(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6353553号
(P6353553)

(45)発行日　平成30年7月4日(2018.7.4)　(24)登録日　平成30年6月15日(2018.6.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 35/02	(2006.01)	B01J	35/02	P
B01J 27/198	(2006.01)	B01J	27/198	Z
B01J 35/10	(2006.01)	B01J	35/10	301J
C07D 307/89	(2006.01)	C07D	307/89	A
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 16　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2016-563425 (P2016-563425)
(86)(22)出願日　平成27年4月23日(2015.4.23)
(65)公表番号　特表2017-514674 (P2017-514674A)
(43)公表日　平成29年6月8日(2017.6.8)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/058854
(87)国際公開番号　WO2015/162230
(87)国際公開日　平成27年10月29日(2015.10.29)
審査請求日　平成28年12月6日(2016.12.6)
(31)優先権主張番号　102014005939.1
(32)優先日　平成26年4月24日(2014.4.24)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　596081005
クラリアント・インターナシヨナル・リミテツド
スイス国、ツエーハー－４１３２・ムツテンツ、ロータウスシユトラーセ・６１
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西　克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山　一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無水フタル酸の製造のための最適化された表面積を有する触媒配置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
出発ガス用のガス入口部および生成ガス用のガス出口部、ならびに触媒体から構成される第１触媒領域および少なくとも、触媒体から構成される第２触媒領域を有する反応器を含み、上記第１触媒領域が上記ガス入口部に、そして上記第２触媒領域がガス流方向において第１触媒領域の後に続いて配置され、上記触媒体が活性組成物の外層を有する、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための触媒装置であって、上記第１触媒領域および／または上記第２触媒領域において、上記活性組成物含有量が触媒体の全重量を基準として７重量％未満であり、そして、各触媒領域において、活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比が、１００００ｃｍ$^{-1}$～２００００ｃｍ$^{-1}$であることを特徴とする触媒装置。
【請求項２】
第１触媒領域および／または第２触媒領域の上記活性組成物含有量が、触媒体の全重量を基準として、６重量％未満であることを特徴とする、請求項１に記載の触媒装置。
【請求項３】
第１触媒領域における活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比と、第２触媒領域における比との間の相違が、１５％未満であることを特徴とする、請求項１または２に記載の触媒装置。
【請求項４】
第１触媒領域の触媒体の質量を基準とした第１触媒領域の触媒体における活性組成物担

持が、第２触媒領域の触媒体の質量を基準とした第２触媒領域の触媒体における活性組成物担持よりも高いことを特徴とする、請求項１～３のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項５】
第１触媒領域の触媒体の活性組成物が、第２触媒領域の触媒体の活性組成物よりも低いＢＥＴ表面積を有することを特徴とする、請求項１～４のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項６】
第１触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第２触媒領域の触媒体よりも低いパーセントのV_2O_5含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、請求項１～５のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項７】
第１触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第２触媒領域の触媒体よりも低いパーセントのプロモーター含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、請求項１～６のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項８】
少なくとも第３触媒領域がガス流通方向において第２触媒領域に続いて配置され、当該第３触媒領域における活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比と、第１触媒領域における比との間の相違が、１５％未満であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項９】
第２触媒領域の触媒体の質量を基準とした第２触媒領域の触媒体における活性組成物担持が、第３触媒領域の触媒体の質量を基準とした第３触媒領域の触媒体における活性組成物担持よりも低いことを特徴とする、請求項８に記載の触媒装置。
【請求項１０】
第２触媒領域の触媒体が、第３触媒領域の触媒体よりも高いＢＥＴ表面積を有する活性組成物を有することを特徴とする、請求項８または９に記載の触媒装置。
【請求項１１】
第２触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第３触媒領域の触媒体よりも高いパーセントのV_2O_5含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、請求項８～１０のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項１２】
第２触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第３触媒領域の触媒体よりも高いプロモーター含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、請求項８～１１のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項１３】
ガス流通方向における第１触媒領域の長さが、ガス流通方向における反応器の長さの５～２５％であることを特徴とする、請求項１～１２のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項１４】
ガス流通方向における第２触媒領域の長さが、ガス流通方向における反応器の長さの３０～６０％であることを特徴とする、請求項８～１２のいずれか１つに記載の触媒装置。
【請求項１５】
請求項１～１４のいずれか１つに記載の触媒装置に芳香族炭化水素を含む出発ガスを装入することを特徴とする、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための方法。
【請求項１６】
無水フタル酸の製造のための、請求項１～１４のいずれか１つに記載の触媒装置の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は、出発ガス用のガス入口部および生成ガス用のガス出口部、ならびに触媒体から構成される第１触媒領域および少なくとも、触媒体から構成される第２触媒領域を有する反応器を含み、上記第１触媒領域が上記ガス入口部に、そして上記第２触媒領域がガス流方向において第１触媒領域の後に続いて配置され、上記触媒体が活性組成物の外層を有する、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための触媒装置であって、上記第１触媒領域および／または上記第２触媒領域において、上記活性組成物含有量が触媒体の全重量を基準として７重量％未満であり、そして、各触媒領域において、活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比が、好ましくは１００００ｃｍ$^{-1}$～２００００ｃｍ$^{-1}$、特に好ましくは１２０００ｃｍ$^{-1}$～１６０００ｃｍ$^{-1}$であることを特徴とする触媒装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

無水フタル酸の大規模生産は、オルト－キシレンおよび／またはナフタレンの触媒的な気相酸化により行われる。この目的のためには、上記反応に適した触媒、通常バナジウム含有触媒が反応器に供され、反応ガスを触媒に導入する。好ましくは、反応器としては、多数の管が平行に配置され、冷却剤が周囲を流れる、いわゆる管束型反応器（Ｒｏｈｒｂｕｅｎｄｅｌｒｅａｋｔｏｒ）が使用される。冷却剤としては、通常、融解塩、例えば$NaNO_2$およびKNO_3からの共融混合物が使用される。触媒は触媒体の形態で管内に充填される。最も簡単な場合、均一床が使用される。その後、当該床にわたって、酸素含有ガス（大抵は空気）および酸化すべき炭化水素（大抵はオルト－キシレンまたはナフタレン）からの混合物を含有する反応ガスを導入する。

【０００３】

近年は、担体リング（大抵はステアタイト）上に層として塗布されたV_2O_5－TiO_2含有活性組成物をベースとする工業的な無水フタル酸触媒が使用されている。炭化水素の酸化は非常に発熱性であり、その結果、特に反応器入口の領域において強い熱の発生が観察され、それが炭化水素の完全酸化および触媒の不活性化をもたらし得る。それによって生じる生産性の損失を避けるために、管内において異なる活性の触媒の領域が重なり合って配置されている構造化された触媒床、すなわち触媒装置を使用するように変わってきている。現在、多くの場合に、三領域－または四領域の触媒床が使用され、ここで、反応器入口部に比較的低い活性を有する第１触媒領域が配置され、その後に徐々に高められた活性を有する触媒領域が続く。従って、最も高い活性を有する触媒領域が、反応器出口部に配置される。このような系は、例えば、文献ＷＯ９９／６１４３４Ａ１（特許文献１）、ＷＯ９９／６１４３３Ａ１（特許文献２）またはＷＯ２００４／１０３９４４Ａ１（特許文献３）から公知である。

【０００４】

最近になって、４つまたはそれ以上の領域を有する触媒系であって、反応器入口部に最初に、より高い活性の触媒の比較的短い領域が配置される触媒系が使用されるように変わってきている。より高い活性のこの領域に、より低い活性を有する領域が続き、それに触媒活性が再び上昇するさらなる領域が続く。このような触媒系は、例えば、文献ＷＯ２００７／１３４８４９Ａ１（特許文献４）およびＷＯ２０１１／０３２６５８Ａ１（特許文献５）から公知である。

【０００５】

ＷＯ２００６／０９２３０４Ａ１（特許文献６）は、ガス入口部に最も近く存在する少なくとも１つの触媒領域、ガス出口部により近くに存在する第２の触媒領域、およびガス出口部にさらに近いかまたはガス出口部に存在する第３の触媒領域を含み、上記触媒領域が、好ましくは、それぞれTiO_2を含有する活性組成物を有する触媒の、ｏ－キシレンおよび／またはナフタレンの気相酸化による無水フタル酸の製造のための使用であって、第１触媒領域の触媒活性が第２触媒領域の触媒活性よりも高いことを特徴とする使用を開示している。第１触媒領域の活性は、当業者に知られている全ての方法により、それが後続の第２触媒領域の活性よりも高くなるように調節することができる。好ましい実施態様

によれば、第１触媒領域における高められた活性は、例えば、第１触媒領域における嵩密度を高くすることにより、例えば、使用した不活性成形体の他の（環状の）形状を使用することにより達成することができる。

【０００６】

ＷＯ２００８／０７７７９１Ａ１（特許文献７）は、芳香族炭化水素および分子状酸素を含むガス状流を２つまたはそれ以上の触媒領域を通して導入する、気相酸化のための方法を記載している。さらに、この公開公報は、前方層の使用下における気相反応のための触媒系に関する。直径×高さの積、または前方にある不活性リングおよび／または触媒リングの体積は、少なくとも１つの後続の触媒層より小さいか、あるいは、前方にある不活性リングおよび／または触媒リングの体積あたりの表面積の指数は、少なくとも１つの後続の触媒層よりも大きい。

【０００７】

ＥＰ０９８５６４８Ａ１（特許文献８）は、分子状酸素含有ガスと置換基を有してもよい炭化水素とを含むガス状混合物を固定触媒床に装入する、炭化水素の気相酸化に関し、そして、原料のガス状混合物の流通方向に対して、触媒層の空隙率が流れ方向に１段階以上にわたって増大する固定触媒床に原料ガス混合物を装入することによって実施される気相酸化のための方法を提供する。

【０００８】

オルト－キシレンまたはナフタレンの酸化では、所望の生成物である無水フタル酸の他に、一連の望ましくない副生成物も生じ、これらは不完全な酸化によりまたは過剰な酸化により発生する。不完全な酸化により生じる副生成物は、主にオルト－トリルアルデヒドおよびフタリドである。過剰酸化により生じる副生成物は、主に一酸化炭素、二酸化炭素および無水マレイン酸と、より少量の安息香酸およびシトラコン酸無水物である。最終生成物において出来るだけ少ない率の副生成物（特に無水マレイン酸を含む）を伴う、無水フタル酸への酸化のできるだけ高い選択性と、同時に出発生成物の高い転化率が望ましい。

【０００９】

現在、８３モル％までの無水フタル酸のモル選択率が達成されている。オルト－キシレンまたはナフタレンから無水フタル酸への酸化の選択性をさらに高めるために、触媒系の種々のパラメーターを変えることができる。従って、触媒の組成を変えるか、または触媒床の特性を変えることもできる。このために、例えば、個々の触媒領域の配置および長さを変えることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】ＷＯ９９／６１４３４Ａ１
【特許文献２】ＷＯ９９／６１４３３Ａ１
【特許文献３】ＷＯ２００４／１０３９４４Ａ１
【特許文献４】ＷＯ２００７／１３４８４９Ａ１
【特許文献５】ＷＯ２０１１／０３２６５８Ａ１
【特許文献６】ＷＯ２００６／０９２３０４Ａ１
【特許文献７】ＷＯ２００８／０７７７９１Ａ１
【特許文献８】ＥＰ０９８５６４８Ａ１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明の課題は、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための触媒装置であって、従来技術から公知の触媒装置と比較して、無水フタル酸の高められた収率を可能にし、より高い純度を有する粗製無水フタル酸が得られる装置を提供することである。

【００１２】
本発明の課題は、出発ガス用のガス入口部および生成ガス用のガス出口部、ならびに触媒体から構成される第１触媒領域および少なくとも、触媒体から構成される第２触媒領域を有する反応器を含み、上記第１触媒領域が上記ガス入口部に、そして上記第２触媒領域がガス流方向において第１触媒領域の後に続いて配置され、上記触媒体が活性組成物の外層を有する、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための触媒装置であって、上記第１触媒領域および／または上記第２触媒領域において、上記活性組成物含有量が触媒体の全重量を基準として７重量％未満であり、そして、各触媒領域において、活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比が、好ましくは１００００ｃｍ$^{-1}$～２００００ｃｍ$^{-1}$、特に好ましくは１２０００ｃｍ$^{-1}$～１６０００ｃｍ$^{-1}$であることを特徴とする触媒装置により、解決される。

【００１３】
本発明の方法は、１つまたは複数の反応器において実施され、上記１つまたは複数の反応器は好ましくは管状である（反応管または管）。反応器の開口部、典型的には反応管の２つの開口部が、フィードガスのための反応器入口および生成ガスのための反応器出口を形成し、その結果、ガス入口部、ガス出口部およびガス流通方向が存在する。反応器は、例えば、塩浴において３４０℃～４５０℃の温度に加熱され、発熱反応によりおよび任意選択的に存在する異なる触媒領域により、温度プロファイルが形成される。

【００１４】
好ましくは管状の反応器は、それぞれの場合に直径（Ｄ）を有し、ここでは反応器の内径を指す。好ましくは、１０～５０ｍｍ、より好ましくは２０～４０ｍｍの範囲内の反応器の直径（Ｄ）が選択される。上記管状反応器は、同様に、例えば２～５ｍの通常の範囲において選択される管の長さ（Ｌ）を有する。ここで、上記の管の長さＬは、触媒体を充填する反応管の長さの割合に対応する。

【００１５】
上記反応器はそれぞれの場合に、オルト－キシレンまたはナフタレンの気相酸化を触媒する触媒体で充填される。上記触媒体は、通常、バナジウム含有活性組成物を、すなわち触媒的に活性な組成物が負荷される不活性な担体からなる。本発明では、少なくとも２つの触媒領域が形成されなければならず、ここで１つの触媒領域は反応器において触媒体の均一な床である。ここで、反応器における軸方向のまたはガス流通方向の床の広がりが、各触媒領域ｘの長さL_xに相当する。垂直に配置された管として反応器が形成される場合、各触媒領域の長さは、各触媒領域の充填高さと同義である。ｘ番目の触媒領域は、ガス入口部から数える。反応を実施するために、反応器を通して、例えば上部から下部まで、１時間あたり約２～５Ｎｍ^{3}の空気を３０～１００ｇオルト－キシレン／Ｎｍ^{3}空気の負荷で、約１．２～１．６ｂａｒの全圧において装入する。一般に、相前後して続く触媒領域は、直接的に相前後して続くことができ、すなわち、接触していることができ、あるいは不活性体の領域によって互いに隔てて存在することもできる。

【００１６】
第１触媒領域は、反応器のガス入口部へ向けられ、そこにガス流通方向に第１の触媒領域の触媒体とは異なる触媒体からなる少なくとも第２の触媒領域が直接続く。本発明において、第１触媒領域は、第２触媒領域よりも高い空隙率を有することができる。

【００１７】
第１触媒領域は、１ｍ未満の、好ましくは１０～５０ｃｍの長さを有することができる。第１触媒領域は管の長さＬの５～２５％、特に好ましくは１５～２５％の長さ比を有することが好ましい。

【００１８】
第２触媒領域は、０．３～３ｍ、好ましくは０．８５～２ｍ、特に好ましくは１～２ｍの長さを有することができる。第２触媒領域は管の長さＬの１５～６０％、特に好ましくは２０～６０％または３０～５０％の長さ比を有することが好ましい。

【００１９】

第２触媒領域に、ガス流通方向においてさらなる触媒領域、例えば第２触媒領域に直接接続される第３触媒領域が続くことができ、そして任意選択的に該第３触媒領域に直接接続される第４触媒領域が続くことができる。対応の第５触媒領域も、通常は不要であるが、可能である。

【００２０】

第３触媒領域は、１ｍ未満の、好ましくは５０～７０ｃｍの長さを有することができる。第３触媒領域は、管の長さＬの約１０～３０％の長さ比を占めることができ、特に第３触媒領域が最後の、すなわち反応器出口の最も近くにある触媒領域である場合には、好ましくは管の長さＬの２０～５０％という第３触媒領域に関する長さ比が好ましい。

【００２１】

第４触媒領域は、３０～１５０ｃｍ、好ましくは５５～７５ｃｍの長さを有することができる。そのような第４触媒領域は、管の長さＬの約１０～４０％、特に好ましくは１０～３０％の長さ比を占めることができ、特に第４触媒領域が最後の、すなわち反応器出口の最も近くにある触媒領域である場合には、管の長さＬの１５～２５％という第４触媒領域に関する長さ比が好ましい。

【００２２】

さらに特に好ましい実施態様において、第１触媒領域の管の長さＬに対する長さ比は１５～２５％であり、第２触媒領域は２０～５０％、第３触媒領域は２０～５０％、第４触媒領域は１５～２５％である。

【００２３】

本発明において、第１触媒領域に関しておよび／または第２触媒領域に関して、活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比（OF_A／V_x）は、好ましくは１００００ｃｍ$^{-1}$～２００００ｃｍ$^{-1}$、特に好ましくは１２０００ｃｍ$^{-1}$～１６０００ｃｍ$^{-1}$である。活性組成物の全表面積は式１に従って算出される：

【００２４】

【数１】

式１

$$OF_A = A_A \times m_x \times BET_A$$

OF_A＝活性組成物の全表面積

m_x＝触媒領域における触媒体の全質量

BET_A＝各触媒領域における活性組成物の比表面積（ＢＥＴ、単位［ｍ^2／ｇ］）

【００２５】

上記全質量は、計量によって、または嵩密度を通して式２によって決定することができる：

【００２６】

【数２】

式２

$$m_x = \delta_{嵩} \times V_x$$

$\delta_{嵩}$＝各触媒領域の嵩密度

V_x＝触媒領域の体積V_x

【００２７】

触媒領域の体積V_xは、式３に従って算出される：

【００２８】

【数３】

式３

$$V_x = \frac{D^2}{4} \times \pi \times L_x$$

V_x＝触媒領域ｘの体積

Ｄ＝反応器の直径

L_x＝触媒領域ｘの長さ

【００２９】
活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比は、第１触媒領域と第２触媒領域の間で、５％を超えて、または７％を超えて異なることができる。
【００３０】
異なる触媒領域の触媒体はまた、活性組成物含有量でも異なっていることができる。本発明において、第１触媒領域および／または第２触媒領域の触媒体は、触媒体の全重量を基準として、１～７重量％、好ましくは２～６重量％、特に好ましくは３～５重量％、より好ましくは４重量％未満の活性組成物含有量を有する。本発明において、第３触媒領域および／または第４触媒領域の触媒体は、触媒体の全重量を基準として、３～１２重量％、好ましくは４～１０重量％の活性組成物含有量を有する。
【００３１】
第１触媒領域の活性組成物含有量が、第２触媒領域の活性組成物含有量より高いことが好ましい。例えば、それぞれの場合に触媒体の全重量を基準として、第１触媒領域の触媒体の活性組成物含有量は７～９重量％であり、第２触媒領域の活性組成物含有量は２～６重量％であることができる。任意選択的に続く第３および第４の触媒領域に関して、活性組成物含有量m_Aは第２から第４触媒領域まで増加するか、あるいは第２から第３触媒領域まで増加し、第３から第４触媒領域は同じままであることが好ましい。
【００３２】
活性組成物は、バナジウムの他に、多数のプロモーター、例えばアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属、アンチモン、リン、鉄、ニオブ、コバルト、モリブデン、銀、タングステン、スズ、鉛、ジルコニウム、銅、金および／またはビスマス、ならびに上記成分の２つまたはそれ以上の混合物を有することができる。１つの実施態様において、個々の領域の触媒体は、それらの活性組成物の組成が異なる。表１に活性組成物の典型的な組成の概要を示す。
【００３３】
【表１】
表１：活性組成物の典型的な組成

成分	典型的な含有量＊
V_2O_5	０．５～３０重量%、特に１～３０重量%
Sb_2O_3またはSb_2O_5	０～１０重量%
Ｃｓ	０～２重量%
Ｐ	０～５重量%
Ｎｂ	０～５重量%
さらなる成分、例えばＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂａ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｃｅ、Ｍｇ、Ｓｎ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ａｇ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ａｕ等	０～５重量%
TiO_2	１００重量%まで残部

*パーセント表示は、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準とする。

【００３４】
上記活性組成物は好ましくは、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準として、５～１５重量％のV_2O_5、０～５重量％のSb_2O_3、０．２～０．７５重量％のＣｓ、０～５重量％のNb_2O_5を含む。上記成分の他に、上記活性組成物の残りは、完全にまたは本質的にTiO_2からなる。そのような活性組成物は、例えば有利には、第１触媒領域または第２触媒領域の触媒体において使用することができる。
【００３５】
好ましくは、上記触媒体は、触媒層に依存して、様々に組み合わされた活性組成物を有し、および／または個々の触媒層の活性組成物は物理化学的特性の点で異なる。１つの実施態様において、触媒のもしくは活性組成物のＢＥＴ表面積は、１５～約３０m^2／ｇである。しかしながら、上記活性組成物は例えば、触媒体においてそれぞれの場合に、触媒層に依存して、異なるＢＥＴ表面積を有することができる。

【００３６】
ここで、好ましい実施態様において、第１触媒領域の活性組成物のＢＥＴ表面積は、第４触媒領域の活性組成物まで増加する。ＢＥＴ表面積に関して適当な範囲は、例えば、第１触媒領域に関して１５～２５m^2／ｇ、第２触媒領域に関して１５～３０m^2／ｇ、第３触媒領域に関して１５～３０m^2／ｇ、そして第４触媒領域に関して２０～４５m^2／ｇである。
【００３７】
特に好ましい実施態様において、第１触媒領域の触媒体の活性組成物は、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準として、５～１６重量％のV_2O_5、０～５重量％のSb_2O_3、０．２～０．７５重量％のＣｓ、０～１重量％のＰおよび０～３重量％のNb_2O_5を含む。活性組成物の残りは、少なくとも９０重量％、好ましくは少なくとも９５重量％、さらに好ましくは少なくとも９８重量％、特に少なくとも９９重量％、より好ましくは少なくとも９９．５重量％、特に１００重量％までTiO_2からなる。ここで特に好ましい実施態様において、TiO_2のＢＥＴ表面積は１５～約２５m^2／ｇである。
【００３８】
特に好ましい実施態様において、第２触媒領域の触媒体の活性組成物は、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準として、５～１５重量％のV_2O_5、０～５重量％のSb_2O_3、０．２～０．７５重量％のＣｓ、０～１重量％のＰおよび０～２重量％のNb_2O_5を含む。活性組成物の残りは、少なくとも９０重量％、好ましくは少なくとも９５重量％、さらに好ましくは少なくとも９８重量％、特に少なくとも９９重量％、より好ましくは少なくとも９９．５重量％、特に１００重量％までTiO_2からなる。ここで特に好ましい実施態様において、TiO_2のＢＥＴ表面積は１５～約４５m^2／ｇである。
【００３９】
特に好ましい実施態様において、第３触媒領域の触媒体の活性組成物は、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準として、５～１５重量％のV_2O_5、０～４重量％のSb_2O_3、０．０５～０．５重量％のＣｓ、０～１重量％のＰおよび０～２重量％のNb_2O_5を含む。活性組成物の残りは、少なくとも９０重量％、好ましくは少なくとも９５重量％、さらに好ましくは少なくとも９８重量％、特に少なくとも９９重量％、より好ましくは少なくとも９９．５重量％、特に１００重量％までTiO_2からなる。ここで、TiO_2が１５～２５m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有することが好ましい。
【００４０】
特に好ましい実施態様において、第４触媒領域の触媒体の活性組成物は、それぞれの場合に、活性組成物の全重量を基準として、５～２５重量％のV_2O_5、０～５重量％のSb_2O_3、０～０．２重量％のＣｓ、０～２重量％のＰおよび０～１重量％のNb_2O_5を含む。活性組成物の残りは、少なくとも９０重量％、好ましくは少なくとも９５重量％、さらに好ましくは少なくとも９８重量％、特に少なくとも９９重量％、より好ましくは少なくとも９９．５重量％、特に１００重量％までTiO_2からなる。上記第４触媒領域が反応器のガス出口部に位置する（最後の）触媒領域である場合、よりガス入口部の近くにある触媒領域のTiO_2のＢＥＴ表面積よりもいくらか高いTiO_2のＢＥＴ表面積が好ましい。第４触媒領域の活性組成物のTiO_2は、約１５～４５m^2／ｇの範囲であることが好ましい。
【００４１】
さらに、個々の触媒領域の触媒体はそれらの固有活性の点で異なっていることができ、異なる固有活性は、例えば、活性組成物の異なる組成により生じ得る。本発明において、第１触媒領域の触媒体は、第２触媒領域の触媒体よりも高い固有活性を有することが好ましい。
【００４２】
触媒体の固有活性K_bは、反応が極小の小さい触媒粒子において進行し、反応が周辺の粒子により影響を受けない条件下での所定の反応のための活性組成物の活性と理解される。そのような条件は、０℃の反応器にわたる温度勾配、ガスの無限の空時速度および極小

の小さい触媒粒子間の無限の距離に相当するであろう。そのような固有活性は、例えば一連の実験により決定することができ、それにより、そのような理想状態に相当する状態における触媒体の活性を外挿することが可能である（例えば、０の転化率への実験結果の外挿）。

【００４３】

固有活性の決定の実際的な実施において、１つの実施態様において、所定の形状および活性組成物の所定の含有量を有する触媒体が製造される。さらに、上記反応は、反応が実際に進行する次数に関係なく、一次で進行すると仮定する。この標準化触媒体をその後、ガス入口部およびガス出口部の間の温度差が２５℃未満、好ましくは１０℃未満となるように不活性体で希釈し、すなわち、反応はほぼ等温条件下で進行し、ここで反応器に関して圧力の低下は３０ｍｂａｒ未満、好ましくは１０ｍｂａｒ未満であり、転化率は６５～９５％の範囲の値に調節される。

【００４４】

このために、触媒体を不活性体で希釈する。触媒体および不活性体の形状は、要求されるわずかな圧力低下が実現するように選択される。不活性体と触媒体との比は、要求される転化率が達成され、同時に要求されるガス入口とガス出口の間の低い温度差が保たれるように熱発生が低くなるように選択される。触媒体または不活性体の嵩密度から求められる体積を基準として、触媒体と不活性体との比は、好ましくは、１：５～１：１０から選択される。試験反応器の寸法は、観察する反応に応じて、反応器の長さに関しては１～６ｍ、直径に関しては１８～３２ｍｍの間で選択される。速い反応では短い長さが選択されるのに対して、遅く進行する反応では要求される転化率を達成するためにより大きい反応距離が必要である。

【００４５】

次いで、特定の空時速度および種々の特定の温度で、触媒体の活性組成物により触媒される反応の転化率を測定する。その後、転化率から、転化率に依存する、活性組成物を基準とした触媒の活性定数Ａ＊を式４に従って算出することができる：

【００４６】

【数４】

式４：

$$A^{*} = \frac{[\mathrm{GHSV} \times -1 \times \ln(1-\mathrm{U})]}{[m_{\mathrm{Aktivmasse}}]}$$

【００４７】

ここで以下を意味する：

Ａ＊：所定の温度およびＧＨＳＶにおける、活性組成物を基準とした活性組成物の活性定数；

ＧＨＳＶ：空時速度［h^{-1}］

$m_{Aktivmasse}$：反応器に導入した活性組成物の量［ｇ］；

Ｕ：出発物質の転化率、ここでＵは式５に従って算出される。

【００４８】

【数５】

式５：

$$U = \frac{M_{rein} - M_{raus}}{M_{rein}}$$

M_{rein}：触媒充填に供給された出発物質の量［モル］

M_{raus}：触媒充填に残された出発物質の量［モル］

【００４９】

その後、転化率Ｕの関数として求めた活性組成物をベースとする活性定数Ａ＊から、０の転化率に対する直線外挿により触媒の固有活性A_{ib}を決定する。外挿のために採用されるべき転化率は、これらが転化率の活性組成物ベースの活性定数に依存性の直線範囲に存在するように選択される（例えば６０％～９０％の転化率）。

【００５０】
触媒装置の稼働の間、温度プロファイルが形成される。ここで、当該温度プロファイルは、芳香族炭化水素の気相酸化において、第１触媒領域における最大温度が、第２触媒領域におけるよりも１０～１００℃、より好ましくは２０～９０℃、最も好ましくは３０～７０℃低いようなものが好ましい。
【００５１】
第３触媒領域が存在する場合、第３触媒領域の固有活性は好ましくは第２触媒領域のものよりも高い。好ましくは、反応の間、第２触媒領域から第３触媒領域まで低下する温度プロファイルが形成される。特に、当該温度ファイルは、炭化水素の気相酸化において、第３触媒領域における最大温度が、第２触媒領域におけるよりも１０～１００℃、より好ましくは２０～９０℃、最も好ましくは３０～７０℃低いようなものである。
【００５２】
第４触媒領域が存在する場合、第４触媒領域の固有活性は好ましくは第３触媒領域のものよりも高い。ここで、好ましくは、温度プロファイルは第２触媒領域から第４触媒領域まで（およびまた第３触媒領域まで）低下する（それぞれの場合に各領域における最大温度を基準として、$T_2 > T_3 > T_4$）。特に、当該温度ファイルは、炭化水素の気相酸化において、第４触媒領域における最大温度が、第２触媒領域におけるよりも１０～１００℃、より好ましくは２０～９０℃、最も好ましくは３０～７０℃低く、そして第３触媒領域におけるよりも１～５０℃、より好ましくは５～２５℃、最も好ましくは５～１０℃低いようなものである。
【００５３】
特に、固有活性が第１触媒領域から第２触媒領域まで低下し、その後第２触媒から第４触媒まで上昇するのが好ましい（$A_1 > A_2 < A_3 < A_4$。Ａ＝各領域における活性組成物の固有活性）。さらに、第１触媒領域から第２触媒領域まで上昇し、第２触媒領域から第４触媒領域まで低下し（それぞれの場合に各領域における最大温度を基準として、$T_1 < T_2 > T_3 > T_4$）、第２触媒領域において温度最大値が形成される温度プロファイルが好ましい。
【００５４】
上記触媒体は、不活性な担体およびその上に担持された活性組成物からなる。触媒領域の触媒体は、活性組成物の薄い層を不活性な担体上に載せる通常の方法により製造される。このためには例えば、活性組成物の懸濁液、または活性組成物の成分に変換される前駆体化合の溶液もしくは懸濁液を、不活性担体上に噴霧することができる。これは例えば、８０～２００℃の温度で流動床において行うことができる。しかしながら、上記活性物質を、例えば、コーティングドラムタイプにおいて不活性担体上に塗布することもできる。
【００５５】
コーティング工程のために、活性成分および有機バインダー、好ましくは酢酸ビニル／ラウリン酸ビニル、酢酸ビニル／エチレンまたはスチレン／アクリレートのコポリマーの水溶液もしくは水性懸濁液を、１つまたは複数のノズルを通して、加熱し流動化した担体上に噴霧する。最も高い生成物速度の位置に噴霧液を導入するのが特に有利であり、それにより、噴霧物質を均一に床上に分布させることができる。噴霧工程は、懸濁液が消費されるかまたは必要量の活性成分が担体上に施されるまで継続される。活性成分は、活性組成物の成分、特に活性組成物に含まれる金属化合物であると理解される。上記活性成分は、酸化物として、または前駆体化合物の形態で使用することができる。前駆体化合物は、例えば空気中での加熱により活性組成物の成分、すなわち酸化物に変換できる化合物であると理解される。適切な前駆体化合物は例えば、金属の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩または塩化物である。
【００５６】
１つの実施態様において、活性組成物を適当なバインダーを用いて流動床または移動床にいおいて施し、その結果コーティングされた触媒が生産される。適当なバインダーには、当業者に公知の有機バインダー、好ましくはコポリマー、有利には酢酸ビニル／ラウリ

ン酸ビニル、酢酸ビニル／アクリレート、スチレン、アクリレート、酢酸ビニル／マレエートおよび酢酸ビニル／エチレンの水性懸濁液の形態のコポリマーが含まれる。特に好ましくは、有機ポリマーもしくはコポリマー接着剤、特に酢酸ビニルコポリマー接着剤がバインダーとして使用される。使用されるバインダーは、通常の量で、例えば活性組成物の固体含有量を基準として１０～２０重量％で、活性組成物に添加される。例えば、ＥＰ７４４２１４が参照される。

【００５７】

バインダー含有量の測定は、コーティングされた触媒体を４５０℃で７時間焼成することによって行われ、ここで有機バインダーは完全に熱分解する。バインダー含有量は、焼成に引き続いて式６に従って決定される：

【００５８】

【数６】

式６：

$$A_B = \frac{M_E - M_A}{M_E} * 100\%$$

A_B＝バインダー含有量
M_E＝焼成前の触媒の重量
M_A＝焼成後の触媒の重量

【００５９】

活性組成物の物理化学的な特性分析（ＢＥＴ、化学分析）を、バインダーの熱分解後に、活性組成物を篩を用いて担体リングから機械的に分離することにより行う。残りの、なおも担体リングに付着している部分の活性組成物は、超音波処理によって完全に除去する。引き続き、洗浄した担体リングを１２０℃で乾燥オーブンにおいて乾燥し、重量を測定した。引き続き、活性組成物の割合を式７に従って決定する。

【００６０】

【数７】

式７：

$$A_A = \frac{M_A - M_T}{M_A} * 100\%$$

A_A＝活性組成物の割合
M_A＝焼成後の触媒の重量
M_T＝担体リングの重量

【００６１】

上記材料の比表面積の測定は、ＤＩＮ６６１３１に従ってＢＥＴ法で行い；ＢＥＴ法の文献はＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．６０，３０９（１９３８）にも見出される。測定すべきサンプルを、石英管において３５０℃で減圧下で乾燥した（１．５時間、Ｆ＝５０ｍｌ（分））。その後、反応器を室温に冷却し、真空にし、液体窒素を含むＤｅｗａｒ容器に浸した。窒素吸着を、ＲＸＭ１００ ｓｏｒｐｔｉｏｎ ｓｙｓｔｅｍ（Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ Ｄｅｓｉｇｎ，Ｉｎｃ．）を用いて７７Ｋで行った。

なお、本願は特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る：

１．出発ガス用のガス入口部および生成ガス用のガス出口部、ならびに触媒体から構成される第１触媒領域および少なくとも、触媒体から構成される第２触媒領域を有する反応器を含み、上記第１触媒領域が上記ガス入口部に、そして上記第２触媒領域がガス流方向において第１触媒領域の後に続いて配置され、上記触媒体が活性組成物の外層を有する、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための触媒装置であって、上記第１触媒領域および／または上記第２触媒領域において、上記活性組成物含有量が触媒体の全重量を基準として７重量％未満であり、そして、各触媒領域において、活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比が、１００００ｃｍ$^{-1}$～２００００ｃｍ$^{-1}$、好ましくは１２０００ｃｍ$^{-1}$～１６０００ｃｍ$^{-1}$であることを特徴とする触媒装置。

２．第１触媒領域および／または第２触媒領域の上記活性組成物含有量が、触媒体の全重量を基準として、６重量％未満、特に好ましくは５重量％未満またはより一層好ましくは４重量％未満であることを特徴とする、上記１に記載の触媒装置。
３．第１触媒領域における活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比と、第２触媒領域における比との間の相違が、１５％未満、好ましくは１０％未満であることを特徴とする、上記１または２に記載の触媒装置。
４．それぞれの場合に触媒体の質量を基準として、第１触媒領域の触媒体が第２触媒領域の触媒体よりも高い活性組成物担持を有することを特徴とする、上記１～３のいずれか１つに記載の触媒装置。
５．第１触媒領域の触媒体の活性組成物が、第２触媒領域の触媒体の活性組成物よりも低いＢＥＴ表面積を有することを特徴とする、上記１～４のいずれか１つに記載の触媒装置。
６．第１触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第２触媒領域の触媒体よりも低いパーセントのV_2O_5含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、上記１～５のいずれか１つに記載の触媒装置。
７．第１触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第２触媒領域の触媒体よりも低いパーセントのプロモーター含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、上記１～６のいずれか１つに記載の触媒装置。
８．少なくとも第３触媒領域がガス流通方向において第２触媒領域に続いて配置され、当該第３触媒領域における活性組成物の全表面積と触媒領域の体積との比と、第１触媒領域における比との間の相違が、１５％未満、好ましくは１０％未満であることを特徴とする、上記１～７のいずれか１つに記載の触媒装置。
９．それぞれの場合に触媒体の質量を基準として、第２触媒領域の触媒体が第３触媒領域の触媒体よりも低い活性組成物担持を有することを特徴とする、上記８に記載の触媒装置。
１０．第２触媒領域の触媒体が、第３触媒領域の触媒体よりも高いＢＥＴ表面積を有する活性組成物を有することを特徴とする、上記８または９に記載の触媒装置。
１１．第２触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第３触媒領域の触媒体よりも高いパーセントのV_2O_5含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、上記８～１０のいずれか１つに記載の触媒装置。
１２．第２触媒領域の触媒体が、活性組成物の質量を基準として、第３触媒領域の触媒体よりも高いプロモーター含有量を有する活性組成物を有することを特徴とする、上記８～１１のいずれか１つに記載の触媒装置。
１３．ガス流通方向における第１触媒領域の長さが、ガス流通方向における反応器の長さの５～２５％であることを特徴とする、上記１～１２のいずれか１つに記載の触媒装置。
１４．ガス流通方向における第２触媒領域の長さが、ガス流通方向における反応器の長さの３０～６０％であることを特徴とする、上記８～１２のいずれか１つに記載の触媒装置。
１５．上記１～１４のいずれか１つに記載の触媒装置に芳香族炭化水素を含む出発ガスを装入することを特徴とする、芳香族炭化水素の気相酸化により無水フタル酸を製造するための方法。
１６．無水フタル酸の製造のための、上記１～１４のいずれか１つに記載の触媒装置の使用。

【実施例】

【００６２】

例

触媒的測定を、触媒体から構成される４領域触媒装置上で実施した。触媒体の合成のために、Ｒｉｎｇ８ｘ６ｘ５およびＲｉｎｇ６ｘ５ｘ４と表される２つの異なるタイプのステアタイトリングを成形体として使用した。リングの幾何的寸法の命名法は、外径（Ｄａ）［ｍｍ］×高さ（Ｈ）［ｍｍ］×内径（Ｄｉ）［ｍｍ］に対応する。コーティングされ

ていない成形体の幾何的寸法は表２から明らかである。コーティングされていない成形体を、コーティング装置に導入し、活性組成物で均一にコーティングした。コーティング工程の間、活性成分および有機バインダーの水性懸濁液を、約５０～１５０μｍの活性組成物層が形成されるまで、加熱して流動化した担体上に複数のノズルを通して噴霧する。表３は、使用した触媒体およびそれぞれの場合における活性組成物の組成に関する概要を示す。

【００６３】

触媒領域の形成のために、２５ｍｍの内径および４ｍの長さを有する塩浴冷却管に、各触媒体を充填した。温度測定のための伸縮自在要素が取り付けられた３ｍｍのサーモスリーブ（Ｔｈｅｒｍｏｈｕｅｌｓｅ）を、管において中央に配置した。

【００６４】

触媒的測定の実施のために、反応器を通して、上部から下部まで１時間あたり約３．７～４．０Nm^3（標準立法メートル）の空気を３０～１００ｇオルト－キシレン／Nm^3空気（オルト－キシレン純度＞９８％）の負荷で、約１５００ｍｂａｒの全圧において装入した。それぞれの場合において、約４０～１００ｇオルト－キシレン／Nm^3空気の負荷、および３５０～３９０℃の塩浴温度で、測定を実施した。

【００６５】

無水フタル酸収量を式８を用いて算出した：

【００６６】

【数８】

式８：
$$Y_{PA}=\left[139.52-\left(800*\frac{A+B}{E}\right)+(100-F)-(1.25*H)-(1.1*G)\right]$$

Ａ＝生成物流におけるCO_2［体積％］
Ｂ＝生成物流におけるＣＯ［体積％］
Ｈ＝生成物流における無水マレイン酸［重量％］
Ｅ＝フィード流におけるオルト－キシレンローディング［ｇ／Nm^3／ｈ／管］
Ｆ＝使用したオルト－キシレンのオルト－キシレン純度［重量％］
Ｇ＝使用した全オルト－キシレンに関するオルト－キシレン破過（Ｓｃｈｌｕｐｆ）［重量％］
Y_{PA}＝使用したオルト－キシレンの全重量を基準とする無水フタル酸収率［重量％］

【００６７】

式８からわかるように、無水フタル酸の収率は、３つの最も重要な副生成物ＣＯ、CO_2および無水マレイン酸の形成に直接依存する。

【００６８】

【表２】

表２：コーティングされていない成形体の幾何的寸法および特性

	Ｒｉｎｇ　８ｘ６ｘ５	Ｒｉｎｇ　６ｘ５ｘ４
外径×高さ［cm^2］	０．４８	０．３０
体積［cm^3］	０．１８４	０．０７９
表面積［cm^2］	３．０６３	１．８８５
表面積／体積［cm^{-1}］	１６．７	２４．０
体積／表面積［ｃｍ］	０．０６０	０．０４２
見かけ密度［ｇ／cm^3］	２．６１	２．６１

【００６９】

【表３】

表３：使用した触媒体

	リング形状	バインダー割合	活性組成物割合	ＢＥＴ	TiO_2	V_2O_5	プロモーター
	（Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ）[1]［ｍｍ］	［重量％］[3]	［重量％］[2]	［m^2／ｇ］	［重量％］[3]	［重量％］[3]	［重量％］[4]
比較試験１							
Ａ０	８ｘ６ｘ５	２．３	８．５	１８	８７．４	７．５	５．１
Ａ１	８ｘ６ｘ５	２．３	８．５	１８	８７．４	７．５	５．１
Ａ２	８ｘ６ｘ５	２．３	８．０	１８	８９．０	７．５	３．５
Ａ３	８ｘ６ｘ５	２．３	８．０	２７	９０．６	９．０	０．４
比較試験２							
Ｂ０	８ｘ６ｘ５	２．４	８．３	１９	８７．４	７．５	５．１
Ｂ１	８ｘ６ｘ５	２．４	８．６	１８	８７．３	７．６	５．１
Ｂ２．１	８ｘ６ｘ５	２．４	８．０	１８	８９．１	７．４	３．５
Ｂ３．１	８ｘ６ｘ５	２．２	７．９	２６	９０．６	９．１	０．４
比較試験３							
Ｂ０	８ｘ６ｘ５	２．４	８．３	１９	８７．４	７．５	５．１
Ｃ１	８ｘ６ｘ５	１．３	３．１	１７	８８．０	７．７	４．３
Ｂ２．１	８ｘ６ｘ５	２．４	８．０	１８	８９．１	７．４	３．５
Ｂ３．２	８ｘ６ｘ５	２．４	７．９	２５	９０．２	９．４	０．４
本発明による試験１							
Ｂ０	８ｘ６ｘ５	２．４	８．３	１９	８７．４	７．５	５．１
Ｄ１	８ｘ６ｘ５	２．３	５．２	２７	８３．６	１０．７	５．７
Ｂ２．２	８ｘ６ｘ５	２．４	８．０	１８	８８．０	７．４	３．５
Ｂ３．１	８ｘ６ｘ５	２．２	７．９	２６	９０．６	９．１	０．４
本発明による試験２							
Ｂ０	８ｘ６ｘ５	２．４	８．３	１９	８７．４	７．５	５．１
Ｅ１	６ｘ５ｘ４	２．２	５．３	２４	８３．７	１０．７	５．６
Ｂ２．１	８ｘ６ｘ５	２．４	８．０	１８	８９．１	７．４	３．５
Ｂ３．２	８ｘ６ｘ５	２．４	７．９	２５	９０．２	９．４	０．４

[1]Ｄａ＝外径、Ｈ＝高さ、Ｄｉ＝内径
[2]触媒体の全重量を基準とする
[3]活性組成物の全重量を基準とする
[4]主にSb_2O_3とより少ない割合のNb_2O_5、ＰおよびＣｓ

【００７０】

10 20 30 40

【表４】

表４：比較試験１の充填パラメーター

触媒領域x	触媒	充填高さ L_x	嵩密度	見かけ密度	表面積／体積（不活性体）	リング形状	OF_A/V_x
		［ｃｍ］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｃｍ$^{-1}$］	（Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ）［ｍｍ］	［ｃｍ$^{-1}$］
１	Ａ０	４０．９	０．９２	２．６２３	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１４０２６
２	Ａ１	１６０．０	０．９１	２．６６４	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１３９４７
３	Ａ２	６０．９	０．９１	２．６２２	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１３１０４
４	Ａ３	５９．５	０．９１	２．６６３	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１９６６７

【００７１】

【表５】

表５：比較試験２の充填パラメーター

触媒領域x	触媒	充填高さ L_x	嵩密度	見かけ密度	表面積／体積（不活性体）	リング形状	OF_A/V_x
		［ｃｍ］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｃｍ$^{-1}$］	（Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ）［ｍｍ］	［ｃｍ$^{-1}$］
１	Ｂ０	４０．０	０．８９	２．６２４	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１４０８９
２	Ｂ１	１３５．３	０．９１	２．６１０	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１４０６５
３	Ｂ２．１	６０．５	０．９０	２．６１９	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１２８９８
４	Ｂ３．１	６４．９	０．９２	２．６４３	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１８８８４

【００７２】

【表６】

表６：比較試験３の充填パラメーター

触媒領域x	触媒	充填高さ L_x	嵩密度	見かけ密度	表面積／体積（不活性体）	リング形状	OF_A/V_x
		［ｃｍ］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｃｍ$^{-1}$］	（Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ）［ｍｍ］	［ｃｍ$^{-1}$］
１	Ｂ０	４０．３	０．８９	２．６２４	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１４０８９
２	Ｃ１	１５５．０	０．９０	２．６１０	１６．６７	８ｘ６ｘ５	４８４４
３	Ｂ２．１	６０．５	０．９０	２．６１９	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１２８９８
４	Ｂ３．２	６５．０	０．９２	２．６２０	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１８４１５

【００７３】

【表７】

表７：本発明による試験１の充填パラメーター

触媒領域x	触媒	充填高さ L_x	嵩密度	見かけ密度	表面積／体積（不活性体）	リング形状	OF_A/V_x
		［ｃｍ］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｇ／ｃｍ^3］	［ｃｍ$^{-1}$］	（Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ）［ｍｍ］	［ｃｍ$^{-1}$］
１	Ｂ０	４１．２	０．８９	２．６２４	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１４０８９
２	Ｄ１	１５４．５	０．９０	２．６００	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１２４９２
３	Ｂ２．２	６０．７	０．８８	２．５７３	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１２６９２
４	Ｂ３．１	６５．４	０．９２	２．６４３	１６．６７	８ｘ６ｘ５	１８８８４

【００７４】

【表８】

表８：本発明による試験２の充填パラメーター

触媒領域x	触媒	充填高さ L_x	嵩密度	見かけ密度	表面積／体積(不活性体)	リング形状	OF_A/V_x
		[ｃｍ]	[ｇ／ｃｍ^3]	[ｇ／ｃｍ^3]	[ｃｍ$^{-1}$]	(Ｄａ×Ｈ×Ｄｉ)[ｍｍ]	[ｃｍ$^{-1}$]
１	Ｂ０	３９．７	０．８９	２．６２４	１６．７	８ｘ６ｘ５	１４０８９
２	Ｅ１	１５５．３	０．９６	２．６９３	２４．０	６ｘ５ｘ４	１２３５０
３	Ｂ２．１	６０．９	０．９０	２．６１９	１６．７	８ｘ６ｘ５	１２８９８
４	Ｂ３．２	６４．３	０．９２	２．６２０	１６．７	８ｘ６ｘ５	１８４１５

【００７５】

【表９】

表９：比較試験１の触媒性能

TOS	空気の体積流量	オルトーキシレンでのローディング	SBT	CO	CO_2	MSA	オルトーキシレン	PSA収率	$(CO+CO_2)$／ローディング
[h]	[Nm^3]	[g／Nm^3／h／管]	[℃]	[体積%] [1]	[体積%] [1]	[重量%] [2]	[重量%] [2]	[重量%] [3]	[体積%／g／Nm^3／h／管]
１７８．６	４．０	３３．７	３７９	０．３３７	０．７８１	５．０	０．０１	１０８．７	０．０３３２
２０３．４	４．０	３５．７	３７８	０．３５７	０．８２７	５．１	０．０１	１０８．７	０．０３３２
７０５．１	４．０	４６．３	３７１	０．４６５	１．１１５	４．９	０．０２	１０８．０	０．０３４１
７２８．７	４．０	４８．３	３７０	０．４８７	１．１９３	５．０	０．０２	１０７．５	０．０３４８
７５２．２	４．０	４８．３	３７０	０．４９０	１．１３７	５．０	０．０２	１０８．３	０．０３３７
２８２１．４	４．０	７９．９	３５９	０．７４９	１．７８５	４．５	０．０３	１１０．５	０．０３１７
２８４７．０	４．０	７９．９	３６０	０．７５２	１．７９８	４．５	０．０３	１１０．３	０．０３１９
２８６７．２	４．０	８１．４	３６０	０．７５７	１．８１０	４．５	０．０３	１１０．７	０．０３１５

【００７６】

【表１０】

表１０：比較試験２の触媒性能

TOS	空気の体積流量	オルトーキシレンでのローディング	SBT	CO	CO_2	MSA	オルトーキシレン	PSA収率	(CO+CO_2)／ローディング
[h]	[Nm^3]	[g／Nm^3／h／管]	[℃]	[体積%] [1]	[体積%] [1]	[重量%] [2]	[重量%] [2]	[重量%] [3]	[体積%／g／Nm^3／h／管]
254.3	3.7	73.1	368	0.758	1.712	4.9	0.02	108.4	0.0338
278.4	3.7	73.1	368	0.732	1.671	4.7	0.02	109.3	0.0328
302.5	3.7	73.1	368	0.726	1.670	4.7	0.02	109.5	0.0328
538.1	3.7	82.0	364	0.806	1.866	4.7	0.02	109.6	0.0326
562.1	3.7	83.9	363	0.820	1.958	4.7	0.03	109.2	0.0331
761.3	3.7	90.9	356	0.848	2.048	4.3	0.02	110.6	0.0319
785.3	3.7	90.9	356	0.848	2.056	4.3	0.03	110.6	0.0320
809.3	3.7	90.9	356	0.838	2.038	4.2	0.03	110.9	0.0316

【００７７】

【表１１】

表１１：比較試験３の触媒性能

TOS	空気の体積流量	オルトーキシレンでのローディング	SBT	CO	CO_2	MSA	オルトーキシレン	PSA収率	$(CO+CO_2)$／ローディング
[h]	[Nm^3]	[g／Nm^3／h／管]	[℃]	[体積%] [1]	[体積%] [1]	[重量%] [2]	[重量%] [2]	[重量%] [3]	[体積%／g／Nm^3／h／管]
487.3	4.0	41.6	380	0.394	0.908	3.8	0.01	111.8	0.0313
580.4	4.0	52.1	372	0.464	1.147	3.6	0.02	112.3	0.0309
620.0	4.0	54.1	371	0.490	1.160	4.2	0.02	111.9	0.0305
938.0	4.0	54.1	364	0.509	1.199	4.0	0.02	111.3	0.0315
962.0	4.0	54.1	364	0.504	1.180	4.0	0.02	111.7	0.0311
1051.9	4.0	50.6	361	0.467	1.092	3.9	0.03	112.0	0.0308
1062.0	4.0	50.6	360	0.469	1.097	4.0	0.03	111.7	0.0309

【００７８】

【表１２】

表１２：本発明による試験１の触媒性能

TOS	空気の体積流量	オルトーキシレンでのローディングゲ	SBT	CO	CO_2	MSA	オルトーキシレン	PSA収率	（CO＋CO_2）／ローディングゲ
[h]	[Nm^3]	[g／Nm^3／h／管]	[℃]	[体積%] [1]	[体積%] [1]	[重量%] [2]	[重量%] [2]	[重量%] [3]	[体積%／g／Nm^3／h／管]
647.4	4.0	68.0	378	0.6004	1.3900	4.1	0.02	112.9	0.0293
703.2	4.0	69.9	375	0.6113	1.4200	4.2	0.03	113.0	0.0291
742.4	4.0	71.0	373	0.5999	1.3993	4.1	0.02	113.9	0.0280
766.4	4.0	71.0	373	0.6110	1.4222	4.1	0.02	113.5	0.0286
799.1	4.0	72.1	372	0.5731	1.3422	4.2	0.03	115.0	0.0265
823.0	4.0	74.0	371	0.6021	1.4444	4.2	0.03	114.2	0.0276
847.6	4.0	76.0	370	0.6341	1.5174	4.2	0.03	113.6	0.0283
878.0	4.0	77.9	369	0.6401	1.5254	4.2	0.03	114.0	0.0278
903.0	4.0	80.1	368	0.6491	1.4833	4.2	0.02	115.0	0.0266
991.1	4.0	80.9	365	0.6451	1.5373	3.9	0.03	115.0	0.0270
1037.5	4.0	80.9	362	0.6251	1.4933	3.9	0.04	115.6	0.0262
1057.3	4.0	80.9	361	0.6351	1.5801	3.8	0.05	114.8	0.0274
1080.1	4.0	81.5	360	0.6361	1.5271	3.7	0.02	115.6	0.0266
1102.8	4.0	81.5	360	0.6281	1.5141	3.7	0.02	115.8	0.0263
1186.0	4.0	76.2	360	0.0000	0.0000	3.7	0.02	136.9	0.0000
1212.0	4.0	81.2	360	0.5981	1.4333	3.8	0.02	116.7	0.0250
1224.7	4.0	81.2	360	0.6011	1.4581	3.8	0.04	116.4	0.0254
1247.5	4.0	81.2	360	0.6021	1.4447	3.8	0.04	116.6	0.0252
1270.3	4.0	81.2	360	0.6021	1.4447	3.8	0.04	116.6	0.0252
1354.1	4.0	81.2	354	0.5851	1.4281	3.5	0.12	117.2	0.0248

【００７９】

表１３：本発明による試験２の触媒性能

TOS	空気の体積流量	オルトーキシレンでのローディング	SBT	CO	CO_2	MSA	オルトーキシレン	PSA収率	（CO＋CO_2）／ローディング
［h］	［Nm^3］	［g／Nm^3／h／管］	［℃］	［体積%］[1]	［体積%］[1]	［重量%］[2]	［重量%］[2]	［重量%］[3]	［体積%／g／Nm^3／h／管］
１５６．２	４．０	４３．０	３８７	０．４６３	１．０１９	４．６	０．０１	１０８．２	０．０３４５
１８０．４	４．０	４７．０	３８４	０．５０８	１．１１５	４．７	０．０１	１０８．０	０．０３４５
２０４．３	４．０	５１．０	３８１	０．５６０	１．２３０	４．８	０．０１	１０７．５	０．０３５１
２２９．５	４．０	５５．９	３７７	０．５９５	１．３１７	４．７	０．０１	１０８．３	０．０３４２
２５０．５	４．０	５９．９	３７３	０．５８１	１．３１８	４．３	０．０２	１１０．７	０．０３１７
２７４．５	４．０	５９．９	３７３	０．５８７	１．３３２	４．３	０．０２	１１０．５	０．０３２０
２９８．５	４．０	５９．９	３７３	０．５８５	１．３３５	４．３	０．０２	１１０．５	０．０３２１
３４８．５	４．０	６６．１	３６７	０．５７８	１．４０８	３．９	０．０３	１１２．６	０．０３００
１２６０．８	４．０	７８．０	３５７	０．６３６	１．５８５	３．３	０．０８	１１４．５	０．０２８５
１２８４．９	４．０	７８．０	３５７	０．６３３	１．５３９	３．２	０．０７	１１５．２	０．０２７９
１３０９．０	４．０	７８．０	３５７	０．６２３	１．５１１	３．２	０．０７	１１５．６	０．０２７４
１３３５．１	４．０	８０．９	３５７	０．６３６	１．５８７	３．２	０．０９	１１５．５	０．０２７５
１３８３．６	４．０	８４．９	３５６	０．６７６	１．６５０	３．５	０．１０	１１５．２	０．０２７４
１４０６．４	４．０	８４．９	３５５	０．６８１	１．６６３	３．５	０．０９	１１５．０	０．０２７６
１５５１．６	４．０	８４．９	３５５	０．６７７	１．７３１	３．５	０．１３	１１４．４	０．０２８４
１５７８．４	４．０	８４．９	３５５	０．６４８	１．７４７	３．５	０．１２	１１４．５	０．０２８２
１６２１．３	４．０	８４．９	３５５	０．６７４	１．７１７	３．５	０．１３	１１４．５	０．０２８２

[1]生成物流の全体積を基準とする
[2]生成物流の全重量を基準とする
[3]使用したオルトーキシレンの全重量を基準とする

フロントページの続き

(72)発明者　リヒター・オーリヴァー
ドイツ連邦共和国、８２１１０　ガーメリング、ルピーネンヴェーク、２４
(72)発明者　メストル・ゲルハルト
ドイツ連邦共和国、８０９３５　ミュンヒェン、エバーエッシェンストラーセ、７１
(72)発明者　シュルツ・フェリクス
ドイツ連邦共和国、８０４６９　ミュンヒェン、アウエンストラーセ、１０４
(72)発明者　ピッチ・ヴェルナー
ドイツ連邦共和国、８３０５２　ブルックミュール、ユストゥス－フォン－リービヒ・ストラーセ、２８
(72)発明者　フロム・ナディネ
ドイツ連邦共和国、９３１０９　グロースカロリーネンフェルト、シュルトハイス－ギップ－ストラーセ、１０
(72)発明者　シンケ・ペーター
ドイツ連邦共和国、８０８０４　ミュンヒェン、アーヘナー・ストラーセ、１１

審査官　西山　義之

(56)参考文献　特表２００９－５４１２４５（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５４０１２４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９８／０１７６０８（WO，Ａ１）
特表２０１０－５１３３８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ２１／００－３８／７４
Ｃ０７Ｄ３０７／８９
Ｃ０７Ｂ６１／００