

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99811848.6

[51] Int. Cl.

B01J 35/06 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)
C07D 307/89 (2006.01)
C07C 45/33 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332764C

[22] 申请日 1999.10.7 [21] 申请号 99811848.6

[30] 优先权

[32] 1998.10.9 [33] US [31] 60/103,717

[32] 1999.9.29 [33] US [31] 09/407,436

[86] 国际申请 PCT/US1999/023347 1999.10.7

[87] 国际公布 WO2000/021944 英 2000.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.6

[73] 专利权人 ABB 拉默斯环球有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 H·E·巴纳 C·埃尔坎

C·-Y·黄 L·L·穆雷尔

R·A·奥维尔贝克 P·赖兰索姆

R·E·特鲁巴克 N·范德皮尔

C·Y·耶

[56] 参考文献

US5304330A 1994.4.19

US5096663A 1992.3.17

审查员 代玲莉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

选择性氧化方法及其催化剂

[57] 摘要

本发明公开了选择性氧化有机分子的方法，其包括在承载于网状结构的选择性氧化催化剂存在下使所述有机分子与氧气反应。

1. 选择性氧化有机分子的方法，其包括：

在固定床中，通过与承载于网状结构上的承载催化剂接触以选择性氧化有机分子，所述网状结构包含多个无规则定向的纤维的层，所述纤维具有小于 150 微米的直径，所述网状结构在没有承载催化剂时的空隙率为至少 85%，所述承载催化剂由微粒载体和承载于所述微粒载体上的选择性氧化催化剂构成，所述微粒载体具有不大于 50 微米的平均粒度。

2. 权利要求 1 的方法，其中网状结构的材料含有至少一种金属或金属氧化物。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述的微粒载体具有不大于 20 微米的平均粒度。

4. 权利要求 1 的方法，其中的网状结构是成形的结构填料的形式。

5. 权利要求 1 的方法，其中承载催化剂被涂敷在该网状结构上。

6. 权利要求 1 的方法，其中的选择性氧化是将烯烃氧化为烯化氧。

7. 权利要求 1 的方法，其中的选择性氧化是将邻二甲苯氧化为邻苯二甲酸酐。

8. 权利要求 1 的方法，其中的选择性氧化是将丙烯氧化为丙烯醛。

9. 权利要求 1 的方法，其中的选择性氧化是将丙烷氧化为丙烯醛。

10. 权利要求 1 的方法，其中的选择性氧化是将丙烯醛氧化为丙烯酸。

11. 权利要求 6 的方法，其中的微粒载体具有大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

12. 权利要求 1 的方法，其中包括承载催化剂的网状结构具有至少 60% 并且不大于 95% 的空隙率。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述选择氧化在管式反应器中进行，其中在所述管式反应器的管子中包括所述承载于所述网状结构上的承载催化剂。

14. 一种用于进行选择氧化化的催化剂组合物，

所述组合物由网状结构和承载于网状结构上的承载催化剂组成，所述网状结构包含多个无规则定向的纤维的层，所述纤维具有小于 150 微米的直径，所述承载催化剂由微粒载体和承载于所述微粒载体上的选择性氧化催化剂构成，所述微粒载体具有不大于 50 微米的平均粒度，所述网状结构在没有承载催化剂时的空隙率为至少 85%。

15. 权利要求 14 的组合物，其中的选择性氧化催化剂含有银，且所述组合物催化乙烯转化为环氧乙烷的氧化反应。

选择性氧化方法及其催化剂

本申请要求 1998 年 10 月 9 日申请的美国在先申请 No 60/103717 的优先权。

技术领域

本发明涉及通过选择性氧化方法制备的化学产物，更具体地说，本发明涉及在承载于网状结构的催化剂存在下的选择性氧化方法。

背景技术

在石化工业中，存在通过选择性氧化方法生产的产物。选择性氧化方法是指原料组分与分子氧或含分子氧物流，例如空气反应，而该反应在完全氧化为二氧化碳和水之前停止。

例如，邻苯二甲酸酐通过选择性氧化方法制备。用于生产邻苯二甲酸酐的大多数装置采用填充了涂敷活性催化剂的惰性(拉西)环或颗粒的多管式反应器。该反应是高放热的，通常由于温度控制或除去热量差而发生产物-邻苯二甲酸酐的过度氧化。事实上邻二甲苯的转化是完全的，但对于邻苯二甲酸酐的选择性则远低于 100%，最佳工业过程已知具有约 80% 的收率。

环氧乙烷在工业上也是通过选择性氧化方法制备的，所述方法包括在催化生产环氧乙烷的催化剂存在下环氧化乙烯。用于该生产过程的催化剂通常是承载于合适载体上的含银催化剂。

环氧乙烷的生产过程是放热反应，通常为除去反应热，环氧乙烷在管式反应器中生产，在反应器中气态乙烯和含氧气体在气相中在多个管子中的载体上的催化剂床层上反应，反应释放的热量通过使用环绕管子的循环冷却剂除去。

环氧乙烷的收率取决于乙烯向环氧乙烷的转化率和该转化过程的选择性。通常，较高的温度增加转化率而降低选择性，因而将转化率相对于选择性平衡以得到合适的收率。通常，人们尝试通过采用与工业用于环氧乙烷生产过程的含银催化剂结合的各种促进剂以改善环氧乙烷的收率。

丙烯酸的收率取决于将丙烯或丙烷氧化为丙烯醛和将丙烯醛进一步氧化为丙烯酸的转化率和选择性。通常，较高的温度增加转化率

而降低选择性，因而将转化率相对于选择性平衡以得到合适的收率。通常，人们尝试通过改性通常使用的混合氧化物催化剂以增加选择性。

因此，人们需要改善使用分子氧的有机化合物的选择性氧化方法。

发明内容

本发明提供了一种选择性氧化有机分子的方法，其包括：

在固定床中，通过与承载于网状结构上的承载催化剂接触以选择性氧化有机分子，所述网状结构包含多个无规则定向的纤维的层，所述纤维具有小于 150 微米的直径，所述网状结构在没有承载催化剂时的空隙率为至少 85%，所述承载催化剂由微粒载体和承载于所述微粒载体上的选择性氧化催化剂构成，所述微粒载体具有不大于 50 微米的平均粒度。

在一个优选的实施方案中，其中网状结构的材料含有至少一种金属或金属氧化物。

在一个优选的实施方案中，其中所述的微粒载体具有不大于 20 微米的平均粒度。

在一个优选的实施方案中，其中的网状结构是成形的结构填料的形式。

在一个优选的实施方案中，其中承载催化剂被涂敷在该网状结构上。

在一个优选的实施方案中，其中的选择性氧化是将烯烃氧化为烯化氧。

在一个优选的实施方案中，其中的选择性氧化是将邻二甲苯氧化为邻苯二甲酸酐。

在一个优选的实施方案中，其中的选择性氧化是将丙烯氧化为丙烯醛。

在一个优选的实施方案中，其中的选择性氧化是将丙烷氧化为丙烯醛。

在一个优选的实施方案中，其中的选择性氧化是将丙烯醛氧化为丙烯酸。

在一个优选的实施方案中，其中的微粒载体具有大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表

面积。

在一个优选的实施方案中，其中包括承载催化剂的网状结构具有至少 60%并且不大于 95%的空隙率。

在一个优选的实施方案中，其中所述选择氧化在管式反应器中进行，其中在所述管式反应器的管子中包括所述承载于所述网状结构上的承载催化剂。

本发明提供了一种用于进行选择氧化催化反应的催化剂组合物，所述组合物由网状结构和承载于网状结构上的承载催化剂组成，所述网状结构包含多个无规则定向的纤维的层，所述纤维具有小于 150 微米的直径，所述承载催化剂由微粒载体和承载于所述微粒载体上的选择氧化催化剂构成，所述微粒载体具有不大于 50 微米的平均粒度，所述网状结构在没有承载催化剂时的空隙率为至少 85%。

在一个优选的实施方案中，其中的选择氧化催化剂含有银，所述组合物催化乙烯转化为环氧乙烷的氧化反应。

根据本发明的一个方面，其提供了选择氧化方法，其中有机化合物与分子氧在承载于微粒载体上的合适氧化催化剂存在下反应，其中该载体上的催化剂承载于网状材料的非微粒催化剂载体结构上。术语“承载于网状物”包括在网状物上涂敷载体上的催化剂以及在网状物的空隙中夹带载体上的催化剂。

具体实施方式

承载于网状物的载体上的催化剂用于固定床，该反应优选是气相反应。

更具体地说，该网状物由纤维或金属丝组成，例如金属丝或纤维网、金属毡或金属网、金属纤维过滤器等。该网状结构可由单一的层组成，或可包括超过一层的金属丝（例如编织的金属丝结构或纺织的金属丝结构），优选由许多金属丝或纤维的层组成以形成材料的三维网络。在优选的实施方案中，该载体结构由许多在层中无规则定向的纤维层组成。一种或多种金属可用于生产金属网状物。此外，除单独的金属或与金属混合之外，该网状纤维可由下列材料形成或包括下列材料，例如碳、金属碳化物、金属氧化物或陶瓷。

在其中网状结构由多层纤维组成以形成材料的三维网络的优选实施方案中，该载体的厚度为至少 5 微米，通常不超过 10 毫米。根

据优选的实施方案，网络的厚度为至少 50 微米，更优选至少 100 微米，并通常不超过 2 毫米。

形成多个纤维层的纤维的厚度或直径通常小于约 500 微米，优选小于约 150 微米，更优选小于约 30 微米。在优选实施方案中，这些纤维的厚度或直径是约 8-约 25 微米。

三维网状结构可如 US5304330、5080962、5102745 或 5096663 中所述生产。然而，应当理解，该网状结构可通过除上述专利中所述方法以外的方法形成。

在本发明中使用的网状结构(在网状物上没有载体上的催化剂)具有至少 45%，优选至少 55%，更优选至少 65%，最优选至少约 85% (例如至少 90%) 的空隙率，通常空隙率不超过约 98%。用于本文的术语“空隙率”通过将开口的结构体积除以结构(开孔和网状物)的总体积乘以 100 测定。通常平均空隙开口为至少 10 微米，优选至少 20 微米。

承载催化剂的催化剂载体是微粒形式的载体，该载体上的催化剂随后承载于网状结构上。用于本文的术语微粒包括和包含球形颗粒、长颗粒、纤维等。通常该承载选择性氧化催化剂的微粒的平均粒度不超过 200 微米，通常不大于 50 微米，在大多数情况下平均粒度不超过 20 微米。通常，该微粒的平均粒度是至少 0.002 微米，更通常为至少 0.5 微米。当承载于微粒载体上的催化剂涂敷在网状物上时，该催化剂载体的平均粒度通常不超过 10 微米，当在网状物中夹带时，通常不超过 150 微米。

根据本发明的优选方面，选择性氧化方法在固定床中进行，微粒载体具有上述的平均粒度，该粒度明显小于现有技术中固定床方法使用的粒度。

在本发明的实施方案中，用作承载于微粒载体上的氧化催化剂的载体的网状结构是成形的结构填料的形式。该填料可被构型以在选择性氧化反应器中的催化剂上提供气相湍流流动。该网状催化剂载体结构可以合适的波纹提供以产生增加的湍流，此外，该网状结构可包括薄片或涡流发生器以提供湍流。该湍流发生器产生径向(和纵向)方向的混合，与现有技术中已知的方法相比改善壁上的热传递。这可以通过在与壁接触的结构上增加湍流发生器实现，在壁上改善的热传递特

性导致整体较低的温度，和因而较高的选择性。结构填料还可以是模件形式，例如一个或多个薄片的卷，将其放置在反应器管中使得模件的通道沿着管子的纵向方向。该卷可包括平的、波状或波浪状或它们的组合的薄片，薄片可包含翅片或孔以促进混合。该薄片还可成型为波状长条，它们由精确适合于管子粒度的平薄片彼此隔开，通过焊接、金属丝、圆柱形平薄片或它们的组合连接在一起。

应当理解，承载载体上的催化剂的网状载体可以除结构薄片以外的形式使用，例如该网状载体可成型为环、颗粒、带状物等，作为填料床用于反应器中。在一实施方案中，该颗粒大小小于现有技术中已知的填料床颗粒大小。

承载于网状结构的载体上的选择性氧化催化剂可作为形成网状结构的金属丝或纤维上的涂层存在于网状载体上和/或存在和夹带在网状结构的空隙中。

在其中承载于微粒载体上的催化剂作为网状催化剂结构上的涂层存在的实施方案中，该网状催化剂结构可首先用微粒载体涂敷，随后在作为网状结构上的涂层存在的微粒载体中加入选择性氧化催化剂。此外，可将承载于微粒载体上的催化剂涂敷在网状物上。含有或不含催化剂的微粒载体可通过各种技术，例如浸涂或喷洒涂敷在该网状结构上。

该载体上的催化剂颗粒可通过使网状结构与包括分散在液体中的颗粒的液体涂敷组合物(优选以涂敷浴形式)在使该涂敷组合物进入或芯给进入网状结构和在网状结构内部和外部形成多孔涂层的条件下接触。

此外，将该网状结构用含有活性催化剂的微粒载体涂敷或将该网状结构用催化剂前体的颗粒涂敷。

在优选实施方案中，该液体涂敷组合物具有不大于 175 厘施的动力学粘度和不大于 300 达因/厘米的表面张力。

在一实施方案中，该载体上的催化剂或催化剂载体通过浸涂涂敷在该网状物上。在优选实施方案中，该三维网状材料在涂敷之前被氧化，例如在空气中在 300℃-700℃ 的温度下加热。在某些情况下，如果该网状材料被有机物质污染，在氧化之前洗涤该网状材料，例如用有机溶剂，例如丙酮洗涤。

涂敷浴优选是颗粒在其中分散的有机溶剂和水的混合溶剂体系。该溶剂体系的极性优选低于水的极性，以避免催化剂的高溶解性并得到用于涂敷的高质量淤浆。该溶剂体系可以是水、酰胺、酯和醇的混合物。该涂敷浴的动力学粘度优选小于 175 厘泊，其表面张力优选小于 300 达因/厘米。

在本发明的优选实施方案中，所涂敷的网状结构包括金属丝或纤维，选择所涂敷的金属丝或纤维或以一定方式处理，使其表面张力高于 50 达因/厘米，该表面张力用如“化学进展 (Advances in Chemistry), 43, 接触角, 可湿性和粘附力 (Contact Angle, Wettability and Adhesion), 美国化学学会 (American Chemical Society), 1964”中描述的方法测定。

在涂敷包括金属纤维的网状结构时，该液体涂敷组合物优选具有约 50-300 达因/厘米，和更优选约 50-150 达因/厘米的表面张力，由 T. C. Patton, 涂料流动和颜料分散 (“Paint Flow and Pigment Dispersion”), 第 2 版, Wiley-Interscience, 1979, 223 页中所述通过毛细管方法测定。同时，该液体涂敷组合物具有不大于 175 厘泊的动力学粘度，由如 P. C. Hiemenz, 胶体的原理和表面化学 (“Principles of colloid and Surface Chemistry”), 第 2 版, Marcel Dekker Inc., 1986, 182 页中所述用毛细管粘度计测定。

在该实施方案中，所涂敷的金属的表面张力与该液体涂敷组合物的粘度和表面张力相协调使得液体涂敷组合物进入结构内部，以在网状结构上产生微粒涂层。所涂敷的金属优选具有大于 50 达因/厘米的表面张力，并优选高于液体涂敷组合物的表面张力，以得到液体自发的润湿并渗透进入网状物的内部。

在其中所涂敷的结构金属不具备所需的表面张力的情况下，可对该结构进行热处理以得到所需的表面张力。

该液体涂敷组合物可不用任何导致微粒涂层与结构粘结的粘合剂或添加剂制备。

所涂敷的结构表面还可被化学或物理改性，以增加表面与形成涂层的微粒之间的吸引力，例如表面的热处理或化学改性。

涂敷浴的固体含量通常是约 2%-约 50%，优选约 5%-约 30%。

该浴还可含有添加剂，例如表面活性剂、分散剂等。通常，在涂

数浴中添加剂与颗粒的重量比为 0.0001-0.4, 更优选 0.001-0.1。

该网状物优选通过将网状物浸入涂敷浴一次或多次涂敷, 同时在浸涂之间干燥或焙烧。该浴的温度优选为室温, 但必须足够地低于浴中液体的沸点。

在涂敷后, 包括了由许多颗粒组成的多孔涂层的网状物被干燥, 优选网状物为垂直位置。干燥优选通过在 20℃-150℃, 更优选 100℃-150℃ 的温度下与流动气体(例如空气)接触完成。在干燥后, 涂敷的网状物优选在例如 250℃-800℃, 优选 300℃-500℃, 最优选在约 400℃ 下焙烧。在优选实施方案中, 协调温度和空气流速以产生不会负面影响催化剂涂层, 例如裂缝、孔的阻塞等的干燥速率, 在许多情况下, 优选较慢的干燥速率。

所形成的涂层的厚度可发生变化, 通常该厚度为至少 1 微米, 通常不超过 100 微米, 涂层厚度一般不超过 50 微米, 更常见为不超过 30 微米。

所涂敷的网状物的内部具有多孔性, 它足以使涂层中的颗粒渗透或迁移到三维网络中。因此, 事实上三维材料孔的大小和涂层中的颗粒的粒度决定了可沉积在网状物内部的涂层的数量和均匀性和/或网络中的涂层厚度。孔的大小越大, 根据本发明可均匀涂敷的涂层的厚度越大。

在其中该颗粒是催化剂前体形式的情况下, 处理颗粒沉积后的产物以将催化剂前体转化为活性催化剂。在其中沉积在材料的三维网络中的颗粒是催化剂载体的情况下, 活性催化剂或催化剂前体可随后通过例如喷洒、浸涂或浸渍涂敷于该载体。

在使用涂敷浴时, 在某些情况下该涂敷浴可包含添加剂。这些添加剂改变涂敷浴的物理特性, 尤其是粘度和表面张力, 使得在浸涂过程中发生网状物的渗透, 能够得到在网状物内部和外部均匀分布的涂层。溶胶不仅改变涂敷浴的物理性质, 还用作粘合剂, 在沉积后, 干燥和焙烧颗粒。

可提及的代表性的稳定剂是: 聚合物, 如聚丙烯酸、丙烯胺、有机季铵化合物或其它根据这些颗粒选择的特定混合物。此外, 有机溶剂可用于相同的用途。这类溶剂的实例是醇类或液体石蜡。通过例如加入硝酸控制淤浆的 pH 值是改变涂敷淤浆的粘度和表面张力的另一

种方法。含有或不含催化剂的微粒可以如 1998 年 9 月 17 日申请的 US 申请 No 09/156023 中所述, 通过电泳涂敷法涂敷在网状催化剂载体上。在该方法中, 金属丝网状结构用作电极之一, 含有或不含催化剂的所需粒度的微粒载体(它优选还包括溶胶形式的载体以促进较大颗粒与金属丝网的粘连)悬浮在涂敷浴中。将电势加在电极上, 电极之一是由许多纤维层形成的网状结构, 该网状结构用含有或不含催化剂的载体电泳涂敷。如果载体不包括催化剂, 随后通过将该结构(它含有载体涂层)浸入含有催化剂和优选一种或多种促进剂的合适溶液中, 将邻苯二甲酸酐催化剂加入该催化剂结构中。

如上所述, 载体上的选择性氧化催化剂可通过在网状物的空隙中夹带或保留微粒载体承载于网状物上。例如在生产由许多不规则定向纤维层组成的网状结构中, 微粒载体可包括在用于生产网状结构的混合物中, 从而生产带有保留在网状物空隙中的微粒载体的网状结构。例如该网状结构可如上述专利中所述生产, 带有加入含有纤维和粘合剂, 例如纤维素的网状物的合适微粒载体。所生产的网状结构包括保留在网状结构中的载体颗粒。保留在网状结构中的微粒载体随后通过现有技术中的已知方法用选择性氧化催化剂浸渍。

由本文教导, 这些和其它实施方案对本领域技术人员来说是显然的。

虽然在优选实施方案中, 基本上该材料的全部厚度涂敷以催化剂, 但用该颗粒涂敷少于全部厚度在本发明的实质和范围内, 在本发明的实质和范围内, 在该三维结构中还可以具有不同的涂层厚度。

本发明的催化剂结构可用于使用现有技术中已知的氧化过程的选择性氧化方法中, 然而, 存在改善的收率。改善的收率可通过在能够得到的增加的选择性下增加转化率和/或在上述使用的转化率下增加选择性得到。

根据本发明的另一方面, 以网状物和载体上的催化剂为基准计, 氧化催化剂(承载于微粒载体上的催化剂)以按重量计至少 5%, 优选至少 10% 的数量承载于网状结构上, 载体上的催化剂的数量通常不超过 80%, 更常见不超过 50%。在一个实施方案中, 在其中在加入载体上的催化剂之前, 该网状结构的空隙率为约 90% 的情况下, 载体上的催化剂的重量百分数为约 5%-约 40%, 当空隙率为约 95% 时, 载

体上的催化剂的重量百分数为约 5%-约 80%。在优选实施方案中，包括了载体上的催化剂的网状结构以在反应区域中提供至少 60%，优选至少 70% 的空隙率的数量使用，通常在该优选实施方案中，空隙率不超过约 95%。

在本发明的实施方案中，选择性氧化在管式反应器中进行，反应器装有插入管中的催化剂结构，有机化合物和氧气在其中反应。在本发明的该实施方案中，用作催化剂载体的网状结构被成型以提供流过催化剂表面的气相的湍流和分散在反应器管壁上的层流。与现有技术中已知的填料床相比，该网状催化剂载体结构可提供合适的波纹以提供管子中的湍流，并用于增加在反应器壁上接触点的数量。

本发明可适用于各种使用分子氧的有机化合物的催化选择性氧化方法。在大多数情况下，该有机化合物是烃；例如芳烃或饱和或不饱和脂族烃。作为代表性实例，可提及的有将萘和/或邻二甲苯氧化为邻苯二甲酸酐；苯、丁烷和/或丁烯氧化为马来酸酐；脂族烃氧化为相应的环氧化合物，例如烯烃氧化为烯化氧；伯醇氧化为醛（例如甲醇氧化形成甲醛）；烯烃或烷烃氧化为醛（例如丙烯和/或丙烷氧化为丙烯醛）；醛氧化为羧酸（例如丙烯醛氧化为丙烯酸）等的选择性氧化方法。

例如，丙烯的部分氧化通常在两级系统中进行，在换热器中预热的反应原料气体，丙烯、蒸汽和空气的混合物输入第一反应器，其中在由多价金属（钼为主要组分）的氧化物组成的催化剂存在下，在 350-400 °C 下丙烯氧化为丙烯醛 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) (EP 专利申请 0911311A1)。

反应的气体随后直接输入第二反应器，其中主反应是丙烯醛氧化为丙烯酸 (250-300 °C)。两个反应器的反应压力为近似常压，接触时间为几秒钟（例如 US4111983、US4333858、US4410858、US4415752）。反应热量通常由通过反应器的壳程循环的热传递介质，例如作为蒸汽回收的水除去。根据本发明，该方法用承载于上述类型的网状物的选择性氧化催化剂进行。

作为选择性氧化方法的另一代表性实例，是将邻二甲苯预热和蒸发到空气物流中。空气含有约 60-约 100 克邻二甲苯/立方米，该邻二甲苯浓度在爆炸极限之外。该空气/邻二甲苯混合物随后通过装填上

述类型的结构催化剂的多管反应器,操作压力为近似常压。通常 50000 公吨的装置装有约 17000 根管子,这些管子装填本发明的催化剂。该反应器由两个相邻在管线内的反应区组成,每个区用单独的盐浴冷却,然而,对于在每个区中的本发明的催化剂结构,其承载的催化剂在每个区中可以是不同的。硝酸钾和亚硝酸钠的低共熔混合物用于冷却。在第一区中盐的温度可以比第二区域中的温度高约 10℃。钒和钛氧化物是该催化剂的主组分,在第一区中在催化剂的主组分中加入少量铯(或铷)氧化物以降低该催化剂的活性。同样,在第二区中的催化剂主组分中加入少量磷氧化物以增加活性。气体以约 350℃-360℃ 的温度离开反应器,邻二甲苯的转化实际上是完全的,主要的副产物是二氧化碳和水,还形成了马来酸酐、2-苯并[c]呋喃酮,和痕量的其它物质。

由反应器形成的气体混合物被预冷却,随后输入转换的冷凝器系统,其中邻苯二甲酸酐作为固体冷凝在翅片管上。该转换的冷凝器随后在自动转换循环中用传热油加热。在加热过程中,该沉积的邻苯二甲酸酐熔化,在储槽中收集,最后,粗产物在两个蒸馏塔中纯化。

热量的除去和精确的温度控制对该方法是决定性的。这些因素不仅对于避免过高的温度,而且对于获得更好的收率也是重要的。在使用现有技术的催化剂结构时,即使在管直径仅为一英寸(2.54cm)时在径向仍然常常存在大的温度梯度。这是由于高反应热与催化剂床层除热能力差的结果。催化剂温度应为约 340℃-350℃,但由于热传递限制和温度梯度,在某些热点温度高达 440℃ 不是罕见的。在这些更高的温度下,由于邻苯二甲酸酐氧化为二氧化碳,对邻苯二甲酸酐的选择性几乎为零。通过使用本发明的催化剂结构,存在改善的选择性(改善的收率)。如下是邻苯二甲酸酐催化剂的代表性实例:

涂敷含有五氧化钒和二氧化钛的催化活性物质的薄(0.02-2.0mm 厚)层的球形惰性载体(参见 DE-A1442590)。还使用载体上的催化剂,其中催化活性物质掺杂磷(US3684741)或铷和/或铯(US4007136、US4096094、US5910608)。

根据本发明,该选择性氧化方法用承载于上述网状物上的载体上的催化剂完成。

在另一实施方案中,选择性氧化是选择性环烯化氧烃形成烯化氧

的方法。该反应的实例是乙烯在气相中环氧化形成环氧乙烷。环氧乙烷的收率取决于乙烯向环氧乙烷的转化率和该转化的选择性。通常较高的温度增加转化率并降低选择性，从而将转化率相对于选择性平衡以得到最佳收率。在该实施方案中，乙烯在承载于微粒载体上的选择性氧化催化剂存在下选择性氧化，该载体上的催化剂承载于网状结构。

在一个实施方案中，用于承载将烯烃转化为烯化氧的催化剂的微粒载体具有 $0.1\text{--}5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在另一实施方案中，该表面积大于先前现有技术中使用的催化载体的表面积。由现有技术已知，该现有技术的载体优选具有 $0.1\text{--}5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，该现有技术载体优选由 α -氧化铝形成。在该实施方案中，微粒催化剂载体是具有大于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，优选大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的多孔载体。在大多数情况下，该表面积不超过 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。该表面积用 Brunauer, Emmett and Teller (BET) 方法测定。该载体是耐热的多孔载体，该载体的代表性实例可以是氧化铝、碳化硅、氧化硅、氧化锆、氧化钛或氧化硅/氧化铝载体。优选的载体是 α -氧化铝或过渡氧化铝，例如 γ -、 δ -或 θ -氧化铝。

作为代表性实例，烯烃和氧气在气相中在承载于网状载体结构上的载体上的烯化氧催化剂存在下在固定床反应器中反应，该反应器优选是管式反应器。

在本发明的方法中，烯烃的分压可以是 $0.1\text{--}30$ 巴 ($10\text{kPa}\text{--}3\text{MPa}$)，优选 $1\text{--}30$ 巴 ($100\text{kPa}\text{--}3\text{MPa}$)。氧气与烯烃的摩尔比可以是 $0.05\text{--}100$ ，氧气的分压可以是 0.01 巴 (1kPa)，优选 $0.1\text{--}20$ 巴 ($10\text{kPa}\text{--}2\text{MPa}$)，优选 $1\text{--}10$ 巴 ($100\text{kPa}\text{--}1\text{MPa}$)。氧气可以空气形式或优选以工业氧气形式提供。稀释剂，例如氩、氮、氩、二氧化碳和/或甲烷可按总体积计以 $10\text{--}80\%$ ，优选 $40\text{--}70\%$ 的比例存在。合适的稀释剂包括上述的甲烷和例如 $100\text{--}20000\text{ppm}$ (体积) 乙烷，优选含有少量，例如 $10\text{--}10000\text{ppm}$ (体积) $\text{C}_3\text{--}\text{C}_6$ 烷烃。必须使用在爆炸极限之外的气体组合物进行操作。

温度合适地为 $180\text{--}320^\circ\text{C}$ ，优选 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ，更优选 $220\text{--}290^\circ\text{C}$ 。接触时间应足以转化 $0.5\text{--}70\%$ ，例如 $2\text{--}20\%$ ，优选 $5\text{--}20\%$ 的乙烯，而未转化的乙烯在分离产物后合适地循环，并选择性地在未转化的氧

气存在下,适当和合适的是在部分除去 CO_2 后。合适的是 15-50%,优选 25-40% 的氧气原料被消耗。优选 CO_2 的含量应为 1-10 体积%,更优选 1.5-8 体积%。

该反应通常在由在合适壳程中的多个平行长管子组成的管式反应器中进行,该壳程提供合适的冷却剂以除去反应放热。这些管子通常具有 0.5-2.5 英寸 (1.27-6.35cm) 的内径,管长为约 15-30 英尺 (4.57-9.14m)。

在优选的实施方案中,烯化氧在多根含有承载于网状结构的载体上的催化剂的管子中生产,通过这些管子的压力降为小于 2 巴 (200kPa),优选小于 1.75 巴 (175kPa)。

本发明将用如下实施例描述;然而,本发明的范围不受其限制。

实施例 1

通过混合 279.0g 蒸馏水和 46.5g 甲酰胺制备混合溶剂。将 144.5g 锐钛矿、26.5g 草酸氧钒、3.9g 三氧化铋和 0.19g 碳酸铷与溶剂混合以得到初级淤浆溶液。该淤浆在 Eiger 球磨机中研磨得到约 0.8 微米的粒度,最终研磨的淤浆中固体含量经测定为 29.1 wt%。在 316 不锈钢制造的平薄片上以 0.8mm 的厚度(预先用丙酮洗涤并在 300℃ 下热处理)涂敷该淤浆,产生 26.9 wt% 的催化剂承载量。该承载量是在空气喷枪处理以除去过量淤浆的,在室温下干燥并在 120℃ 的烘箱中干燥后测定。在氮气气氛下在 450℃ 下焙烧后,经测定最终的承载量为 25.3 wt%。

实施例 2

用如下方法用实施例 1 中使用的淤浆对预先用丙酮洗涤和在 300℃ 下热处理的十个波纹薄片进行涂敷:浸涂,随后气刀 (air-knife) 吹 (5 巴 (500kPa))、室温干燥和 120℃ 烘箱干燥,得到的产品显示 25.1 wt% 的平均催化剂承载量。

实施例 3

装填在 15mm 直径, 254mm 高度,用丙酮洗涤和在 300℃ 加热 (1 小时) 的波纹型结构填料用实施例 1 中描述的相同淤浆进行涂敷,根据实施例 2 的方法得到 23.3 wt% 催化剂的承载量。

实施例 4

通过混合 271g 蒸馏水和 54g 甲酰胺制备混合溶剂。将 147.8g 锐

钛矿、27.0g 草酸氧钒和 0.20g 磷酸铵与溶剂混合以得到初级淤浆溶液。该淤浆在 Eiger 球磨机中球磨得到 0.58 微米的平均粒度，该淤浆中固体含量经测定为 29.0 wt %。如实施例 1 所述，在 316 不锈钢微纤维网状结构上(预先用丙酮洗涤和在空气中在 300℃下热处理 1 小时)，该淤浆的 0.8mm 厚度的涂层，在干燥后经测定具有 23.4 wt % 的催化剂承载量。在该情况下用气刀处理除去载体上过量的淤浆，在 120℃干燥或在 450℃在空气或氮气中加热后，在平薄片上的颗粒分布显示非常平均，具有杰出粘合性。

实施例 5

在淤浆中涂敷具有直径 15mm，高度 25.4mm 的大小的如实施例 1 中所述的两个预处理的整体，并如实施例 1 中所述方法干燥后，分别得到 19.1 和 19.2 wt % 的催化剂承载量。随后根据相同的方法以事实上相同的结果制备另外三十(30)个相同大小的整体。

实施例 1-5 描述了用于将邻二甲苯选择性氧化为邻苯二甲酸酐的催化剂结构的制备方法。

实施例 6

5 x 5 cm 的载体是 0.8mm 厚度、直径 12 微米的不锈钢纤维的金属网状物，空隙率为 90%。将该网状物浸渍在含有 10 wt % Nyacol™ 氧化铝溶胶的水溶液中，该金属网状物由许多金属纤维层组成，该网状物连接电源的负极，放置在两个连接电源正极的垂直金属电极之间并与其平行。施加 5V 的电势 60 秒，在此过程中溶胶涂敷在网状物上。该涂敷的产物在 150℃下干燥 20 分钟，随后在 500℃下焙烧 1 小时，在此温度下氧化铝溶胶转化为 γ -氧化铝。沉积的氧化铝的数量为混合氧化铝和网状物的 21 wt %。该涂敷的金属丝网在室温下用 1.10g 的 3 wt % 草酸银与乙二胺络合的含银水溶液浸渍，在该溶液中加入氢氧化铯。浸渍的样品在空气中在 280℃下加热 20 分钟，在载体上的氧化铝含有约 10 wt % 银和约 150ppm 铯。

实施例 7

具有上述实施例中所所述的相同大小和组成的金属丝网状物，将该网状物连接电源，放置在含有 10 wt % 表面积为 7.8m²/g 的经研磨的市售氧化铝催化剂载体在水中的淤浆、0.18 wt % 氧化铝溶胶和 0.06 wt % 工业季铵氯化物试剂的浴中。用 10V 的电势施加 2 分钟，样品在

空气中在 500℃下焙烧 60 分钟。沉积在网状物上的催化剂载体的数量为网状物载体和催化剂的总重量的 24.4%。该涂敷的金属丝网状物在室温下用 1.0g 的 7 wt% 草酸银与乙二胺络合的含银水溶液浸渍，在该溶液中加入氢氧化铯。将该浸渍的样品在空气中在 280℃下加热 20 分钟。该在载体上的氧化铝含有约 20 wt% 银和约 150ppm 铯。

实施例 6-7 描述了用于将乙烯选择性氧化为环氧乙烷的催化剂结构的制备方法。

然而，应当理解，本发明的范围不限制于上述具体实施方案。除具体描述之外本发明仍可实施，仍在所附的权利要求的范围之内。