

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. September 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/092305 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/22 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01) *B01J 8/04* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 8/06* (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001916
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2006 (02.03.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2005 009 472.4 2. März 2005 (02.03.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜCKEL, Christian [DE/US]; 10 B Fortsythia Lane, Paramus, NJ 07652-4307 (US). DIALER, Harald [DE/DE]; Feilitzstrasse 21, 81545 München (DE). ESTENFELDER, Marvin [DE/DE]; Aretinstrasse 27, 81545 München (DE). PITSCHI, Wermer [DE/DE]; Justus-von-Liebig-Strasse 28, 83052 Bruckmühl (DE).
- (74) Anwalt: WESTENDORP, Michael; Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTI-LAYER CATALYST FOR OBTAINING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRLAGEN-KATALYSATORS ZUR ERZEUGUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a method for improving or optimising a catalyst for producing phthalic anhydride by the gas phase oxidation of o-xylol and/or naphthalene, said method comprising the following steps: a) provision of a starting catalyst (K) containing at least one first catalyst layer on the gas entry side and a second catalyst layer lying closer to the gas exit side, each of said catalyst layers preferably comprising an active substance containing TiO₂; b) replacement of part of the first catalyst layer by a catalyst layer connected upstream with a more intense action than the first catalyst layer, to provide an improved catalyst. The invention also relates to an improved catalyst that can be obtained according to said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Verbesserung bzw. Optimierung eines Katalysator zur Herstellung von Phthal-säureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, umfassend die folgenden Schritte: a) Bereitstellen eines Ausgangskatalysators (K) enthaltend mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage wobei die Katalysatorlagen vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO₂ aufweisen; b) Ersetzen eines Teils der ersten Katalysatorlage durch eine vorgeschaltete Lage eines Katalysators mit einer höheren Aktivität als die erste Katalysatorlage, um einen verbesserten Katalysator bereitzustellen. Weiterhin wird ein danach erhältlicher verbesserter Katalysator beschrieben.

WO 2006/092305 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRLAGEN-
KATALYSATORS ZUR ERZEUGUNG
VON PHTHALSÄUREANHYDRID

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bzw. zur Verbesserung oder Optimierung eines Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin sowie einen danach erhältlichen verbesserten Katalysator.

Die großtechnische Produktion von Phthalsäureanhydrid wird durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin erzielt. Zu diesem Zwecke wird ein für die Reaktion geeigneter Katalysator in einen Reaktor, vorzugsweise einen sogenannten Rohrbündelreaktor, in dem eine Vielzahl von Rohren parallel angeordnet sind, gefüllt, und von oben oder unten mit einem Gemisch aus dem (den) Kohlenwasserstoff(en) und einem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise Luft, durchströmt. Aufgrund der starken Wärmebildung solcher Oxidationsreaktionen ist es

nötig, die Reaktionsrohre zur Vermeidung von sogenannten Hotspots ("Heißen Flecken") mit einem Wärmeträgermedium zu umspülen und somit die entstandene Wärmemenge abzuführen. Diese Energie kann zur Produktion von Dampf genutzt werden. Als Wärmeträgermedium dient in der Regel eine Salzschnmelze und hier vorzugsweise ein eutektisches Gemisch aus NaNO_2 und KNO_3 .

Heutzutage werden für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid Mehrlagenkatalysatorsysteme eingesetzt. Ziel dabei ist es, die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen dem Reaktionsverlauf entlang der Reaktorachse anzupassen. Dadurch ist es möglich, eine hohe Ausbeute am Wertprodukt PSA und gleichzeitig eine möglichst geringe Ausbeute an dem unerwünschten Zwischenprodukt Phthalid zu erzielen. Üblicherweise weist die 1. Lage (= die am nächsten zum Reaktoreingang gelegene Schicht) die geringste Aktivität auf, da im reaktoreingangsnahen Bereich die höchsten Eduktkonzentrationen und damit die größten Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme wird das Reaktionsgas aufgeheizt bis zu der Stelle, an der die durch Reaktion erzeugte Energie gerade so groß ist wie die an das Kühlmittel abgegebene Energie. Diese heißeste Stelle im Reaktionsrohr wird Hotspot genannt. Eine zu hohe Aktivität in der 1. Lage würde zu einem unkontrollierten Ansteigen der Hotspot - Temperatur führen, die üblicherweise zu einer Selektivitätsreduktion oder gar zu einem "runaway" führen kann.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt, der bei der Auslegung der Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen beachtet werden muß, ist die Position des Hotspots in der 1. Katalysatorlage. Da sich mit zunehmender Betriebszeit die Katalysatoraktivität verringert, verschiebt sich die Position des Hotspots immer weiter in Richtung Reaktorausgang. Dies kann sogar so weit führen, dass der Hotspot aus der 1. Lage in die 2. Lage oder sogar in eine noch

später folgende Lage wandert. Häufig muß aufgrund der damit einhergehenden signifikant abfallenden PSA-Ausbeute in einem solchen Fall der Katalysator ausgetauscht werden, was zu hohen Betriebsausfällen führt.

EP 1 084 115 B1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Rektorausgangsseite kontinuierlich zunimmt. Dies wird erzielt durch Erhöhung der aktiven Masse in Kombination mit der Absenkung des Alkalimetallgehalts des Katalysators derart, dass die Katalysatorlage direkt am Katalysatoreingang den geringsten Aktivmassengehalt und höchsten Alkalimetallgehalt aufweist.

DE 103 23 818 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid aus mindestens drei aufeinander folgenden Schichten, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Rektorausgangsseite kontinuierlich zunimmt. Dies wird erzielt durch Einsatz von TiO_2 mit unterschiedlicher BET-Oberfläche derart, dass die BET-Oberfläche des verwendeten TiO_2 in der Lage am Reaktoreingang geringer ist als in den nachfolgenden Lagen und in der letzten Lage (Rektorausgang) am höchsten ist.

DE 103 23 461 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Rektorausgangsseite zunimmt, wobei das Verhältnis von V_2O_5 zu Sb_2O_3 in der 1. Lage zwischen 3,5 : 1 und 5 : 1 liegt.

DE 103 23 817 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid aus mindestens drei aufeinander folgenden Schichten, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Rektorausgangsseite kontinuierlich zunimmt, wobei die letzte, dem Rektorausgang am nächsten liegende Schicht mehr als 10 Gew.-% V_2O_5 enthält und als einzige Lage P aufweist.

Nachteilig an den dort angegebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass trotz des Einsatzes solcher strukturierter Katalysatoren die Lebensdauer des Katalysators insbesondere im Hinblick auf die zunehmende Verlagerung des Hotspots in der Richtung des Gasstroms nicht zufriedenstellend ist. Eine Positionierung des Hotspots in der (aktivsten) Katalysatorlage weiter zur Gasaustrittsseite hin beschränkt auch die Möglichkeit der Feineinstellung der Selektivität des Katalysators zur Vermeidung von unerwünschten Nebenprodukten.

Es besteht daher ein ständiger Bedarf nach verbesserten mehrlagigen (mehrschichtigen) Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid und anderen durch Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und insbesondere eine vorteilhafte Positionierung des Hotspots und eine höhere Lebensdauer des verbesserten Katalysators ermöglicht. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere, eine Erhöhung der Katalysatorlebensdauer bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Produkt-Ausbeute herbeizuführen.

Nach einem ersten Aspekt der Erfindung wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Dabei wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden kann, indem in herkömmlichen zwei- oder mehr Katalysatorlagen aufweisenden Katalysatoren (Ausgangskatalysatoren) ein Teil der ersten, zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage durch eine vorgeschaltete Lage eines Katalysators mit einer höheren Aktivität als die erste Katalysatorlage des Ausgangskatalysators ersetzt wird. Dadurch wird entsprechend der verbleibende Teil der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators zur zweiten Katalysatorlage im verbesserten Katalysator. Durch diese direkt am Reaktoreingang befindliche vorgeschaltete Katalysatorlage mit einer höheren Aktivität als die der darauf folgenden zweiten Katalysatorlage (ehemals erste Katalysatorlage im Ausgangskatalysator) wird die Reaktionsgeschwindigkeit in einem vergleichsweise kurzen Bereich am Reaktoreingang, in dem aufgrund der niedrigen Temperatur üblicherweise nur geringe Reaktionsgeschwindigkeiten und damit geringe chemische Umsetzungen auftreten, deutlich erhöht. Daraus resultiert letztlich eine frühere Positionierung des Hotspots näher am Reaktoreingang als ohne die erfindungsgemäße vorgeschaltete Katalysatorlage. Dies ist im Hinblick auf eine lange Lebensdauer (Standzeit) wie oben beschrieben von Vorteil und ermöglicht auch eine bessere Feineinstellung der Katalysatorselektivität in den Katalysatorabschnitten, die zur Gasaustrittsseite hin "hinter" dem o.g. Hotspot liegen. Dadurch lassen sich auch Ausbeute und Selektivität steigern.

Nach einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Verbesserung bzw. Optimierung eines Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gaspha-

senoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines Ausgangskatalysators (K) enthaltend mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage wobei die Katalysatorlagen unterschiedlich zusammengesetzt sein können und vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO_2 aufweisen,
- b) Ersetzen eines Teils der ersten Katalysatorlage durch eine vorgeschaltete Lage eines Katalysators mit einer höheren Aktivität als die der (vormals) ersten Katalysatorlage, um einen verbesserten Katalysator bereitzustellen.

Als Ausgangskatalysator kann somit jeglicher im Stand der Technik beschriebener, mindestens zwei Katalysatorlagen aufweisender Katalysator zur partiellen Oxidation von Wasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, eingesetzt werden. Beispielsweise kann hier verwiesen werden auf die Katalysatorsysteme, wie sie in der DE 10 2004 026 472.4 und DE 10 2004 026 471.6 der gleichen Anmelderin, oder in den vorstehend genannten EP 1 084 115 A1, DE 103 23 818 A1, DE 103 23 461 A1, DE 103 23 817 A1 offenbart sind. Genauso können jedoch andere dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufige, mindestens zwei unterschiedliche Katalysatorlagen aufweisende Katalysatoren als Ausgangskatalysatorzusammensetzungen zur Herstellung der verbesserten erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden. Bei den zwei- oder mehrlagigen PSA-Katalysatoren des Standes der Technik ist in der Regel vorgesehen, dass die Katalysatoraktivität von der Gas-

eintrittsseite zur Gasaustrittsseite von Lage zu Lage zunimmt. Entsprechend soll der Hotspot in der ersten, am wenigsten aktiven Katalysatorlage (die gleichzeitig eine hohe Selektivität aufweist) positioniert sein. Erfindungsgemäß wird bevorzugt, dass die Katalysatorlagen unterschiedlich zusammengesetzt sind, wobei sich die Katalysatorlagen (insbesondere die vorgeschaltete und die zweite Katalysatorlage des verbesserten Katalysators) beispielsweise auch nur durch einen unterschiedlichen Aktivmassegehalt (z.B. auch bezogen auf ein bestimmtes Reaktorvolumen) unterscheiden können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun unter den normalen (im Stand der Technik vorgesehenen) Betriebsbedingungen des Katalysators (Ausgangskatalysators) die Lage des Temperaturmaximums (Hotspots) in der ersten Katalysatorlage bestimmt. Diese Lage des Hotspots, ausgedrückt als Abstand des Hotspots in der ersten Katalysatorlage von dem Beginn der Katalysatorschüttung (an der Gas Eintrittsseite des Reaktors) kann als A bezeichnet werden und liegt bei vielen Katalysatorsystemen des Standes der Technik zwischen 60 und 120 cm, insbesondere 70 bis 100 cm. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nun bevorzugt ein solcher Teil der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators ersetzt, der kürzer ist als der Abstand A, der für den Ausgangskatalysator ermittelt wurde. Dadurch soll vermieden werden, dass in dem verbesserten Katalysator der Hotspot in der aktiveren vorgeschalteten Katalysatorlage liegt. Vielmehr liegt in dem verbesserten Katalysator der Hotspot vorzugsweise in der zweiten Katalysatorlage, entsprechend der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators. Dabei wurde überraschend gefunden, dass sich durch die Verwendung der vorgeschalteten aktiveren Katalysatorlage eine Verringerung des Abstand A erzielen lässt, d. h. der Hotspot näher zur Gaseintrittsseite hin liegt, als in dem ursprünglichen Ausgangska-

talysator. Die damit verbundene Verbesserung der Lebensdauer und der Performance des Katalysators wurden hierin bereits erwähnt.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden etwa zwischen 5 und etwa 60 % der Lagenlänge der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators durch die vorgeschaltete Katalysatorlage ersetzt. Bevorzugt werden etwa 10 bis 50 % der ersten Katalysatorlage, berechnet von Beginn der Katalysatorschüttung an der Gaseintrittsseite, ersetzt.

Auf den vorstehenden Abstand A im Ausgangskatalysator bezogen beträgt die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage etwa $0,1 \cdot A$ bis $0,9 \cdot A$, besonders bevorzugt etwa $0,2 \cdot A$ bis $0,8 \cdot A$.

Dadurch kann in der Regel eine vorteilhafte Positionierung des Hotspots nahe an der Gaseintrittsseite des verbesserten Katalysators, jedoch vorzugsweise in der zweiten (weniger aktiven) Katalysatorlage sichergestellt werden.

Nach einer weiter bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform beträgt die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage 5 bis 25 %, besonders bevorzugt 10 bis 25 % der Gesamtlänge der Katalysatorschüttung des verbesserten Katalysators. Neben anderen Faktoren spielt bei der Gestaltung der Länge auch die Höhe des axialen Temperaturgradienten im umgebenden Kühlmedium eine Rolle. In jedem Fall ist die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage kleiner, als es der Position eines fiktiven Hotspots, gemessen als Abstand von Beginn der Katalysatorschüttung bis zum Erreichen der maximalen Temperatur entspräche, der sich ausbilden würde, wenn man anstelle der vorgeschalteten Lage den entsprechenden Bereich auch mit Katalysator der zweiten Lage (entsprechend dem Katalysator der ersten Lage des Ausgangskatalysators) füllen würde. Nach einer

besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verhältnis der Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage zur Länge der zweiten Katalysatorlage kleiner oder gleich 0,9. Weiter bevorzugt liegt dieses Verhältnis zwischen etwa 0,1 und 0,9, insbesondere 0,1 und 0,7, vorzugsweise zwischen 0,15 und 0,5. Dadurch wird sichergestellt, dass die erste Lage nicht zu lang gegenüber der zweiten Lage, in der sich vorzugsweise der Hotspot befinden soll, ist.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der stückige Katalysator in den einzelnen Katalysatorlagen jeweils inerte keramische Träger und eine darauf im Fließbett unter Beihilfe von geeigneten Bindemitteln aufbrachte Schicht mit katalytisch aktiven Metalloxiden auf.

Im Folgenden wird die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Verbesserung der Katalysatoren eingesetzte Katalysatorlage zur Gaseintrittsseite hin als "vorgeschaltete Katalysatorlage des verbesserten Katalysators" bezeichnet. Allgemein sind die Ausdrücke vorgeschaltete (erste), zweite, dritte bzw. vierte Katalysatorlage, soweit nicht anders angegeben, auf den erfindungsgemäßen (verbesserten) Katalysator bezogen, und werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wie folgt verwendet: als vorgeschaltete Katalysatorlage wird die zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage des verbesserten Katalysators bezeichnet. Zur Gasaustrittsseite hin sind im verbesserten Katalysator noch mindestens zwei weitere Katalysatorlagen enthalten, die als zweite, dritte bzw. ggf. vierte Katalysatorlage bezeichnet werden. Die dritte Katalysatorlage liegt dabei näher zur Gasaustrittsseite als die zweite Katalysatorlage. Die einzelnen Katalysatorlagen können mit oder ohne Durchmischung in den Grenzbereichen befüllt werden, um den (Mehrlagen)-Katalysator zu erhalten.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Aktivität der dritten Katalysatorlage höher als die der zweiten Katalysatorlage im verbesserten Katalysator. Weiterhin bevorzugt ist die Aktivität einer vierten Katalysatorlage, soweit vorhanden, höher als die der dritten Katalysatorlage im verbesserten Katalysator. Sofern eine fünfte Katalysatorlage vorhanden ist, liegt deren Aktivität wiederum vorzugsweise höher als die Aktivität der vierten Katalysatorlage. Es wurde weiterhin gefunden, dass es für die Performance und Lebensdauer des Katalysators besonders günstig ist, wenn dann die Aktivität von der 2. Lage bis zur Austrittsseite des Reaktionsgasgemisches, d.h. bis zur letzten Katalysatorlage kontinuierlich (d.h. von Katalysatorlage zu Katalysatorlage) im verbesserten Katalysator zunimmt.

Erfindungsgemäß kann die Aktivität der vorgeschalteten Katalysatorlage durch alle dem Fachmann geläufige Maßnahmen so eingestellt werden, dass sie höher liegt als die Aktivität der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die erhöhte Aktivität in der vorgeschalteten Katalysatorlage beispielsweise erzielt werden durch:

- einen höheren Gehalt an aktiver Masse als in der 2. Lage
- eine höhere BET-Oberfläche (insbesondere des verwendeten TiO_2) als in der 2. Lage
- einen höheren Vanadiumgehalt als in der 2. Lage
- einen geringeren Cs-Gehalt als in der 2. Lage
- einen geringeren Sb-Gehalt als in der 2. Lage
- eine Erhöhung der Schüttdichte in der vorgeschalteten Katalysatorlage, z.B. durch Einsatz einer anderen (Ring)geometrie des verwendeten inerten Formkörpers;

- die Gegenwart bzw. eine größere Menge anderer aktivitätssteigernder Promotoren als in der zweiten Katalysatorlage;
- die Abwesenheit bzw. eine geringere Menge an aktivitätsdämpfenden Promotoren als in der zweiten Katalysatorlage;

oder die Kombinationen von zwei oder mehr der vorstehenden Maßnahmen.

Besonders bevorzugt ist, dass die vorgeschaltete Katalysatorlage im Vergleich zur zweiten Katalysatorlage einen höheren Aktivmassegehalt und/oder eine höhere BET-Oberfläche aufweist. Da die BET-Oberfläche der Katalysatorlage in erster Linie von der BET-Oberfläche des verwendeten TiO_2 abhängt, ist nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform die BET-Oberfläche des TiO_2 in der vorgeschalteten Katalysatorlage höher als die BET-Oberfläche des TiO_2 in der zweiten Katalysatorlage.

Die vorstehenden Maßnahmen zur Einstellung einer erhöhten Aktivität der ersten Katalysatorlage gegenüber der zweiten Katalysatorlage können natürlich auch zur bevorzugten Abstimmung der Aktivitäten der nachfolgenden Katalysatorlagen (z.B. der dritten und vierten Katalysatorlage) eingesetzt werden.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt die Aktivität der vorgeschalteten Katalysatorlage um mindestens 5 %, insbesondere mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 20 %, insbesondere bevorzugt mindestens 30 % höher als die Aktivität der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage. Eine Methode zur Bestimmung bzw. zum Vergleich der Aktivität von Katalysatoren(lagen) ist nachstehend im Methodenteil angegeben.

Bevorzugt kann die Zusammensetzung der zweiten und nachfolgenden Katalysatorlagen des Ausgangskatalysators unverändert bleiben. Bevorzugt kann auch die Lagenlänge der dritten und ggf. nachfolgenden Katalysatorlagen des Ausgangskatalysators unverändert bleiben.

Bevorzugt ist die zweite Katalysatorlage die am wenigsten aktive Katalysatorlage im gesamten erfindungsgemäßen Katalysator.

Erfindungsgemäß wird die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage (1. Lage) vorzugsweise derart bemessen, dass der Hotspot unter den gewünschten Reaktionsbedingungen in der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage (2. Lage) und nicht in der vorgeschalteten Katalysatorlage selber auftritt. Aus diesem Grunde ist eine bevorzugte Länge bei üblichen Reaktorrohren 20 - 70 cm, besonders bevorzugt 30 - 60 cm. Dabei liegt die übliche Länge der Reaktorrohre zwischen etwa 2,5 und 3,5 m. Einfluss auf die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage haben neben dem Volumenstrom und der Beladung insbesondere auch der axiale Temperaturgradient im umgebenden Kühlmittel (Salzbad). Bei einem hohen axialen Temperaturgradient, der bei schlechter Kühlmittelumwälzung entsteht, ist die Temperatur des Kühlmittels am Reaktoreingang um bis zu 10 °C höher als am Reaktorausgang. In diesem Falle ist die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage kürzer und deren Aktivität moderater zu wählen als bei einem geringen axialen Temperaturgradient im Kühlmittel.

Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die einzelnen Katalysatorlagen jeweils zumindest Titan und vorzugsweise auch Vanadium in der Aktivmasse. Es wurde auch gefunden, dass besonders gute Ergebnisse bei der PSA-Herstellung erzielt werden, wenn der Vanadiumge-

halt der aktiven Masse in der vorgeschalteten Katalysatoranlage, berechnet als V_2O_5 , bei mehr als 4 Gew.-%, insbesondere bei mehr als 5 Gew.-% liegt. Weiter bevorzugt sind jeweils auch Cs und/oder Sb in den Katalysatorlagen enthalten. Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist zumindest die zweite Katalysatorlage Cs auf, wobei bevorzugt die erste (vorgeschaltete) Katalysatorlage einen geringeren Cs-Gehalt (oder gar kein Cs) aufweist. Es wurde gefunden, dass sich dadurch das Zusammenspiel der vorgeschalteten Katalysatorlage mit einer gewünschten hohen Reaktionsgeschwindigkeit zur primären Umsetzung von o-Xylol und/oder Naphthalin, unmittelbar am Beginn der Schüttung zur Gaseintrittsseite, und der zweiten Katalysatorlage mit einer frühen Positionierung des Hotspots näher am Reaktoreingang besonders gut bewerkstelligen lässt.

Zudem weisen die einzelnen Katalysatorlagen vorzugsweise kein Molybdän und/oder Wolfram auf, insbesondere nicht in einem atomaren Verhältnis zu Vanadium im Bereich zwischen 0,01 und 2. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird weiterhin kein Ni oder Co in den eingesetzten Katalysatoren verwendet. Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Na-Gehalt in der aktiven Masse bei weniger als 500 ppm, insbesondere weniger als 450 ppm.

Bevorzugt liegen die Zusammensetzungsbereiche der eingesetzten Katalysatoren (Aktivmasse) in den einzelnen Lagen wie folgt:

Zusammensetzung	Bereiche
V_2O_5 / Gew. %	1 - 25
Sb_2O_3 / Gew. %	0 - 4
Cs / Gew. %	0 - 1
P / Gew. %	0 - 2
BET TiO_2 / (m^2/g)	10 bis 50
Anteil AM/Gew. %	4-20, vorzugsweise 4-15

Neben den vorstehenden Komponenten besteht der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch gefunden, dass sich besonders vorteilhafte Katalysatoren nach einer Ausführungsform herstellen lassen, wenn der Aktivmassegehalt von der zweiten Katalysatorlage zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage abnimmt. Dabei weist nach einer bevorzugten Ausführungsform die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 und 11 Gew.-%, die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 5 und 11 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 und 10 Gew.-% und die vierte Katalysatorlage (soweit vorhanden) einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 4 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 und 9 Gew.-%, auf. Es sind jedoch grundsätzlich auch solche Katalysatoren erfasst, bei denen der Aktivmassegehalt von der 2. Lage bis zur letzten Lage gleichbleibend oder zunehmend ist, d.h.:

*Aktivmassegehalt*_{2. Lage} \leq *Aktivmassegehalt*_{3. Lage} \leq ... \leq *Aktivmassegehalt*_{letzte Lage}.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform liegt zumindest der Aktivmassegehalt der letzten Lage höher als derjenige der 2. Lage.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator der vorgeschalteten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen etwa 7 und 15 Gew.-%, auf.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator vier Katalysatorlagen auf. Dann liegt die vierte Katalysatorlage an der Gasaustrittsseite. Die Anwesenheit von zusätzlichen Katalysatorlagen gasstromab ist jedoch nicht ausgeschlossen. Beispielsweise kann nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der vierten Katalysatorlage wie hierin definiert noch eine fünfte Katalysatorlage nachfolgen. Unabhängig davon ist bei der Phthalsäureherstellung gegebenenfalls auch die Verwendung eines sogenannten Finishing-Reaktors möglich, wie er z.B. in der DE-A-198 07 018 oder der DE-A-20 05 969 beschrieben ist.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt dabei die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 von der zweiten Katalysatorlage zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu. Mit anderen Worten ist bevorzugt, dass die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der zweiten Katalysatorlage niedriger ist als die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen (letzten) Katalysatorlage. Bevorzugte Bereiche für die BET-Oberfläche des TiO_2 sind 15 bis 25 m^2/g für die mittleren Katalysatorlagen, und 15 bis 45 m^2/g für die zur Gasaustrittsseite hin gelegene (letzte) Katalysatorlage. Besonders vorteilhafte Katalysatoren werden auch erhalten, wenn die BET-Oberflächen des TiO_2 der mittleren Katalysatorlagen gleich sind, während die BET-Oberfläche des TiO_2 in der letzten Katalysatorlage demgegenüber größer ist. Die BET-Oberfläche des TiO_2 der vorgeschalteten Katalysatorlage ist vorzugsweise größer oder gleich der BET-Oberfläche des TiO_2 der zweiten bzw. der mittleren Katalysatorlagen und liegt insbesondere im Bereich von etwa 15 bis 45 m^2/g . Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 wie folgt:

$BET_{TiO_2, 2. Lage} \leq BET_{TiO_2, 3. Lage} \leq \dots \leq BET_{TiO_2, letzte Lage}$. Noch weiter bevorzugt ist $BET_{TiO_2, 1. Lage} \geq BET_{TiO_2, 2. Lage}$.

Das Temperaturmanagement bei der Gasphasenoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt, wobei beispielsweise auf die DE 100 40 827 A1 verwiesen werden kann.

Im Allgemeinen wird bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden Ausgangsmaterial (insbesondere o-Xylol und/oder Naphthalin) durch einen Festbettreaktor, insbesondere einen Rohrbündelreaktor, der aus einer Vielzahl parallel angeordneter Rohre bestehen kann, geleitet. In den Reaktorrohren befindet sich jeweils eine Schüttung aus mindestens einem Katalysator. Auf die Vorzüge einer Schüttung aus mehreren (unterschiedlichen) Katalysatorlagen wurde oben bereits eingegangen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin wurde überraschend festgestellt, dass mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren sehr gute PSA-Ausbeuten bei sehr geringen Anteilen an Phthalid und einer Position des Hotspots nahe am Reaktoreingang erzielt werden, wodurch eine verbesserte Standzeit des Katalysators ermöglicht wird.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist das eingesetzte TiO_2 (üblicherweise in der Anatas-Form) eine BET-Oberfläche von mindestens 15, vorzugsweise zwischen

15 und 60 m²/g, insbesondere zwischen etwa 15 und 45 m²/g und besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 m²/g auf. Weiterhin wird bevorzugt, dass mindestens 30%, insbesondere mindestens 40% und bis zu 80%, bevorzugt bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des TiO₂ durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden. Die Bestimmung der hierin angegebenen Porenvolumina bzw. -anteile erfolgt, soweit nicht anders angegeben, mittels Quecksilberporosimetrie (gemäß DIN 66133). Die Angabe des Gesamtporenvolumens bezieht sich dabei in der vorliegenden Beschreibung jeweils auf das gesamte mittels Quecksilberporosimetrie gemessene Porenvolumen zwischen 7500 und 3,7 nm Porenradiengröße. Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm stellen bevorzugt weniger als etwa 30%, insbesondere weniger als etwa 22%, besonders bevorzugt weniger als 20% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ dar. Weiterhin bevorzugt wird, dass etwa 50 bis 75%, insbesondere etwa 50 bis 70%, besonders bevorzugt 50 bis 65% des gesamten Porenvolumens des TiO₂ durch Poren mit einem Radius von 60 bis 400 nm, und vorzugsweise etwa 15 bis 25% des gesamten Porenvolumens durch Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm gebildet werden. Bezüglich der kleineren Porenradien wird bevorzugt, dass weniger als 30%, insbesondere weniger als 20% des gesamten Porenvolumens des TiO₂ durch Poren mit einem Radius von 3,7 bis 60 nm gebildet werden. Ein hier besonders bevorzugter Bereich beträgt für diese Porengröße etwa 10 bis 30% des gesamten Porenvolumens, insbesondere 12 bis 20%.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte TiO₂ die folgende Partikelgrößenverteilung auf: Der D₁₀-Wert liegt vorzugsweise bei 0,5 µm oder darunter; der D₅₀-Wert (d.h. der Wert, bei dem jeweils die Hälfte der Partikel einen größeren bzw. kleineren Partikeldurchmesser aufweist) liegt vorzugsweise bei 1,5 µm oder darunter; der D₉₀-

Wert liegt vorzugsweise bei 4 μm oder darunter. Bevorzugt liegt der D_{90} -Wert des eingesetzten TiO_2 zwischen etwa 0,5 und 20 μm , insbesondere zwischen etwa 1 und 10 μm , besonders bevorzugt zwischen etwa 2 und 5 μm . In elektronenmikroskopischen Aufnahmen weist das erfindungsgemäß eingesetzte TiO_2 bevorzugt eine offenporige, schwammartige Struktur auf, wobei Primärteilchen oder -kristallite zu mehr als 30%, insbesondere mehr als 50%, zu offenporigen Agglomeraten zusammenschlossen sind. Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf diese Annahme beschränkt wäre, dass durch diese besondere Struktur des eingesetzten TiO_2 , die sich in der Porenradialverteilung spiegelt, besonders günstige Reaktionsbedingungen für die Gasphasenoxidation geschaffen werden.

Grundsätzlich kann in dem erfindungsgemäßen Katalysator auch ein anderes Titandioxid mit einer anderen Spezifikation als vorstehend beschrieben, d.h. einer anderen BET-Oberfläche, Porosimetrie und/oder Partikelgrößenverteilung, verwendet werden. Erfindungsgemäß wird besonders bevorzugt, dass mindestens 50%, insbesondere mindestens 75%, besonders bevorzugt das gesamte verwendete TiO_2 eine BET-Oberfläche und Porosimetrie wie hierin definiert, und vorzugsweise auch die beschriebene Partikelgrößenverteilung aufweist. Dabei können auch Abmischungen verschiedener TiO_2 -Materialien verwendet werden.

Je nach vorgesehener Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators können neben TiO_2 die dem Fachmann geläufigen und üblichen Komponenten in der aktiven Masse des Katalysators enthalten sein. Auch die Form des Katalysators bzw. dessen homogener oder heterogener Aufbau ist im Sinne der vorliegenden Erfindung grundsätzlich nicht beschränkt und kann jegliche dem Fachmann geläufige und für das jeweilige Anwendungsgebiet geeignet erscheinende Ausführungsform umfassen.

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid haben sich insbesondere sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt. Hierbei wird ein unter den Reaktionsbedingungen inerter Träger, beispielsweise aus Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilicat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat, oder aus Mischungen der vorstehenden Materialien verwendet. Der Träger kann beispielsweise die Form von Ringen, Kugeln, Schalen oder Hohlzylindern aufweisen. Darauf wird in verhältnismäßig dünnen Schichten (Schalen) die katalytisch aktive Masse aufgebracht. Es können auch zwei oder mehrere Schichten der gleichen oder unterschiedlich zusammengesetzter katalytisch aktiver Masse aufgebracht werden.

Bezüglich der weiteren Komponenten der katalytisch aktiven Masse des erfindungsgemäßen Katalysators (neben TiO_2) kann grundsätzlich auf die im einschlägigen Stand der Technik beschriebenen und dem Fachmann geläufigen Zusammensetzungen bzw. Komponenten verwiesen werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Katalysatorsysteme, die neben Titanoxid(en) Oxide des Vanadiums enthalten. Solche Katalysatoren sind z.B. in der EP 0 964 744 B1 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit ausdrücklich durch Inbezugnahme in die Beschreibung aufgenommen wird. In vielen Fällen kann es bevorzugt sein, dass für die einzelnen Katalysatorlagen des erfindungsgemäßen Katalysators ein V_2O_5 -Material mit recht kleiner Teilchengröße verwendet wird, um das Aufspritzen auf das TiO_2 zu begünstigen. Beispielsweise können mindestens 90 % der eingesetzten V_2O_5 -Teilchen einen Durchmesser von 20 μm oder weniger aufweisen. Hier kann z.B. auf die DE 10344846 A1 verwiesen werden.

Insbesondere sind im Stand der Technik eine Reihe von Promotoren zur Steigerung der Produktivität der Katalysatoren be-

schrieben, die im erfindungsgemäßen Katalysator ebenfalls eingesetzt werden können. Dazu gehören u.a. die Alkali- und Erdalkalimetalle, Thallium, Antimon, Phosphor, Eisen, Niob, Kobalt, Molybdän, Silber, Wolfram, Zinn, Blei und/oder Bismut sowie Mischungen aus zwei oder mehreren der vorstehenden Komponenten. Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren somit ein oder mehrere der vorstehenden Promotoren. Beispielsweise ist in der DE 21 59 441 A ein Katalysator beschrieben, der neben Titandioxid der Anatas-Modifikation aus 1 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid und Zirkondioxid besteht. Eine Aufzählung geeigneter Promotoren findet sich auch in der WO2004/103561, Seite 5, Zeilen 29 bis 37, auf die ebenfalls verwiesen wird. Über die einzelnen Promotoren lässt sich die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren beeinflussen, insbesondere durch Absenkung oder Erhöhung der Aktivität. Zu den die Selektivität steuernden Promotoren zählen beispielsweise die Alkalimetalloxide und oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die vorgeschaltete Katalysatorlage, und bevorzugt auch die zweite Katalysatorlage keinen Phosphor. Es wurde gefunden, dass dadurch eine hohe Aktivität erreicht werden kann, wobei die Selektivität in den nachfolgenden Katalysatorlagen (3. und folgende Lage(n)) z.B. durch die Anwesenheit von Phosphor vorteilhaft eingestellt werden kann. In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, wenn nur die letzte Lage Phosphor aufweist. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis von Vanadium, berechnet als V_2O_5 , und Antimon, berechnet als Sb_2O_3 , im Katalysator der vorgeschalteten Lage und/oder im Katalysator der 2. Lage zwischen etwa 3,5 : 1 und 5 : 1, wie beispielsweise in der DE 103 23 461 A beschrieben.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Alkali-gehalt, bevorzugt der Cs-Gehalt, im erfindungsgemäßen Katalysator gleichbleibend oder abnehmend von der 2. Lage bis zur letzten Lage (an der Gasaustrittsseite). Mit anderen Worten gilt: Cs-Gehalt_{2. Lage} ≥ Cs-Gehalt_{3. Lage} ≥ ... ≥ Cs-Gehalt_{letzte Lage}. Besonders bevorzugt weist die letzte Katalysatorlage kein Cs auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind im Stand der Technik zahlreiche geeignete Verfahren beschrieben, so dass eine detaillierte Darstellung hier grundsätzlich nicht erforderlich ist. Zur Herstellung von Schalenkatalysatoren kann beispielsweise auf das in der DE-A-16 42 938 oder der DE-A 17 69 998 beschriebene Verfahren verwiesen werden, worin eine ein wässriges und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension der Komponenten der katalytisch aktiven Masse und/oder deren Vorläuferverbindungen (häufig als "Maische" bezeichnet) auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprüht wird, bis der gewünschte Gehalt an katalytisch aktiver Masse, bezogen auf das Katalysatorgesamtgewicht, erreicht ist. Auch lässt sich gemäß der DE 21 06 796 die Aufbringung (Beschichtung) der katalytisch aktiven Masse auf den inerten Träger in Wirbelbeschichtern durchführen.

Bevorzugt werden sogenannte Schalenkatalysatoren durch das Aufbringen einer dünnen Schicht von 50 bis 500 µm der Aktivkomponenten auf einen inerten Träger hergestellt (z.B. US 2,035,606). Als Träger haben sich insbesondere Kugeln oder Hohlzylinder bewährt. Diese Formkörper ergeben eine hohe Packungsdichte bei niedrigem Druckverlust und verringern die Gefahr der Bildung von Packungsfehlern beim Einfüllen des Katalysators in die Reaktionsrohre.

Die geschmolzenen und gesinterten Formkörper müssen innerhalb des Temperaturbereiches der ablaufenden Reaktion hitzebeständig sein. Wie vorstehend ausgeführt, kommen dabei beispielsweise Siliciumcarbid, Steatit, Quarz, Porzellan, SiO_2 , Al_2O_3 oder Tonerde in Frage.

Der Vorteil der Beschichtung von Trägerkörpern im Wirbelbett ist die hohe Gleichmäßigkeit der Schichtdicke, die für die katalytische Leistung des Katalysators eine entscheidende Rolle spielt. Eine besonders gleichmäßige Beschichtung erhält man durch Aufsprühen einer Suspension oder Lösung der Aktivkomponenten auf den erwärmten Träger bei 80 bis 200°C im Wirbelbett, beispielsweise gemäß DE 12 80 756, DE 198 28 583 oder DE 197 09 589. Im Gegensatz zu der Beschichtung in Dragiertrommeln kann bei Verwendung von Hohlzylindern als Träger in den genannten Wirbelbettverfahren auch die Innenseite der Hohlzylinder gleichmäßig beschichtet werden. Unter den oben genannten Wirbelbettverfahren ist insbesondere das Verfahren nach DE 197 09 589 von Vorteil, da durch die überwiegend horizontale, kreisförmige Bewegung der Träger neben einer gleichmäßigen Beschichtung auch eine geringe Abrasion von Apparate teilen erreicht wird.

Für den Beschichtungsvorgang wird die wässrige Lösung oder Suspension der Aktivkomponenten und eines organischen Binders, vorzugsweise einem Copolymer aus Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Ethylen oder Styrol/Acrylat, über eine oder mehrere Düsen auf den erwärmten, fluidisierten Träger aufgesprüht. Besonders günstig ist es, die Sprühflüssigkeit am Ort der höchsten Produktgeschwindigkeit aufzugeben, wodurch sich der Sprühstoff gleichmäßig im Bett verteilen kann. Der Sprühvorgang wird solange fortgeführt, bis entweder die Suspension verbraucht oder die erforderliche Menge an Aktivkomponenten auf dem Träger aufgebracht ist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die katalytisch aktive Masse des erfindungsgemäßen Katalysators im Fließbett oder Wirbelbett unter Beihilfe geeigneter Bindemittel aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator erzeugt wird. Geeignete Bindemittel umfassen dem Fachmann geläufige organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen. Besonders bevorzugt wird ein organischer polymerer oder copolymerer Kleber, insbesondere ein Vinylacetat-Copolymer-Kleber, als Bindemittel verwendet. Das verwendete Bindemittel wird in üblichen Mengen der katalytisch aktiven Masse zugegeben, beispielsweise mit etwa 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der katalytisch aktiven Masse. Beispielsweise kann auf die EP 744 214 verwiesen werden. Soweit die Aufbringung der katalytisch aktiven Masse bei erhöhten Temperaturen von etwa 150°C erfolgt, ist, wie aus dem Stand der Technik bekannt, eine Aufbringung auf den Träger auch ohne organische Bindemittel möglich. Brauchbare Beschichtungstemperaturen bei Verwendung der vorstehend angegebenen Bindemittel liegen gemäß DE 21 06 796 beispielsweise zwischen etwa 50 und 450°C. Die verwendeten Bindemittel brennen beim Ausheizen des Katalysators bei Inbetriebnahme des gefüllten Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Die Bindemittel dienen in erster Linie der Verstärkung der Haftung der katalytisch aktiven Masse auf dem Träger und der Verringerung von Abrieb beim Transport und Einfüllen des Katalysators.

Weitere mögliche Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden sind beispielsweise in der WO 98/00778 bzw. EP-A 714 700 beschrieben worden. Danach wird aus einer Lösung

und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung, zunächst ein Pulver hergestellt, das anschließend für die Katalysatorherstellung auf dem Träger, gegebenenfalls nach Konditionierung sowie gegebenenfalls nach Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide oder einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unterzogen, wird.

Geeignete Bedingungen zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin sind dem Fachmann gleichermaßen aus dem Stand der Technik geläufig. Insbesondere wird auf die zusammenfassende Darstellung in K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phthalic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A. 20, 1992, 181 verwiesen und diese hiermit durch Bezugnahme aufgenommen. Beispielsweise können für den stationären Betriebszustand der Oxidation die aus der vorstehenden Literaturstelle der WO-A 98/37967 oder der WO 99/61433 bekannten Randbedingungen gewählt werden.

Dazu werden zunächst die Katalysatoren in die Reaktionsrohre des Reaktors, die von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen, thermostatisiert sind, gefüllt. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im Allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C, und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis 2,5, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 30 bis 150 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse (katalytisch aktive Masse) des Katalysators der vorgeschalteten Katalysatorlage zwischen 5 bis 16 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 5 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 - 1 Gew.-% P und 0 bis 3 Gew.-% Nb₂O₅. Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO₂. Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO₂ zwischen 15 und etwa 45 m²/g. Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche vorgeschaltete Katalysatorlage einen Längenanteil von 5 - 25 %, besonders bevorzugt 10 - 25 % an der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen (Gesamtlänge des vorhandenen Katalysatorbettes) aufweist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der zweiten

Katalysatorlage zwischen 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 - 1 Gew.-% P und 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 . Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO_2 zwischen 15 und etwa 25 m^2/g . Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche zweite Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 15 bis 60%, insbesondere 20 bis 60% oder 20 bis 50% an der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen (Gesamtlänge des vorhandenen Katalysatorbettes) aufweist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der dritten Katalysatorlage 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cs, 0 - 1 Gew.-% P und 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 . Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Dabei wird bevorzugt, dass das TiO_2 eine BET-Oberfläche zwischen etwa 15 und 25 m^2/g aufweist. Weiterhin wird bevorzugt, dass diese dritte Lage einen Längenanteil von etwa 10 bis 30% der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt, insbesondere sofern sich an die dritte Lage noch mindestens eine weitere Katalysatorlage anschließt. Handelt es sich bei der dritten Lage um die letzte, also die dem Rektorausgang am nächsten gelegene Lage, so ist ein Längenanteil für die 3. Lage von 20 - 50 % bevorzugt.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der vierten

Katalysatorlage 5 bis 25 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,2 Gew.-% Cs, 0 - 2 Gew.-% P und 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5 . Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Soweit die vierte Lage die an der Gasaustrittsseite des Reaktors gelegene (letzte) Katalysatorlage darstellt, wird dabei eine BET-Oberfläche des TiO_2 bevorzugt, die etwas höher liegt als diejenige der näher zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Schichten, insbesondere im Bereich zwischen etwa 15 bis etwa 45 m^2/g . Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche vierte Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 10 bis 50%, insbesondere bevorzugt 10 bis 40 % der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt. Eine fünfte Katalysatorlage ist dann in der Regel nicht erforderlich, jedoch möglich.

Auch wurde gefunden, dass nach einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß Katalysatoren, die in den mittleren und gegebenenfalls in der vorgeschalteten Katalysatorlage kein Phosphor in der katalytisch aktiven Masse aufweisen, besonders gute Aktivitäten bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität ermöglichen. Dabei wird weiterhin bevorzugt, dass mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse in der vorgeschalteten und den mittleren Katalysatorlagen durch mindestens ein Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird. Besonders bevorzugt wird als Alkalimetall Cäsium.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in üblicher Weise vor dem Einsatz temperaturbehandelt bzw. calciniert (konditioniert). Dabei hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Katalysator mindestens 24 Stunden bei mindestens 390°C, insbesondere zwischen 24 und 72 Stunden bei $\geq 400^\circ C$, in einem O_2 -haltigen Gas, insbesondere in Luft, calciniert wird. Die Temperatur soll-

te vorzugsweise 500°C, insbesondere 470°C, nicht überschreiten. Grundsätzlich sind jedoch auch andere Calciniierungsbedingungen, die dem Fachmann als geeignet erscheinen, nicht ausgeschlossen.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators wie hierin beschrieben, umfassend die folgenden Schritte:

- a. Bereitstellen einer katalytisch aktiven Masse wie hierin definiert,
- b. Bereitstellen eines inerten Trägers, insbesondere eines inerten Trägerformkörpers;
- c. Aufbringen der katalytisch aktiven Masse auf den inerten Träger, insbesondere in einer Wirbelschicht oder einem Fließbett.

Anschließend werden die einzelnen Katalysatoren in der gewünschten Reihenfolge als Katalysatorlagen in den Reaktor gefüllt, um den verbesserten Mehrlagenkatalysator zu erhalten.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei ein drei- oder mehrschichtiger Katalysator wie in der vorliegenden Beschreibung definiert, verwendet wird. Dabei wird allgemein ein gasförmiger Strom, der o-Xylol und/oder Naphthalin sowie molekularen Sauerstoff enthält, bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen etwa 250 und 490°C, über einen drei- oder mehrschichtiger Katalysator wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, geleitet.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung schließlich auch die Verwendung eines verbesserten Katalysators

wie hierin definiert zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung bzw. Optimierung eines Katalysators kann natürlich sowohl durchgeführt werden, indem ausgehend von der im Stand der Technik bekannten Rezeptur des Ausgangskatalysators gleich eine frische Schüttung des verbesserten Katalysators mit der vorgeschalteten Katalysatorlage hergestellt wird, wobei die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage, die einen Teil der ersten Katalysatorlage der Ausgangskatalysatorrezeptur ersetzt, wie hierin angegeben gewählt wird.

Soweit nach einer möglichen erfindungsgemäßen Ausführungsform zunächst in einem Testbetrieb des Ausgangskatalysators gemäß Stand der Technik die genaue Lage des Hotspots in der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators bestimmt werden soll, wird es in der Praxis nicht einfach und somit auch in der Regel nicht ratsam sein, am gebrauchten Ausgangskatalysator selbst einen Teil der ersten Katalysatorlage durch die vorgeschaltete Katalysatorlage zu ersetzen. In der Regel wird es einfacher durchzuführen und bevorzugt sein, aufgrund der Ergebnisse des Testbetriebs mit dem Ausgangskatalysator eine frische Katalysatorschüttung herzustellen, wobei in der Katalysatorrezeptur der wie hierin beschrieben berechnete Teil der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators zur Gaseintrittsseite hin durch die vorgeschaltete Katalysatorlage mit höher Aktivität ersetzt wird.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer vorgeschalteten Katalysatorlage zur Verbesserung eines zwei oder mehr unterschiedliche Katalysatorlagen aufweisenden Katalysators (Ausgangskatalysators) zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei die Aktivität der vorgeschalteten

Katalysatorlage höher ist als die Aktivität der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators.

METHODEN

Zur Bestimmung der Parameter der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die nachstehenden Methoden eingesetzt:

1. BET-Oberfläche:

Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

2. Porenradienverteilung:

Die Bestimmung der Porenradienverteilung des eingesetzten TiO₂ erfolgte durch Quecksilberporosimetrie gemäß DIN 66133; maximaler Druck: 2.000 bar, Porosimeter 4000 (Firma Porotec, DE), nach Angaben des Herstellers.

3. Partikelgrößen:

Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgte nach der Laserbeugungsmethode mit einem Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (Fa. Fritsch, DE) nach den Angaben des Herstellers, auch bezüglich der Probenvorbehandlung: die Probe wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche, der Porenradienverteilung bzw. des Porenvolumens sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgte bezüglich des Titandioxids jeweils an dem bei 150°C im Vakuum getrockneten, uncalcinierten Material.

Auch die Angaben in der vorliegenden Beschreibung bezüglich der BET-Oberflächen der Katalysatoren bzw. Katalysatorlagen

beziehen sich auf die BET-Oberflächen des jeweils eingesetzten TiO₂-Materials (getrocknet in Vakuum bei 150°C, uncalciniert, vgl. oben).

In der Regel wird die BET-Oberfläche des Katalysators durch die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO₂ bestimmt, wobei durch den Zusatz weiterer katalytisch aktiver Komponenten die BET-Oberfläche in gewissem Umfang verändert wird. Dies ist dem Fachmann geläufig.

Der Aktivmasseanteil (Anteil der katalytisch aktiven Masse, ohne Bindemittel) bezieht sich jeweils auf den Anteil (in Gew.-%) der katalytisch aktiven Masse an dem Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich Träger in der jeweiligen Katalysatorlage, gemessen nach Konditionierung über 4h bei 400°C in Luft.

4. Katalysatoraktivität:

Unter Aktivität des Katalysators in einer Katalysatorlage wird erfindungsgemäß die Fähigkeit des Katalysators verstanden, innerhalb eines definierten Volumens (= Bilanzraum), beispielsweise eines Reaktionsrohres definierter Länge und Innendurchmessers (z.B. 25 mm Innendurchmesser, 1 m Länge), bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration, Verweilzeit) das eingesetzte Edukt umzusetzen. Der betrachtete Katalysator hat demgemäß dann eine höhere Aktivität als ein anderer Katalysator, wenn er in diesem vorgegebenen Volumen und unter den jeweils gleichen Reaktionsbedingungen einen höheren Eduktumsatz erzielt. Im Falle von o-Xylol bzw. Naphtalin als Edukt bemisst sich die Katalysatoraktivität somit anhand der Höhe des Umsatzes von o-Xylol bzw. Naphtalin zu den Oxidationsprodukten. Ursache für eine höhere Katalysatoraktivität kann entweder eine für die gewünschte Umsetzung optimierte Natur / Qualität der aktiven Zentren (vgl. beispielsweise „turn over frequency“) oder eine erhöhte

Anzahl von aktiven Zentren im gleichen Bilanzraum sein, was beispielsweise dann gegeben ist, wenn eine höhere Katalysatormasse mit sonst identischen Eigenschaften in dem Bilanzraum zugegen ist.

Operationelle Quantifizierung der Aktivität:

Erfindungsgemäß ist die Aktivität der 1. Lage höher als die der 2. Lage. Dies bedeutet zunächst, dass - gemäß der vorstehenden Ausführung - am Ende eines mit „Lage 1 Katalysator“ gefüllten und mit dem Eduktgemisch durchströmten Reaktionsraumes (= Reaktionsrohr definierter Länge und Innendurchmesser, z.B. 25 mm Innendurchmesser, 1 m Länge) ein höherer Eduktumsatz vorliegt als bei einem sonst identisch durchgeführten Vergleichsexperiment, bei dem der identische Reaktionsraum mit „Lage 2 Katalysator“ gefüllt wurde.

Für einen solchen Test werden zweckmäßigerweise Bedingungen innerhalb der nachfolgend angegebenen Bereiche gewählt:

Länge Reaktionsrohr:	1 m
Innendurchmesser Reaktionsrohr:	25 mm
Temperatur Kühlmedium:	380 - 420 °C
Druck:	1 - 1,5 bar absolut
o-Xylol Beladung Eduktgemisch:	60 g o-Xylol/Nm ³ Luft

Die Quantifizierung der Aktivität der ersten Katalysatorlage im Vergleich zur Aktivität der zweiten Katalysatorlage lässt sich dann wie folgt anhand der nachstehenden erfindungsgemäßen Definition eines für Lage 1 verwendeten „Katalysators mit 10 % höherer Aktivität“ gegenüber einem für Lage 2 verwendeten Katalysators bestimmen:

Der Vergleichskatalysator (= Lage 2 Katalysator mit der vorgesehenen Zusammensetzung) wird unter den oben angegebenen Bedingun-

gen mit dem Eduktgemisch durchströmt, wobei der Gesamtvolumenstrom durch das Reaktionsrohr so eingestellt wird, dass der o-Xylolumsatz nach Durchströmen des Reaktionsraumes möglichst nahe an 50 % liegt.

In einem zweiten Experiment wird das gleiche Reaktionsvolumen mit Lage 1 (Test-)Katalysator gefüllt, der sich vom Lage 2 Katalysator nur dadurch unterscheidet, dass der Aktivmassenanteil um 10 % höher ist. Im Reaktionsvolumen befindet sich also 10 % mehr aktive Masse als im Falle des Vergleichskatalysators. Es wird dann unter den gleichen Reaktionsbedingungen der o-Xylolumsatz nach Durchströmen des mit Lage 1 Katalysator gefüllten Reaktionsraumes ermittelt. Dieser ist höher als mit dem Vergleichskatalysator, also höher als 50 %. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen o-Xylolumsatz zu den 50 % Umsatz des Vergleichskatalysators wird als relative Maßzahl verwendet, die einer 10 % igen Aktivitätserhöhung entspricht. Dabei ist es unerheblich, durch welche Änderung am Katalysator ein solcher Effekt erzielt wird. Entsprechend kann z.B. mit einem Katalysator, der sich vom vorgesehenen Lage 2 Katalysator nur dadurch unterscheidet, dass der Aktivmassenanteil um 20 % höher ist, eine Maßzahl für eine um 20% erhöhte Aktivität des Katalysators ermittelt werden etc..

Als Hotspot wird in der vorstehenden Beschreibung die maximal gemessene Temperatur im gesamten Katalysatorbett bezeichnet. Desweiteren bestehen noch (Neben-)Hotspots, d.h. maximale Temperaturen jeweils in den weiteren betrachteten Katalysatorlagen.

Die Erfindung wird nun anhand der nachstehenden, nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert:

BEISPIELEBeispiel:Ausgangskatalysator:

Als Ausgangskatalysator wird ein 3 Lagen-Katalysatorsystem mit nachfolgender Zusammensetzung und Lagenlänge in einen salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement zur Temperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30 - 100 g o-Xylol / Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99 %) an und bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet.

Bei einer Beladung von 60 - 65 g o-Xylol / Nm³ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 370 und 375 °C der Hotspot in der Lage 1 bei einer Position von 90 - 100 cm gemessen (vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang).

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 150 cm	Lage 2 Länge: 60 cm	Lage 3 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,4	0,2	0,1
P / Gew. %	0,2	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	8,0	7,5	7,5

Erfindungsgemäßer (verbesserter) Katalysator:

Aufgrund der mit dem Ausgangskatalysator erhaltenen Ergebnisse zur Positionierung des Hotspots ($A = 90$ bis 100 cm) wurde nun ein verbesserter Katalysator wie folgt hergestellt:

Die vorstehende Zusammensetzung des 3-lagigen Ausgangskatalysatorsystems wurde dahingehend modifiziert, dass 50 cm der Lage 1 des Ausgangskatalysators (von der Gaseintrittsseite bzw. Beginn der Katalysatorschüttung) durch eine aktivere vorgeschaltete Katalysatorlage ersetzt wurden. Die Zusammensetzung und Lagenlänge des verbesserten 4-Lagen-Katalysatorsystems gemäß der Erfindung ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Dabei entspricht die Lage 1 der erfindungsgemäß vorgeschalteten Katalysatorlage; die Zusammensetzung der Lage 2 entspricht (bis auf die Lagenlänge) derjenigen der Lage 1 des Ausgangskatalysators. Die Zusammensetzung und Lagenlänge der Lagen 3 und 4 entsprechen denjenigen der Lagen 2 bzw. 3 des Ausgangskatalysators. Der erfindungsgemäße 4-Lagen-Katalysator mit der nachstehenden Zusammensetzung und Lagenlänge wurde in einem salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm^3 Luft mit einer Beladung von $30 - 100 \text{ g o-Xylol} / \text{Nm}^3$ Luft (Reinheit o-Xylol $> 99 \%$) an und bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet.

Bei einer Beladung von $60 - 65 \text{ g o-Xylol} / \text{Nm}^3$ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 365 und 375 °C der vorstehend betrachtete Hotspot bei einer Position von $75 - 85$ cm gemessen (vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang).

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 50 cm	Lage 2 Länge: 100 cm	Lage 3 Länge: 60 cm	Lage 4 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	8,0	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,4	0,4	0,2	0,1
P / Gew. %	0,2	0,2	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	10	8	7,5	7,5

Die Hotspot Lage im erfindungsgemäßen Beispiel ist damit signifikant näher in Richtung Reaktoreingang als im Vergleichsbeispiel.

Daraus können die folgenden Vorteile für den erfindungsgemäßen verbesserten Katalysator abgeleitet werden, die nicht nur für das spezifische Beispiel, sondern allgemein für die vorliegende Erfindung gelten:

- Längere Lebensdauer, da der Hotspot bei Reaktionsbeginn und demzufolge auch bei fortschreitender Desaktivierung näher am Reaktoreingang liegt, insbesondere länger in der 2. Lage, (vormals 1. Lage) verbleibt.
- Geringerer Gehalt an Phthalid im Reaktionsgas, das den Reaktor verlässt, da die Reaktion weiter nach vorne verlagert ist.
- der (Neben-)Hotspot in der 3. Lage ist geringer als beim Ausgangskatalysator in der äquivalenten 2. Lage, da mehr o-Xylol in den beiden vorhergehenden Lagen 1 und 2 umgesetzt wird als im Ausgangskatalysator in Lage 1.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verbesserung bzw. Optimierung eines Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Ausgangskatalysators enthaltend mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage wobei die Katalysatorlagen und vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO_2 aufweisen,
 - b) Ersetzen eines Teils der ersten Katalysatorlage durch eine vorgeschaltete Lage eines Katalysators mit einer höheren Aktivität als die erste Katalysatorlage, um einen verbesserten Katalysator bereitzustellen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend vom Katalysator gemäß Anspruch 1 a)
 - die Lage des Temperaturmaximums (Hot-Spots) in der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators bestimmt wird, berechnet als Abstand A vom Beginn der ersten Katalysatorlage (Gaseintrittsseite) bei dem Einsatz (Betrieb) des Katalysators;
 - ein verbesserter Katalysator gemäß Schritt b) von Anspruch 1 bereitgestellt wird, wobei die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage kleiner als A ist, und das Tem-

peraturmaximum im verbesserten Katalysator in der ehemals ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators liegt, jedoch näher zum Beginn der Katalysatorschüttung (Gaseintrittsseite) als im Ausgangskatalysator.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangskatalysator eine dritte, noch näher zur oder an der Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage umfasst.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität im verbesserten Katalysator von der zweiten zur dritten Katalysatorlage ansteigt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität im verbesserten Katalysator von der dritten zur vierten und gegebenenfalls weiter zur fünften Katalysatorlage ansteigt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im verbesserten Katalysator insgesamt vier oder fünf Katalysatorlagen, insbesondere vier Katalysatorlagen, vorhanden sind.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der vorgeschalteten Katalysatorlage etwa 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 25 %, besonders bevorzugt 10 bis 20 % der Gesamtlänge des gesamten Katalysatorbettes im verbesserten Katalysator beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vorgeschaltete Katalysatorlage
- a. einen höheren Aktivmassegehalt und/oder
 - b. einen höheren Vanadiumgehalt und/oder
 - c. ein TiO_2 mit einer höheren BET-Oberfläche und/oder
 - d. einen geringeren Sb-Gehalt und/oder
 - e. einen geringeren Cs-Gehalt und/oder
 - f. einen höheren Gehalt an die Aktivität steigernden Promotoren und/oder
 - g. eine höhere Schüttdichte, insbesondere durch Verwendung einer unterschiedlichen Geometrie der Formkörper, und/oder
 - h. einen geringeren Gehalt an die Aktivität dämpfenden Promotoren
- aufweist als die zweite Katalysatorlage im verbesserten Katalysator.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den einzelnen Katalysatorlagen im verbesserten Katalysator um Schalenkatalysatoren handelt, bei denen eine Aktivmasse auf einen inerten Träger aufgebracht ist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Katalysatorlagen im verbesserten Katalysator zumindest enthalten:

Zusammensetzung	Bereiche
V ₂ O ₅ / Gew.-%	1 - 25
Sb ₂ O ₃ / Gew.-%	0 - 4
Cs / Gew.-%	0 - 1
P / Gew.-%	0 - 2

wobei der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO₂ besteht, und wobei die BET-Oberfläche des verwendeten TiO₂ zwischen etwa 10 und 50 m²/g liegt und der Anteil der Aktivmasse an dem Gesamtgewicht des Katalysators bei etwa 4 bis 20 Gew.-% liegt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der vorgeschalteten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen etwa 7 und 15 Gew.-%, aufweist und vorzugsweise die Aktivmasse zwischen 5 bis 16 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 5 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0-1 Gew.-% P und 0 bis 3 Gew.-% Nb₂O₅ enthält und der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO₂ besteht.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 6 und 11 Gew.-%, aufweist, wobei die Aktivmasse vorzugsweise zwischen 5 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 5 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 -1 Gew.-% P, 0 bis 2 Gew.-% Nb₂O₅ enthält und der Rest

der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 besteht.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt von etwa 5 bis 11 Gew.-%, insbesondere 6 bis 10 Gew.-%, aufweist, wobei die Aktivmasse vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cs, 0-1 Gew.-% P, 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 enthält und der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 besteht.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vierte Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt von 5 bis 25 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,2 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% P, 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5 enthält und der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 besteht.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vorgeschaltete Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 20 Gew.-% aufweist,

die zweite Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der ersten Katalysatorlage ist;

die dritte Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen etwa 6 und 11 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage ist, und

die vierte Katalysatorlage im verbesserten Katalysator einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 5 und 10 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der vierten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage ist.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der letzten, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage im verbesserten Katalysator höher ist als die BET-Oberfläche der vorausgehenden (gasstromauf gelegenen) Katalysatorlagen.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens etwa 40%, insbesondere mindestens etwa 50%, besonders bevorzugt mindestens 60% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse im Fließ- bzw. Wirbelbett aufgebracht wird.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Katalysatorlage im verbesserten Katalysator mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse aus mindestens einem Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Kleber für die katalytisch aktive Masse ein organisches Polymer oder Copolymer, insbesondere ein Vinylacetatcopolymer, verwendet wird.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der verbesserte Katalysator mindestens 24 Stunden bei $> 390^\circ\text{C}$, bevorzugt zwischen 24 und 72 Stunden bei $\geq 400^\circ\text{C}$, in einem O_2 -haltigen Gas, insbesondere in Luft, calciniert bzw. konditioniert wird.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Katalysatorlage im verbesserten Katalysator Niob in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse vorhanden ist.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nur eine TiO_2 -Quelle verwendet wird, wobei das gesamte eingesetzte TiO_2 die in einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche definierte BET-Oberfläche bzw. Porenradienverteilung aufweist.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens in der letzten Katalysatorlage im verbesserten Katalysator Phosphor in der aktiven Masse enthalten ist.
26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vorgeschaltete Katalysatorlage eine um mindestens 5 %, insbesondere mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 20 %, insbesondere bevorzugt mindestens 30 % höhere Aktivitäten aufweist als die im verbesserten Katalysator nachfolgende zweite Katalysatorlage.
27. Verbesserter Katalysator, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.
28. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem man einen gasförmigen Strom, der o-Xylol und/oder Naphthalin sowie molekularen Sauerstoff enthält bei erhöhter Temperatur über einen verbesserten Katalysator gemäß Anspruch 27 geleitet wird.
29. Verwendung eines verbesserten Katalysators nach Anspruch 27 zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin.

30. Verwendung einer vorgeschalteten Katalysatorlage zur Verbesserung eines zwei oder mehr unterschiedliche Katalysatorlagen aufweisenden Katalysators (Ausgangskatalysators) zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei die Aktivität der vorgeschalteten Katalysatorlage höher ist als die Aktivität der ersten Katalysatorlage des Ausgangskatalysators.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/22 B01J27/198 B01J21/06 C07C51/265 B01J37/02 B01J8/04 B01J8/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2005/115616 A (SUED-CHEMIE AG; GUECKEL, CHRISTIAN; NIEDERMEIER, MARKUS; ESTENFELDER,) 8 December 2005 (2005-12-08) cited in the application page 2, line 34 - page 4, line 2 page 8, line 9 - page 9, line 5 page 19, line 4 - page 20, line 20 claim 5 claims ----- -/--	1-30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 May 2006	31/05/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gosselin, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001916

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2005/115615 A (SUED-CHEMIE AG; ESTENFELDER, MARVIN; HARTSBERGER, HELMUT; GUECKEL, CHR) 8 December 2005 (2005-12-08) cited in the application page 9, line 18 - line 20 page 14, line 31 - page 17, line 34 page 20, line 7 - line 10 claim 26 claims	1-30
A	WO 2004/103561 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2 December 2004 (2004-12-02) cited in the application page 1, lines 14-20 page 3, line 22 - line 36 examples claims	1-30
A	WO 99/61433 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HEIDEMANN, THOMAS; WANJEK, HERBERT) 2 December 1999 (1999-12-02) cited in the application page 3, line 6 - line 22 claim 1	1-30
A	WO 2004/103944 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 2 December 2004 (2004-12-02) cited in the application page 4, line 11 - line 21 claim 1 claims	1-30
A	EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD) 15 March 2000 (2000-03-15) paragraphs [0008], [0017]; claims 3,6	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001916

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005115616	A	08-12-2005	DE 102004026472 A1	22-12-2005
WO 2005115615	A	08-12-2005	NONE	
WO 2004103561	A	02-12-2004	DE 10323818 A1 EP 1628763 A1	09-12-2004 01-03-2006
WO 9961433	A	02-12-1999	CN 1131859 C DE 19823262 A1 EP 1084115 A1 ES 2197684 T3 ID 27092 A JP 2002516319 T TW 444004 B US 6700000 B1	24-12-2003 02-12-1999 21-03-2001 01-01-2004 01-03-2001 04-06-2002 01-07-2001 02-03-2004
WO 2004103944	A	02-12-2004	DE 10323817 A1 EP 1636162 A1	09-12-2004 22-03-2006
EP 0985648	A	15-03-2000	AU 4722497 A CN 1237951 A DE 69722261 D1 DE 69722261 T2 WO 9817608 A1 JP 3490684 B2 KR 2000052776 A TW 415939 B US 6369240 B1	15-05-1998 08-12-1999 26-06-2003 25-03-2004 30-04-1998 26-01-2004 25-08-2000 21-12-2000 09-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/001916

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/22 B01J27/198 B01J21/06 C07C51/265 B01J37/02 B01J8/04 B01J8/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 2005/115616 A (SUED-CHEMIE AG; GUECKEL, CHRISTIAN; NIEDERMEIER, MARKUS; ESTENFELDER,) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 2 Seite 8, Zeile 9 - Seite 9, Zeile 5 Seite 19, Zeile 4 - Seite 20, Zeile 20 Anspruch 5 Ansprüche ----- -/--	1-30
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden **X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Mai 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/05/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gosselin, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001916

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 2005/115615 A (SUED-CHEMIE AG; ESTENFELDER, MARVIN; HARTSBERGER, HELMUT; GUECKEL, CHR) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 18 - Zeile 20 Seite 14, Zeile 31 - Seite 17, Zeile 34 Seite 20, Zeile 7 - Zeile 10 Anspruch 26 Ansprüche	1-30
A	----- WO 2004/103561 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ZUEHLKE, JUERGEN; NETO, SA) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 14-20 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 36 Beispiele Ansprüche	1-30
A	----- WO 99/61433 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HEIDEMANN, THOMAS; WANJEK, HERBERT) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 6 - Zeile 22 Anspruch 1	1-30
A	----- WO 2004/103944 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NETO, SAMUEL; ZUEHLKE, JUERGEN; STORCK, SEBAS) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 11 - Zeile 21 Anspruch 1 Ansprüche	1-30
A	----- EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD) 15. März 2000 (2000-03-15) Absätze [0008], [0017]; Ansprüche 3,6 -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005115616	A	08-12-2005	DE 102004026472 A1	22-12-2005
WO 2005115615	A	08-12-2005	KEINE	
WO 2004103561	A	02-12-2004	DE 10323818 A1 EP 1628763 A1	09-12-2004 01-03-2006
WO 9961433	A	02-12-1999	CN 1131859 C DE 19823262 A1 EP 1084115 A1 ES 2197684 T3 ID 27092 A JP 2002516319 T TW 444004 B US 6700000 B1	24-12-2003 02-12-1999 21-03-2001 01-01-2004 01-03-2001 04-06-2002 01-07-2001 02-03-2004
WO 2004103944	A	02-12-2004	DE 10323817 A1 EP 1636162 A1	09-12-2004 22-03-2006
EP 0985648	A	15-03-2000	AU 4722497 A CN 1237951 A DE 69722261 D1 DE 69722261 T2 WO 9817608 A1 JP 3490684 B2 KR 2000052776 A TW 415939 B US 6369240 B1	15-05-1998 08-12-1999 26-06-2003 25-03-2004 30-04-1998 26-01-2004 25-08-2000 21-12-2000 09-04-2002