



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79905 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
B01J 31/06  
C07C 51/215 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР ТА ПРЕКАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕННЯ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АНГІДРИДІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

(21) а200602257  
(22) 30.07.2004  
(24) 25.07.2007  
(86) РСТ/ЕР2004/008596, 30.07.2004  
(31) 103 35 346.1  
(32) 01.08.2003  
(33) DE  
(46) 25.07.2007, Бюл. №11, 2007р.  
(72) Нето Самуель, FR, Цюльке Юрген, DE, Шторк Себастьян, DE, Розовскі Франк, DE  
(73) БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE  
(56) WO 99/61433 A, 02.12.1999  
US 6 586 361 B1, 01.07.2003  
DE 198 24 532 A1, 09.12.1999  
(57) 1. Каталізатор для окислення в газовій фазі, який включає інертний носій та нанесену на нього каталітично активну масу, яка містить оксиди перехідних металів, який одержаний шляхом обробки інертного носія водною суспензією або розчином оксидів перехідних металів або їх попередніх сполук та наступної термічної обробки, причому суспензія містить дисперсію зв'язувального агента, який являє собою співполімер  $\alpha$ -олефіну та вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату, вміст вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату в якому становить щонайменше 62 мол. %.  
2. Каталізатор за п. 1, який відрізняється тим, що співполімером вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату є співполімер вінілацетату.  
3. Каталізатор за п. 2, який відрізняється тим, що співполімером вінілацетату є співполімер етилену та вінілацетату.  
4. Каталізатор за п. 3, який відрізняється тим, що співполімер етилену та вінілацетату містить від 63 до 70 мол. % вінілацетату та від 37 до 30 мол. % етилену.  
5. Каталізатор за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталітично активна маса, залежно від загальної кількості каталітично активної маси, містить від 1 до 40 мас. % оксиду ванадію, визначеного як  $V_2O_5$ , від 60 до 99 мас. % оксиду титану, визначеного як  $TiO_2$ .  
6. Каталізатор за п. 5, який відрізняється тим, що каталітично активна маса, залежно від загальної кількості каталітично активної маси, містить до 1 мас. % сполуки цезію, визначеної як Cs, до 1

2

мас. % сполуки фосфору, визначеної як P, та до 10 мас. % оксиду стибію, визначеного як  $Sb_2O_3$ .  
7. Прекаталізатор для окислення в газовій фазі, який включає інертний носій та нанесену на нього каталітично активну масу, яка містить оксиди перехідних металів, який одержаний шляхом обробки інертного носія водною суспензією або розчином оксидів перехідних металів або їх попередніх сполук, причому суспензія містить дисперсію зв'язувального агента, який являє собою співполімер  $\alpha$ -олефіну та вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату, вміст вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату в якому становить щонайменше 62 мол. %.  
8. Прекаталізатор за п. 7, який відрізняється тим, що співполімером вініл- $C_2$ - $C_4$ -карбоксилату є співполімер вінілацетату.  
9. Прекаталізатор за п. 8, який відрізняється тим, що співполімером вінілацетату є співполімер етилену та вінілацетату.  
10. Прекаталізатор за п. 9, який відрізняється тим, що співполімер етилену та вінілацетату містить від 63 до 70 мол. % вінілацетату та від 37 до 30 мол. % етилену.  
11. Прекаталізатор за одним з пп. 7-10, який відрізняється тим, що каталітично активна маса, залежно від загальної кількості каталітично активної маси, містить від 1 до 40 мас. % оксиду ванадію, визначеного як  $V_2O_5$ , від 60 до 99 мас. % оксиду титану, визначеного як  $TiO_2$ .  
12. Прекаталізатор за п. 11, який відрізняється тим, що каталітично активна маса, залежно від загальної кількості каталітично активної маси, містить до 1 мас. % сполуки цезію, визначеної як Cs, до 1 мас. % сполуки фосфору, визначеної як P, та до 10 мас. % оксиду стибію, визначеного як  $Sb_2O_3$ .  
13. Спосіб одержання ангідридів карбонівих кислот, в якому газовий потік, який включає газ, що містить ароматичний вуглеводень та молекулярний кисень, при підвищеній температурі піддають взаємодії з каталізатором за одним із пп. 1-6.  
14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що каталізатор одержують *in situ* з прекаталізатора за одним з пп. 7-12.  
15. Спосіб за п. 13 або 14, який відрізняється тим, що як ароматичний вуглеводень окислюють

(13) C2

(11) 79905

(19) UA

о-ксилол або нафталін, або суміш о-ксилолу та

нафталіну до фталевого ангідриду.

Винахід стосується каталізатора для окислення в газовій фазі, який включає інертний носій та каталітично активну масу, нанесену на нього за допомогою полімерного зв'язувального агента, яка містить оксиди перехідних металів, а також спосіб каталітичного окислення в газовій фазі ароматичних вуглеводнів до карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот при застосуванні каталізатора.

Велику кількість альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот з технічної точки зору одержують каталітичним окислюванням в газовій фазі ароматичних вуглеводнів, таких як бензол, ксилоли, нафталін, толуол або дурол, у реакторах із нерухомим шаром, переважно кожухотрубних реакторах. При цьому одержують, наприклад, бензойну кислоту, малеїновий ангідрид, фталевий ангідрид, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту або ангідрид піромелітової кислоти. Загалом через велику кількість розміщених у реакторі труб, в яких знаходиться засипка щонайменше одного каталізатора, подають суміш газу, що містить молекулярний кисень, наприклад, повітря, та вихідного матеріалу, що підлягає окислюванню. Для регулювання температури труби оточують середовищем теплообмінника, наприклад, сольовою ванною.

Як каталізатори для здійснення таких реакцій окислення придатними виявилися та звані "чашоподібні каталізатори", в яких каталітично активна маса чашоподібно нанесена на інертний носій, як стеатит. Як каталітично активний компонент каталітично активної маси таких чашоподібних каталізаторів поряд із діоксидом титану у формі його модифікації анатазу) загалом застосовують також пентоксид ванадію. Крім того каталітично активна маса у незначних кількостях може також містити велику кількість інших оксидних сполук, які як промотором впливають на активність та селективність каталізатора.

Для одержання таких чашоподібних каталізаторів водний розчин та/або розчин, що містить органічний розчинник, або суспензію складових активної маси та/або їх попередніх сполук при підвищеній температурі розпилюють на матеріал носія до досягнення необхідного вмісту активної маси у загальній масі каталізатора.

Для покращення якості покриття на практиці до суспензії почали додавати органічні зв'язувальні агенти, переважно співполімери, зокрема у формі водної дисперсії, вінілацетату/вініллаурату, вінілацетату/акрилату, стиролу/акрилату, а також вінілацетату/етилену. Крім того перевага додавання зв'язувального агента полягає у тому, що активна маса добре прилипає до носія, що полегшує транспортування та завантаження каталізатора.

При термічній обробці при температурах від понад 200 до 500°C зв'язувальний агент шляхом термічного розкладання та/або згорання виділя-

ється із нанесеного шару. Здебільшого термічну обробку здійснюють *in situ* ім окислювальному реакторі.

Із [EP-A 0 744 214] відомий каталізатор-носіє, який одержують шляхом нанесення поверхневого покриття на інертний носій. Як органічні зв'язувальні агенти застосовують вінілацетат/вініллаурат, вінілацетат/акрилат, стирол/акрилат, вінілацетат/малеат, а також вінілацетат/етилен.

[DE-A 197 17 344] описує спосіб одержання каталізаторів, згідно з яким суміш оксидів перемелюють в присутності води та після цього наносять на носій. Як органічні зв'язувальні агенти застосовують вінілацетат/вініллаурат, вінілацетат/акрилат, стирол/акрилат, вінілацетат/малеат, а також вінілацетат/етилен.

В [US-A 4,397, 768] описаний каталізатор для одержання фталевого ангідриду.

Активну масу за допомогою органічних зв'язувальних агентів, таких як вінілацетат/вініллаурат, вінілацетат/акрилат, стирол/акрилат, вінілацетат/малеат або вінілацетат/етилен, наносять на інертний носій.

Із [DE-A 198 24 532] відомий зв'язувальний агент для одержання чашоподібних каталізаторів, який складається із продукту полімеризації ненасичених етиленом кислотних ангідридів та алканоламіну, що містить щонайменше 2 ОН-групи, не більше 2 атомів азоту та не більше 8 атомів вуглецю.

[EP-A 0 068 192] описує спосіб одержання зносостійких чашоподібних каталізаторів. Як зв'язувальний агент рекомендують застосовувати глюкозу або карбамід.

Із [DE-A 22 38 067] відомий каталізатор-носіє, активну масу якого, що містить  $V_2O_5/TiO_2$ , наносять на носій за допомогою дисперсії співполімерів вінілацетату та вініллаурату, вміст вініллаурату в якій становить 25 ваг.%. Дисперсіями співполімерів є спеціальні дисперсії, які недоступні у великих кількостях, а їх застосування пов'язане із підвищенням витрат на сировину каталізатора.

В основу винаходу покладена задача надати у розпорядження каталізатор для окислення в газовій фазі, одержаний при використанні наявних у продажу дисперсій співполімерів, який проявляє високу активність по відношенню до окислення в газовій фазі.

Нещодавно з'ясували, що мономерна композиція полімерного зв'язувального агента значно впливає на активність одержаного чашоподібного каталізатора.

Винахід стосується каталізатора для окислення в газовій фазі, який включає інертний носій та нанесену на нього каталітично активну масу, яка містить оксиди перехідних металів, або прекаталізатора для такого каталізатора, причому (пре)каталізатор одержують шляхом обробки інертного носія водною суспензією або розчином окси-

дів перехідних металів або їх попередніх сполук, який крім того містить також дисперсію зв'язувального агента, причому зв'язувальним агентом є співполімер  $\alpha$ -олефіну та вініл- $C_2-C_4$ -карбоксилату, вміст вініл- $C_2-C_4$ -карбоксилату в якому становить щонайменше 62 мол%, переважно від 63 до 95мол%.

Причини впливу зв'язувального агента на активність одержаного каталізатора повністю ще не з'ясовані. Каталізатори для окислення в газовій фазі містять окисно-відновлювально активні оксиди перехідних металів, такі як  $V_2O_5$ . Як каталітичні центри при цьому застосовують ванадильні групи ( $V=O$ ) або містки V-O-V- або V-O-носіїв. Згідно з Гржибовською [B. Grzybowska-Swierkosz "Vanadia-Titanium Catalysts for Oxidation of o-Xylene and other Hydrocarbons", Appl Catal A General 157 (1997) 263-310] ванадильні групи здатні до депдогенізації, однак кисень приєднаний дуже міцно, так що введення атома кисню у вуглець-водневий зв'язок окислюваного субстрату неможливе. А групи V-O-V- або V-O-носіїв здатні до такого введення кисню.

Згідно з Вентта інш. [G. T. Went, L. -J. Leu, A. T. Bell, "Quantitative Structural Analysis of Dispersed Vanadia Species in  $TiO_2$  (Anatase) -Supported  $V_2O_5$ " J Catal 134 (1992) 479-491] кінцеві атоми кисню відновлюються  $H_2$  легше. Як показано нижче у прикладах, каталізатори згідно з винаходом при температурно-програмованому відновленні (TPR) характеризуються зниженням  $H_2$ -поглинанням, очевидно, що вміст мономерних ванадильних одиниць (з  $V=O$  групами) зменшується на користь полімерних ванадильних одиниць. Ймовірно це приводить до комплексування перехідних металів шляхом застосування зв'язувального агента згідно з винаходом, що модифікує спосіб осадження на носії.

Згідно з винаходом як зв'язувальний агент застосовують співполімер  $\alpha$ -олефіну та вініл- $C_2-C_4$ -карбоксилату із високим вмістом вініл- $C_2-C_4$ -карбоксилату ("вміст" певного мономера у співполімері означає вміст вполімеризованих одиниць мономера). Під співполімерами розуміють, як правило, статичні співполімери. Придатними вініл- $C_2-C_4$ -карбоксилатами є передусім вінілацетат та вінілпропанат, причому особливу перевагу надають вінілацетату. Як співмономери застосовують  $\alpha$ -олефіни, що містять від 2 до 20 атомів вуглецю, зокрема етилен, пропілен, бутен, гексен або октен, причому особливу перевагу надають етилену. Найбільшу перевагу надають співполімерам етилену та вінілацетату, зокрема таким, що містять від 63 до 70 мол% вінілацетату та від 37 до 30мол% етилену.

Застосовувані згідно з винаходом зв'язувальні агенти наявні у продажу як водні дисперсії, вміст твердої речовини в яких становить, наприклад, від 35 до 65ваг.%. Витратна кількість таких дисперсій зв'язувальних агентів загалом становить від 2 до 45ваг.%, переважно від 5 до 35ваг.%, особливо переважно від 7 до 20ваг.%, залежно від ваги розчину або суспензії оксидів перехідних металів або їх попередніх сполук. Вміст розчинених та/або суспендованих оксидів перехідних металів або їх

попередніх сполук у розчині або суспензії становить при цьому від 20 до 50ваг.%.

Переважно каталітично активна маса у кальцинованій формі, залежно від загальної кількості каталітично активної маси, містить від 1 до 40ваг.% оксиду ванадію, визначеного як  $V_2O_5$ , та від 60 до 99ваг.% диоксиду титану, визначеного як  $TiO_2$ . Каталітично активна маса може також містити до 1ваг.% сполуки цезію, визначеної як Cs, до 1ваг.% сполуки фосфору, визначеної як P, та до 10ваг.% оксиду стибію, визначеного як  $Sb_2O_3$ .

Поряд із додатковими сполуками цезію та фосфору каталітично активна маса може також у незначних кількостях містити значну кількість інших оксидних сполук, які як промотори впливають на активність та селективність каталізатора, наприклад, знижують або підвищують його активність. Як такі промотори застосовують, наприклад, оксиди лужних металів, зокрема окрім названого вище оксиду цезію оксид літію, калію та рубідію, оксид талію (I), оксид алюмінію, цирконію, заліза, нікелю, кобальту, марганцю, цинку, срібла, міді, хрому, молибдену, вольфраму, іршю, танталу, ніобію, миш'яку, стибію та церію. Як правило, із названої групи як промотор застосовують цезій.

Крім того перевагу як промоторам надають також оксидам ніобію та вольфраму у кількості від 0,01 до 0,50ваг.%, залежно від каталітично активної маси. Як добавки, що підвищують активність, але знижують селективність, передусім застосовують оксидні сполуки фосфору, зокрема пентоксид фосфору.

Каталітично активна маса може бути нанесена також в два або більше шарів, причому внутрішній шар або шари містять стибій у кількості до 15ваг.%, а вміст оксиду стибію у зовнішньому шарі зменшується на 50-100%. При цьому внутрішній шар каталізатора, як правило, містить фосфор, а зовнішній шар містить незначну кількість або взагалі не містить фосфору.

Товщина шару каталітично активної маси, як правило, становить від 0,02 до 0,2мм, переважно від 0,05 до 0,15мм. Вміст активної маси в каталізаторі становить зазвичай від 5 до 25ваг.%, здебільшого від 7 до 15ваг.%.

Застосовуваний диоксид титану переважно складається із суміші  $TiO_2$ , що має специфічну площу поверхні, визначену за методом BET, від 5 до  $15m^2/g$ , та  $TiO_2$ , що має специфічну площу поверхні, визначену за методом BET, від 15 до  $50m^2/g$ . Можна також застосовувати диоксид титану, площа поверхні якого, визначена за методом BET, становить від 5 до  $50m^2/g$ , переважно від 13 до  $28m^2/g$ .

Як інертний носій для можуть бути використані практично всі носи рівня техніки, вигідно застосовувані при одержанні чашоподібних каталізаторів для окислювання ароматичних вуглеводнів до альдегідів, карбонових кислот та/або ангідридів карбонових кислот, наприклад, кварц ( $Si_2$ ), порцеляна, оксид магнію, диоксид цинку, карбід кремнію, рутил, окис алюмінію ( $Al_2O_3$ ), силікат алюмінію, стеатит (силікат магнію), силікат цирконію, силікат церію або суміші цих носіїв. Носій є, як правило, непористим. Вираз "непористий" при цьому слід

розуміти як "технічно неефективна кількість пор", оскільки технічно неможливо уникнути утворення незначної кількості пор у носі, який в ідеальному випадку не повинен містити ніяких пор. Переважними носіями є зокрема стеатит та карбід кремнію. Форма носія для прекаталізаторів та чашоподібних каталізаторів згідно з винаходом в основному є не критичною. Так, наприклад, носи каталізаторів можуть бути використані у формі кульок, кілець, таблеток, спіралей, трубочок, екструдатів або щебеню. Розміри цих носіїв каталізаторів, як правило, відповідають розмірам носіїв, використовуваних при одержанні чашоподібних каталізаторів для окислювання в газовій фазі ароматичних вуглеводнів. Перевагу надають стеатиту у формі кульок діаметром від 3 до 6 мм або у формі кілець зовнішнім діаметром від 5 до 9 мм та довжиною від 3 до 8 мм, товщина стінки яких становить від 1 до 2 мм.

Нанесення окремих шарів чашоподібного каталізатора можна здійснювати будь-якими відомими способами, наприклад, розбризкуванням розчину або суспензії у барабані або нанесенням покриття розчином або суспензією у псевдозрешеному шарі.

При нанесенні покриття на носій каталізатора за допомогою каталітично активної маси працюють, як правило, при температурі від 20 до 500°C, причому покриття можна наносити в установці для нанесення покриття при атмосферному або зниженому тиску. Загалом нанесення покриття здійснюють при температурі від 0 до 200°C, переважно від 20 до 150°C, зокрема від кімнатної температури до 120°C.

Шляхом термічної обробки одержаного таким чином прекаталізатора здійснюють при температурі від понад 200 до 500°C зв'язувальний агент шляхом термічного розкладання та/або згорання видаляється із нанесеного шару. Здебільшого термічну обробку здійснюють *in situ* ім окислювальному реакторі. У переважних формах виконання винаходу каталізатори згідно з винаходом після термічного розкладання та/або згорання зв'язувального агента (наприклад, чотиригодинної кальцинації при 400°C) характеризуються  $\text{H}_2$ -витратами менше 5,5 моль/моль ванадію (моль  $\text{H}_2$ , залежно від кількості ванадію в молях, яку містить каталізатор), переважно менше 5,0 моль/моль ванадію, при їх нагріванні від 25 до 923K у потоці інертного газу, що містить водень.

Каталізатори згідно з винаходом загалом є придатними для окислення в газовій фазі ароматичних  $\text{C}_6$  -  $\text{C}_{10}$ -вуглеводнів, таких як бензол, ксилоли, толуол, нафталін або дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) до карбонічних кислот та/або ангідридів карбонічних кислот, таких як малеїнів ангідрид, фталевий ангідрид, бензойна кислота та/або ангідрид піромелітової кислоти.

Зокрема нові чашоподібні каталізатори дають можливість значно підвищити селективність та вихід при одержанні фталевого ангідриду.

З цієї метою одержані згідно з винаходом каталізатори завантажують у реакційні труби, нагріті ззовні до температури реакції, наприклад, за допомогою сольових розплавів, та через приготовану таким чином засипку каталізатора пропускають

реакційний газ при температурі від 300 до 450°C, переважно від 320 до 420°C та особливо переважно від 340 до 400°C, при надлишковому тиску загалом від 0,1 до 2,5 бар, переважно від 0,3 до 1,5 бар, при швидкості від 750 до 5000 год.

Реакційний газ, який пропускають через каталізатор, може бути одержаний, як правило, шляхом змішування газу, який містить молекулярний кисень та окрім кисню може містити також придатні уповільнювачі реакції та/або розріджувачі, такі як водяна пара, диоксид вуглецю та/або азот, та ароматичного вуглеводню, який підлягає окислюванню, причому газ, що містить молекулярний кисень, може містити, як правило, від 1 до 100 мол%, переважно від 2 до 50 мол%, особливо переважно від 10 до 30 мол% кисню, від 0 до 30 мол%, переважно від 0 до 10 мол% водяної пари, а також від 0 до 50 мол%, переважно від 0 до 1 мол% диоксиду вуглецю, а залишок до 100 об% складає азот. Для одержання реакційного газу газ, що містить молекулярний кисень, покривають ароматичним вуглеводнем, який підлягає окисленню, у кількості від 30 до 300 г на  $\text{Hm}^3$  газу, переважно 30 до 150 г на  $\text{Hm}^3$  газу.

Переважно окислювання в газовій фазі здійснюють таким чином, що дві або більш, переважно дві зони засипки каталізатора, що знаходиться в реакційній трубці, нагрівають до різних реакційних температур, для чого можуть бути використані, наприклад, реактори з розділними сольовими ваннами. Якщо взаємодію здійснюють у двох реакційних зонах, реакційну зону, передбачену для входу реакційного газу, що охоплює в основному від 30 до 80 мол% загального об'єму каталізатора, нагрівають до температури, що на 1-20°C, переважно на 1-10°C, зокрема на 2-8°C перевищує температуру, встановлену на виході газу. Альтернативне окислювання в газовій фазі можна здійснювати без розділення на температурні зони при єдиній реакційній температурі.

Незалежно від температурного структурування особливо вигідно у зазначених вище реакційних зонах засипки каталізатора застосовувати каталізатори, які відрізняються своєю каталітичною активністю та/або хімічним складом їх активної маси. Переважно при використанні двох реакційних зон у першій зоні, тобто у зоні на вході реакційного газу, застосовують каталізатор, який порівняно із каталізатором у другій зоні на виході газу має трохи меншу каталітичну активність. Загалом шляхом встановлення відповідної температури реакції перетворення вдається регулювати таким чином, що в першій зоні при максимальних виходах перетворюється більша частина ароматичного вуглеводню, що входить до складу реакційного газу.

Переважно застосовують 3- - 5-шарові каталізаторні системи, зокрема три- та чотиришарові каталізаторні системи.

Згідно з переважною формою виконання тришарової каталізаторної системи каталізатори мають такий склад:

- перший верхній шар (шар а))

від 7 до 10 ваг % активної маси, залежно від загальної кількості

каталізатора, причому ця активна маса містить

від 6 до 11ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0,1 до 1ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, що має площу поверхні, визначену за методом БЕТ, від 5 до  $15\text{ м}^2/\text{г}$ ,  
 - другий середній шар (шар b))  
 від 7 до 12 ваг % активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить від 5 до 13ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0 до 0,4ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 від 0 до 0,4ваг.% пентоксиду фосфору (визначеного як P),  
 та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, в разі, необхідності, як у шарі a),  
 - третій нижній шар (шар c))  
 від 8 до 12 ваг % активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить від 5 до 30ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0 до 0,3ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 від 0,05 до 0,4ваг.% пентоксиду фосфору (визначеного як P), та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, в разі, необхідності, як у шарі a).  
 Згідно з переважною формою виконання чотиришарової каталізаторної системи каталізатори мають такий склад:  
 - перший шар (шар a)):  
 від 7 до 10 ваг. % активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить:  
 від 6 до 11ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0,1 до 1ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, що має площу поверхні, визначену за методом БЕТ, від 5 до  $15\text{ м}^2/\text{г}$ ,  
 - другий шар (шар b1))  
 від 7 до 12 ваг.% активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить від 4 до 15ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0,1 до 1ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 від 0 до 0,4ваг.% пентоксиду фосфору (визначеного як P),

та як залишок до 100 ваг % диоксид титану у модифікації анатазу, в разі, необхідності, як у шарі a),  
 - третій шар (шар b2))  
 від 7 до 12 ваг % активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить від 5 до 15ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0 до 0,4ваг.% лугу (позначного як лужний метал), зокрема оксид цезію,  
 від 0 до 0,4ваг.% пентоксиду фосфору (визначеного як P),  
 та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, в разі, необхідності, як у шарі a),  
 - четвертий шар (шар c))  
 від 8 до 12 ваг % активної маси, залежно від загальної кількості каталізатора, причому ця активна маса містить від 5 до 30ваг.% ванадію (визначеного як  $V_2O_5$ ),  
 від 0 до 3ваг.% триоксиду стибію,  
 від 0,05 до 0,4ваг.% пентоксиду фосфору (визначеного як P),  
 та як залишок до 100ваг.% диоксид титану у модифікації анатазу, в разі, необхідності, як у шарі a).  
 Загалом шари каталізатора a), b), c) та/або d) можуть бути розміщені таким чином, що вони складаються відповідно із двох або більше шарів. Ці проміжні шари мають переважно проміжний склад каталізатора.  
 Замість обмежувальних один одного шарів різних каталізаторів може бути передбачений також квазі-безперервний перехід шарів та квазі-рівномірне підвищення активності шляхом передбачення зони для змішування сусідніх каталізаторів при переході від одного шару до іншого.  
 Довжина засипки першого шару каталізатора складає переважно більше 30-80% від загального рівня засипки каталізатора в реакторі. Висота перших двох або перших трьох шарів каталізатора переважно перевищує 60-95% від загального рівня засипки каталізатора. Рівень засипки типових реакторів становить від 250 до 350см. Шари каталізаторів, в разі необхідності, можуть також бути розділені між кількома реакторами.  
 В разі необхідності, при одержанні фталевого ангідриду може бути передбачений ще один послідовно приєднаний кінцевий реактор для обробки, описаний, наприклад, в [DE-A 198 07 018 або DE-A 20 05 969]. Як каталізатор при цьому застосовують переважно ще більш активний каталізатор у порівнянні із каталізатором останнього шару.  
 Якщо одержання фталевого ангідриду здійснюють в присутності каталізаторів згідно з винаходом при застосуванні кількох реакційних зон, в яких знаходяться різні каталізатори, то в усіх реакційних зонах можуть бути застосовані нові чашоподібні каталізатори. При цьому можна досягти значних переваг у порівнянні зі звичайними способами, лише в одній із реакційних зон, наприклад, в першій реакційній зоні або в двох перших реакцій-

них зонах застосовують чашоподібний каталізатор згідно з винаходом, а у всіх інших реакційних зонах використовують одержані звичайним способом чашоподібні каталізatori. У першій (перших) реакційній(них) зоні(нах) температури гарячої точки є вищими, ніж у реакційних зонах, розміщених вниз за течією, тут окислюють основну частину вихідного вуглеводню до бажаного продукту окислення та/або проміжних продуктів, так що переваги застосування каталізаторів згідно з винаходом у на першій або на першій та на другій стадії стають особливо відчутними.

Наведені нижче приклади уточнюють винахід.

А. Одержання каталізатора

Каталізatori верхнього шару R1.1 - R1.4

34,64г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $9\text{ м}^2/\text{г}$ ), 64,33г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $20\text{ м}^2/\text{г}$ ), 7,82г пентоксиду ванадію, 2,60г оксиду стибію, 0,444г карбонату цезію суспендують в 650мл деіонізованої води та перемішують протягом 18 годин. У цю суспензію додають вказані в таблиці 1 зв'язувальні агенти. Після цього одержану суспензію розбризкують на 1200г стеатиту (силікату магнію) у формі кілець (7 x 7x4мм, зовнішній діаметр, довжина, внутрішній діаметр) та сушать. Вага нанесеної чаші становить 8,0% від загальної ваги готового каталізатора. Нанесена таким чином каталітично активна маса після 4-годинної кальцинації при  $400^\circ\text{C}$  містить 7,12ваг.% ванадію (визначеного як  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37ваг.% стибію (визначеного як  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,33ваг.% цезію (визначеного як Cs) та 90,1ваг.% діоксиду титану.

Таблиця 1

| Каталізатор | Зв'язувальний агент (молярне співвідношення співмономерів) | Кількість зв'язувального агента [г] |
|-------------|--|-------------------------------------|
| R1.1        | Співполімер вінілацетату та етилену (63:37)                | 25                                  |
| R1.2        | Співполімер вінілацетату та етилену (67:33)                | 25                                  |
| R1.3*       | Співполімер вінілацетату та етилену (60:40)                | 25                                  |
| R1.4*       | Пдроксиетилцелюлоза  | 4                                   |

\*Порівняльні приклади

Каталізатор середнього шару R2:

34,32г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $9\text{ м}^2/\text{г}$ ), 102,90г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $20\text{ м}^2/\text{г}$ ), 11,0г пентоксиду ванадію, 2,30г дидрофосфату амонію, 3,6 г оксиду стибію, 0,1 г карбонату цезію суспендують в 65мл води та перемішують протягом 18 годин. У цю суспензію додають 50г органічного зв'язувального агента, який складається із співполімера вінілацетату та вініл-

лаурату, у формі 50ваг.%-ної дисперсії. Після цього одержану суспензію розбризкують на 1200г стеатиту (силікату магнію) у формі кілець (7x7x4мм, зовнішній діаметр, довжина, внутрішній діаметр) та сушать. Вага нанесеної чаші становить 10,0% від загальної ваги готового каталізатора. Нанесена таким чином каталітично активна маса після 4-годинної кальцинації при  $400^\circ\text{C}$  містить 7,12ваг.% ванадію (визначеного як  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0,40ваг.% фосфору (визначеного як P), 2,37ваг.% стибію (визначеного як  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,10ваг.% цезію (визначеного як Cs) та 88,91ваг.% діоксиду титану.

Каталізатор нижнього шару R3:

24,56г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $9\text{ м}^2/\text{г}$ ), 73,67г діоксиду титану (площа поверхні за БЕТ  $30\text{ м}^2/\text{г}$ ), 24,99г пентоксиду ванадію та 1,17г дидрофосфату амонію суспендують в 650мл води та перемішують протягом 18 годин. У цю суспензію додають 58,6г органічного зв'язувального агента, який складається із співполімера вінілацетату та етилену (молярне співвідношення 63:37), у формі 50ваг.%-ної дисперсії. Після цього одержану суспензію розбризкують на 1200г стеатиту (силікату магнію) у формі кілець (7x7x4мм, зовнішній діаметр, довжина, внутрішній діаметр) та сушать. Вага нанесеної чаші становить 9,3% від загальної ваги готового каталізатора. Нанесена таким чином каталітично активна маса після 4-годинної кальцинації при  $400^\circ\text{C}$  містить 19,81ваг.% ванадію (визначеного як  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0,45ваг.% фосфору (визначеного як P), та 78,63ваг.% діоксиду титану.

В. Дослідження каталізаторів R1.1 - R1.4 шляхом температурно-програмованого відновлення (TPR)

Температурно-програмоване відновлення здійснюють шляхом нагрівання зразка у потоці водень/інертний газ при постійному підвищенні температури на одиницю часу. При цьому застосовують установку, яка сконструйована згідно з рекомендаціями Монті та Баікер [D. A. M. Monti, A. Baiker, "Temperatur-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters", J. Catal. 83 (1983) 323-335]. Зразки як засипку подають між двома скловатними набивками у U-подібну скляну трубу. U-труба знаходиться у керамічній трубчатій пічі. Каталізатор при  $400^\circ\text{C}$  кальцинують протягом 4 годин шляхом пропускання повітря (надлишок кисню).

Після охолодження зразки за допомогою нагрівальної платформи при 10К/хв. нагрівають від температури навколишньої середовища до кінцевої температури 923К. Температуру зразків вимірюють у термодіалі поблизу засипки та записують з інтервалом у 2с. Через U-трубу пропускають потік водень/аргон, який містить 4,2% водню. Вміст водню у відпрацьованому газі визначають детектором теплопровідності. Для калібрування детектора теплопровідності використовують відновлення  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}$  (0). Підраховують витрати водню залежно від температури. Шляхом інтегрування визначають загальні витрати  $\text{H}_2$  при досліджуваному температурному інтервалі.

Таблиця 2

| Каталізатор | Витрати $H_2$<br>[ммоль/г] | Витрати $H_2$<br>[ммоль/г] |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| R1.1        | 0,89                       | 4,6                        |
| R1.2        | 0,89                       | 4,6                        |
| R1.3*       | 1,31                       | 6,7                        |
| R1.4*       | 1,17                       | 6                          |

\*Порівняльні приклади

С. Одержання Фталевого ангідриду (структурована засипка з двома шарами каталізатора R1 та R2)

Знизу уверх у залізню трубу довжиною 3,3м та шириною на просвіт 25мм подають відповідно 1,30м каталізатора R2 та 1,50м каталізатора R1.1 або R1.4. Для регулювання температури залізню трубу поміщають у сольових розплав, 2мм термогільзи із вбудованим рухомим елементом служить для вимірювання температури каталізатора. Через трубу щогодини зверху вниз пропускають  $4,0Hm^3$  повітря при завантаженні приблизно 40г 99,3ваг.%-ного о-ксилолу на  $Hm^3$ . Одержують вказані в таблиці 3 результати. "ФА-вихід" означає кількість одержаного фталевого ангідриду у ваг. частинах, відносно 100ваг. частин чистого о-ксилолу.

Таблиця 3

| Каталізатор                             | R1.1/R2 | R1.4/R2 |
|---|---------|---------|
| Завантаження $[г/Hm^3]$                 | 46      | 37      |
| Температура сольової бані $[^{\circ}C]$ | 400     | 400     |

|   |       |       |
|---|-------|-------|
| Температура гарячої точки верхній шар $[^{\circ}C]$ | 464   | 432   |
| Середній ФА-вихід                                   | 106,6 | 104,3 |
| Залишок о-ксилолу [ваг.%]                           | 0,01  | 0,01  |
| Фталід [ваг.%]                                      | 0,11  | 0,80  |

З'ясували, що при застосуванні каталізатора R1.1 згідно з винаходом вдається досягти більш високих кількісних показників ФА на виході та кращої якості продукту.

Д. Одержання фталевого ангідриду (структурована засипка з трьома шарами каталізатора R1, R2 та R3)

Знизу уверх у залізню трубу довжиною 3,85м та шириною на просвіт 25мм подають відповідно 0,70м каталізатора R3, 0,60м каталізатора R2 та 1,50м каталізатора R1.1. Для регулювання температури залізню трубу поміщають у сольових розплав, 2мм термогільзи із вбудованим рухомим елементом служить для вимірювання температури каталізатора. Через трубу щогодини зверху вниз пропускають  $4,0Hm^3$  повітря при завантаженні приблизно 70г 99,3ваг.%-ного о-ксилолу на  $Hm^3$ . Одержують вказані в таблиці 4 результати.

Таблиця 4

| Каталізатор   | R1.1/R2/R3 |
|---|------------|
| Завантаження $[г/Hm^3]$                             | 70         |
| Температура сольової $[^{\circ}C]$ бані             | 365        |
| Температура гарячої верхній шар $[^{\circ}C]$ точки | 432        |
| Середній ФА-вихід                                   | 112,5      |
| Залишок о-ксилолу [ваг.%]                           | < 0,01     |
| Фталід [ваг.%]                                      | 0,01       |