

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03803294.5

B01J 23/89

B01J 27/128

B01J 27/138

C07C 17/156

C07C 19/045

B01J 27/051

[43] 公开日 2005 年 6 月 15 日

[11] 公开号 CN 1627989A

[22] 申请日 2003.2.4 [21] 申请号 03803294.5

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 5 [33] DE [31] 10204608.5

[32] 2002. 8. 7 [33] DE [31] 10236254.8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001093 2003.2.4

[87] 国际公布 WO2003/066214 德 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.5

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 C·库尔斯 R·迈斯纳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 用于氧氯化的催化剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于乙烯氧氯化的催化剂组合物，它含有载体上的金属盐混合物，其中，上述金属盐组合物以这样比值的比例施用于载体，即使得催化剂组合物含有：a) 3 到 12 重量%的铜，以铜盐的形式存在；b) 0 到 3 重量%的碱土金属，以碱土金属盐的形式存在；c) 0 到 3 重量%的碱金属，以碱金属盐的形式存在；d) 0.001 到 0.1 重量%、优选 0.005 到 0.05 重量%的至少一种选自钨、铈、钪、钕、铟和铂的金属，和/或 0.0001 到 0.1 重量%、优选 0.001 到 0.05 重量%的金，以相应的金属盐或四氯金酸的形式存在，其中所有的重量百分比都以包括载体材料在内的催化剂总重量计。本发明还涉及一种通过上述催化剂组合物的催化而由乙烯氧氯化生产 1, 2 - 二氯乙烷的方法。

1. 一种用于乙烯氧氯化的催化剂组合物，该催化剂组合物包括载体上的金属盐混合物，其中所述金属盐施用于载体上的比例使得催化剂组合物含有：

- a) 从3到12重量%的铜，以铜盐的形式存在，
- b) 从0到3重量%的碱土金属，以碱土金属盐的形式存在，
- c) 从0到3重量%的碱金属，以碱金属盐的形式存在，
- d) 从0.001到0.1重量%、优选从0.005到0.05重量%的至少一种选自钨、铈、钼、铌、铪和铂的金属，和/或从0.0001到0.1重量%、优选从0.001到0.05重量%的金，以相应的金属盐或四氯金酸的形式存在，

其中所有的重量百分比都以包括载体材料在内的催化剂总重量计。

2. 如权利要求1所述的催化剂组合物，其中金属盐选自各金属的金属卤化物、金属卤氧化物和金属氧化物，以及四氯金酸。

3. 如权利要求2所述的催化剂组合物，其中使用各金属的金属卤化物，优选为金属氯化物。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的催化剂组合物，其中所用组分d)是钨盐或金盐。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的催化剂组合物，其中所用组分b)是铈盐。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的催化剂组合物，其中所用组分c)是钾盐。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的催化剂组合物，其中所用载体是氧化铝。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的催化剂组合物，其中载体具有0.15到0.75 cm³/g的孔体积。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的催化剂组合物，其中所用载体的比表面积为20到400 m²/g。

10. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的催化剂组合物，该催化剂组合物被用作固定床催化剂，而且其形状为外边缘及中心孔边缘的端面均为圆形的中空圆柱体或环形片。

11. 通过乙烯的氧氯化制备 1,2-二氯乙烷的方法，其中该方法在如权利要求 1 至 10 中任一项所述的催化剂组合物作为催化剂的存在下进行。

12. 如权利要求 11 所述的方法，它是一种循环反应器方法。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中催化剂用作移动床。

14. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中催化剂用作固定床。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中催化剂以外边缘及中心孔边缘的端面均为圆形的中空圆柱体或环形片形式用作固定床。

用于氧氯化的催化剂组合物

本发明涉及一种用于乙烯氧氯化的催化剂组合物，该组合物包括载体上的金属盐混合物，其中所述金属盐以这样的比例施用于载体上，即使得催化剂组合物含有：3到12重量%的铜，以铜盐的形式存在；0到3重量%的碱土金属，以碱土金属盐的形式存在；0到3重量%的碱金属，以碱金属盐的形式存在；0.001到0.1重量%、优选0.005到0.05重量%的至少一种选自钨、铈、钼、钒、铟和铂的金属，和/或0.0001到0.1重量%、优选0.001到0.05重量%的金，以相应的金属盐、以及在是金的情况下以四氯金酸(HAuCl_4)的形式存在，其中所有的重量百分比都以包括载体在内的催化剂总重量计。

本发明还涉及一种由乙烯氧氯化制备1,2-二氯乙烷的方法，其中乙烯、氧气或含氧气体和氯化氢的混合物借助于上述组成的催化剂进行反应以形成1,2-二氯乙烷。

乙烯氧氯化生成1,2-二氯乙烷是一个公知的方法，其中乙烯在气相中并通常在催化剂的存在下与氯化氢和氧气或含氧气体（如空气）反应。合适的催化剂通常包括作为催化活性组分的沉积在载体物质上的铜化合物，优选为载体物质上的氯化铜。

工业中已经特别确定了两种方法，即将催化剂布置为固定床的方法和移动床中进行反应的方法。

另外，已知的是，只有氯化铜存在于用于氧氯化的催化剂组合物中是不利的，因为氯化铜在氧氯化通常的反应温度下易挥发，导致催化剂效率随时间降低。因此，所用的负载型催化剂通常包括助剂，借助该助剂，载体物质上的催化活性氯化铜的效率得以提高。这些助剂包括碱金属氯化物，特别是氯化钾和氯化铯；碱土金属氯化物，特别是氯化镁；或稀土金属的

氯化物，特别是氯化铯。例如，长期已知氯化铜在和氯化钾或氯化钠一起使用时较少挥发。

因此，EP-A 0 582 165 公开了一种催化剂组合物，包括一种载体，在载体上存在一种活性金属组合物，该组合物包括 2 到 8 重量%以氯化铜形式存在的铜，0.2 到 2 重量%的碱金属，0.01 到 9 重量%的稀土金属，以及 0.05 到 4 重量%的周期表 II A 族金属（碱土金属）。

EP-A 0 375 202 公开了一种用于氧氯化的催化剂组合物，该组合物包括载体上的金属氯化物混合物。该混合物基本由这种比例的氯化铜、氯化镁和氯化钾的混合物组成，即使得催化剂组合物包括 3 到 9 重量%的铜，0.2 到 3 重量%的镁和 0.2 到 3 重量%的钾。

在 EP-A 0 657 212 中公开了一种用于乙烯氧氯化的载体上的类似催化活性金属氯化物组合物，其中金属氯化物以这样的比例使用，即使得催化物含有 3 到 9 重量%的铜，1 到 3 重量%的镁，和 0.01 到 1 重量%的钾。

US 4,446,249 描述了一种用作移动床催化剂的催化活性组合物，其中在氯化铜沉积之前，载体物质 γ - Al_2O_3 上沉积有 0.5 到 3 重量%的至少一种选自由钾、锂、铷、铯、碱土金属和稀土金属组成的集合中的金属或这些元素的混合物。然后，在载体颗粒上沉积催化活性氯化铜。由于这是两个步骤中将活性金属组分施用于载体物质上，因此用这种方法制备的催化剂颗粒不易相互粘着。当催化剂用作移动床时这一性质尤为有利。

乙烯在氧氯化反应中转化成所需最终产品 1,2-二氯乙烷而非氧氯化中常见副产品的选择性极大地取决于所用的催化剂组合物。尤其是在反应具有高乙烯转化率的情况下，当采用迄今常用的催化剂组合物时仍得到过多的副产品。

当用作移动床催化剂时，常用组合物的颗粒易于粘结在一起，这不利于反应的连续性。因此，用于乙烯氧氯化生成 1,2-二氯乙烷的移动床催化剂必须不仅在活性和选择性方面进行优化，而且必须表现为无粘结的流化状态。已经发现，富铜催化剂比低铜催化剂更易粘结在一起。

本发明的一个目的是提供一种用于乙烯氧氯化的催化剂组合物，与迄

今常用的催化剂组合物相比，使用该催化剂组合物在氧氯化中增大了原料乙烯和氯化氢的转化率，而且生成 1,2-二氯乙烷的选择性没有降低，当用作移动床时也没有催化剂粘结在一起。

我们发现该目的可通过一种用于乙烯氧氯化的催化剂组合物而实现，该催化剂组合物包括载体上的金属盐混合物，其中所述金属盐以这样的比例施用于载体上，即使得催化剂组合物含有：

a) 3 到 12 重量%的铜，以铜盐的形式存在，

b) 0 到 3 重量%碱土金属，以碱土金属盐的形式存在，

c) 0 到 3 重量%的碱金属，以碱金属盐的形式存在，

d) 0.001 到 0.1 重量%、优选 0.005 到 0.05 重量%的至少一种选自钨、铈、钼、钨、铈和铂组成的集合的金属，和/或 0.0001 到 0.1 重量%、优选 0.001 到 0.05 重量%的金，以相应的金属盐或四氯金酸的形式存在，其中所有的百分比都以包括载体材料在内的催化剂总重量计。

少量铂系金属盐，即由钨、铈、钼、钨、铈和铂组成的集合在所用催化剂组合物中的存在，或少量合适的金化合物在所用催化剂组合物中的存在显著增大了原料乙烯和氯化氢的转化率，而不会减少形成 1,2-二氯乙烷的选择性。因此 1,2-二氯乙烷的产率更高。当该催化剂用作移动床时，流化状况不会因少量上述金属盐的加入而受影响。用于该方法的铂系金属或金的盐优选为铂系金属或金的相应卤氧化物、氧化物或卤化物，尤其是铂系金属或金的氯化物。

钨盐、尤其是氯化钨以上述比例存在于催化剂组合物中也是优选的。

特别优选的是金盐、尤其是氯化金或四氯金酸以上述比例存在于催化剂组合物中。

当至今常用的催化剂组合物用于氧氯化时，乙烷、水、痕量氯化氢、还有氯化有机副产品及一氧化碳和二氧化碳形成为副产品。CO 和 CO₂ 以大约 1:1 的比例存在。在循环反应器方法中，从产品气流中除去主要产品 1,2-二氯乙烷之后，一些氧氯化副产品浓缩出来，而另一些通常由吹扫气流从生产过程中排出。含有仍未反应的原料、尤其是乙烯的残留产品气体随

后循环回反应器中。但是，由吹扫气流除去副产品也导致 1,2-二氯乙烷主产品的少量损失。因为 CO_2 比 CO 更容易去除，所以避免形成 CO 可为废气或循环气流的处理提供便利。

因此，在氧氯化中使用根据本发明的催化剂组合物，其优势不仅在于当使用选自铂系金属的助剂时增大了 1,2-二氯乙烷的产率，而且其优势还在于形成的二氧化碳成为事实上单独的副产品，同时只有极少量的一氧化碳形成。

作为本发明催化剂组合物的载体物质，可使用氧化铝、硅胶、浮石或粘土。优选用氧化铝作载体材料。载体材料在金属盐沉积前的比表面积优选为 20 到 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选为 75 到 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用于氧氯化催化剂的常规载体物质优选具有 0.15 到 $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔体积，平均粒径优选为 30 到 $500 \mu\text{m}$ 。这里所用载体物质中，直径小于 $45 \mu\text{m}$ 的颗粒的比例为 30% 或 5%，且 BET 表面积为 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

本发明还提供了一种通过在根据本发明的催化剂组合物作催化剂的存在下由乙烯的氧氯化制备 1,2-二氯乙烷的方法。

本发明用于制备 1,2-二氯乙烷的方法可以采用根据现有技术常用的已知工艺和反应条件。使气相中的乙烯、氯化氢和分子氧在 80 到 300°C 、优选 210 到 260°C 下与根据本发明的催化剂组合物接触。分子氧可以这样或以含氧气体混合物（例如空气）的形式引入。在未反应原料循环到反应器的循环反应器方法（气体循环模式）的情况下，仅使用纯氧。

本发明方法所用原料的摩尔比，对氯化氢：氧而言通常为 5：1 到 3：1，优选约 4：1；对乙烯：氯化氢而言，通常为约 1：2。氯化氢优选以基于反应 $2 \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 稍微低于化学计量的量存在，从而可以确保氯化氢在一次通过反应器时实质上完全反应。在气体循环模式中，加入的乙烯可过量更多。乙烯： HCl ： O_2 的比例优选这样选择，即使得乙烯同样在一次通过反应器时基本上完全反应。反应压力为 1 到 20 巴，优选为 1 到 8 巴。

用于反应器的构造材料通常以铁（不锈钢）或镍合金为基料。当以小

规模进行氧氯化反应时,也可用玻璃作为反应器材料。

在本发明的方法中,催化剂可用作固定床,也可用作移动床。如果催化剂在本发明的方法中用作移动床,其优选为流化态。这通常可在1到100 cm/s的速度下实现。如果催化剂在本发明的方法中用作固定床,则优选其以在外边缘及中心孔边缘处的端面均为圆形的中空圆柱体或环形片的形式使用。固定床催化剂的这一优选形式可以由催化活性金属所组成的中空圆柱体或环形片组成,也可以优选由载有催化活性组合物的中空圆柱体或环形片载体材料组成。催化剂中空圆柱体或环形片的外径为3到20 mm,优选为3到10 mm,特别优选为3到7 mm,尤其是3.5到6.5 mm,且其内径为外径的0.1到0.7倍。催化剂中空圆柱体或环形片的长度为外径的0.2到2倍,优选为0.3到1.8倍,更优选为0.4到1.6倍。端面的曲率半径为外径的0.01到0.5倍,优选为0.05到0.4倍,特别优选为0.1到0.2倍。这些描述在EP 1 127 618 A1中的催化剂形状给出特别低的压降,并显示出良好的机械强度,特别适于用在诸如乙烯氧氯化的强放热反应中。

因此,具有如EP 1 127 618 A1所述形状的固定床催化剂是本发明整体中的一个部分,并引入本文作为参考。

本发明还提供了一种通过在具有根据本发明的组成、和如EP 1 127 618 A1所述形状(如果需要)的固定床催化剂存在下的乙烯氧氯化制备1,2-二氯乙烷的催化剂。

为了制备用于浸渍载体物质的水溶液,将所需量的适当金属化合物(优选以其水合物的形式)溶解于水中。然后将水溶液运用到载体物质上。如果需要的话,已以这种方式浸渍的载体物质被随后从残留水相中过滤出来,并最终干燥。当载体物质与体积不大于饱和载体物质所需量的水溶液接触时,不必进行过滤。

通过下面的实施例说明本发明。

实施例 1

根据本发明的催化剂组合物是通过用水溶液浸渍载体物质而生产的,如下所述:

将 86.4 g 的 $\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、89.8 g 的 $\text{MgCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.5 g 的 KCl 和 0.2 g 的 $\text{RuCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于少量水中。加入更多的水直至总体积为 300 ml，与所用载体物质量的最大吸水量相对应。将该金属氯化物溶液加入 600 g 氧化铝载体中，该载体中小于 $45\ \mu\text{m}$ 的颗粒占 30%，BET 表面积为 $170\ \text{m}^2/\text{g}$ 。搅拌一个小时，然后混合物在氮气存在下于 110°C 干燥 16 小时，使得催化剂 A 含有 4.5 重量%的 Cu，1.5 重量%的 Mg，0.4 重量%的 K，和 0.01 重量%的 Ru。

为了进行对比，用同样的方式制备具有相同的氯化铜、氯化镁、氯化钾重量比例、但不含氯化钨的催化剂组合物（催化剂 B）。

将两种氧氯化催化剂（催化剂 A 和 B）装入由玻璃制成、向其中通入原料乙烯、空气和氯化氢的移动床反应器中，且床温保持在 232°C 、 243°C 或 254°C 下。反应器在 4 巴压力下用 500 g 适当组成的催化剂操作。在每种情况下，将 119 标准升/小时的空气、69.9 标准升/小时的氯化氢和 35.5 标准升/小时的乙烯通入反应器中，给出 160 克催化剂/（摩尔 HCl 每小时）的空速。用气相色谱分析每种情况下所形成的产品。

将结果在下表中进行对比。

比较结果表明，少量氯化钨在所用催化剂组合物中的存在增大了不同反应温度下氯化氢和乙烯的转化率，而且不会降低生成 1,2-二氯乙烷的选择性（参见下表）。当使用本发明的催化剂组合物（这里是催化剂 A）时 1,2-二氯乙烷的产率显著增大，也反映出了这一点。

另外，结果还表明当使用本发明的催化剂组合物时，一氧化碳作为副产品的形成得以有效抑制。

实施例 2

用与实施例 1 相似的方式制备根据本发明的另一种催化剂组合物，所不同的是采用氯化钼而不是氯化钨作为助剂，得到催化剂 C，它含有 4.5 重量%的 Cu、1.5 重量%的 Mg、0.4 重量%的 K 和 0.01 重量%的 Pd。

将结果在下表中进行对比。这些结果清楚地表明，钼的效果在增强活性和抑制 CO 形成方面都与钨相类似。

实施例 3

用与实施例 1 相似的方式制备根据本发明的另一个催化剂组合物，所不同的是采用氯化金而非氯化钨作为助剂，得到催化剂 D，它含有 4.5 重量%的 Cu、1.5 重量%的 Mg、0.4 重量%的 K 和 0.005 重量%的 Au。

将结果在下表中进行对比。它们清楚地表明了金的效果，金比钨和钼更增强了活性，尤其是在两个较低温度下。

催化剂	温度(℃)	HCl 转化率(%)	乙烯转化率(%)	EDC 选择性(%)	EDC 产率(%)	CO 选择性(%)	CO ₂ 选择性(%)	生成氯化副产品 的选择性(%)
A	254	98.93	98.54	95.87	94.47	0.07	2.17	1.88
A	243	97.42	96.48	97.41	93.98	0.06	1.22	1.31
A	232	93.41	91.97	98.26	90.37	0.03	0.51	1.20
B	254	97.90	97.42	96.08	93.60	1.04	1.00	1.88
B	243	95.18	94.37	97.41	91.93	0.84	0.52	1.22
B	232	89.19	88.21	98.55	86.94	0.53	0.23	0.68

催化剂	温度 (℃)	HCl 转化 率(%)	乙烯转化 (%)	EDC 选 择性(%)	EDC 产 率(%)	CO 选择 性(%)	CO ₂ 选择 性(%)	生成氯化 副产品总 的选择性 (%)
C	254	98.81	98.71	95.78	94.55	0.13	2.32	1.77
C	243	97.60	97.11	97.27	94.46	0.29	1.36	1.08
C	232	96.21	94.34	97.86	92.32	0.19	0.80	1.15
D	254	99.54	99.02	95.22	94.28	1.04	1.32	2.43
D	243	98.82	98.00	97.26	95.31	0.69	0.77	1.27
D	232	96.68	95.90	98.28	94.25	0.49	0.53	0.69