



(10) **DE 10 2010 012 090 A1** 2011.11.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 012 090.1**

(22) Anmeldetag: **19.03.2010**

(43) Offenlegungstag: **17.11.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 51/265 (2006.01)**

C07B 41/08 (2006.01)

C07D 307/89 (2006.01)

(71) Anmelder:

Süd-Chemie AG, 80333, München, DE

(72) Erfinder:

**Mestl, Gerhard, Dr., 80935, München, DE; Wölk,
Hans-Jörg, 83022, Rosenheim, DE; Kneißl,
Sebastian, 83026, Rosenheim, DE; Bäumler,
Christoph, 83620, Feldkirchen-Westerham, DE**

(74) Vertreter:

Stolmár Scheele & Partner, 80331, München, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen und Katalysereaktionsvorrichtung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, welches umfasst: a) Bereitstellen einer Katalysereaktionsvorrichtung mit einem mit Kühlmittel gekühlten Reaktionsraum zwischen einem Gaseinlass und einem Gasauslass, und b) Leiten eines Kohlenwasserstoffenthaltenden Reaktionsgemisches durch den Reaktionsraum in einer Gasdurchflussrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlmittel mit einem in der Gasdurchflussrichtung ansteigenden Temperaturprofil bereitgestellt wird; sowie eine entsprechende Katalysereaktionsvorrichtung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, sowie eine Katalysereaktionsvorrichtung zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen.

[0002] Auf dem Gebiet der industriellen Katalyse, wie z. B. der katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, stellt neben einer Verbesserung der Aktivität und der Selektivität der eingesetzten Katalysatoren die Verhinderung oder Verringerung der Katalysator-Desaktivierung eine der größten Herausforderungen dar, da hierdurch eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der eingesetzten Katalysatoren und damit eine Erhöhung der Ausbeute an gewünschtem Produkt erreicht werden kann.

[0003] Als Beispiel einer großtechnisch durchgeführten katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen kann z. B. die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin genannt werden. Zu diesem Zweck wird ein für diese Reaktion geeigneter Katalysator in einen Reaktor, vorzugsweise einen sogenannten Rohrbündelreaktor, in dem eine Vielzahl von Rohren parallel angeordnet ist, gefüllt, der nachfolgend mit einem Reaktionsgemisch aus o-Xylol und/oder Naphthalin und einem sauerstoffhaltigen Gas, wie z. B. Luft, durchströmt wird. Aufgrund der starken Wärmebildung solcher Oxidationsreaktionen ist es nötig, die Reaktionsrohre zur Vermeidung von sogenannten „Hotspots“ mit einem Wärmeträgermedium zu umspülen und die entstandene Wärmeenergie abzuführen, die beispielsweise zur Dampferzeugung genutzt werden kann. Als Wärmeträgermedium dient dabei in der Regel eine Salzschnmelze, und vorzugsweise ein eutektisches Gemisch aus NaNO_2 und KNO_3 .

[0004] Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines Verfahrens zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen werden im Stand der Technik mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen.

[0005] Zunächst ist bekannt, dass eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Bereitstellen einer Katalysatorschüttung entsprechend zwei oder mehr aufeinander folgende Katalysatorlagen, enthaltend eine Vielzahl von Katalysatorformkörpern oder geträgerter Katalysatoren erreicht werden kann. Systeme mit mehreren Katalysatorlagen sind beispielsweise in WO 2006/125467 oder WO 2006/125468 beschrieben.

[0006] Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass die Katalysatorlagen nach deren Anordnung in einer Katalysevorrichtung nicht mehr oder nur in äußerst arbeitsaufwändiger Weise verändert werden können.

[0007] Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines Verfahrens zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen beruht darauf, zwei oder mehr Katalysereaktoren miteinander zu kombinieren, so dass Reaktionsparameter getrennt voneinander in den jeweiligen Katalysereaktoren steuerbar sind. Von Nachteil ist auch hier wiederum, dass nach Aufbau der Anlage Veränderungen an den Katalysereaktoren oder an Katalysereaktorelementen nicht mehr oder nur mehr mit sehr hohem Arbeitsaufwand vorgenommen werden können.

[0008] Ferner ist bei den bekannten Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, die Ausbeute des gewünschten Produkts, insbesondere von Phthalsäureanhydrid, bei gleichzeitiger Unterdrückung der Nebenproduktbildung, insbesondere von Maleinsäureanhydrid, noch verbesserungswürdig.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zu entwickeln, das dazu beiträgt, die Nachteile bekannter Verfahren des Standes der Technik zu beseitigen, und das einen vergleichsweise noch höheren Umsatz zu dem gewünschten Produkt bei gleichzeitig hoher Selektivität aufweist, und damit eine für Umsetzungen im industriellen Maßstab notwendige Produktivität und Wirtschaftlichkeit ermöglicht. Zudem sollte das Verfahren derart ausgestaltet sein, dass auf das in dem Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem auch während der Durchführung der katalytischen Gasphasenoxidation ohne großen Arbeitsaufwand eingewirkt werden kann, um so während der Verwendungszeit des Katalysators auftretende Materialveränderungen verhindern, ausgleichen oder diesen entgegenwirken zu können.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen gelöst, umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens einer Katalysereaktionsvorrichtung mit einem mit Kühlmittel gekühlten Reaktionsraum zwischen einem Gaseinlass und einem Gasauslass und einer Katalysatorschüttung
- b) Leitens eines Kohlenwasserstoff-enthaltenden Reaktionsgemisches durch den Reaktionsraum in Gasdurchflussrichtung, wobei das Kühlmittel mit einem in Gasdurchflussrichtung ansteigenden Temperaturprofil bereitgestellt wird. Die Gasdurchflussrichtung kann erfindungsgemäß insbesondere zwischen dem Gaseinlass und dem Gasauslass verlaufen. Der Reaktionsraum ist erfindungsgemäß so ausgestaltet, dass er eine oder mehrere Reaktionszonen, die auch räumlich voneinander separiert sein können, aufweist.

[0011] Der Begriff "Reaktionszone", wie er vorliegend verwendet wird, beschreibt einen oder mehrere Abschnitt(e) oder ein oder mehrere Element(e) der Katalysereaktionsvorrichtung bzw. des zugehörigen Reaktionsraumes, in dem bzw. in denen ein oder mehrere Katalysator(en) oder eine oder mehrere Kombination(en) von Katalysatoren, beispielsweise in Form einer Katalysatorschüttung, enthaltend eine oder mehrere Katalysatorlagen, vorliegt bzw. vorliegen, durch die das Kohlenwasserstoff-enthaltende Reaktionsgemisch geleitet wird. Vorzugsweise umfasst eine Reaktionszone einen Abschnitt eines Katalysatorbetts. Der Begriff "Katalysatorschüttung" bezieht sich vorliegend auf eine Mehrzahl einzelner Katalysatoren, d. h. geträgerter Katalysatoren oder Trägerkatalysatorformkörper. Die Begriffe "Katalysator", "geträgerter Katalysator", "Trägerkatalysator" usw. werden vorliegend gemäß den Definitionen in "Winnacker-Küchler", Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Band 1, 5. Auflage, Wiley-VCH, 2004" verwendet.

[0012] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegen die erste, die zweite und die mindestens eine weitere Reaktionszone in demselben Element der Katalysereaktionsvorrichtung, beispielsweise in demselben Reaktor oder Reaktionsraum, vor.

[0013] Anwendungsspezifisch kann es jedoch auch von Vorteil sein, wenn sich die erste Reaktionszone, die zweite Reaktionszone und die mindestens eine weitere Reaktionszone in getrennten Elementen der Katalysereaktionsvorrichtung, beispielsweise in getrennten Reaktoren, wie einem Haupt- und einem Nachreaktor (Finishing-Reaktor) oder in einem Vor- und einem Hauptreaktor befinden, oder insbesondere in getrennten Katalysatorbetten vorliegen.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Länge einer Reaktionszone mindestens $1/30$, insbesondere mindestens $1/16$ der Gesamtschüttungslänge der mit einem oder mehreren Katalysator(en) befüllten Katalysereaktionsvorrichtung. Vorzugsweise beträgt die Länge einer Reaktionszone mindestens $1/30$, insbesondere mindestens $1/16$ der Länge eines mit einem oder mehreren Katalysator(en) befüllten Katalysatorbetts in der Katalysereaktionsvorrichtung.

[0015] Die jeweiligen Reaktionszonen können die gleiche Länge oder unterschiedliche Längen aufweisen.

[0016] Die im Folgenden beschriebenen Eigenschaften der Ausführungsformen der Erfindung mit mehreren Reaktionszonen des Reaktionsraumes gelten entsprechend für Ausführungsformen mit einem nicht in Reaktionszonen untergliederten Reaktionsraum. In letzteren Ausführungsformen entsprechen unterschiedliche Abschnitte des Reaktionsraumes den Reaktionszonen anderer Ausführungsformen, wobei die Abschnitte kontinuierlich ineinander übergehen können.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden in aufeinanderfolgender Weise von dem Reaktionsgemisch durchlaufene Reaktionszonen in aufsteigender Weise nummeriert, das heißt die Reaktionszone, durch die das Reaktionsgemisch nach dem Durchlaufen der ersten Reaktionszone geleitet wird, wird als zweite Reaktionszone bezeichnet. Die nach der zweiten Reaktionszone durchlaufene Reaktionszone wird als dritte Reaktionszone bezeichnet, usw.

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass es durch das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte, in der Gasdurchflussrichtung ansteigende Temperaturprofil des Kühlmittel gelingt, den Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, das heißt sowohl an Unteroxidationsprodukten, aber auch an Überoxidationsprodukten, vergleichsweise niedrig zu halten. Eine gezielte Unterdrückung der Bildung dieser unerwünschten Nebenprodukte zu Gunsten des Produkts führt zu einem weiteren Anstieg der Produktivität und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

[0019] Ein Beispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen umfasst zunächst den Schritt des Bereitstellens einer Katalysereaktionsvorrichtung, die, aufeinander folgend bezogen auf die Gasdurchflussrichtung, eine erste mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone, eine zweite mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone und mindestens eine weitere mit Kühlmittel gekühlte Reaktions-

zone aufweist. Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren auch nur mit 2 der vorstehend beschriebenen Reaktionszonen ausführbar.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst also gemäß dieser Ausführungsform a) das Bereitstellen einer Katalysereaktionsvorrichtung, die, aufeinander folgend bezogen auf die Gasdurchflussrichtung, eine erste mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone, eine zweite mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone und mindestens eine weitere mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone aufweist, und b) das Leiten eines Kohlenwasserstoffenthaltenden Reaktionsgemisches durch die Katalysereaktionsvorrichtung in der Gasdurchflussrichtung, wobei das Temperaturprofil des Kühlmittels in der Gasdurchflussrichtung ansteigend ist.

[0021] Der Begriff "Katalysereaktionsvorrichtung", wie er vorliegend verwendet wird, umfasst jegliche dem Fachmann bekannte, eine(n) oder mehrere Katalysator(en) oder Kombination(en) von Katalysatoren umfassende Vorrichtung, in der eine katalytische Gasphasenoxidation durchgeführt werden kann. Eine Katalysereaktionsvorrichtung kann beispielsweise einen oder mehrere Reaktor(en) umfassen, beispielsweise Vor-, Haupt- und/oder Nachreaktoren. Zudem kann eine Katalysereaktionsvorrichtung beispielsweise ein oder mehrere Katalysatorbett(en) (aus Katalysatorlagen genannt) in einer Katalysatorschüttung aufweisen, das bzw. die einen oder mehrere Katalysator(en) oder eine oder mehrere Kombination(en) von Katalysatoren umfasst bzw. umfasst, wobei der eine oder die mehreren Katalysator(en) oder die eine oder die mehreren Kombination(en) von Katalysatoren gleich oder unterschiedlich sein können. Optional kann eine Katalysereaktionsvorrichtung dem Fachmann bekannte Vorrichtungen zum Zuführen und/oder Erzeugen und/oder Mischen von Reaktionsgemischen, insbesondere gasförmigen Reaktionsgemischen, umfassen.

[0022] Vorzugsweise handelt es sich bei der Katalysereaktionsvorrichtung um einen dem Fachmann bekannten Rohrbündelreaktor. Zudem können Reaktoren eingesetzt werden, wie sie in der WO 2006/069694 beschrieben sind, deren Offenbarungsgehalt hiermit vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird. Das Verfahren kann besonders vorteilhaft in einer Vorrichtung mit Thermoblechplatten durchgeführt werden, wobei ein Hauptreaktor sowie optionale Zwischenkühler für das Reaktionsgemisch und/oder ein optionaler Nachreaktor in derselben Vorrichtung angeordnet sind. Hierbei können im Hauptreaktor und/oder im optionalen Nachreaktor in die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten Schüttungen des Feststoffkatalysators eingebracht werden, über die das Reaktionsgasgemisch geleitet wird. Die Führung des Kühlmittels, beispielsweise entlang mindestens eines Abschnitts der eine Reaktionszone begrenzenden Wandelemente, kann grundsätzlich auf jede einem Fachmann bekannte Weise erfolgen.

[0023] Der Begriff „Kombination von Katalysatoren“ umfasst jegliche Kombination von unterschiedlichen Katalysatoren, also insbesondere geträgerte Katalysatoren und Trägerkatalystorformkörper. Die Katalysatoren können sich beispielsweise hinsichtlich der Zusammensetzung der Aktivmasse, insbesondere im Hinblick auf die Menge und die Auswahl an katalytisch aktiven Metallen und/oder Promotoren, der BET-Oberflächencharakteristik, der Porengröße, der Oberflächenbeschaffenheit, beispielsweise der Glattheit oder Rauheit, usw., unterscheiden. Vorzugsweise handelt es sich bei einer Kombination von Katalysatoren um mehrere Lagen zumindest teilweise unterschiedlicher Katalysatoren oder von Gemischen von Katalysatoren.

[0024] Die katalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen kann unter Verwendung jeglichen Katalysators oder jeglicher Kombination von Katalysatoren erfolgen, der bzw. die zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Oxidationsmittels, insbesondere von gasförmigem Sauerstoff, verwendet werden kann. Derartige Katalysatoren bzw. Katalysatorkombinationen sind dem Fachmann bekannt und können auf Basis des allgemeinen Fachwissens und der Lehre der vorliegenden Erfindung ausgewählt werden. Beispiele von Gasphasenoxidationen, in denen derartige Katalysatorsysteme verwendet werden, sind: Oxidation von Propan zu Acrolein über promotierte BiMo-Mischoxidkatalysatoren, Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure über promotierte MoVW-Mischoxidkatalysatoren, Oxidation von Propan zu Acrylsäure über promotierte MoVNbTe-Mischoxidkatalysatoren, Oxidation von n-Buten zu Maleinsäureanhydrid über promotierte VPO-Katalysatoren, Oxidation von i-Buten über promotierte BiMo-Mischoxidkatalysatoren zu Methacrolein, Oxidation von Methacrolein über promotierte Heteropolysäure- oder promotierte MoV-Mischoxidkatalysatoren zu Methacrylsäure, Oxidation von Acenaphten über VSbTi-Mischoxidkatalysatoren zu Naphthalsäureanhydrid, Ammoxidation von Propen über promotierte MoVSb-Mischoxidkatalysatoren, Ammoxidation von Propan über promotierte MoVNbSb-Mischoxidkatalysatoren, Ammoxidation von m- und o-Xylol über VSbTi-Mischoxidkatalysatoren oder VPO zu m- oder o-Phthalodinitril, Ammoxidation of 3-Picolin über PVSbTi-Mischoxidkatalysatoren zu 3-Pyridinnitril, Ammoxidation von Toluol über geträgerte, promotierte VSb-Mischoxidkatalysatoren zu Benzonitril, und Ammoxidation von Acenaphten über promotierte VSbTi-Mischoxidkatalysatoren zu Naphthalsäureimid.

[0025] Nachstehend werden insbesondere einige, für eine katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid geeignete Katalysatoren detaillierter beschrieben.

[0026] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reaktionsgemisch kann Sauerstoff umfassen oder an einer beliebigen Stelle vor oder während des Durchleitens durch die erste Reaktionszone mit Sauerstoff gemischt werden oder mit diesem in Kontakt kommen. Das Reaktionsgemisch kann beim Durchleiten durch die erste Reaktionszone als fluides Reaktionsgemisch, das heißt, beispielsweise als ein gasförmiges, flüssiges oder gasförmig/flüssiges Reaktionsgemisch vorliegen. Vorzugsweise liegt das Reaktionsgemisch zumindest ab dem Eintritt in die erste Reaktionszone als gasförmiges Reaktionsgemisch vor.

[0027] Zudem kann das Reaktionsgemisch beliebige, einem Fachmann bekannte Trägersubstanzen, insbesondere Trägergase, geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff umfassen. Beispielsweise kann bei einem Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid als ein Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas mit o-Xylol und/oder Naphthalin gemischt werden, das im Allgemeinen 1 mol-% bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 mol-% bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 mol-% bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases kann beispielsweise das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas mit 30 g/Nm³ bis 150 g/Nm³ Gas des zu oxidierenden Kohlenwasserstoffs eingespeist werden.

[0028] Weiterhin umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in einer Ausführungsform das Leiten des Kohlenwasserstoff-enthaltenden Reaktionsgemisches durch die Katalysereaktionsvorrichtung in der Gasdurchflussrichtung durch die erste mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone, die zweite mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone und die mindestens eine weitere mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone. Die erste und die zweite Reaktionszone können vorzugsweise unmittelbar aufeinander folgen und/oder aneinander angrenzen. Die erste und die zweite Reaktionszone können jedoch auch voneinander beabstandet sein, beispielsweise durch einen Abschnitt der Katalysereaktionsvorrichtung, der keinen Katalysator oder keinen Inertstoff umfasst, wie durch ein Rohr oder dergleichen. Vorzugsweise sind die erste und die zweite Reaktionszone unmittelbar benachbarte Abschnitte eines Katalysatorbetts oder mehrerer Katalysatorbetten. Analoges gilt auch für die weiteren vorhandenen Reaktionszonen.

[0029] Das Kohlenwasserstoff-enthaltende Reaktionsgemisch kann nach dem Leiten durch die erste Reaktionszone, die zweite Reaktionszone und die mindestens eine weitere Reaktionszone gegebenenfalls durch weitere Katalysereaktionsvorrichtungen und Vorrichtungen zur Reinigung, Weiterbehandlung oder Auftrennung des erhaltenen Reaktionsgemisches geleitet werden.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Temperaturprofil des Kühlmittels ein diskontinuierlich ansteigendes Temperaturprofil. Der diskontinuierliche Anstieg des Temperaturprofils kann dabei beispielsweise so realisiert werden, dass der Anstieg des Kühlmittel-Temperaturprofils jeweils zwischen zwei Reaktionszonen erfolgt. Es ist jedoch auch möglich, die Intervalle mit gleicher Kühlmitteltemperatur entlang der Gasdurchflussrichtung zu verfeinern und die Kühlmitteltemperatur auch innerhalb einer Reaktionszone diskontinuierlich ansteigen zu lassen, wie z. B. in 2, 3 oder mehr Stufen innerhalb einer oder mehreren Reaktionszone(n).

[0031] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das diskontinuierlich ansteigende Temperaturprofil so ausgestaltet werden, dass der Reaktionsraum aufeinander folgend in der Gasdurchflussrichtung mindestens zwei Temperaturzonen unterschiedlicher Temperatur aufweist. In noch einer weiteren Ausführungsform besitzt der Reaktionsraum mindestens zwei Reaktionszonen, wobei die Temperaturzonen mit den Reaktionszonen korrelieren können.

[0032] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Temperaturprofil ein kontinuierlich ansteigendes Temperaturprofil, das technisch einfach und billig zu realisieren ist.

[0033] In noch weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das ansteigende Temperaturprofil im Zeitverlauf der Gasphasenoxidation verändert.

[0034] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass besonders gute Ergebnisse bei einem Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, wenn die Temperatur des Kühlmittels und damit die Reaktionstemperatur variabel an den Verlauf der jeweiligen Anla-

genbedingungen, insbesondere an das Alter des Katalysators und betriebsbedingte Veränderungen, beispielsweise an die Verringerung der Selektivität oder Aktivität in einem Katalysatorabschnitt nach einer bestimmten Betriebszeit, angepasst wird, ohne das grundlegende Temperaturprofil, d. h. das ansteigende Temperaturprofil, zu verändern.

[0035] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann demnach nach mindestens einer ersten Reaktionszeitspanne, die beispielsweise min. 400 Stunden, bevorzugt 365 Tage andauert, für eine zweite Reaktionszeitspanne ein anderes Temperaturprofil gewählt werden, d. h. es kann verglichen mit der ersten Reaktionszeitspanne eine andere Temperatur für das die erste Reaktionszone kühlende Kühlmittel und/oder das die zweite Reaktionszone und/oder die mindestens eine weitere Reaktionszone kühlende Kühlmittel beim Kontakt mit der jeweiligen Reaktionszone gewählt werden.

[0036] Insbesondere kann vor einer zweiten Reaktionszeitspanne, die zeitlich nach der ersten Reaktionszeitspanne liegt, die Temperatur des die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels und/oder die Temperatur des die zweite Reaktionszone kühlenden Kühlmittels und/oder die Temperatur des die mindestens eine weitere Reaktionszone kühlenden Kühlmittels verändert werden und/oder die Position mindestens einer Reaktionszone kann verändert werden.

[0037] Um einer Verringerung der Aktivität und/oder der Selektivität der Katalysatoren in Reaktionsräume bzw. in deren Reaktionszonen vorzubeugen, diese zu verkleinern oder ganz zu verhindern, kann die Temperatur des in einer Ausführungsform beliebige Reaktionszonen kühlenden Kühlmittels während einer zweiten Reaktionszeitspanne um beispielsweise mindestens 2°C, vorzugsweise mindestens 5°C, bevorzugt mindestens 15°C, weiter bevorzugt mindestens 30°C erhöht oder erniedrigt werden, ohne jedoch das erfindungsgemäße Temperaturprofil, d. h. das ansteigende Temperaturprofil, zu verändern.

[0038] Weiterhin kann während einer zweiten Reaktionszeitspanne gegebenenfalls die Position der ersten, der zweiten oder der mindestens einen weiteren Reaktionszone verändert werden. Insbesondere kann beispielsweise eine Reaktionszone vergrößert oder verkleinert werden. Dies kann beispielsweise erfolgen, indem die einer bestimmten Reaktionszone entsprechende Strecke entlang eines Katalysatorbetts bzw. Katalysatorschüttung länger oder kürzer gewählt wird.

[0039] Dazu wird die Katalysereaktionsvorrichtung mit einer oder mehreren Einrichtung(en) ausgestattet, die es ermöglicht bzw. ermöglichen, die Position der ersten Reaktionszone, der zweiten Reaktionszone oder optionaler weiterer Reaktionszonen zu verändern, wie z. B. verstellbare Umlenkbleche, insbesondere in oder an einer Reaktorrohrummantelung, die eine variable Umlenkung eines Kühlmittelflusses oder mehrerer Kühlmittelflüsse ermöglichen. Darüber hinaus können hierfür beliebige weitere, einem Fachmann bekannte Einrichtungen eingesetzt werden.

[0040] Bei einigen Anwendungen kann es von Vorteil sein, sowohl die Temperatur einer oder mehrerer Reaktionszone(n) als auch die Position einer oder mehrerer Reaktionszone(n) zu Beginn einer zweiten Reaktionszeitspanne zu verändern.

[0041] Optional kann nach Ablauf der zweiten Reaktionszeitspanne während einer dritten, vierten oder beliebigen weiteren Reaktionszeitspanne eine Veränderung der Kühlmitteltemperatur oder eine Veränderung der Position einer oder mehrerer Reaktionszone(n) erfolgen.

[0042] Diese beiden vorstehend erläuterten Anpassungsmöglichkeiten ermöglichen es in sehr vorteilhafter Weise auf Veränderungen in der Katalysereaktionsvorrichtung zu reagieren und ungünstigen Veränderungen, beispielsweise einem Verlust der Aktivität oder Selektivität des Katalysators, der beispielsweise durch eine Vergiftung oder Verkokung des Katalysators hervorgerufen sein kann, entgegenzuwirken.

[0043] Im Verlauf des „Lebenszyklus“ des Katalysators kommt es mit der Zeit zur einer Desaktivierung der Katalysatorhauptlage, d. h. der Katalysatorlage, die einen Hotspot aufweist bzw. auch weiterer Lagen. Diese Desaktivierung umfasst zum Beispiel, dass die Hotspottemperatur abnimmt, die Hotspotposition in tiefere Zonen, z. B. auch in andere Lagen verschoben wird und der Hotspot sich verbreitert. Diese Desaktivierung kann im Verlauf des „Lebenszyklus“ des Katalysators durch eine graduell ansteigenden Salzbadtemperatur in den höheren desaktivierten Reaktorzonen (Katalysatorlage 2 und/oder höher) kompensiert werden, d. h. der bevorzugte ansteigende Temperaturgradient von Reaktorein- zu Reaktorausgang nimmt mit der Laufzeit des Katalysators ab.

[0044] Die Steuerung der Temperatur eines Kühlmittels kann dabei durch beliebige, dem Fachmann bekannte Verfahren und Vorgehensweisen erfolgen. Insbesondere kann eine Steuerung durch eine oder mehrere Kühl- und/oder Heizeinrichtung(en) erfolgen, die auf eine oder mehrere Temperaturerfassungsvorrichtung(en) ansprechen, welche die Temperatur eines Kühlmittels und/oder die Temperaturdifferenz zwischen Kühlmitteln verschiedener Reaktionszonen (bezogen auf den Zeitpunkt des Kontakts mit der jeweiligen Reaktionszone) erfassen, und ein Kühlen oder ein Erwärmen des Kühlmittels bereitstellen.

[0045] Als Kühlmittel kann von einem Fachmann auf Basis seines allgemeinen Fachwissens und der Lehre der vorliegenden Anmeldung jegliches geeignete Kühlmittel gewählt werden. Eine Eignung für eine Verwendung in dem angestrebten Temperaturbereich kann gegebenenfalls durch einfache Versuche ermittelt werden.

[0046] Besonders vorteilhafte Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf eine einfache Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und eine vorteilhafte Wärmeaufnahmekapazität, werden erhalten, wenn als Kühlmittel ein Salz oder ein Salzgemisch verwendet wird.

[0047] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb das Kühlmittel ein Salz oder ein Salzgemisch.

[0048] In besonderem Maße können sich eutektische Salzgemische, wie beispielsweise ein eutektisches Gemisch aus NaNO_2 und KNO_3 , als Kühlmittel eignen.

[0049] Zudem kann bzw. können als Kühlmittel beispielsweise Wasser, Diphyl® (ein Gemisch aus 70 Gew.-% bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% bis 30 Gew.-% Diphenyl, erhältlich von LANXESS Deutschland GmbH) oder ionische Flüssigkeiten, wie es beispielsweise in DE-A 103 16 418 beschrieben ist, verwendet werden. Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanionen enthalten. Besonders geeignet sind auch ionische Flüssigkeiten, die ein einwertiges Metall-Kation, insbesondere ein Alkalimetall-Kation, sowie ein weiteres Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, enthalten. Vorteilhaft sind auch ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Kation enthalten.

[0050] Als Kühlmittel zur Kühlung des Reaktionsraumes bzw. der ersten, der zweiten und der mindestens einen weiteren Reaktionszone können die gleichen Kühlmittel oder unterschiedliche Kühlmittel verwendet werden. Es ist vorteilhaft, wenn die Kühlung aller oder zumindest mehrerer Reaktionszonen unter Verwendung eines gemeinsamen Kühlkreislaufs erfolgen kann, in dem optional Einrichtungen zum Kühlen und/oder Erhitzen des sich im Kühlmittelkreislauf befindlichen Kühlmittels vorliegen können. Gegebenenfalls können jedoch auch einzelne Reaktionszonen oder alle Reaktionszonen mit einem getrennten Kühlmittelkreislauf versehen sein.

[0051] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem das Kohlenwasserstoff-enthaltende Reaktionsgemisch o-Xylol und/oder Naphthalin enthält.

[0052] Gemäß dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, ein Phthalsäureanhydrid-enthaltendes Reaktionsgemisch zu erhalten, das einen besonders niedrigen Gehalt an nicht-umgesetzten organischen Edukten sowie einen besonders niedrigen Gehalt des Nebenprodukts Maleinsäureanhydrid aufweist. Vorzugsweise kann nach dem Leiten durch den Reaktionsraum bzw. durch die erste, die zweite und die mindestens eine weitere Reaktionszone das Reaktionsgemisch einen Gehalt an o-Xylol und/oder Naphthalin von weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, sowie einen Maleinsäureanhydridgehalt von weniger als 4,0 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 3,5 Gew.-% und insbesondere von weniger als 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen in dem Reaktionsgemisch, aufweisen. Als Kohlenwasserstoff wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jegliche Verbindung bezeichnet, die mindestens ein Kohlenstoffatom und mindestens ein Wasserstoffatom umfasst.

[0053] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Temperatur des am Gasauslass bzw. die letzte Reaktionszone kühlenden Kühlmittels um 5°C bis 35°C höher als die Temperatur des am Gaseinlass bzw. die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Temperatur des die letzte Reaktionszone kühlenden Kühlmittels um 10°C bis 30°C höher, vorzugsweise um 15°C bis 25°C höher als die Temperatur des die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels.

[0054] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur des am Gaseinlass bzw. die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels in einem Bereich von 270°C bis 360°C und die Temperatur des am Gasauslass bzw. die letzte Reaktionszone kühlenden Kühlmittels in einem Bereich von 275°C bis 395°C. In weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur des am Gaseinlass bzw. die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels in einem Bereich von 290°C bis 340°C, bevorzugt von 300°C bis 375°C, und die Temperatur des am Gasauslass bzw. die letzte Reaktionszone kühlenden Kühlmittels in einem Bereich von 335°C bis 345°C, bevorzugt von 350°C bis 370°C.

[0055] Bevorzugt umfasst der Reaktionsraum aufeinander folgend zwischen dem Gaseinlass und dem Gasauslass und/oder in der Gasdurchflussrichtung mindestens zwei Katalysatorlagen, wobei die Katalysatorlagen ein katalytisches Aktivitätsprofil aufweisen, das in der Gasdurchflussrichtung gleich oder erhöht ist. Im Falle, dass der Reaktionsraum mehrere Reaktionszonen aufweist, umfassen die Reaktionszonen jeweils mindestens eine Katalysatorlage, wobei die Katalysatorlagen je Reaktionszone ein katalytisches Aktivitätsprofil aufweisen, das in der Gasdurchflussrichtung gleich oder erhöht ist. In derartigen Systemen ist im Falle des Vorhandenseins zweier Katalysatorlagen das katalytische Aktivitätsprofil in Gasdurchflussrichtung bevorzugt gleich, bei mehr als zwei Katalysatorlagen sind die katalytischen Aktivitätsprofile entweder in Gasdurchflussrichtung aufsteigend, d. h. immer höher, oder zwischen der ersten und zweiten Katalysatorlage gleich und ab der dritten Katalysatorlage aufsteigend.

[0056] In einer weiteren Ausführungsform nimmt das katalytische Aktivitätsprofil in Gasdurchflussrichtung zwischen der ersten und zweiten Katalysatorlage zunächst ab und steigt ab der dritten wieder an.

[0057] Die im folgenden beschriebenen Eigenschaften der Ausführungsformen mit Katalysatorlagen in mehreren Reaktionszonen des Reaktionsraumes gelten entsprechend für Ausführungsformen mit einem nicht in Reaktionszonen untergliederten Reaktionsraum und dessen aufeinander folgende Katalysatorlagen.

[0058] Dadurch, dass erfindungsgemäß das Temperaturprofil des Kühlmittels in der Gasdurchflussrichtung ansteigend ist und insbesondere die Temperatur des am Gasauslass bzw. die letzte Reaktionszone kühlenden Kühlmittels um 5°C bis 35°C höher ist als die Temperatur des am Gaseinlass bzw. die erste Reaktionszone kühlenden Kühlmittels, können erfindungsgemäß in dem Reaktionsraum bzw. in den Reaktionszonen Katalysatorlagen eingesetzt werden, die ein katalytisches Aktivitätsprofil aufweisen, das in der Gasdurchflussrichtung gleich und/oder aufsteigend ist (s. a. vorstehende Erläuterungen zu Merklagensystemen).

[0059] Dadurch kann ein ganz besonders niedriger Maleinsäureanhydridgehalt in dem Produktreaktionsgemisch erhalten werden, da ein Katalysator mit verminderter Aktivität im Allgemeinen eine erhöhte Selektivität aufweist, so dass das gewünschte Produkt Phthalsäureanhydrid gerade gegen Ende der Katalysereaktionsvorrichtung auf Kosten des Nebenprodukts Maleinsäureanhydrid in der größtmöglichen Menge gebildet wird.

[0060] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die unterschiedliche katalytische Aktivität in den jeweiligen Katalysatorlagen eingestellt durch unterschiedliche chemische und/oder physikalische Eigenschaften der in den jeweiligen Katalysatorlagen enthaltenen Katalysatoren.

[0061] Unter physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren kann beispielsweise die geometrische Form des Katalysatorkörpers (insbesondere im Falle geträgerter Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren) verstanden werden, die beispielsweise Einfluss auf die Schüttdichte des Katalysators in einem Reaktorrohr oder die Oberfläche oder den Staudruck hat. Unter chemischen Eigenschaften können beispielsweise Zusammensetzungen, Anwesenheit von diversen Promotoren und dergleichen der Katalysatoren verstanden werden.

[0062] Beispielsweise kann eine niedrigere Aktivität einer Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone erreicht werden durch einen niedrigeren Gehalt an aktiver Masse als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone, durch eine geringere BET-Oberfläche eines Trägeroxids für die katalytisch aktive Masse als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone, durch einen niedrigeren Gehalt an katalytisch aktiver Verbindung, beispielsweise Vanadium und/oder Antimon, als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone, durch einen höheren Alkalimetallgehalt, z. B. Cäsium, als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone, durch eine Verminderung der Schüttdichte in der Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone, zum Beispiel durch Einsatz einer anderen Geometrie bzw. Ringgeometrie des verwendeten Formkörpers, durch die Abwesenheit bzw. eine geringere Menge anderer aktivitätssteigerender Promotoren als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone, oder durch die Anwesenheit bzw. eine höhere Menge an aktivitätsdämpfenden Promotoren als in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone sowie Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Maßnahmen.

[0063] Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist, dass die Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone im Vergleich zur Katalysatorlage der ersten Reaktionszone einen geringeren Aktivmassegehalt, und/oder eine geringere BET-Oberfläche, und/oder einen geringeren Gehalt an dämpfenden Promotoren aufweist. Da die BET-Oberfläche der Katalysatorlage in erster Linie von der BET-Oberfläche des verwendeten Trägeroxids abhängt, ist nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform die BET-Oberfläche des Trägeroxids in der Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone geringer als die BET-Oberfläche des Trägeroxids in der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone.

[0064] Die vorstehenden Maßnahmen zur Einstellung einer niedrigeren Aktivität der Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone gegenüber der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone können natürlich auch zur bevorzugten Abstimmung der Aktivitäten, insbesondere auch der höheren Aktivitäten der nachfolgenden Katalysatorlagen, zum Beispiel der Katalysatorlagen der dritten und vierten, fünften, usw., Reaktionszone gemäß der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsform eingesetzt werden.

[0065] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Aktivität der vorhergehenden Katalysatorlage um mindestens 5%, insbesondere um mindestens 10%, bevorzugt um mindestens 20%, insbesondere bevorzugt um mindestens 30% niedriger als die Aktivität der nachfolgenden Katalysatorlage. Eine Methode zur Bestimmung bzw. zum Vergleich der Aktivität von Katalysatorlagen ist nachstehend im Methodenteil angegeben.

[0066] Darüber hinaus ist die Aktivität der Katalysatorlage am Gaseinlass bzw. in der ersten Reaktionszone in einer Ausführungsform der Erfindung maximal 300% höher als die der nachfolgenden Katalysatorlage, z. B. der zweiten Reaktionszone, bevorzugt maximal 200%, mehr bevorzugt maximal 100% und insbesondere bevorzugt maximal 80% höher als die Aktivität der nachfolgenden Katalysatorlage. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Aktivität der Katalysatorlage am Gaseinlass bzw. der ersten Reaktionszone im Bereich von 5 bis 30% höher liegt als die der nachfolgenden Katalysatorlage, z. B. der zweiten Reaktionszone. Diese Aktivitätsverhältnisse können jeweils analog auch für den Übergang von der Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone zu der Katalysatorlage der dritten Reaktionszone, usw., eingesetzt werden.

[0067] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren in den Katalysatorlagen umfassen in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens einen inerten Träger und eine darauf angeordnete katalytisch aktive Masse. Die katalytisch aktive Masse umfasst in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein titanhaltiges Trägeroxid und darauf angeordnet, vorzugsweise schichtförmig, eine katalytisch aktive Zusammensetzung.

[0068] Die katalytisch aktive Zusammensetzung bzw. die katalytisch aktive Masse enthält als Aktivkomponente bevorzugt Vanadium, Niob, Antimon, Bor, Calcium, Cäsium, Kalium, Lithium, Natrium, Kobalt, Eisen, Molybdän, Zirkon, Rubidium, Silber, Thallium, Wismut, Wolfram, Zinn, Phosphor und/oder deren Verbindungen und/oder Kombinationen davon. Besonders bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse als Aktivkomponente Vanadium, besonders bevorzugt in Form von V_2O_5 und darüber hinaus auch Cäsium und/oder Antimon, besonders bevorzugt in Form von Sb_2O_3 . Ebenso bevorzugt ist Phosphor in der katalytisch aktiven Zusammensetzung enthalten.

[0069] Das titanhaltige Trägeroxid besitzt vorzugsweise eine BET-Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $15 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $45 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0070] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die einzelnen Katalysatoren der Katalysatorlagen jeweils zumindest Titan und vorzugsweise auch Vanadium in der katalytisch aktiven Masse.

[0071] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die einzelnen Katalysatorlagen vorzugsweise kein Molybdän und/oder kein Wolfram auf, insbesondere nicht in einem atomaren Verhältnis zu Vanadium im Bereich zwischen 0,01 und 2. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird weiterhin kein Nickel oder Kobalt in den eingesetzten Katalysatoren verwendet. Nach einer noch weiteren Ausführungsform liegt der Natriumgehalt in der aktiven Masse bevorzugt bei weniger als 500 ppm, insbesondere weniger als 450 ppm.

[0072] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Katalysatoren in der katalytisch aktiven Masse folgende Bereiche:

V_2O_5 im Bereich von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, Sb_2O_3 im Bereich von 0–4 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-%, Cäsium im Bereich von 0–1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, Phosphor im Bereich von 0–2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen

auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse. Der Anteil der katalytisch aktiven Masse am gesamten Katalysator beträgt vorzugsweise 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, mehr bevorzugt 4 Gew.-% bis 15 Gew.-%.

[0073] 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 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 .

[0074] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Katalysereaktionsvorrichtung fünf Reaktionszonen auf. In diesem Fall liegt die fünfte Reaktionszone an der Gasaustrittsseite, z. B. am Gasauslass, der Katalysereaktionsvorrichtung. Die Anwesenheit von zusätzlichen Reaktionszonen stromabwärts ist jedoch nicht ausgeschlossen. Beispielsweise kann nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der fünften Reaktionszone wie hierin definiert noch eine sechste, siebte, achte, neunte, zehnte, usw., Reaktionszone 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.

[0075] Dabei weist in der Ausführungsform mit fünf Reaktionszonen die Katalysatorlage am Gaseinlass bzw. der ersten Reaktionszone vorzugsweise einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 Gew.-% und 13 Gew.-%, insbesondere zwischen 7 Gew.-% und 12 Gew.-%, die Katalysatorlage der zweiten Reaktionszone vorzugsweise einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 Gew.-% und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 7 Gew.-% und 11 Gew.-%, die Katalysatorlage der dritten Reaktionszone vorzugsweise einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 5 Gew.-% und 11 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 Gew.-% und 10 Gew.-%, die Katalysatorlage der vierten Reaktionszone vorzugsweise einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 4 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 Gew.-% und 12 Gew.-%, und die Katalysatorlage der fünften Reaktionszone vorzugsweise einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 3 Gew.-% und 18 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 4 Gew.-% und 15 Gew.-%, auf. Bei mehr als vier Reaktionszonen kann der Aktivmassegehalt der einzelnen Reaktionszonen vom Fachmann in analoger Weise gestaltet werden, d. h. zuerst abfallend von der ersten zur zweiten Reaktionszone, dann ansteigend bis zur letzten Reaktionszone.

[0076] Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 von der Katalysatorlage am Gasleinlass bzw. der ersten Reaktionszone zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu. Mit anderen Worten ist bevorzugt, dass die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der Katalysatorlage am Gaseinlass niedriger oder gleich ist als die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage, z. B. der letzten Reaktionszone. Bevorzugte Bereiche für die BET-Oberfläche des TiO_2 sind 15 bis 25 m^2/g für die Katalysatorlagen im mittleren Bereich des Reaktionsraumes, z. B. der mittleren Reaktionszonen, und 15 bis 45 m^2/g für die zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, z. B. der letzten Reaktionszone.

[0077] In noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nimmt der Cs-Gehalt der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage der letzten Reaktionszone ab, so dass die Aktivität der entsprechenden Katalysatorlagen von der Katalysatorlage der ersten Reaktionszone zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage der letzten Reaktionszone zunimmt.

[0078] Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden mindestens 30%, insbesondere mindestens 40% und 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. Die Bestimmung der hierin angegebenen Porenvolumina bzw. Porenanteile 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.

[0079] 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 TiO_2 dar.

[0080] Weiterhin bevorzugt wird, dass etwa 50 bis 75%, insbesondere etwa 50 bis 70%, besonders bevorzugt 50 bis 65% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 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.

[0081] Bezüglich der kleineren Porenradien wird bevorzugt, dass weniger als 30%, insbesondere weniger als 20% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 durch Poren mit einem Radius von 3,7 bis 600 nm gebildet werden. Ein hier besonders bevorzugter Bereich beträgt für diese Porengröße etwa 10 bis 30% des gesamten Porenvolumens, insbesondere 12 bis 20%.

[0082] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte TiO_2 die folgende Partikelgrößenverteilung auf: der D_{10} -Wert liegt vorzugsweise bei 0,5 μm oder darunter, der D_{50} -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 D_{90} -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 .

[0083] 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 zusammengeschlossen sind. Es wird angenommen, dass durch diese besondere Struktur des eingesetzten TiO_2 , die sich in der Porenradienverteilung spiegelt, besonders günstige Reaktionsbedingungen für die Gasphasenoxidation geschaffen werden.

[0084] Grundsätzlich kann in den erfindungsgemäßen eingesetzten Katalysatoren auch ein anderes Titanoxid 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 aufweisen. Dabei können auch Gemische verschiedener TiO_2 -Materialien verwendet werden.

[0085] Je nach vorgesehener Verwendung des 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 Verfahren geeignet erscheinende Ausführungsform umfassen.

[0086] Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid haben sich insbesondere sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt. Hierbei wird ein unter den Reaktionsbedingungen inerte Träger, beispielsweise aus Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliziumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat, 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 katalytisch aktiven Masse oder unterschiedlich zusammengesetzter katalytisch aktiver Massen aufgebracht werden.

[0087] Bezüglich der weiteren Komponenten der katalytisch aktiven Masse des erfindungsgemäß verwendeten 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 EP 0 964 744 B1 beschrieben. In vielen Fällen kann es bevorzugt sein, dass für die einzelnen Katalysatorlagen des erfindungsgemäßen Katalysators ein V_2O_5 -Material mit recht geringer Teilchengröße verwendet wird, um das Aufbringen 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 103 44 846 A1 verwiesen werden.

[0088] Insbesondere ist im Stand der Technik eine Reihe von Promotoren zur Steigerung der Produktivität der Katalysatoren beschrieben, die im erfindungsgemäß verwendeten 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 mehr der vorstehenden Komponenten. Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren somit einen 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 WO 2004/103561, 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.

[0089] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Katalysatorlage am Gaseinlass bzw. der ersten Reaktionszone und bevorzugt auch die nachfolgende Katalysatorlage, z. B. der zweiten Reaktionszone, keine Phosphorverbindung. Es wurde gefunden, dass dadurch in diesen Abschnitten des Reaktionsraumes bzw. in diesen Reaktionszonen eine hohe Aktivität erreicht werden kann, wobei die Selektivität in den Katalysatorlagen der nachfolgenden Abschnitte (z. B. dritte und folgende Reaktionszone(n)) z. B. durch die Anwesenheit von Phosphorverbindungen vorteilhaft eingestellt werden kann. In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, wenn nur die letzte Lage eine Phosphorverbindung aufweist.

[0090] Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sind im Stand der Technik zahlreiche geeignete Verfahren beschrieben. 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 Wirbelschichten durchführen.

[0091] 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.

[0092] Die gesinterten Formkörper müssen innerhalb des Temperaturbereiches der ablaufenden Reaktion hitzebeständig sein. Wie vorstehend ausgeführt, kommen dabei beispielsweise Siliziumcarbid, Steatit, Quarz, Porzellan, SiO₂, Al₂O₃ oder Tonerde in Frage.

[0093] 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 der 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 Apparateilen erreicht wird.

[0094] 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.

[0095] 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°C bis 450°C, vorzugsweise 320°C bis 420°C, und besonders bevorzugt von 340°C bis 400°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bar bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bar bis 1,5 bar absolut mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 h⁻¹ bis 5000 h⁻¹ geleitet.

[0096] 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 mol-% bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 mol-% bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 mol-% bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 20 g/Nm³ bis 150 g/Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

[0097] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren werden in üblicher Weise vor dem Einsatz temperaturbehandelt bzw. kalziniert (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, mit einer Flußrate pro Reaktionsrohr von wenigstens 0,1 Nm³/h, kalziniert wird. Die Temperatur sollte vorzugsweise 500°C, insbesondere 470°C, nicht überschreiten. Grundsätzlich sind jedoch auch andere Kalzinierungsbedingungen, die dem Fachmann als geeignet erscheinen, nicht ausgeschlossen.

[0098] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Katalysereaktionsvorrichtung zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, umfassend einen Reaktionsraum zwischen einem Gaseinlass und einem Gasauslass, wobei der Reaktionsraum zwischen Gaseinlass und Gasauslass aufeinanderfolgend mindestens zwei Katalysatorlagen umfasst und die Katalysatorlagen ein katalytisches Aktivitätsprofil aufweisen, das vom Gaseinlass zum Gasauslass gleich oder ansteigend ist. Es kann eine Kühlmittleinrichtung vorgesehen sein, die derart ausgebildet ist, dass der Reaktionsraum mit einem vom Gaseinlass zum Gasauslass ansteigenden Temperaturprofil gekühlt wird.

[0099] Ferner stellt die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt eine Katalysereaktionsvorrichtung zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen bereit, die, aufeinander folgend bezogen auf die Gasdurchflussrichtung, eine erste mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone, eine zweite mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone und mindestens eine weitere mit Kühlmittel gekühlte Reaktionszone aufweist, wobei die Reaktionszonen jeweils mindestens eine Katalysatorlage umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorlagen ein katalytisches Aktivitätsprofil aufweisen, das in der Gasdurchflussrichtung von der ersten zur zweiten Katalysatorlage abfällt und anschließend wieder zunimmt.

[0100] Die erfindungsgemäße Katalysereaktionsvorrichtung kann in dem vorstehend erläuterten Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, eingesetzt werden, wo sie zu den vorstehend erläuterten Vorteilen führt, insbesondere zu einer Verminderung der Nebenprodukte, d. h. im Fall der Phthalsäureanhydridherstellung zu einer Verminderung der Maleinsäureanhydridbildung. Die vorstehenden Ausführungen bezüglich der Katalysereaktionsvorrichtung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bereitgestellt wird, gelten entsprechend auch für die erfindungsgemäße Katalysereaktionsvorrichtung.

Methoden

[0101] Zur Bestimmung der Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens und der dabei eingesetzten Katalysatoren werden die nachstehenden Methoden eingesetzt:

1. Aktivmasseanteil

[0102] 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 4 h bei 400°C in Luft.

2. Bestimmung einer Kühlmitteltemperatur oder einer Kühlmitteltemperaturdifferenz

[0103] Eine Erfassung der Temperatur des Kühlmittels beim Kontakt mit einer, Reaktionszone kann durch beliebige einem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Falls lediglich die Bestimmung der Differenz der Temperaturen von unterschiedlichen Reaktionszonen, beispielsweise die erste Reaktionszone bzw. die zweite Reaktionszone, kühlenden Kühlmitteln beim Kontakt mit den jeweiligen Reaktionszonen erforderlich ist, kann in diesem Fall lediglich eine Erfassung der Temperaturdifferenz erfolgen.

[0104] Eine bevorzugte Erfassung der Temperatur des Kühlmittels kann durch eine Temperaturerfassungsvorrichtung erfolgen, welche die Temperatur des Kühlmittels beim Kontakt mit der betrachteten Reaktionszone

erfasst, indem man wenigstens ein kommerziell erhältliches Thermoelement, z. B. Typ K, in dem Salzbad an der Stelle der Reaktionszone positioniert.

3. BET-Oberfläche

[0105] Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

[0106] 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 250°C, unkalziniert).

[0107] 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.

[0108] Die Bestimmung der Porenradienverteilung bzw. des Porenvolumens sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgte bezüglich des Titandioxids jeweils an dem bei 250°C im Vakuum getrockneten, unkalzinierten Material.

4. Porenradienverteilung

[0109] 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.

5. Partikelgrößen

[0110] 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 Probenvorbereitung: die Probe wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt.

6. Katalysatoraktivität

[0111] 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. Naphthalin als Edukt bemisst sich die Katalysatoraktivität somit anhand der Höhe des Umsatzes von o-Xylol bzw. Naphthalin 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:

[0112] Erfindungsgemäß ist beispielsweise 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 Abschnittes des 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 Abschnitt des Reaktionsraumes mit "Lage 2 Katalysator" gefüllt wurde.

[0113] Für einen solchen Test werden zweckmäßigerweise Bedingungen innerhalb der nachfolgenden 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

[0114] 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 Bedingungen mit dem Eduktgemisch durchströmt, wobei der Gesamtvolumenstrom durch das Reaktionsrohr so eingestellt wird, dass der o-Xylolumsatz nach Durchströmen des Abschnittes des Reaktionsraumes möglichst nahe an 50% liegt.

[0115] 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 Anteil der katalytisch aktiven Masse (Aktivmasseanteil) z. B. um 10% höher ist. Im Reaktionsvolumen befindet sich also 10% mehr aktive Masse als im Falle der Vergleichskatalysatoranordnung. Es wird dann unter den gleichen Reaktionsbedingungen der o-Xylolumsatz nach Durchströmen des mit Lage 1 Katalysator gefüllten Abschnittes des 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 Aktivmasseanteil um 20% höher ist, eine Messzahl für eine um 20% erhöhte Aktivität des Katalysators ermittelt werden etc.

[0116] Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Vergleichsbeispiels und eines Beispiels, die nicht als beschränkend für den Umfang der Erfindung zu verstehen sind, näher erläutert.

Vergleichsbeispiel

Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasenoxidation von o-Xylol mit herkömmlichem Temperaturprofil des Kühlmittels

[0117] Die verwendete Katalysereaktionsvorrichtung wies 4 Reaktionszonen mit jeweils den nachstehend in der Tabelle 1 definierten Katalysatorlagen und Lagenlängen in einem salzbädgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm innerem Durchmesser auf. 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 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30–100 g o-Xylol/Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99%) bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet. Im Vergleichsbeispiel wurde die Kühlmitteltemperatur über die gesamte Reaktorlänge konstant bei 350°C gehalten.

Tabelle 1

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 540 cm	Lage 2 Länge: 120 cm	Lage 3 Länge: 80 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 Aktivmasse/ Gew.-%	10	8	7,5	7,5

[0118] Das Reaktionsgas wurde nach dem Austreten aus dem Reaktionsrohr durch einen Gaschromatographen und einen IR-Analysator geleitet, mit denen alle Bestandteile des Reaktionsgases quantitativ analysiert werden konnten. Die Analyseergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel (erfindungsgemäß)

Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasenoxidation von o-Xylol mit erfindungsgemäßem Temperaturprofil des Kühlmittels

[0119] Die verwendete Katalysereaktionsvorrichtung wies 4 Reaktionszonen mit jeweils den in der Tabelle 1 definierten Katalysatorlagen und Lagenlängen in einem salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm innerem Durchmesser auf.

[0120] In der Katalysereaktionsvorrichtung fällt der Cäsiumgehalt in der Aktivmasse gemäß Tabelle 1 generell ab, mit Ausnahme im Falle einer Katalysevorrichtung enthaltend nur zwei Katalysatorlagen, bei denen der Cäsiumgehalt gleich blieb.

[0121] Aufgrund des fallenden Cäsiumgehalts in Katalysatorvorrichtungen mit mehreren Katalysatorlagen (d. h. mehr als 2 Lagen) und dem über alle Lagen hinweg abnehmenden Aktivmassengehalt (d. h. eine Abnahme erfolgte bezogen auf die ersten verglichen mit der letzten Lage, unabhängig davon, ob zwischen der ersten und letzten Lage noch eine Variation der Aktivmasse erfolgte, d. h. es könnten z. B. auch zwei Lagen gleichen Aktivmassengehalts zwischen der ersten und letzten Lage angeordnet sein) wiesen die Katalysatorlagen ein von der ersten zur zweiten abfallendes und dann bis zur letzten Lage ein ansteigendes Aktivitätsprofil auf.

[0122] 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%) bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet. Das erfindungsgemäß ansteigende Temperaturprofil des Salzbad wurde dabei so eingestellt, dass die erste Reaktionszone bei einer Salzbadtemperatur von 340°C gehalten wurde, die zweite Reaktionszone bei einer Salzbadtemperatur von 350°C gehalten wurde, die dritte Reaktionszone bei einer Salzbadtemperatur von 355°C gehalten wurde, und die vierte Reaktionszone bei einer Salzbadtemperatur von 360°C gehalten wurde.

[0123] Die Analyse des Reaktionsgases wurde wie im Vergleichsbeispiel durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 2 angegeben.

Ergebnis:

[0124] Wie es aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund des eingesetzten ansteigenden Temperaturprofils des Salzbad ein verminderter Maleinsäureanhydridanteil im Reaktionsgas erhalten, so dass die Phthalsäureanhydridausbeute im Vergleich zu dem mit einem herkömmlichen Salzbadtemperaturprofil durchgeführten Verfahren noch weiter erhöht werden konnte.

Tabelle 2

	o-Xylol im RG* [mol-%]	MSA** im RG [mol-%]	PSA*** im RG [mol-%]	PSA-Ausbeute [%]
Vergleichsbeispiel	0,1	3,7	96,1	114,7
Beispiel	0,06	3,4	96,3	116,3

* RG = Reaktionsgas

** MSA = Maleinsäureanhydrid

*** PSA = Phthalsäureanhydrid

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2006/125467 [\[0005\]](#)
- WO 2006/125468 [\[0005\]](#)
- WO 2006/069694 [\[0022\]](#)
- DE 10316418 A [\[0049\]](#)
- DE 19807018 A [\[0074\]](#)
- DE 2005969 A [\[0074\]](#)
- EP 0964744 B1 [\[0087\]](#)
- DE 10344846 A1 [\[0087\]](#)
- DE 2159441 A [\[0088\]](#)
- WO 2004/103561 [\[0088\]](#)
- DE 1642938 A [\[0090\]](#)
- DE 1769998 A [\[0090\]](#)
- DE 2106796 [\[0090\]](#)
- US 2035606 [\[0091\]](#)
- DE 1280756 [\[0093\]](#)
- DE 19828583 [\[0093\]](#)
- DE 19709589 [\[0093, 0093\]](#)
- WO 98/37967 A [\[0094\]](#)
- WO 99/61433 [\[0094\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Winnacker-Küchler", Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Band 1, 5. Auflage, Wiley-VCH, 2004 [\[0011\]](#)
- DIN 66133 [\[0078\]](#)
- K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phthalic acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 20, 1992, 181 [\[0094\]](#)
- DIN 66131 [\[0105\]](#)
- J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938) [\[0105\]](#)
- DIN 66133 [\[0109\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, umfassend die Schritte des:
a) Bereitstellens einer Katalysereaktionsvorrichtung mit einem mit Kühlmittel gekühlten Reaktionsraum zwischen einem Gaseinlass und einem Gasauslass und einer Katalysatorschüttung, und
b) Leitens eines Kohlenwasserstoff-enthaltenden Reaktionsgemisches durch den Reaktionsraum in einer Gasdurchflussrichtung, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kühlmittel mit einem in Gasdurchflussrichtung ansteigenden Temperaturprofil bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Temperaturprofil kontinuierlich oder diskontinuierlich ansteigend verläuft.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Temperaturprofil diskontinuierlich ansteigend verläuft und der Reaktionsraum aufeinander folgend in der Gasdurchflussrichtung mindestens zwei Temperaturzonen unterschiedlicher Temperatur aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich das ansteigende Temperaturprofil im Zeitverlauf der Gasphasenoxidation verändert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlmittel ein Salz oder ein Salzgemisch umfassendes Kühlmittel verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-enthaltende Reaktionsgemisch o-Xylol und/oder Naphthalin enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Temperaturprofil so eingestellt wird, dass die Temperatur des Kühlmittels am Gasauslass um 5°C bis 35°C höher ist als die Temperatur des Kühlmittels am Gaseinlass.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Kühlmittels am Gaseinlass in einem Bereich von 270°C bis 360°C eingestellt wird und die Temperatur des Kühlmittels am Gasauslass in einem Bereich von 275°C bis 395°C eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Reaktionsraum aufeinander folgend in Gasdurchflussrichtung eine Katalysatorschüttung, enthaltend mindestens zwei Katalysatorlagen, wobei das katalytische Aktivitätsprofil der Katalysatorlagen in Gasdurchflussrichtung gleich oder ansteigend ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Katalysatorlagen verwendeten Katalysatoren einen inerten Träger und eine darauf angeordnete katalytisch aktive Masse aufweisen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse ein Titanhaltiges Trägeroxid und eine katalytisch aktive Zusammensetzung umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Titanhaltiges Trägeroxid ein Trägeroxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 50 m²/g gewählt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse Vanadium, Niob, Antimon, Bor, Calcium, Cäsium, Kalium, Lithium, Natrium, Kobalt, Eisen, Molybdän, Zirkon, Rubidium, Silber, Thallium, Wismut, Wolfram, Zinn, Phosphor und/oder deren Verbindungen und/oder Kombinationen davon umfasst.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der katalytisch aktiven Masse 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.
15. Katalysereaktionsvorrichtung zur katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, umfassend einen Reaktionsraum zwischen einem Gaseinlass und einem Gasauslass, wobei der Reaktionsraum zwischen Gaseinlass und Gasauslass aufeinander folgend mindestens zwei Katalysatorlagen umfasst und das

katalytische Aktivitätsprofil der Katalysatorlagen in der Richtung von Gaseinlass zu Gasauslass gleich oder ansteigend ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen