

(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. Dezember 2005 (08.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/115616 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 35/10**,
C07C 51/265, 51/31, B01J 35/00, 27/198, 23/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005548
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2005 (22.05.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 026 472.4 29. Mai 2004 (29.05.2004) 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/DE]; Hesselfurter Str.1, 85567 Grafing (DE). **NIE-
DERMEIER, Markus** [DE/DE]; Kolbermoorer Str.13,
83043 Bad Aibling (DE). **ESTENFELDER, Marvin**
[DE/DE]; Theodolindenstrasse 4, 81545 München (DE).
- (74) Anwalt: **WESTENDORP, M.**; Splanemann Reitzner
Baronetzky Westendorp, Rumfordstr. 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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, 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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

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

(54) Bezeichnung: MEHRLAGEN-KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for producing phthalic anhydride by the gas phase oxidation of o-xylol and/or naphthalene, said catalyst containing at least three catalyst layers with different compositions, which are designated in order, starting from the gas inlet side to the gas outlet side, as the first, second and third catalyst layers. Said catalyst layers respectively contain an active material containing TiO₂ and the active material content reduces from the first catalyst layer facing the gas inlet side to the third catalyst layer facing the gas outlet side, with the proviso that (a) the first catalyst layer comprises an active material content of between approximately 7 and 12 wt. %, (b) the second catalyst layer comprises an active material content ranging between 6 and 11 wt. %, the active material content of the second catalyst layer being less than or equal to the active material content of the first catalyst layer and (c) the third catalyst layer comprises an active material content ranging between 5 and 10 wt. %, the active material content of the third catalyst layer being less than or equal to the active material content of the second catalyst layer. The invention also relates to a preferred method for producing a catalyst of this type and to the preferred use of the inventive titanium dioxide.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt einen Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphtalin, enthaltend mindestens drei unterschiedlich zusammengesetzte, von der Gaseintritts- zur Gasaustrittsseite hin als erste, zweite bzw. dritte Katalysatorlage bezeichnete Katalysatorlagen, wobei die Katalysatorlagen jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO₂ aufweisen, und wobei der Aktivmassegehalt von der ersten, zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zur dritten, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage abnimmt, mit der Maßgabe, dass (a) die erste Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-% aufweist, (b) die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 6 und 11 Gew.-% aufweist, wobei der Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der ersten Katalysatorlage ist, und (c) die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 5 und 10 Gew.-% aufweist, wobei der Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage ist. Weiterhin wird ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysators sowie die bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäß eingesetzten Titandioxids beschrieben.

WO 2005/115616 A1



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.

20. Mai 2005

4465-X-23.349

MEHRLAGEN-KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG
VON PHTHALSÄUREANHYDRID

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft einen Mehrlagen-Katalysator, d.h. einen Katalysator mit drei oder mehr unterschiedlichen Lagen (Schichten) zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphtalin, wobei der Aktivmassegehalt von der ersten, zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage abnimmt.

Die großtechnische Produktion von Phthalsäureanhydrid wird durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphtalin erzielt. Zu diesem Zwecke wird ein für die Reaktion geeigneter Katalysator in einen Reaktor, vorzugsweise einen sogenannten Rohrbündelreaktor, indem 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 Hot Spots ("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 .

Ebenso kann man zur Unterdrückung der ungewollten Hot Spots einen strukturierten Katalysator in das Reaktionsrohr füllen, wodurch sich beispielsweise zwei oder drei Katalysatorlagen aus unterschiedlich zusammengesetzten Katalysatoren ergeben können. Solche Systeme sind als solche bereits aus der EP 1 082 317 B1 oder der EP 1 084 115 B1 bekannt.

Die schichtweise Anordnung der Katalysatoren hat auch den Zweck, den Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, d.h. Verbindungen, die in einem möglichen Reaktionsmechanismus von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid vor dem eigentlichen Wertprodukt stehen, im Roh-PSA so gering wie möglich zu halten. Zu diesen unerwünschten Nebenprodukten zählen hauptsächlich die Verbindungen o-Tolylaldehyd und Phthalid. Die Weiteroxidation dieser Verbindungen zu Phthalsäureanhydrid steigert zudem die Selektivität bzgl. des eigentlichen Wertprodukts.

Neben den oben angesprochenen Unteroxidationsprodukten treten bei der Reaktion auch Überoxidationsprodukte auf. Dazu gehören Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Benzoesäure und die Kohlenoxide. Eine gezielte Unterdrückung der Bildung dieser ungewünschten Nebenprodukte zu Gunsten des Wertprodukts führt zu einem weiteren Anstieg der Produktivität und Wirtschaftlichkeit des Katalysators.

Aus der EP 1 084 115 ist bekannt: ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxi-

dation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, dass der am geringsten aktive Katalysator eine geringere Aktivmassegehalt und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktivere Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, dass

a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3,5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 18 bis 22 m^2/g ,

b) der nächst aktivere Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassegehalt hat und der Alkaligehalt um 0 bis 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und

c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktiv-

massegehalt als für (a) hat und der Alkaligehalt um 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer als für (a) ist.

Nachteilig an den dort angegebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass trotz des Einsatzes solcher strukturierten Katalysatoren noch immer sehr hohe Anteile an dem unerwünschten Nebenprodukt Phthalid im Roh-PSA enthalten ist. Dem Fachmann ist klar, dass eine destillative Trennung der beiden Produkte nur unter Verlusten des eigentlichen Wertproduktes möglich ist. Des weiteren sind die PSA-Ausbeuten noch zu verbessern.

Es besteht daher ein ständiger Bedarf nach verbesserten mehrlagigen (mehrschichtigen) Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen verbesserten Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin bereitzustellen, der die Nachteile des Stand der Technik vermeidet und insbesondere eine hohe Selektivität und Aktivität auch nach langer Betriebszeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch den Katalysator gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

So wurde überraschend gefunden, dass sich besonders vorteilhafte Katalysatoren herstellen lassen, wenn der Katalysator aus mindestens drei unterschiedlichen Lagen zusammengesetzt ist, wobei der Aktivmassegehalt von der ersten, zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage abnimmt. Dabei hat sich als wesentlich herausgestellt, dass die erste Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-%,

insbesondere zwischen etwa 8 und 11 Gew.-%, aufweist, die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 11 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 7 und 10 Gew.-%, aufweist, und die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 5 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 und 9 Gew.-%, aufweist.

Die Ausdrücke erste, zweite bzw. dritte Katalysatorlage werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wie folgt verwendet: als erste Katalysatorlage wird die zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage bezeichnet. Zur Gasaustrittsseite hin sind im erfindungsgemäßen Katalysator noch zwei weitere Katalysatorlagen enthalten, die als zweite bzw. dritte Katalysatorlage bezeichnet werden. Die dritte Katalysatorlage liegt dabei näher zur Gasaustrittsseite als die zweite Katalysatorlage.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator drei Katalysatorlagen auf. Dann liegt die dritte Katalysatorlage an der Gasaustrittsseite. Die Anwesenheit von zusätzlichen Katalysatorlagen gasstromab der ersten Katalysatorlage ist jedoch nicht ausgeschlossen. Beispielsweise kann nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der dritten Katalysatorlage wie hierin definiert noch eine vierte Katalysatorlage (mit einem gleichen oder noch geringeren Aktivmassegehalt als die dritte Katalysatorlage) nachfolgen.

Erfindungsgemäß kann der Aktivmassegehalt zwischen der ersten und der zweiten Katalysatorlage und/oder zwischen der zweiten und der dritten Katalysatorlage abnehmen.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt der Aktivmassegehalt zwischen der zweiten und der dritten Katalysatorlage ab. Es versteht sich, dass von

der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite in der Abfolge der Katalysatorlagen der Aktivmassegehalt nie zunimmt, sondern allenfalls gleich bleibt.

Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, dass sich durch die mit den unterschiedlichen Aktivmassengehalten verknüpften unterschiedlichen Schichtdicken der katalytisch aktiven Masse in den einzelnen Lagen, besonders bevorzugt den abnehmenden Schichtdicken der katalytisch aktiven Masse von der ersten zur dritten Lage zum einen die Reaktion von o-Xylol bis hin zum PSA in der ersten und gegebenenfalls zweiten Lage beeinflusst wird, und des weiteren in der dritten Lage mit der noch dünneren Schicht an aktiver Masse die verbleibenden Unteroxidationsprodukte wie z.B. Phthalid zu PSA, jedoch nicht PSA zu den sogenannten Überoxidationsprodukten, wie z.B. CO_x oxidiert werden. Dadurch wird über die gesamte strukturierte Packung die maximale Produktivität bei der Oxidation von o-Xylol zu PSA bei einem minimalen Anteil an den sogenannten unerwünschten Nebenprodukten erzielt.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt dabei die BET-Oberfläche von der ersten, zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zur dritten, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu. Dadurch können überraschend besonders gute Katalysatorleistungen erzielt werden. Bevorzugte Bereiche für die BET-Oberfläche sind 15 bis 25 m²/g für die erste Katalysatorlage, 15 bis 25 m²/g für die zweite Katalysatorlage und 25 bis 45 m²/g für die dritte Katalysatorlage.

Allgemein wird erfindungsgemäß bevorzugt, dass die BET-Oberfläche der ersten Katalysatorlage geringer ist als die BET-Oberfläche der dritten Katalysatorlage. Besonders vorteilhafte Katalysatoren werden auch erhalten, wenn die BET-

Oberfläche der ersten und der zweiten Katalysatorlage gleich sind, während die BET-Oberfläche der dritten Katalysatorlage demgegenüber größer ist. Soweit mehr als drei Katalysatorlagen vorhanden sind, ist es nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform auch vorteilhaft, dass die BET-Oberfläche der letzten, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage größer ist, als die BET-Oberfläche der näher zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlagen. Nach einer weiteren Ausführungsform kann dabei die BET-Oberfläche aller Katalysatorlagen, bis auf die letzte, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage, gleich sein.

Die Katalysatoraktivität zur Gaseintrittsseite ist nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform geringer als die Katalysatoraktivität zur Gasaustrittsseite hin.

Es wurde weiterhin überraschend gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Mehrlagen- bzw. Mehrschicht-Katalysatoren mit abnehmendem Aktivmassegehalt zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid besonders vorteilhaft einsetzen lassen, wenn die einzelnen Katalysatorlagen in einem bestimmten Längenverhältnis zueinander vorliegen.

So weist nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform die erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage einen Längenanteil, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, von mindestens 40%, insbesondere mindestens 45%, besonders bevorzugt mindestens 50% auf. Insbesondere bevorzugt wird, dass der Anteil der ersten Katalysatorlage an der Gesamtlänge des Katalysatorbettes zwischen 40 und 70%, insbesondere zwischen 40 und 55%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 52% liegt.

Die zweite Lage nimmt vorzugsweise etwa 10 bis 40%, insbesondere etwa 10 bis 30% der Gesamtlänge des Katalysatorbettes

ein. Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass ein Verhältnis der Länge der dritten Katalysatorlage zur Länge der zweiten Katalysatorlage zwischen etwa 1 und 2, insbesondere zwischen 1,2 bis 1,7 besonders bevorzugt zwischen 1,3 und 1,6, besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit wie die Effizienz der Rohstoffnutzung und Produktivität des Katalysators liefert.

Es hat sich gezeigt, dass durch die vorstehende Wahl der Längenanteile der einzelnen Katalysatorlagen, insbesondere im Zusammenspiel mit den abnehmenden Aktivmassegehalten wie vorstehend definiert, eine besonders günstige Positionierung des Hot Spots, insbesondere in der ersten Lage, und eine gute Temperaturführung zur Vermeidung zu hoher Hot Spot-Temperaturen auch bei längerer Betriebsdauer des Katalysators ermöglicht wird. Dadurch wird die Ausbeute, insbesondere bezogen auf die Lebensdauer des Katalysators, verbessert. Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf diese Annahme beschränkt wäre, dass durch das vorstehende Lagenlängenverhältnis der einzelnen Katalysatorlagen zueinander noch innerhalb der zweiten Katalysatorlage eine praktisch vollständige Umsetzung des eingesetzten o-Xylols erfolgt und somit in der dritten Katalysatorlage mit den oben beschriebenen Vorteilen das sogenannte "Produktpolishing", d.h. das Reinigen des Reaktionsgases von unerwünschten Nebenprodukten durch Oxidation zum eigentlichen Wertprodukt erfolgt. Des Weiteren ist dem Fachmann bekannt, dass nach einer bestimmten Laufzeit solche Katalysatoren im Bereich des Hot Spots (in der Regel in der ersten Lage) deaktivieren. Durch diese Deaktivierung kommt es zu einer Verlagerung der Reaktion in die zweite aktivere Lage, was zu sehr hohen Hot Spot-Temperaturen und den damit verbundenen Problemen in Bezug auf Selektivität und Anlagensicherheit führt. Durch die im erfindungsgemäßen Katalysator gewählten Lagenverhältnisse, ist eine maximale Verweilzeit

dere mindestens etwa 30 Angström aufweist. So wurde gefunden, dass solche TiO_2 -Primärkristallite mit der vorstehenden (Mindest-)Größe die Herstellung von besonders vorteilhaften Katalysatoren ermöglichen. Bevorzugt liegt die Primärkristallitgröße unter 80 Angström, insbesondere unter 50 Angström. Die vorstehende Primärkristallitgröße ermöglicht offenbar, ohne dass die Erfindung auf diese Annahme beschränkt wäre, die Ausbildung einer nicht zu kompakten, sondern offenporigen Struktur des Titandioxids im Katalysator. Ein Verfahren zur Bestimmung der Primärkristallitgröße ist im nachstehenden Methodenteil angegeben.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird TiO_2 verwendet, das eine Schüttdichte von weniger als 1,0 g/ml, insbesondere weniger als 0,8 g/ml, besonders bevorzugt weniger als etwa 0,6 g/ml aufweist. Am meisten bevorzugt sind TiO_2 -Materialien mit einer Schüttdichte von nicht mehr als etwa 0,55 g/ml. Ein Verfahren zur Bestimmung der Schüttdichte ist im nachstehenden Methodenteil angegeben. Es wurde somit gefunden, dass die Verwendung eines Titandioxids mit einer Schüttdichte wie vorstehend definiert, die Herstellung besonders leistungsfähiger Katalysatoren ermöglicht. Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung hierauf beschränkt wäre, dass die Schüttdichte hier ein Maß für eine besonders günstige Struktur der im Katalysator zur Verfügung gestellten TiO_2 -Oberfläche ist, wobei durch die lockere, nicht zu kompakte Struktur besonders günstige Reaktionsräume sowie Zuführ- und Ableitwege für die Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte bereitgestellt werden.

Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser theoretischen Annahme beschränkt wäre, dass sich durch die Verwendung des Titandioxids mit den hierin beschriebenen Eigenschaften in einem Katalysator besonders vor-

des Hot Spots in der ersten Lage mit den bekannten Vorteilen gewährleistet, wobei gleichzeitig durch die erfindungsgemäße Länge der zweiten und dritten Lage ein minimaler Anteil an unerwünschten Nebenprodukten bei gleichzeitig maximaler Ausbeute an eigentlichem Wertprodukt gewährleistet wird.

Es wurde auch gefunden, dass die hierin definierten Lagenlängenverhältnisse auch bei anderen Mehrlagenkatalysatoren, d.h. die nicht die erfindungsgemäße Abnahme des Aktivmasseanteils aufweisen, Vorteile zeigt. Dies gilt neben den Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphtalin auch allgemein für andere Mehrlagenkatalysatoren zur Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen.

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.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Aktivmasse (katalytisch aktive Masse) des erfindungsgemäßen Katalysators Titandioxid mit einer spezifischen BET-Oberfläche und einer spezifischen Porenradienverteilung. Dabei wurde überraschend gefunden, dass sich bei der Verwendung eines Titandioxids, worin mindestens 25%, insbesondere mindestens etwa 40%, besonders bevorzugte mindestens etwa 50%, am meisten bevorzugt mindestens etwa 60% des gesamten Porenvolumens durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden, besonders vorteilhafte Katalysatoren erzeugen lassen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird TiO_2 verwendet, das eine Primärkristallitgröße (Primärpartikelgröße) von mehr als etwa 22 Angström, vorzugsweise mehr als etwa 25 Angström, weiter bevorzugt mindestens 27 Angström, insbeson-

teilhafte Reaktionsräume für die gewünschten Umsetzungen, insbesondere im Porengefüge, erzielen lassen. Gleichzeitig werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen TiO_2 -Matrix vorteilhafte Zuführwege für die Edukte zu den reaktiven Zentren auf der Oberfläche der TiO_2 -Matrix sowie Ableitwege für die Reaktionsprodukte bereitgestellt.

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 erzielt werden.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist das eingesetzte TiO_2 eine BET-Oberfläche von mindestens 15, vorzugsweise zwischen 15 und 60 m^2/g , insbesondere zwischen etwa 15 und 45 m^2/g und besonders bevorzugt zwischen 15 und 30 m^2/g auf. Weiterhin wird bevorzugt, dass bis zu 80%, bevorzugt bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 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 D₉₀-Wert des eingesetzten TiO₂ 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. Die Primärkristallite sind vorzugsweise zu mehr als 30%, insbesondere mehr als 50%, zu vorzugsweise offenporigen Agglomeraten zusammengeschlossen. 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 Porenradienverteilung spiegelt, besonders günstige Reaktionsbedingungen für die Gasphasenoxidation geschaffen werden.

Je nach vorgesehener Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators können neben dem erfindungsgemäß eingesetzten 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.

Insbesondere sind im Stand der Technik eine Reihe von Promotoren zur Steigerung der Produktivität der Katalysatoren beschrieben, 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. 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. Über die einzelnen Promotoren lässt sich die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren beeinflussen, insbesondere durch Absenkung oder Erhöhung der Aktivität. Zu den die Selektivität erhöhenden Promotoren zählen beispielsweise die Alkalimetalloxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid, die Aktivität des Katalysators auf Kosten der Selektivität erhöhen.

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 werden, 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 Apparateteilen 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.

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 "Phtalic 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 Allge-

meinen mit 30 bis 150 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 und 10 Gew.-% auf, wobei die Aktivmasse (katalytisch aktive Masse) zwischen 5 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 3 Gew.-% Nb₂O₅ und den Rest an TiO₂ enthält. Ein solcher erfindungsgemäßer Katalysator kann beispielsweise vorteilhaft bei einem Zwei- oder Mehrlagen-Katalysator als erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage verwendet werden.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des Katalysators zwischen 15 und etwa 25 m²/g. Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche erste Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 40 bis 60% an der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen (Gesamtlänge des vorhandenen Katalysatorbettes) aufweist.

Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Aktivmassegehalt von etwa 6 bis 11 Gew.-%, insbesondere 7 bis 9 Gew.-% auf, wobei die aktive Masse 5 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,05 bis 0,3 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% Nb₂O₅ und den Rest TiO₂ enthält. Ein solcher erfindungsgemäßer Katalysator kann beispielsweise vorteilhaft als zweite Katalysatorlage, d.h. stromab der zur Gaseintrittsseite hin gelegenen ersten Katalysatorlage (vgl. oben) eingesetzt werden. Dabei wird bevorzugt, dass der Katalysator eine BET-Oberfläche zwischen etwa 15 und 25 m²/g aufweist. Weiterhin wird bevorzugt, dass diese zweite Lage einen Längenanteil von etwa 10 bis 30% der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt.

Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 5 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 6 und 8 Gew.-% auf, wobei die Aktivmasse (katalytisch aktive Masse) 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,1 Gew.-% Cs, 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5 und den Rest TiO_2 enthält. Ein solcher erfindungsgemäßer Katalysator kann beispielsweise vorteilhaft als dritte, stromab der vorstehend beschriebenen zweiten Katalysatorlage, angeordnete Katalysatorlage eingesetzt werden. Bevorzugt wird dabei eine BET-Oberfläche des Katalysators, die etwas höher liegt als diejenige der näher zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Schichten, insbesondere im Bereich zwischen etwa 25 bis etwa 45 m^2/g . Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche dritte Katalysatorlage einen Längenananteil von etwa 10 bis 50% der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt.

Weiterhin wird erfindungsgemäß bevorzugt, dass beim Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators in einem Mehrlagen-Katalysatorbett der Gehalt an Alkalimetallen in den Katalysatorlagen von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite hin sinkt.

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 jedoch 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.

Auch wurde gefunden, dass nach einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß Katalysatoren, die kein Phosphor in der katalytisch aktiven Masse aufweisen, im Zusammenspiel mit dem erfin-

dungsgemäß eingesetzten TiO₂ besonders gute Aktivitäten bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität ermöglichen. Dabei wird weiterhin bevorzugt, dass mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse durch mindestens ein Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird. Besonders bevorzugt wird als Alkalimetall Cäsium.

Zudem wird nach den Ergebnissen der Erfinder nach einer Ausführungsform bevorzugt, dass der erfindungsgemäße Katalysator Niob in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse enthält.

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 $\geq 400^\circ\text{C}$, in einem O₂-haltigen Gas, insbesondere in Luft, calciniert wird. Die Temperatur sollte 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 gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, 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.

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.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung schließlich auch die Verwendung eines Katalysators wie hierin definiert zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin.

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 und des Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie gemäß DIN 66133; maximaler Druck: 2.000 bar, Porosimeter 4000 (Firma Porotec, DE), nach Angaben des Herstellers.

3. Primärkristallitgrößen:

Die Bestimmung der Primärkristallitgrößen erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie. Die Analyse wurde mit einem Gerät der Firma Bruker, DE, durchgeführt: Typ BRUKER AXS - D4 Endeavor. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Softwarepaket „DiffracPlus D4 Measurement“ gemäß den Angaben des Herstellers aufgezeichnet und die Halbwertsbreite

des 100% Reflexes wurde mit der Software „DiffracPlus Evaluation“ nach der Debye-Scherrer Formel gemäß den Angaben des Herstellers ausgewertet, um die Primärkristallitgröße zu bestimmen.

4. 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.

5. Schüttdichte:

Die Schüttdichte wurde anhand des zur Herstellung des Katalysators eingesetzten TiO_2 (bei 150°C im Vakuum getrocknet, uncalciniert) bestimmt. Die erhaltenen Werte aus drei Bestimmungen wurden gemittelt.

Die Schüttdichte wurde bestimmt, indem 100 g des TiO_2 -Materials in eine 1.000 ml-Dose eingefüllt und ca. 30 Sekunden geschüttelt wurden (im Bedarfsfall mehrere parallele Ansätze).

Ein Messzylinder (Fassungsvermögen genau 100ml) wird leer auf 10 mg gewogen. Darauf wird der Pulvertrichter mit Stativ und Klemme über die Öffnung des Zylinders befestigt. Nach Inangasetzung der Stoppuhr wird der Messzylinder innerhalb von 15 Sekunden mit dem TiO_2 -Material gefüllt. Mit dem Spatel wird laufend Füllgut nachgeschüttet, so dass der Messzylinder immer leicht überstehend gefüllt ist. Nach 2 Minuten wird mit dem Spatel der Überstand abgestreift, wobei darauf zu achten ist, dass keine Presskräfte das Material im Zylinder verdichten. Der gefüllte Messzylinder wird abgepinselt und gewogen.

Die Schüttdichte wird in g/ml angegeben.

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.

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

BEISPIELE

Beispiel 1: Herstellung von Katalysator A

Zur Herstellung des Katalysators A mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,40 Gew.-% Cäsium (berech-

net als Cäsium), 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2600 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 17,9 g Vanadiumpentoxid, 7,6 g Antimontrioxid, 1,3 g Cäsiumsulfat, 1,9 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 211,1 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 130,5 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 2: Herstellung von Katalysator B

Zur Herstellung des Katalysators B mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,20 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cäsium), 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2200 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 15,4 g Vanadiumpentoxid, 6,6 g Antimontrioxid, 0,5 g Cäsiumcarbonat, 1,5 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 182,9 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 110,7 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 3: Herstellung von Katalysator C

Zur Herstellung des Katalysators C mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadium-

pentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2200 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 13,35 g Vanadiumpentoxid, 5,7 g Antimontrioxid, 1,34 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 158,65 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 109,4 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 4: Herstellung von Katalysator D

Zur Herstellung des Katalysators D mit einem Aktivmassenanteil von 9 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cäsium), 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2000 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 17,0 g Vanadiumpentoxid, 7,0 g Antimontrioxid, 1,1 g Cäsiumsulfat, 1,65 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 194,9 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 102,1 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 5: Herstellung von Katalysator E

Zur Herstellung des Katalysators E mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadium-

pentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,20 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cäsium), 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2000 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 15,1 g Vanadiumpentoxid, 6,3 g Antimontrioxid, 0,53 g Cäsiumsulfat, 1,47 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 173,7 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 101 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 6: Herstellung von Katalysator F

Zur Herstellung des Katalysators F mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurden in einem sogenannten Wirbelbett-Coater 2000 g Steatitkörper in Form von Hohlzylindern der Größe 8 x 6 x 5 mm mit einer Suspension aus 15,1 g Vanadiumpentoxid, 6,25 g Antimontrioxid, 1,47 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 174,11 g Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 27 m²/g, 101 g Bindemittel aus einer 50%-igen Dispersion von Wasser und Vinylacetat/Ethylencopolymer (Vinnapas[®] EP 65 W, Fa. Wacker) und 2000 g Wasser bei einer Temperatur von 70°C beschichtet. Die aktive Masse wurde in Form dünner Schichten aufgetragen.

Beispiel 7: Herstellung von Katalysator G

Zur Herstellung des Katalysators G mit einem Aktivmassenanteil von 8 Gew.-% und der Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Vanadium-

pentoxid, 3,2 Gew.-% Antimontrioxid, 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als Phosphor) und Rest Titandioxid wurde genau wie vorstehend in Beispiel 6 bzgl. Katalysator F vorgegangen, wobei jedoch Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g eingesetzt wurde.

Beispiel 8: Katalytische Leistungsdaten bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (Vergleichsbeispiel 1)

In ein 450 cm langes Reaktionsrohr werden hintereinander 100 cm des Katalysators C, 60 cm des Katalysators B und 130 cm des Katalysators A gefüllt. Das Reaktionsrohr befindet sich in einer flüssigen Salzschnmelze, die auf Temperaturen bis 450°C aufgeheizt werden kann. In der Katalysatorschüttung befindet sich ein 3 mm Schutzrohr mit eingebauten Thermoelement, über das die Katalysatortemperatur über die komplette Katalysatorkombination angezeigt werden kann. Zur Ermittlung der katalytischen Leistungsdaten werden über diese Katalysatorkombination in der Reihenfolge ABC von 0 bis maximal 70 g/Nm³ o-Xylol (Reinheit 99,9%) bei 3,6 Nm³ Luft/h geleitet und das Reaktionsgas nach Reaktionsrohr Austritt durch einen Kondensator geleitet, indem sich alle organischen Bestandteile des Reaktionsgases, bis auf das Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, abscheiden. Das abgeschiedene Rohprodukt wird mittels überhitzten Dampf abgeschmolzen, aufgefangen und anschließend verwogen.

Die Rohausbeute wird wie folgt bestimmt.

Max. Roh-PSA-Ausbeute [Gew.-%]

=

Ausgewogene Menge Roh-PSA [g] x 100 / Zulauf o-Xylol [g] x Reinheit o-Xylol [%/100]

Die Ergebnisse des Testlaufs sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 9: Katalytische Leistungsdaten bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (Erfindungsgemäßes Beispiel 1)

In ein 450 cm langes Reaktionsrohr werden hintereinander 90 cm des Katalysators F, 60 cm des Katalysators E und 140 cm des Katalysators D gefüllt. Ansonsten geht man wie unter Beispiel 8 beschrieben vor. Die Ergebnisse des Testlaufs sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 10 : Katalytische Leistungsdaten bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (Vergleichsbeispiel 2)

In ein 450 cm langes Reaktionsrohr werden hintereinander 130 cm des Katalysators C, 60 cm des Katalysators B und 100 cm des Katalysators A gefüllt. Ansonsten geht man wie unter Beispiel 8 beschrieben vor. Die Ergebnisse des Testlaufs sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11 : Katalytische Leistungsdaten bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (Erfindungsgemäßes Beispiel 2)

In ein 450 cm langes Reaktionsrohr werden hintereinander 90 cm des Katalysators G, 60 cm des Katalysators E und 140 cm des Katalysators D gefüllt. Ansonsten geht man wie unter Beispiel 8 beschrieben vor. Die Ergebnisse des Testlaufs sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Maximal Beladung	Roh-PSA- Ausbeute	PSA-Qualität (Phthalidwert im Re- aktionsgas)	Hotspottemperatur und -lage
Beispiel 8: Katalysatorkombination A (130 cm) B (60 cm) C (100 cm)	50 g/Nm ³	112,4 Gew.-%	> 2000 ppm	450 °C 150 cm (2. Lage)
Beispiel 9: Katalysatorkombination D (140 cm) E (60 cm) F (90 cm)	57 g/Nm ³	113,8 Gew.-%	< 500 ppm	440 °C 50 cm (1. Lage)
Beispiel 10: Katalysatorkombination A (100 cm) B (60 cm) C (130 cm)	45 g/Nm ³	106,7 Gew.-%	> 10000 ppm	450 °C 150 cm (2. Lage)
Beispiel 11: Katalysatorkombination D (140 cm) E (60 cm) G (90 cm)	58 g/Nm ³	113,6 Gew.-%	< 800 ppm	440 °C 50 cm (1. Lage)

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren gemäß der Beispiele 9 und 11 die höchste PSA-Ausbeute und höchste PSA-Qualität. Der Hot Spot ist vorteilhaft in der ersten Katalysatorlage positioniert. Dabei ist das erfindungsgemäße Beispiel 9, bei dem die BET-Oberfläche von der ersten zur dritten Katalysatorlage ansteigt (hier: in der dritten Katalysatorlage höher ist als in der ersten und zweiten Katalysatorlage), noch besser bezüglich der PSA-Qualität als das erfindungsgemäße Beispiel 11, bei dem die BET-Oberfläche nicht von der ersten zur dritten Katalysatorlage hin ansteigt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphtalin, enthaltend eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine dritte, noch näher zur oder an der Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, wobei die Katalysatorlagen unterschiedlich zusammengesetzt sind und jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO_2 aufweisen, und wobei der Aktivmassegehalt von der ersten Katalysatorlage zur dritten Katalysatorlage abnimmt, mit der Maßgabe, dass
 - a) die erste Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-% aufweist,
 - b) die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 6 und 11 Gew.-% aufweist, wobei der Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der ersten Katalysatorlage ist, und
 - c) die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 5 und 10 Gew.-% aufweist, wobei der Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 8 und 11 Gew.-% aufweist.
3. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 10 Gew.-% aufweist.
4. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 9 Gew.-% aufweist.
5. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität der Katalysatorlage zur Gaseintrittsseite hin geringer ist als die Katalysatoraktivität der Katalysatorlage zur Gasaustrittsseite hin.
6. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der ersten Katalysatorlage geringer ist als die BET-Oberfläche der dritten Katalysatorlage.
7. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der ersten und der zweiten Katalysatorlage gleich sind, während die BET-Oberfläche der dritten Katalysatorlage demgegenüber größer ist.
8. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der ersten und zweiten Katalysatorlage jeweils zwischen etwa 15 und

25 m²/g liegt, und die BET-Oberfläche der dritten Katalysatorlage zwischen etwa 25 und 45 m²/g liegt.

9. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage einen Längenanteil, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, von mindestens 40%, insbesondere mindestens 45%, besonders bevorzugt mindestens 50%, aufweist.
10. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der ersten Katalysatorlage an der Gesamtlänge des Katalysatorbettes zwischen 40 und 70%, insbesondere zwischen 40 und 55%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 52%, liegt.
11. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der zweiten Katalysatorlage an der Gesamtlänge des Katalysatorbettes zwischen etwa 10 und 40%, insbesondere zwischen etwa 10 und 30%, liegt.
12. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Länge der dritten Katalysatorlage zur Länge der zweiten Katalysatorlage zwischen etwa 1 und 2, insbesondere zwischen 1,2 und 1,7, besonders bevorzugt zwischen 1,3 und 1,6, liegt.
13. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens etwa 40%, insbesondere mindestens etwa 50%, besonders bevorzugt mindestens 60% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ durch Po-

- ren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.
14. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.
 15. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse im Fließ- bzw. Wirbelbett aufgebracht wird.
 16. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als etwa 30%, insbesondere weniger als 22% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ durch Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm gebildet werden.
 17. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 17 bis 27% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ durch Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm gebildet werden.
 18. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 50 bis 75%, insbesondere etwa 50 bis 70%, besonders bevorzugt 50 bis 65% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO₂ durch Poren mit einem Radius von 60 bis 400 nm gebildet werden.
 19. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 30%, insbesondere weniger

- als 20% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius von 3,7 bis 60 nm gebildet werden.
20. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 10 bis 30% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius von 3,7 bis 60 nm gebildet werden.
 21. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 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 liegt.
 22. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 10%, insbesondere weniger als 5% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Mikroporen mit einem Porenradius von weniger als 3,7 nm vorhanden sind.
 23. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 8 Gew.-% oder mehr der katalytisch aktiven Masse, insbesondere zwischen etwa 8 und 15 Gew.-% an Vanadium, berechnet als Vanadiumpentoxid, vorliegen.
 24. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse aus mindestens einem Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird.

25. Katalysator 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.
26. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der 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.
27. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Niob in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse vorhanden ist.
28. Katalysator 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.
29. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass kein Phosphor in der aktiven Masse enthalten ist.
30. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei ein drei- oder mehrschichtiger Katalysator nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche verwendet wird.

31. Verwendung eines Katalysators nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J35/10 C07C51/265 C07C51/31 B01J35/00 B01J27/198
 B01J23/22

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)
 IPC 7 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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 286 448 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 12 October 1988 (1988-10-12) claims 1-13; examples 1-27 page 4, line 40 - line 45	1-31
A	US 3 926 846 A (NAKANISHI YOSHIYUKI ET AL) 16 December 1975 (1975-12-16) column 5, lines 9-16; claims 1,5; figure 1; examples 1-4	13,14, 16-20, 22,28

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 August 2005	Date of mailing of the international search report 26/08/2005
---	--

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 Veefkind, V
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/005548

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 676 400 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 11 October 1995 (1995-10-11)</p> <p>page 7, line 54 - page 8, line 7; figures 1-3; examples 1-21; table 8 page 4, line 38 - line 39</p>	1,3,5, 11,12, 15, 23-25, 28,29
A	<p>WO 98/37965 A (SCHEIDMEIR WALTER ; BASF AG (DE); HEFELE GERHARD (DE); KRATZER OTTO (D) 3 September 1998 (1998-09-03) examples 1-5 page 13, line 37 - line 38 column 10, line 50 - line 51 page 15, line 5 - line 6</p>	1
A	<p>WO 03/070680 A (TENTEN ANDREAS ; BAIER MICHAEL (DE); BASF AG (DE); ROSOWSKI FRANK (DE)) 28 August 2003 (2003-08-28) examples 1,2</p>	1
A	<p>DE 21 06 796 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24 August 1972 (1972-08-24) cited in the application the whole document.</p>	1-31
A	<p>DE 100 40 827 A (BASF AG) 7 March 2002 (2002-03-07) cited in the application the whole document</p>	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0286448	A	12-10-1988	JP 1805573 C	26-11-1993
			JP 5015711 B	02-03-1993
			JP 63253080 A	20-10-1988
			CA 1311740 C	22-12-1992
			CN 1030571 A ,C	25-01-1989
			DE 3884441 D1	04-11-1993
			DE 3884441 T2	14-04-1994
			EP 0286448 A2	12-10-1988
			KR 9503117 B1	01-04-1995
			US 4879387 A	07-11-1989
US 3926846	A	16-12-1975	NONE	
EP 0676400	A	11-10-1995	AU 689210 B2	26-03-1998
			AU 1629895 A	12-10-1995
			CN 1116197 A ,C	07-02-1996
			DE 69521821 D1	30-08-2001
			DE 69521821 T2	20-12-2001
			EP 0676400 A2	11-10-1995
			JP 2933504 B2	16-08-1999
			JP 8041067 A	13-02-1996
			US 5504218 A	02-04-1996
WO 9837965	A	03-09-1998	DE 19707943 A1	03-09-1998
			AT 238099 T	15-05-2003
			CN 1104279 C	02-04-2003
			DE 59808067 D1	28-05-2003
			WO 9837965 A1	03-09-1998
			EP 0964744 A1	22-12-1999
			ES 2198051 T3	16-01-2004
			JP 2001513091 T	28-08-2001
			TW 425393 B	11-03-2001
			US 6458970 B1	01-10-2002
WO 03070680	A	28-08-2003	DE 10206989 A1	21-08-2003
			AU 2003208789 A1	09-09-2003
			WO 03070680 A1	28-08-2003
			EP 1478614 A1	24-11-2004
			US 2005148782 A1	07-07-2005
DE 2106796	A	24-08-1972	DE 2106796 A1	24-08-1972
			AT 315136 B	10-05-1974
			BE 779273 A1	11-08-1972
			CA 976142 A1	14-10-1975
			CH 565587 A5	29-08-1975
			FR 2125390 A5	29-09-1972
			GB 1385496 A	26-02-1975
			IT 948477 B	30-05-1973
			NL 7201246 A	15-08-1972
			US 3799886 A	26-03-1974
DE 10040827	A	07-03-2002	DE 10040827 A1	07-03-2002
			AU 1214402 A	04-03-2002
			CN 1620417 A	25-05-2005
			WO 0216299 A1	28-02-2002
			EP 1311467 A1	21-05-2003
			JP 2004506706 T	04-03-2004
			MX PA03001129 A	30-06-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10040827	A	US 2003181735 A1	25-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01J35/10 C07C51/265 C07C51/31 B01J35/00 B01J27/198
 B01J23/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 286 448 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 12. Oktober 1988 (1988-10-12) Ansprüche 1-13; Beispiele 1-27 Seite 4, Zeile 40 - Zeile 45	1-31
A	US 3 926 846 A (NAKANISHI YOSHIYUKI ET AL) 16. Dezember 1975 (1975-12-16) Spalte 5, Zeilen 9-16; Ansprüche 1,5; Abbildung 1; Beispiele 1-4 ----- -/--	13,14, 16-20, 22,28

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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
- *Y* 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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. August 2005

26/08/2005

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

Veefkind, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 676 400 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 11. Oktober 1995 (1995-10-11) Seite 7, Zeile 54 - Seite 8, Zeile 7; Abbildungen 1-3; Beispiele 1-21; Tabelle 8 Seite 4, Zeile 38 - Zeile 39 -----	1, 3, 5, 11, 12, 15, 23-25, 28, 29
A	WO 98/37965 A (SCHEIDMEIR WALTER ; BASF AG (DE); HEFELE GERHARD (DE); KRATZER OTTO (D) 3. September 1998 (1998-09-03) Beispiele 1-5 Seite 13, Zeile 37 - Zeile 38 Spalte 10, Zeile 50 - Zeile 51 Seite 15, Zeile 5 - Zeile 6 -----	1
A	WO 03/070680 A (TENTEN ANDREAS ; BAIER MICHAEL (DE); BASF AG (DE); ROSOWSKI FRANK (DE)) 28. August 2003 (2003-08-28) Beispiele 1,2 -----	1
A	DE 21 06 796 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24. August 1972 (1972-08-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-31
A	DE 100 40 827 A (BASF AG) 7. März 2002 (2002-03-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0286448	A	12-10-1988	JP	1805573 C	26-11-1993
			JP	5015711 B	02-03-1993
			JP	63253080 A	20-10-1988
			CA	1311740 C	22-12-1992
			CN	1030571 A ,C	25-01-1989
			DE	3884441 D1	04-11-1993
			DE	3884441 T2	14-04-1994
			EP	0286448 A2	12-10-1988
			KR	9503117 B1	01-04-1995
			US	4879387 A	07-11-1989
US 3926846	A	16-12-1975	KEINE		
EP 0676400	A	11-10-1995	AU	689210 B2	26-03-1998
			AU	1629895 A	12-10-1995
			CN	1116197 A ,C	07-02-1996
			DE	69521821 D1	30-08-2001
			DE	69521821 T2	20-12-2001
			EP	0676400 A2	11-10-1995
			JP	2933504 B2	16-08-1999
			JP	8041067 A	13-02-1996
			US	5504218 A	02-04-1996
			WO 9837965	A	03-09-1998
AT	238099 T	15-05-2003			
CN	1104279 C	02-04-2003			
DE	59808067 D1	28-05-2003			
WO	9837965 A1	03-09-1998			
EP	0964744 A1	22-12-1999			
ES	2198051 T3	16-01-2004			
JP	2001513091 T	28-08-2001			
TW	425393 B	11-03-2001			
US	6458970 B1	01-10-2002			
WO 03070680	A	28-08-2003	DE	10206989 A1	21-08-2003
			AU	2003208789 A1	09-09-2003
			WO	03070680 A1	28-08-2003
			EP	1478614 A1	24-11-2004
			US	2005148782 A1	07-07-2005
DE 2106796	A	24-08-1972	DE	2106796 A1	24-08-1972
			AT	315136 B	10-05-1974
			BE	779273 A1	11-08-1972
			CA	976142 A1	14-10-1975
			CH	565587 A5	29-08-1975
			FR	2125390 A5	29-09-1972
			GB	1385496 A	26-02-1975
			IT	948477 B	30-05-1973
			NL	7201246 A	15-08-1972
			US	3799886 A	26-03-1974
			DE 10040827	A	07-03-2002
AU	1214402 A	04-03-2002			
CN	1620417 A	25-05-2005			
WO	0216299 A1	28-02-2002			
EP	1311467 A1	21-05-2003			
JP	2004506706 T	04-03-2004			
MX	PA03001129 A	30-06-2003			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10040827 A		US 2003181735 A1	25-09-2003
<hr/>			