



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101360561 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200680051486. 5

(22) 申请日 2006. 12. 20

(30) 优先权数据

102005061382. 9 2005. 12. 21 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/070041 2006. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/071749 DE 2007. 06. 28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S · 内托 H · 希布施特

F · 罗索夫斯基 S · 施特克

J · 齐尔克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 张耀宏

(51) Int. Cl.

B01J 23/68 (2006. 01)

B01J 37/08 (2006. 01)

C07C 51/265 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

C07C 51/31 (2006. 01)

B01J 35/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1325365 A, 2001. 12. 05, 说明书第 1 页第 1-2 段, 第 3 页第 4 段, 第 14 页最后 1 段至第 15 页第 1-2 段, 第 23 页最后 1 段至第 24 页第 1 段.

DE 19705326 A1, 1998. 08. 13, 实施例 1.

审查员 丁德宝

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

预催化剂向催化活性银钨氧化物青铜的转化

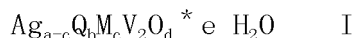
(57) 摘要

本发明涉及将包含惰性载体、有机碳源和含银和钨的多金属氧化物的预催化剂转化成包含惰性载体和催化活性银钨氧化物青铜的气相氧化催化剂的方法。根据所述方法, 在含有少于 10 体积% 氧的气氛中在至少 350°C 的温度下热处理预催化剂。在处理之前, 将预催化剂中碳源的量调节至低于临界量的值。通过在含氧气氛中在 80 至 200°C 的温度下分离和一部分碳源的同时分解来降低碳量。由此获得的催化剂用于芳烃的部分气相氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐。

1. 一种将包含惰性载体、有机碳源和含银和钒的多金属氧化物的预催化剂转化成包含惰性载体和催化活性银钒氧化物青铜的气相氧化催化剂的方法,其中:

碳源选自 (i) 具有 1 至 12 个碳原子和至少一个选自 OH、C = O 和 NH₂ 的官能团的化合物;和 (ii) 由具有 2 至 12 个碳原子和至少一个选自 OH、C = O 和 NH₂ 的官能团的重复单元形成的聚合化合物;

多金属氧化物具有通式 I



其中

a 为 0.3 至 1.9,

Q 为选自 P、As、Sb 和 / 或 Bi 的元素,

b 为 0 至 0.3,

M 是选自碱金属和碱土金属、Bi、Tl、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Au、Al、Fe、Co、Ni、Mo、Nb、Ce、W、Mn、Ta、Pd、Pt、Ru 和 / 或 Rh 的至少一种金属,

c 为 0 至 0.5,条件是 (a-c) ≥ 0.1,

d 为由式 I 中非氧元素的化合价和出现率确定的数,且

e 为 0 至 20;

在银钒氧化物青铜中,平均钒氧化态为 4.5 至 4.9;

其中预催化剂最初包含大于临界量或对应于临界量的碳源量;

其中

(i) 通过在含氧气氛中在 80 至 200℃ 的温度下处理预催化剂,通过烧除将碳源的量调节至低于临界量的值;并随后

(ii) 通过在包含少于 10 体积%氧的气氛中在至少 350℃ 的温度下热处理预催化剂,临界量是指在预催化剂热处理过程中开始还原成元素银时的碳源的量。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中热处理在惰性气流中进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中,在热处理前,将预催化剂中碳源的量调节到 0.5 至低于 2 重量%的值,所述值按碳计算并基于多金属氧化物的重量。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中,在热处理前,将预催化剂中碳源的量调节至低于或等于 1.3 重量%的值。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中烧除包括至少一个加热阶段,在此过程中以低于 5℃ / 分钟的速率升高预催化剂温度,以及至少一个平稳阶段,在此过程中将预催化剂温度保持基本恒定。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中烧除在空气流中进行。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在银钒氧化物青铜中,平均钒氧化态为 4.6 至 4.7。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中碳源选自具有 2 至 6 个碳原子和至少两个各自独立地选自 OH、C = O 和 NH₂ 的官能团的化合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中碳源选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、戊糖、己糖、草酸、草酸铵、丙二酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、抗坏血酸、苯甲酸、邻-、间-和对-甲苯酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中多金属氧化物以晶体结构存在,所述晶体结构的粉末 X-射线图的特征在于在 15.23 ± 0.6 , 12.16 ± 0.4 , 10.68 ± 0.3 , 3.41 ± 0.04 , 3.09 ± 0.04 , 3.02 ± 0.04 , 2.36 ± 0.04 和 **$1.80 \pm 0.04 \text{\AA}$** 的晶面间距 d 下的反射。

预催化剂向催化活性银钒氧化物青铜的转化

[0001] 本发明涉及一种将多金属氧化物预催化剂转化成含有催化活性银钒氧化物青铜的气相氧化催化剂,特别是将芳烃气相部分氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐所用的催化剂的方法。

[0002] 在工业上通过在固定床反应器中催化气相氧化芳烃如苯、邻 -、间 -、对 - 二甲苯、萘、甲苯或均四甲苯 (1,2,4,5- 四甲基苯) 来制备多种醛、羧酸和 / 或羧酸酐。根据原料,例如由此获得苯甲醛、苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸或苯均四酸酐。为此,使含氧气体 (例如空气) 和要氧化的原料通过设置在反应器中的许多管,各个管中设置有至少一种催化剂床。

[0003] WO 00/27753、WO 01/85337 和 WO 2005/012216 描述了包含氧化银和钒氧化物的多金属氧化物。热处理将该多金属氧化物转化成催化芳烃的部分氧化反应的银钒氧化物青铜。银钒氧化物青铜被理解是指 Ag:V 原子比小于 1 的银钒氧化物。它们是优选以层或隧道结构结晶的通常半导体或金属性导电的氧化固体, $[V_2O_5]$ 主晶格中的钒被部分还原成 V(IV)。多金属氧化物向银钒氧化物青铜的热转化经由一系列尚未详细理解的还原与氧化反应进行。

[0004] 在实践中,将多金属氧化物作为层施涂到惰性载体上以获得所谓的预催化剂。通常在氧化反应器中,在芳烃氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐的条件下将预催化剂原位转化成活性催化剂。为了防止对催化剂的热破坏,含有要氧化的烃的气流的烃载量必须在原位转化过程中从非常低的值缓慢增加,控制催化剂床中的热点温度。该过程通常持续数天或数周,直到获得在此进行生产性烃氧化的最终载量。

[0005] 具体而言,预催化剂的原位转化是一种耗时的工艺。此外,在工艺开始时精确计量少量烃在许多情况下是困难的。因此期望在气相氧化反应器外适当地预处理该预催化剂,以使生产性气相氧化可以在催化剂安装后立即开始。

[0006] WO 00/27753 公开了考虑影响参数,如气氛的组成、粘合剂的存在与否以及粘合剂的类型和量,预催化剂的转化也可以通过在高于 200 至 650°C 的温度下的热处理在氧化反应器外实施。应当在预备实验中确定最佳条件。该文献没有对这些条件作出任何更精确的记载。

[0007] 本发明的一个目的是说明一种可在氧化反应器外将预催化剂转化成活性气相氧化催化剂的方便方法。

[0008] 该目的根据本发明通过在包含少于 10 体积%氧的气氛中在至少 350°C 的温度下热处理预催化剂,以将包含惰性载体、有机碳源以及含银和钒的多金属氧化物的预催化剂转化成包含惰性载体和催化活性银钒氧化物青铜的气相氧化催化剂的方法来实现,其中在热处理前,将预催化剂中碳源的量调节至低于临界量的值 (非零),临界量是指在预催化剂热处理过程中开始还原成元素银时的碳源的量。

[0009] 在起始多金属氧化物中,钒以氧化态 5 (钒 (V)) 存在;在银钒氧化物青铜中,平均钒氧化态通常为 4.5 至 4.9,特别为 4.6 至 4.7。

[0010] 通过本发明的热处理获得的催化剂表现出足够耐磨性并可以没有任何问题地处

理,运输和引入反应管。

[0011] 实施热处理所用的气氛包含少于 10 体积%,优选少于 3 体积%,特别是少于 1 体积%的(分子)氧。通常,使用基本不含氧的惰性气体,优选氮气。热处理适当地在气流,优选惰性气流中进行。

[0012] 热处理可以在所有合适的装置,例如在塔盘炉、旋转球体炉、可加热反应器等中进行,在这些装置中,气流流过预催化剂床。热处理在至少 350°C,优选至少 400°C,特别是 400 至 600°C 的温度下进行。在所述范围内的较高温度通常实现银钒氧化物青铜的较高结晶度和较低 BET 表面积。加热速率不特别重要;1 至 10°C / 分钟通常是合适的。热处理的持续时间通常为 0.5 至 12 小时,优选 1 至 5 小时。

[0013] 预催化剂包含有机碳源。在预催化剂的热处理中,碳源被认为充当用于将多金属氧化物中存在的钒(V)部分还原成 V(IV) 的还原剂。

[0014] 合适的碳源是预催化剂制备中所用的典型助剂,例如作为成孔剂或粘合剂。一般而言,它们是(i)具有 2 至 12 个碳原子和至少一个选自 OH、C=O 和 NH₂ 的官能团的化合物;和/或(ii)由具有 2 至 12 个碳原子和至少一个选自 OH、C=O 和 NH₂ 的官能团的重复单元形成的聚合化合物。酮基(C=O)也可以是甲酰胺、羧酸、羧酸酯或羧酸酐基团的一部分。碳源优选选自具有 2 至 6 个碳原子和至少两个各自独立地选自 OH、C=O 和 NH₂ 的官能团的化合物。

[0015] 合适的碳源包括例如乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、戊糖、己糖、草酸、草酸铵、丙二酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、抗坏血酸、苯甲酸、邻-、间-和对-甲苯酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮。

[0016] 合适的碳源也包括如聚亚烷基二醇、聚亚烷基胺、多糖、聚乙烯基醇、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/马来酸酯或乙酸乙烯酯/乙烯共聚物之类的聚合物。

[0017] 已经发现,必须控制预催化剂中碳源的量。当碳源的量太高时,预催化剂的热处理不会形成银钒氧化物青铜,而是将多金属氧化物中存在的银离子还原成元素银。尽管银钒氧化物青铜具有深绿色,沉积在催化剂上的元素银表现为黑色。也可以在粉末 X-射线衍射图中检测出因可归因于立方银晶格的反射的元素银的存在。令人惊讶地,从碳源量的极限值突然发生还原成元素银。对于本专利申请,该极限值被称作“碳源的临界量”。

[0018] 临界量取决于碳源的化学性质。其可以由本领域技术人员在预备实验中容易地测定。例如,具有给定碳源含量的样品量预催化剂可以经过热处理(例如在氮气流中在 490°C 下 4 小时),并可以分析所得催化剂的元素银的存在。当还原成元素银时,本领域技术人员(在新鲜样品量的预催化剂中)可以逐步降低碳含量(根据下述方法)并再对预催化剂施以热处理。由此,可以迅速并直接借助几个实验来确定窄范围的临界量。

[0019] 优选在热处理前将预催化剂中碳源的量调节至低于 2 重量%的值(按碳计算并基于多金属氧化物的重量),例如 0.5 至低于 2 重量%的值,更优选至低于或等于 1.3 重量%的值。热处理前预催化剂中碳源的量通常为多金属氧化物重量的至少 0.1 重量%,通常至少 0.5 重量%。

[0020] 可以通过在氧气流中燃烧(预)催化剂活性组合物的精确称重样品并例如借助红

外测量池 (IR cell) 定量检测所形成的二氧化碳,测定碳含量。

[0021] 为了适当调节碳源的含量,本领域技术人员可以在预催化剂制备中相容地选择成孔剂、粘合剂和具有低碳含量的其它助剂或仅以次要量使用含碳的助剂。但是一般地,就多金属氧化物在载体上适当粘合、所需孔结构和其它因素而言,必须在制备预催化剂中使用相对大量的含碳助剂。

[0022] 在大多数情况下,预催化剂因此最初包含大于临界量或对应于临界量的碳源量。通常,未处理的预催化剂包含相当于多金属氧化物重量的 3 至 10 重量%碳的碳源量。可以通过在含氧气氛中在 80 至 200℃ 的温度下热处理或烧除预催化剂来将碳源的量调节至低于临界量的值。“烧除”应该被理解是指碳含量的降低,在此过程中一部分碳源蒸发掉,升华掉和 / 或氧化分解成如二氧化碳的气态产物。

[0023] 烧除可以在所有合适的装置,例如用于预催化剂的随后热处理的那些装置中进行。为了避免具有高放热性的碳源过快分解和对催化剂的潜在热破坏,烧除优选包括至少一个加热阶段,在此过程中以低于 5℃ / 分钟 (特别是低于 1.5℃ / 分钟) 的速率升高预催化剂温度,以及至少一个平稳阶段,在此过程中将预催化剂温度保持基本恒定。

[0024] 烧除在含氧气氛中进行;该气氛优选包含至少 5 体积%,例如至少 12.5 体积%,和至多 25 体积% (分子) 氧。方便使用空气。特别优选在空气流中进行烧除。在 80 至 200℃,优选 120 至 190℃ 的温度下进行烧除。

[0025] 合适的多金属氧化物、它们的制备和它们施涂到惰性载体上是本身已知的并且如 WO 00/27753、WO 01/85337 和 WO 2005/012216 中所述。

[0026] 一般而言,多金属氧化物具有通式 I

[0027]
$$\text{Ag}_{a-c}\text{Q}_b\text{M}_c\text{V}_2\text{O}_d \cdot e \text{H}_2\text{O} \quad \text{I}$$

[0028] 其中 a 为 0.3 至 1.9,优选 0.5 至 1.0,更优选 0.6 至 0.9;

[0029] Q 为选自 P、As、Sb 和 / 或 Bi 的元素,

[0030] b 为 0 至 0.3,优选 0 至 0.1,

[0031] M 是选自碱金属和碱土金属、Bi、Tl、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Au、Al、Fe、Co、Ni、Mo、Nb、Ce、W、Mn、Ta、Pd、Pt、Ru 和 / 或 Rh,优选 Nb、Ce、W、Mn 和 Ta,特别是 Ce 和 Mn 的至少一种金属,其中 Ce 最优选,

[0032] c 为 0 至 0.5,优选 0.005 至 0.2,特别是 0.01 至 0.1;条件是 $(a-c) \geq 0.1$,

[0033] d 为由式 I 中非氧元素的化合价和出现率确定的数,且

[0034] e 为 0 至 20,优选 0 至 5。

[0035] 多金属氧化物优选存在于晶体结构中,该晶体结构的粉末 X-射线图的特征在于在 15.23 ± 0.6 , 12.16 ± 0.4 , 10.68 ± 0.3 , 3.41 ± 0.04 , 3.09 ± 0.04 , 3.02 ± 0.04 , 2.36 ± 0.04 和 $1.80 \pm 0.04 \text{ \AA}$ 的晶面间距 d 下的反射。

[0036] 一般而言,式 I 的多金属氧化物的完整粉末 X-射线衍射图具有包括表 1 中所列的 17 项反射在内的反射。式 I 的多金属氧化物的粉末 X-射线图的较低强度的反射不计入表 1 中。

[0037] 表 1:

[0038]

反射	d	I _{相对} (%)
1	15, 23±0, 6	16
2	12, 16±0, 4	11
3	10, 68±0, 3	18
4	5, 06±0, 06	11
5	4, 37±0, 04	23
6	3, 86±0, 04	16
7	3, 41±0, 04	80
8	3, 09±0, 04	61
9	3, 02±0, 04	100
10	2, 58±0, 04	23
11	2, 48±0, 04	24
12	2, 42±0, 04	23
13	2, 36±0, 04	38
14	2, 04±0, 04	26
15	1, 93±0, 04	31

[0039] 在本申请中,X-射线反射以与所用X-辐射波长无关的晶面间距 $d[\text{\AA}]$ 的形式给出,其可以按通过 Bragg 公式测得的反射计算。

[0040] 根据基于“Recommendations 1984”of the IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry(参见 Pure&Appl. Chem. 57,603(1985)) 的 DIN 66131 测得的 BET 比表面积通常大于 1 平方米 / 克,优选为 3 至 250 平方米 / 克,特别是 10 至 250 平方米 / 克,更优选为 20 至 80 平方米 / 克。

[0041] 为了制备多金属氧化物,通常将五氧化二钒 (V_2O_5) 的悬浮液与银化合物溶液和金属组分 M 的化合物溶液和如果适当, Q 化合物溶液一起加热。用于该反应的溶剂可以是极性有机溶剂;所用溶剂优选为水。所用银盐优选为硝酸银。

[0042] 在使用时,选自 P、As、Sb 和 / 或 Bi 的元素 Q 可以以元素形式或氧化物或氢氧化物形式使用。优选使用它们的部分中和或游离酸,例如磷酸、氢砷酸、氢锑酸、磷酸氢铵、砷酸氢铵、锑酸氢铵和铋酸氢铵以及碱金属的磷酸氢盐、砷酸氢盐、锑酸氢盐和铋酸氢盐。所用元素 Q 最优选单独为磷,尤其是磷酸、亚磷酸、次磷酸、磷酸铵或磷酸酯形式,特别是磷酸二

氢铵形式。

[0043] 所用金属组分 M 的盐通常是水溶性盐,例如高氯酸盐或羧酸盐,特别是乙酸盐。优选使用所述金属组分 M 的硝酸盐,特别是硝酸铈或硝酸锰。

[0044] V_2O_5 与银化合物、金属组分 M 的化合物和如果适当 Q 的反应通常可以在室温或升高的温度下进行。一般而言,该反应在 20 至 375℃,优选 20 至 100℃,更优选 60 至 100℃ 的温度下进行。当反应温度高于所用溶剂的沸点温度时,反应适当地在压力容器中在反应体系自生压力下进行。反应条件优选选择成要使得反应可以在大气压下进行。根据转化的原料的类型和所用温度条件,该反应的持续时间可以为 10 分钟至 3 天。可以将反应时间延长至例如 5 天和更久。一般而言, V_2O_5 与银化合物、金属组分 M 的化合物以生成多金属氧化物的反应进行 6 至 24 小时。在反应过程中, V_2O_5 悬浮液的橙红色改变且新化合物以深褐色悬浮液形式形成。

[0045] 可以从反应混合物中分离由此形成的多金属氧化物。所得多金属氧化物悬浮液特别有利地被喷雾干燥。喷雾干燥通常在大气压或减压下进行。干燥气体的入口温度根据所用压力和所用溶剂确定 – 所用干燥气体通常是空气,但当然也可以采用其它干燥气体,例如氮气或氩气。干燥气体在喷雾干燥器中的入口温度有利地选择成要使得通过溶液蒸发冷却的干燥气体的初始温度长时间不超过 200℃。一般而言,干燥气体的初始温度要调节到 50 至 150℃,优选 100 至 140℃。

[0046] 预催化剂是由惰性载体材料和以涂层形式施加到其上的至少一层构成的催化剂前体,该层优选包含基于该层总重量的 30 至 100 重量%,特别是 50 至 100 重量%的式 I 多金属氧化物。该层更优选完全由式 I 的多金属氧化物构成。当催化活性层除了式 I 的多金属氧化物外还包含其它组分时,这些可以例如是惰性材料,例如碳化硅或块滑石,或用于将芳烃氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐的基于钒氧化物 / 锐钛矿的其它已知催化剂。该预催化剂优选包含预催化剂总重量的 5 至 25 重量%的多金属氧化物。

[0047] 用于预催化剂和被涂布催化剂的惰性载体材料可以是有利地用在用于将芳烃氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐的被涂布催化剂的制备中的几乎所有现有技术载体材料,例如石英 (SiO_2)、瓷器、氧化镁、二氧化锡、碳化硅、金红石、氧化铝 (Al_2O_3)、硅酸铝、块滑石 (硅酸镁)、硅酸锆、硅酸铈或这些载体材料的混合物。载体通常是“无孔的”。该术语被理解是“除工业无效量的孔外是无孔的”的含义,因为在技术上不可避免地在理想上不应包含任何孔的载体材料中存在少量孔。要强调的有利的载体材料特别是块滑石和碳化硅。载体材料的形式通常对于本发明的预催化剂和被涂布催化剂不重要。例如,可以使用球状、环状、片状、螺旋状、管状、挤出物形式或碎片状的催化剂载体。这些催化剂载体的尺寸对应于通常制备用于芳烃的气相部分氧化的被涂布催化剂所用的催化剂载体的尺寸。如上所述,上述载体材料也可以以粉末形式添加到本发明的被涂布催化剂的催化活性物质中。

[0048] 对于用多金属氧化物涂布惰性载体材料,可以使用已知方法。例如,分离和干燥后获得的多金属氧化物粉末浆料可以在加热的涂布筒中喷雾到催化剂载体上。也可以使用流化床涂布器将多金属氧化物涂料施加到催化剂载体上。可以在水,有机溶剂例如高级醇,多元醇例如乙二醇、1,4-丁二醇或丙三醇,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或环脲,如 N, N' - 二甲基亚乙基脲或 N, N' - 二甲基亚丙基脲或这些有机溶剂与水的混合物中制备多金属氧化物的悬浮液。可以加入溶解的或有利地为含水分散体形式的

有机粘合剂,优选共聚物,在这种情况下,基于本发明的多金属氧化物的悬浮液或浆料的固含量,通常使用 10 至 20 重量%的粘合剂含量。合适的粘合剂是例如乙酸乙烯酯 / 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 / 马来酸酯或乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物。

[0049] 被涂布催化剂用于将芳烃部分氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐,特别是用于用包含分子氧的气体将邻二甲苯和 / 或萘气相部分氧化成邻苯二甲酸酐或将甲苯气相部分氧化成苯甲酸和 / 或苯甲醛。为此,催化剂可以单独使用或与其它具有不同活性的催化剂,例如基于钒氧化物 / 锐钛矿的现有技术催化剂结合使用,在此情况下,不同催化剂通常放置在可设置在反应器中的一个或多个固定催化剂床中的单独催化剂床中。

[0050] 为此,将被涂布催化剂或预催化剂装入从外部,例如借助盐熔体,恒温至反应温度的管式反应器的反应管内。使反应气体在 100 至 650℃,优选 250 至 480℃的温度和在通常 0.1 至 2.5 巴,优选 0.3 至 1.5 巴的升高压力下,以通常 750 至 5000 小时⁻¹的表观速度通过由此制成的催化剂床。

[0051] 供应给催化剂的反应气体通常通过将包含分子氧和除氧外还可能包含合适的反应调节剂和 / 或稀释剂,例如水蒸汽、二氧化碳和 / 或氮气的气体与要氧化的芳烃混合来获得,且包含分子氧的气体通常可以包含 1 至 100 体积%,优选 2 至 50 体积%,更优选 10 至 30 体积%的氧,0 至 30 体积%,优选 0 至 20 体积%的水蒸汽,和 0 至 50 体积%,优选 0 至 1 体积%的二氧化碳,余量为氮气。为了获得反应气体,通常以 30 至 300 克 / 立方米 (STP),优选以 70 至 150 克 / 立方米 (STP) 要氧化的芳烃气体,供应包含分子氧的气体。包含分子氧的气体特别有利地为空气。

[0052] 在用于将芳烃部分氧化成醛、羧酸和 / 或羧酸酐的方法的优选实施方案中,据发现特别有利是由邻二甲苯和 / 或萘制备邻苯二甲酸酐中,芳烃首先在本发明的被涂布催化剂床上部分转化成反应混合物。然后可以使所得反应混合物或其一部分与至少一种其催化活性组合物含五氧化二钒和锐钛矿的其它催化剂接触。

[0053] 气流优选相继通过位于上游的一个催化剂床和位于下游的一个催化剂床,位于上游的催化剂床包含本发明的催化剂,位于下游的催化剂床包含至少一种其催化活性组合物含五氧化二钒和锐钛矿的催化剂。一般而言,位于下游的催化剂的催化活性组合物包含 1 至 40 重量%的以 V₂O₅ 计算的钒氧化物,60 至 99 重量%的以 TiO₂ 计算的二氧化钛,至多 1 重量%的以 Cs 计算的铯化合物,至多 1 重量%的以 P 计算的磷化合物,和至多 10 重量%的以 Sb₂O₃ 计算的锑氧化物。有利地,位于下游的催化剂床包含至少两层催化剂,它们的催化活性组合物具有不同的 Cs 含量,该 Cs 含量在气流流动方向上减小。

[0054] 通过下列实施例和对比例详细举例说明本发明。

[0055] 实施例

[0056] 实施例 1

[0057] 在 60℃下将 102 克 V₂O₅ (= 0.56 摩尔) 搅拌添加到 7 升软化水中。将该悬浮液与 4.94 克 CeNO₃ · 6H₂O 水溶液 (= 0.011 摩尔, Aldrich, 纯度 99%) 混合。在进一步搅拌下将 68 克 AgNO₃ (= 0.398 摩尔) 在 1 升水中的水溶液添加到所得橙色悬浮液中。随后,在 2 小时内将所得悬浮液的温度升至 90℃,并将该混合物在此温度下搅拌 24 小时。随后将所得深褐色悬浮液冷却并喷雾干燥 (入口温度 (空气) = 350℃,出口温度 (空气) = 110℃)。

该粉末的组成为 $\text{Ce}_{0.02}\text{Ag}_{0.71}\text{V}_2\text{O}_x$ 。

[0058] 所得粉末具有 61 平方米 / 克的 BET 比表面积。借助 Siemens D 5000 衍射仪, 使用 Cu-K α 辐射 (40kV, 30mA), 记录所得粉末的粉末 X- 射线图。该衍射仪配有自动主和次孔径系统和次要单色仪和闪烁检测器。根据粉末 X- 射线图, 获得下列晶面间距 $d[\text{\AA}]$, 附带相对强度 $I_{\text{相对}}[\%]$: 15.04 (11.9)、11.99 (8.5)、10.66 (15.1)、5.05 (12.5)、4.35 (23)、3.85 (16.9)、3.41 (62.6)、3.09 (55.1)、3.02 (100)、2.58 (23.8)、2.48 (27.7)、2.42 (25.1)、2.36 (34.2)、2.04 (26.4)、1.93 (33.2)、1.80 (35.1)、1.55 (37.8)。

[0059] 将粉末如下施加到硅酸镁环上: 将 350 克外径 7 毫米、长度 3 毫米且壁厚度 1.5 毫米的块滑石环在涂布筒中在 20°C 下用 85 克该粉末和 8.5 克草酸涂布, 经 20 分钟添加 50 毫升 12.5 重量% 甘油水溶液, 然后干燥。在所得预催化剂样品上测得的由此施加的催化活性物质的重量, 在 450°C 下热处理 1 小时后为最终催化剂总重量的 18 重量%。碳含量为大约 4 重量% (基于活性组合物)。

[0060] 在涂布之后, 将预催化剂在强制通风炉中在空气气氛下以 0.33°C / 分钟的加热速率加热至 140°C 并在此温度下保持 4 小时。在此处理后, 预催化剂中的碳比例为大约 1 重量% (基于活性组合物)。然后将预催化剂在旋转球体炉 (500 毫升球体) 中在 N_2 气氛下 (11 (STP) N_2/h , g 活性组合物) 以 2°C / 分钟的加热速率加热至 490°C, 并在此温度下保持 4 小时。

[0061] 在此处理后, 活性组合物具有深绿色外观; 碳含量为 0.007 重量% (基于活性组合物)。借助 X- 射线衍射法, 表明其是结晶 δ -青铜。BET 表面积为 3.9 平方米 / 克, 平均钒氧化态为 4.67。

[0062] 在将由此制成的催化剂与下游两层具有不同活性的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂一起安装到氧化反应器中之后, 邻二甲苯向邻苯二甲酸酐的气相氧化可以在大约 30 克 / 立方米 (STP) 空气的初始载量下开始, 该载量迅速升至大约 80 克 / 立方米 (STP)。

[0063] 为了比较, 原位制成的催化剂的拆出样品具有 0.005 重量% (基于活性组合物) 的碳含量。根据 X- 射线衍射法, 拆出的样品为结晶 δ -青铜 (根据粉末 X- 射线图, 获得下列晶面间距 $d[\text{\AA}]$, 附带相对强度 $I_{\text{相对}}[\%]$: 4.85 (9.8)、3.50 (14.8)、3.25 (39.9)、2.93 (100)、2.78 (36.2)、2.55 (35.3)、2.43 (18.6)、1.97 (15.2)、1.95 (28.1)、1.86 (16.5)、1.83 (37.5)、1.52 (23.5))。BET 表面积为 6.7 平方米 / 克, 平均钒氧化态为 4.63。

[0064] 对比例 2

[0065] 重复实施例 1, 只是第一处理步骤中的预催化剂在空气下加热仅 2 小时至 100°C。预催化剂中的碳含量为 2.6 重量%。预催化剂随后在氮气流中在 450°C 下保持 4 小时。

[0066] 所得催化剂是黑色的; 在粉末衍射图中, 观察到可归因于立方银晶格的单个强峰。没有观察到可归因于 δ -青铜的峰。BET 表面积为 30 平方米 / 克, 平均钒氧化态 4.1-4.2 (催化剂过度还原)。碳含量低于 0.02 重量%。

[0067] 对比例 3

[0068] 重复对比例 2, 只是在空气流中在 450°C 下进行热处理。

[0069] 根据 X- 射线衍射图, 所得催化剂的活性组合物包含 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 的混合物。平均钒氧化态为 4.8。