

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5174462号
(P5174462)

(45) 発行日 平成25年4月3日 (2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013.1.11)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 27/198 (2006.01)	B O 1 J 27/198 Z
C O 1 G 23/047 (2006.01)	C O 1 G 23/047
B O 1 J 23/22 (2006.01)	B O 1 J 23/22 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 O O
C O 7 D 307/89 (2006.01)	C O 7 D 307/89 C

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-541780 (P2007-541780)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成17年11月16日 (2005.11.16)		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2008-520418 (P2008-520418A)		ア
(43) 公表日	平成20年6月19日 (2008.6.19)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/012283		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	W02006/053732		D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開日	平成18年5月26日 (2006.5.26)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102004055807.8	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成16年11月18日 (2004.11.18)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒を製造するための二酸化チタン混合物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルデヒド、カルボン酸および／または無水カルボン酸の合成のための酸化触媒を製造するための、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回るBET表面積および $5\sim 20$ マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における1種または複数の二酸化チタン(A)と、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積および $0.6\sim 7$ マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における1種または複数の二酸化チタン(B)とを含有する二酸化チタン混合物の使用。

【請求項 2】

Aが $18\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する、請求項1記載の使用。

【請求項 3】

Aが $5\sim 17$ マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有する、請求項1記載の使用。

【請求項 4】

Bが $3\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する、請求項1記載の使用。

【請求項 5】

Bが $0.6\sim 5$ マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有する、請求項1記載の使用。

【請求項 6】

無水フタル酸の合成のための酸化触媒を製造するための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 7】

活性構造化された触媒系の上層中に存在する触媒を製造するための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 8】

担体材料上に全触媒に対して活性組成物 5 ~ 15 質量%を有する、無水フタル酸を製造するための触媒であって、その際、活性組成物が V_2O_5 3 ~ 30 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 4 質量%、 P_2O_5 0 ~ 1.0 質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算）0 ~ 1.5 質量%および残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る BET 表面積および 5 ~ 20 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン A および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の BET 表面積および 0.6 ~ 7 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン B の混合物を含有する、無水フタル酸を製造するための触媒。

10

【請求項 9】

請求項 8 記載の触媒が上層中で使用される、少なくとも 2 種の重ねて配置された触媒層を有する触媒系。

【請求項 10】

少なくとも 3 種の重ねて配置された層を有し、その際、

a) 反応器入口に最も近い上層の触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物 7 ~ 10 質量%を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 6 ~ 11 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 3 質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算）0.1 ~ 1 質量%および残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る BET 表面積および 5 ~ 20 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン A および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の BET 表面積および 0.6 ~ 7 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン B の混合物を含有し、

20

b) 前記層 a) の下にある触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物 7 ~ 12 質量%を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 5 ~ 13 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 3 質量%、 P_2O_5 0 ~ 0.4 質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算）0 ~ 0.4 質量%および残分として、層 a) 中のように、前記アナタース変態における二酸化チタン A 及び前記アナタース変態における二酸化チタン B の混合物を含有し、かつ、

30

c) 前記層 b) の下であって反応器出口に最も近い触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物 8 ~ 12 質量%を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 5 ~ 30 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 3 質量%、 P_2O_5 0.05 ~ 0.4 質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算）0 ~ 0.3 質量%および残分として、層 a) 中のように、前記アナタース変態における二酸化チタン A 及び前記アナタース変態における二酸化チタン B の混合物を含有する、請求項 9 記載の触媒系。

【請求項 11】

少なくとも 4 種の重ねて配置された層を有し、その際、

40

a) 反応器入口に最も近い上層の触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物 7 ~ 10 質量%を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 6 ~ 11 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 3 質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算）0.1 ~ 1 質量%および残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る BET 表面積および 5 ~ 20 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン A および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の BET 表面積および 0.6 ~ 7 マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン B の混合物を含有し、

b1) 前記層 a) の下にある触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物 7 ~ 12 質量%を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 4 ~ 15 質量%、 Sb_2O_3 0 ~ 3 質量%、

50

アルカリ（アルカリ金属として計算）0.1～1質量％、P 0～0.4質量％および残分として、層a）中のように、前記アナタース変態における二酸化チタンA及び前記アナタース変態における二酸化チタンBの混合物を含有し、

b 2）前記層b 1）の下にある触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物7～12質量％を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 5～15質量％、 Sb_2O_3 0～3質量％、アルカリ（アルカリ金属として計算）0～0.4質量％、P 0～0.4質量％および残分として、層a）中のように、前記アナタース変態における二酸化チタンA及び前記アナタース変態における二酸化チタンBの混合物を含有し、かつ、

c）前記層b 2）の下であって反応器出口に最も近い触媒が、担体材料上で全触媒に対して活性組成物8～12質量％を有し、その際、活性組成物は V_2O_5 5～30質量％、 Sb_2O_3 0～3質量％、P 0.05～0.4質量％および残分として、層a）中のように、前記アナタース変態における二酸化チタンA及び前記アナタース変態における二酸化チタンBの混合物を含有する、

請求項9記載の触媒系。

【請求項12】

多管式反応器中でのキシレン、ナフタリンまたはそれらの混合物の気相酸化による無水フタル酸の製造法において、キシレン、ナフタリンまたはそれらの混合物および分子酸素を含有するガスを、請求項8記載の触媒または請求項9から11までのいずれか1項記載の触媒系に導通する、無水フタル酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、殊に無水フタル酸合成に適している触媒の製造のための、定義される物理的性質を有するアナタース形の二酸化チタン混合物の使用に関する。さらに本発明は、定義される物理的性質を有するアナタース形の二酸化チタン混合物を含有する触媒に関する。

【0002】

五酸化バナジウムと二酸化チタンとからなる、無水フタル酸を製造するための触媒は久しい以前から公知である。その際、アナタース変態における二酸化チタンは、無水フタル酸触媒の活性組成物の主成分でありかつ触媒活性および触媒選択性を示す五酸化バナジウム成分の担体として用いられる。

【0003】

DE - A 2 1 0 6 7 9 6は、o - キシレンから無水フタル酸への酸化のための担持触媒の製造を記載し、その際、二酸化チタンは $15 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、有利には $25 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積を有する。とりわけ適しているのは、 $7 \sim 11 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積のアナタースと $> 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積の二酸化チタン水和物とからなる混合物であって、その際、成分だけでは適さないとされる。

【0004】

EP - A 5 2 2 8 7 1には、二酸化チタンのBET表面積と触媒活性の関係が記載されている。この文献に従うと、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満のBET表面積を有する二酸化チタンが使用される場合、触媒活性は小さい。 $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ を上回るBET表面積を有する二酸化チタンが使用される場合、触媒の寿命は減少しかつ無水フタル酸収率はひどく低下する。有利なのは $15 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積である。

【0005】

近年では、無水フタル酸収率および触媒の開始挙動の改善のために、活性構造化された触媒(activity-structured catalysts)を使用することに移行している。個々の触媒層は、一般的に個々の層の活性が反応入口から反応出口に向かって増大するように構成される。

【0006】

例えばEP - A 9 8 5 6 4 8は、o - キシレンおよび/またはナフタリンと触媒系との接触気相酸化による無水フタル酸の製造を記載しており、該触媒系は、触媒の多孔性ひい

10

20

30

40

50

ては活性が反応入口から反応出口に向かっていわば連続的に上昇するように構成される。多孔性は、反応管内の堆積物の被覆された成形体間の自由体積により定義される。例の中では、活性成分の比表面積は二酸化チタンの比表面積を変化させることにより変えられ、これは $40 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0007】

EP - A 1 0 6 3 2 2 2 の中で要約された従来技術によれば、活性上昇は上層（反応入口）から下層（反応出口）に向かって、非常に種々の工程：

- (1) リン含有量の連続的な上昇により、
- (2) 活性組成物含有量の連続的な上昇により、
- (3) アルカリ含有量の連続的な減少により、
- (4) 個々の触媒間の空間の連続的な減少により、
- (5) 不活性物質の含有量の連続的な減少によるかまたは
- (6) 温度の連続的な上昇により

において行うことができる。その際、二酸化チタンの BET 表面積は $10 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるべきである。EP - A 1 0 6 3 2 2 2 の例の中では、BET 表面積は $22 \text{ m}^2 / \text{g}$ で一定している。

【0008】

多層の触媒系の場合、第一の触媒層の活性の減少が触媒の寿命に関して不利に作用する。老化が次第に増すことにより、第一の高選択性層の領域中での反応が衰える。主反応帯域は、触媒寿命の経過とともに常に触媒床のより深くへと移動し、つまり α -キシレンまたはナフタリンの供給原材料は常に頻繁に、後続する選択性がより少ない層内でようやく反応する。結果、無水フタル酸収率は減少しかつ副生成物または反応しなかった出発物質の濃度が高まる。主反応帯域が後続する層内へ移るのを防止するために、塩浴温度を連続的に上げてよい。ただし触媒の使用期間が増すことで、この措置もまた無水フタル酸収率の減少をもたらす。

【0009】

従って課題は、殊に収率に関して改善された性質を有する触媒を示すことにあった。なかでも酸化触媒、殊に改善された活性、選択性および収率をともなう無水フタル酸触媒が示されるべきである。さらに課題は、活性構造化された多層の触媒系での使用においてこの利点を第一の触媒層内での高い寿命および高い選択性の利点と結び付ける酸化触媒を見

【0010】

意想外にも、 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の BET 表面積および $0.6 \sim 7$ マイクロモル / m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における 1 つまたは複数のさらに他の二酸化チタン (B) と混合した、 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ を上回る BET 表面積および $5 \sim 20$ マイクロモル / m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタン (A) が、とりわけ触媒を製造するために適していることが見つかった。

【0011】

有利なのは、 $18 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、殊に $18 \sim 55 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する二酸化チタン A の使用である。有利には、二酸化チタン A は $5 \sim 17$ マイクロモル / m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有する。

【0012】

有利なのは、 $3 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する二酸化チタン B の使用である。有利には、二酸化チタン B は $0.6 \sim 5$ マイクロモル / m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有する。

【0013】

A と B とからなる二酸化チタン混合物の BET 表面積は、有利には $5 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、殊に $10 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の値を有する。

【0014】

有利には、混合は0.5 : 1 ~ 6 : 1、殊に1 : 1 ~ 5 : 1の二酸化チタンA対二酸化チタン(B)の比により行う。

【0015】

有利には、3つ以上の二酸化チタンAと3つ以上の二酸化チタンBとは互いに混合されない。とりわけ有利には、本発明により使用される二酸化チタン混合物は、群AとBとからの1つずつの二酸化チタンからなる。

【0016】

殊に、本発明により使用される二酸化チタン混合物は、活性構造化された少なくとも2層の、有利には少なくとも3層の触媒系において、反応器入口に向かって置かれた最も上の、もしくは上方の、殊に最も上の触媒層内で用いられる触媒の製造に適している。

10

【0017】

活性構造化された触媒系は、異なる触媒層からなる系と理解され、その際、触媒の活性は層からまた次の層へと移る。一般的に、その活性が反応入口から反応出口に向かっていけば連続的に上昇する触媒系が有利である。ただし、後続する層より高い活性を有する1つまたは複数の上流に置かれた触媒層または間に置かれた触媒層を使用してもよい。

【0018】

多層の触媒系において本発明により使用される二酸化チタン混合物が用いられる場合、これは最上層内で有利には0.8 : 1 ~ 3 : 1、殊に1 : 1 ~ 2.5 : 1の二酸化チタンA対二酸化チタンBの比で使用される。さらに他の層内で、二酸化チタン混合物またはアナタース変態の純粋な二酸化チタンを使用してよい。二酸化チタン混合物が用いられる場合、A対Bの比はすぐ下の層内では有利には2 : 1 ~ 5 : 1である。

20

【0019】

とりわけ、前記二酸化チタン混合物は、アルデヒド、カルボン酸および/または無水カルボン酸の合成のための酸化触媒の製造に適している。芳香族または複素環式芳香族炭化水素、例えばベンゼン、o-、m-またはp-キシレン、ナフタリン、トルエン、ブロール(1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)または-ピコリン(3-メチルピリジン)のこれらの接触気相酸化の場合、出発物質に応じて、例えばベンズアルデヒド、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、無水ピロメリト酸またはニコチン酸が獲得される。

【0020】

30

とりわけ、前記二酸化チタン混合物は、活性構造化された少なくとも2層の、有利には少なくとも3層の触媒系において、最も上の触媒層内(2層の触媒系の場合)でか、もしくは最も上の2つのまたは最も上の触媒層内(3層または多層の触媒系の場合)で用いられる無水フタル酸の触媒の製造に適している。場合により、前記二酸化チタン混合物を含有する本発明による触媒上層には1つまたは複数の触媒層があらかじめ層をなしていてもよい。

【0021】

さらに、以下で記載される本発明による触媒の使用下で、有利にはベンズアルデヒド、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、無水ピロメリト酸またはニコチン酸を製造できることが見つかった。そのために一般的に、分子酸素を含有するガス、例えば空気および酸化されるべき出発物質からなる混合物が管に導通されるが、該管内には本発明による触媒の堆積物が存在する。とりわけ有利には、本発明による触媒の使用下での酸化は活性構造化された触媒系において実施される。

40

【0022】

触媒として酸化物担持触媒が適している。通常、o-キシレンまたはナフタリンまたはそれらの混合物の気相酸化による無水フタル酸の製造のために、ケイ酸塩、炭化ケイ素、陶材、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、二酸化スズ、ルチル、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム(ステアタイト)、ケイ酸ジルコニウムまたはケイ酸セリウムまたはそれらの混合物からなる球状、リング状またはシェル状の担体が用いられる。とりわけ、触媒活性組成物がシェル状に担体上に施与されているいわゆるシェル触媒が有効である

50

ことがわかった。有利には、触媒活性成分として五酸化バナジウムが用いられる。さらに触媒活性組成物中には、助触媒として例えば触媒の活性を下げるかまたは高めることにより触媒の活性および選択性に影響を及ぼす多数の他の酸化化合物が少量で含有してよい。この種の助触媒は、例えばアルカリ金属酸化物、酸化タリウム (I)、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化スズ、酸化銀、酸化銅、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化砒素、酸化アンチモン、酸化セリウムおよび五酸化リンである。例えばアルカリ金属酸化物は、活性を低下させかつ選択性を高める助触媒として作用する。さらに触媒活性組成物に、有機バインダー、有利には水性分散液の形における、ビニルアセテート/ビニルラウレート、ビニルアセテート/アクリレート、スチレン/アクリレート、ビニルアセテート/マレエート、ビニルアセテート/エチレンの有利にはコポリマーならびにヒドロキシエチルセルロースを添加してよく、その際、活性組成物成分の溶液の固体含有量に対して3~20質量%のバインダー量が使用された (EP-A 744214)。有利には、DE-A 19824532の中で記載されているような有機バインダーが用いられる。有機バインダーを用いずに触媒活性組成物が担体上に施与される場合、例えば150℃を上回る被覆温度が有利である。上記バインダーが添加される場合、使用可能な被覆温度は使用されるバインダーに応じて50~450℃の間にある (DE-A 2106796)。施与されたバインダーは、触媒の導入および反応器の運転開始後、短時間の内に燃焼する。バインダーの添加は、活性組成物が担体上にしっかり付着することから触媒の運搬および導入が軽減されるという利点を有する。

【0023】

有利には無水フタル酸合成のための触媒は、多孔質および/または多孔質でない担体材料上に、全触媒に対して活性組成物5~15質量%を有し、その際、この活性組成物は V_2O_5 3~30質量%、 Sb_2O_3 0~4質量%、 P_2O_5 0~1.0質量%、アルカリ (アルカリ金属として計算) 0~1.5質量%および残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回るBET表面積および5~20マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンA、および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積および0.6~7マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンBからなる混合物を有する。

【0024】

有利な一実施態様において、第一の最上層内で触媒は、担体材料上に全触媒に対して活性組成物5~12質量%を有し、その際、この活性組成物は V_2O_5 3~20質量%、 Sb_2O_3 0~4質量%、 P_2O_5 0~0.5質量%、アルカリ (アルカリ金属として計算) 0.1~1.5質量%および残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回るBET表面積および5~20マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンA、および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積および0.6~7マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンBからなる混合物を有する。

【0025】

一般的に多層の触媒系が用いられるが、該触媒系において活性の少ない触媒は、反応ガスがまずこの触媒と接触しかつそれに引き続きようやく活性触媒と第二の層内で接触するように固定床に配置されている。場合により、引き続く触媒層より高い活性を有する、上流に置かれた触媒層または間に置かれた触媒層を使用してもよい。引き続き、反応ガスは依然として活性な触媒層と接触する。異なる活性触媒は、同じ温度でまたは異なる温度で温度調節してよい。

【0026】

有利には、3層~5層の触媒系が用いられるが、殊に3層~4層の触媒系が用いられる。とりわけ有利なのは、その触媒活性が層から層へといわば連続的に上昇する触媒系である。

【0027】

少なくとも3層の触媒系の有利な一実施態様において、無水フタル酸合成のための触媒は以下の組成物を有する：

- 反応器入口に向かって置かれた、第一の最も上の層（層a）に関して）：

全触媒に対して活性組成物7～10質量％、その際、この活性組成物は：

バナジウム6～11質量％（ V_2O_5 として計算）

三酸化アンチモン0～3質量％

アルカリ0.1～1質量％（アルカリ金属として計算）、殊に酸化セシウム

を含有しかつ残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回るBET表面積および5～20マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンA、および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積および0.6～7マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンBからなる混合物100質量％まで

10

- 第二の中間層（層b）に関して）：

全触媒に対して活性組成物7～12質量％、その際、この活性組成物は：

バナジウム5～13質量％（ V_2O_5 として計算）

三酸化アンチモン0～3質量％

アルカリ0～0.4質量％（アルカリ金属として計算）、殊に酸化セシウム

五酸化リン0～0.4質量％（Pとして計算）

を含有しかつ残分として、場合により層a）中のようにアナタース変態における二酸化チタン100質量％まで

20

- 反応器出口に向かって置かれた、第三の最も下の層（層c）に関して）：

全触媒に対して活性組成物8～12質量％、その際、この活性組成物は：

バナジウム5～30質量％（ V_2O_5 として計算）

三酸化アンチモン0～3質量％

アルカリ0～0.3質量％（アルカリ金属として計算）、殊に酸化セシウム

五酸化リン0.05～0.4質量％（Pとして計算）

を含有しかつ残分として、場合により層a）中のように殊にアナタース変態における二酸化チタン100質量％まで。

【0028】

少なくとも4層の触媒系の有利な一実施態様において、触媒は以下の組成物を有する：

30

- 反応器入口に向かって置かれた、第一の層（層a）に関して）：

全触媒に対して活性組成物7～10質量％、その際、この活性組成物は：

バナジウム6～11質量％（ V_2O_5 として計算）

三酸化アンチモン0～3質量％

アルカリ0.1～1質量％（アルカリ金属として計算）、殊に酸化セシウム

を含有しかつ残分として $15\text{ m}^2/\text{g}$ を上回るBET表面積および5～20マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンA、および $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積および0.6～7マイクロモル/ m^2 の Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元のための水素吸蔵量を有するアナタース変態における二酸化チタンBからなる混合物100質量％まで

40

- 第二の層（層b1）に関して）：

全触媒に対して活性組成物7～12質量％、その際、この活性組成物は：

バナジウム4～15質量％（ V_2O_5 として計算）

三酸化アンチモン0～3質量％

アルカリ0.1～1質量％（アルカリ金属として計算）、殊に酸化セシウム

五酸化リン0～0.4質量％（Pとして計算）

を含有しかつ残分として、場合により層a）中のようにアナタース変態における二酸化チタン100質量％まで

- 第三の層に関して（層b2））：

全触媒に対して活性組成物7～12質量％、その際、この活性組成物は：

50

バナジウム 5 ~ 15 質量% (V_2O_5 として計算)

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

アルカリ 0 ~ 0.4 質量% (アルカリ金属として計算)、殊に酸化セシウム

五酸化リン 0 ~ 0.4 質量% (P として計算)

を含有しかつ残分として、場合により層 a) 中のように殊にアナターズ変態における二酸化チタン 100 質量%まで

- 第四の層に関して (反応器出口に向かって置かれた、層 C)) :

全触媒に対して活性組成物 8 ~ 12 質量%、その際、この活性組成物は :

バナジウム 5 ~ 30 質量% (V_2O_5 として計算)

三酸化アンチモン 0 ~ 3 質量%

五酸化リン 0.05 ~ 0.4 質量% (P として計算)

を含有しかつ残分として、場合により層 a) 中のように殊にアナターズ変態における二酸化チタン 100 質量%まで。

【0029】

一般的に、触媒層 a)、b1)、b2) および / または c) は、該触媒層がそのつど 2 つまたはそれ以上の層からなるように配置されていてもよい。これらの中間層は、有利には中間触媒組成物を有する。

【0030】

互いに向き合って境界付けられた種々の触媒の層の代わりに、層からまた次の層への移行に際して、連続する触媒の混合物を有する帯域を取り付けることにより、いわば連続的な層の移行およびいわば均一な活性の上昇ももたらすことができる。

【0031】

触媒は、反応のために層状に多管式反応器の管内に充填される。そのように配置された触媒堆積物上に、反応ガスが一般的に 300 ~ 450、有利には 320 ~ 420 かつとりわけ有利には 340 ~ 400 の塩浴温度で導通される。ただし異なる触媒堆積物は、異なる温度で温度調節してもよい。

【0032】

第一の触媒層の堆積物長さは、有利には反応器中の全体の触媒充填高さの 20 ~ 80 % となる。第一の 2 つの、もしくは第一の 3 つの触媒層の堆積物高さは、有利には全体の触媒充填高さの 60 ~ 95 % となる。場合により、有利には全体の触媒充填高さの 20 % 未満である 1 つまたは複数の触媒層があらかじめ前記の第一の触媒層の層をなしてよい。典型的な反応器は、250 cm ~ 350 cm の充填高さを有する。また場合により触媒層は複数の反応器に分けられていてよい。

【0033】

一般的に、触媒に供給される反応ガス (出発ガス混合物) は、酸素以外にさらに適切な反応調節剤、例えば窒素、および / または希釈剤、例えば蒸気および / または二酸化炭素を含有してよい、分子酸素を含有するガスと、酸化されるべき o - キシレンまたはナフタリンとの混合により生成される。一般的に、反応ガスは酸素 1 ~ 100 モル%、有利には 2 ~ 50 モル% かつとりわけ有利には 10 ~ 30 モル% を含有する。一般的に、反応ガスは o - キシレンおよび / またはナフタリン 5 ~ 140 g / Nm³、有利には 60 ~ 120 g / Nm³ かつとりわけ有利には 80 ~ 120 g / Nm³ で負荷される。

【0034】

所望される場合、無水フタル酸製造のために、例えば DE - A 19807018 または DE - A 2005969 の中で記載されているようにさらに 1 つの後接続された仕上げ反応器を備え付けてよい。その際、触媒として、最後の層の触媒と比較して有利にはさらに活性を示す 1 種の触媒を用いる。

【0035】

本発明による触媒は、改善された性能の利点を有する。この改善はまたさらに o - キシレンおよび / またはナフタリンによる高い負荷量、例えば 100 g / Nm³ においても確認されるべきである。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

例

A . 触媒の製造

A . 1 本発明による触媒系 1 の製造 (4 層触媒系)

上層 (a)

アナタース 2 9 . 3 g (B E T 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 4 . 9 マイクロモル / m^2)、アナタース 6 9 . 8 g (B E T 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 7 . 7 マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 7 . 8 g、 Sb_2O_3 1 . 9 g、 Cs_2CO_3 0 . 4 9 g を、脱イオン水 5 5 0 m l 中に懸濁しかつ 1 8 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 5 0 g を 5 0 質量 % の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液を 7 m m の外径、7 m m の長さおよび 1 . 5 m m の肉厚を有するリングの形のステアタイト (ケイ酸マグネシウム) 1 2 0 0 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。

このように施与された触媒活性組成物は、4 5 0 での焼 1 時間後にバナジウム 7 . 1 質量 % (V_2O_5 として計算)、アンチモン 1 . 8 質量 % (Sb_2O_3 として計算)、セシウム 0 . 3 6 質量 % (Cs として計算) を含有していた。 TiO_2 混合物の B E T 表面積は $15 . 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【 0 0 3 7 】

上方中間層 (b 1)

アナタース 2 4 . 6 g (B E T 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 4 . 9 マイクロモル / m^2)、アナタース 7 4 . 5 g (B E T 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 7 . 7 マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 7 . 8 g、 Sb_2O_3 2 . 6 g、 Cs_2CO_3 0 . 3 5 g を、脱イオン水 5 5 0 m l 中に懸濁しかつ 1 8 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 5 0 g を 5 0 質量 % の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液を 7 m m の外径、7 m m の長さおよび 1 . 5 m m の肉厚を有するリングの形のステアタイト (ケイ酸マグネシウム) 1 2 0 0 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。

このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、4 5 0 での焼 1 時間後にバナジウム 7 . 1 質量 % (V_2O_5 として計算)、アンチモン 2 . 4 質量 % (Sb_2O_3 として計算)、セシウム 0 . 2 6 質量 % (Cs として計算) を含有していた。 TiO_2 混合物の B E T 表面積は $16 . 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【 0 0 3 8 】

下方中間層 (b 2)

アナタース 2 4 . 8 g (B E T 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 4 . 9 マイクロモル / m^2)、アナタース 7 4 . 5 g (B E T 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : 7 . 7 マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 7 . 8 g、 Sb_2O_3 2 . 6 g、 Cs_2CO_3 0 . 1 3 g を、脱イオン水 5 5 0 m l 中に懸濁しかつ 1 8 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 5 0 g を 5 0 質量 % の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液を 7 m m の外径、7 m m の長さおよび 1 . 5 m m の肉厚を有するリングの形のステアタイト (ケイ酸マグネシウム) 1 2 0 0 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。

このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、4 5 0 での焼 1 時間後にバナジウム 7 . 1 質量 % (V_2O_5 として計算)、アンチモン 2 . 4 質量 % (Sb_2O_3 として計算)、セシウム 0 . 1 0 質量 % (Cs として計算) を含有していた。 TiO_2 混合物の B E T 表面積は $16 . 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【 0 0 3 9 】

下層 (C)

アナタース 17.2 g (BET 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 4.9 マイクロモル/ m^2)、アナタース 69.1 g (BET 表面積 $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 16.1 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 21.9 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1.5 g を、脱イオン水 550 ml 中に懸濁しかつ 18 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセレートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 55 g を 50 質量%の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液を 7 mm の外径、7 mm の長さおよび 1.5 mm の肉厚を有するリングの形のステアタイト (ケイ酸マグネシウム) 1200 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、450 でのか焼 1 時間後にバナジウム 20.00 質量% (V_2O_5 として計算)、リン 0.38 質量% (P として計算) を含有していた。 TiO_2 混合物の BET 表面積は $20.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

10

【0040】

A. 2 本発明による触媒系 2 の製造 (3 層触媒系)

上層 (a)

アナタース 34.3 g (BET 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 4.9 マイクロモル/ m^2)、アナタース 63.6 g (BET 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 7.7 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 7.74 g、 Sb_2O_3 2.58 g、 Cs_2CO_3 0.48 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセレートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量%) 50 g を添加した。引き続き、リング (7 × 7 × 4 mm、AD × L × ID) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 7.1 質量%、 Sb_2O_3 2.4 質量%、Cs 0.36 質量% を含有していた。BET 表面積は $14.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

20

【0041】

中間層 (b)

アナタース 24.6 g (BET 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 4.9 マイクロモル/ m^2)、アナタース 54.9 g (BET 表面積 $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 16.1 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 7.74 g、 Sb_2O_3 2.37 g、 Cs_2CO_3 0.10 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセレートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量%) 55 g を添加した。引き続き、リング (7 × 7 × 4 mm、AD × L × ID) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 9 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 8.6 質量%、 Sb_2O_3 2.6 質量%、Cs 0.10 質量% を含有していた。BET 表面積は $20.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

30

【0042】

下層 (c)

アナタース 24.6 g (BET 表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 4.9 マイクロモル/ m^2)、アナタース 73.7 g (BET 表面積 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 2.8 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 25.0 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1.7 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセレートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量%) 62 g を添加した。引き続き、リング (7 × 7 × 4 mm、AD × L × ID) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 10 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 20.0 質量%、P 0.4 質量% を含有していた。BET 表面積は $24.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

40

50

【 0 0 4 3 】

A . 3 比較触媒系 3 の製造 (3 層触媒系)

上層 (a)

アナタース 46 . 0 g (B E T 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $0 . 4$ マイクロモル / m^2)、アナタース 51 . 9 g (B E T 表面積 $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $16 . 1$ マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 7 . 74 g、 Sb_2O_3 2 . 58 g、 Cs_2CO_3 0 . 44 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量 %) 50 g を添加した。引き続き、リング ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、外径 (A D) \times 長さ (L) \times 内径 (I D)) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 7 . 1 質量 %、 Sb_2O_3 2 . 4 質量 %、 Cs 0 . 33 質量 % を含有していた。B E T 表面積は $18 . 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

10

【 0 0 4 4 】

中間層 (b)

アナタース 21 . 5 g (B E T 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $0 . 4$ マイクロモル / m^2)、アナタース 86 . 1 g (B E T 表面積 $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $16 . 1$ マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 14 . 2 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 . 7 g を、脱イオン水 550 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量 %) 55 g を添加した。引き続き、リング ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、A D \times L \times I D) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 9 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 11 . 5 質量 %、 P 0 . 4 質量 % を含有していた。B E T 表面積は $21 . 3 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

20

【 0 0 4 5 】

下層 (c)

アナタース 24 . 6 g (B E T 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $0 . 4$ マイクロモル / m^2)、アナタース 73 . 7 g (B E T 表面積 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $2 . 8$ マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 25 . 0 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 . 7 g を、脱イオン水 550 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量 %) 62 g を添加した。引き続き、リング ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、A D \times L \times I D) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 9 % であった。このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 20 . 0 質量 %、 P 0 . 4 質量 % を含有していた。B E T 表面積は $19 . 9 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

30

【 0 0 4 6 】

A . 4 比較触媒系 4 の製造 (3 層触媒系)

上層 (a)

アナタース 34 . 3 g (B E T 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $0 . 4$ マイクロモル / m^2)、アナタース 63 . 6 g (B E T 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量 : $1 . 5$ マイクロモル / m^2)、 V_2O_5 7 . 74 g、 Sb_2O_3 2 . 58 g、 Cs_2CO_3 0 . 48 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量 %) 50 g を添加した。引き続き、リング ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、A D \times L \times I D) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 8 % であった。

40

このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 7 . 1 質

50

量%、 Sb_2O_3 2.4 質量%、 CsO 0.36 質量%を含有していた。BET 表面積は $16.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0047】

中間層 (b)

アナタース 34.3 g (BET 表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 0.4 マイクロモル/ m^2)、アナタース 102.9 g (BET 表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 1.5 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 11.0 g、 Sb_2O_3 3.7 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2.3 g および Cs_2CO_3 0.19 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量%) 52 g を添加した。引き続き、リング (7×7×4 mm、AD×L×ID) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 9% であった。

10

このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 7.1 質量%、 Sb_2O_3 2.4 質量%、 CsO 0.10 質量%、 P_2O_5 0.4 質量%を含有していた。BET 表面積は $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0048】

下層 (c)

アナタース 28.7 g (BET 表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 0.4 マイクロモル/ m^2)、アナタース 86.2 g (BET 表面積 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 2.8 マイクロモル/ m^2)、 V_2O_5 29.2 g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2.0 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ 15 時間攪拌した。引き続きこの懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからなる水性分散液 (50 質量%) 60 g を添加した。引き続き、リング (7×7×4 mm、AD×L×ID) の形のステアタイト成形体 (ケイ酸マグネシウム) 1200 g への懸濁液の施与を噴霧により行った。施与された活性組成物シェルの質量は、完成触媒の全質量の 10% であった。

20

このように施与された触媒活性組成物は、400 で 4 時間のか焼後に V_2O_5 20.0 質量%、 P_2O_5 0.4 質量%を含有していた。BET 表面積は $24.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0049】

A.5 WO2004/103944 (触媒 2) に従う比較触媒系 5 の製造 (4 層触媒系)

30

上層 (a)

アナタース 29.97 g (TiO_2 - 1、BET 表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 0.4 マイクロモル/ m^2)、アナタース 69.80 g (TiO_2 - 2、BET 表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 1.5 マイクロモル/ m^2)、五酸化バナジウム 7.83 g、酸化アンチモン 2.61 g、炭酸セシウム 0.49 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ均一な分布を達成するために 18 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 50 g を 50 質量%の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液をリング (7×7×4 mm、(AD)×(L)×(ID)) の形のステアタイト (ケイ酸マグネシウム) 1200 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8% であった。このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、450 でのか焼 1 時間後にバナジウム 7.12 質量% (V_2O_5 として計算)、アンチモン 2.37 質量% (Sb_2O_3 として計算)、セシウム 0.36 質量% (Cs として計算)、二酸化チタン (TiO_2 - 1) 27.20 質量%および二酸化チタン (TiO_2 - 2) 63.46 質量%を含有していた。

40

【0050】

中間層 (b1)

アナタース 24.61 g (TiO_2 - 1、BET 表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 H_2 吸蔵量: 0.4 マイクロモル/ m^2)、アナタース 74.46 g (TiO_2 - 2、BET 表面積 20 m

50

$^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量：1.5 マイクロモル/ m^2 ）、五酸化バナジウム 7.82 g、酸化アンチモン 2.60 g、炭酸セシウム 0.35 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ均一な分布を達成するために 18 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 50 g を 50 質量%の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液をリング（ $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、 $(\text{AD}) \times (\text{L}) \times (\text{ID})$ ）の形のステアタイト（ケイ酸マグネシウム）1200 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8% であった。このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、450 でのか焼 1 時間後にバナジウム 7.12 質量%（ V_2O_5 として計算）、アンチモン 2.37 質量%（ Sb_2O_3 として計算）、セシウム 0.26 質量%（Cs として計算）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 1$ ）22.60 質量%および二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 2$ ）67.79 質量%を含有していた。

10

【0051】

中間層（b2）

アナターズ 24.82 g（ $\text{TiO}_2 - 1$ 、BET 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量：0.4 マイクロモル/ m^2 ）、アナターズ 74.46 g（ $\text{TiO}_2 - 2$ 、BET 表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量：1.5 マイクロモル/ m^2 ）、五酸化バナジウム 7.82 g、酸化アンチモン 2.60 g、炭酸セシウム 0.135 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ均一な分布を達成するために 18 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 50 g を 50 質量%の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液をリング（ $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、 $(\text{AD}) \times (\text{L}) \times (\text{ID})$ ）の形のステアタイト（ケイ酸マグネシウム）1200 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8% であった。このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、450 でのか焼 1 時間後にバナジウム 7.12 質量%（ V_2O_5 として計算）、アンチモン 2.37 質量%（ Sb_2O_3 として計算）、セシウム 0.10 質量%（Cs として計算）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 1$ ）22.60 質量%および二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 2$ ）67.79 質量%を含有していた。

20

【0052】

下層（c）

アナターズ 17.23 g（ $\text{TiO}_2 - 1$ 、BET 表面積 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量：0.4 マイクロモル/ m^2 ）、アナターズ 69.09 g（ $\text{TiO}_2 - 3$ 、BET 表面積 $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 H_2 吸蔵量：2.8 マイクロモル/ m^2 ）、五酸化バナジウム 21.97 g、リン酸二水素アンモニウム 1.55 g を、脱イオン水 650 ml 中に懸濁しかつ均一な分布を達成するために 18 時間攪拌した。この懸濁液に、ビニルアセテートとビニルラウレートとからのコポリマーからなる有機バインダー 50 g を 50 質量%の水性分散液の形で添加した。引き続き、得られた懸濁液をリング（ $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ 、 $(\text{AD}) \times (\text{L}) \times (\text{ID})$ ）の形のステアタイト（ケイ酸マグネシウム）1200 g に噴霧しかつ乾燥させた。施与されたシェルの質量は、完成触媒の全質量の 8% であった。このように施与された触媒活性組成物、つまり触媒シェルは、450 でのか焼 1 時間後にバナジウム 20.0 質量%（ V_2O_5 として計算）、リン 0.38 質量%（P として計算）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 1$ ）15.73 質量%および二酸化チタン（ $\text{TiO}_2 - 3$ ）62.90 質量%を含有していた。

30

40

【0053】

B Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元の際の水素消費量の測定

アナターズ変態における TiO_2 200 mg を、粉状の堆積物として反応器中に配置した。まず第一に、吸着水を除去するために前処理を行った。そのために試料をヘリウム中で 20 K / 分で 673 K に加熱しかつこの温度で 1 時間そのままにしておいた。232 K 以下への冷却およびヘリウム中での洗浄後に実験を行った。そのために、試料を H_2 / He 流中で 15 K / 分のランプを用いて 1373 K の最終温度に加熱した（ He 中の H_2 1

50

0 %、流量 $N m l / 分$)。水素消費量を、ガスクロマトグラフィー (熱伝導率検出器) を用いて計算し、かつ引き続き、使用された試料の量 / 表面積に標準化した。

【 0 0 5 4 】

C o - キシレンから無水フタル酸への酸化

C . 1 3 層触媒

下方から上方へと、そのつど下層 (c) の触媒 0 . 7 0 m、中間層 (b) の触媒 0 . 6 0 および上層 (a) の触媒 1 . 5 0 m を、2 5 m m の内径を有する長さ 3 . 8 5 m の鉄管に導入した。鉄管を温度調節のために塩溶融物で包囲し、組み込まれた取り出し可能なエレメント (an installed withdrawable element) を有する熱電対シース 2 m m を触媒温度の測定に用いた。1 時間ごとに上方から下方へ、9 8 . 5 質量 % の o - キシレン 0 ~ 1 0 0 g / $N m ^ 3$ の負荷量を有する 4 $N m ^ 3$ の空気を管に導通した。その際、o - キシレン 6 0 ~ 1 0 0 g / $N m ^ 3$ において表 2 中にまとめられた結果が得られた (" P S A 収率 " は、1 0 0 % の o - キシレンに対する質量パーセントでの得られた P S A を意味する) 。

【 0 0 5 5 】

C . 2 4 層触媒

下方から上方へと、そのつど下層 (c) の触媒 0 . 7 0 m、中間層 2 (b 2) の触媒 0 . 7 0 m、中間層 1 (b 1) の触媒 0 . 5 0 m および上層 (a) の触媒 1 . 3 0 m を、2 5 m m の内径を有する長さ 3 . 8 5 m の鉄管に導入した。その他の点では、試験の実施は C . 1 に記載されているように行った。

活性化後の試験結果は、表 1 中にまとめられている。

【 0 0 5 6 】

以下の略称を用いた：

H S T ホットスポット温度

O S 上層

S B T 塩浴温度

P H D フタリド

P S A 無水フタル酸

【 表 1 】

第1表：4 層触媒の触媒試験の結果

	触媒系1	触媒系1	比較触媒系5
床長さ [cm]	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
o-キシレン負荷量 [g/ 標準 m^3]	80	100	100
SBT [°C]	365	362	360
HST UZ [°C]	439	447	440
PHD [質量%]	0.03	0.03	0.02
PSA収率 [質量%]	114.6	114.1	113.5

【 0 0 5 7 】

【表 2】

第2表：3層触媒の触媒試験の結果

	触媒系2	比較触媒系 3	比較触媒系 4
床長さ[cm]	150, 70, 60	150, 60, 70	140, 80, 60
○ーキシレン負荷量 [g/標準 m ³]	70	70	60
SBT [°C]	360	356	375
HST UZ [°C]	438	461	433
PHD [質量%]	0.02	0.03	0.05
PSA収率 [質量%]	113.5	111.5	112

フロントページの続き

- (72)発明者 サミュエル ネット
ドイツ連邦共和国 ドレスデン ルイーゼンシュトラッセ 6
- (72)発明者 ゼバスティアン シュトルク
ドイツ連邦共和国 マンハイム ウーラントシュトラッセ 37アー
- (72)発明者 ユルゲン チュールケ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー ザンクト - クラーラ - クロースター - ヴェーク 23
- (72)発明者 フランク ロソウスキー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ブルクシュトラッセ 28

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開平08 - 318160 (JP, A)
特開昭47 - 018785 (JP, A)
特開昭63 - 253080 (JP, A)
特開2004 - 035362 (JP, A)
特表2002 - 516319 (JP, A)
特表2002 - 523232 (JP, A)
特開昭56 - 007646 (JP, A)
特開平05 - 239047 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C01G 1/00 - 23/08
C07B 61/00
C07D 307/89