



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년09월13일  
 (11) 등록번호 10-1308197  
 (24) 등록일자 2013년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 21/06* (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)  
*B01J 23/22* (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-7013762  
 (22) 출원일자(국제) 2005년11월16일  
 심사청구일자 2010년11월16일  
 (85) 번역문제출일자 2007년06월18일  
 (65) 공개번호 10-2007-0086369  
 (43) 공개일자 2007년08월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/012283  
 (87) 국제공개번호 WO 2006/053732  
 국제공개일자 2006년05월26일  
 (30) 우선권주장  
 102004055807.8 2004년11월18일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP0539878 A  
 전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
 67056)  
 (72) 발명자  
**네토, 새무얼**  
 독일 68167 만하임 클레이스트스트라쎄 9-11  
**스토르크, 세바스티안**  
 독일 68167 만하임 우란드스트라쎄 37아  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김성기, 김진희**

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **촉매의 제조를 위한, 이산화티탄 혼합물의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 프탈산 무수물의 합성에 특히 적합한 촉매를 제조하기 위해 물리적 성질이 밝혀진 아나타제(anatase) 형태의 이산화티탄 혼합물의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 물리적 성질이 밝혀진 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하는 촉매에 관한 것이다.

(72) 발명자

**취르케, 쥐르겐**

독일 67346 스페이에르 세인트-클라라-클로스테르  
-베그23

**로소브스키, 프랑크**

독일 68165 만하임 부르그스트라쎄 28

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

촉매 제조를 위한, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제(anatase) 개질된 1종 이상의 이산화티탄(들) A와, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 1종 이상의 추가적 이산화티탄(들) B의 혼합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, A는 BET 표면적이 18 내지  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 혼합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, A는  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $17 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 혼합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, B는 BET 표면적이 3 내지  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 혼합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, B는  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 혼합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 이산화티탄(들) A 및 이산화티탄(들) B가 0.5:1 내지 6:1의 비로 사용되는 혼합물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 알데히드, 카르복실산 또는 카르복실산 무수물의 합성용 산화 촉매의 제조를 위한 것인 혼합물.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 프탈산 무수물의 합성용 산화 촉매의 제조를 위한 것인 혼합물.

**청구항 9**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 활성-구조화된 촉매계의 상부 지대에 존재하는 촉매의 제조를 위한 것인 혼합물.

**청구항 10**

전체 촉매를 기준으로 하여, 5 내지 15 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 3 내지 30 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0 내지 4 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0 내지 1.0 중량%의 P, 0 내지 1.5 중량%의 알칼리(알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서의, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하는 것인, 프탈산 무수물 제조용 촉매.

**청구항 11**

제10항에 따른 촉매가 상부 지대에서 사용되는, 2 이상의 중첩된 촉매 지대를 포함하는 촉매계.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 3 이상의 중첩된 지대를 포함하고, 여기서,

- a) 반응기 입구에 가장 가까운 상부 지대의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 10 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 6 내지 11 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 100 중량%까지의 잔량으로서의, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하고,
- b) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 13 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 0.4 중량%의 P, 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서의 지대 a)에서와 같은 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- c) 반응기 출구에 가장 가까운 그 다음의 보다 저부의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 8 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 30 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.05 내지 0.4 중량%의 P, 0 내지 0.3 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서의 지대 a)에서와 같은 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하는 것인 촉매계.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 4 이상의 중첩된 지대를 포함하고, 여기서,

- a) 반응기 입구에 가장 가까운 상부 지대의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 10 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 6 내지 11 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 100 중량%까지의 잔량으로서의, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하고,
- b1) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 4 내지 15 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 0 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 지대 a)에서와 같은 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- b2) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 15 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 0 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 지대 a)에서와 같은 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- c) 반응기 출구에 가장 가까운 그 다음의 보다 저부의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 8 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 30 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.05 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 지대 a)에서와 같은 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하는 것인 촉매계.

**청구항 14**

원통다관형(shell-and-tube) 반응기에서 자일렌, 나프탈렌 또는 이의 혼합물의 기상 산화에 의해 프탈산 무수물을 제조하는 방법으로서, 자일렌, 나프탈렌 또는 이의 혼합물, 및 분자 산소 함유 가스를 제10항에 따른 촉매 또는 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 촉매계에 통과시키는 방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서, 3 이상의 중첩된 지대를 포함하고, 여기서,

- a) 반응기 입구에 가장 가까운 상부 지대의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 10 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 6 내지 11 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 100 중량%까지의 잔량으로서의, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하고,
- b) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 13 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 0.4 중량%의 P, 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서의 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- c) 반응기 출구에 가장 가까운 그 다음의 보다 저부의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 8 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 30 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.05 내지 0.4 중량%의 P, 0 내지 0.3 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서의 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하는 것인 촉매계.

**청구항 16**

제11항에 있어서, 4 이상의 중첩된 지대를 포함하고, 여기서,

- a) 반응기 입구에 가장 가까운 상부 지대의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 10 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 6 내지 11 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 100 중량%까지의 잔량으로서의, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하고,
- b1) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 4 내지 15 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 0 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- b2) 그 다음의 보다 저부의 활성 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 7 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 15 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 0 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하고,
- c) 반응기 출구에 가장 가까운 그 다음의 보다 저부의 촉매는, 전체 촉매를 기준으로 하여, 8 내지 12 중량%의 활성 조성물을 지지체 물질 상에 함유하고, 여기서, 상기 활성 조성물은 5 내지 30 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 3 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0.05 내지 0.4 중량%의 P 및 잔량으로서의 아나타제 형태의 이산화티탄을 함유하는 것인 촉매계.

**명세서**

[0001] 본 발명은 프탈산 무수물의 합성에 특히 적합한 촉매를 제조하기 위해 물리적 성질이 밝혀진 아나타제(anatase) 형태의 이산화티탄 혼합물의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 물리적 성질이 밝혀진 아나타제 형태의 이산

화티탄 혼합물을 함유하는 촉매에 관한 것이다.

- [0002] 오산화바나듐 및 이산화티탄을 함유하는 프탈산 무수물의 제조용 촉매가 오랜 기간 공지되어 있었다. 아나타제 개질된 이산화티탄은 프탈산 무수물 촉매의 활성 조성물 중의 주요 구성성분이고, 촉매적 활성이 있고 선택성이 있는 오산화바나듐 성분을 위한 지지체로서의 역할을 한다.
- [0003] DE-A 2 106 796은 프탈산 무수물로의 o-자일렌 산화를 위한 지지된 촉매의 제조로서, 이산화티탄의 BET 표면적이 15 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 25 내지 50 m<sup>2</sup>/g인 제조를 기재한다. BET 표면적이 7 내지 11 m<sup>2</sup>/g인 아나타제와 BET 표면적이 > 100 m<sup>2</sup>/g인 수화된 이산화티탄의 혼합물이 특히 적합하지만, 상기 성분들 단독으로는 적합하지 않을 것이다.
- [0004] EP-A 522 871은 이산화티탄의 BET 표면적과 촉매 활성 사이의 관계를 기재한다. 상기 문헌에 따르면, BET 표면적이 10 m<sup>2</sup>/g 미만인 이산화티탄을 사용할 경우, 촉매 활성이 낮다. BET 표면적이 60 m<sup>2</sup>/g 초과인 이산화티탄을 사용할 경우, 촉매의 수명이 감소하고, 프탈산 무수물 수율이 첨예하게 감소한다. 15 내지 40 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적이 바람직하다.
- [0005] 프탈산 무수물 수율 및 촉매의 출발 거동을 개선하기 위해, 근년에는 활성-구조화된 촉매의 사용으로 변화되어 왔다. 개별 촉매 지대가, 반응기 입구에서 반응기 출구로 개별 지대의 활성이 통상 증가하도록, 구조화된다.
- [0006] 예를 들어, EP-A 985 648는 촉매의 다공률 및 이에 따른 활성이 반응기 입구에서 반응기 출구로 의사(pseudo)연속적으로 증가하도록 구조화된 촉매계를 사용하여 o-자일렌 및/또는 나프탈렌을 촉매적 기상 산화함으로써 프탈산 무수물을 제조하는 것을 기재한다. 상기 다공률은 반응 튜브에 있는 베드(bed) 중의 코팅된 성형체들 사이의 자유 부피로서 정의된다. 실시예에서, 활성 성분의 비표면적은, 이산화티탄의 비표면적을 40 내지 140 m<sup>2</sup>/g의 범위로 변화시킴으로써 변경되었다.
- [0007] EP-A1 063 222에 요약되어 있는 종래 기술에 따르면, 활성은 매우 상이한 방식으로 증가될 수 있다:
- [0008] 상부 지대 (반응기 입구)에서부터 바닥 지대 (반응기 출구)까지
- [0009] (1) 인 함량을 연속적으로 증가시킴으로써,
- [0010] (2) 활성 조성물의 함량을 연속적으로 증가시킴으로써,
- [0011] (3) 알칼리 금속 함량을 연속적으로 감소시킴으로써,
- [0012] (4) 개별 촉매 사이의 빈 공간을 연속적으로 감소시킴으로써,
- [0013] (5) 불활성 물질의 함량을 연속적으로 감소시킴으로써, 또는
- [0014] (6) 온도를 연속적으로 증가시킴으로써.
- [0015] 이산화티탄의 BET 표면적은 10 내지 60 m<sup>2</sup>/g이어야 한다. EP-A1 063 222의 실시예에서, BET 표면적은 22 m<sup>2</sup>/g로 일정하다.
- [0016] 다중지대(multizone) 촉매계에 있어서, 제1 촉매 지대의 활성 감소는 촉매의 수명에 악영향을 미친다. 노화를 증가시킴에 따라, 제1 고선택성 지대 부근에서의 전환율은 감소한다. 촉매의 수명 진행에 따라, 주 반응 지대가 촉매 베드 중으로 더 깊게 이동하는데, 즉, 오직 후속하는 더 낮은 선택성의 지대에서만 o-자일렌 또는 나프탈렌 공급물이 반응하는 정도가 증가한다. 그 결과, 프탈산 무수물 수율이 감소하고, 부산물 또는 미반응 출발 물질의 농도가 증가한다. 주 반응 지대가 후속 지대로 이동하는 것을 피하기 위해서는, 염욕(salt bath) 온도를 계속 증가시킬 수 있다. 그러나, 상기 수단도 또한, 촉매의 작동 기간이 증가함에 따라, 프탈산 무수물 수율을 감소시킨다.
- [0017] 따라서, 본 발명의 목적은, 개선된 성질, 특히 수율의 관점에서 개선된 성질을 갖는 촉매를 제공하는 것이다. 특히, 활성, 선택도 및 수율이 개선된 산화 촉매, 특히 프탈산 무수물 촉매가 제공되어야 한다. 추가의 목적은, 활성-구조화된 다중지대 촉매계에서 사용할 때에 그의 장점을 오랜 수명 및 제1 촉매 지대의 높은 선택도와 조합하는 산화 촉매를 찾는 것이었다.
- [0018] 놀랍게도, BET 표면적이 15 m<sup>2</sup>/g 초과이고 Ti<sup>4+</sup>에서 Ti<sup>3+</sup>로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지 20 μmol/m<sup>2</sup>인

아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 1종 이상의 추가적 이산화티탄(들) B의 부가혼합물이 촉매의 제조에 특히 적합하다는 것이 발견되었다.

- [0019] BET 표면적이 18 내지  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ , 특히 18 내지  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 이산화티탄(들) A를 사용하는 것이 유리하다. 이산화티탄 A는 바람직하게는  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $17 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이다.
- [0020] BET 표면적이 3 내지  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 이산화티탄(들) B를 사용하는 것이 유리하다. 이산화티탄 B는 바람직하게는  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이다.
- [0021] A와 B의 이산화티탄 혼합물의 BET 표면적은 유리하게는 5 내지  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , 특히 10 내지  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0022] 혼합물은 이산화티탄(들) A 대 이산화티탄들 B의 비가 0.5:1 내지 6:1, 특히 1:1 내지 5:1이다.
- [0023] 3종 이하의 이산화티탄 A와 3종 이하의 이산화티탄 B를 서로 혼합하는 것이 유리하다. 본 발명에 따라 사용되는 이산화티탄 혼합물은 특히 바람직하게는 A군과 B군 각각으로부터의 1종의 이산화티탄을 함유한다.
- [0024] 특히, 본 발명에 따라 사용되는 이산화티탄 혼합물은, 활성-구조화된 적어도 2지대, 바람직하게는 적어도 3지대의 촉매계에서 최상부 촉매 지대 또는 상부 촉매 지대, 특히 반응기 입구에 가장 가까운 최상부 촉매 지대에 사용되는 촉매를 제조하는데에 적합하다.
- [0025] 본 발명을 위해, 활성-구조화된 촉매계는, 한 지대에서 다음 지대로 촉매 활성이 변화하는 상이한 촉매 지대를 포함하는 계이다. 통상적으로, 반응기 입구에서 반응기 출구로 본질적으로는 연속적으로 활성이 증가하는 촉매계가 바람직하다. 그러나, 상류 또는 중간 지점에 위치하고 후속하는 지대보다도 활성이 더 높은 하나 이상의 촉매 지대를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0026] 본 발명에 따라 사용되는 이산화티탄 혼합물이 다중지대 촉매계에서 사용될 경우, 최상부 지대에서 이산화티탄(들) A 대 이산화티탄(들) B의 비를 0.8:1 내지 3:1, 특히 1:1 내지 2.5:1로 이용하는 것이 유리하다. 아나타제 개질된 순수한 이산화티탄 또는 이산화티탄 혼합물을 추가의 지대에서 사용할 수 있다. 이산화티탄 혼합물을 사용할 경우, 그 다음의 보다 저부의 지대에서 A 대 B의 비는 유리하게는 2:1 내지 5:1이다.
- [0027] 상기 언급된 이산화티탄 혼합물은 알데히드, 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물의 합성을 위한 산화 촉매를 제조하는데에 특히 유용하다. 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, o-, m- 또는 p-자일렌, 나프탈렌, 톨루엔, 두렌(1,2,4,5-테트라메틸벤젠) 또는  $\beta$ -피롤린(3-메틸피리딘)의 촉매적 기상 산화에 있어서, 수득되는 생성물은, 출발 물질에 따라, 예를 들어, 벤즈알데히드, 벤조산, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 무수물 또는 니코틴산이다.
- [0028] 상기 언급된 이산화티탄 혼합물은 최상부 촉매 지대 (2지대 촉매계에서), 또는 2개의 최상부 촉매 지대 또는 최상부 촉매 지대 (3지대 또는 다중지대 촉매계에서)에서의 활성-구조화된, 적어도 2지대, 바람직하게는 적어도 3지대의 촉매계에 사용되는 프탈산 무수물 촉매를 제조하는데에 특히 유용하다. 적당한 경우, 상기 언급된 이산화티탄 혼합물을 함유하는 본 발명에 따른 상부 촉매 지대의 앞에 하나 이상의 촉매 지대가 있을 수 있다.
- [0029] 또한, 벤즈알데히드, 벤조산, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 무수물 또는 니코틴산이 유리하게는 전술한 신규 촉매를 사용하여 제조될 수 있다는 것이 발견되었다. 이를 위해, 통상적으로, 분자 산소를 함유하는 가스, 예를 들어 공기, 및 산화될 출발 물질의 혼합물을 본 발명의 촉매의 베드에 위치하는 튜브에 통과시킨다. 산화는 특히 유리하게는, 활성-구조화된 촉매계에서 본 발명의 촉매를 사용하여 수행된다.
- [0030] 산화성 지지된 촉매가 촉매로서 적합하다. o-자일렌 또는 나프탈렌 또는 이의 혼합물의 기상 산화로 프탈산 무수물을 제조하기 위해, 일반적으로는, 실리케이트, 규소 카바이드, 포셀라인(porcelain), 산화알루미늄, 산화마그네슘, 이산화주석, 루타일, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트 (스테아타이트(steatite)), 지르코늄 실리케이트 또는 세륨 실리케이트 또는 이의 혼합물을 함유하는 구형, 환형 또는 셸(shell)형 지지체를 사용한다. 촉매적 활성 조성물을 셸 형태로 지지체에 도포한 코팅된 촉매가 특히 유용하다는 것을 발견하였다. 바람직하게는 오산화바나듐이 촉매적 활성 구성성분으로 이용된다. 또한, 촉매적 활성 조성물은, 예를 들어 촉매의 활성을 감소 또는 증가시킴으로써, 촉매의 활성 및 선택도에 영향을 주기 위한 조촉매(promoter)로서 작용하는 소

량의 다수의 다른 산화성 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 이와 같은 조촉매로는, 예를 들어, 알칼리 금속 산화물, 산화 탈륨(I), 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화철, 산화니켈, 산화코발트, 산화망간, 산화주석, 산화은, 산화구리, 산화크롬, 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 산화이리듐, 산화탄탈륨, 산화니오븀, 산화비소, 산화안티몬, 산화세륨 및 오산화인이 있다. 알칼리 금속 산화물은, 예를 들어 활성을 감소시키고 선택도를 증가시키는 조촉매로서 작용한다. 또한, 유리하게는 수성 분산액의 형태인, 비닐 아세테이트/비닐 라우레이트, 비닐 아세테이트/아크릴레이트, 스티렌/아크릴레이트, 비닐 아세테이트/말레레이트, 비닐 아세테이트/에틸렌, 및 또한 히드록시에틸셀룰로스의 유기 결합제, 바람직하게는 공중합체를 촉매적 활성 조성물에 첨가할 수 있다. 결합제의 사용량은 활성 조성물 구성성분의 용액 중 고체 함량을 기준으로 하여, 3 내지 20 중량%이다 (EP-A 744 214). DE-A 198 24 532에 기재되어 있는 바와 같은 유기 결합제를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 결합제를 사용하지 않고 촉매적 활성 조성물을 지지체에 적용할 경우, 150°C 이상의 코팅 온도가 유리하다. 상기 나타낸 결합제를 첨가할 때, 사용가능한 코팅 온도는, 사용되는 결합제에 따라, 50 내지 450°C의 범위이다 (DE-A 2106796). 적용되는 결합제는 촉매 설치 및 반응기 개시후 짧은 시간 내에 소진된다. 결합제의 첨가는, 활성 조성물을 지지체에 잘 부착시켜 촉매의 운송 및 설치를 더욱 용이하게 한다는 장점을 갖는다.

[0031] 프탈산 무수물의 합성용 촉매는 유리하게는, 3 내지 30 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 4 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 1.0 중량%의 P, 0 내지 1.5 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하는 활성 조성물 5 내지 15 중량% (전체 촉매를 기준으로 하여)를, 다공성 및/또는 비다공성 지지체 물질 상에 함유한다.

[0032] 바람직한 구현예에서, 제1 최상부 지대의 촉매는, 3 내지 20 중량%의  $V_2O_5$ , 0 내지 4 중량%의  $Sb_2O_3$ , 0 내지 0.5 중량%의 P, 0.1 내지 1.5 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산) 및 잔량으로서 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물을 함유하는 활성 조성물 5 내지 12 중량% (전체 촉매를 기준으로 하여)를, 지지체 물질 상에 함유한다.

[0033] 더 낮은 활성의 촉매를 고정 베드에 배열하여 반응 가스가 그 촉매와 먼저 접촉하게 하고, 오직 그에 후속하여 서만 제2 지대에 있는 더 높은 활성의 촉매와 접촉하도록 하는 다중지대 촉매계를 이용하는 것이 일반적이다. 적당한 경우, 상류 또는 중간 지점에 위치하고 후속하는 촉매 지대보다 활성이 더 높은 촉매 지대를 사용할 수 있다. 그리고나서, 반응 가스는 더더욱 활성이 높은 촉매 지대와 접촉한다. 활성을 달리하는 촉매는 동일 온도로 또는 상이한 온도로 온도조절될 수 있다.

[0034] 3지대 내지는 5지대 촉매계, 특히 3지대 및 4지대 촉매계를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 활성이 지대에서 지대로 본질적으로는 연속적으로 증가하는 촉매계가 특히 바람직하다.

[0035] 적어도 3지대의 촉매계에 대한 바람직한 구현예에서, 프탈산 무수물의 합성용 촉매는 하기의 조성을 갖는다:

[0036] - 제1의, 최상부 지대용으로 (반응기 입구에 가장 가까운 지대 a):

[0037] 하기를 함유하는 7 내지 10 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:

[0038] 6 내지 11 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)

[0039] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬

[0040] 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘

[0041] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물,

- [0042] - 제2의, 중부 지대용으로 (지대 b)):
- [0043] 하기를 함유하는 7 내지 12 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0044] 5 내지 13 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0045] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬
- [0046] 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘
- [0047] 0 내지 0.4 중량%의 오산화인 (P로서 계산)
- [0048] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, 적당한 경우 지대 a)에서와 같은, 아나타제 개질된 이산화티탄
- [0049] - 제3의, 최하부 지대용으로 (반응기 출구에 가장 가까운 지대 c)):
- [0050] 하기를 함유하는 8 내지 12 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0051] 5 내지 30 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0052] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬
- [0053] 0 내지 0.3 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘
- [0054] 0.05 내지 0.4 중량%의 오산화인 (P로서 계산)
- [0055] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, 적당한 경우 지대 a)에서와 같은, 특히 아나타제 개질된, 이산화티탄.
- [0056] 적어도 4지대의 촉매계에 대한 바람직한 구현예에서, 촉매는 다음의 조성을 갖는다:
- [0057] - 제1 지대용으로 (반응기 입구에 가장 가까운 지대 a)):
- [0058] 하기를 함유하는 7 내지 10 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0059] 6 내지 11 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0060] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬
- [0061] 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘
- [0062] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  초과이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 5 내지  $20 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) A와 BET 표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고  $Ti^{4+}$ 에서  $Ti^{3+}$ 로의 환원을 위한 수소 흡수력이 0.6 내지  $7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 아나타제 개질된 이산화티탄(들) B의 혼합물,
- [0063] - 제2 지대용으로 (지대 b1)):
- [0064] 하기를 함유하는 7 내지 12 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0065] 4 내지 15 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0066] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬
- [0067] 0.1 내지 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘
- [0068] 0 내지 0.4 중량%의 오산화인 (P로서 계산)
- [0069] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, 적당한 경우 지대 a)에서와 같은, 아나타제 개질된 이산화티탄
- [0070] - 제3 지대용으로 (지대 b2)):
- [0071] 하기를 함유하는 7 내지 12 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0072] 5 내지 15 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0073] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬

- [0074] 0 내지 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로서 계산), 특히 산화세슘
- [0075] 0 내지 0.4 중량%의 오산화인 (P로서 계산)
- [0076] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, 적당한 경우 지대 a)에서와 같은, 아나타제 개질된 이산화티탄
- [0077] - 제4 지대용으로 (반응기 출구에 가장 가까운 지대 c)):
- [0078] 하기를 함유하는 8 내지 12 중량%(전체 촉매를 기준으로 하여)의 활성 조성물:
- [0079] 5 내지 30 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산)
- [0080] 0 내지 3 중량%의 삼산화안티몬
- [0081] 0.05 내지 0.4 중량%의 오산화인 (P로서 계산)
- [0082] 및, 100 중량%에 대한 잔량으로서, 적당한 경우 지대 a)에서와 같은, 아나타제 개질된 이산화티탄.
- [0083] 통상적으로, 촉매 지대 a), b1), b2) 및/또는 c)가 또한 각각 2 이상의 지대로 이루어질 수 있다. 이들 중간부 지대는 유리하게는 중간부 촉매 조성물을 갖는다.
- [0084] 다양한 촉매의 상호 윤곽이 잡힌 지대에 대신하여, 한 지대에서 다음 지대로의 천이에 연속적인 촉매의 혼합물을 함유하는 지대를 제공함으로써 지대의 의사(pseudo)연속적 천이 및 효과적으로 균일한 활성 증가를 얻는 것도 또한 가능하다.
- [0085] 반응을 수행하기 위해, 촉매를 원통다관형(shell-and-tube) 반응기의 튜브 내에 지대방향으로 도입한다. 반응 가스는, 상기 방식으로 수득한 촉매 베드를 통상적으로 300 내지 450°C, 바람직하게는 320 내지 420°C, 특히 바람직하게는 340 내지 400°C의 염욕 온도에서 통과한다. 그러나, 또한, 다양한 촉매 베드는 상이한 온도로 온도 조절될 수도 있다.
- [0086] 제1 촉매 지대의 베드 길이는 바람직하게는 반응기 내의 전체 촉매 충전 높이의 > 20 내지 80%이다. 제1의 2개 또는 제1의 3개 촉매 지대의 베드 높이는 유리하게는 전체 촉매 충전 높이의 > 60 내지 95%이다. 적당한 경우, 바람직하게는 전체 촉매 충전 높이의 20% 미만인 하나 이상의 촉매 지대가 전술한 제1 촉매 지대의 상류에 위치할 수 있다. 통상적 반응기는 충전 높이가 250 cm 내지 350 cm이다. 또한, 적당한 경우, 촉매 지대는 복수의 반응기에 걸쳐 분포될 수도 있다.
- [0087] 촉매에 공급되는 반응 가스 (출발 가스 혼합물)는 통상적으로는, 분자 산소를 함유하고 산소에 추가하여, 적합한 반응 감속제(moderator), 예컨대 질소 및/또는 희석제, 예컨대 증기 및/또는 이산화탄소를 추가로 함유할 수 있는 가스를 산화될 o-자일렌 또는 나프탈렌과 혼합함으로써 제조된다. 반응 가스는 통상적으로는, 1 내지 100 몰%, 바람직하게는 2 내지 50 몰%, 특히 바람직하게는 10 내지 30 몰%의 산소를 함유한다. 통상적으로, 반응 가스에는, 가스의 표준  $m^3$  당, 5 내지 140 g, 바람직하게는 60 내지 120 g, 특히 바람직하게는 80 내지 120 g의 o-자일렌 및/또는 나프탈렌이 적재된다.
- [0088] 또한, 원하는 경우, 예를 들어 DE-A 198 07 018 또는 DE-A 20 05 969에 기재되어 있는 바와 같은, 하류의 마무리 반응기가 프탈산 무수물의 제조를 위해 제공될 수도 있다. 여기서 사용되는 촉매는 바람직하게는 마지막 지대의 촉매보다 활성이 더 높은 촉매이다.
- [0089] 본 발명의 촉매는 개선된 성능의 장점을 갖는다. 또한 상기 개선은 o-자일렌 및/또는 나프탈렌의 다량 로딩, 예를 들어, 100 g/표준  $m^3$ 에서 발견된다.

### 실시예

- [0090] A. 촉매의 제조
- [0091] A.1 본 발명에 따른 촉매계 1의 제조 (4지대 촉매계)
- [0092] 상부 지대 (a)
- [0093] 29.3 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 69.8 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $7.7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.8 g의  $V_2O_5$ , 1.9 g의  $Sb_2O_3$ , 0.49 g의  $Cs_2CO_3$ 를 550 ml의 탈이온수에 현

탁시키고, 18 시간 동안 교반하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을, 외부 직경이 7 mm이고, 길이가 7 mm이고, 벽 두께가 1.5 mm인 링 형태의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고, 건조시켰다. 도포된 셀의 중량은, 최종 촉매의 전체 중량 중 8% 였다.

[0094] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 1 시간 동안 450°C에서 소성후, 7.1 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산), 1.8 중량%의 안티몬 ( $Sb_2O_3$ 로서 계산), 0.36 중량%의 세슘 (Cs로서 계산)을 함유하였다.  $TiO_2$  혼합물의 BET 표면적은  $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0095] 상부 중간 지대 (b1)

[0096] 24.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 74.5 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $7.7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.8 g의  $V_2O_5$ , 2.6 g의  $Sb_2O_3$ , 0.35 g의  $Cs_2CO_3$ 을 550 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을, 외부 직경이 7 mm이고, 길이가 7 mm이고, 벽 두께가 1.5 mm인 링 형태의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고, 건조시켰다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 전체 중량 중 8% 였다.

[0097] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은, 1 시간 동안 450°C에서 소성후, 7.1 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산), 2.4 중량%의 안티몬 ( $Sb_2O_3$ 로서 계산), 0.26 중량%의 세슘 (Cs로서 계산)을 함유하였다.  $TiO_2$  혼합물의 BET 표면적은  $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0098] 하부 중간 지대 (b2)

[0099] 24.8 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 74.5 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $7.7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.8 g의  $V_2O_5$ , 2.6 g의  $Sb_2O_3$ , 0.13 g의  $Cs_2CO_3$ 을 550 ml의 탈이온수에 현탁하고 18 시간 동안 교반하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을, 외부 직경이 7 mm이고, 길이가 7 mm이고, 벽 두께가 1.5 mm인 링 형태의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고, 건조시켰다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 전체 중량 중 8% 였다.

[0100] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은, 1 시간 동안 450°C에서 소성후, 7.1 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산), 2.4 중량%의 안티몬 ( $Sb_2O_3$ 로서 계산), 0.10 중량%의 세슘 (Cs로서 계산)을 함유하였다.  $TiO_2$  혼합물의 BET 표면적은  $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0101] 바닥 지대 (c)

[0102] 17.2 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 69.1 g의 아나타제 (BET 표면적:  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_2$  흡수력:  $16.1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 21.9 g의  $V_2O_5$ , 1.5 g의  $NH_4H_2PO_4$ 을 550 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 55 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을, 외부 직경이 7 mm이고, 길이가 7 mm이고, 벽 두께가 1.5 mm인 링 형태의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고, 건조시켰다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 전체 중량 중 8% 였다.

[0103] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은, 1 시간 동안 450°C에서 소성후, 20.00 중량%의 바나듐 ( $V_2O_5$ 로서 계산), 0.38 중량%의 인 (P로서 계산)을 함유하였다.  $TiO_2$  혼합물의 BET 표면적은  $20.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0104] A.2 본 발명에 따른 촉매계 2의 제조 (3지대 촉매계)

[0105] 상부 지대 (a)

- [0106] 34.3 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 63.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $7.7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.74 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.58 g의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.48 g의  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 50 g를 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 상기 현탁액을, 링 형태 ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 전체 중량 중 8% 였다.
- [0107] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성후, 7.1 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.4 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.36 중량%의 Cs를 함유하였다. BET 표면적은  $14.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0108] 중간 지대 (b)
- [0109] 24.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 54.9 g의 아나타제 (BET 표면적:  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $16.1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.74 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.37 g의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.10 g의  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 55 g를 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 9%였다.
- [0110] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성후, 8.6 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.6 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.10 중량%의 Cs를 함유하였다. BET 표면적은  $20.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0111] 바닥 지대 (c)
- [0112] 24.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $4.9 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 73.7 g의 아나타제 (BET 표면적:  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $2.8 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 25.0 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 1.7 g의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 62 g를 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 10%였다.
- [0113] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성후, 20.0 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.4 중량%의 P를 함유하였다. BET 표면적은  $24.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0114] A.3 비교 촉매계 3의 제조 (3지대 촉매계)
- [0115] 상부 지대 (a)
- [0116] 46.0 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 51.9 g의 아나타제 (BET 표면적:  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $16.1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.74 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.58 g의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.44 g의  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 50 g를 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , 외부 직경(ED) x 길이(L) x 내부 직경(ID))의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다.
- [0117] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성후, 7.1 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.4 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.33 중량%의 Cs를 함유하였다. BET 표면적은  $18.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0118] 중간 지대 (b)

- [0119] 21.5 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 86.1 g의 아나타제 (BET 표면적:  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $16.1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 14.2 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 1.7 g의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 550 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 55 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 9%였다.
- [0120] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안 400°C에서 소성후, 11.5 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.4 중량%의 P를 함유하였다. BET 표면적은  $21.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0121] 바닥 지대 (c)
- [0122] 24.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 73.7 g의 아나타제 (BET 표면적:  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $2.8 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 25.0 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 1.7 g의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 550 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 62 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 9%였다.
- [0123] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안 400°C에서 소성후, 20.0 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.4 중량%의 P를 함유하였다. BET 표면적은  $19.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0124] A.4 비교 촉매계 4의 제조 (3지대 촉매계)
- [0125] 상부 지대 (a)
- [0126] 34.3 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 63.6 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.74 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.58 g의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.48 g의  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다.
- [0127] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안 400°C에서 소성후, 7.1 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.4 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.36 중량%의 Cs를 함유하였다. BET 표면적은  $16.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0128] 중간 지대 (b)
- [0129] 34.3 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 102.9 g의 아나타제 (BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 11.0 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 3.7 g의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 2.3 g의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  및 0.19 g의  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 52 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 9%였다.
- [0130] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안 400°C에서 소성후, 7.1 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.4 중량%의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.10 중량%의 Cs, 0.4 중량%의 P를 함유하였다. BET 표면적은  $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0131] 바닥 지대 (c)

- [0132] 28.7 g의 아나타제 (BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 86.2 g의 아나타제 (BET 표면적:  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $2.8 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 29.2 g의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 2.0 g의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%) 60 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 상기 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)의 스테아타이트 성형체 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무 도포하였다. 도포된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 10%였다.
- [0133] 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물은, 4 시간 동안  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성후, 20.0 중량%의  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.4 중량%의 P를 함유하였다. BET 표면적은  $24.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0134] A.5 WO 2004/103944에 기재되어 있는 바와 같은 비교 촉매계 5의 제조 (촉매 2) (4지대 촉매계)
- [0135] 상부 지대 (1)
- [0136] 29.27 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -1, BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 69.80 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -2, BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.83 g의 오산화바나듐, 2.61 g의 산화안티몬, 0.49 g의 탄산세슘을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하여, 균질한 분산액을 달성하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 뒤이어, 생성된 현탁액을, 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, (ED) x (L) x (ID))의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고 건조하였다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다. 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은 1 시간 동안  $450^\circ\text{C}$ 에서의 소성 후, 7.12 중량%의 바나듐 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 로서 계산), 2.37 중량%의 안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 로서 계산), 0.36 중량%의 세슘 (Cs로서 계산), 27.20 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -1) 및 63.46 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -2)을 함유하였다.
- [0137] 중간 지대 (b1)
- [0138] 24.61 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -1, BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 74.46 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -2, BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.82 g의 오산화바나듐, 2.60 g의 산화안티몬, 0.35 g의 탄산세슘을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하여, 균질한 분산액을 달성하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, (ED) x (L) x (ID))의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고 건조하였다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다. 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은 1 시간 동안  $450^\circ\text{C}$ 에서의 소성 후, 7.12 중량%의 바나듐 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 로서 계산), 2.37 중량%의 안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 로서 계산), 0.26 중량%의 세슘 (Cs로서 계산), 22.60 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -1) 및 67.79 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -2)을 함유하였다.
- [0139] 중간 지대 (b2)
- [0140] 24.82 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -1, BET 표면적:  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $0.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 74.46 g의 아나타제 ( $\text{TiO}_2$ -2, BET 표면적:  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2$  흡수력:  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), 7.82 g의 오산화바나듐, 2.60 g의 산화안티몬, 0.135 g의 탄산세슘을 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하여, 균질한 분산액을 달성하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, (ED) x (L) x (ID))의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고 건조하였다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다. 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은 1 시간 동안  $450^\circ\text{C}$ 에서의 소성 후, 7.12 중량%의 바나듐 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 로서 계산), 2.37 중량%의 안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 로서 계산), 0.10 중량%의 세슘 (Cs로서 계산), 22.60 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -1) 및 67.79 중량%의 이산화티탄 ( $\text{TiO}_2$ -2)을 함유하였다.

- [0141] 바닥 지대 (c)
- [0142] 17.23 g의 아나타제 (TiO<sub>2</sub>-1, BET 표면적: 9 m<sup>2</sup>/g, H<sub>2</sub> 흡수력: 0.4 μmol/m<sup>2</sup>), 69.09 g의 아나타제 (TiO<sub>2</sub>-3, BET 표면적: 27 m<sup>2</sup>/g, H<sub>2</sub> 흡수력: 2.8 μmol/m<sup>2</sup>), 21.97 g의 오산화바나듐, 1.55 g의 암모늄 디히드로젠 포스페이트를 650 ml의 탈이온수에 현탁하고, 18 시간 동안 교반하여, 균질한 분산액을 달성하였다. 50 중량% 농도의 수성 분산액 형태인 비닐 아세테이트 및 비닐 라우레이트의 공중합체를 함유하는 유기 결합제 50 g을 상기 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 수득된 현탁액을 링 형태 (7 x 7 x 4 mm, (ED) x (L) x (ID))의 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트) 1200 g에 분무하고 건조하였다. 도포된 셀의 중량은 최종 촉매의 총 중량 중 8%였다. 이 방식으로 도포된 촉매적 활성 조성물, 즉, 촉매 셀은 1 시간 동안 450°C에서의 소성 후, 20.0 중량%의 바나듐 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로서 계산), 0.38 중량%의 인 (P로서 계산), 15.73 중량%의 이산화티탄 (TiO<sub>2</sub>-1) 및 62.90 중량%의 이산화티탄 (TiO<sub>2</sub>-3)을 함유하였다.
- [0143] B Ti<sup>4+</sup>에서 Ti<sup>3+</sup>로의 환원에서 수소 소비의 측정
- [0144] 200 mg의 아나타제 개질된 TiO<sub>2</sub>을 반응기에 분말 베드로서 위치시켰다. 흡착된 물을 제거하기 위한 사전처리를 먼저 수행하였다. 이를 위해, 시료를 20 K/분으로 헬륨 중에 673 K까지 가열하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 232 K 이하로 냉각시키고 헬륨으로 플러싱(flushing)한 후, 실험을 수행하였다. 이를 위해, 시료를 H<sub>2</sub>/He의 스트림 (He 중 10%의 H<sub>2</sub>, 유량: 30 표준 ml/분) 중에서 15 K/분의 경사율로 1373 K의 최종 온도까지 가열하였다. 수소 소비는, 가스 크로마토그래피 (열 전도율 검출기)를 이용하여 측정하였고, 이어서 시료의 사용량/표면적으로 정규화시켰다.
- [0145] C 프탈산 무수물로의 o-자일렌 산화
- [0146] C.1 3지대 촉매
- [0147] 바닥에서 윗 방향으로, 0.70 m의 바닥 지대 (c) 촉매, 0.60 m의 중간 지대 (b) 촉매 및 1.50 m의 상부 지대 (a) 촉매를, 길이가 3.85 m이고 내부 직경이 25 mm인 철 튜브에 도입하였다. 온도를 조절하기 위해, 상기 철 튜브를 염 용융물로 둘러싸고, 꺼낼 수 있는 요소가 설치된 2 mm 열전대 시스(sheath)를 촉매 온도 측정용으로 구비시켰다. 0 내지 100 g/표준 m<sup>3</sup>의 98.5 중량% 농도의 o-자일렌이 적재된 4 표준 m<sup>3</sup>/시간의 공기를, 정상부에서 아랫 방향으로 튜브에 통과시켰다. 60 ~ 100 g의 o-자일렌/표준m<sup>3</sup>에서, 표 2에 요약한 결과가 얻어졌다 ("PA 수율"은, 100% 순수 o-자일렌을 기준으로 하는, 중량% 단위의 PA 수득량이다).
- [0148] C.2 4지대 촉매
- [0149] 바닥에서 윗 방향으로, 0.70 m의 바닥 지대 (c) 촉매, 0.70 m의 중간 지대 2 (b2) 촉매, 0.50 m의 중간 지대 1 (b1) 촉매, 및 1.30 m의 상부 지대 (a) 촉매를, 길이가 3.85 m이고 내부 직경이 25 mm인 철 튜브에 도입하였다. 그 외에는, C.1에서 기재한 바에 따라 실험을 수행하였다.
- [0150] 활성화 후의 실험 결과를 표 1에 요약한다.
- [0151] 다음의 약자가 사용되었다:
- [0152] HST 열점(Hot Spot) 온도
- [0153] UZ 상부 지대
- [0154] SBT 염욕 온도
- [0155] PHD 프탈라이드
- [0156] PA 프탈산 무수물

**표 1**

[0157] 4지대 촉매의 촉매 시험 결과

	촉매계 1	촉매계 1	비교 촉매계 5
베드 길이 [cm]	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
o-자일렌 로딩 [g/표준 m <sup>3</sup> ]	80	100	100
SBT [°C]	365	362	360
HST UZ [°C]	439	447	440
PHD [중량%]	0.03	0.03	0.02
PA 수율 [중량%]	114.6	114.1	113.5

**표 2**

[0158] 3지대 촉매의 촉매 시험 결과

	촉매계 2	비교 촉매계 3	비교 촉매계 4
베드 길이 [cm]	150, 70, 60	150, 60, 70	140, 80, 60
o-자일렌 로딩 [g/표준 m <sup>3</sup> ]	70	70	60
SBT [°C]	360	356	375
HST UZ [°C]	438	461	433
PHD [중량%]	0.02	0.03	0.05
PA 수율 [중량%]	113.5	111.5	112