

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

# 發明專利說明書 公告本

849567,

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95107074

※申請日期：95年03月02日

※IPC分類：B01J 23/22 87/04 8/06  
27/06 27/198 27/02

## 一、發明名稱：

COC 5/265

(中) 用於製備酞酸酐之多區觸媒的製備方法

(英) Process for producing a multizone catalyst for the preparation of phthalic anhydride

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 蘇德化學股份有限公司

(英) SUD-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中) 1. 漢斯 溫尼克 2. 凱琳 強格

(英) 1. WERNICKE, HANS JURGEN 2. JUNG, KARIN

地址：(中) 德國慕尼黑黑蘭巴克伯雷茲六號

(英) Lenbachplatz 6, D-80333 Munchen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 馬文 伊斯汀菲德爾

(英) ESTENFELDER, MARVIN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 哈洛德 戴勒

(英) DIALER, HARALD

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 克里斯汀 古柯爾

(英) GUECKEL, CHRISTIAN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 華納 佩茲契



國籍：(英) PITSCHI, WERNER  
(中) 德國  
(英) GERMANY

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/03/02 ; 102005009472.4  有主張優先權



國籍：(英) PITSCHI, WERNER  
(中) 德國  
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/03/02 ; 102005009472.4  有主張優先權



(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於製備觸媒或改良或最適化觸媒之方法，該觸媒係藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於酞酸酐的製備，還有可藉此方法製得的改良觸媒。

### 【先前技術】

酞酸酐的工業製造係藉由鄰-二甲苯及/或萘的催化性氣相氧化來進行。為達此目的，在反應器中安裝適用於該反應的觸媒，較佳地平行設置多重管的殼管式反應器，並使烴類與含氧氣體，舉例來說空氣，的混合物從上方或下方通過該反應器。由於此氧化反應發出大量的熱，所以必須使熱傳介質通到該反應管的周圍並藉此移除所發出的熱以避免熱點。此能量可用於水蒸氣的製造。所用的熱傳介質大體上為鹽熔融物，較佳地  $\text{NaNO}_2$  與  $\text{KNO}_3$  的共熔混合物。

現今使用多區觸媒系統以供鄰-二甲苯及/或萘氣相氧化成酞酸酐。該目的在於使個別觸媒區的活性能配合沿著反應軸的反應進展。這樣將可達到高產量的預期產物 PA 及同時獲得非常低產量的不欲中間產物苯酐。第一區（= 最靠近該反應器入口的區）通常都具有最低的活性，因為接近該反應器入口的區域中將發生最高的起始材料濃度及藉由最高的反應速率。化學反應釋放的熱將加熱該反應氣體達該反應所產生的能量正好等於通至該冷卻劑的能量之



(2)

點。在該反應管中此最熱點係稱為熱點。在第一區中的過高活性將導致熱點溫度非控制地提高，該熱點溫度通常將導致選擇性降低，且甚至會導致跳脫的反應。

在個別觸媒區的活性設計中必須考慮的另外重要方面為該觸媒區中的熱點位置。因為該觸媒活性將隨增加的操作時間而降低，所以該熱點的位置經常順著該反應器出口的方向移動。這樣甚至可持續到該熱點從第一區遷移至第二區內，或甚至進入又更後面的區。相關顯著降低的 PA 產量在此情況下經常都必須更換觸媒，導致高停產時間。

EP 1 084 115 B1 說明鄰-二甲苯及/或萘氣相氧化成酞酸酐的多區觸媒，其中個別觸媒區的活性從該反應器入口往該反應器出口連續地提高。這係藉由提高活性組成物的量同時降低該觸媒的鹼金屬含量而達到，使得正好在該觸媒入口的觸媒區具有最低的活性組成物含量及最高的鹼金屬含量。

DE 103 23 818 A1 說明鄰-二甲苯及/或萘氣相氧化成酞酸酐的多區觸媒，其包含至少三個連續區，其中個別觸媒區的活性從該反應器入口往該反應器出口連續地提高。這係藉著使用具有不同 BET 表面積的  $\text{TiO}_2$  而達成，使得該反應器入口處區所用之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積小於後續區的，且在最後區（反應器出口）的最高。

DE 103 23 461 A1 說明用於鄰-二甲苯及/或萘氣相氧化成酞酸酐的多區觸媒，其中個別觸媒區的活性從該反應器入口往該反應器出口提高，第一區中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  對  $\text{Sb}_2\text{O}_3$



(3)

的比例為 3.5 : 1 至 5 : 1。

DE 103 23 817 A1 說明鄰-二甲苯及/或萘氣相氧化成酞酸酐的多區觸媒，其包含至少三個連續區，其中個別觸媒區的活性從該反應器入口往該反應器出口連續地提高，且最靠近該反應器出口的最後區含有多於 10 重量%的  $V_2O_5$ ，且為 P 存在的唯一區。

所說明的觸媒缺點為儘管有使用此類結構化觸媒，但是該觸媒的壽命並不令人滿意，尤其是有關氣流方向的熱點遷移之提高。在該（最活潑的）觸媒區中的熱點位置愈發朝向氣體出口亦將限制達成該觸媒選擇性微調，其中觸媒選擇性微調係用於避免不欲之副產物。

因此在對於藉由烴類的局部氧化而獲取酞酸酐與其他產物的製備之改良的多區觸媒有持續的需求。

#### 【發明內容】

因此本發明的目的在於提供一種改良的觸媒，該觸媒係藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製造酞酸酐，其避免先前技藝的缺點，特別是，使該熱點的有益定位及該觸媒的改良壽命變得可能。本發明的特別目的在於使得在相同或更加改良的產物產量下有提高的觸媒壽命。

根據本發明的第一個形態，此目的係藉由根據申請專利範圍第 1 項的觸媒之運用而達成。附屬項中有指出較佳的具體例。

令人驚訝的是本發明的目的可藉由具有比起始觸媒的



(5)

觸媒，特別是藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製備酞酸酐，彼在先前技藝中已做過說明且具有至少二觸媒區。舉例來說在此可參考相同申請人的 DE 10 2004 026 472.4 及 DE 10 2004 026 471.6 或上述 EP 1 084 115 A1、DE 102 23 818 A1、DE 103 23 461 A1、DE 103 23 817 A1 中所說明的觸媒系統。然而，熟於此藝之士由先前技藝知道且具至少二不同觸媒區的其他觸媒同樣可當作用於製備本發明的改良觸媒之起始觸媒組成。在先前技藝的二區或多區 PA 觸媒中，觸媒活性大體上都從氣體入口至氣體出口一區一區提高。因此，熱點應位在第一區，即最不活潑的觸媒區（其同時具有高選擇性）。根據本發明，該等觸媒區較佳地具有不同的組成，而該等觸媒區（特別是改良的觸媒之上游觸媒區及第二觸媒區）也可，舉例來說，只有在彼等具不同活性組成物含量（例如以特定反應器容積為基準）的方面不相同。

根據本發明方法的較佳具體例，第一觸媒區中溫度最大的位置（熱點）在該觸媒（起始觸媒）的普通（先前技藝中擬定的）操作條件下測定。此熱點的位置，以從該觸媒床開始（該反應器氣體入口端）在第一觸媒區中的熱點距離表示，可記為 A 且在先前技藝的許多觸媒系統中為 60 至 120 公分，特別是 70 至 100 公分。在本發明的方法中，較佳為只替代該起始觸媒第一觸媒區的一部分，其比針對起始觸媒測得的距離 A 更短。此舉的用意在於避免熱點位在該改良的觸媒之更具活性的上游觸媒區的情況。更



(6)

確切地說，該改良的觸媒之熱點較佳為在第二觸媒區，相當於起始觸媒的第一觸媒區。頃驚人地發現上游更具活性的觸媒區的使用可達到距離  $A$  的降低，即熱點位置比在原先的起始觸媒中更靠近氣體入口。該觸媒的壽命及效能的相關改良已經在以上提過。

在根據本發明的較佳具體例中，該起始觸媒的第一觸媒區長度有約 5 至約 60% 被上游觸媒區代替。較佳為代替第一觸媒區的約 10 至 50%，從該氣體入口端的觸媒開端算起。

由以上說明在起始觸媒中的距離  $A$  為底的上游觸媒區長度為約  $0.1 * A$  至  $0.9 * A$ ，特別是約  $0.2 * A$  至  $0.8 * A$ 。

結果，大體上可確認該熱點的有益位置接近該改良的觸媒之氣體入口端，但較佳地在第二（較不活潑的）觸媒區中。

在根據本發明的較佳具體例中，該上游觸媒區的長度為該改良觸媒的觸媒床總長度的 5 至 25%，特佳地 10 至 25%。除了其他的因素，該周圍冷卻介質的軸向溫度梯度的高度在該長度的設計中亦扮演一角色。在任何例子中，上游觸媒區的長度都比對應概念熱點，從該觸媒床開始到達到最高溫度的點之距離測得，的位置更短，若代替上游觸媒區，該對應區亦填充第二區的觸媒（相當於起始觸媒的第一區觸媒）的話，就會形成熱點。根據特佳的具體例，上游觸媒區的長度對第二觸媒區的長度之比例係小於或等於 0.9。此比例較佳為介於約 0.1 至 0.9，特別是 0.1 至





(7)

0.7，較佳地 0.15 至 0.5。這將確保第一區與較佳地使熱點位在彼中的第二區相比不會太長。

在根據本發明的較佳具體例，在各例中個別觸媒區的微粒狀觸媒包含鈍性陶瓷載體及包含催化活性金屬氧化物之層，該層已經藉助於適當黏合劑而將彼塗覆於流體化床。

下文中，用於改良觸媒之本發明的方法中所用位置最接近氣體入口的觸媒區稱為「改良的觸媒之上游觸媒區」。大體上，除非另行指明，否則措辭上游（第一）、第二、第三或第四觸媒區都以本發明的（改良）觸媒為基準，且在本發明的內文中使用如下：上游觸媒區係最接近氣體入口的觸媒區。依氣體出口的方向，該改良的觸媒中有至少兩個另外的觸媒區且這些稱為第二、第三或，若有的話，第四觸媒區。第三觸媒區比第二觸媒區位於更接近該氣體出口。個別觸媒區的界面區域可加入或沒加入混合以獲得（多區）觸媒。

在根據本發明的較佳具體例中，改良觸媒中的第三觸媒區的活性比第二觸媒區更高。再者，改良觸媒中的第四觸媒區的活性，若有的話，較佳地比該第三觸媒區更高。若有第五觸媒區的話，該第五觸媒區的活性較佳地又比第四觸媒區更高。頃也已發現到就該觸媒的效能及壽命來看特別有益的是活性從改良觸媒中的第二區至該反應氣體混合物出口端，亦即最後觸媒區，持續地提高。

根據本發明，上游觸媒區的活性可藉由熟於此藝之士

(8)

熟悉的任何手段變得比後續第二觸媒區的活性更高。

在根據本發明的較佳具體例中，該上游觸媒區中提高的活性可藉，舉例，下列各項而達成：

- 比第二區更高的活性組成物含量
- 比第二區更高的 BET 表面積（特別是所用的  $\text{TiO}_2$ ）
- 比第二區更高的鈮含量
- 比第二區更低的 Sb 含量
- 提高上游觸媒區中的總體密度，例如藉由使用不同幾何形狀的鈍性成形體；
- 存在或比第二觸媒區更大量的其他活性提高促進劑；
- 沒有或比第二觸媒區更小量的活性減弱促進劑；

或以上手段之二或更多的組合。

特佳為比第二區具有更高的活性組成物含量及/或更高的 BET 表面積。因為該觸媒區的 BET 表面積主要且最先取決於所用的  $\text{TiO}_2$  之 BET 表面積，根據本發明的較佳具體例提供該上游觸媒區的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積比第二觸媒區的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積更高。

以上相較於第二觸媒區用於產生第一觸媒區的提高活性的手段本質上也可用於後續觸媒區的較佳設定（例如第三及第四觸媒區）。

在根據本發明的較佳具體例中，上游觸媒區的活性比後繼第二觸媒區的活性更高至少 5%，特別是至少 10%，較佳地至少 20%，特別是至少 30%。測定或比較觸媒（觸媒區）活性的方法示於底下方法部分中。該第二觸媒區較



(9)

佳為全部觸媒中最小活性的觸媒區。

該起始觸媒的第二及後續觸媒區的組成可較佳地保持不改變。該起始觸媒的第三及任何後續觸媒區的長度也可較佳地保持不改變。

該第二觸媒區較佳為根據本發明的全部觸媒中活性最小的觸媒區。

根據本發明，上游觸媒區（第一區）的長度較佳地能使熱點在預期的反應條件下發生在後續第二觸媒區（第二區）中且不在上游觸媒區本身中。由於這個原因，慣用的反應器管的例子中較佳的長度為 20 至 70 公分，特佳地 30 至 60 公分。在此，該反應器管及位在彼內的觸媒床之慣用長度為約 2.5 至 3.5 米。上游觸媒區的長度不僅會受到體積流及裝載量影響，且特別是會受到周圍冷卻劑（鹽浴）的軸向溫度梯度影響。在高軸向溫度梯度的例子中，若冷卻劑循環不良，該反應器入口處的冷卻劑溫度至多高於該反應器出口處 10°C。在此例中，上游觸媒區的長度變得更短，且其活性變得比冷卻劑有小的軸向溫度梯度的例子更溫和。

在根據本發明的另外、較佳的具體例中，個別觸媒區的活性組成物中各自至少具有鈦及較佳地還有釩。頃發現若上游觸媒區中的活性組成物的釩含量，依  $V_2O_5$  計算，係大於 4 重量%，特別是大於 5 重量%的話，PA 製造時可達到特別好的結果。較佳為該等觸媒區中存在鉍及 / 或銻。在特佳的具體例中，至少第二觸媒區含有鉍，而第一（

(10)

上游) 觸媒區較佳地具有較低的鉍含量 (或完全不含鉍)。  
 頃發現依照此方式可使鄰-二甲苯及/或萘, 正好在該氣體入口的床開始處, 的主要轉化具有預期的高反應速率之  
 上游觸媒區與具有最初定位在較接近該反應器入口的熱點  
 之第二觸媒區的交互作用變得特別良好。

此外, 個別觸媒區較佳地不含鉬及/或鎢, 特別是對  
 鈳的原子比不在 0.01 至 2 的範圍。在較佳具體例中, 任  
 何使用的觸媒中都未使用鎳或鈷。在較佳具體例中, 該活  
 性組成物的鈉含量係小於 500 ppm, 特別是小於 450 ppm

用於個別觸媒區的觸媒 (活性組成物) 的組成範圍較  
 佳地如下:

組成物	範圍
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /重量%	1-25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /重量%	0-4
Cs/重量%	0-1
P/重量%	0-2
TiO <sub>2</sub> 的 BET (平方米/克)	10 至 50
AC 的比例/重量%	4-20, 較佳地 4-15

除以上的成分以外, 該活性組成物的剩餘者包含至少  
 90 重量%的 TiO<sub>2</sub>, 較佳地至少 95 重量%, 更佳地至少 98  
 重量%, 特別是至少 99 重量%, 更佳地至少 99.5 重量%,



(11)

特別是 100 重量%。在本發明的內文中亦發現，有一具體例中，當活性組成物含量從第二觸媒區降至最接近氣體出口的觸媒區時可產生特別有益的觸媒。在較佳的具體例中，該第二觸媒區具有約 6 至 12 重量%的活性組成物含量，特別是約 6 至 11 重量%，該第三觸媒區具有約 5 至 11 重量%的活性組成物含量，較佳地約 6 至 10 重量%，且該第四觸媒區（若有的話）具有約 4 至 10 重量%的活性組成物含量，特別是約 5 至 9 重量%。然而，活性組成物含量維持固定或從第二區至最後區提高的觸媒，亦即：

活性組成物含量<sub>第二區</sub> ≤ 活性組成物含量<sub>第三區</sub> ≤ ... ≤ 活性組成物含量<sub>最後區</sub>，

原理上亦係可行的。

在有益的具體例中，至少最後區的活性組成物含量高於第二區。

在根據本發明特佳的具體例中，上游觸媒區之根據本發明的觸媒具有約 6 至 20 重量%的活性組成物，較佳地約 7 至 15 重量%。

在根據本發明特佳的具體例中，本發明的觸媒具有四個觸媒區。那麼第四觸媒區就位於氣體出口端。然而，亦不排除下游方向存在額外的觸媒區。舉例來說，在根據本發明的具體例中，在此所定義的第四觸媒區後面可接著第五觸媒區。與此無關的是，在酞酸的製備中也可使用如，舉例來說，DE-A-198 07 018 或 DE-A-20 05 969 中所說明的最後修飾的反應器。



(12)

在根據本發明的較佳具體例中，所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積從第二觸媒區至最接近氣體出口的觸媒區提高。換句話說，較佳為第二觸媒區所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積比最接近氣體出口的觸媒區（最後觸媒區）所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積更低。用於中間觸媒區之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積之較佳範圍為 15 至 25 平方米/克，且用於最接近氣體出口的觸媒區（最後觸媒區）之較佳範圍為 15 至 45 平方米/克。當中間觸媒區之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積一致，同時最接近氣體出口的觸媒區之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積相較之下較大時亦將獲得特別有益的觸媒。上游觸媒區之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積較佳為大於或等於第二觸媒區或中間觸媒區之  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積，且特別是介於約 15 至 45 平方米/克。在根據本發明之一具體例中，所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積如下：

$\text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{第二區}} \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{第三區}} \leq \dots \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{最後區}}$ 。又更佳為  $\text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{第一區}} \geq \text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{第二區}}$ 。

熟於此藝之士皆熟知鄰-二甲苯氣相氧化成酞酸酐的溫度管理，且可參考，舉例來說，DE 100 40 827 A1。

使用本發明的觸媒製造酞酸酐時，通常實施的是使含分子氧的氣體，舉例來說空氣，與要被氧化的起始材料（特別是鄰-二甲苯及/或萘）之混合物通過固定床反應器，特別是包含多個平行管的殼管式反應器。該等反應管各存在至少一觸媒的床。以上已經討論由多數（不同）觸媒區構成的床之優點。



(13)

當使用在此所說明的觸媒以供藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化製造酞酸酐時，驚人地發現本發明的觸媒之運用導致非常良好的 PA 產量與非常低比例的苯酞以及靠近該反應器入口的熱點位置，那使觸媒的改良操作壽命變得可能。

在根據本發明的較佳具體例中，所用的  $\text{TiO}_2$ （通常呈銳鈦礦形態）具有至少 15 平方米/克的 BET 表面積，較佳地 15 至 60 平方米/克，特別是約 15 至 45 平方米/克，且特佳地 15 至 40 平方米/克。再者，較佳為該  $\text{TiO}_2$  的總孔隙體積之至少 30%，特別是至少 40%，且至多 80%，較佳地至多 75%，特別是至多 70% 係由具 60 至 400 奈米的半徑之孔隙形成。除非另行指明，否則在此記載的孔隙體積及比例之測定係藉由水銀孔率計（根據 DIN 66133）來進行。在各例中由本說明的總孔隙體積所得到的數字（figure）係根據藉由孔隙半徑介於 7500 至 3.7 奈米的水銀孔率計所測到的總孔隙體積。具有大於 400 奈米的半徑之孔隙較佳地構成小於所用的  $\text{TiO}_2$  之總孔隙體積的約 30%，特別是小於約 22%，特佳地小於 20%。再者，較佳為該  $\text{TiO}_2$  之總孔隙體積的約 50 至 75% 係由具 60 至 400 奈米的半徑之孔隙形成，特別是約 50 至 70%，特佳地 50 至 65%，且較佳地該總孔隙體積的約 15 至 25% 係由具大於 400 奈米的半徑之孔隙形成。有關較小的孔隙半徑，較佳為小於該  $\text{TiO}_2$  之總孔隙體積的約 30% 係由具 3.7 至 60 奈米的半徑之孔隙形成，特別是小於 20%。此孔隙尺寸的特佳範



(14)

圍為總孔隙體積的約 10 至 30%，特別是 12 至 20%。

在另一較佳具體例中，所用的  $\text{TiO}_2$  具有下列粒子尺寸分布： $D_{10}$  較佳為 0.5 微米或更小；該  $D_{50}$ （亦即一半粒子具較大直徑且一半粒子具較小直徑時的值）較佳為 1.5 微米或更小； $D_{90}$  較佳為 4 微米或更小。所用的  $\text{TiO}_2$  之  $D_{90}$  較佳為介於約 0.5 至 20 微米，特別是約 1 至 10 微米，特佳地約 2 至 5 微米。在電子顯微圖片中，根據本發明所用的  $\text{TiO}_2$  較佳地具有開放孔隙、海綿狀結構，其中有大於 30% 的主要粒子或微晶係凝聚而形成開放孔隙的凝聚物，特別是大於 50%。假設，本發明不限於此假設，所用的  $\text{TiO}_2$  之此特殊結構，反應在該孔隙半徑分布，將創造該氣相氧化特別喜愛的反應條件。

原則上，具上述以外的不同規格之另一種二氧化鈦，亦即不同 BET 表面積、孔率及/或粒子尺寸分布，也可用於本發明的觸媒中。根據本發明，特佳為至少 50%，特別是至少 75%，特佳地全部之所用的  $\text{TiO}_2$  都具有在此所定義的 BET 表面積及孔率，且較佳地也具有所說明的粒子尺寸分布。也可使用不同  $\text{TiO}_2$  材料的摻混物。

根據本發明觸媒的預見用途，除了  $\text{TiO}_2$  以外熟於此藝之士習知的慣用成分都可存在於該觸媒的活性組成物中。該等觸媒的外形及其均相或非均相結構就本發明的目的來說原則上都沒有任何限制，並可具有熟於此藝之士所習知且適用於分別應用的任何變化例。

頃發現經塗覆觸媒特別有用於酞酸酐的製造。在此，





(15)

使用在反應條件下鈍性的載體，舉例來說氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、瓷土、氧化鎂、二氧化錫、碳化矽、金紅石、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、矽酸鋁、矽酸鎂 (塊滑石)、矽酸鋯或矽酸鈾或以上材料的混合物。該載體可，舉例來說，具有環、球、貝殼或中間圓柱的外形。催化活性組成物依相當薄的層 (塗層) 塗覆彼。也可施加二或更多具相同或不同組成之催化活性組成物。

有關本發明的觸媒之催化活性組成物之另外成分 (除  $\text{TiO}_2$  以外)，基本上可參考相關技藝所說明且熟於此藝之士熟悉的組成物或成分。這些為主要觸媒系統，其中除氧化鈦以外還存在鈦的氧化物。舉例來說，在 EP 0 964 744 B1 中有說明此等觸媒，在此明確地將其相關揭示內容併入本說明內容以供參考。有許多例子中，本發明的觸媒之個別觸媒區使用具極小粒子尺寸的  $\text{V}_2\text{O}_5$  材料以助於噴灑在  $\text{TiO}_2$  上可能較佳。舉例來說，所用的  $\text{V}_2\text{O}_5$  粒子至少 90% 可具有 20 微米或更小的直徑。關此問題，可參考，舉例來說，DE 10344846 A1。

特別是，先前技藝中有說明提高該等觸媒生產力的一系列促進劑，且這些同樣可使用本發明的觸媒中。彼等包括，尤其，鹼金屬及鹼土金屬、鉍、銻、磷、鐵、鈦、鈷、鉬、銀、鎢、錫、鉛及 / 或 鈹，還有以上成分中二或更多的混合物。在根據本發明的較佳具體例中，根據本發明所用的觸媒由此含有一或更多以上的促進劑。舉例來說，DE 21 59 441A 說明包含銳鈦礦改質形成的二氧化鈦與 1



(16)

至 30 重量 % 五氧化釩和二氧化鋯的觸媒。WO2004/103561，第 5 頁，第 29 至 37 行中也可發現適合促進劑的清單，同樣將彼併入以供參考。個別的促進劑將使該等觸媒的活性及選擇性受到影響，特別是降低或提高活性。活性提高的促進劑包括，舉例來說，鹼金屬氧化物及氧化的磷化合物，特別是五氧化磷。在較佳的具體例中，上游觸媒區且較佳地還有第二觸媒區都不含磷。頃發現依此方式可達到高活性，而後續觸媒區（第三及另外觸媒區）的選擇性可藉由，舉例來說，磷的存在來調整。有時候只有最後區含磷係有益的。在另外的較佳具體例中，上游區的觸媒及 / 或第二區的觸媒中之釩，依  $V_2O_5$  計算，對銻，依  $Sb_2O_3$  計算，的比例如，舉例來說，DE 103 23 461 A 中說明的，係約 3.5 : 1 至 5 : 1。

在更佳的具體例中，本發明的觸媒之鹼金屬含量，較佳地鉍含量，保持固定或從第二區至最後區（在氣體出口端）降低。換句話說：

鉍含量<sub>第二區</sub> ≥ 鉍含量<sub>第三區</sub> ≥ ... ≥ 鉍含量<sub>最後區</sub>。特佳為最後區不含鉍。

先前技藝中有說明許多製造本發明的觸媒之適當方法，所以在此基本上不需要作詳細的說明。就經塗覆觸媒的製造來說，可參考舉例來說，DE-A-16 42 938 或 DE-A 17 69 998 中說明的方法，其中將催化活性組成物的成分之溶液或懸浮液及 / 或它們的前驅物在水及 / 或有機溶劑中（經常稱為「漿液」）噴在提高溫度下的熱塗覆筒中之載



(17)

體材料上直到已經達到所欲含量之催化活性組成物為止，以該觸媒的總重量為基準。催化活性組成物對鈍性載體的施加（塗覆方法）也可在 DE 21 06 796 所說明的流體化床塗覆器中進行。

經塗覆觸媒較佳地藉著對鈍性載體（參照 US 2,035,606）施加 50 至 500 微米的活性成分薄層而製造經塗覆觸媒。頃發現球形物或中空圓柱物特別有用於作為載體。這些成形體提供具低壓降的高填充密度，並降低觸媒加入反應管時填充缺陷形成的風險。

熔融及燒結成形體在進行反應的溫度範圍以內必須為耐熱型。如上所示，可行之物為，舉例來說，碳化矽、塊滑石、氧化矽、瓷土、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或礬土。

在流體化床中進行載體的塗覆之優點為高均勻的層厚度，其在該觸媒的催化效能方面扮演關鍵的角色。在流體化床中，於 80 至 200°C 下在該加熱載體上噴灑該等活性成分的懸浮液或溶液將得到特別均勻的塗層，舉例來說如 DE 12 80 756、DE 198 28 583 或 DE 197 09 589 中所說明的。相對於在塗覆筒中塗覆，若以中空圓柱物當作載體，在所述的流體化床該方法中也會均勻地塗覆中空圓柱物的內側。在上述的流體化床方法當中，DE 197 09 589 的方法特別有益，因為該等載體的主要水平、圓形熔融物不僅能均勻的塗覆，還能達到裝置零件的低磨損。

在該塗覆程序中，藉由一或更多噴嘴將該等活性成分及有機黏合劑的水溶液或懸浮液，較佳地醋酸乙烯酯-月



(18)

桂酸乙 烯 酯、 醋 酸 乙 烯 酯 - 乙 烯 或 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 酯 的 共 聚 物， 噴 灑 在 加 熱、 流 體 化 的 載 體 上。 特 別 有 益 的 是 將 噴 灑 液 體 加 入 噴 灑 材 料 可 均 勻 地 分 布 在 床 中 的 最 大 產 物 速 度 的 點。 該 噴 灑 程 序 一 直 持 續 到 該 懸 浮 液 用 盡 或 所 需 量 的 活 性 成 分 塗 覆 於 該 載 體 為 止。

在 根 據 本 發 明 之 特 佳 的 具 體 例 中， 本 發 明 的 觸 媒 之 催 化 活 性 組 成 物 係 藉 助 於 適 當 黏 合 劑 而 塗 覆 於 移 動 床 或 流 體 化 床 而 製 成 經 塗 覆 觸 媒。 適 當 黏 合 劑 包 含 熟 於 此 藝 之 士 都 熟 悉 的 有 機 黏 合 劑， 較 佳 地 醋 酸 乙 烯 酯 - 月 桂 酸 乙 烯 酯、 醋 酸 乙 烯 酯 - 丙 烯 酸 酯、 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 酯、 醋 酸 乙 烯 酯 - 順 丁 烯 二 酸 酯 及 醋 酸 乙 烯 酯 - 乙 烯 的 共 聚 物， 有 益 地 呈 水 性 分 散 液 的 形 態。 特 佳 為 使 用 有 機 聚 合 性 或 共 聚 合 性 黏 著 劑 作 為 黏 合 劑， 特 別 是 醋 酸 乙 烯 酯 共 聚 物 黏 著 劑。 所 用 的 黏 合 劑 依 慣 用 量 加 至 催 化 活 性 組 成 物， 舉 例 來 說 以 該 催 化 活 性 組 成 物 固 含 量 為 基 準， 約 10 至 20 重 量 %。 舉 例 來 說， 參 考 EP 744 214。 若 該 催 化 活 性 組 成 物 的 施 用 在 約 150°C 的 提 高 溫 度 下 進 行， 也 可 不 用 有 機 黏 合 劑 就 塗 覆 於 載 體， 如 先 前 技 藝 中 習 知 的 方 式。 使 用 上 述 黏 合 劑 可 運 用 的 塗 覆 溫 度 為， 根 據 DE 21 06 796， 在 舉 例 來 說 約 50 至 450°C 的 範 圍。 若 該 觸 媒 在 填 料 的 反 應 器 起 動 期 間 受 熱 的 話， 所 用 的 黏 合 劑 將 在 短 時 間 內 燒 掉。 該 等 黏 合 劑 起 初 且 主 要 地 負 責 強 化 催 化 活 性 組 成 物 對 載 體 的 黏 著， 並 降 低 該 觸 媒 運 送 與 裝 填 期 間 的 磨 損。

用 於 製 造 供 芳 族 烴 催 化 性 氣 相 氧 化 成 羧 酸 及 / 或 羧 酸



(19)

酐用的經塗覆觸媒之另外可行方法在，舉例來說，WO 98/00778 及 EP-A 714 700 中有作說明。據此，先由催化活性金屬氧化物及/或它們的前驅物之溶液及/或懸浮液製造粉末，適當的話在用於觸媒製造的助劑存在下，且接著這個之後，爲了製造觸媒，依塗層的形態塗覆於該載體，適當的話在經調理且適當的話經熱處理之後以製造催化活性金屬氧化物，對依此方式塗覆的載體進行熱處理以移除揮發性成分。

熟於此藝之士同樣可由先前技藝知道用於進行從鄰二甲苯及/或萘製備酞酸酐的方法之適合條件。特別是，可參考 K. Towae、W. Enke、R. Jackh、N. Bhargana 在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A.20 卷，1992 年，第 181 頁的歸納公開資料，且在此將此併入以供參考。舉例來說，該氧化的穩態操作可選擇由以上參考資料 WO-A 98/37967 或 WO 99/61433 所得知的邊界條件。

爲達此目的，先將該等觸媒裝入該反應器的反應管，從外部自動調溫至反應溫度，舉例來說藉由鹽熔融物。使該反應氣體在大體上 300 至 450°C 的溫度，較佳地 320 至 420°C，且特佳地 340 至 400°C，及大體上 0.1 至 2.5 巴的表壓，較佳地 0.3 至 1.5 巴，在大體上 750 至 5000/小時的空間速度下通過依此方式製造的觸媒床上方。

通過該觸媒上方的反應氣體大體上係藉由混合含分子氧的氣體，其可包含氧與適當的反應調變劑及/或例如水蒸氣、二氧化碳及/或氮等的稀釋劑，與要被氧化的芳族



(20)

烴而製造。含分子氧的氣體大體上可包含 1 至 100 莫耳%，較佳地 2 至 50 莫耳%，且特佳地 10 至 30 莫耳%的氧，0 至 30 莫耳%，較佳地 0 至 10 莫耳%的水蒸氣，及 0 至 50 莫耳%，較佳地 0 至 1 莫耳%的二氧化碳，及剩餘者為氮。爲了製造該反應氣體，含分子氧的氣體大體上與每標準立方米氣體 30 至 150 克要被氧化的芳族烴混合。

在根據本發明特佳的具體例中，上游觸媒區的觸媒之活性組成物（催化活性組成物）包含 5 至 16 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.2 至 0.75 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P 及 0 至 3 重量%的  $Nb_2O_5$ 。該活性組成物的剩餘者包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ ，較佳地至少 95 重量%，更佳地至少 98 重量%，特別是至少 99 重量%，更佳地至少 99.5 重量%，特別是 100 重量%。在根據本發明特佳的具體例中，該  $TiO_2$  的 BET 表面積爲 15 至 45 平方米/克。再者，較佳爲此上游觸媒區構成存在的所有觸媒區總長度（存在的觸媒床總長度）的 5 至 25%，特佳地 10 至 25%。

在根據本發明特佳的具體例中，第二觸媒區的觸媒之活性組成物包含 5 至 25 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.2 至 0.75 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P 及 0 至 2 重量%的  $Nb_2O_5$ 。該活性組成物的剩餘者包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ ，較佳地至少 95 重量%，更佳地至少 98 重量%，特別是至少 99 重量%，更佳地至少 99.5 重量%，特別是 100 重量%。在根據本發明特佳的具體例中，該  $TiO_2$  的



(21)

BET 表面積為 15 至 25 平方米/克。再者，較佳為此第二觸媒區構成存在的所有觸媒區總長度（存在的觸媒床總長度）的 15 至 60%，特佳地 20 至 60% 或 20 至 50%。

在根據本發明特佳的具體例中，第三觸媒區的觸媒之活性組成物包含 5 至 15 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 4 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.05 至 0.5 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P 及 0 至 2 重量%的  $Nb_2O_5$ 。該活性組成物的剩餘者包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ ，較佳地至少 95 重量%，更佳地至少 98 重量%，特別是至少 99 重量%，更佳地至少 99.5 重量%，特別是 100 重量%。在根據本發明特佳的具體例中，該  $TiO_2$  的 BET 表面積為 15 至 25 平方米/克。再者，較佳為此第三區構成存在的所有觸媒區總長度的 10 至 30%，特別是若第三區後面接著至少一另外的觸媒區。若第三區為最後區，亦即最接近反應器出口的區，該第三區較佳地構成總長的 20 至 50%。

在根據本發明特佳的具體例中，第四觸媒區的觸媒之活性組成物包含 5 至 25 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0 至 0.2 重量%的 Cs、0 至 2 重量%的 P 及 0 至 1 重量%的  $Nb_2O_5$ 。該活性組成物的剩餘者包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ ，較佳地至少 95 重量%，更佳地至少 98 重量%，特別是至少 99 重量%，更佳地至少 99.5 重量%，特別是 100 重量%。若第四區代表反應器氣體出口的觸媒區（最後觸媒區），較佳為該  $TiO_2$  的 BET 表面積係有點高於較接近氣體入口的區，特別是介於約 15 至約 45 平方米/克



(22)

。再者，較佳爲此第四觸媒區構成存在的所有觸媒區總長度的 10 至 50%，特佳地 10 至 40%。接著第五觸媒區大體上不需要，但有可能。

頃亦發現，在較佳的具體例中，在中間觸媒區與，適當的話，上游觸媒區中的催化活性組成物不含磷之根據本發明的觸媒顯示特別好的活性加上非常高的選擇性。再者，較佳爲上游觸媒區與中間觸媒區中之催化活性組成物有至少 0.05 重量%係由至少一鹼金屬，以鹼金屬計，構成。以鈾當作鹼金屬特佳。

本發明的觸媒可在使用之前依慣用的方法熱處理或鍛燒（調理）。在此發現有益的是在含氧的氣體中，特別是空氣中，在至少 390°C 下鍛燒該觸媒至少 24 小時，特別是在  $\geq 400^\circ\text{C}$  下鍛燒 24 至 72 小時。溫度較佳地不得超過 500°C，特別是 470°C。然而，原則上不排除熟於此藝之士覺得適合的其他鍛燒條件。

根據另外的形態，本發明提供用於製造在此所說明的觸媒之方法，其包含下列步驟：

- a. 提供在此定義之催化活性組成物，
- b. 提供鈍性載體，特別是鈍性載體成形體；
- c. 將該催化活性組成物塗覆於該鈍性載體，特別是在流體化床或移動床中。

個別觸媒依充當觸媒區的預期順序後繼地加入該反應器以獲得該多區觸媒。

根據另一形態，本發明也提供藉由鄰-二甲苯及/或萘





(23)

氣相氧化製備酞酸酐的方法，其中使用以上說明內容中所定義的三區或多區觸媒。在此方法中，包含鄰-二甲苯及/或萘的氣流還有分子氧大體上都在提高的溫度下，特別是約 250 至 490°C 下，通過如前述申請專利範圍所定義的三區或多區觸媒上方。

根據另外的形態，本發明最後也提供在此所定義的改良觸媒的用途，該改良的觸媒係用於藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製造酞酸酐。

用於改良或最適化觸媒的本發明方法本質上也可藉由，由先前技藝知道的起始觸媒配方開始，立即製造包括該上游觸媒區的改良觸媒新鮮床，而該上游觸媒區，其代替該起始觸媒的第一觸媒區之一部分，的長度依在此指示的方式選擇而進行。

若，在根據本發明之可行的具體例中，在根據先前技藝的起始觸媒試驗操作中先測定該起始觸媒第一觸媒區中的熱點精確位置，實際上並不簡單且由此大體上也無法藉由所用的起始觸媒本身中之上游觸媒區合理地代替該第一觸媒區的一部分。一般而言，較簡單的是根據使用該起始觸媒的試驗操作結果進行且較佳地製造新鮮的觸媒床，並藉由觸媒配方中具高活性的上游觸媒區來代替依在此說明的方式算得之依氣體入口方向的起始觸媒第一觸媒區的部分。

根據另一形態，本發明提供用於改良具二或更多不同觸媒區的觸媒（起始觸媒）之上游觸媒區的用途，該觸媒



(24)

係用於烴的局部氧化，特別是藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製造酞酸酐，其中該上游觸媒區的活性比該起始觸媒的第一觸媒區活性更高。

#### 方法

下列方法係用於測定根據本發明的觸媒之參數：

##### 1. BET 表面積：

藉由依據 DIN 66131 的 BET 方法進行測定；在 J. Am. Chem. Soc. 第 60 卷，第 309 頁（1938 年）中也有公開該 BET 方法。

##### 2. 孔隙半徑分布：

藉由依據 DIN 66133 的水銀孔率計進行所用的  $\text{TiO}_2$  之孔隙半徑分布的測定；依照製造廠商的指示，最大壓力：2,000 巴，Porosimeter 4000（來自德國，Porotec 公司）。

##### 3. 粒子尺寸：

依照製造廠商的指示，使用 Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy（來自德國，Fritsch 公司）的雷射散射法進行粒子尺寸的測定，該等指示包括樣品預處理：使樣品在去離子水中均質化而不添加助劑並利用超音波處理 5 分鐘。

該 BET 表面積、孔隙半徑分布或孔隙體積與粒子尺寸



(25)

分布的測定在各例中都在二氧化鈦的情形下，在減壓下以 150°C 乾燥的未鍛燒材料來進行。

就該等觸媒或觸媒區的 BET 表面積來說，本說明內容中所引用的數字指的是各例中（參照以上，在減壓下以 150°C 乾燥）所用的  $\text{TiO}_2$  材料之 BET 表面積。

大體上，該觸媒的 BET 表面積係藉所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積，配合添加改變該 BET 表面積的另外催化活性成分至特定程度，而測定。熟於此藝之士知道此方法。

該活性組成物含量（不含黏合劑之催化活性組成物的比例）在各例中為分別觸媒區之催化活性組成物所構成之包括載體的觸媒總重量的比例（以重量%計），在空氣中在 400°C 下調理 4 小時之後測量。

#### 4. 觸媒活性：

為達本發明的目的，觸媒區中的觸媒活性為在前述的反應條件（溫度、壓力、濃度、滯留時間）下，觸媒使定義容積（=平衡空間），舉例來說定義長度和內徑的反應管（例如 25 毫米內徑，1 米長度），內所用的起始材料起反應之能力。因此考慮中的觸媒比另一觸媒具有更高的活性，同時在各例中相同反應條件下在指定容積中可達到起始材料的較高轉化率。在鄰-二甲苯或萘充當起始材料的例子中，因此可藉由鄰-二甲苯及/或萘變成氧化產物的轉化等級而得到觸媒活性。較高觸媒活性的成因可能為用於預期反應的活性位址的最佳化本質/品質（參照，舉例來



(26)

說，「流動率」) 或相同平衡空間中有提高數目的活性位址，那就是，舉例來說，該平衡空間中存在具不同性質的大量觸媒之情形。

活性在操作上的定量：

根據本發明，第一區的活性係高於第二區。這意指首先，根據本發明，在反應空間 (= 定義長度與內徑的反應管，例如 25 毫米內徑，1 米長度) 末端的起始材料轉化率，該反應空間有裝填「第 1 區觸媒」，且通過彼的供料混物流量比相同反應空間填充「第 2 區觸媒」的不同比較實驗更高。

此試驗有益地為使用下列範圍以內的條件來進行：

反應管長度：	1 米
反應管內徑：	25 毫米
冷卻介質溫度：	380 至 420°C
壓力：	1 至 1.5 絕對巴
加入供料混合物的鄰-二甲苯：	60 克鄰-二甲苯/標準立方米空氣

與第二觸媒區的活性相比第一觸媒區的活性可接著定量如下，藉助於下列根據本發明的定義，與用於第 2 區的觸媒相比，用於第 1 區的「觸媒具有更高 10% 的活性」：

在上述條件下使該填料混合物通過比較觸媒 (= 具預期組成的第 2 區觸媒)，配合調整流經該反應管的總容積使通過該反應空間之後的鄰-二甲苯很接近 50%。



(27)

在第二個實驗中，以相同的反應容積填充第 1 區（試驗）觸媒，該觸媒與第 2 區觸媒不同之處只有活性組成物含量更高 10%。由此，在該反應容積中存在比該比較觸媒的例子更多 10% 的活性組成物。接著在相同反應條件下測定通過填充第 1 區觸媒的反應空間之後之後的鄰-二甲苯轉化率。此轉化率比使用比較觸媒獲得的更高，即更高 50%。依此方式獲得的鄰-二甲苯轉化率與使用比較觸媒獲得的 50% 轉化率之間的差異當作對應活性提高 10% 的相對數字。爲了達到此效果對觸媒所做的改變並不重要。因此，與預期的第 2 區觸媒不同之處只有活性組成物含量較高 20% 的觸媒可，舉例來說，用於測定觸媒活性更高 20% 的數字，等等。

在本說明當中，熱點爲整個觸媒床中測到的最大溫度。再者，在考慮中的另外觸媒區中也有（次要）熱點，即最大溫度。

在根據本發明的較佳具體例中，該第三觸媒區的活性比第二觸媒區更高。再者，第四觸媒區的活性，若有的話，較佳地比該第三觸媒區更高。若有第五觸媒區的話，該第五觸媒區的活性較佳地又比第四觸媒區更高。頃也已發現到就該觸媒的效能及壽命來看特別有益的是活性從該第二觸媒區至該反應氣體混合物出口端，亦即最後觸媒區，持續地提高。

【實施方式】



(28)

實施例

起始觸媒：

有關起始觸媒，將具有底下所示的組成及區長度的 3-區觸媒系統導入管式反應器，其具有 25 毫米的內徑並藉由鹽浴冷卻。將具有組立移動元件的 3 毫米熱電偶護套設在該反應管中央以測量溫度。使 4 標準米/小時的空氣，其裝載量為 30 至 100 克鄰-二甲苯/標準立方米空氣（鄰-二甲苯純度 >99%），在約 1450 毫巴的總壓力下從頂部向下通過該管。

在 60 至 65 克鄰-二甲苯/標準立方米空氣的裝載量及 370 至 375°C 的鹽浴溫度下，在第 1 區的 90 至 100 公分（依反應器出口的方向，從該床的開始處算起）處測到熱點。

組成物	第 1 區 長度：150cm	第 2 區 長度：60cm	第 3 區 長度：80cm
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /重量%	7.5	7.5	7.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /重量%	3.2	3.2	3.2
Cs/重量%	0.4	0.2	0.1
P/重量%	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub> /重量%	平衡到 100%	平衡到 100%	平衡到 100%
TiO <sub>2</sub> 的 BET(m <sup>2</sup> /g)	20	20	30
AC 的比例/重量%	8.0	7.5	7.5

根據本發明的觸媒（改良的觸媒）：

根據與使用該起始觸媒而獲得的熱點位置（A=90 至 100 公分）相關的結果，接著製造改良的觸媒如下：



(29)

藉由更具活性的上游觸媒區代替 50 公分的起始觸媒第 1 區（從氣體入口端或該觸媒床開端）而修飾以上的 3-區起始觸媒系統的組成。根據本發明經改良的 4-區觸媒系統之組成及區長度可由下表見到。在此，第 1 區相當於根據本發明的上游觸媒區；根據本發明的上游觸媒區；第 2 區的組成相當（除該區長度以外）於該起始觸媒之第 1 區的組成。第 3 及 4 區的組成及區長度分別地相當於該起始觸媒的第 2 及 3 區。將具有底下所示的組成及區長度之根據本發明的 4-區觸媒系統導入管式反應器，其具有 25 毫米的內徑並藉由鹽浴冷卻。將具有組立移動元件的 3 毫米熱電偶護套設在該反應管中央以測量溫度。使 4 標準米/小時的空氣，其裝載量為 30 至 100 克鄰-二甲苯/標準立方米空氣（鄰-二甲苯純度 >99%），在約 1450 毫巴的總壓力下從頂部向下通過該管。

在 60 至 65 克鄰-二甲苯/標準立方米空氣的裝載量及 365 至 375°C 的鹽浴溫度下，現在在第 2 區的 75 至 85 公分（依反應器出口的方向，從該床的開端算起）處測到上述熱點。



(30)

組成物	第 1 區 長度：50cm	第 2 區 長度：100cm	第 3 區 長度：60cm	第 4 區 長度：80cm
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /重量%	8.0	7.5	7.5	7.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /重量%	3.2	3.2	3.2	3.2
Cs/重量%	0.4	0.4	0.2	0.1
P/重量%	0.2	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub> /重量%	平衡到 100%	平衡到 100%	平衡到 100%	平衡到 100%
TiO <sub>2</sub> 的 BET/(m <sup>2</sup> /g)	20	20	20	30
AC 的比例/重量 %	10	8	7.5	7.5

根據本發明的實施例中之熱點位置因此比該比較實施例顯然更接近反應器入口。

這導致根據本發明的改良觸媒有下列優點，而這些不僅適用於該指定實施例也大體上適用於本發明：

- 較長的壽命，因為該熱點位置更接近反應開始的反應器入口，且因此也視為去活化的過程；特別是彼在第 2 區中保持得較長（先先地第 1 區）。
- 反應氣體中有較低含量的苯酐留在該反應器，因為反應移到更上游。
- 在第 3 區中的（第二個）熱點同樣比該起始觸媒的等效第 2 區更低，因為在前述第 1 及 2 區中反應掉的鄰-二甲苯比該起始觸媒的第 1 區更多。





### 五、中文發明摘要

發明之名稱：用於製備酞酸酐之多區觸媒的製備方法

本發明係有關改良或最適化觸媒之方法，該觸媒藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製備酞酸酐，該方法包含下列步驟：a) 提供包含位於該氣體入口方向之至少一個第一觸媒區及位於更接近該氣體出口之第二觸媒區的起始觸媒 (C)，而該等觸媒區較佳地各自具有含  $TiO_2$  的活性組成物；b) 藉由具有比該第一觸媒區更高活性的觸媒上游區代替該第一觸媒區的一部分以提供改良的觸媒。再者，說明藉此方法製得的改良觸媒。

### 六、英文發明摘要

發明之名稱：**PROCESS FOR PRODUCING A MULTIZONE CATALYST FOR THE PREPARATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE**

The present invention relates to processes for improving or optimizing a catalyst for the preparation of phthalic anhydride by gas-phase oxidation of o-xylene and/or naphthalene, which comprises the following steps: a) provision of a starting catalyst (C) comprising at least one first catalyst zone located towards the gas inlet and a second catalyst zone located closer to the gas outlet, with the catalyst zones preferably each having an active composition comprising  $TiO_2$ ; b) replacement of part of the first catalyst zone by an upstream zone of a catalyst having a higher activity than the first catalyst zone in order to provide an improved catalyst. Furthermore, an improved catalyst obtainable by this process is described.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無



(4)

第一觸媒區活性更高的觸媒上游區來代替具有二或更多觸媒區（起始觸媒）的傳統觸媒中最接近氣體入口的第一觸媒區一部分而達到本發明的目的。結果，使該起始觸媒的第一觸媒區其餘的部分變成改良觸媒的第二觸媒區。正好位在該反應器入口，並具有比後續第二觸媒區（先前在該起始觸媒中的第一觸媒區）更高的活性的這個上游觸媒區將顯著地提高該反應器入口處的較短區之反應速率，其中，由於低溫，所以通常只會發生低的反應速率及低的化學轉化率。這最終將導致該熱點較早定位在比根據本發明之沒有上游觸媒區者更接近該反應器入口。從上述的壽命（操作壽命長）來看這是有益的，且也可能使位在上述氣體出口方向的熱點下游之觸媒段中的觸媒選擇性有較佳的微調。依此方式會同時提高產量及選擇性。

根據第一個形態，本發明因此提供一種改良或最適化觸媒之方法，該觸媒係藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製備酞酸酐，該方法包含下列步驟：

a) 提供包含位於該氣體入口方向之至少一個第一觸媒區及位於更接近該氣體出口之第二觸媒區的起始觸媒（C），而該等觸媒區可具有不同的組成且較佳地各自具有含  $\text{TiO}_2$  的活性組成物，

b) 藉由具有比該（先前地）第一觸媒區更高活性的觸媒上游區代替該第一觸媒區的一部分以提供改良的觸媒。

有關起始觸媒，因此可使用用於氫的局部氧化之任何

# 公告本

附件3A : 第095107074號申請專利範圍修正本

民國 101 年 8 月 15 日修正本

## 十、申請專利範圍

1. 一種改良或最適化觸媒之方法，該觸媒係藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於製備酞酸酐，該方法包含下列步驟：

a) 提供包含位於該氣體入口方向之至少一個第一觸媒區及位於更接近該氣體出口之第二觸媒區的起始觸媒，而該等觸媒區各自具有含  $\text{TiO}_2$  的活性組成物，

b) 藉由用具有比該第一觸媒區更高活性的觸媒上游區代替該第一觸媒區的一部分以提供改良的觸媒，其特徵在於從步驟 a) 的觸媒開始，

- 測定該起始觸媒於正常操作條件下該起始觸媒第一觸媒區中溫度最大值的位置，計算成從位於氣體入口端之該第一觸媒區開頭算起的距離 A；

- 提供步驟 b) 之改良的觸媒，而該上游觸媒區的長度小於 A，且該改良的觸媒中之溫度最大值位於該起始觸媒的先前第一觸媒區中但是比該不含觸媒上游區之起始觸媒中之溫度最大值更接近位於氣體入口端之觸媒床開頭；且

- 該所用的  $\text{TiO}_2$  的 BET 表面積係介於約 10 至 50 平方米/克。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該起始觸媒包含位於更接近或在該氣體出口的第三觸媒區。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該改良的觸媒中觸媒活性從第二提高至第三觸媒區。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中，該觸媒包含位於更接近或在該氣體出口的第四觸媒區，其中該改良的觸媒中觸媒活性從該第三提高至第四觸媒區。

5. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中，該改良的觸媒中總共有四個或五個觸媒區。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，該改良的觸媒中觸媒活性從該第四提高至第五觸媒區。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該上游觸媒區的長度係該改良的觸媒整個觸媒床總長度的約 5 至 30%。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該改良的觸媒之個別的觸媒區係由活性組成物已塗覆於鈍性載體的經塗覆觸媒構成。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該改良的觸媒之個別的觸媒區包含至少：

組成物	範圍
$V_2O_5$ /重量%	1-25
$Sb_2O_3$ /重量%	0-4
Cs/重量%	0-1
P/重量%	0-2

而該活性組成物其餘的部分包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ ，且該活性組成物構成該觸媒總重量的約 4 至 20 重

量 %。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該上游觸媒區的觸媒具有 6 至 20 重量%的活性組成物，且該活性組成物包含 5 至 16 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.2 至 0.75 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P 及 0 至 3 重量%的  $Nb_2O_5$ ，且該活性組成物其餘的部分包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該改良的觸媒之第二觸媒區具有 6 至 12 重量%的活性組成物，而該活性組成物包含 5 至 15 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.2 至 0.75 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P、0 至 2 重量%的  $Nb_2O_5$ ，且該活性組成物其餘的部分包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ 。

12. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該改良的觸媒之第三觸媒區具有約 5 至 11 重量%的活性組成物，而該活性組成物包含 5 至 15 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 4 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0.05 至 0.5 重量%的 Cs、0 至 1 重量%的 P、0 至 2 重量%的  $Nb_2O_5$ ，且該活性組成物其餘的部分包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ 。

13. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該改良的觸媒之第四觸媒區具有下列的活性組成物含量：5 至 25 重量%的  $V_2O_5$ 、0 至 5 重量%的  $Sb_2O_3$ 、0 至 0.2 重量%的 Cs、0 至 2 重量%的 P、0 至 1 重量%的  $Nb_2O_5$ ，且該活性組成物其餘的部分包含至少 90 重量%的  $TiO_2$ 。

14. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該上游觸媒區具有約 7 至 20 重量%的活性組成物含量，

該改良的觸媒之第二觸媒區具有 7 至 12 重量%的活性組成物含量，而該第二觸媒區的活性組成物含量小於或等於該第一觸媒區的活性組成物含量；

該改良的觸媒之第三觸媒區具有約 6 至 11 重量%的活性組成物含量，而該第三觸媒區的活性組成物含量小於或等於該第二觸媒區的活性組成物含量，以及

該改良的觸媒之第四觸媒區具有 5 至 10 重量%的活性組成物含量，而該第四觸媒區的活性組成物含量小於或等於該第三觸媒區的活性組成物含量。

15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該改良的觸媒中最接近該氣體出口的最後一個觸媒區的 BET 表面積係高於該等在前述觸媒區的 BET 表面積。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，所用的  $\text{TiO}_2$  總孔隙體積的至少約 40%係由半徑介於 60 至 400 奈米的孔隙形成。

17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，所用的  $\text{TiO}_2$  總孔隙體積的至多 75%係由半徑介於 60 至 400 奈米的孔隙形成。

18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該催化活性組成物係施用於移動床或流體化床。

19. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，在改良的觸媒中，至少一個觸媒區之催化活性組成物之至少

0.05 重量%係由至少一種鹼金屬製成，以鹼金屬的形式計算。

20. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，有機聚合物或共聚物係作為該催化活性組成物的黏著劑。

21. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該改良的觸媒係在含氧的氣體中，在  $> 390^{\circ}\text{C}$  下鍛燒或處理 (condition) 至少 24 小時。

22. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該鈦佔該改良的觸媒的至少一個觸媒區之催化活性組成物的 0.1 至 2 重量%。

23. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，僅使用一種  $\text{TiO}_2$  來源且所有使用的  $\text{TiO}_2$  都具有如申請專利範圍第 9 項所定義的 BET 表面積或如申請專利範圍第 16 項所定義的孔隙半徑分布。

24. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，磷係存在於改良的觸媒中至少最後一個觸媒區的活性組成物中。

25. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該上游觸媒區具有比該改良的觸媒中後續第二觸媒區的活性更高至少 5% 的活性。

26. 一種改良的觸媒，係藉由如申請專利範圍第 1 至 25 項中任一項之方法製得。

27. 一種酞酸酐之製備方法，其中使包含鄰-二甲苯及/或萘的氣流及分子氧在提高的溫度下通過如申請專利



範圍第 26 項之改良的觸媒。

28. 一種如申請專利範圍第 26 項的改良觸媒之用途，係藉由鄰-二甲苯及/或萘的氣相氧化而用於酞酸酐之製備。