

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5683105号
(P5683105)

(45) 発行日 平成27年3月11日 (2015. 3. 11)

(24) 登録日 平成27年1月23日 (2015. 1. 23)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 27/198 (2006. 01)
C O 7 B 61/00 (2006. 01)B O 1 J 27/198 Z
C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-507087 (P2009-507087)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年4月27日 (2007. 4. 27)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2009-534184 (P2009-534184A)		ア
(43) 公表日	平成21年9月24日 (2009. 9. 24)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/054150		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/125096		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年11月8日 (2007. 11. 8)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成20年11月27日 (2008. 11. 27)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審判番号	不服2013-19255 (P2013-19255/J1)	(74) 代理人	100099483
審判請求日	平成25年10月3日 (2013. 10. 3)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	06008816.8	(74) 代理人	100156812
(32) 優先日	平成18年4月27日 (2006. 4. 27)		弁理士 篠 良一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 調節体層使用下での気相酸化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の芳香族炭化水素及び分子酸素を含むガス状流を、ガス状流の流動方向に順に配置された少なくとも2つの触媒層に導通し、その際、互いに接した触媒層中の触媒の活性が相互に異なっている気相酸化法において、ガス状流の流動方向に順に配置された2つの触媒層の間に調節体層が配置されており、その際、前記調節体層は、上流及び下流に隣接している触媒よりも触媒活性が低いか、又は触媒的に不活性であり、かつ、調節体層に対して下流に位置している触媒層は、調節体層に対して上流に位置している触媒層よりも高い活性を有しており、かつその際、調節体層に対して隣接して上流に位置している触媒層の体積に対する調節体層の体積の比が0.02～0.35であり、反応管が、調節体層と、上流及び下流で隣接している触媒層の範囲内で、均一な伝熱媒体により包囲されており、ガス状流を、ガス状流の流動方向に順に配置された3を上回る触媒層に導通させ、触媒の活性が、少なくとも3つの一連の触媒層にわたって、ガス状流の流動方向に、一つの触媒層から隣の触媒層に向かって増加し、少なくとも最も活性の高い触媒層及び/又は二番目に活性の高い触媒層に対して上流に調節体層が配置されていることを特徴とする方法。

【請求項 2】

ガス状流を、ガス状流の流動方向に順に配置された少なくとも3つの触媒層に導通させる、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

触媒の活性が、ガス状流の流動方向に、ガス入口の隣に位置している触媒層からガス出口の隣に位置している触媒層に向かって、一つの触媒層から隣の触媒層に向かって連続的に増加する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

調節体層の下流限界での温度が、

$$(\partial T \cdot x)$$

よりも少なくとも 2 K 低く、ここで、 ∂T は、調節体層に対する、調節体層に対して上流に位置している触媒の限界での温度プロファイルの増分を表し、かつ x は、流動方向における調節体層の長さを表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

調節体層にわたる温度低下が少なくとも 4 K である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも、調節体層と、上流及び下流で前記調節体層に隣接している触媒層とを一緒に温度処理することができる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

全ての触媒の触媒活性材料が、少なくとも酸化バナジウム及び二酸化チタンを含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

炭化水素として、*o*-キシレン及び/又はナフタレンを使用し、かつ無水フタル酸を製造する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族炭化水素及び分子酸素を含むガス状流を 2 つ以上の触媒層に導通させる気相酸化法に関する。

【0002】

多くのカルボン酸及び/又は無水カルボン酸は、工業的に、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、キシレン、ナフタレン、トルエン又はズレンを固定床反応器中で接触気相酸化させることにより製造される。このようにして、例えば安息香酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又は無水ピロメリット酸を得ることができる。一般に、酸素含有ガスと酸化すべき出発材料とからの混合物が管に導通され、前記管内には触媒の装填物が存在している。温度調節のために、管は、伝熱媒体、例えば塩溶融物によって取り囲まれている。

【0003】

過剰の反応熱は伝熱媒体により排出されるにもかかわらず、触媒装填物内で局所的な温度極大（ホットスポット）が生じることがあり、このホットスポットは、触媒装填物の別の部分よりも高い温度を有している。このホットスポットは、出発材料の完全燃焼のような副反応の誘因となってしまうか、または反応生成物から分離不能なまたは多大なコストをかけないと分離できない不都合な副生成物の形成を招いてしまう。

【0004】

さらに、触媒は、所定のホットスポット温度以上では不可逆的に損傷することがある。従って、方法の運転開始時に、ガス状流への酸化すべき炭化水素の負荷は初めは極めて低く保たねばならず、かつ、ゆっくりとしか増加させることができない。最終的な生成物状態はしばしば数週間後になってようやく達成される。

【0005】

このホットスポットを緩和するために、様々な手段がとられた。特に、DE-A 40 13051 に記載されているように、このために触媒装填物中に層状で移行する異なる活性の触媒を配置し、この場合、通常、活性のより低い触媒がガス入口に向かって、より活性な触媒がガス出口に向かって設けられているようにする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

D E 1 9 8 2 3 2 6 2 には、層状に互いに重ねて配置された少なくとも3つのシェル触媒を使用して無水フタル酸を製造する方法が記載されており、この場合、触媒活性は、層から層へガス入口側からガス出口側に向かって大きくなっている。

【 0 0 0 7 】

E P - A 1 0 6 3 2 2 2 には、1つ以上の固定床反応器中で実施される無水フタル酸の製造法が記載されている。反応器中の触媒床は、反応器中に連続した3つ以上の個々の触媒層を有する。反応条件下で第一の触媒層に導通された後、使用された *o* - キシレン、ナフタレン又はこれら双方からの混合物の30～70質量%が反応する。第二の層の後には、70質量%以上が反応する。

10

【 0 0 0 8 】

E P 3 2 6 5 3 6 には、リン - バナジウム - 混合酸化物触媒上での適当な非芳香族炭化水素の気相酸化による無水マレイン酸の製造法が記載されている。触媒を不活性固体材料と混合することにより、長期運転の際の一ヶ月当たりの収率低下が低減される。

【 0 0 0 9 】

W O 2 0 0 5 / 0 6 3 6 7 3 には、触媒固定床上での部分酸化による不飽和アルデヒド及び/又はカルボン酸の製造法が記載されており、その際、反応帯域には、ホットスポットの位置が見込まれる箇所に不活性な材料の層が挿入されている。不活性材料層に対して下流に配置されている触媒と上流に配置されている触媒とは同一である。

【 0 0 1 0 】

20

気相酸化に使用される触媒ないし触媒系の活性は、運転時間の増加に伴って低下する。比較的高い割合の未反応の炭化水素又は部分酸化された中間体が、更に下流に位置している触媒装填物の範囲内に達する。反応は、反応器出口に向かって次第にシフトし、かつホットスポットは下流へ移動する。触媒失活は、伝熱媒体の温度の上昇によって、限定された程度で抑制されることができる。伝熱媒体の温度の上昇及び/又はホットスポットのシフトは、多層触媒系の場合、ガス混合物が下流の触媒層に入る際の温度の上昇を招く。下流の触媒層は通常確かに活性がより高いが、選択性がより低いため、望ましくない過酸化物及び他の副反応が増加する。全体として、運転時間と共に生成物収率ないし選択率は低下する。

【 0 0 1 1 】

30

本発明の課題は、所望の酸化物生成物をより長時間にわたって高収率で得ることを可能にする方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

前記課題は、少なくとも1種の芳香族炭化水素及び分子酸素を含むガス状流を、ガス状流の流動方向に順に配置された少なくとも2つの触媒層に導通し、その際、互いに接した触媒層中の触媒の活性が相互に異なっている気相酸化法において、ガス状流の流動方向に順に配置された少なくとも2つの触媒層の間に調節体層が配置されており、その際、前記調節体層は、上流及び下流に隣接している触媒よりも触媒活性が低い、又は触媒的に不活性であり、かつ、調節体層に対して下流に位置している触媒層は、調節体層に対して上流に位置している触媒層よりも高い活性を有していることを特徴とする方法により解決される。

40

【 0 0 1 3 】

本発明において、本質的に均一な活性を有する、即ち、(反応器の充填の際の不可避の変動を除外して) 活性材料の組成、活性材料の割合及び充填密度が本質的に均一である触媒の装填物が触媒層と見なされる。従って、連続する触媒層は、含まれる触媒の活性が異なる。以下に詳述する通り、触媒活性を制御するための種々の措置は当業者に周知である。触媒層の内部で、触媒粒子は不活性材料の粒子により希釈されていない。

【 0 0 1 4 】

触媒ないし触媒層の活性とは、同一の条件下で(特に触媒体積、比体積空間速度(gas hourly space velocity GHSV)ないし空気量、伝熱媒体の温度、ガス状流の炭化水素

50

負荷に関して)試験装置で測定される変換率であると解釈される。触媒ないし触媒層の変換率が高いほど、その活性も高い。前記方法は特に、活性の比較、ないし、相対的な触媒活性の測定に好適である。

【0015】

本発明は1つ以上の調節体層を予定しており、この調節体層は、上流に位置している触媒装填物を去るガス状流がこの調節体層を通過し、その後このガス状流が下流に位置している触媒装填物に入るように、2つの触媒装填物の間に配置されている。

【0016】

調節体層は、有利に粒状材料の装填物からなる。反応器の容易な充填及び均一な圧力損失を顧慮して、粒状材料は有利に触媒粒子と同様の寸法を有する。

10

【0017】

調節体層は触媒的に不活性であってよい。この場合、調節体層は例えば触媒担体としても使用される不活性材料からなる。適当な担体材料は、例えば石英(SiO_2)、磁器、酸化マグネシウム、二酸化亜鉛、炭化ケイ素、ルチル、アルミナ(Al_2O_3)、ケイ酸アルミニウム、ステアタイト(ケイ酸マグネシウム)、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸セリウム又は前記担体材料の混合物である。調節体層は、繊維又は金属ワイヤからなる織物、緯編物又は経編物を含んでよい。

【0018】

調節体層は、触媒活性を有していてもよい。この場合、調節体層は、上流に位置している触媒装填物よりも触媒活性が低く、かつ、下流に位置している触媒装填物よりも触媒活性が低い。これは、失活添加剤の高い含分、低い活性材料割合、不活性材料及び/又は当業者に周知の他の手段を用いた触媒の希釈により達成することができる。反応器中での全変換率に対する触媒活性調節体層の寄与は、有利にわずかであり、かつ例えば全変換率の10%未満、特に5%未満である。反応器中で反応する芳香族炭化水素の全量に対する調節体層中で反応する芳香族炭化水素の量が、調節体層の寄与と見なされる。

20

【0019】

調節体層は2つの連続した触媒層の間に配置されており、その際、上流に位置している触媒装填物と下流に位置している触媒装填物とは異なる活性を有する。この場合、調節体層に対して下流に位置している触媒装填物は、調節体層に対して上流に位置している触媒装填物よりも高い活性を有する。調節体層に対して上流に位置している触媒層の体積に対する調節体層の体積の比は、有利に0.05~0.35、有利に0.02~0.35、特に0.1~0.25である。

30

【0020】

触媒層及び調節体層の全体積に対する調節体層の体積の割合は、一般に40%以下である。

【0021】

有利な実施態様において、ガス状流は、ガス状流の流動方向に順に配置された少なくとも3つの触媒層、例えば3つ、4つ又は5つの触媒層に導通される。3つの触媒層を用いる実施態様の場合、第二の触媒層と第三の触媒層との間に調節体層を配置するのが有利である。4つの触媒層を用いる実施態様の場合、第二の触媒層と第三の触媒層との間及び/又は第三の触媒層と第四の触媒層との間に調節体層を配置するのが有利である。

40

【0022】

複数の触媒層を使用する場合、活性が段階的に変化する種々の構成が可能である。有利な実施態様において、触媒の活性は、ガス状流の流動方向に、ガス入口の隣に位置している触媒層からガス出口の隣に位置している触媒層に向かって、一つの触媒層から隣の触媒層に向かって連続的に増加する。この場合有利に、少なくとも、流動方向で最後から2番目の触媒層と最後の触媒層との間に調節体層が配置されている。

【0023】

別の有利な実施態様において、ガス状流は、ガス状流の流動方向に順に配置された3を上回る触媒層に導通され;この場合、触媒の活性は、少なくとも3つの一連の触媒層にわ

50

たって、ガス状流の流動方向に、一つの触媒層から隣の触媒層に向かって増加する。従って、最上流に位置している触媒層として、比較的短い、高活性の触媒層を予定することができ、この触媒層の下流により活性の低い触媒層が隣接しており、その際、このより活性の低い触媒層に、段階的に活性が増加する更なる層が隣接してよい。

【0024】

本発明により予定された1つ以上の調節体層はガス状流の冷却を引き起こし、その後、このガス状流は、調節体層に対して下流に配置された触媒の装填物に入る。冷却は、温度プロファイル、即ち、触媒床長の関数としての温度のプロットから明らかである。温度プロファイルは、温度管中に種々の高さで、例えば等距離で配置された熱電対を用いて、又は、高さが調節可能な熱電対を用いて容易に測定可能である。

10

【0025】

有利に、調節体層の下流限界での温度は、調節体層に対して上流に位置している触媒から外挿された温度プロファイルよりも少なくとも2 K、特に少なくとも4 K低い。外挿された温度プロファイルは、式

$$(\partial T \cdot x)$$

により算出され、ここで、 ∂T は、調節体層に対する、調節体層に対して上流に位置している触媒の限界での温度プロファイルの増分を表し、かつ x は、流動方向における調節体層の長さを表す。温度プロファイルの増分は、調節体層に対して上流に位置している触媒の限界で温度プロファイルに接線を引くことによって算出することができる。

【0026】

20

有利に、調節体層にわたる温度低下は少なくとも4 K、特に少なくとも6 K、特に有利に少なくとも8 Kである。ここで、温度プロファイルから算出可能な、調節体層の上流限界での温度と調節体層の下流限界での温度との差が温度低下と見なされる。

【0027】

少なくとも、調節体層と、上流及び下流で前記調節体層に隣接している触媒層とを一緒に温度処理することができる、即ち、反応管が、調節体層と、上流及び下流で隣接している触媒層の範囲内で、均一な伝熱媒体、例えば塩浴により包囲されている場合に有利である。従って、該方法は特に伝熱媒体循環路を一つだけ有する反応器に好適である。

【0028】

本発明による方法は、特に、芳香族 $C_6 \sim C_{10}$ 炭化水素、例えばベンゼン、キシレン、トルエン、ナフタレン又はズレン(1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)からカルボン酸及び/又は無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸及び/又は無水ピロメリット酸への気相酸化に好適である。該方法は、特に、*o*-キシレン及び/又はナフタレンからの無水フタル酸の製造に好適である。

30

【0029】

有利に、全ての触媒の触媒活性材料は、少なくとも酸化バナジウム及び二酸化チタンを含む。酸化バナジウム及び二酸化チタンをベースとする気相酸化触媒の活性を制御するための手段は、当業者に自公知である。

【0030】

例えば、触媒活性材料中には、促進剤として触媒の活性及び選択率に影響を及ぼす化合物が含まれていてよい。

40

【0031】

活性及び選択率に影響を及ぼす因子として、例えば、アルカリ金属化合物、特に酸化セシウム、酸化リチウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム及び酸化ルビジウム並びにリン又は硫黄含有化合物が挙げられる。

【0032】

活性制御のもう1つの可能性は、触媒の全質量に対する活性材料の割合又は V_2O_5 の含分を変化させることであり、その際、より高い活性材料の含分又は V_2O_5 含分によってより高い活性が生じ、またその逆も言える。

【0033】

50

本発明による方法で使用される触媒は、一般に、触媒活性材料が不活性担体上にシェル状に施与されたシェル型触媒である。触媒活性材料の層厚は一般に0.02~0.2mm、有利に0.05~0.1mmである。一般に、触媒はシェル状に施与された活性材料層を不活性担体上に有する。

【0034】

不活性担体材料として、有利に芳香族炭化水素からアルデヒド、カルボン酸及び/又は無水カルボン酸への酸化のためのシェル型触媒の製造の際に使用されるような従来技術の実質的に全ての担体材料、例えば石英(SiO_2)、磁器、酸化マグネシウム、二酸化亜鉛、炭化ケイ素、ルチル、アルミナ(Al_2O_3)、ケイ酸アルミニウム、ステアタイト(ケイ酸マグネシウム)、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸セリウム又は前記担体材料の混合物を使用することができる。担体材料は通常無孔性である。有利な担体材料として、特にステアタイト及び炭化ケイ素を強調することができる。担体材料の形状は、本発明によるプレ触媒及びシェル型触媒に関して一般に重要ではない。例えば、触媒担体は、球、リング、タブレット、螺旋体、管、押出物又は破碎片の形で使用されてよい。前記触媒担体の寸法は、通常、芳香族炭化水素の気相部分酸化のためのシェル型触媒の製造に使用される触媒担体の寸法に相応する。有利に、ステアタイトは3~6mmの直径を有する球の形か、又は5~9mmの外径及び4~7mmの長さを有するリングの形で使用される。

【0035】

シェル型触媒の個々の層の施与は、任意の自体公知の方法で、例えばコーティングドラム中での溶液又は懸濁液の噴霧、又は、流動床中での溶液又は懸濁液の被覆により行われてよい。この場合、触媒活性材料に、有機結合剤、有利にコポリマーを、有利に酢酸ビニル/ラウリン酸ビニル、酢酸ビニル/アクリラート、スチレン/アクリラート、酢酸ビニル/マレアート、酢酸ビニル/エチレン並びにヒドロキシエチルセルロースの水性分散液の形で添加することができ、その際、活性材料成分の溶液の固体含有量に対して3~20質量%の結合剤量を使用するのが有利である。触媒活性材料を有機結合剤なしで担体上に施与する場合に、被覆温度は150℃を上回るのが有利である。上記の結合剤を添加する場合に、使用可能な被覆温度はそれぞれ使用された結合剤に応じて50~450℃である。施与された結合剤は触媒の充填及び反応器の運転開始後に短時間に燃焼される。この結合剤の添加は、更に、活性材料が担体上に良好に付着するため、触媒の輸送及び充填を容易にするという利点を有する。

【0036】

3つの触媒層を用いる本発明による方法の有利な実施態様において、触媒は以下の組成を有する(ここで、第一の層とは、ガス流の流動方向で最も上流に配置されている層である)：

第一の層に関して：

全触媒に対して7~10質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム6~11質量%、

三酸化アンチモン1.2~3質量%

アルカリ(アルカリ金属として算出)、特に酸化セシウム0.1~1質量%

を含有し、かつ残分として100質量%まで、有利に5~30 m^2/g のBET表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【0037】

第二の層に関して：

全触媒に対して7~12質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム5~13質量%、

三酸化アンチモン0~3質量%

アルカリ(アルカリ金属として算出)、特に酸化セシウム0~0.4質量%

五酸化リン(Pとして算出)0~0.4質量%

を含有し、かつ残分として100質量%まで、有利に10~40 m^2/g のBET表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 3 8 】

第三の層に関して：

全触媒に対して 8 ~ 1 2 質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム 5 ~ 3 0 質量%、

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

アルカリ（アルカリ金属として算出）、特に酸化セシウム 0 ~ 0 . 3 質量%

五酸化リン（Pとして算出）0 . 0 5 ~ 0 . 4 質量%

を含有し、かつ残分として 1 0 0 質量%まで、有利に $1 5 \sim 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 3 9 】

10

第一、第二及び第三の層が占める体積の比は、有利に 1 0 0 ~ 2 0 0 : 4 0 ~ 1 0 0 : 4 0 ~ 1 0 0 である。

【 0 0 4 0 】

4 つの触媒層を用いる本発明による方法の有利な実施態様において、触媒は以下の組成を有する（ここで、第一の層とは、ガス流の流動方向で最も上流に配置されている層である）：

第一の層に関して：

全触媒に対して 7 ~ 1 0 質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム 6 ~ 1 1 質量%、

三酸化アンチモン 1 . 2 ~ 3 質量%

アルカリ（アルカリ金属として算出）、特に酸化セシウム 0 . 1 ~ 1 質量%

を含有し、かつ残分として 1 0 0 質量%まで、有利に $5 \sim 3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 4 1 】

第二の層に関して：

全触媒に対して 7 ~ 1 0 質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム 4 ~ 1 5 質量%、

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

アルカリ（アルカリ金属として算出）、特に酸化セシウム 0 . 1 ~ 1 質量%

五酸化リン（Pとして算出）0 ~ 0 . 4 質量%

を含有し、かつ残分として 1 0 0 質量%まで、有利に $1 0 \sim 3 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 4 2 】

第三の層に関して：

全触媒に対して 7 ~ 1 0 質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム 5 ~ 1 3 質量%、

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

アルカリ（アルカリ金属として算出）、特に酸化セシウム 0 ~ 0 . 4 質量%

五酸化リン（Pとして算出）0 ~ 0 . 4 質量%

を含有し、かつ残分として 1 0 0 質量%まで、有利に $1 5 \sim 4 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 4 3 】

第四の層に関して：

全触媒に対して 8 ~ 1 2 質量%の活性材料、ここで、該活性材料は：

五酸化バナジウム 1 0 ~ 3 0 質量%、

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

五酸化リン（Pとして算出）0 . 0 5 ~ 0 . 4 質量%

を含有し、かつ残分として 1 0 0 質量%まで、有利に $1 5 \sim 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有するアナタース変態の二酸化チタンを含有する。

【 0 0 4 4 】

50

第一、第二、第三及び第四の層が占める体積の比は、有利に 80 ~ 160 : 30 ~ 100 : 30 ~ 100 : 30 ~ 100 である。

【0045】

所望の場合に、無水フタル酸製造のために、なお後方に接続される仕上げ反応器（これは例えば DE - A 1 9 8 0 7 0 1 8 又は DE - A 2 0 0 5 9 6 9 A に記載されている）が設けられていてもよい。触媒として、この場合、最後の層の触媒と比較して、有利にさらにより活性の高い触媒が使用される。

【0046】

触媒は有利に反応管中に充填され、該反応管は外部から、例えば伝熱媒体、例えば塩溶融物を用いて反応温度にサーモスタット制御されている。このように準備された触媒装填物にわたり、ガス状流は一般に 300 ~ 450 、有利に 320 ~ 420 、特に有利に 340 ~ 400 の温度で、かつ一般に 0 . 1 ~ 2 . 5 パール、有利に 0 . 3 ~ 1 . 5 パールの過圧で、一般に 750 ~ 5000 h⁻¹ の空間速度で導入される。

【0047】

触媒に供給される反応ガスは、一般に、分子酸素を含有するガス（このガスは酸素の他になお適当な反応調節剤及び / 又は希釈剤、例えば蒸気、二酸化炭素及び / 又は窒素を含有することができる）を、酸化すべき芳香族炭化水素と混合することにより製造され、その際、分子酸素を含むガスは、一般に酸素 1 ~ 100 モル %、有利に 2 ~ 50 モル %、特に有利に 10 ~ 30 モル %、水蒸気 0 ~ 30 モル %、有利に 0 ~ 10 モル % 並びに二酸化炭素 0 ~ 50 モル %、有利に 0 ~ 1 モル %、残分の窒素を含有することができる。反応ガスの製造のために、分子酸素を含有するガスに一般に、ガス 1 Nm³ 当たり 30 ~ 150 g、特に 1 Nm³ 当たり 60 ~ 120 g の酸化すべき炭化水素が供給される。

【0048】

反応管内に存在する触媒装填物の 2 つ以上の帯域、有利に 2 つの帯域を異なる反応温度にサーモスタット制御することができ、そのために、例えば別個の塩浴を有する反応管を使用することができる。それとは別に、気相酸化を、温度帯域を分割せずに 1 つの反応温度で実施することもできる。

【0049】

本発明は、添付した図面及び以下の実施例によりより詳細に説明される。

【0050】

図 1 は、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の二層の触媒系の温度プロフィールを示す（調節体層なし）。

【0051】

図 2 は、第一の触媒層と第二の触媒層との間の触媒不活性調節体層を有する、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の二層の触媒系の温度プロフィールを示す。

【0052】

図 3 は、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の四層の触媒系の温度プロフィールを示す（調節体層なし）。

【0053】

図 4 は、第二の触媒層と第三の触媒層との間の触媒不活性調節体層を有する、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の四層の触媒系の温度プロフィールを示す。

【0054】

実施例

比較例 1

活性の異なる 2 つの触媒からなる市販の二層の触媒系を使用した。より低い活性を有する上流に位置する触媒を選択的触媒と呼称し、下流に位置する触媒を活性触媒と呼称する。双方の触媒の活性材料は、二酸化チタン及び酸化バナジウムを含有していた。該活性材料はステアタイト担体上に施与されていた。

【0055】

下方から上方に向かって、公称幅 25 mm、長さ 360 cm の鉄管からなる反応器中に

10

20

30

40

50

、130cmの活性触媒及び170cmの選択的触媒を充填した。該鉄管は、調温のために、温度350の塩溶融物により包囲されていた。該管に、上方から下方へ向かって、管1つ当たり毎時4Nm³の空気を、98.5質量%のo-キシレン80g/空気Nm³の負荷で導通させた。

【0056】

18ヶ月間の運転時間後の前記触媒系の温度プロファイルを図1に示す。ガス状流が、約385の温度で活性触媒の層に入ることが分かる。前記運転時間後の収率は、(純粋なo-キシレンに対して)使用されたo-キシレン100kg当たり無水フタル酸113.5kgであった。

【0057】

10

実施例2

比較例1を繰り返したが、但し、触媒系の装填物長さを調節体層のために変化させた。調節体層は、ステアタイトリング(外径7mm、高さ7mm、内径4mm)からなっていた。連続して、125cmの活性触媒、15cmの調節体層及び170cmの選択的触媒を管内に充填した。

【0058】

塩浴温度350で18ヶ月間の運転時間後の前記触媒系の温度プロファイルを図2に示す。ガス状流が約368の温度で、即ち、比較例よりも約17低い温度で活性触媒の層に入ることが分かる。前記運転時間後の収率は、(純粋なo-キシレンに対して)使用されたo-キシレン100kg当たり無水フタル酸114.3kgであった。

20

【0059】

比較例3

以下の触媒1~4を使用した。触媒は、ステアタイト成形体(ケイ酸マグネシウム)を、リングの形で(7×7×4mm、AD×L×ID)、施与された活性材料と共に含んでいた。

【0060】

触媒1: 活性材料の割合: 触媒の全質量の8.0% 活性材料の組成(400で4時間のか焼後): V₂O₅ 7.1質量%、Sb₂O₃ 1.8質量%、Cs 0.36質量%。

【0061】

触媒2: 活性材料の割合: 触媒の全質量の8.0% 活性材料の組成(400で4時間のか焼後): V₂O₅ 7.1質量%、Sb₂O₃ 2.4質量%、Cs 0.26質量%。

30

【0062】

触媒3: 活性材料の割合: 触媒の全質量の8.0% 活性材料の組成(400で4時間のか焼後): V₂O₅ 7.1質量%、Sb₂O₃ 2.4質量%、Cs 0.10質量%。

【0063】

触媒4: 活性材料の割合: 触媒の全質量の8.0% 活性材料の組成(400で4時間のか焼後): V₂O₅ 20.0質量%、P 0.38質量%。

【0064】

反応器として、公称幅25mm、長さ360cmの鉄管からなる反応器を使用した。鉄管は、調温のために塩溶融物により包囲されていた。触媒4を用いて開始し、以下の装填物長さの分布が生じるように上記の触媒を充填した: 130/50/70/70cm(触媒1/触媒2/触媒3/触媒4)。

40

【0065】

装置の運転のために、空気/o-キシレン混合物を約350の塩浴温度で上方から下方へ向かって主反応器に導通させた。

【0066】

全般的な通常の始動時間の後に、図3に示された温度プロファイル(三角の符号)が得られた。より長い運転時間の後に、正方形の符号により示される温度プロファイルが得られた。ホットスポット-プロファイルが運転時間の増加と共に反応器入口から反応器出口に向かってシフトすることが見て取れる。始動直後に第三の触媒層への入口温度は約40

50

0 であるのに対して、より長い運転時間後には 4 4 0 である。これは、選択率の低下及び全収率の低下を招く。

【 0 0 6 7 】

実施例 4 :

比較例 3 を繰り返したが、但し、触媒 2 の層と触媒 3 の層との間に、ステアタイトリング（外径 7 mm、高さ 7 mm、内径 4 mm）からなる触媒不活性層を調節体層として導入した。以下の装填物長さの分布を用いた：1 3 0 / 7 0 / 1 0 / 5 5 / 5 5 c m（触媒 1 / 触媒 2 / 調節体層 / 触媒 3 / 触媒 4）。

【 0 0 6 8 】

全般的な通常の始動時間の後に、図 4 に示された温度プロファイル（三角の符号）が得られた。より長い運転時間の後に、正方形の符号により示される温度プロファイルが得られた。始動直後には、調節体層の冷却効果はそれほど顕著でない。ホットスポット - プロファイルが運転時間の増加と共にシフトした後、調節体層の明らかな冷却効果が認められる。それにより、第三の触媒層への入口温度は低下する。これは、第三の触媒層における反応の選択率を助長する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 9 】

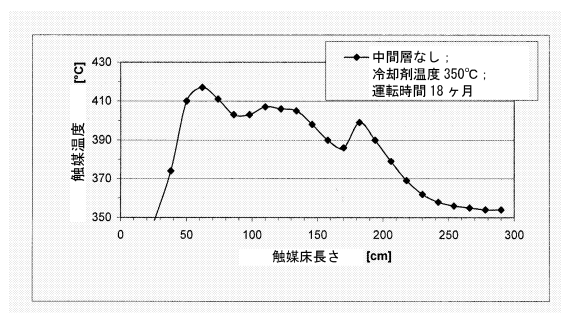
【図 1】o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の二層の触媒系の温度プロファイルを示す図（調節体層なし）。

【図 2】第一の触媒層と第二の触媒層との間の触媒不活性調節体層を有する、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の二層の触媒系の温度プロファイルを示す図。

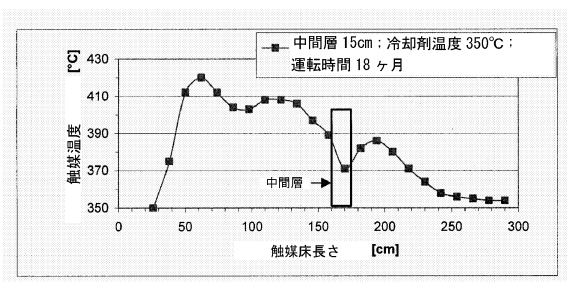
【図 3】o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の四層の触媒系の温度プロファイルを示す図（調節体層なし）。

【図 4】第二の触媒層と第三の触媒層との間の触媒不活性調節体層を有する、o - キシレンから無水フタル酸への気相酸化の際の四層の触媒系の温度プロファイルを示す図。

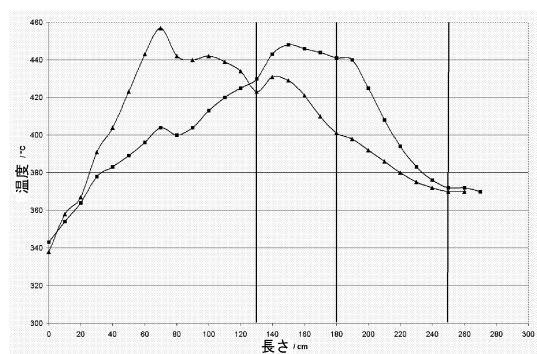
【図 1】



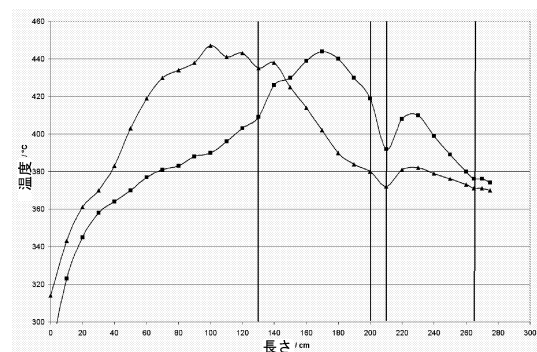
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス ラウテンザック
ドイツ連邦共和国 ビルケナウ ホーフヴィーゼ 10
- (72)発明者 ハンス - マルティン アルマン
ドイツ連邦共和国 ノインキルヒェン ルイーゼンシュトラッセ 18
- (72)発明者 ハーゲン ヴィルマー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ベクスバッハー シュトラッセ 2

合議体

審判長 真々田 忠博

審判官 川端 修

審判官 河原 英雄

- (56)参考文献 国際公開第2005/063673(WO, A1)
国際公開第2005/061414(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C07B 61/00