实施例中每个反应器包括一个单一的管反应器，但也可像图1所示的系统中使用的反应器那样，也可使用多管固定床反应器，以提高商品生产中的产率。

在示于图3和4的第三个实施方案中，一个系统是由连续催化剂层型系统和不连续催化剂层型系统组成的。在示于图3的系统中，配置在入口侧的15 反应器(第一反应器)包括填充的第一和第二催化剂层，配置在出口侧的反应器(第二反应器)包括一个第三催化剂层。在示于图4的系统中，配置在入口侧的反应器(第一反应器)包括第一催化剂层，配置在出口侧的反应器(第二反应器)包括顺序填充的第二和第三催化剂层。

在本发明使用的反应器中，催化剂层的温度通过在填充了催化剂的
20 反应管周围循环保持在恒定温度的热传递介质而被保持在恒定的水平。因而，在示于图2的实施方案中，每个单独的催化剂层的温度可通过改变每一个反应器周围循环的热传递介质的温度而被独立地设定在一个恒定的水平。即使在连续催化剂层型系统中，每个单独的催化剂层的温度
25 可通过用一个热绝缘板将反应器隔开而独立地进行变化，并将具有不同温度的热介质在每个独立的催化剂层周围循环，如示于图4的第二个反应器。

本文中使用的术语“单独的催化剂层”是指一个区域，其中进行一个显示出独立的单一热点温度的氧化反应。具体地说，当使用具有相同组成的催化剂但观察到不同的热点温度时，例如，当示于图2的系统中
30 的反应器通过改变单个反应器中热传递介质的温度而相互之间具有不同

的催化活性时，该系统即被认为是由一系列的独立的各个催化剂层组成的。相反，即使当两种类型的催化剂被填充在一起形成一个两层的催化剂系统，而仅观察到一个单一的热点温度，该双层催化剂层也被认为是一个单一的催化剂层。

5 本文中使用的术语“热点温度”是指所提及的催化剂层中的最高温度。具体地说，热点温度是通过在反应过程中测定催化剂层的不同位点的温度得到的最高温度。因而，当该系统包括三个单独的催化剂层并且在本发明的制备邻苯二甲酸酐的方法中测定了各催化剂层的温度时，其结果示于图5。在图5中，各个催化剂层显示出不同的峰温度(最高温度)，
10 其中 HS_1 是第一催化剂层中的热点温度， HS_2 是第二催化剂层中的热点温度， HS_3 是第三催化剂层中的热点温度。

按照本发明，由下式定义的 ΔT 在第一催化剂层中优选为0.35至0.85 $^{\circ}\text{C}/(\text{g}/\text{Nm}^3)$ ，在第二催化剂层中为0.45至1.20 $^{\circ}\text{C}/(\text{g}/\text{Nm}^3)$ 。当该系统包括三个单独的催化剂层时， ΔT 在第三个催化剂层中优选为0.25至0.70 $^{\circ}\text{C}$
15 $/(\text{g}/\text{Nm}^3)$ ：

$$\Delta T = (HS - M) / W$$

其中HS是在每个单独的催化剂层中的热点温度($^{\circ}\text{C}$)，M是用于加热每个单独的催化剂层的每种热传递介质的温度($^{\circ}\text{C}$)，W是在标准温度和压力下相对于1立方米的含氧气体的原料气体的量(邻二甲苯和萘的总量(g))。

20 在每个单独的催化剂层中， ΔT 超出上述范围的上限意味着在所提及的催化剂层中热的产生过量增加，本发明中所指定的转化率将难以达到。相反， ΔT 低于上述范围的下限意味着所提及的催化剂层中的反应量将过量降低。从而提高其它的催化剂层上的载量并使反应失去平衡，降低邻苯二甲酸酐的产率。在严重的情况下，在其它催化剂层中产生热
25 大量增加，本发明中所指定的转化率将难以达到。

每个催化剂层中的温度通常是使用一个多点热电偶(multipoint thermocouple)测定的，它沿着催化剂层的气体流动的方向插入反应管横截面的中心。在这种情况下，考虑到热电偶的直径，催化剂层的温度应使用这样一种反应管来测定，该反应管所具有的直径应使催化剂层中的
30 催化剂即使插入热电偶时其分布也是均一的。

在本发明的方法中，每个单独的催化剂层的催化活性应当以第一催化剂层至第二和随后的催化剂层的顺序逐渐提高，以使每个单独的催化剂层中的转化率处于所述的范围内。

实际上，催化活性是通过下述方法顺序提高的。

5 (1)一种顺序提高催化活性的方法，其中在每个单独的催化剂层是使用一种含磷的催化剂，并且该催化剂的磷含量以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增；

10 (2)一种顺序提高催化活性的方法，其中，在每个单独的催化剂层中填充的催化剂被含载在一个惰性载体上，并且该含载的催化剂的填充方式是在每个催化剂层中的催化剂的含载率以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增；

15 (3)一种顺序提高催化活性的方法，其中，在每个单独的催化剂层中填充的催化剂是由至少一种选自钠，钾，铯，铷，和铊的元素组成的，并且在每个单独的催化剂层中钠，钾，铯，铷，和铊的总含量以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减；

(4)一种顺序提高催化活性的方法，其中，在每个单独的催化剂层中填充的催化剂被含载在一个惰性载体上，并且该含载的催化剂的填充方式是每个单独的催化剂层的反应管中的空缺率以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减；

20 (5)一种顺序提高催化活性的方法，其中，每个单独的催化剂层含有一种催化剂和惰性物质的混合物，并且惰性物质在混合物中的含量以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序递减；和

25 (6)一种顺序提高催化活性的方法，其中，保持每个单独的催化剂层的温度的热传递介质的温度以第一个催化剂层至随后的催化剂层的顺序递增。

方法(1)至(6)中的每一个可单独使用也可组合使用。特别是(3)和(4)的组合，和(2)和(3)的组合是优选的，它们可在宽的范围内变化催化活性。

方法(4)中所使用的术语催化剂层的“空缺率”是指催化剂没有填充的部分的比率，即占据催化剂层的空隙的比率。空缺率可通过，例如，
30 改变在惰性载体上含载的催化剂的大小，进行变化，从而改变催化剂的

堵塞率。

方法(6)可被用于其中每个单独的催化剂层相互之间使用不同的催化剂或者其中每个单独的催化剂层相互之间使用相同的催化剂的情况下。为了将每个单独的催化剂层保持在相互不同的温度，可使用示于图2的
5 包括多个顺序相连的独立的管状反应器的系统，并且，在反应器中循环的热传递介质的温度可被设置成不同的。或者，在一个连续催化剂层型系统中，每个单独的催化剂层的独立的温度控制可通过将相应于每个催化剂层的反应器隔开，并将保持在预先确定的温度的热传递介质在相应于每个单独的催化剂层的一个部分中循环来达到的。

10 用于单独的催化剂层中的催化剂优选含有氧化钒和氧化钛。优选这些催化剂还含有铈，磷，和锑，并且特别优选还含有选自钠，钾，铷，铯，和铊中的至少一种。此外，这些催化剂含有一种具有10至60m²/g比表面积的锐钛矿二氧化钛作为氧化钛。特别优选这些催化剂是通过在500
15 至600℃下，在空气流动中将含载在一种惰性载体上的组合物烧结2至10小时得到的，该组合物是由氧化钒，一种具有10至60m²/g比表面积的锐钛矿氧化钛，铈，磷，锑，和至少一种选自钠，钾，铯，铷，和铊的元素组成的。这种催化剂的催化活性可容易地通过改变含载率，通过改变钠，钾，铯，铷，或铊，或者通过改变磷的含量进行变化。

本发明中使用的惰性载体必须在长时间内在显著高于催化剂烧结温
20 度以及在产生邻苯二甲酸酐的催化剂的温度下是稳定的，并且必须对催化物质是惰性的。这种惰性载体包括，但不限于，碳化硅(SiC)，滑石，堇青石，矾土，氧化锆，和氧化钛。在这些载体中，优选使用具有20%(重量)或更低，优选5%(重量)或更低的矾土(Al₂O₃)，并且具有10%或更高，
25 优选15%至45%的表观空隙率的碳化硅载体。更优选的载体是一种通过自烧结(self-sintering)一种具有98%或更高的纯度的碳化硅粉末得到的碳化硅载体。对这种耐热的无机惰性载体的形状没有特别的限制，只要这些载体具有约2至15毫米，优选约3至12毫米，的平均颗粒大小。通常，这些载体可以是球形的，丸形的，柱形的，或环形的。

可通过任何一种方式将催化成分含载在惰性载体上。优选通过以下
30 方法将催化成分容易地含载在惰性载体上，该方法包括：将预定量的惰

性载体装入一个转鼓中，该转鼓可从外侧加热，将一种含有催化成分的液体(浆液)喷到惰性载体上，同时将温度保持在200至300℃。催化成分相对于惰性载体的含载率依赖于所使用的惰性载体的大小和形状。当使用球形或柱形载体时，含载率优选为3至30克的催化成分对100ml的惰性载体，并且特别优选5至20克的催化成分对100 ml的惰性载体。

该惰性载体也可被用作改变每个单独的催化剂层的催化活性的惰性物质。在这种情况下，每个单独的催化剂层的催化活性可通过以第一催化剂层至随后的催化剂层的顺序降低每个单独的催化剂层中使用的混合物中的惰性物质的含量而被顺序提高。

10 本发明提供了一种生产邻苯二甲酸酐的方法，该方法中，将原料气体和含氧气体导入一个具有催化剂层的固定床反应器中，并使这些反应物发生气相催化氧化反应。通过将催化剂层设置成三个或更多个单独的催化剂层，并按照前文所述的任意一个方法依从气体入口侧的顺序依次提高催化活性，在每个单独的催化剂层的氧化反应中原料的转化率可被

15 控制在指定的范围内。

作为原料气体，可使用邻-二甲苯，萘或者这些化合物的混合物。含氧气体包括纯的氧气或者稀释的氧气，例如空气。

当催化剂层是由三个单独的催化剂层组成的时候，本发明的优选的生产条件如下：

20 使用内径为15至40 毫米，优选15至27 毫米的反应管，将催化剂装入反应器，并使第一，第二，和第三催化剂层的总高度为1.5至4 m，优选2至3.5 m。优选第一，第二，和第三催化剂层的高度(或长度)与催化剂层的总高度之比分别为25%至54%，21%至54%，和14%至46%。催化剂层的温度优选被保持在300℃至400℃，更优选在330至380℃。原料气体最好与具有含氧量10%至21%(体积)的含氧气体，例如空气，一同装入

25 反应器中。原料气体的浓度在标准温度和压力下相对于1立方米的含氧气体优选为70克(下文表示为“70 g/Nm³”)或更高。特别是当邻-二甲苯被用作原料时原料气体的浓度优选为90 g/Nm³或更高，并且，当萘被用作原料气体时，优选为75 g/Nm³或更高。在标准温度和压力下气体的空

30 间速度优选为1000至6000小时⁻¹，更优选为1500至4000小时⁻¹。

本发明的生产方法的条件并不限于上述的这些条件，以及所使用的系统的配置，每个单独的催化剂层被保持的温度，并且，原料气体的进料速率可在一个适当的范围内选择，只要邻-二甲苯和/或萘的氧化反应是在三个或多个单独的催化剂层中进行的，并且单个催化剂层中的转化率是在所指定的范围内。

本发明的生产方法可有效抑制每个单独的催化剂层中热点温度的上升，可有效降低随着时间的延长催化剂的损失，并可高产率地稳定地生产邻苯二甲酸酐，即使在装入高浓度的原料气体的情况下。

10 实施例

下文将参照实施例和对比实施例对本发明的进行详细描述，不限定本发明的范围。

[转化率的测定方法]

A. 连续催化剂层型系统中的转化率

15 第一催化剂层的转化率是以下述方式测定的。

在一个内径25毫米，长度3.5毫米的铁质管状反应器的出口侧，装入一个球状的具有6毫米直径，表观空隙度35%和纯度98.5%(重量)的SiC自烧结载体，装载高度为相应于第三和第二催化剂层的高度的1.8米。在SiC自烧结的载体层上，装入0.9米高的第一催化剂，形成第一催化剂层。

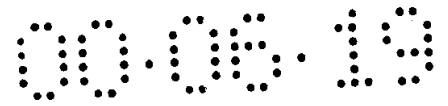
20 使用在一种熔盐浴中浸渍的由上述制备的管状反应器组成的反应器，将原料气体和空气的气体混合物从一个入口在按照下述的生产过程的条件下导入反应器。测定出口处收集的气体中含有的原料气体的量(u)，并估测相应于出口处收集的气体的体积的原料气体的量(i)。从原料的转化率按照下式(1)计算：

25

$$\text{从原料的转化率(\%)} = [1 - (u/i)] \times 100 \quad (1)$$

其中“u”是在收集的排放气体中含有的原料气体的量(克)，“i”是相应于收集的排放气体粗量的装入的原料气体的量(克)。

30 第二个催化剂层的出口处的转化率是通过以下方式计算的。在一个



铁质管状反应器的出口侧，装入SiC自烧结载体，装载高度为相应于第三催化剂层的高度的0.9米。在SiC自烧结的载体层上，装入0.9米高的第二催化剂，形成第二催化剂层，并在该第二催化剂层上，装入0.9米高的第一催化剂，形成第一催化剂层。

- 5 使用在一种熔盐浴中浸渍的由上述制备的管状反应器组成的反应器，将原料气体和空气的气体混合物从一个入口在按照下述的生产过程的条件下导入反应器，并测定转化率。

B. 不连续催化剂层型系统中的转化率

- 10 将三个反应器顺序相连，并在一个被安置在气体入口侧的第一粗反应器中形成一个第一催化剂层。将原料气体和空气的气体混合物从一个入口在按照下述的生产过程的条件下导入第一反应器，并测定第一反应器的排放气体中原料气体的转换率，并被定义为第一催化剂层的转化率。

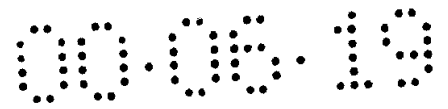
- 15 第二催化剂层的出口处的转换率是以下述方式确定的。在第一和第二反应器中分别形成第一和第二催化剂层，该第一反应器被安置在气体入口侧，该第二反应器被连接在第一反应器的出口侧。将原料气体和空气的气体混合物从一个入口在按照下述的生产过程的条件下导入反应器，并测定第二反应器的排放气体中原料气体的转换率，并被定义为第二催化剂层的转化率。

20 [热点温度的测定方法]

A. 连续催化剂层型系统中的热点温度

- 25 将一个具有10毫米直径的多点热电偶(12个检测点)插入一个具有30毫米内径和3.5米长度的铁质管状反应器。在将热电偶保持在反应管中心的位置的同时，将第三个催化剂装填到反应管的出口侧至0.9米的高度，形成第三个催化剂层，然后，将第二个催化剂装填其上至0.9米的高度，形成第二催化剂层，并将第一个催化剂装填其上至0.9米的高度，形成第一催化剂层。上述制备的催化剂层的温度经测定几乎与下述制备例中的催化剂的温度相同。

- 30 将其中管状反应器浸渍的融化盐浴的温度保持在350℃，将原料气体和空气的气体混合物在下述制备例所示的条件下导入反应器，并在反



应的初始阶段和反应开始后3个月分别检测催化剂层的温度。在第一催化剂层中测到的最高温度被定义为第一催化剂层的热点温度(HS₁)，在第二催化剂层中测到的最高温度被定义为第二催化剂层的热点温度(HS₂)，在第三催化剂层中测到的最高温度被定义为第三催化剂层的热点温度(HS₃)。

B. 不连续催化剂层型系统的热点温度

将三个每个具有30毫米内径和1.5米长度的管状反应器顺序相连，将一个具有10毫米直径的多点热电偶(12个检测点)插入每个管状反应器。在将热电偶保持在反应管中心的位置的同时，在每个反应管中形成一个0.9米高度催化剂层。将其中管状反应器浸渍的融化盐浴的温度按照下述的生产过程保持在预先确定的温度，将原料气体和空气的气体混合物导入反应器。测定每个单独的催化剂层在氧化反应过程中的温度。在第一管状反应器中测到的最高温度被定义为第一催化剂层的热点温度(HS₁)，在第二管状反应器中测到的最高温度被定义为第二催化剂层的热点温度(HS₂)，在第三管状反应器中测到的最高温度被定义为第三催化剂层的热点温度(HS₃)。

[ΔT 的计算]

按照下式计算每个单独的催化剂层的 ΔT ：

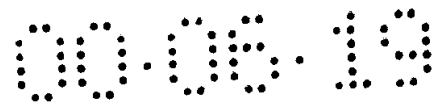
$$\Delta T = (HS - M) / W$$

其中，HS是在每个单独的催化剂层中测得的热点温度(°C)，M是其中管状反应器被浸渍的融化盐浴(热传递介质)的温度(°C)，并且W是在标准温度和压力下相对于1立方米的空气，原料(邻二甲苯和/或萘)的总质量(克)。

[氧化钛的制备]

被用作催化剂成分的氧化钛是按下述方式制备的。

将80%浓度的硫酸加入钛铁矿中，将得到的混合物充分反应，然后用水稀释得到硫酸钛的水溶液。向这一溶液中加入一片铁作为还原剂，将钛铁矿中的铁还原成铁离子，将得到的混合物冷却，通过沉淀除去硫酸铁，得到硫酸钛水溶液。将150°C的热蒸汽吹入硫酸钛水溶液中沉淀水合氧化钛。将沉淀的水合氧化钛用水洗涤，用酸洗涤，然后再用水洗



涤。将洗涤的水合氧化钛在800℃在空气流中烧结4小时。将烧结的产物用射流(jet stream)粉碎，得到具有平均颗粒大小为0.5微米和比表面积22 m²/g的锐钛矿二氧化钛。

[催化剂的制备]

5 以下述方式制备作为催化剂A至U的原料的一系列浆液。

这些浆液是通过将催化剂浆液1或2中的磷酸二氢铵或硫酸铯的比例改变成示于表2的比例得到的，催化剂浆液1或2的组成示于表1。通过制备草酸水溶液，向草酸水溶液中加入预定量的偏钒酸铵，磷酸二氢铵，氯化铈，硫酸铯，硫酸钾，和三氧化铋，搅拌得到的混合物，向混合物

10 中加入氧化钛，并用乳化器搅拌混合物得到每种浆液。

另外，将2000毫升的SiC自烧结的载体放置在直径35厘米，长度80厘米的不锈钢转炉中，并将载体在200至250℃的温度下加热。在预加热的载体上，喷涂上述制备的浆液，通过转动炉体，得到含载在载体上的催化物质。然后将产生的含载的催化剂在570℃在空气流中烧结6小时得

15 到催化剂A至U。

用于催化剂A至U的载体是烧结的SiC球，它们具有示于表2的直径并具有35%的表观孔隙度和98.5%的纯度。催化剂的含载率示于表2。

表1

	材料浆液组合物1	材料浆液组合物2
去离子水	6400毫升	6400毫升
草酸	250克	200克
偏钒酸铵	121.86克	96.48克
磷酸二氢铵	可变	可变
氯化铈	15.41克	15.25克
硫酸铯	可变	可变
硫酸钾	0.35克	0.69克
三氧化铋	37.89克	37.50克
氧化钛	1800克	1800克

20

表2

催化剂	材料浆液组 合物No.	磷酸二氢铵 (克)	硫酸铯(克)	载体直径 (毫米)	含载率(克 /100毫升)
A	1	3.07	12.17	6	8.0
B	1	9.21	12.17	6	8.0
C	1	24.57	12.17	6	8.0
D	1	9.21	12.17	6	5.0
E	1	9.21	12.17	6	12.0
F	1	9.21	15.57	6	8.0
G	1	9.21	5.35	6	8.0
H	1	9.21	12.17	9	7.0
I	1	9.21	12.17	4	9.0
J	1	9.21	6.08	6	8.0
K	2	1.52	14.69	6	8.0
L	2	12.16	14.69	6	8.0
M	2	30.39	14.69	6	8.0
N	2	12.16	26.00	6	8.0
O	2	12.16	4.82	6	8.0
P	1	9.21	18.73	6	8.0
Q	1	9.21	13.87	6	8.0
R	1	6.14	12.17	6	8.0
S	2	12.16	29.37	6	8.0
T	2	6.08	14.69	6	8.0
U	2	12.16	18.78	6	8.0

[通过邻二甲苯的氧化生产邻苯二甲酸酐]

5 制备实施例1

向一个内径25毫米和3.5米长度的铁质管状反应器中，装入作为第三催化剂的催化剂C，装填高度为0.9米，形成第三催化剂层，在该催化剂层上装填作为第二催化剂的催化剂B，高度为0.9米，形成第二催化剂层，在该催化剂层上装填作为第一催化剂的催化剂A，高度为0.9米，形成第一催化剂层。

10

将上述制备的管状反应器浸渍350℃熔盐浴中，将含有邻二甲苯和



空气以 100 g/Nm^3 比率的混合气体(在标准温度和压力下相对于1立方米的空气100克的邻二甲苯)以 $4.0 \text{ Nm}^3/\text{小时}$ (在标准温度和压力下的空间速率： 3000 小时^{-1})的速率通入浸渍的管状反应器中。

在反应的初始阶段和反应开始后3个月分别测定邻苯二甲酸酐的产率和一种中间副产物2-苯并呋喃酮的量。在反应的初始阶段和反应开始后3个月分别测定在上述的生产条件下第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度，测定方法是按照连续催化剂层型系统的方法进行的。表3和4显示在反应的初始阶段和反应开始后3个月时测得的结果。

邻二甲苯的转化率接近100%，邻苯二甲酸酐的产率可被认为是邻苯二甲酸酐的选择性。

制备实施例2至4

以与制备实施例1相同的方式制备邻苯二甲酸酐，只是将第一，第二，第三催化剂改变为示于表3和4的催化剂，并将熔盐浴的温度(M)改变为示于表3和4的温度。在反应的初始阶段和反应开始后3个月，按照连续催化剂层型系统中的测量方法，分别测定第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度。此外，测定邻苯二甲酸酐的产率和2-苯并呋喃酮的量。结果示于表3(反应的初始阶段)和表4(3个月后)。

制备实施例5

从催化剂J和具有6毫米直径，35%表观孔隙度和98.5%纯度的球状SiC自烧结的载体的混合物形成各个单独的催化剂层。混合物中催化剂J的含量对于第一，第二，和第三催化剂层分别设定在35%(重量)，60%(重量)和100%(重量)。

分别在反应的初始阶段和反应开始后3个月，按照连续催化剂层型系统中的测量方法，分别测定第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度。此外，测定邻苯二甲酸酐的产率和2-苯并呋喃酮的量。结果示于表3(反应的初始阶段)和表4(3个月后)。

制备实施例6

将三个内径为25毫米和长度为1.5米的铁质管状反应器顺序相连。向

每个反应器中，将催化剂B装填到高度0.9米，形成第一，第二，和第三催化剂层，其顺序从气体入口侧开始。

5 将熔盐浴的温度(M_1)保持在335°C，在该盐浴中在气体的入口侧形成的含有第一催化剂层的管状反应器(第一管状反应器)浸渍其中，并将熔盐浴的温度(M_2)保持在350°C，在该盐浴中含有第二催化剂层的管状反应器(第二管状反应器)浸渍其中，将熔盐浴的温度(M_3)保持在370°C，在该盐浴中将含有第三催化剂层的管状反应器(第三管状反应器)浸渍其中。

10 在与制备实施例1相同的条件下，将原料气体和空气的混合物通入第一管状反应器的入口，进行氧化反应。分别在反应的初始阶段和反应开始后3个月，按照不连续催化剂层型系统中的测量方法，分别测定第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度。此外，测定邻苯二甲酸酐的产率和2-苯呋喃酮的量。结果示于表3(反应的初始阶段)和表4(3个月后)。

表3 原料气体: 邻二甲苯(100 g/Nm³) 在反应的早期进行的测量

编号	催化剂层			盐浴温度M(°C)	转化率(%)		上线: HS(°C) 下线: Δt(°C)			ΔT=Δt/W			产率	
	第一	第二	第三		第一	第二	第一	第二	第三	第一	第二	第三	邻苯二甲酸酐(重量%)	2-苯并呋喃酮(摩尔%)
1	A	B	C	354	47	88	409	440	395	0.59	0.90	0.45	114.3	0.07
2	D	B	E	348	35	82	390	426	396	0.42	0.78	0.48	112.6	0.07
3	F	B	G	353	42	90	403	438	394	0.50	0.85	0.41	114.8	0.08
4	H	B	I	356	60	85	427	435	401	0.71	0.79	0.45	112.7	0.08
5	J	J	J	358	50	86	418	444	400	0.59	0.85	0.41	113.1	0.08
6	B	B	B	335(M ₁) 350(M ₂) 370(M ₃)	45	89	387	437	410	0.52	0.87	0.40	113.5	0.08
7	P	B	G	353	25	93	376	510	368	0.23	1.57	0.15	108.5	0.04
8	Q	B	G	355	74	92	445	404	386	0.90	0.49	0.31	113.1	0.08
9	A	R	C	354	46	64	409	403	441	0.55	0.49	0.87	110.7	0.09

Δt=HS-M

表4

原料气体: 邻二甲苯(100 g/Nm³)

3个月后进行测量

编号	催化剂层			盐浴温度M(°C)	转化率(%)		上线: HS(°C) 下线: Δt(°C)		ΔT=Δt/W			产率			
	第一	第二	第三		第一	第二	第三	第一	第二	第三	第一	第二	第三	邻苯二甲酸酐(重量%)	2-苯并呋喃酮(摩尔%)
1	A	B	C	352	46	88	408 56	441 89	392 40	0.56	0.89	0.40	114.5	0.07	
2	D	B	E	347	35	84	389 42	427 80	395 48	0.42	0.80	0.48	112.6	0.07	
3	F	B	G	350	45	91	402 52	438 88	388 38	0.52	0.88	0.38	115.3	0.07	
4	H	B	I	356	64	89	433 77	432 76	400 44	0.77	0.76	0.44	112.5	0.07	
5	J	J	J	359	55	88	422 64	445 87	399 41	0.64	0.87	0.41	112.9	0.06	
6	B	B	B	335(M ₁) 348(M ₂) 370(M ₃)	47	89	390 55	435 87	409 39	0.55	0.87	0.39	113.6	0.07	
7	P	B	G	353	26	88	376 23	480 127	370 17	0.23	1.27	0.17	107.6	0.06	
8	Q	B	G	反应开始后6天反应失控											
9	A	R	C	353	48	66	410 57	403 50	440 87	0.57	0.50	0.87	110.5	0.09	

Δt=HS-M





在上述的制备实施例中，制备实施例1至6为本发明的实施例，制备实施例7至9为对比实施例。

5 表3和 4显示，当第一催化剂层中的转化率低时(制备实施例7)，邻苯二甲酸酐的产率低于其它的实施例。相反，当第一催化剂层中的转化率过高时(制备实施例8)，从反应开始后6天失控。当第一催化剂层中的转化率适当而第二催化剂层中的转化率低时(制备实施例9)，邻苯二甲酸酐的产率低于，并且副产物2-苯并呋喃酮的形成高于本发明的实施例(制备实施例1至6)。

10 相反，相应于本发明实施例的制备实施例1至6即使在反应开始后3个月也显示与初始阶段相同的转化率和热点温度，表明反应稳定。邻苯二甲酸酐的产率高。

[通过萘氧化制备邻苯二甲酸酐]

制备实施例10

15 向一个内径25毫米和3.5米长度的铁质管状反应器中，装入作为第三催化剂的催化剂M，装填高度为0.9米，形成第三催化剂层，在该催化剂层上装填作为第二催化剂的催化剂L，高度为0.9米，形成第二催化剂层，在该催化剂层上装填作为第一催化剂的催化剂K，高度为0.9米，形成第一催化剂层。

将上述制备的管状反应器浸渍365℃熔盐浴中，将含有90 g/Nm³的萘和空气的混合气体以4.0 Nm³/小时(在标准温度和压力下的空间速率：2900小时⁻¹)的速率通入浸渍的管状反应器中。

20 在反应的初始阶段和反应开始后3个月分别测定邻苯二甲酸酐的产率和一种中间副产物2-苯并呋喃酮的量。结果示于表5。萘的转化率接近100%，邻苯二甲酸酐的产率可被认为是邻苯二甲酸酐的选择性。

25 在反应的初始阶段和反应开始后3个月，按照连续催化剂层型系统中的测量方法，分别测定上述生产条件下第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度。结果示于表5。

制备实施例11至14

将与制备实施例10相同的方式通过萘的氧化反应制备邻苯二甲酸酐，只是将每个催化剂层的催化剂和熔盐浴的温度(M)改变为示于表5的催化剂和融化盐浴的温度。在反应的初始阶段和反应开始后3个月，测定邻苯二甲酸酐

的产率和萘醌的量。按照连续催化剂层型系统中的测量方法，分别测定上述生产条件下第一和第二催化剂层的转化率，以及第一，第二，和第三催化剂层的热点温度。结果示于表5。

表5 原料气体: 萘(90 g/Nm³)

测定时间	制备实施例			盐浴温度M(°C)	转化率(%)		上线: HS(°C) 下线: Δt(°C)		ΔT=Δt/W			产率		
	第一	第二	第三		第一	第二	第一	第二	第三	第一	第二	第三	邻苯二甲酸酐(重量%)	2-苯并咪唑酮(摩尔%)
初始阶段	10	K	L	M	365	55	83	435 70	433 68	0.78	0.76	0.33	104.2	0.40
	11	N	L	O	360	49	85	423 63	440 80	0.70	0.89	0.34	104.6	0.39
	12	S	L	O	365	24	87	390 25	502 137	0.28	1.52	0.16	98.3	0.26
	13	T	L	M	368	78	94	479 111	410 42	1.23	0.47	0.11	101.1	0.41
3 个月 后	14	N	U	O	360	49	63	425 65	393 33	0.72	0.37	0.87	98.6	0.60
	10	K	L	M	360	55	85	432 72	435 75	0.80	0.83	0.36	104.0	0.38
	11	N	L	O	360	51	88	425 65	442 82	0.72	0.91	0.33	105.0	0.36
	12	S	L	O	365	25	80	391 26	478 113	0.29	1.26	0.21	96.4	0.31
13	T	L	M	373	73	93	466 98	421 53	1.09	0.59	0.19	98.2	0.40	
14	N	U	O	360	51	65	427 67	396 36	0.74	0.40	0.84	99.2	0.57	



相应于本发明实施例的制备实施例10和11在反应开始后直至反应开始后3个月显示出从萘的稳定的转化率，以及稳定的热点温度，并且即使在反应开始3个月后仍保持高的邻苯二甲酸酐的产率。

相反，在制备实施例12中，其中第一催化剂层中的转化率低，在第二催化剂层中显示出过高的热点温度，并且从反应的初始阶段显示出低的邻苯二甲酸酐产率。与此相反，在制备实施例13中，其中第一催化剂层中的转化率过高，在第一催化剂层中显示出过高的热点温度，并且在在反应开始3个月后导致邻苯二甲酸酐的产率降低3%。当第一催化剂层中的转化率是在本发明指定的范围内，但第二催化剂层中的转化率过低，如制备实施例14，第三催化剂层中的热点温度过高，邻苯二甲酸酐的总产率降低，副产物萘醌的量升高。

对于本领域普通技术人员来说，其它的实施方案和变化是显而易见的，本发明不限于上述限定的范围内。

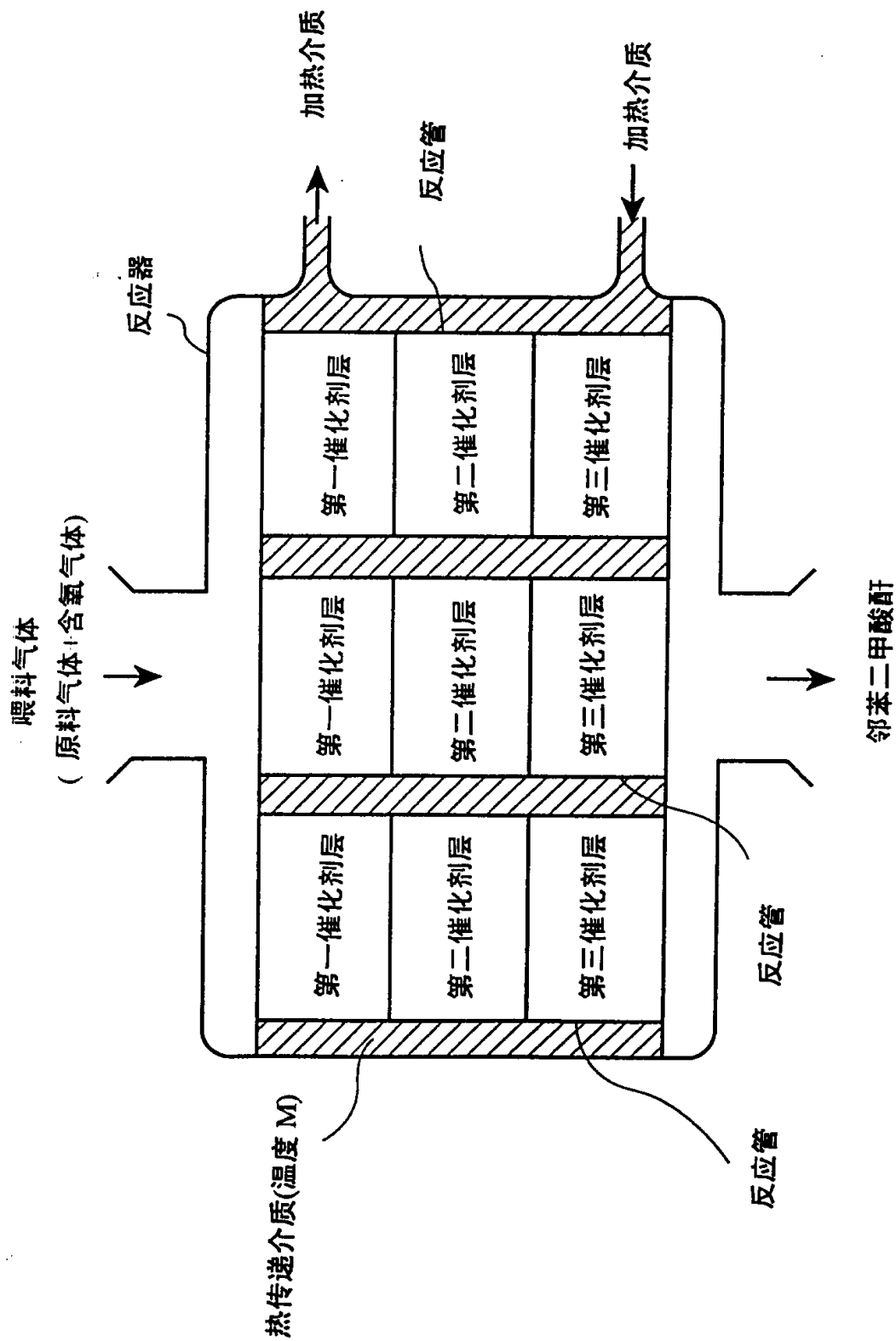


图 1

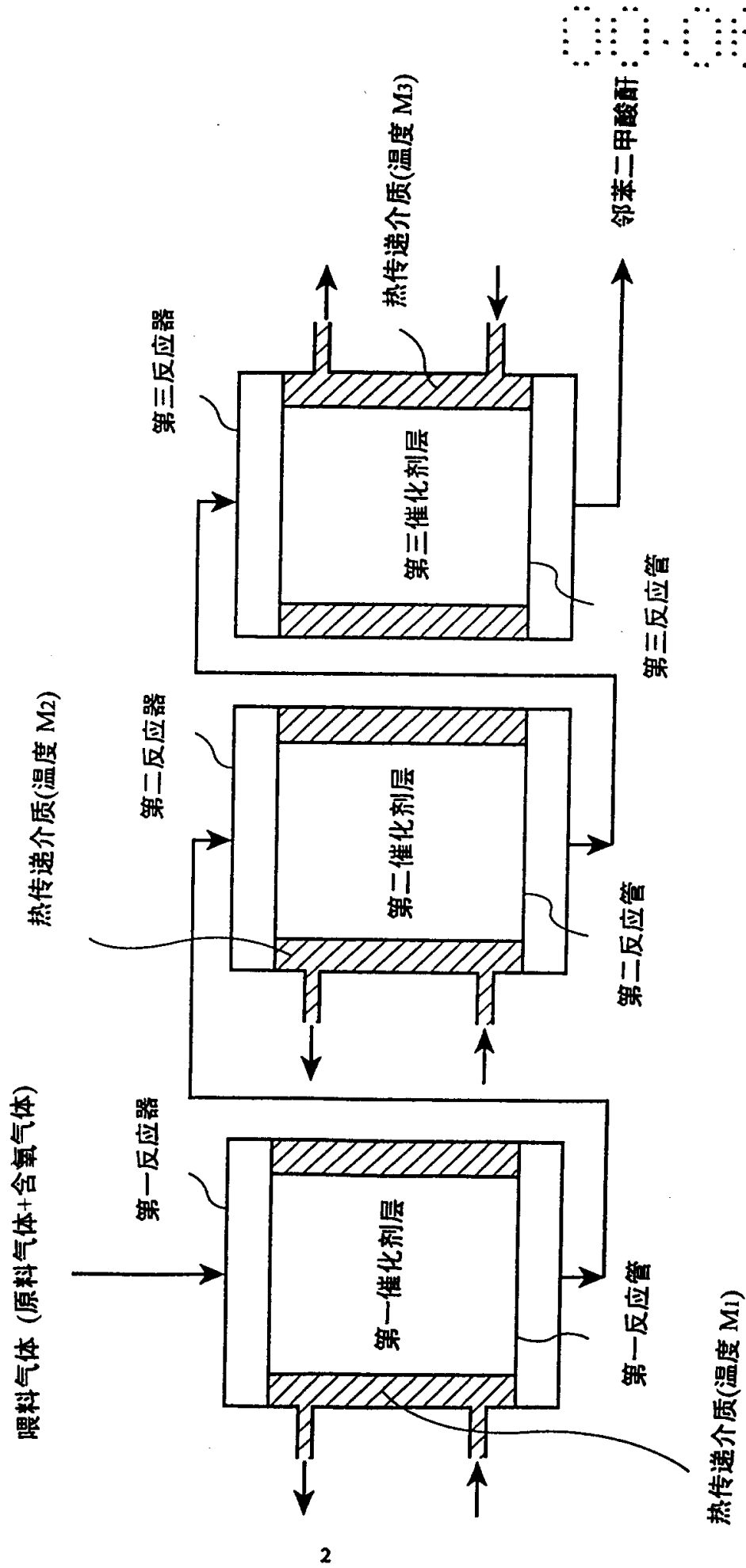


图 2

0 0 0

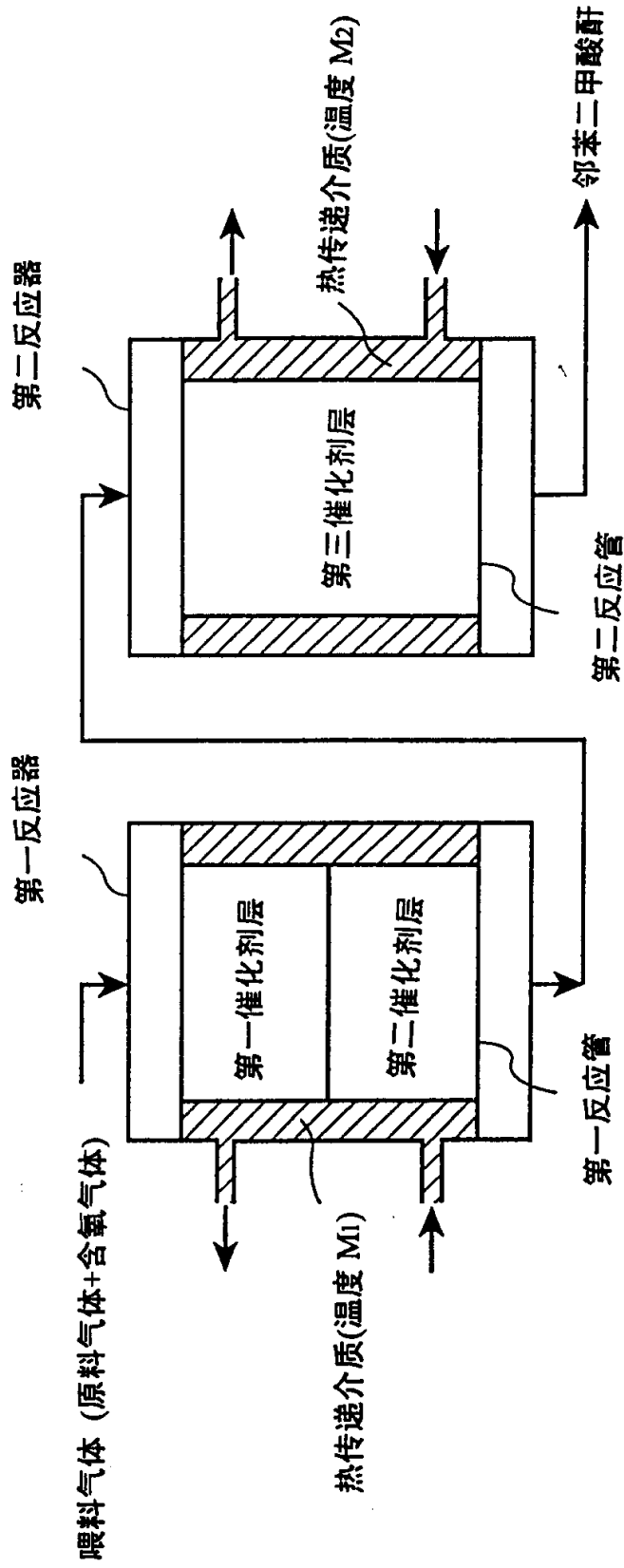


图 3

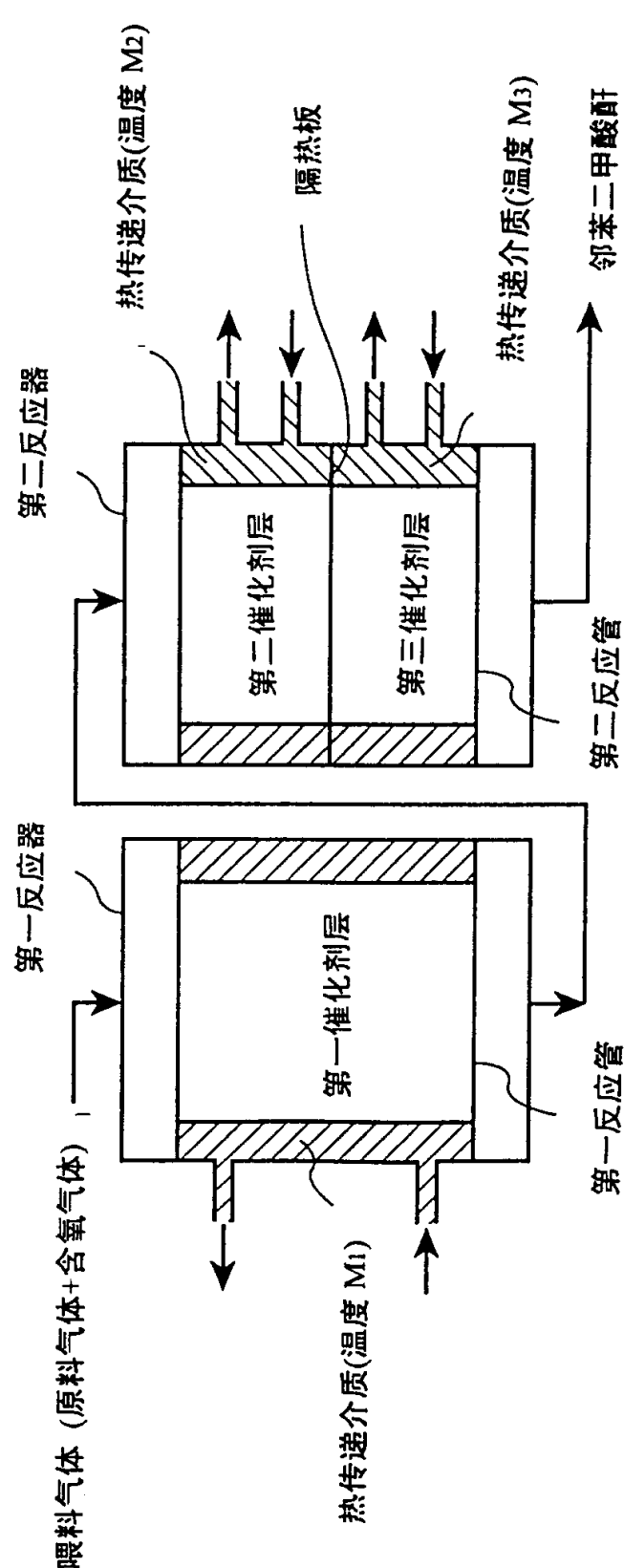


图 4

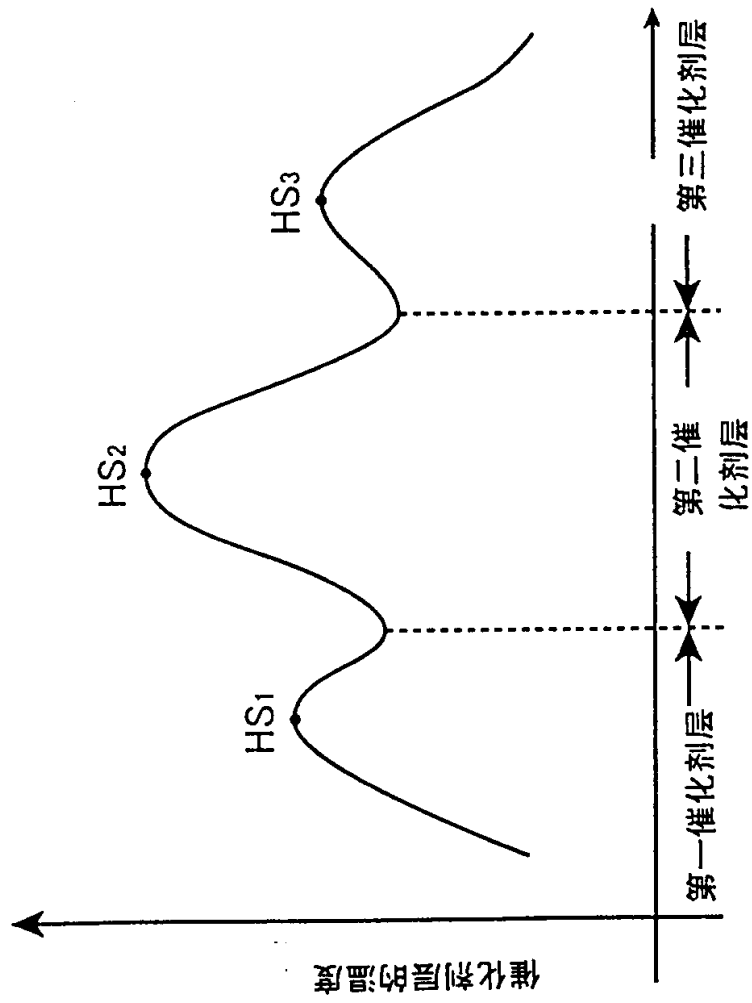


图 5