

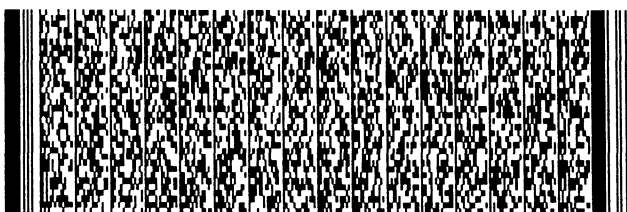
|                |              |
|----------------|--------------|
| 申請日期： 88.8.27  | 案號： 88114719 |
| 類別： B013 22/00 |              |

(以上各欄由本局填註)

公告本

## 發明專利說明書

|            |                    |                                                                                       |
|------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱 | 中文                 | 催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒                                                                      |
|            | 英文                 | COATED CATALYSTS FOR THE CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF AROMATIC HYDROCARBONS       |
| 二、<br>發明人  | 姓名<br>(中文)         | 1. 湯瑪士 海德曼<br>2. 史帝芬 包爾<br>3. 吉德 林登<br>4. 荷曼 彼特森                                      |
|            | 姓名<br>(英文)         | 1. THOMAS HEIDEMANN<br>2. STEFAN BAUER<br>3. GERD LINDEN<br>4. HERMANN PETERSEN       |
|            | 國籍                 | 1. 德國 2. 德國 3. 比利時 4. 德國                                                              |
|            | 住、居所               | 1. 德國威恩翰市弗瑞德利奇街13號<br>2. 德國來恩河勞域沙芬市迪奇街34號<br>3. 德國海德堡市布萊奇街14號<br>4. 德國格朗斯泰德市可真斯坦納路14號 |
| 三、<br>申請人  | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 德商巴地斯顏料化工廠                                                                         |
|            | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT                                                            |
|            | 國籍                 | 1. 德國                                                                                 |
|            | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 德國來恩河勞域沙芬市                                                                         |
|            | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克                                                                |
|            | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK                                                   |



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/08/27 19839001.7

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

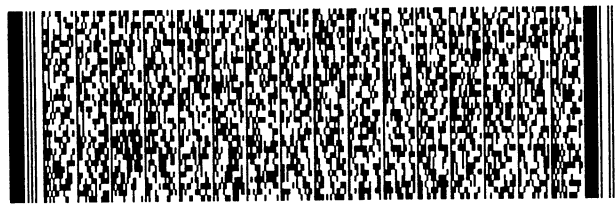
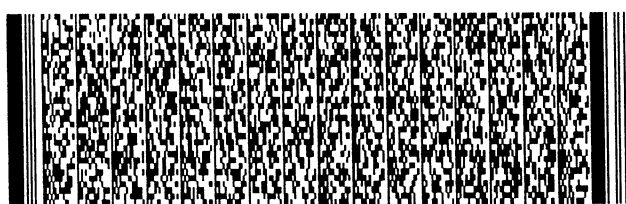


## 五、發明說明 (1)

本發明係有關於一種催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒，此觸媒包括在惰性無孔隙底材上的催化活性組合物，此催化活性組合物包含，每一情形以催化活性組合物的總量為準，1到40重量%以 $V_2O_5$ 計算的氧化釩、60到99重量%以 $TiO_2$ 計算的二氧化鈦、多達1重量%以Cs計算的銫化合物、多達1重量%以P計算的磷化合物、多達10重量%以 $Sb_2O_3$ 計算的氧化銻總量。此外，本發明亦有關於一種這些觸媒的製造方法且有關於一種使用這些觸媒製備羧酸及/或酐，特別是鄰苯二酸酐的方法。

已知許多羧酸及/或羧酸酐在工業上係在固定床反應器，較佳多管式反應器中藉催化氣相氧化芳族烴，如苯、二甲苯、萘、甲苯或杜烯而製備。這些製程是用來得到如苯酸、馬來酸酐、鄰苯二酸酐、異苯二酸、對苯二酸或苯均四酸酐。一般的步驟是將含氧分子的氣體如空氣，及要氧化的起始物質之混合物通過排在反應器中的許多管子，反應器中每一個管子的觸媒床含至少一種觸媒。為調節溫度，管子以熱傳介質(如熔融鹽)圍繞。儘管有此溫度調節，仍可能會有熱點形成，熱點的溫度較觸媒床其他部分的溫度為高。這些熱點會使副反應發生，例如起始物料全部燃燒，或導致非所欲副產物之生成，且此副產物不易與反應產物完全分離，例如自鄰二甲苯製備鄰苯二酸酐

(PA)時，生成鄰苯二酸或苯酸。更甚者，顯著熱點的形成使反應器無法快速操作達到反應所需的反應溫度，因高於某熱點溫度時，觸媒便會永久損壞，故加料僅能以小階

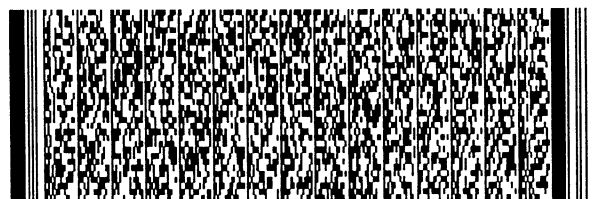
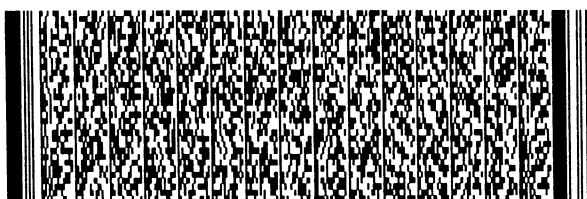


## 五、發明說明 (2)

段增加且必須極小心監測。

為減少熱點，工業上習慣在觸媒床使用具不同活性的觸媒，活性較差的觸媒一般置於固定床，使反應氣體混合物先與之接觸，亦即，活性較差的觸媒置於觸媒床的氣體入口端，然而活性較佳的觸媒置於觸媒床的氣體出口端。觸媒床中不同活性的觸媒可曝露於相同溫度的反應氣體，但兩個不同活性的觸媒區域也可調節溫度在不同的反應溫度以與反應氣體接觸(德國專利-A 40 13 051)。

已證實對氧化反應有用的觸媒為經塗覆觸媒，其中催化活性組合物以外框形式應用於底材，此底材為在反應條件下一般不會作用之物質，例如石英( $\text{SiO}_2$ )、磁器、氧化鎂、二氧化錫、碳化矽、金紅石、礬土( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、矽酸鋁、矽酸鎂(塊滑石)、矽酸鋁或矽酸鈉或這些底材的混合物。這些經塗覆觸媒的催化活性組合物之催化活性成份一般為銳鈦礦修飾形式的二氧化鈦再加上五氧化二釩。此外，催化活性組合物可進一步包含少量的許多其他可影響觸媒活性及選擇性(例如藉由減少或增加觸媒活性)的氧化性化合物，作為促進劑。此種促進劑之實例，有鹼金屬氧化物，特別是氧化鋰、鉀、銣及銈、氧化鉈(I)、氧化鋁、氧化鋇、氧化鐵、氧化鎳、氧化鈷、氧化錳、氧化錫、氧化銀、氧化銅、三氧化二鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化銻、氧化鉭、氧化鈮、五氧化二砷、氧化銻、氧化鉍及五氧化二磷。減少活性而增加選擇性的促進劑為如鹼金屬氧化物，然而氧化磷化物，特別是五氧化二磷，則增加觸

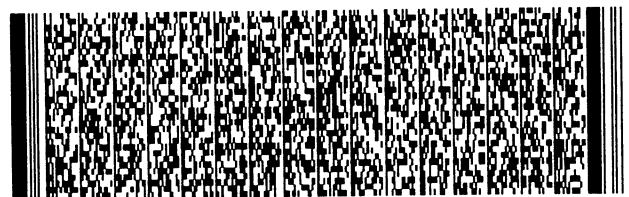
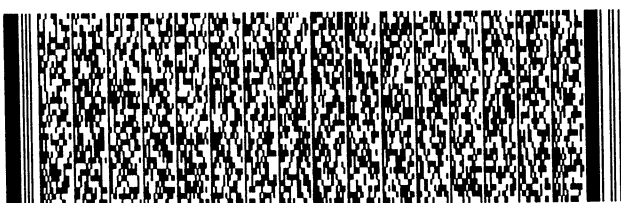


## 五、發明說明 (3)

媒活性但減少其選擇性。

依據德國專利-A 16 42 938及德國專利-A 17 69 998的方法，此經塗覆觸媒之製造係將活性組合物各成份及/或其前驅體化合物含水溶液及/或含有機溶劑之溶液或懸浮液(此後稱為"漿液")噴灑於已加熱塗覆槽內高溫下之底材上，直到活性組合物的量與觸媒總重量的比值達到所欲值。依據德國專利 21 06 796，塗覆步驟亦可在流體化床塗覆器中進行，如德國專利 1280756中所描述。然而在塗覆槽中噴灑及在流體化床中塗覆皆會造成高損失，因相當量的漿液會變為霧滴或部份已施用的活性組合物會因磨損而掉落並被廢氣帶出。因總觸媒中活性組合物的比例與預定值一般應僅有些許差異，此乃因所使用的活性組合物的量及外框厚度強烈影響觸媒的活性及選擇性，故上述製造方法使得觸媒必須冷卻，時常自塗覆槽或流體化床中取出並稱重，以決定活性組合物的使用量。若太多活性組合物沉積在觸媒底材上，則隨後欲小心移除多餘的活性組合物而不對外框強度有不利影響，特別是觸媒外框不生成裂痕，一般是不可能的。

為減少此問題，工業上一般於漿液中加入有機黏合劑，較佳為共聚物，有利的是醋酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、醋酸乙烯酯/丙烯酸酯、苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯酯/馬來酸酯及醋酸乙烯酯/乙烯的含水分散液型式。以漿液的固體含量為準，所使用黏合劑量為10-20重量%(歐洲專利-A 744 214)。若未使用有機黏合劑就將漿液施於底材，

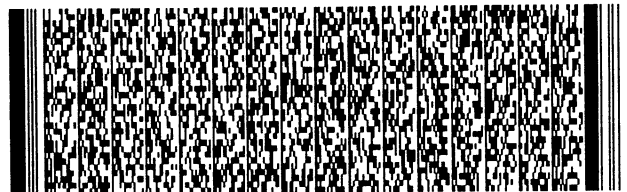


## 五、發明說明 (4)

則塗覆溫度高於 $150^{\circ}\text{C}$ 較有利當加入上述的黏合劑時，依所使用的黏合劑而異，可用的塗覆溫度可自 $50$ 到 $450^{\circ}\text{C}$ （德國專利 21 06 796）。在觸媒放入反應器並啟動反應器後，所施用的黏合劑在短時間內即會燒掉。使用黏合劑的另一優點是會使活性組合物於底材上附著良好，而使觸媒的輸送及裝填更加容易。

在上述經塗覆觸媒上的氣相氧化反應不僅只在外框外表面發生為達到工業方法所使用反應氣體與起始物質高負荷量之完全轉化所需之觸媒活性及選擇性，必須使觸媒的全部活性組合物外框都能有效利用，而使位於外框的反應中心可立即為反應氣體所接近。因芳族化合物的氧化反應係經由許多中間物進行反應而得到羧酸及羧酸酐，且所欲產物可由觸媒進一步氧化而生成二氧化碳和水，故藉由在觸媒外框產生合適活性組合物結構（例如其孔隙度及孔隙半徑分佈）以提供反應氣體在活性組合物中停滯時間的最適配合，係達到起始物質高轉化率，同時制止所欲產物的氧化降解作用所必須的。

更進一步地，必須考慮在活性組合物外框外部表面的氣體組成不必然與活性組合物內部各點的氣體組成相同。反而，可預期的是外部觸媒表面的主要氧化產物濃度較高而起始物質濃度則相對較低。此一不同氣體組成須以此外框的活性外框組成之預定變異來考慮，以達到最適觸媒活性及選擇性。因此，德國專利 22 12 964 已描述一種連續噴灑不同組成的漿液於底材上的方法，及以此種方式得到的



## 五、發明說明 (5)

觸媒在製備鄰苯二酸酐上之用途。

然而，以此種方式得到的多層經塗覆觸媒仍無法得到滿意的結果，且其缺點為用於鄰二甲苯之氧化時，僅會得到不滿意的鄰苯二酸酐產率。

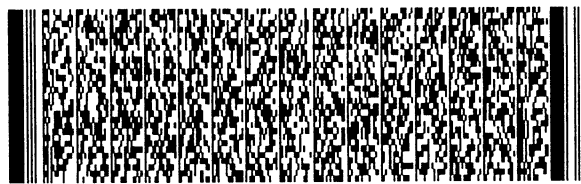
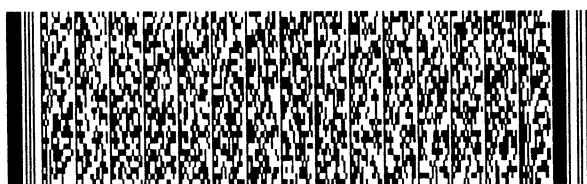
本發明的目的在提出多層經塗覆觸媒，其能使芳族烴氧化形成羧酸的選擇性更進一步增加。

我們已發現此目的可由催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒達到，該經塗覆觸媒包含位於惰性無孔隙底材上的催化活性組合物。該催化活性組合物包含，每一情形以催化活性組合物之總量為準，1到40重量%以 $V_2O_5$ 計算的氧化釩、60到99重量%以 $TiO_2$ 計算的二氧化鈦、多達1重量%以Cs計算的鉀化合物、多達1重量%以P計算的磷化合物、及總量多達10重量%以 $Sb_2O_3$ 計算的氧化銻，其中催化活性組合物以二層或更多層應用，其內層或內部各層的氧化銻含量為1到15重量%，相反的外層氧化銻含量較內層少50到100%且內層催化活性組合物的量佔催化活性組合物總量的10到90重量%。

我們也已發現一種這些觸媒之製造方法及一種使用此些觸媒製備羧酸及/或羧酸酐特別是鄰苯二酸酐之方法。

內層厚度或內層厚度總和一般自0.02到0.2毫米，較佳為0.05到0.1毫米，而外層厚度一般自0.02到0.2毫米，較佳為0.05到0.1毫米。

此新穎的觸媒較佳包括二層同心催化活性組合物，其中內層較佳包含2到10，特別是5到10重量%的氧化釩及較佳2



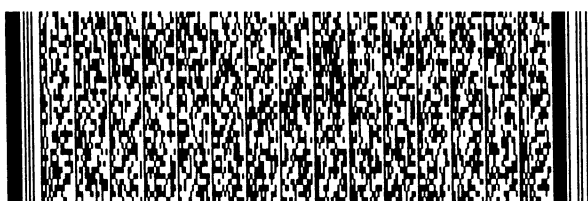
## 五、發明說明 (6)

到7，特別是2.5到5重量%的氧化銻，及外層較佳包含1到5，特別是2到4重量%的氧化釩及較佳0到2，特別是0到1重量%的氧化銻。

此外，經塗覆觸媒包含本身已知可用於芳族烴氧化形成羧酸的另外成份，例如，銳鈦礦形成的二氧化鈦，具BET表面積自5到50平方公尺/公克，較佳13到28平方公尺/公克。

無孔隙惰性底材包括如石英( $\text{SiO}_2$ )、瓷、氧化鎂、二氧化錫、碳化矽、金紅石、礬土( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、矽酸鋁、矽酸鎂(塊滑石)、矽酸鋯或矽酸鈾或這些底材物質的混合物。較佳的是使用塊滑石，其形狀為具直徑3到6毫米的球狀或具外部直徑5到9毫米及長度4到7毫米的環狀。

除上述已提及的可選用添加物鉍及磷外，原則上催化活性組合物可進一步包含許多少量其他的氧化性化合物，其作為促進劑可影響觸媒活性及選擇性，(例如藉由減少或增加觸媒活性)。此種促進劑之實例，有鹼金屬氧化物，特別是氧化鋰、鉀、銣及上述的氧化鉍、氧化鉈(I)、氧化鋁、氧化鋯、氧化鐵、氧化鎳、氧化鈷、氧化錳、氧化錫、氧化銀、氧化銅、三氧化二鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化鉍、氧化鉭、氧化鈮、五氧化二砷、氧化銻及氧化銻。然而，在這些化合物中一般以鉍作為促進劑。上述促進劑中進一步較佳的添加劑為鉍、鎢及鉛之氧化物，其量以催化活性組合物為準，為0.01到0.5重量%。增加觸媒活性但減少其選擇性的合適添加劑為特別是氧化性磷化合物，特



## 五、發明說明 (7)

別是五氧化二磷。

一般而言，觸媒內層為含磷而外層則為低磷或無磷。

惰性無孔隙底材之經塗覆觸媒，其各別層的施加可以任何本身已知的方法來進行，例如

- (a) 在塗覆槽中噴灑溶液或懸浮液，
- (b) 在流體化床塗覆溶液或懸浮液，或
- (c) 粉末塗覆於底材上。

關於 (a)

連續噴灑一般以德國專利 22 12 94 及歐洲專利 21325 中所述進行，但要盡可能防止層析作用，亦即個別成份移入另一層。若要施用的活性成份並非至少部份以不可溶金屬化合物存在時，為達防止層析作用的目的，將要使用的粉末先熱預處理或以另一種方式(例如以添加劑的方式)使之完全不可溶，可能有利。

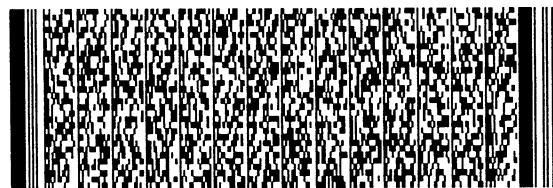
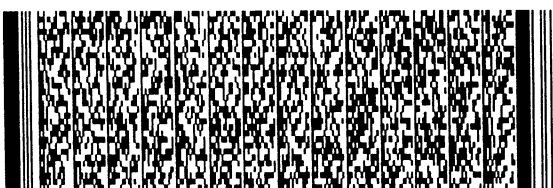
關於 (b)

在流體化床的塗覆可以德國專利 12 80 756 中所述進行。

關於 (c)

WO-A 98/37967 及歐洲專利-A 714 700 中已知的粉末塗覆方法也可用於連續塗覆於多層上。為達此目的，粉末先自催化活性金屬氧化物的溶液及/或懸浮液製備，可加或不加輔助劑，再連續使用這些粉末在底材上形成外框，其間可使用或不使用熱處理。

為除去揮發性成份，觸媒一般，至少形成外框之後，要



## 五、發明說明 (8)

熱處理。

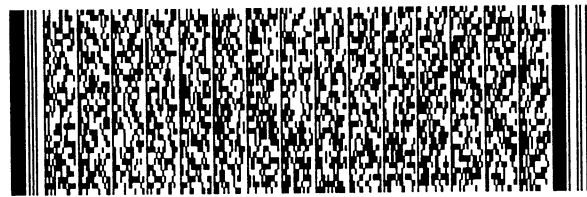
此新穎的觸媒一般適用於芳族 $C_6-C_{10}$ 烴如苯、二甲苯、甲苯、萘或杜烯(1, 2, 4, 5-四甲基苯)的氣相氧化反應，以生成羧酸及/或羧酸酐，例如馬來酸酐、鄰苯二酸酐、苯酸及/或苯均四酸酐。

特別是，新穎的經塗覆觸媒能使鄰苯二酸酐之製備的選擇性及產率顯著增加。

為達此目的，將依據本發明製造的觸媒置入反應管中，此反應管自外部調節溫度至反應溫度，例如以熔融鹽的方式；及將反應氣體通過觸媒床，所使用溫度一般為自300到450℃，較佳為自320到420℃且特佳為340到400℃及錶壓一般為自0.1到2.5巴，較佳為自0.3到1.5巴，且空間速度一般自750到5000/小時。

進入觸媒的反應氣體一般以將含氧分子及若合適時，合適的反應緩和劑或稀釋劑，如蒸氣、二氧化碳、及/或氮氣，與要氧化的芳族烴混合來產生。含氧分子的氣體一般包含1到100，較佳為2到50及最佳為10到30莫耳百分率的氧；自0到30，較佳為0到10莫耳百分率的水蒸氣；自0到50，較佳為0到1莫耳百分率的二氧化碳及其餘為氮氣。為產生反應氣體，含氧分子的氣體一般以每標準立方公尺的氣體與30到150公克的要氧化芳族烴混合。

在進行氣相氧化反應時，有利的是將位於反應管的觸媒床的二個或更多區段，較佳二個區段，溫度調節至不同反應溫度，為達此目的，可使用例如具個別鹽浴的反應器，



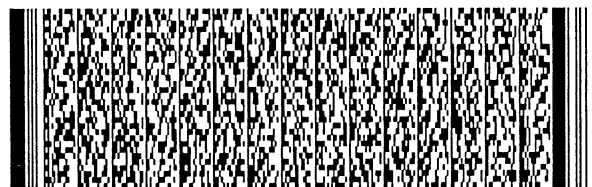
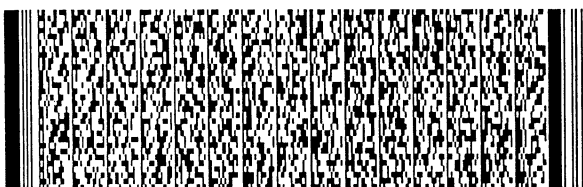
## 五、發明說明 (9)

如德國專利-A 22 01 528或德國專利-A 28 30 765中所述。若反應在二個反應區段進行，如德國專利-A 40 13 051所述，位於反應氣體入口端的反應區段一般構成之總觸媒體積之30到80莫耳百分率，且一般將反應溫度調節至高於氣體出口端區段的反應溫度1到20℃，較佳1到10℃及最佳2到8℃。或者，氣相氧化反應也可在一個反應溫度下進行，而不分成不同的溫度區段。不論溫度結構，已發現在觸媒床的上述反應區段中使用不同催化活性及/或不同化學組成的活性外框之觸媒特別有利。當使用二個反應區段時，第一個反應區段(亦即位於反應氣體入口端的反應區段)所使用的觸媒較佳為催化活性較第二個反應區段(亦即位於反應氣體入口端的反應區段)所使用的觸媒略低者。一般而言，反應由溫度分佈控制，故在反應氣體中的芳族烴大部份於第一區段即反應達最大產率。

當使用本發明觸媒及具不同觸媒的許多反應區段製備PA時，在每一個反應區段均可使用新穎的經塗覆觸媒，然而，即使僅在觸媒床的反應區段中的一個區段(例如第一個反應區段)使用依據本發明的經塗覆觸媒，且以傳統方法製造的經塗覆觸媒置於其他區段(如第二個或最後反應區段)，一般仍較傳統方法具相當的優勢。

實例

使用的銳鈦礦含：0.18重量%的硫，0.08重量%的磷，0.24重量%的Nb，0.01重量%的鈉，0.01重量%的鉀，0.004重量%的Zr，0.004重量%的鉛。



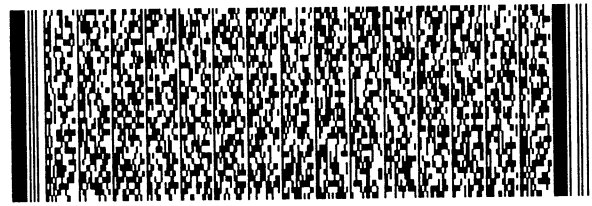
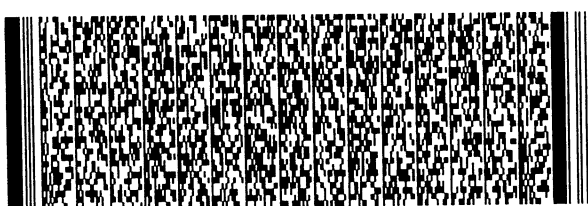
## 五、發明說明 (10)

## 實例1：經塗覆觸媒Ia之製備-比較

含250.0公克之具20平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦，13.6公克草酸氧鈮(=7.98公克 $V_2O_5$ )，1.37公克硫酸銫(=1.01公克Cs)，940公克的水，及122公克甲醯胺的懸浮液在噴霧乾燥器乾燥，乾燥氣體(空氣)的氣體進口溫度為280℃且乾燥氣體(空氣)的氣體進口溫度為120℃，而生成270公克粉末，90重量%之粉末具3到60微米粒子大小。在粉末煅燒(於400℃下一小時)後，將90公克已煅燒粉末與10公克三聚氰醯胺混合。將93公克含三聚氰醯胺的粉末及56克30重量%水與70重量%甘油之混合物，於20℃下之塗覆槽中。塗覆於700公克具8毫米外徑、6毫米長度及1.5毫米壁厚之塊滑石(矽酸鎂)環20分鐘。接著將以此種方式塗覆的觸媒底材於25℃乾燥。於400℃下熱處理1/2小時後，以完成之觸媒總重為準，以此方法施用的催化活性組合物的重量為10.7重量%已施加的催化活性組合物，亦即觸媒外框包含0.40重量%的銫(以Cs計算)、3.0重量%的鈮(以 $V_2O_5$ 計算)及96.6重量%的二氧化鈦。

## 實例2：經塗覆觸媒Ib之製備-比較

重複實例1的步驟，但所使用的懸浮液包含400公克之具21平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦，57.6公克草酸氧鈮(=33.8公克 $V_2O_5$ )，2.75公克硫酸銫(=2.02公克Cs)，14.4公克三氧化銻，2.5公克磷酸二氫銨(=0.67公克P)，1500公克的水，及196公克的甲醯胺。所施加的催化活性組合物包含0.15重量%的磷(以P計算)、7.5重量%的鈮(以 $V_2O_5$ 計



## 五、發明說明 (11)

算)、3.2重量%的銻(以 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 計算)、0.45重量%的銫(以Cs計算)及89.05重量%的二氧化鈦。

## 實例3：經塗覆觸媒Ic之製備-比較

重複實例1及2的步驟，但先將46公克實例1中所描述的粉末施加於底材，再將47公克實例2中所描述的粉末施加於底材。

## 實例4：經塗覆觸媒Id之製備-比較

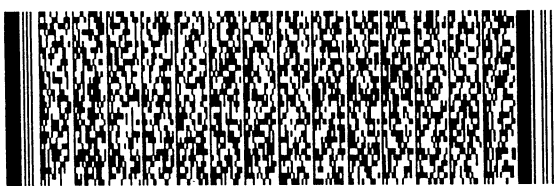
將700公克具8毫米外徑、6毫米長度及1.5毫米壁厚之塊滑石(硅酸鎂)環於塗覆槽加熱至 $160^\circ\text{C}$ ，並以，包含400.0公克之具20平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦、57.6公克草酸氧釩(=33.8公克 $\text{V}_2\text{O}_5$ )、14.4公克三氧化銻，2.5公克磷酸二氫銨(=0.67公克P)，2.44公克硫酸銫(=1.79公克Cs)、618公克的水、及128公克甲醯胺之懸浮液噴灑，直到施加層的重量為完工觸媒總重量的10.5%。以此種方式施加的催化活性組合物，亦即外框，平均而言含0.15重量%的磷(以P計算)、7.5重量%的釩(以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 計算)、3.2重量%的銻(以 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 計算)、0.4重量%的銫(以Cs計算)及89.05重量%的二氧化鈦。

## 實例5：觸媒IIa之製備-根據本發明

重複實例3的步驟，但先將46公克實例2中所描述的粉末施加於底材，再將47公克實例1中所描述的粉末施加於底材。

## 實例6：觸媒IIb之製備-根據本發明

重複實例5的步驟，但將依照實例2中描述所製備的粉末



## 五、發明說明 (12)

修改為含61.5公克而非57.6公克草酸氧釩。

實例7：觸媒IIc之製備-根據本發明

重複實例5的步驟，但將依照實例2中描述所製備的粉末修改為含20.02公克而非14.4公克三氧化銻。

實例8：觸媒IIId之製備-根據本發明

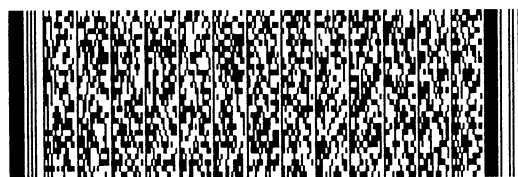
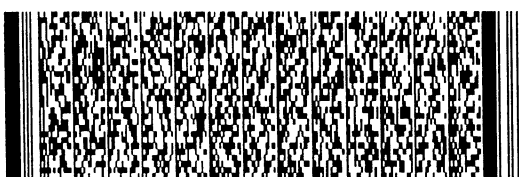
重複實例5的步驟，但將依照實例2中描述所製備的粉末修改為含9.0公克，而非14.4公克氧化銻。

實例9：觸媒IIe製備-根據本發明

將700公克具8毫米外徑、6毫米長度及1.5毫米壁厚之塊滑石(硅酸鎂)環於塗覆槽加熱至160℃，並以，包含400.0公克之具20平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦、57.6公克草酸氧釩(=33.8公克 $V_2O_5$ )、14.4公克三氧化銻、2.5公克磷酸二氫銨(=0.67公克P)、2.44公克硫酸銻(=1.79公克Cs)、618公克的水、及128公克甲醯胺之懸浮液噴灑，直到施加層的重量為完工觸媒總重量的5.3%。此預塗覆環再以包含400.0公克之具20平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦、30.7公克草酸氧釩、2.45公克硫酸銻、618公克的水、及128公克甲醯胺之懸浮液噴灑，直到施加層的重量為完工觸媒總重量的10.6%。

實例10：觸媒III製備-非根據本發明

將700公克具8毫米外徑、6毫米長度及1.5毫米壁厚之塊滑石(矽酸鎂)環於塗覆槽加熱至160℃，並以，包含400.0公克之具20平方公尺/公克BET表面積的銳鈦礦、57.6公克草酸氧釩、14.4公克三氧化銻、2.5公克磷酸二氫銨、



## 五、發明說明 (13)

0.61 公克 硫酸銨、618 公克的水、及128 公克 甲醯胺之懸浮液噴灑，直到施加層的重量為完工觸媒總重量的10.5%。以此種方式所施加的催化活性組合物，亦即外框，包含0.15 重量%的磷(以P計算)、7.5 重量%的釩(以 $V_2O_5$ 計算)、3.2 重量%的銻(以 $Sb_2O_3$ 計算)、0.1 重量%的銨(以Cs計算)及89.05 重量%的二氧化鈦。

## 實例11：PA之製備-根據本發明及比較

於一個3.85 米長度及25.2 毫米內徑之鐵管內裝入觸媒III 1.30 米，再裝入觸媒Ia-Id或觸媒IIa-IIe其中一種1.6 米。為調節溫度，鐵管外圍繞熔融鹽。將4.0 標準立方公尺/時的空氣由上往下通過管子，此空氣中純度98.5 重量%的鄰二甲苯的裝載量為自0 到85 公克/標準立方公尺空氣。在75 到85 公克裝載量時，所得到結果如下表。(產率=所得PA量，以重量百分率表示，以100%純度鄰二甲苯為準)。



## 五、發明說明 (14)

(個別)層\*的組成

| 觸媒       | 層(O=外層；I=內層) | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (重量百分率) | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量百分率) | Cs (重量百分率)   | P (重量百分率) | TiO <sub>2</sub> (重量百分率) | 鹽浴溫度 (°C) | PA 產率 (重量百分率) | 粗 PA 中苯酚含量 (重量百分率) |
|----------|--------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------|-----------|--------------------------|-----------|---------------|--------------------|
| Ia<br>比較 | O=I          | 3.0                                   |                                        | 0.40         |           | 96.6                     | 350-352   | 113.2         | 0.17               |
| Ib<br>比較 | O=I          | 7.5                                   | 3.2                                    | 0.45         | 0.15      | 88.7                     | 357-359   | 113.5         | 0.30               |
| Ic<br>比較 | O<br>I       | 7.5<br>3.0                            | 3.2                                    | 0.45<br>0.40 | 0.15      | 88.7<br>96.6             | 357-360   | 112.9         | 0.16               |
| Id<br>比較 | O=I          | 7.5**                                 | 3.2                                    | 0.4          | 0.15      | 88.7                     | 360-361   | 112.5         | 0.15               |
|          |              |                                       |                                        |              |           |                          |           |               |                    |
| IIa      | O<br>I       | 3.0<br>7.5                            |                                        | 0.40<br>0.45 |           | 96.6<br>88.7             | 353-354   | 114.2         | 0.13               |
| IIb      | O<br>I       | 3.0<br>8.0                            |                                        | 0.40<br>0.45 |           | 96.6<br>88.7             | 354-355   | 114.6         | 0.18               |
| IIc      | O<br>I       | 3.0<br>8.0                            |                                        | 0.40<br>0.45 |           | 96.6<br>88.7             | 355-356   | 114.0         | 0.20               |
| IId      | O<br>I       | 3.0<br>8.0                            |                                        | 0.40<br>0.45 |           | 96.6<br>88.7             | 354-355   | 114.1         | 0.15               |
| IIe      | O<br>I       | 4.0**<br>7.5**                        |                                        | 0.40<br>0.40 |           | 95.6<br>88.7             | 352-353   | 114.6         | 0.19               |

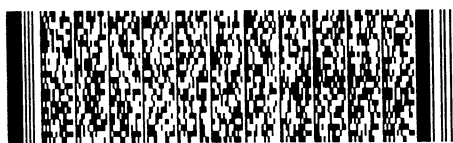
\*因塗覆步驟期間的磨蝕效應，兩層間的化學組成沒有突然的變化，而是會自一個化學組成逐漸過渡到另一個；極端情況為少量的內層活性粉末也會存在於外層中，藉分析可測得及源自所使用銳鈦礦之不純物的活性組成的更進一



## 五、發明說明 (15)

步成份並未顯示。

\*\*製造方法的結果，層析作用發生在某些實例，且依據乾燥方法的不同，導致不同的釩濃度分佈；故僅可能提供平均釩濃度。

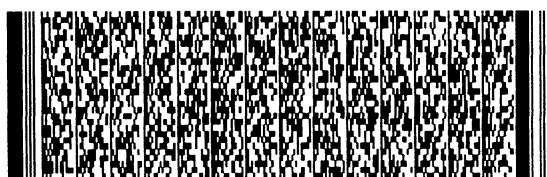
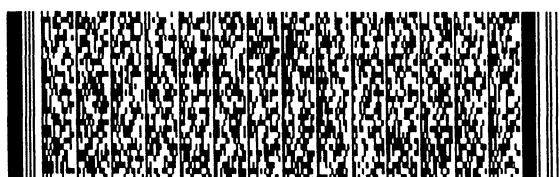


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒)

催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒包括在惰性無孔隙底材上的催化活性組合物，此催化活性組合物包括一定量的氧化釩、二氧化鈦、一種銫化合物、一種磷化合物、及氧化銻，其中催化活性組合物以兩層或更多層應用，且相較於內層，外層的氧化銻含量較內層少50到100%，及其中內層所含的催化活性組合物量為10到90重量%的催化活性組合物，且可用於製備羧酸及/或酐，特別是鄰苯二酸酐；此處也明確說明此種觸媒的製造方法。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：COATED CATALYSTS FOR THE CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF AROMATIC HYDROCARBONS)

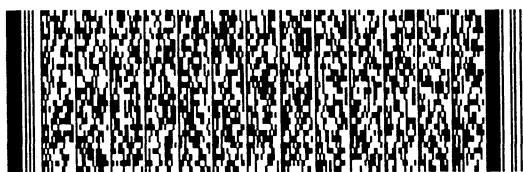
A coated catalyst for the catalytic gas-phase oxidation of aromatic hydrocarbons comprises, on an inert nonporous support, a catalytically active composition comprising a defined amount of vanadium oxide, titanium dioxide, a cesium compound, a phosphorus compound, and antimony oxide, wherein the catalytically active composition is applied in two or more layers and where relative to the inner layer or inner layers the outer layer has an antimony oxide content



四、中文發明摘要 (發明之名稱：催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒)

英文發明摘要 (發明之名稱：COATED CATALYSTS FOR THE CATALYTIC GAS-PHASE  
OXIDATION OF AROMATIC HYDROCARBONS)

which is from 50 to 100% lower and wherein the amount of catalytically active composition of the inner layer or layers is from 10 to 90% by weight of the amount of catalytically active composition, and can be used for preparing carboxylic acids and/or anhydrides, in particular phthalic anhydride; also specified is a production process for such catalysts.



圖式簡單說明



## 六、申請專利範圍

1. 一種催化氣相氧化芳族烴用之經塗覆觸媒，包含在惰性無孔洞底材上的催化活性組合物，該催化活性組合物，包含，每一種情形以催化活性組合物總重量為準，1到40重量%以 $V_2O_5$ 計算的氧化釩、60到99重量%以 $TiO_2$ 計算的二氧化鈦、多達1重量%以Cs計算的鉀化合物、多達1重量%以P計算的磷化合物、多達10重量%以 $Sb_2O_3$ 計算的三氧化二銻，其中氧化鈦以銳鈦礦形成之二氧化鈦存在，並具BET表面積13到28平方公尺/公克，催化活性組合物以二層或更多層應用，其內層或內部各層的氧化銻含量為2到7重量%及氧化釩含量為5到10重量%，相反的外層氧化銻含量較內層少50到100重量%及氧化釩含量為1到5重量%且內層或內部各層之催化活性組合物的是占催化活性組合物總量之30到70重量%。

2. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，其中內層厚度或內層厚度總和一般自0.02到0.2毫米，及外層厚度自0.02到0.2毫米。

3. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，其中觸媒具二同心層之催化活性組合物，其中內層含2到7重量%的氧化銻，及外層含0到2重量%的氧化銻。

4. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，其中觸媒具二同心層之催化活性組合物，其中內層含5到10重量%的氧化釩，及外層含1到5重量%的氧化釩。

5. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，其中惰性無孔隙底材的物料為塊滑石。



## 六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，其中外層包含0到2重量%的氧化銻，以 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 計算。

7. 一種製造申請專利範圍第1項之經塗覆觸媒的方法，該法包含藉噴灑，連續將二層或更多層之催化活性組合物施加於惰性無孔隙底材。

8. 一種製造申請專利範圍第1項之經塗覆觸媒的方法，該法包含藉塗覆粉末狀含黏合劑之催化活性組合物，連續將二層或更多層之催化活性組合物施加於惰性無孔隙底材。

9. 根據申請專利範圍第1項的經塗覆觸媒，此觸媒用於藉部份氧化芳族烴製備羧酸及/或羧酸酐。

10. 一種藉包含氧分子之氣體部份氧化鄰二甲苯及/或萘以製備鄰苯二酸酐的方法，此方法使用根據申請專利範圍第1項到第6項中任何一項的觸媒。

