[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 19/30 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480030605.X

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528334C

[22] 申请日 2004.10.8
[21] 申请号 200480030605.X
[30] 优先权
[32] 2003.10.15 [33] DE [31] 10348625.9
[86] 国际申请 PCT/EP2004/011258 2004.10.8
[87] 国际公布 WO2005/037427 德 2005.4.28
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.17
[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 W·J·珀佩尔 K·哈特
T·约翰 C·瓦尔斯多夫
O·霍夫施塔特 M·拜尔
[56] 参考文献
CN1317369A 2001.10.17
US6518220B2 2003.2.11
US2003/0166976A1 2003.9.4
US6010604A 2000.1.4
US4441990A 1984.4.10
审查员 雷 军
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

包含具有圆外部摩擦面的催化非活性成型体的催化剂床

[57] 摘要

本发明涉及一种包含催化活性成型体和催化非活性成型体的物理混合物的催化剂床，其中催化非活性成型体在外部摩擦面上具有圆的边缘。

1. 一种包含催化活性成型体和催化非活性成型体的物理混合物的催化剂床，其中所述催化非活性成型体为在外部摩擦面上具有圆的边缘且端面的曲率半径为外径的 0.01-0.5 倍的空心圆柱体或环形体，并且所述催化活性成型体和催化非活性成型体不是球体。

2. 根据权利要求 1 的包含催化活性成型体和催化非活性成型体的物理混合物的催化剂床，其中所述催化活性成型体在外部摩擦面上具有圆的边缘。

3. 一种由催化活性成型体和催化非活性成型体制备催化剂床的方法，其中将在外部摩擦面上具有圆的边缘且端面的曲率半径为外径的 0.01-0.5 倍的空心圆柱体或环形体用作催化非活性成型体，并且所述催化活性成型体和催化非活性成型体不是球体。

4. 根据权利要求 1 的催化剂床在非均相催化固定床方法中的用途。

5. 根据权利要求 1 的催化剂床在放热气相方法中的用途。

6. 根据权利要求 1 的催化剂床在以下方法中的用途：将乙烯氧氯化为二氯化乙烯，将氯化氢氧化为氯气，将甲醇氧化为甲醛，将邻二甲苯或萘氧化为邻苯二甲酸酐，将乙烯氧化为环氧乙烷，将丁烷、丁烯、丁二烯或苯氧化为马来酸酐或将丙烷或丙烯氧化为丙烯醛或丙烯酸。

包含具有圆外部摩擦面的催化非活性成型体的催化剂床

本发明涉及包含催化活性成型体和催化非活性成型体的物理混合物的新型催化剂床，其中催化非活性成型体在外部摩擦面上具有圆的边缘。

EP-A-60 317 公开了在将乙烯氧氯化为二氯化乙烯的方法中用于稀释催化剂床的包含石墨的球形成型体。

US-A-5,202,511 公开了在将乙烯氧氯化为二氯化乙烯的方法中用于稀释催化剂床的包含如果合适的话已经用碱金属组分浸渍过的氧化铝的成型体。

EP-A-1 020 222 公开了在放热固定床方法中作为惰性物料用于稀释催化剂床的呈锐缘成型体如简单空心圆柱体或三叶体形式的铜。

在此使用的包含石墨或氧化铝的成型体的缺点在于在合成过程中形成机械磨耗材料，这导致压力下降。

在催化剂成型体的机械强度显著小于稀释材料成型体的情况下，尤其危险的是催化惰性成型体会使催化剂成型体受损，使得沿催化剂床压降增加以及催化活性降低。

因此本发明的目的是弥补上述缺点。

我们因此已经发现包含催化活性成型体和催化非活性成型体的物理混合物的本发明催化剂床，其中催化非活性成型体为在外部摩擦面上具有圆的边缘且端面的曲率半径为外径的 0.01-0.5 倍的空心圆柱体或环形体(Ringtabletten)，并且催化活性成型体不是球体。

本发明催化剂床可以按如下制备:

具有圆摩擦面且呈端面的曲率半径为外径的 0.01-0.5 倍的空心圆柱体或环形体形式的催化非活性成型体可以与优选具有圆摩擦面的催化活性成型体作为物理混合物一起用于催化剂床中，其中所述催化活性成型体不是球体。

物理混合物为机械均匀混合的催化活性成型体和催化非活性成型体。

本发明具有圆摩擦面的催化活性成型体或催化非活性成型体可以在适合的成型工具或压制工具中制得，优选在压片机中制得。

催化活性成型体与催化非活性成型体的混合比可以在宽的限度内变化并且重量比通常为 0.001:1-10000:1，优选 0.1:1-100:1，特别优选 0.5:1-10:1，尤其是 0.8:1-3:1。

对本发明而言，成型体为除球体外的所有已知成型体。虽然球体也没有锐缘，但它们通常表现出太高的压降。合适的催化活性成型体例如为实心圆柱体、环状体、鞍形体、三叶体或环形体，优选实心圆柱体或环形体，特别优选环形体。

催化活性成型体或催化非活性成型体可以具有边缘，甚至是锐缘，该边缘并不位于摩擦面上，即该边缘朝向各个成型体的内部。例如，根据本发明成型的环形体可以有面如端面，该面朝外缘是圆的，但在内孔边缘有锐缘。然而，优选仅有圆边缘的成型体(即根本没有锐缘)。

催化活性成型体和催化非活性成型体可以具有相同、相似或不同的几何形状。对催化活性成型体和催化非活性成型体二者来说，各种几何形状的混合物也都是可以的。优选具有与催化活性成型体相同或相似的几何形状的催化非活性成型体，并且尤其优选具有圆端面的环形体。非常特别优选其中端面朝外缘和朝内孔边缘二者都是圆的环形体。具有环状体形状的环形体也是适合的。

这种具有圆端面或“环状体”形状的环形体作为催化剂或催化剂载体是已知的(EP-A-184 790、EP-A-1 052 018、US-B-6,518,220)。

本发明使用的催化非活性成型体和催化活性成型体有利地具有如US-B-6,518,220(DE-A-100 09 017)中所述的几何形状。这样的成型体，优选空心圆柱体或环形体例如具有的端面曲率半径为外径的 0.01-0.5 倍，优选 0.05-0.4 倍，特别优选 0.1-0.2 倍。空心圆柱体或环形体通常具有的外径为 3-20mm，优选 3-10mm，特别优选 3-7mm，尤其是 3.5-6.5mm，并且内径为外径的 0.1-0.7 倍，以及长度为外径的 0.2-2 倍，优选 0.3-1.8 倍，特别优选 0.4-1.6 倍。

对本发明而言，边缘起始于小于或等于 90 度的内角。本发明所用的成

型体优选具有大于 90 度，尤其是大于 100 度的内角。

催化非活性成型体为其催化活性是催化活性成型体催化活性的 0-15%，优选 0-10%，特别优选 0-5%，尤其是 0-2%的成型体。

尤其是，催化非活性成型体还应在任何副反应催化方面尽可能地呈非活性，以使工艺的整体选择性最优化。

适于催化非活性成型体的材料例如(取决于方法的边界条件)为石墨、氧化铝、滑石、氧化硅或玻璃，优选氧化铝或滑石。使用的氧化铝尤其为 γ-、δ-、θ-或 α-氧化铝或这些氧化铝的混合物。优选具有低 BET 表面积的材料，其值为 0.01-200 m^2/g，优选 0.1-150 m^2/g，特别优选 0.2-120 m^2/g。这样的材料例如可以通过煅烧得到。在材料中也可以加入使其更加惰性的添加剂。例如，可以将成型体用含水的碱金属化合物如 NaCl、KCl，优选含水的具有挥发性阴离子的碱金属化合物如碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾浸渍，以及随后在 100-1200°C，优选 120-1000°C，特别优选 150-700°C 的温度下干燥。

催化非活性成型体可以用于任何非均相催化固定床方法中，优选用于放热气相方法中，尤其用于将乙烯氧氯化为二氯化乙烯的方法中，用于将氯化氢氧化为氯气中(Deacon 法)，用于将甲醇氧化为甲醛中(Formox®法)，用于将邻二甲苯或萘氧化为邻苯二甲酸酐中，用于将乙烯氧化为环氧乙烷中，用于将丁烷、丁烯、丁二烯或苯氧化为马来酸酐中或用于将丙烷或丙烯氧化为丙烯醛或丙烯酸中。

用于将乙烯氧氯化为二氯化乙烯的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如载于 Al_2O_3 载体上的氯化铜和由 WO-A-99/48606 已知的组合物。

用于将氯化氢氧化为氯气(Deacon 法)的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如氯化铜、三氧化二铬、钌化合物以及由 EP-A-743 277 已知的组合物。

用于将甲醇氧化为甲醛(Formox®法)的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如钼酸铁和由 US 3,716,495 已知的组合物。

用于将邻二甲苯或萘氧化为邻苯二甲酸酐的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如五氧化二钒或钒/钛氧化物如由 DE-A-2 510 994 或 WO-A-00/12214 已知的组合物。

用于将乙烯氧化为环氧乙烷的适合的催化活性组合物为已知用于此目的的催化活性组合物，例如已知的贵金属催化剂如由 DE 4 314 304、EP 0 557 833、EP 0 266 015 已知的组合物。

用于将丁烷、丁烯、丁二烯或苯氧化为马来酸酐的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如磷/钒混合氧化物如由 US 3,293,268 已知的组合物。

用于将丙烷或丙烯氧化为丙烯醛或丙烯酸的适合的催化活性组合物为所有已知用于此目的的催化活性组合物，例如多金属氧化物组合物如由 EP-A-608 838、US 3,475,488 或 EP-A-575 897 已知的组合物。