



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 044 890.7**
(22) Anmeldetag: **29.08.2008**
(43) Offenlegungstag: **04.03.2010**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.09.2023**

(51) Int Cl.: **B01J 23/68** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07D 307/89 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Stesatec GmbH, 85290 Geisenfeld, DE

(74) Vertreter:
**NEUBAUER LIEBL BIERSCHNEIDER
MASSINGER, 85051 Ingolstadt, DE**

(72) Erfinder:
Erfinder gleich Patentinhaber

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2004 014 918	A1
DE	10 2005 061 383	A1
DE	692 01 169	T2
EP	0 522 871	A1

(54) Bezeichnung: **Katalysator für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zu Phthalsäureanhydrid, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysators**

(57) Hauptanspruch: Katalysator für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden,
wobei die aktive Masse Vanadiumoxid, Titandioxid und mindestens ein Mischelementoxid des Silbers mit definierten Elementen, aufweist, wobei das Mischelementoxid des Silbers folgende nachstehende Formel (I) aufweist:

wobei die aktive Masse 0,01 bis 15 Gew.-% des Mischelementoxides des Silbers aufweist.

$Ag_xM_yN_zO_n$ (Formel I)

mit

Ag = Silber

x = 0,01 bis 100,

M = ein Element ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, P, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl,

y = 0 bis 1

N = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, B, Al, Bi, Sb, As, Ti, Zr, Hf, Ce, La

z = 1

O = Sauerstoff

n = eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt,

wobei bei der Herstellung des Katalysators das mindestens eine Mischelementoxid des Silbers und/oder mindestens eine Vorläuferverbindung des mindestens eines Mischelementoxides des Silbers als Rohstoffquelle eingesetzt ist, und

Beschreibung

[0001] Die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durool in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, ist seit langem bekannt und in der Literatur vielfach beschrieben. Auf diesem Wege werden beispielsweise Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyromellithsäureanhydrid hergestellt.

[0002] Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff, beispielsweise o-Xylol oder Naphthalin, durch eine Vielzahl von in einem Reaktor angeordneten Rohren geleitet, in denen sich eine Schüttung aus mindestens einem Katalysator befindet.

[0003] Zur Temperaturregelung bzw. zur Abführung der bei der exothermen Reaktion entstehenden Wärmemenge sind die mit Katalysator befüllten Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben.

[0004] Trotz einer solchen Temperaturregelung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung von lokalen Temperaturmaxima („Hot Spots“) kommen, die zu unerwünschten Effekten, wie der Totaloxidation des Ausgangsmaterials oder der Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte bis hin zu einem limitierten Durchsatz an Ausgangsmaterial führen können.

[0005] Zur Vermeidung derartiger Hot Spots ist man in der Praxis dazu übergegangen, Katalysatoren mit unterschiedlicher Aktivität und chemischer Zusammensetzung schichtweise in Lagen übereinander in den Reaktionsrohren anzuordnen, wobei nach dem Stand der Technik in der Regel der Katalysator im Bereich des größten Temperaturmaximums die niedrigste Aktivität aufweist und die in Richtung Gasaustritt folgenden Katalysatorlagen eine erhöhte Aktivität aufweisen.

[0006] Hierbei haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt, die im allgemeinen aus einem inerten, nicht porösen Trägermaterial bestehen, auf das wenigstens eine dünne Schicht der katalytisch aktiven Masse schalenförmig aufgetragen ist.

[0007] Für die katalytischen Eigenschaften der betreffenden Katalysatoren spielt die Zusammensetzung der katalytisch aktiven Masse eine entscheidende Rolle.

[0008] Für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin durch Oxidation in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff enthaltenden Gasen an einem Festbettkatalysator wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Katalysatoren vorgeschlagen.

[0009] Nach dem Stand der Technik enthalten praktisch alle industriell verwendeten Phthalsäureanhydrid-Katalysatoren in ihrer katalytisch aktiven Masse die Verbindungen Titandioxid in der Anatas-Modifikation und Vanadiumpentoxid sowie weitere Komponenten bzw. Promotoren in meist geringen Mengen zur Verbesserung der Aktivität, des Umsatzes, der Ausbeute, der Selektivität und der Langzeitstabilität der betreffenden Katalysatoren.

[0010] Solche Zusatzstoffe sind z.B. Cäsium, Antimon, Phosphor, Bor, Molybdän, Wolfram, Zinn, Wismut, Silber, Niob, Eisen, Kalium, Rubidium, Chrom und Calcium.

[0011] Es besteht somit das Bestreben durch eine gezielte Dotierung mit verschiedenen Stoffen die Leistungsfähigkeit und Stabilität der PSA-Katalysatoren weiter zu steigern. Dies bedeutet, dass im Laufe der Zeit immer kompliziertere Katalysatorrezepturen und Kombinationen von verschiedenen Katalysatoren zur Lösung dieser Probleme entwickelt werden.

[0012] Zunehmend werden auch sogenannte „mehrlagige“ Katalysatoren verwendet, die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung der aktiven Masse hinsichtlich Aktivität und Selektivität unterscheiden. Hierbei werden in der Katalysatorschüttung mehrere, verschiedene Katalysatoren nacheinander in Lagen angeordnet, um je nach Lage im Katalysatorbett verschiedene Aufgaben wahrzunehmen. Dabei geht es im Wesentlichen um die Anforderung, die exotherme Reaktion bei hohen Durchsätzen an Ausgangsstoff, bei gleichzeitig hoher Selektivität und Stabilität des Katalysators, sicher zu beherrschen.

[0013] EP 0 021 325 A1 beschreibt Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid deren aktiven Masse zu 60 bis 99 Gew.-% aus Titandioxid, 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumpentoxid und, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO_2 und V_2O_5 bis zu 2 Gew.-% Phosphor und bis zu 1,5 Gew.-% Rubidium und/oder Cäsium enthalten, wobei die katalytisch aktive Masse in zwei Schichten auf den Träger aufgebracht ist. Die innere Schicht enthält hierbei 0 bis 2,0 Gew.-% Phosphor und kein Rubidium und/oder Cäsium und die äußere Schicht 0 bis 0,20 Gew.-% Phosphor und 0,02 bis 1,5 Gew.-% Rubidium und/oder Cäsium. Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren kann außer den genannten Bestandteilen noch weitere Stoffe, z. B. bis zu 10 Gew.-% eines Oxids der Metalle Molybdän, Wolfram, Niob, Zinn, Silizium, Antimon, Hafnium, enthalten. Als inertes Trägermaterial wird Steatit verwendet.

[0014] EP 0 286 448 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei welchem zwei verschiedene Katalysatoren mit ähnlichen Gehalt an Titandioxid und Vanadiumpentoxid eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, dass der eine Katalysator zusätzlich 2 bis 5 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, insbesondere Cäsiumsulfat, jedoch keine Phosphor-, Zinn-, Antimon-, Wismut-, Wolfram- oder Molybdänverbindungen enthält und der zweite Katalysator zusätzlich 0,1 bis 3,0 Gew.-% einer Phosphor-, Zinn-, Antimon-, Wismut-, Wolfram- oder Molybdänverbindung enthält

[0015] US 4 864 036 A betrifft einen Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, welcher in mehreren Schritten hergestellt wird. Hierbei wird im ersten Schritt eine Verbindung eines Metalls der 6. Nebengruppe, vorzugsweise eine Molybdän- oder Wolframverbindung auf Titandioxid in der Anatas-Modifikation aufgetragen und anschließend kalziniert. Danach wird in einem zweiten Schritt der kalzinierten Vorstufe eine Vanadiumverbindung zugesetzt und diese Vorstufe nochmals kalziniert.

[0016] GB 1 140 264 A betrifft einen Oxidationskatalysator für aromatische und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren, der aus einem inerten, nicht-porösen Träger und einer 0,02 bis 2 mm dicken Lage aktiver Masse besteht, welche wiederum aus 1 bis 15% V_2O_5 und 85 bis 99% Titandioxid besteht, wobei der Vanadium-Gehalt des Gesamtkatalysators im Bereich von 0,05 bis 3% liegt. Es wird ein Katalysator beschrieben, bei dem die aktive Masse neben Titandioxid und Vanadiumpentoxid zusätzlich 0,1 bis 3 Gew.-% mindestens eines Metalloxides aus der Gruppe von Silber, Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Molybdän oder Wolfram enthält.

[0017] Die EP 0 447 267 A1 beschreibt einen Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid der als katalytisch aktive Masse folgendes umfasst: (A) 1 bis 20 Gew.-% V_2O_5 und 99 bis 80 Gew.-% eine Titandioxids in der Anatas-Modifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis $60\text{m}^2/\text{g}$ und (B), bezogen auf 100 Gewichtsanteile dieser Mischung (A), 0,05 bis 1,2 Gewichtsanteile mindestens eines Elementes aus der Gruppe K, Cs, Rb und Tl als Oxid und 0,05 bis 2 Gewichtsanteile Silber, berechnet als Silberoxid.

[0018] EP 0 522 871 A1 betrifft einen Katalysator, der neben Titandioxid und Vanadiumpentoxid noch 0,01 bis 1 Gew.-% Niob als Niobpentoxid, 0,05 bis 2 Gew.-% mindestens ein Elementes aus der Gruppe Kalium, Cäsium, Rubidium oder Thallium als Oxid, 0,2 bis 1,2 Gew.-% Phosphor als P_2O_5 , und 0,55 bis 5,5 Gew.-% Antimonoxid und 0,05 bis 2 Gew.-% Silber als Ag_2O enthält, wobei eine fünfwertige Antimonverbindung als Quelle für das Antimon verwendet wird.

[0019] CN 1 108 996 A betrifft einen Katalysator mit zwei Lagen auf Basis Titandioxid/ V_2O_5 der zusätzlich mindestens eine Seltene Erde Verbindung und mindestens ein Oxid der Elemente Antimon, Phosphor, Zink und Silber enthält, wobei die näher am Gaseintritt liegende Lage zusätzlich noch mindestens eine Alkalimetallverbindung enthält

[0020] Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Verhältnis $\text{Ag}:\text{V} < 1$ sind als Silberbronzen bekannt. Die Verwendung von Silber-Vanadiumbronzen als Oxidationskatalysator ist in der Literatur allgemein bekannt.

[0021] DE 198 51 786 A1 beschreibt ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel $\text{Ag}_{a-b}\text{M}_b\text{V}_2\text{O}_x \cdot c \text{H}_2\text{O}$, wobei a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat, M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist und b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, wobei a-b gleich oder größer 0,1 ist. Es wird die Verwendung der betreffenden Multimetalloxide als Vorläuferverbindung zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

[0022] In WO 2005/092496 A1 wird schließlich ein Katalysator zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden beschrieben, dessen aktive Masse eine Phase A und eine Phase B enthält in Form dreidimensional ausgedehnter abgegrenzter Bereiche, wobei die Phase A eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze und die Phase B eine Mischelementoxidphase auf Basis von Titandioxid und Vanadiumpentoxid ist. Das molare Verhältnis von Ag:V in der Phase A liegt bei 0,15 bis 0,95.

[0023] Die oben beschriebenen, im Stand der Technik bekannten Katalysatoren mit unterschiedlichster Zusammensetzung der aktiven Masse erreichen entweder nicht zufrieden stellende Selektivitäten, Ausbeuten oder Aktivitäten oder weisen eine zu geringe Standzeit auf oder aber deren industrielle Herstellung ist mit einem enormen Aufwand bzw. Kosten verbunden.

[0024] Es besteht daher ein kontinuierlicher Bedarf an Katalysatoren mit weiter verbesserter Selektivität und Ausbeute bei gleichzeitig hohem Rohstoffdurchsatz und langer Standzeit, welche industriell in einem akzeptablen Kosten-Nutzen-Verhältnis hergestellt werden können.

[0025] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Katalysator für die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zu Phthalsäureanhydrid zu entwickeln, der bei hohem Rohstoffdurchsatz eine verbesserte Selektivität bei gleichzeitig langer Standzeit ergibt. Weiter soll der technische und wirtschaftliche Aufwand für die großtechnische Herstellung des Katalysators so gering wie möglich gehalten werden.

[0026] Diese Aufgabe wird gelöst mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche 1 und 25. Bevorzugte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0027] Gemäß Anspruch 1 ist ein Katalysator für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zu Phthalsäureanhydrid, beansprucht, bei dem die aktive Masse Vanadiumoxid, bevorzugt Vanadiumpentoxid, Titandioxid, bevorzugt in der Anatas-Modifikation, und mindestens ein Mischelementoxid des Silbers mit definierten Elementen, bevorzugt Vanadium und/oder Molybdän und/oder Wolfram und/oder Niob und/oder Antimon, und/oder ein Mischelementoxid des Vanadiums mit definierten Elementen, bevorzugt Wismut und/oder Molybdän und/oder Wolfram und/oder Antimon und/oder Niob, aufweist. Bei der Herstellung des Katalysators, insbesondere bei der Herstellung einer Katalysatorsuspension oder eines für die Beschichtung eines Trägers benötigten Pulvergemisches, ist mindestens ein Mischelementoxid des Silbers und/oder des Vanadiums und/oder mindestens eine Vorläuferverbindung, insbesondere mindestens eine mehrkernige Vorläuferverbindung, mindestens eines Mischelementoxides des Silbers und/oder des Vanadiums als Rohstoffquelle eingesetzt.

[0028] Es wurde gefunden, dass die Verwendung von Mischelementoxiden, bevorzugt von Mischmetalloxiden, des Silbers mit z. B. Vanadium, Molybdän, Wolfram, Niob und/oder Antimon, und/oder die Verwendung von Mischelementoxiden, bevorzugt von Mischmetalloxiden, des Vanadiums mit z.B. Wismut, Molybdän, Wolfram, Niob und/oder Antimon, oder deren Vorläuferverbindungen als Rohstoffquelle bei Herstellung der Katalysatorsuspension oder bei der Herstellung eines für den Beschichtungsprozess verwendeten Pulvergemisches und/oder als Bestandteil der aktiven Masse der Katalysatoren neben den Komponenten Titandioxid und Vanadiumoxid eine deutliche Steigerung der Selektivität nach sich zieht.

[0029] Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig geklärt, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass die Interaktion des Silbers mit den anderen katalytisch aktiven Bestandteilen wie etwa der Titandioxid/Vanadiumoxid-Monolayer wesentlich wirkungsvoller ist und deshalb die eigentliche Promotorwirkung des Silbers (die Unterdrückung der Totaloxidation vom organischen Rohstoff zu Kohlenoxiden) besser zum Tragen kommt.

[0030] In der Technik ist die Verwendung von Silber als Bestandteil der aktiven Masse vielfach beschrieben. Hierbei wurden als Rohstoffquelle des Silbers zur Herstellung der Katalysatorsuspension neben Silberoxid auch entsprechende Salze wie Silbernitrat, Silbersulfat, Silberhalogenide, Silbersulfid, Silberphosphat, Silbersalze von organischen Säuren, Silberhydroxid, Ammoniumsalze des Silbers und Aminkomplexe des Silbers eingesetzt. Die meisten dieser Rohstoffquellen werden beim Aufheizen des Katalysators im Reaktor einkernig in Silberoxid umgewandelt und liegen somit in der aktiven Masse als Silberoxid vor, während z. B. Silberphosphate und Silberhalogenide unverändert in der aktiven Masse vorliegen und bei der thermischen Behandlung nicht in Silberoxid umgewandelt werden.

[0031] Ein wesentlicher Aspekt der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass herkömmliche Katalysatoren die mindestens Titandioxid und Vanadiumoxid in der aktiven Masse enthalten, als zusätzliche Dotierstoffe Mischelementoxide des Silbers mit Vanadium und/oder anderen definierten Elementen enthalten, wobei bereits mindestens ein Mischelementoxid des Silbers und/oder des Vanadiums und/oder eine entsprechende Vorläuferverbindung wenigstens einer dieser Mischelementverbindungen bei der Herstellung der Katalysatorsuspension oder bei der Herstellung eines für die Beschichtung des Trägers verwendeten Pulvergemisches zugesetzt wird.

[0032] Alle Komponenten werden vorteilhaft im wässrigen Medium miteinander vermennt und anschließend durch ein Sprühverfahren (bevorzugt Wirbelbett- oder Trommelverfahren) auf einen keramischen Träger aufgebracht. Die Mischelementoxidphase des Silbers und/oder des Vanadiums oder deren Mischelementoxid-Vorläuferverbindungen werden hierbei vorteilhaft direkt der Katalysatorsuspension mit den Hauptbestandteilen Titandioxid und Vanadiumoxid sowie weiteren Promotoren zugesetzt und liegen im Allgemeinen nicht als räumlich getrennte Phasen zu einer Phase bestehend aus Titandioxid und Vanadiumoxid vor. Somit bilden alle Bestandteile der Katalysatorsuspension eine einheitliche Phase, die neben den Komponenten Titandioxid und Vanadiumoxid auch die betreffenden Mischelementoxide und gegebenenfalls weitere Komponenten enthält.

[0033] Es sind aber auch Systeme denkbar, bei der nacheinander verschiedene Schichten mit verschiedener chemischer Zusammensetzung auf den inerten Träger aufgebracht werden und wobei mindestens eine Schicht wenigstens ein Mischelementoxid des Silbers und/oder des Vanadiums mit definierten Elementen enthält. Hierbei können die einzelnen Coating-Schichten eines erfindungsgemäßen Katalysators auch aus einer Kombination von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestehen.

[0034] Ebenso können die betreffenden Mischelementoxide auch allein oder in Kombination mit anderen Verbindungen in einer oder mehreren Coating-Schicht(en) verwendet werden, die kein Titandioxid und/oder Vanadiumoxid in der Aktiven Masse enthalten.

[0035] Es lassen sich somit Katalysatoren bzw. Vorstufen zur Erzeugung und Herstellung von Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molaren Sauerstoff enthaltenden Gas realisieren, die aus einem inerten, nicht porösen Trägermaterial und einer oder mehrerer darauf schalenförmig aufgetragenen Schicht(en) aufgebaut sind, wobei mindestens eine dieser Schichten 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schichten, eines oder mehrere der vorstehend erwähnten Mischelementoxide oder deren Vorläuferverbindungen enthalten.

[0036] Außerdem wird eine konkrete Verfahrensführung zur Herstellung von Carbonsäuren und oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen aktive Masse auf einem inerten Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,01 bis 15 Gew.-% eines Mischelementoxids des Silbers mit Vanadium und/oder eines Mischelementoxids des Silbers mit anderen definierten Elementen und/oder 0,01 bis 10 Gew.-% eines Mischelementoxids des Vanadiums mit Wismut und/oder eines Mischelementoxids des Vanadiums mit anderen definierten Elementen und gleichzeitig Titandioxid in der Anatas-Modifikation und eine Vanadiumverbindung (bevorzugt V₂O₅) enthält, wobei die Mischelementoxid-Verbindung(en) oder deren Vorläuferverbindung(en) bereits zur Herstellung der Katalysatorsuspension und/oder der Pulvermischung, aus welcher die aktive Masse nach Beschichtung des Trägers durch thermische Behandlung gebildet wird, verwendet wird bzw. werden.

[0037] Hierbei kann wenigstens ein nicht erfindungsgemäßer Schalenkatalysator, der in seiner aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumoxid, insbesondere Vanadiumpentoxid, und Titandioxid, insbesondere in der Anatas-Modifikation, aber keines der nachstehend genannte Mischelementoxide oder deren Vorläuferverbindungen enthält, bei der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden an- oder abwesend sein und in einer kombinierten Schüttung (d.h. in einer ein- oder mehrlagigen Mischung) zusammen mit einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden.

[0038] Vorzugsweise leitet man hierzu den gasförmigen Strom über ein Bett von mindestens zwei Lagen von Katalysatoren, wobei der näher zum Gaseintritt gelegene Katalysator einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält und das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens einen Katalysator enthält, dessen

katalytisch aktive Masse Vanadiumoxid und ein Titandioxid in der Anatas-Modifikation enthält, aber kein Mischelementoxid des Silbers mit Elementen wie z.B. Vanadium, Molybdän, Wolfram, Niob, Antimon und/oder auch kein Mischelementoxid des Vanadiums mit Elementen wie z.B. Wismut, Molybdän, Wolfram, Niob, Antimon.

[0039] Es können jedoch auch Katalysatorschüttungen bestehend aus mindestens zwei Lagen verwendet werden, wobei alle Katalysatorlagen erfindungsgemäße Katalysatoren enthalten. Hierbei können sich die verwendeten erfindungsgemäßen Katalysatoren durch Art and Menge der betreffenden Mischelementoxide in der Aktiven Masse unterscheiden.

[0040] Bevorzugt soll wenigstens ein Teil, besonders bevorzugt alle im Katalysatorbett verwendeten Katalysatorlagen einschließlich der erfindungsgemäßen Katalysatoren eine katalytisch aktive Masse aufweisen, die 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid (berechnet als V_2O_5), 50 bis 99 Gew.-% Titandioxid (berechnet als TiO_2), bis zu 1 Gew.-% einer Alkalimetallverbindung (bevorzugt eine Cäsiumverbindung, gerechnet als Alkalimetall), bis zu 1,5 Gew.-% einer Phosphorverbindung (berechnet als P) und bis zu 10 Gew.-% einer Antimonverbindung (berechnet als Sb_2O_3) enthält.

[0041] Erfindungsgemäß enthalten die Katalysatoren 0,01 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Mischelementoxids des Silbers mit wenigstens einem Element aus der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Cer, Lanthan, Aluminium, Bor, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gold, Cadmium, Zinn, Blei, Wismut, Antimon, Arsen, Hafnium, Rhenium, Ruthenium, Rhodium und Palladium, und optional 0,01 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Mischelementoxids des Vanadiums mit wenigstens einem Element aus der Gruppe Wismut, Antimon, Niob, Tantal, Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Cer, Lanthan, Aluminium, Bor, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gold, Cadmium, Zinn, Blei, Arsen, Hafnium, Rhenium, Ruthenium, Rhodium und Palladium.

[0042] Der Gehalt an Mischelementoxiden des Silbers mit definierten Elementen, insbesondere mit z.B. Vanadium und/oder Wolfram und/oder Molybdän und/oder Niob und/oder Antimon, in der aktiven Masse von Katalysatoren liegt erfindungsgemäß in einem Bereich von 0,01 bis 15 % Gew.-%, in einer bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%. Der Gehalt an Mischelementoxiden des Vanadiums mit definierten Elementen (ausgenommen Silber, siehe vorherige Angaben bezüglich eines Mischelementoxides des Silbers mit Vanadium), insbesondere mit z.B. Wolfram und/oder Molybdän und/oder Niob und/oder Antimon, in der aktiven Masse von Katalysatoren liegt in einer bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 0,01 bis 10 % Gew.-% und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in einer ersten, am nächsten zum Gaseintritt gelegenen Katalysatorlage ein erfindungsgemäßer Katalysator verwendet, wobei es sich gleichzeitig um die Lage mit dem höchsten Hot Spot handelt. In Richtung Gasaustritt wird mindestens eine weitere Katalysatorlage angeschlossen, die im Allgemeinen eine höhere Aktivität als die erste Katalysatorlage aufweist und wobei es sich im Allgemeinen um einen dem Stand der Technik entsprechenden Katalysator handelt. Der Katalysator enthält hierbei mindestens ein Mischelementoxid des Silbers, bevorzugt Silbervanadat, und bevorzugt ein Mischelementoxid des Vanadiums, bevorzugt Wismutvanadat.

[0044] Es hat sich ebenfalls als vorteilhaft erwiesen, wenn bei einem mehrlagigen Katalysatorsystem mit mindestens einer der Hot Spot Katalysatorlage in Richtung Gaseintritt vorgelagerten Lage, mindestens eine der Katalysatorlagen vom Gaseintritt bis einschließlich der Lage mit dem höchsten Hot Spot einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält und für nachfolgenden Lagen herkömmliche, dem Stand der Technik entsprechende Katalysatoren verwendet werden und/oder erfindungsgemäße Katalysatoren mit einem reduzierten Gehalt an den beanspruchten Mischelementoxiden in der aktiven Masse verwendet werden.

[0045] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält wenigstens eine der Katalysatorlagen, die sich vor der Lage mit dem höchsten Hot Spot befindet ein Mischelementoxid des Silbers, bevorzugt ein Mischelementoxid des Silbers mit Molybdän und/oder Wolfram und besonders bevorzugt ein Mischelementoxid des Silbers mit Vanadium, während die Lage mit dem höchsten Hot Spot und die danach stromabwärts gelegenen Lagen kein Mischelementoxid des Silbers enthalten. Die Lage mit dem höchsten Hot Spot enthält hierbei vorteilhaft ein Mischelementoxid des Vanadiums mit Wismut. Die in Richtung Gasaustritt der Hot Spot Katalysatorlage nachfolgenden Katalysatorlagen entsprechen bevorzugt dem Stand der Technik und enthalten im Allgemeinen keine erfindungsgemäßen Katalysatoren.

[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Katalysators werden die Verbindungen AgVO_3 und/oder Ag_2MoO_4 und/oder Ag_2WO_4 und/oder BiVO_4 bei der Herstellung der Katalysatorsuspension eingesetzt und/oder sind in der aktiven Masse der Katalysatoren enthalten.

[0047] Hierbei ist es von Bedeutung, den Gehalt an den als „Promotoren“ wirkenden Mischelementoxiden weder zu klein noch zu groß zu wählen. Ist der Gehalt an Mischelementoxiden des Silbers zu klein, kommt die selektivitätssteigernde Wirkung nicht vollständig zum Tragen, während bei zu großem Gehalt an Mischelementoxiden des Silbers eine erhöhte Aktivität zu beobachten ist, was zu einer erniedrigten Selektivität aufgrund einer erhöhten Totaloxidation zu CO und CO_2 führt.

[0048] Weiterhin ist es vorteilhaft die erfindungsgemäßen Katalysatoren insbesondere in den näher zum Gaseintritt gelegenen Katalysatorlagen bis einschließlich zu der Lage mit dem höchsten Hot Spot zu verwenden, da sonst die volle selektivitätssteigernde Wirkung nicht mehr erreicht werden kann, da schon ein wesentlicher Teil des Rohstoffs umgesetzt wurde.

[0049] Ein zu hoher Gehalt an Mischelementoxiden des Wismuts wirkt sich ebenfalls negativ auf die Selektivität des Katalysators auf und zugleich kann es zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten kommen, die eine schlechtere Farbstabilität des gewünschten Produktes Phthalsäureanhydrid bewirken. Ein zu geringer Anteil an Mischelementoxiden des Wismuts führt dagegen zu keiner signifikanten Erhöhung der Selektivität.

[0050] Durch die Kombination von mindestens zwei, aber besonders vorteilhaft, von mehreren Katalysatorlagen in einer Schüttung, von denen mindestens eine Katalysatorlage einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält, lässt sich insgesamt eine deutlich höhere Ausbeute erzielen als dies bei alleiniger Verwendung von mehrlagigen Katalysatorsystemen mit nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren der Fall ist.

[0051] Hierbei nimmt nach dem Stand der Technik in vielen Fällen die Katalysatoraktivität von der ersten, am Gaseintritt verwendeten Katalysatorlage bis zur letzten, am nächsten zum Gaustritt liegenden Lage schrittweise zu. Die Aktivitätseinstellung kann durch verschiedene dem Fachmann geläufige Methoden erfolgen. Beispielsweise erfolgt eine Erhöhung der Katalysatoraktivität in den Lagen vom Gaseintritt bis zum Gassaustritt durch eine schrittweise Reduktion des Alkalimetall-Gehaltes in der aktiven Masse, einer Erhöhung der durchschnittlichen BET-Oberfläche des verwendeten Titandioxids oder auch einer Erhöhung des Aktivmasanteils am Gesamtgewicht des Katalysators. Es kann auch eine Kombination von verschiedenen Maßnahmen zur Aktivitätseinstellung verwendet werden.

[0052] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten vorteilhaft in der aktiven Masse mindestens eine Sorte Titandioxid in der Anatasmodifikation, mindestens eine Verbindung des Vanadiums (bevorzugt V_2O_5), mindestens ein Mischelementoxid des Silbers und/oder des Vanadiums und gegebenenfalls eine Verbindung des Antimons, eine Verbindung eines Alkalielements und/oder eine Phosphorverbindung.

[0053] Der Gesamtgehalt an Titandioxid beträgt 50 bis 99 Gew.-% in der aktiven Masse der erfindungsgemäßen Katalysatoren und besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%.

[0054] Es kann hierbei nur eine Sorte Titandioxid in der Anatasmodifikation mit definierten physikalischen Eigenschaften oder auch ein Gemisch aus mehreren Titandioxiden mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zur Herstellung der Katalysatorsuspension und/oder der aktiven Masse der Katalysatoren verwendet werden.

[0055] Die durchschnittliche BET-Oberfläche des Titandioxids der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Falle einer oder mehrerer Titandioxid-Sorten beträgt hierbei vorteilhaft 10-60 m^2/g und besonders vorteilhaft 12-30 m^2/g , während die BET-Oberfläche der einzelnen Sorten im Bereich von 3 bis 300 m^2/g liegt.

[0056] Die durchschnittliche BET-Oberfläche des eingesetzten Titandioxids berechnet sich dabei aus Menge und BET-Oberfläche der einzelnen verwendeten Sorten.

[0057] Es wird dabei bevorzugt mindestens eine Sorte Titandioxid verwendet, deren mittlere Teilchengröße in einem Bereich von 0,3 bis 0,8 μm liegt.

[0058] Der Gehalt an Vanadiumoxid in der aktiven Masse (berechnet als V_2O_5) liegt in einem bevorzugten Bereich von 1 bis 40 Gew.-% und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%.

[0059] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden vorteilhaft die Rohstoffquellen Vanadiumpentoxid und/oder Vanadiumoxalat verwendet. Es eignen sich jedoch grundsätzlich auch andere Vanadiumverbindungen wie z.B. Ammoniummetavanadat, Polyvanadinsäure u.a. oder ein Gemisch aus verschiedenen Quellen.

[0060] In der Regel werden diese Vorläuferverbindungen bzw. Rohstoffquellen des Vanadiums bei der thermischen Behandlung des Katalysators oder beim Aufheizen des Katalysators im Reaktor in Gegenwart von molekularem Sauerstoff in Vanadiumpentoxid überführt, so dass in der aktiven Masse das Vanadium im Wesentlichen in der fünfwertigen Oxidationsstufe vorliegt.

[0061] Abhängig von der Lage des jeweiligen erfindungsgemäßen Katalysators im Katalysatorbett weisen die aktiven Massen dieser Katalysatoren neben Titandioxid, Vanadiumoxid, ein oder mehrere Mischelementoxide des Silbers und/oder Vanadiums sowie zusätzlich ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe der Alkalimetalle auf.

[0062] Diese werden in der Regel als Salze (z.B. Sulfate, Carbonate, Nitrate, Phosphate) der Katalysatorsuspension zugegeben und werden bei dem Aufheizen des Katalysators zu den entsprechenden Oxiden umgewandelt oder liegen in der aktiven Masse (nach der thermischen Behandlung des Katalysators) weiter unverändert vor.

[0063] Alkalimetallverbindungen werden zur Aktivitätssteuerung verwendet und verbessern gleichzeitig die Selektivität der Katalysatoren.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Alkalimetallgehalt in der aktiven Masse in einem Bereich von 0 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 0,6 Gew.-%. Besonders vorteilhaft wird zur Herstellung der Katalysatorsuspension eine lösliche Cäsiumverbindung wie z.B. Cäsiumsulfat verwendet.

[0065] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten vorteilhaft, insbesondere in der aktiven Masse der Hot Spot Katalysatorlage, zudem eine Antimonverbindung als Bestandteil der aktiven Masse zur Verbesserung der thermischen Stabilität. Der Gehalt an Antimon in der aktiven Masse liegt vorteilhaft in einem Bereich von 0 bis 10 Gew.-% (berechnet als Sb_2O_3) und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 5 Gew.-%, abhängig von der Lage des betreffenden Katalysators im gesamten Katalysatorbett und abhängig von der thermischen Belastung des betreffenden Katalysators in der jeweiligen Lage.

[0066] Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Katalysatorsuspension oder eines für die Beschichtung des Trägers benötigten Pulvergemisches der erfindungsgemäßen Katalysatoren können verschiedene Antimonverbindungen wie z.B. Antimonsalze oder Antimonoxide in verschiedenen Oxidationsstufen eingesetzt werden.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators wird Antimon-III-oxid bei der Herstellung der Katalysatorsuspension verwendet.

[0068] Ebenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine Phosphorverbindung in der katalytisch aktiven Masse enthalten bzw. kann eine Phosphorverbindung als Rohstoffquelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension oder eines für die Beschichtung des Trägers verwendeten Pulvergemisches zugegeben werden. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt dabei der Phosphorgehalt der aktiven Masse in einem Bereich von 0 bis 1,5 Gew.-% (berechnet als P).

[0069] Besonders vorteilhaft steigt in Katalysatorsystemen mit mehreren Lagen mit einem oder mehreren erfindungsgemäßen und/oder einem oder mehreren nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren in einer Schichtung der Phosphorgehalt vom Gaseintritt zum Gasaustritt an. Als Rohstoffquelle für die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignet sich bevorzugt Ammoniumdihydrogenphosphat.

[0070] Des Weiteren können in den aktiven Massen der erfindungsgemäßen Katalysatoren in geringen Mengen eine Vielzahl weiterer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität senken oder erhöhen und/oder einen Einfluss auf die Selektivität des Katalysators haben.

[0071] Es ist in der Literatur beschrieben, dass zur Aktivitätssteuerung bzw. zur Abschwächung oder Vermeidung von so genannten „Heißen Flecken“ (Hot Spots) in der Technik dazu übergegangen wurde, Mehrlagen-Katalysatoren zu verwenden, die schichtweise, insbesondere mit mehreren übereinander liegenden Katalysatorlagen, in der Katalysatorschüttung, angeordnet werden, wobei im Stand der Technik in der Regel der am wenigsten aktive Katalysator am nächsten zum Gaseintritt liegt und die Aktivität von Schicht zu Schicht in Richtung Gasaustritt ansteigt.

[0072] Die Katalysatoren der einzelnen Lagen haben dabei unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, welche wiederum unterschiedliche Aktivitäten und Selektivitäten bewirken.

[0073] Für die Erfindung ist es ausreichend, wenn bei einem mehrlagigen Katalysatorsystem mindestens eine Lage eine erfindungsgemäßen Katalysator enthält, der wenigstens eines der betreffenden Mischelementoxide enthält.

[0074] Bevorzugt enthält insbesondere die erste Lage, die sich am nächsten zum Gaseintritt befindet und die auch die Lage mit dem höchsten Hot Spot ist, einen erfindungsgemäßen Katalysator. Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn alle Lagen im Katalysatorbett, beginnend vom Gaseintritt bis einschließlich der Lage mit dem höchsten Hot Spot erfindungsgemäße Katalysatoren enthalten. Der Gehalt und die Art der Mischelementoxide des z. B. Silbers kann dabei in den verschiedenen betreffenden Lagen variieren. Es ist dabei von Vorteil, auch die sonstigen Zusammensetzungen der aktiven Masse entsprechend ihrer Lage im Katalysatorbett anzupassen.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält insbesondere die Lage mit dem höchsten lokalen Temperaturmaximum ein Mischelementoxid des Silbers und/oder ein Mischelementoxid des Wismuts mit Vanadium.

[0076] Insbesondere die Verwendung einer Kombination der Mischelementoxide von AgVO_3 und BiVO_4 in der Lage mit dem höchsten Hot Spot haben sich in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als selektivitätssteigernd erwiesen.

[0077] Es wurde überraschend gefunden, dass es insbesondere von Vorteil ist, wenn wenigstens eine der aktiven Massen der Katalysatorlagen, die sich stromaufwärts in Richtung Gaseintritt vor der Lage mit dem höchsten Hot Spot befinden, einen gegenüber der Lage mit dem höchsten Hot Spot reduzierten Gehalt an Antimon in der aktiven Masse enthalten.

[0078] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform eines Katalysators mit mehreren Lagen in einer oder mehreren Schüttungen, enthält wenigstens eine Katalysatorlage welche der Hot Spot-Katalysatorlage vorge-lagert ist, wenigstens ein Mischelementoxid des Silbers mit den angegebenen Elementen, besonders vorteilhaft mit Vanadium und/oder Molybdän und/oder Wolfram.

[0079] In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Katalysatoren enthält mindestens eine der Lagen vom Gaseintritt bis zur Lage mit dem höchsten Hot Spot ein Mischelementoxid des Silbers, insbesondere ein Mischelementoxid des Silbers mit Vanadium und/oder Molybdän und/oder Wolfram, während die Lage mit dem höchsten Hot Spot bevorzugt ein Mischelementoxid des Vanadiums, insbesondere ein Mischelementoxid des Vanadiums mit Wismut, enthält.

[0080] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten alle Lagen vom Gaseintritt bis zur Lage mit dem höchsten Hot Spot ein Mischelementoxid des Silbers und nur die Lage mit dem höchste Hot Spot ein zusätzliches Mischelementoxid des Vanadiums mit Wismut.

[0081] Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von mehrkernigen Mischelementoxiden oder deren Vorläuferverbindungen als Quelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension oder eines für die Beschichtung des Trägermaterials verwendeten Pulvergemisches.

[0082] Zudem können auch Mischelementoxide des Silbers zur Herstellung der Katalysatorsuspension und/oder der aktiven Masse verwendet werden, die ein kleineres oder größeres atomares Verhältnis zum Sil-

ber aufweisen als es im Falle von AgVO_3 vorliegt. Je nachdem welches atomare Verhältnis der Elemente in dem betreffenden Mischelementoxid vorliegt, muss die Menge an dem Mischelementoxid und/oder deren Vorläuferverbindungen in der Katalysatorsuspension oder des für die Beschichtung verwendeten Pulvergemisches angepasst werden, um einen optimalen Gehalt an Silber in der aktiven Masse des fertigen Katalysators zu erhalten.

[0083] Es ist vorteilhaft, wenn die beschriebene Mischelementoxidphase oder deren Vorläuferverbindung bereits gebildet ist, bevor sie der Katalysatorsuspension oder dem für die Beschichtung des Trägers verwendeten Pulvergemisches zugegeben wird. Es können aber auch eine oder mehrere entsprechende Vorläuferverbindung/en der Katalysatorsuspension oder dem Pulvergemisch zugesetzt werden, die dann bei der thermischen Behandlung des Katalysators zu den entsprechenden Mischelementoxiden umgewandelt werden.

[0084] Wie bereits zuvor beschrieben, können nicht nur im ganzzahligen molaren Verhältnis vorliegende Mischelementoxide des Silbers mit anderen Elementen und/oder deren Vorläuferverbindungen als Rohstoffquelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension eingesetzt werden oder in der Aktiven Masse der erfindungsgemäßen Katalysatoren vorliegen, sondern auch zwei- oder mehrkernige Mischelementoxide des Silbers mit einem großen atomaren Unterschuss oder Überschuss an Silber. Je nach allgemeiner Formel der Mischelementoxide bzw. deren Silberbestandteil muss dann der Gehalt an dem betreffenden Mischelementoxid in der Katalysatorsuspension und/oder der Aktiven Masse erhöht oder erniedrigt werden.

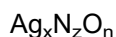
[0085] Die zwei oder mehrkernigen Mischelementoxide des Silbers werden durch die allgemeine Formel



beschrieben.

[0086] Im Mischmetalloxid der Formel I hat x besonders bevorzugt einen Wert von 0,1 bis 5, der Wert der Variablen y beträgt vorzugsweise 0 bis 0,3.

[0087] Besonders bevorzugt sind Mischmetalloxide der folgenden allgemeinen Formel:



worin

Ag = Silber

x = ein Wert von 0,1 bis 5

N = ein Element der Gruppe Vanadium, Molybdän, Wolfram, Niob, Antimon

z = 1

n = eine Zahl ist, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt

[0088] Es ist grundsätzlich möglich, dass auch bei der Herstellung der Katalysatorsuspension eine oder mehrere Vorläuferverbindungen der betreffenden Mischelementoxide und/oder deren Ausgangsverbindungen eingesetzt werden und die erfindungsgemäßen Katalysatoren mit den betreffenden Mischelementoxiden erst im Reaktor durch Kalzinieren bei erhöhter Temperatur oder während der Aufheizperiode des Katalysators im Reaktor gebildet werden.

[0089] In einer bevorzugten Ausführungsform des Katalysators führt insbesondere die Verwendung der Mischelementoxide AgVO_3 , Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 und/oder Mischelementoxide dieser Elemente mit anderen atomaren Verhältnissen zu einer Verbesserung der Katalysatoren

[0090] Es wurde nun gefunden, dass der Zusatz von Mischelementoxiden des Silbers mit bevorzugt z. B. Vanadium, Wolfram und Molybdän, zur Katalysatorsuspension anstatt von „einkernigen“ Silberverbindungen eine erhebliche Verbesserung der Selektivität nach sich zieht, im Vergleich zu Katalysatoren die kein Silber in der aktiven Masse aufweisen und/oder in denen Silber als Oxid (AgO bzw. Ag_2O) oder als Salz (Nitrat, Phosphat, Sulfat, Chlorid, Ammoniumsalz, Salz einer Organischen Säure) oder auch als Hydroxid oder als Amin-Komplex der Katalysatorsuspension zugegeben wird bzw. in der aktiven Masse enthalten ist. Es wird vermutet, dass Silber in Form eines Mischelementoxids oder einer Mischelementverbindung intensiver am katalytischen Prozess teilnehmen kann als in Form eines Salzes oder eines einkernigen Oxides.

[0091] Exemplarisch, aber nicht beschränkend, sei an dieser Stelle die Verbindung AgVO_3 als Bestandteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren erwähnt, die als Zusatz bei der Herstellung der Katalysatorsuspension bzw. der aktiven Masse verwendet wird, wobei die aktive Masse zumindest noch Titandioxid in der Anatas-Modifikation und eine Vanadiumverbindung enthält. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Katalysator auch mindestens eine Verbindung eines Elementes der ersten Hauptgruppe. Je nach Lage des erfindungsgemäßen Katalysators im Katalysatorbett enthält der erfindungsgemäße Katalysator auch noch eine Antimonverbindung, insbesondere Sb_2O_3 in der aktiven Masse und gegebenenfalls eine Phosphorverbindung

[0092] Es wurde überraschend gefunden, dass es bei mehrlagigen Katalysatoren von besonderen Vorteil hinsichtlich der Steigerung der Selektivität ist, wenigstens ein Mischelementoxid des Silbers mit Vanadium und/oder Wolfram und/oder Molybdän oder deren Vorläuferverbindungen bei der Herstellung des Katalysators zu verwenden, wobei der erfindungsgemäße Katalysator vorteilhaft in einer oder mehreren Katalysatorlagen vom Gaseintritt bis einschließlich der Lage mit dem höchsten Hot Spot eingesetzt wird.

[0093] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen eine oder mehrere oder alle genannten Katalysatorlagen vom Gaseintritt bis einschließlich der Lage mit dem höchsten Hot Spot ein Mischelementoxid des Silbers mit Vanadium und/oder Wolfram und/oder Molybdän von 0,01 Gew.% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-% in der aktiven Masse auf.

[0094] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators handelt es sich bei den Silber-Vanadium-Mischelementoxiden um Verbindungen mit einem Molverhältnis von Ag:V von 1:1, insbesondere um das Mischelementoxid AgVO_3 . Hierbei handelt es sich nicht um eine sogenannte Silber-Vanadium-Bronze, bei der das atomare Verhältnis von Ag:V per Definition kleiner als 1:1 ist.

[0095] Weiter wurde gefunden, dass die Verwendung von Mischelementoxiden des Vanadiums mit Wismut, Molybdän, Wolfram, Antimon, Arsen, Blei, Zinn, Zink, Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Niob, Zirkonium, Titan, Gold, Rhenium, Lanthan, Cer, Tantal, Rhenium als Rohstoffquelle bei der Katalysatorherstellung und/oder als Bestandteil der aktiven Masse eine Verbesserung der Selektivität bewirkt.

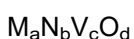
[0096] Insbesondere hat die Verwendung von Wismutvanadat als Rohstoffquelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension bzw. als Bestandteil der aktiven Masse zu einer Verbesserung der Selektivität geführt. Hierbei ist es von Vorteil, wenn die erfindungsgemäßen Katalysatoren BiVO_4 als Bestandteil der aktiven Masse enthalten insbesondere in einer oder mehreren Lagen vom Gaseintritt bis einschließlich der Lage mit dem höchsten Hot Spot.

[0097] Die Katalysatoren können dabei neben Titandioxid und Vanadiumoxid gleichzeitig mindestens ein Mischelementoxid des Silbers mit einem oder mehreren der genannten Elemente und mindestens ein Mischelementoxid des Vanadiums mit einem oder mehreren der genannten Elemente enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden zur Herstellung der Katalysatorsuspension der erfindungsgemäßen Katalysatoren Silbervanadat und Wismutvanadat verwendet und/oder liegen nebeneinander in der aktiven Masse der Katalysatoren vor.

[0098] Je nach Lage der erfindungsgemäßen Katalysatoren in der Katalysatorschüttung enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatoren zusätzlich noch mindestens eine Alkalimetallverbindung, bevorzugt eine Cäsiumverbindung, eine Antimonverbindung, bevorzugt Antimon-III-oxid und gegebenenfalls eine Phosphorverbindung.

[0099] Es können hierbei nicht nur im ganzzahligen atomaren Verhältnis vorliegende Mischelementoxide des Vanadiums mit anderen Elementen oder deren Vorläuferverbindungen als Rohstoffquelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension eingesetzt werden oder in der aktiven Masse der erfindungsgemäßen Katalysatoren vorliegen, sondern auch zwei oder mehrkernige Mischelementoxide des Vanadiums mit einem großen atomaren Unterschuss oder Überschuss an Vanadium. Je nach allgemeiner Formel der Mischelementoxide bzw. deren Vanadiumanteil muss dann der Gehalt an dem betreffenden Mischelementoxid in der Katalysatorsuspension und/oder der aktiven Masse erhöht oder erniedrigt werden.

[0100] Die zwei oder mehrkernigen Mischelementoxide des Vanadiums werden durch die folgende allgemeine Formel beschrieben:



(Formel II)

[0101] Für die erfindungsgemäßen Katalysatoren kommen vorteilhaft sogenannte Schalenkatalysatoren in Betracht, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig in einer oder mehreren Lagen auf einen im Allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägermaterial, wie Porzellan, Magnesiumoxid, Zinnoxid, Siliziumcarbid, Cersilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat, Aluminiumoxid, Quarz, oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. In der Technik haben sich insbesondere Trägermaterialien aus Steatit oder Siliziumcarbid bewährt.

[0102] Zur Herstellung derartiger Schalenkatalysatoren wird im Allgemeinen eine wässrige und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension (hier als „Katalysatorsuspension“ bezeichnet) der Aktivmassenbestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen auf das Trägermaterial im Wirbelbettverfahren (DE 2 106 796 A) bei erhöhter Temperatur aufgebracht, bis der gewünschte Aktivmasseanteil am Gesamtgewicht des Katalysators erreicht ist. Die Beschichtung des inerten, nicht porösen Trägermaterials mit den Aktivmassenbestandteilen oder deren Vorläuferverbindungen als Suspension oder Pulvergemisch kann ebenso in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden.

[0103] Da beim Aufsprühen der Katalysatorsuspension mit den darin enthaltenen Aktivmassenkomponenten und/oder deren Vorläuferverbindungen in der Dragiertrommel bzw. beim Beschichten des inerten Trägermaterials im Wirbelbett zum Teil hohe Verluste durch Vernebelung der Katalysatorsuspension und/oder durch teilweisen Abrieb der schon beschichteten Träger auftreten, wurde in der Technik dazu übergegangen der Katalysatorsuspension organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen u. a. zuzusetzen, wobei in der Regel Bindermengen von 10-20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Katalysatorsuspension eingesetzt werden. Bei Zusatz eines der genannten Bindemittel liegt die Beschichtungstemperatur vorteilhaft in einem Bereich von 50-450°C. Die verwendeten Bindemittel zersetzen sich nach dem Einfüllen des Katalysators in den Reaktor meist schon beim Aufheizen des Reaktors auf Betriebstemperatur bzw. spätestens bei der Inbetriebnahme des Katalysators und werden dabei vollständig aus dem Katalysator entfernt.

[0104] Die hierbei auf dem inerten Trägermaterial als dünne Schale verbleibenden katalytisch aktiven Komponenten werden als aktive Masse bezeichnet. Die Komponenten der aktiven Masse können sich teilweise von den in der Katalysatorsuspension eingesetzten Komponenten bzw. Rohstoffquellen oder Vorläuferverbindungen unterscheiden, da diese zum Teil durch die Wärmebehandlung des Katalysators chemisch umgewandelt werden und zumeist in die entsprechenden Metalloxide überführt werden.

[0105] Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren nicht ausschließlich von der Zusammensetzung und Menge der aktiven Masse (nach dem Aufheizen bzw. der Temperatur vorhandene katalytisch aktive Verbindungen) der Katalysatoren abhängt, sondern die in der Katalysatorsuspension oder des für die Beschichtung des Trägers verwendeten Pulvergemisches eingesetzten Rohstoffquellen einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität, Aktivität und Standzeit der Katalysatoren haben.

[0106] Außerdem kann ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff enthält und ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei einer erhöhten Temperatur mit einem vorstehend definierten Katalysator in Kontakt bringen.

[0107] Die als Rohstoffquelle für die Katalysatorsuspension verwendeten Mischelementoxide können auf verschiedene Weise hergestellt werden und der Katalysatorsuspension als isolierte Verbindung oder direkt als Reaktionsmischung beigelegt werden. Ebenfalls können entsprechende Vorläuferverbindungen der Mischmetalloxide der Katalysatorsuspension zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorteilhaft um mehrkernige Mischelementverbindungen oder um Mischmetalloxidverbindungen, die im Allgemeinen eine andere Kristallstruktur aufweisen als die entsprechenden in der aktiven Masse vorliegenden thermisch behandelten Mischelementoxide und die zudem noch Kristallwasser enthalten können.

[0108] Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendeten Mischelementoxide und/oder deren Vorläuferverbindungen eignet sich in vielen Fällen vorteilhaft auch die Umsetzung einer Lösung einer Metallverbindung mit einer Suspension eines Metalloxids bei erhöhten Temperaturen in einem wässrigen oder nicht-wässrigen Lösungsmittel. So kann z.B. ein für die erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendetes Silber-Vanadium-Oxid vorteilhaft dadurch hergestellt werden, dass Silbernitrat in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen mit Vanadiumpentoxid in den entsprechenden gewünschten atomaren

Verhältnissen umgesetzt wird. Die dabei entstehende Reaktionsmischung mit der darin enthaltenen Mischmetallverbindung kann der Katalysatorsuspension direkt zugesetzt werden oder die entsprechende Mischmetallverbindung aber auch vorher isoliert und gegebenenfalls thermisch behandelt werden.

[0109] Als Lösungsmittel können neben Wasser auch polare organische Lösungsmittel, wie Polyole, Polyether oder Amine dienen. Die Umsetzung eines Metalloxids oder mehrerer Metalloxide (wie z.B. Vanadiumpentoxid und Molybdäntrioxid) mit einer Silberverbindung und gegebenenfalls einer weiteren Verbindung (wie z.B. eine Phosphorverbindung) kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion bei Temperaturen von 50 bis 100°C durchgeführt und dauert je nach verwendeten Ausgangsstoffen und Reaktionsbedingungen 20 Minuten bis 5 Tage.

[0110] Die so gebildete Mischmetallverbindung kann aus der Reaktionsmischung isoliert und gegebenenfalls gelagert werden bis zur weiteren Verwendung oder auch direkt als Suspensionslösung der Katalysatorsuspension, die noch mindestens Titandioxid und eine Vanadiumverbindung enthält, zugesetzt werden. Die durch die Reaktion erhaltene und isolierte Mischmetallverbindung kann auch vor der Zugabe zur Katalysatorsuspension einer thermischen Behandlung bei erhöhten Temperaturen unterzogen werden um eine Umlagerung der Kristallstruktur und eine Entfernung von Kristallwasser zu bewirken.

[0111] Im Falle einer vorherigen Isolierung der Mischmetallverbindung kann diese durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenden Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung durch verschiedene Methoden durchgeführt werden kann. Vorteilhaft wird die Trocknung der Mischmetall-Suspension durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung durchgeführt.

[0112] Alternativ zu der Reaktion in Lösung können die Mischmetallverbindungen aber auch durch Zusammenschmelzen erzeugt werden, z. B. dergestalt, dass verschiedene fein vermischte Metalloxid-Pulver in einer Festkörperreaktion bei erhöhten Temperaturen von 400 bis 800°C umgesetzt werden.

[0113] Die Komponenten der Katalysatorsuspension werden im Allgemeinen in Form von Oxiden und/oder oder in Form von Verbindungen, z.B. Salzen, eingesetzt, welche sich beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff in Oxide umwandeln. Es können jedoch auch Metallsalze wie Phosphate oder Halogenide der Katalysatorsuspension zugesetzt werden, die in der aktiven Masse des Katalysators auch nach einer thermischen Behandlung unverändert vorliegen.

[0114] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt im Allgemeinen über eine Vorstufe des fertigen Katalysators, die als solche gelagert werden kann. Hierbei handelt es sich um einen inerten keramischen Träger, auf dem die in der Katalysatorsuspension eingesetzten Rohstoffe mittels eines Sprühverfahrens aufgebracht und vorteilhaft unter Verwendung eines organischen Bindemittels fixiert sind.

[0115] Der aktive Katalysator entsteht in der Regel durch thermische Behandlung dieser Vorstufe oder bereits beim Aufheizen des Katalysators im Reaktor. Hierbei werden in der Regel die eingesetzten Metallverbindungen in die entsprechenden Metalloxide überführt. Beispielsweise wird Vanadinoxalat zersetzt und in V_2O_5 umgewandelt. Ebenfalls können andere in der Katalysatorsuspension enthaltene Verbindungen beim Aufheizen des Katalysators in ihre oxidischen Verbindungen umgewandelt werden. So ist davon auszugehen, dass Ammoniumdihydrogenphosphat zu P_2O_5 umgewandelt wird und als solches in der aktiven Masse vorliegt. Für den Fall, dass wasserhaltige Mischmetalloxide hergestellt und als Rohstoffquelle bei der Herstellung der Katalysatorsuspension eingesetzt werden, ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass diese das Kristallwasser bei der thermischen Behandlung des Katalysators verlieren und gegebenenfalls ihre Kristallstruktur verändern.

[0116] Die Umwandlung der in der Katalysatorsuspension eingesetzten Rohstoffquellen geschieht vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 500°C und besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 500°C.

[0117] Die Form des inerten Trägermaterials ist nicht maßgeblich entscheidend für die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, jedoch haben sich im Stand der Technik insbesondere Kugeln oder Ringe als vorteilhafte Formkörper erwiesen.

[0118] Die Schichtdicke der aktiven Masse bzw. die Summe der Schichtdicken der Schalen welche die aktive Masse enthalten, beträgt im Allgemeinen 20-400 µm und variiert je nach Lage des erfindungsgemäßen Katalysators im Katalysatorbett.

[0119] Es wurde weiter überraschend gefunden, dass eine räumliche Trennung der verschiedenen Komponenten der Katalysatorsuspension von den verwendeten Mischmetalloxiden im Allgemeinen nicht notwendig ist, um verbesserte Katalysatoren zu erhalten. Alle in der Katalysatorsuspension eingesetzten Komponenten werden im Allgemeinen mit den entsprechenden Mischelementoxiden vermischt bzw. vermengt und die gleichmäßig vermischte Suspension auf den inerten Träger aufgebracht. Es sind jedoch auch Katalysatoren denkbar, bei denen verschieden zusammengesetzte Katalysatorsuspensionen nacheinander auf den inerten keramischen Träger aufgebracht werden, wobei wenigstens eine Lage einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält und somit ein erfindungsgemäßer verbesserter Katalysator entsteht.

[0120] Zudem sind verbesserte Katalysatoren denkbar, bei denen eine nicht erfindungsgemäße Katalysatorsuspension, die mindestens Titandioxid, eine Vanadiumverbindung und vorteilhaft auch eine Alkalimetallverbindung enthält, zunächst isoliert und ggf. thermisch behandelt wird und anschließend das entstehende Pulver im Allgemeinen wieder mit einem Pulver vermischt wird (vorteilhaft in Wasser), welches zuvor aus einer Katalysatorsuspension gewonnen wurde das aus mindestens Titandioxid, einer Vanadiumverbindung und mindestens einem Mischmetalloxid oder deren Vorläuferverbindung besteht. Diese neue Katalysatorsuspension kann als Schicht allein auf einen inerten keramischen Träger aufgebracht werden oder aber auch in Kombination mit anderen erfindungsgemäßen und/oder nicht erfindungsgemäßen Coating-Schichten verwendet werden.

[0121] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden im Allgemeinen für die partielle Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden verwendet. Hierbei eignen sich diese Katalysatoren insbesondere zur Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas.

[0122] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wie bereits erwähnt, zu diesen Zweck in einer Katalysatorschüttung allein oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik (Vanadumpentoxid/Anatas-Basis ohne Mischmetalloxidkomponente), eingesetzt werden.

[0123] Hierbei werden die unterschiedlichen erfindungs- und nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren im Allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen eingesetzt, die in mindestens einem Katalysatorbett angeordnet sind. Vorteilhaft ist hierbei insgesamt die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in den am nächsten zum Gaseintritt gelegenen Katalysatorlagen bis hin zur Lage mit dem höchsten Hot Spot.

[0124] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in den der Lage mit dem höchsten Hot Spot nachfolgenden Katalysatorlagen und näher zum näher zum Gasaustritt gelegenen Katalysatorlagen hat zwar ebenfalls einen positiven Effekt, aber bereits eine deutlich geringere positive Wirkung hinsichtlich der Selektivität zur Folge als die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zu den näher am Gaseintritt gelegenen Katalysatorlagen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren und/oder deren erfindungsgemäße Vorläuferkatalysatoren werden in die Reaktionsrohre eines Reaktors in Lagen eingefüllt. Die verschiedenen Lagen können hierbei aus erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren bestehen.

[0125] Es ist ebenfalls denkbar, in einer Lage eine Schüttung eines Gemisches aus mindestens einem erfindungsgemäßen Katalysator und mindestens einem nicht erfindungsgemäßen Katalysator zu verwenden und diese Schüttung alleine oder in Kombination mit weiteren Katalysatorlagen aus erfindungsgemäßen und/oder nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren zu verwenden.

[0126] Die Reaktionsrohre werden hierbei von außen thermostatisiert, was im Allgemeinen mittels einer Salzsäure geschiebt, welche die Rohre umspült.

[0127] Beim Aufheizen des Reaktors mit den neu mit Katalysator befüllten Reaktionsrohren und/oder bei der anschließenden thermischen Behandlung des Katalysators entsteht aus der Vorstufe des Katalysators der eigentlich aktive Katalysator, indem der organische Binder herausgebrannt wird und sich die jeweiligen in der Katalysatorsuspension verwendeten Rohstoffquellen im Allgemeinen in die entsprechenden oxidischen Verbindungen umwandeln. Zudem kann sich je nach Art der Mischmetallverbindungen auch deren chemische Zusammensetzung und/oder ihre kristalline Struktur verändern.

[0128] Über eine derart thermisch behandelte Katalysatorschüttung bestehend aus mindestens einem erfindungsgemäßen Katalysator wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von 250-550°C, insbesondere bei 330

bis 500°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 bar, geleitet, wobei die Raumgeschwindigkeit im allgemeinen 1000 bis 5000 h⁻¹ beträgt.

[0129] Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, vorzugsweise Luft, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und oder Verdünnungsmittel wie Dampf, Stickstoff und/oder Kohlendioxid, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-% Wasserdampf, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50% Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff enthalten kann. Zu der Bildung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 20 bis 200 g je Nm³ und besonders bevorzugt mit 60 bis 120 g je Nm³ des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffes gemischt.

[0130] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, welche sich besonders vorteilhaft zur Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff zunächst an einer Schüttung des erfindungsgemäßen Katalysators nur teilweise umgesetzt zu einem Reaktionsgemisch aus Ausgangsstoff, Zwischenprodukten und Endprodukt und dieses Gemisch mit wenigsten einem weiteren Katalysator umgesetzt, der ebenfalls erfindungsgemäß sein kann oder ein dem Stand der Technik entsprechender Katalysator sein kann.

[0131] Die Reaktion kann jedoch auch mit mehr als einem Reaktor durchgeführt werden, wobei jeder Reaktor für sich auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert sein kann und wenigstens eine Katalysatorschüttung mit mindestens einer Katalysatorlage enthält. Es genügt hierbei, wenn wenigsten einer dieser Reaktoren eine Lage mit einem erfindungsgemäßen Katalysator aufweist.

[0132] Für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol enthält das teilumgesetzte Reaktionsgas nach Durchlauf einer oder auch mehrerer Katalysatorlagen mit erfindungsgemäßen Katalysator neben dem gewünschten Produkt Phthalsäureanhydrid auch noch eine wesentliche Menge an nicht umgesetzten o-Xylol und Zwischenprodukte wie o-Tolylaldehyd und o-Tolylsäure und Phthalid.

[0133] Anschließend wird in der Regel das Produktgemisch ohne weitere Auftrennung über mindestens eine weitere Katalysatorlage geleitet, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und Aktivität von dem erfindungsgemäßen Katalysator unterscheidet um die vollständige Umsetzung des Rohstoffes bzw die Oxidation der Unteroxidationsprodukte zu Phthalsäureanhydrid zu gewährleisten.

[0134] Weiterhin ist eine Abtrennung des nicht umgesetzten o-Xylols nach Durchlaufen der Katalysatorschüttung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator denkbar, bevor das Reaktionsgas einer oder mehreren weiteren Katalysatorschüttungen zugeführt wird. Eine solche Variante ist jedoch technisch nur mit relativ großen Aufwand realisierbar.

[0135] Es ist deshalb bevorzugt, dass das Reaktionsgemisch nacheinander ohne Abtrennung von Ausgangsstoffen oder Zwischenprodukten mehrere Katalysatorlagen durchläuft, wobei mindestens eine dieser Katalysatorlagen, bevorzugt die näher zum Gaseintritt gelegenen Lage(n), eine Schüttung eines erfindungsgemäßen Katalysators enthält.

[0136] Im Allgemeinen wird der erfindungsgemäße Katalysator zusammen mit mindestens einer weiteren oder auch mehreren Katalysatorlagen verwendet, wobei mindestens eine der Katalysatorlagen vom Gaseintritt bis einschließlich zur Lage mit dem höchsten Hot Spot gelegenen Katalysatorlagen einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält.

[0137] Die in Kombination hierzu verwendeten Katalysatoren die im Allgemeinen in Lagen verwendet werden, die näher zum Gasaustritt liegen und nach der Lage mit dem höchsten Hot Spot folgen, basieren zumeist auf nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Titandioxid/V2O5, enthalten aber keine Mischelementoxide des Silbers und/oder des Vanadiums. Es können jedoch auch ausschließlich erfindungsgemäße Katalysatoren in allen Lagen verwendet werden. Hierbei unterscheiden sich in der Regel die Katalysatoren in Art und Menge der in der Aktiven Masse vorhandenen Mischmetalloxide.

[0138] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendeten nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren aus dem Stand der Technik weisen in der Regel einen Titandioxid-Gehalt von 60-99

Gew.-%, einen Vanadiumoxid-Gehalt von 1 bis 40 Gew.-%, einen Alkalimetall-Gehalt bis zu 1 Gew.-%, einen Phosphorgehalt von bis zu 1,5 Gew.-% und einen Antimongehalt von bis zu 10 Gew.-% auf.

[0139] Unberührt der oben beschriebenen Zusammensetzungen können die aktiven Massen der erfindungs- und/oder nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren noch geringen Mengen weitere oxidischer Verbindungen zur Aktivitäts- und Selektivitätssteuerung enthalten.

Beispiele

Herstellung der Katalysatoren

[0140] Die verschiedenen Komponenten der Katalysatorsuspension werden nacheinander als Lösungen und/oder als Pulver in deionisiertes Wasser gegeben und die entstehende Suspension vorteilhaft mindestens 12 h gerührt. Als Rohstoffquellen für die im erfindungsgemäßen Katalysator enthaltenen Komponenten werden vorteilhaft Titandioxid in der Anatasmodifikation, V₂O₅ bzw. Vanadyloxalat, Cäsiumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Antimontrioxid, Wismutvanadat und Silbervanadat, Silbermolybdat, Silberwolframat und/oder andere Mischmetalloxide des Silbers und Vanadiums verwendet.

[0141] Anschließend wird ein organischer Binder in Form einer wässrigen Dispersion eines Vinylacetat-Copolymers zu der wässrigen Katalysatorsuspension gegeben und die insgesamt etwa 20 bis 25%ige Suspension noch weitere 30 Minuten gerührt.

[0142] Danach wird eine entsprechende Menge der wässrigen Suspension, welche die Aktivstoffe und/oder deren Vorläuferverbindungen und den organischen Binder enthält, im Sprühverfahren auf den inerten Träger (Steatit-Ringe mit 7x7x4 mm bzw. 8x6x5 mm Abmessung) aufgebracht, bis eine bestimmte Menge an der kleberhaltigen Suspension auf die Ringe aufgebracht ist, so dass sich nach der Kalzinierung, die in den Beispielen angegebene Aktive Masse ergibt.

[0143] Der Aktivmasse-Anteil (Anteil der katalytisch aktiven Stoffe ohne Bindemittel) bezieht sich jeweils auf den Anteil der katalytisch aktiven Masse an dem Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich des Trägers in der jeweiligen Katalysatorlage, bestimmt nach Kalzinierung über 4 h bei 400°C.

[0144] Der angegebene Gehalt an Phosphor bezieht sich auf die bei der Katalysatorsuspensions-Herstellung zugegebene Menge einer Phosphorverbindung. Es ist dem Fachmann bekannt, dass der tatsächliche Gehalt an Phosphor in der aktiven Masse davon abweichen kann, je nachdem wie stark das verwendete TiO₂ mit Phosphorverbindungen verunreinigt ist.

Oxidationsreaktion

[0145] In einem Rohrreaktor mit einem Reaktionsrohr aus Eisen mit einem inneren Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 3,7 m, welches von einem Salzbad umspült ist, wird das betreffende mehrlagige Katalysatorsystem eingefüllt, wobei in den beschriebenen Beispielen jeweils die R1-Lage am nächsten zum Gas-eintritt liegt und die R4-Lage bzw. die R5-Lage am nächsten zum Gasaustritt liegt.

[0146] Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine Thermohülse von 2mm mit eingebauten Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das Reaktionsrohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von ca. 30 bis 70 g-Xylol/Nm³ Luft bei einer Salzbadtemperatur von 340-380°C geleitet.

[0147] Zur Bestimmung der katalytischen Leistungsdaten wird das aus dem Reaktionsrohr austretende Reaktionsgas durch einen ölgekühlten Kondensator geleitet, indem sich insbesondere das gebildete Phthalsäureanhydrid weitgehend vollständig und Nebenprodukte wie Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid und Phthalid nur teilweise abscheiden. Das in den Kondensatoren abgeschiedene Roh-PSA wird mittels Heißöl abgeschmolzen, aufgefangen, verwogen und anschließend der Gehalt an Phthalsäureanhydrid durch GC-Analyse bestimmt.

[0148] Die in den Beispielen angegebene Roh- PSA-Ausbeute errechnet sich wie folgt:

$$\text{Roh-PSA-Ausbeute (Gew. - \%)} = \frac{(\text{Menge Roh-PSA (g)} \times \text{Reinheit Roh-PSA (\%)})}{(\text{Zulauf o-Xylol (g)} \times \text{Reinheit o-Xylol (\%)})}$$

[0149] Die so ermittelte Ausbeute an festem PSA wird trotz Abzug der darin enthaltenden Nebenprodukte als Roh-PSA-Ausbeute bezeichnet, da man als Rein-PSA im Allgemeinen ein nach der thermischen Vorbehandlung und destillativen Aufarbeitung erhaltenes Produkt bezeichnet. Dies ist dem Fachmann ebenfalls geläufig.

[0150] Da die Umsetzung des o-Xylols in jedem Fall nahezu 100% ist, korrespondiert die so ermittelte Roh-Ausbeute direkt mit der Selektivität des Katalysatorsystems.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Katalysatorsystem A (4 Lagen)

[0151] Bei diesem Katalysatorsystem handelt es sich um ein Mehrlagensystem mit vier verschiedenen Lagen. Die einzelnen Schüttungen dieses Vergleichskatalysators enthalten kein Mischelementoxid des Silbers.

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage (Hot Spot)	2. Lage	3. Lage	4. Lage
Länge:	147cm	45cm	70cm	70cm
V2O5	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	-	-	-
Cs	0,37	0,20	0,10	0,05
P	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	8,3	8,4	8,4	8,0

[0152] Bei einer Beladung von 50 bis 65g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4,0 Nm³ pro Stunde und 344 bis 347°C SBT wurde das im Beispiel 1 beschriebene Katalysatorsystem A getestet.

[0153] Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-Xylol Reinheit) nach der Einfahrphase von 113,4 Gew.-% erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei 0,01 Gew.-%.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Katalysatorsystem B (4 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage	2. Lage	3. Lage	4. Lage
Länge:	Hot Spot 140cm	45cm	70cm	70cm
V2O5	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	-	-	-
AgVO3	0,17	-	-	-
Cs	0,40	0,20	0,10	0,05
P	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	8,6	8,4	8,4	8,0

[0154] Bei einer Beladung von 58 bis 63g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4,0 Nm³ pro Stunde und 346 bis 352°C SBT wurde das im Beispiel 2 beschriebene Katalysatorsystem B getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-Xylol Reinheit) nach der Einfahrphase von 114,0 Gew.-% erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei 0,06 Gew.-%.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

Katalysatorsystem C (4 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage (Hot Spot)	2. Lage	3. Lage	4. Lage
Länge:	140cm	45cm	70cm	70cm
V2O5	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	-	-	-
AgVO3	0,34	-	-	-
Cs	0,42	0,20	0,10	0,05
P	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	8,7	8,4	8,4	8,0

[0155] Bei einer Beladung von 58 bis 65g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4,0 Nm³ pro Stunde und 346 bis 347°C SBT wurde das im Beispiel 3 beschriebene Katalysatorsystem C getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-xylol Reinheit) nach der Einfahrphase von 115,3 Gew.-% erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei 0,04 Gew.-%.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

Katalysatorsystem D (4 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage (Hot Spot)	2. Lage	3. Lage	4. Lage
Länge:	145cm	45cm	70cm	70cm
V2O5	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	-	-	-
Ag2WO4	0,39	-	-	-
Cs	0,40	0,20	0,10	0,05
P	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	8,7	8,4	8,4	8,0

[0156] Bei einer Beladung von 57 bis 69g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4,0 Nm³ pro Stunde und 346 bis 348°C SBT wurde das im Beispiel 4 beschriebene Katalysatorsystem D getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-xylol Reinheit) nach der Einfahrphase von 113,9 Gew.-% erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei durchschnittlich 0,02 Gew.-%.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß):

Katalysatorsystem E (4 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage (Hot Spot) 8x6x5mm	2. Lage 7x7x4mm	3. Lage 7x7x4mm	4. Lage 7x7x4mm
Länge:	140cm	45cm	70cm	70cm
V2O5	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	-	-	-
Ag2MoO4	0,16	-	-	-
Cs	0,40	0,20	0,10	0,05
P	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	8,6	8,4	8,4	8,0

[0157] Bei einer Beladung von 52 bis 62g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4,0 Nm³ pro Stunde und 347 bis 348°C SBT wurde das im Beispiel 5 beschriebene Katalysatorsystem E getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-xylol Reinheit) nach der Einfahrphase von 114,2 Gew.-% erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei durchschnittlich 0,01 Gew.-%.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

Katalysatorsystem F (5 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage	2. Lage (Hot Spot)	3. Lage	4. Lage	5. Lage
Länge:	45cm	95cm	50cm	65cm	70cm
V2O5	5,0	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	2,5	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	0,31	0,31	-	-	-
Cs	0,36	0,42	0,21	0,10	0,05
P	0,03	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu	Rest zu	Rest zu	Rest zu	Rest zu
	100%	100%	100%	100%	100%
Anteil AM	8,8	7,8	8,4	8,4	8,0

[0158] Bei einer Beladung von 58 bis 61 o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4 Nm³ pro Stunde und 350 bis 354°C SBT wurde das im Beispiel 6 beschriebene Katalysatorsystem F getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-Xylol Reinheit) von 113,1 Gew.-% nach der Einfahrphase erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei 0,01 Gew.-%.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß):

Katalysatorsystem G (5 Lagen)

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage	2. Lage (Hot Spot)	3. Lage	4. Lage	5. Lage
Länge:	50cm	90cm	45cm	70cm	70cm

Zusammensetzung In Gew.-%	1. Lage	2. Lage (Hot Spot)	3. Lage	4. Lage	5. Lage
V2O5	4,0	5,0	7,7	8,5	15,0
Sb2O3	0,2	2,5	2,2	2,4	0,5
BiVO4	-	0,31	-	-	-
AgVO3	-	0,17	-	-	-
Cs	0,28	0,40	0,21	0,10	0,05
P	-	0,03	0,05	0,05	0,10
TiO2	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%	Rest zu 100%
Anteil AM	6,9	7,8	8,4	8,4	8,0

[0159] Bei einer Beladung von 58 bis 75 g o-Xylol pro Nm³ Luft und einer Luftmenge von insgesamt 4 Nm³ pro Stunde und 348 bis 350 °C SBT wurde das im Beispiel 6 beschriebene Katalysatorsystem G getestet. Hierbei wurde eine durchschnittliche Roh-PSA-Ausbeute (bezogen auf 100% o-Xylol Reinheit) von 114,8 Gew.-% nach der Einfahrphase erzielt und der Phthalidgehalt im Roh-PSA lag bei 0,03 Gew.-%.

Tabelle1: Leistungsdaten der erfindungsgemäßen Katalysatoren

Katalysatorsysteme m	Salzbadtemperatur °C	QI-Roh-PSA-Ausbeute (nach Einfahrphase) (Gew.-%)	0 Phthalidgehalt im Roh-PSA (Gew.-%)
A (Vergleich)	344-347	113,4	0,01
B	346-352	114,0	0,06
C	346-347	115,3	0,04
D	346-348	113,9	0,02
E	347-348	114,2	0,01
F (Vergleich)	350-354	113,1	0,01
G	348-350	114,8	0,03

[0160] Aus dem Vergleich der Beispiele 2 bis 5 und dem Vergleichsbeispiel 1 wird ersichtlich, dass die Verwendung von Mischelementoxiden des Silbers als Rohstoffquelle zur Herstellung einer Katalysatorsuspension für einen Katalysator in der ersten, am nächsten zum Gaseintritt gelegenen Katalysatorlage zu einer deutlichen Selektivitätssteigerung führt.

[0161] Aus dem Vergleich des Beispiels 7 mit dem Vergleichsbeispiel 6 wird ersichtlich, dass die Verwendung von Silbervanadat in der Aktiven Masse der Hot Spot-Katalysatorlage auch bei Einsatz in wenigsten einer der ersten Katalysatorlage nachfolgenden Katalysatorlage eine Verbesserung der Selektivität zur Folge hat.

Patentansprüche

1. Katalysator für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, wobei die aktive Masse Vanadiumoxid, Titandioxid und mindestens ein Mischelementoxid des Silbers mit definierten Elementen, aufweist, wobei das Mischelementoxid des Silbers folgende nachstehende Formel (I) aufweist:



(Formel I)

mit

Ag = Silber

x = 0,01 bis 100,

M = ein Element ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, P, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl,

y = 0 bis 1

N = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, B, Al, Bi, Sb, As, Ti, Zr, Hf, Ce, La

z = 1

O = Sauerstoff

n = eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt,

wobei bei der Herstellung des Katalysators das mindestens eine Mischelementoxid des Silbers und/oder mindestens eine Vorläuferverbindung des mindestens eines Mischelementoxides des Silbers als Rohstoffquelle eingesetzt ist, und

wobei die aktive Masse 0,01 bis 15 Gew.-% des Mischelementoxides des Silbers aufweist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, des Mischelementoxides des Silbers aufweist.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Mischelementoxid des Silbers ein Mischelementoxid mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe von Vanadium, Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal, Chrom, Titan, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Gold, Zinn, Zirkonium, Antimon, Arsen, Cer, Lanthan, Wismut, Hafnium, Blei, Bor, Aluminium, Ruthenium, Rhenium, Palladium, Rhodium ist.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, eines Mischelementoxides des Vanadiums aufweist.

5. Katalysator nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Mischelementoxid des Vanadiums ein Mischelementoxid mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe von Wismut, Antimon, Molybdän, Wolfram, Chrom, Lanthan, Cer, Eisen, Mangan, Niob, Tantal, Rhenium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gold, Cadmium, Blei, Zinn, Bor, Titan, Zirkonium, Hafnium, Aluminium, Arsen, Ruthenium, Rhodium, Palladium ist.

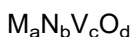
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Vanadiumoxid-Gehalt der aktiven Masse 1 bis 40 Gew.-%, berechnet als V_2O_5 , und der Titandioxidgehalt der aktiven Masse 50 bis 99 Gew.-%, berechnet als TiO_2 , beträgt.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse 0 bis 10 Gew.-% einer Antimonverbindung, berechnet als Sb_2O_3 , und/oder 0 bis 1 Gew.-% einer Verbindung mindestens eines Elementes aus der Gruppe von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, jeweils berechnet als Alkalimetall, und/oder 0 bis 1,5 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, aufweist.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse $AgVO_3$ und/oder Ag_2MoO_4 und/oder Ag_2WO_4 und/oder $BiVO_4$ aufweist.

9. Katalysator nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine vorgegebene Menge an $AgVO_3$ und/oder Ag_2MoO_4 und/oder Ag_2WO_4 und/oder $BiVO_4$ und/oder mindestens eine Vorläuferverbindung dieser Verbindungen bei der Herstellung des Katalysators als Rohstoffquelle eingesetzt ist.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 4 oder 5 oder nach einem der Ansprüche 6 bis 8, sofern diese auf die Ansprüche 4 oder 5 rückbezogen sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mischelementoxid des Vanadiums nachstehende Formel (II) aufweist:



(Formel II)

mit

M = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, B, Al, Bi, Sb, As, Ti, Zr, Hf, Ce, La

a = 0,01 bis 100

N = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl, P

b = 0 bis 1,

V = Vanadium

$c = 1$

O = Sauerstoff

d = eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel II bestimmt.

11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Vanadiumquelle zur Herstellung des Katalysators V_2O_5 und/oder Vanadiumoxalat und/oder V_6O_{13} und/oder NH_4VO_3 und/oder Polyvanadinsäure eingesetzt ist, wobei wenigstens ein Teil des Vanadiums in der aktiven Masse nach der thermischen Behandlung des Katalysators als Vanadiumpentoxid vorliegt.

12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Herstellung des Katalysators mindestens eine Sorte Titandioxid in der Anatas-Modifikation verwendet wird und als solches in der aktiven Masse vorliegt, wobei die durchschnittliche BET-Oberfläche, berechnet aus Mengen- und Oberflächenverhältnissen der einzelnen Sorten, des gesamten Titandioxids zwischen 10 bis 60 m^2/g beträgt.

13. Katalysator nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der aktiven Masse ein Gemisch aus mehreren unterschiedlichen Titandioxid-Sorten in der Anatas-Modifikation eingesetzt ist, wobei wenigstens eine Titandioxid-Sorte in der Anatas-Modifikation eine mittlere Teilchengröße von 0,3 μm bis 0,8 μm und eine BET Oberfläche von 13 bis 60 m^2/g aufweist und wobei wenigstens eine weitere Titandioxid-Sorte in der Anatas-Modifikation eine BET-Oberfläche von 2 bis 15 m^2/g aufweist.

14. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zur Herstellung einer Katalysatorsuspension oder eines für die Beschichtung eines Trägers benötigten Pulvergemisches verwendete Antimonverbindung und/oder die in der aktiven Masse des Katalysators vorliegende Antimonverbindung ein Antimon-III-oxid und/oder Antimon-V-oxid ist.

15. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet** dass der Katalysator aus mindestens drei Lagen besteht, wobei der Antimongehalt mindestens einer der Hot Spot Katalysatorlage in Richtung Gaseintritt vorgelagerten Lage um 20 bis 100% gegenüber dem Antimongehalt der Hot Spot Katalysatorlage reduziert ist.

16. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse des Katalysators nach Temperung des Katalysators bei 400°C über einen definierten, bevorzugt mehrere, insbesondere in etwa 4 Stunden dauernden Zeitraum folgende Zusammensetzung aufweist:

Vanadiumoxid :	1-40 Gew.-% (berechnet als V_2O_5)
Titandioxid:	50-99 Gew.-% (berechnet als TiO_2)
AgxMyNzOn:	0,01-15 Gew.-% (berechnet als AgxMyNzOn)
MaNbVcOd:	0-10 Gew.-% (berechnet als MaNbVcOd)
Alkalimetall:	0-1,0 Gew.-% (berechnet als Alkalimetall)
Antimonoxid:	0-10 Gew.-% (berechnet als Sb_2O_3)
Phosphor:	0-1,5 Gew.-% (berechnet als P)

17. Katalysator nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet** dass die aktive Masse des Katalysators nach Temperung des Katalysators bei 400°C über einen definierten, bevorzugt mehrere, insbesondere in etwa 4 Stunden dauernden Zeitraum folgende Zusammensetzung aufweist:

Vanadiumoxid	1-20 Gew.-% (berechnet als V_2O_5)
Titandioxid:	80-99 Gew.-% (berechnet als TO_2)
Silbervanadat:	0-5 Gew.-% (berechnet als $AgVO_3$)
Silberwolframat:	0-5 Gew.-% (berechnet als Ag_2WO_4)
Silbermolybdat:	0-5 Gew.-% (berechnet als Ag_2MoO_4)
Wismutvanadat:	0-3 Gew.-% (berechnet als $BiVO_4$)
Cäsium:	0-1 Gew.-% (berechnet als Cs)

Antimonoxid:	0-5 Gew.-% (berechnet als Sb_2O_3)
Phosphor:	0-1,5 Gew.-% (berechnet als P)

18. Katalysator nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktive Masse des Katalysators nach der Temperung des Katalysators bei mindestens 400°C und einem Zeitraum von mindestens 4 h einen Anteil von 2 bis 25 Gew.-% am Gesamtgewicht des Katalysators beträgt.

19. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke der aktiven Masse auf einem inerten Trägermaterial 20 bis $400\ \mu\text{m}$ beträgt und die katalytisch aktive Masse auf einen inerten, nicht porösen Träger aufgebracht ist, wobei es sich bevorzugt um Träger aus Steatit, insbesondere um Steatitringe, handelt.

20. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens zwei verschiedene Schichten schalenförmig auf einen bevorzugt inerten Träger aufgebracht sind, wobei mindestens eine der Schichten Titandioxid, Vanadiumoxid und ein Mischelementoxid des Silbers enthält.

21. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens zwei verschiedene Schichten schalenförmig auf einen bevorzugt keramischen Träger aufgebracht sind, wobei mindestens eine Schicht mindestens Titandioxid und Vanadiumoxid und mindestens eine weitere Schicht mindestens ein Silber-Mischelementoxid mit oder ohne zusätzlichem Titandioxid und Vanadiumoxid enthält.

22. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass in mindestens einer Katalysatorlage vom Gaseintritt bis zur Lage mit dem höchsten Hot Spot ein Schalenkatalysator eingesetzt ist, dessen aktive Masse das Mischelementoxid des Silbers aufweist und bei welchem Katalysator in mindestens einer Katalysatorlage von der Lage mit dem höchsten Hot Spot bis zur Lage am Gasaustritt ein Schalenkatalysator zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt ist, der in seiner aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält.

23. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bindemittel zur Herstellung wenigstens einer Katalysatorlage ein organisches Polymer oder Copolymer, insbesondere ein Vinylacetat-Copolymer, ist, das insbesondere in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt ist.

24. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass die katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,01 bis 15 Gew.-% des Mischelementoxids des Silbers mit Vanadium enthält und bei dem das Verhältnis Ag: V von größer 0,95 ($> 0,95$):1 bis 10:1 beträgt.

25. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch Partialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem inerten, nicht porösen Träger aufgebracht ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass man einen Schalenkatalysator dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,01 bis 15 Gew.-% eines Mischelementoxids des Silbers mit Vanadium und/oder Molybdän und/oder Wolfram und/oder Niob und/oder Antimon und gleichzeitig Titandioxid und eine Vanadiumverbindung enthält, wobei die Mischelementoxid-Verbindung oder deren Vorläuferverbindung bei der Herstellung der Katalysatorsuspension und/oder der Pulvermischung für die spätere aktive Masse verwendet wird, in An- oder Abwesenheit mindestens eines weiteren Schalenkatalysators, der in seiner aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumpentoxid und Titandioxid in der Anatas-Modifikation enthält, verwendet.

Es folgen keine Zeichnungen