



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 035 978 A1** 2007.02.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 035 978.7**

(22) Anmeldetag: **28.07.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 27/185** (2006.01)

B01J 23/847 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C07D 307/60 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

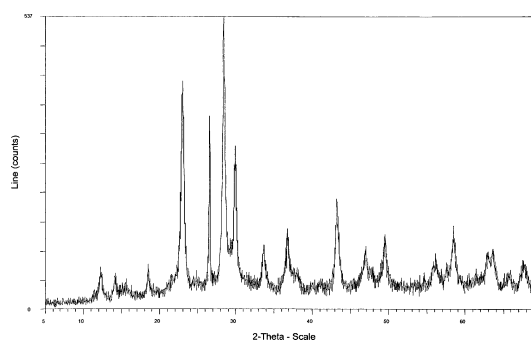
(72) Erfinder:

Dobner, Cornelia, 67071 Ludwigshafen, DE; Duda, Mark, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Raichle, Andreas, Dr.rer.nat., 67063 Ludwigshafen, DE; Wilmer, Hagen, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Rosowski, Frank, Dr., 68165 Mannheim, DE; Hölzle, Markus, Dr., 67281 Kirchheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gaspahsenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse, enthaltend Vanadium, Phosphor, Eisen und Sauerstoff, umfasst, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis < 0,05 besitzt, wobei als Eiseneinsatzstoff Fe(III)-Phosphat verwendet wird. Ferner betrifft die Erfindung mehrere Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators und die Verwendung des Katalysators bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor, Eisen und Sauerstoff umfasst, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis $< 0,05$ besitzt, wobei als Eiseneinsatzstoff Fe(III)-Phosphat verwendet wird. Ferner betrifft die Erfindung mehrere Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators und die Verwendung des Katalysators bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid.

[0002] Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.

[0003] Im Stand der Technik wird umfassend über den Einsatz von Dotierungsmetallen wie beispielsweise Molybdän, Zink, Hafnium, Zirkon, Titan, Chrom, Nickel, Kupfer, Bor, Silizium, Antimon, Niob, Wismut, Eisen, Kupfer, Mangan, Aluminium, Lithium, Cer, Wismut, Zinn, Gallium oder Kobalt in Vanadyl-Phosphat (VPO)-Katalysatoren berichtet.

[0004] Adelouahab et al. (Chem. Soc., Faraday Trans. (1995), 91, 3231-3235) offenbaren mit Eisen und Kobalt dotierte VPO-Katalysatoren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid. Es wird ein Fe/V-Verhältnis von 0,02 bis 0,05 untersucht. Die BET-Oberfläche der dotierten Katalysatoren liegt bei maximal $14 \text{ m}^2/\text{g}$. Als Eisenkomponente wird Eisenacetylacetonat verwendet. Es wird beschrieben, dass das Eisen- und Kobalt-Acetylacetonat vor dem Rückflusskochen der Vanadiumverbindung in Isobutanol gelöst wird.

[0005] Sananes-Schultz et al. (J. Catal. (1996) 163, 346-353) beschreiben mit Eisen und Kobalt dotierte VPO-Katalysatoren. Es wird ein Katalysator mit einem Fe/V-Verhältnis von 0,05 untersucht. Als Eisenkomponente wird Eisenacetylacetonat verwendet. Es wird beschrieben, dass der undotierte Katalysator-Precursor unter Rückflusskochen in einer wässrigen Lösung hergestellt wird. Der Katalysator-Precursor wird filtriert und gewaschen und in Isobutanol, in dem Eisen und Kobalt gelöst wurden, erneut unter Rückfluss gekocht. Es wird beschrieben, dass die Kobalt-Dotierung einen positiven Effekt hat. Bei der Eisen-Dotierung konnte hingegen kein Effekt festgestellt werden.

[0006] Mastuura et al. (Stud. Surf. Catal.(1995), 92, 185-190) offenbaren einen mit Eisen (II) oder Eisen (III) dotierten VPO-Katalysator. Es wird ein Katalysator mit einem Fe/V-Verhältnis von 0,05 bis 0,4 beschrieben. Als Eisenkomponente wird Eisenphosphat eingesetzt. Der dotierte Katalysator wird hergestellt, in dem der Katalysator-Precursor $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gemischt und in Toluol gerührt werden. Das Toluol wird verdampft und der Katalysator unter Einwirkung von Butan kalziniert/aktiviert. Es wird beschrieben, dass unter Verwendung von Eisen (II) bessere Ergebnisse erzielt werden als unter Verwendung von Eisen (III).

[0007] EP-A 92 619, EP-A 458 541 und US 4,244,878 offenbaren den Einsatz des Dotiermetalls Zink in VPO-Katalysatoren. Zink wird dabei in einem Verhältnis von Zink/Vanadium von 0,001 bis 0,4 eingesetzt.

[0008] WO 97/12674 und US 5,506,187 beschreiben eine Dotierung des VPO-Katalysators mit Molybdän. In der WO 97/12674 werden VPO-Katalysatoren offenbart, die ein Molybdän-Vanadium-Molverhältnis von 0,0020 und 0,0060 aufweisen, wobei Molybdän im wesentlichen auf der Oberfläche des Katalysators konzentriert ist.

[0009] US 4,062,873, US 4,699,985 und US 4,442,226 offenbaren die Verwendung von Silizium in VPO-Katalysatoren, in US 4,699,985 und US 4,442,226 erfolgt ferner die Dotierung mit mindestens einem weiteren Dotierungsmetall ausgewählt aus Indium, Tantal oder Antimon.

[0010] DE-A 30 18 849 beschreibt einen VPO-Katalysator, der mit Zink, Lithium und Silizium dotiert ist.

[0011] US 5,364,824 offenbart einen VPO-Katalysator, der beispielsweise mit Bismut oder Zirkonium in einem Verhältnis von Dotiermetall zu Vanadium von 0,007 bis 0,02 dotiert ist.

[0012] WO 00/44494 beschreibt ein Verfahren zum Aktivierung von VPO-Katalysatoren, wobei solche Katalysatoren, die mit Bismut oder mit Zink, Lithium und Molybdän dotiert waren, besonders gute Ergebnisse zeigen.

ten. Die Dotierungsmetalle wurden in einem Verhältnis von Dotiermetall zu Vanadium von 0,001 bis 0,15 eingesetzt.

[0013] EP-A 458 541, EP-A 655 951 und US 5,446,000 offenbaren einen VPO-Zn-Li Katalysator, der mit 0,005 bis 0,025 Mol, bzw. 0,001 bis 0,1 Mol, Molybdän pro Mol Vanadium dotiert ist. US 5,922,637 beschreibt einen VPO-Katalysator, der mit Zink, Lithium und/oder Molybdän dotiert ist.

[0014] EP-A 221 876 beschreibt VPO-Katalysatoren, die ferner Eisen und Lithium aufweisen in einem Verhältnis von Eisen/Vanadium von 0,001 bis 0,004 und von Lithium/Vanadium von 0,0015 bis 0,004. Der Katalysator wird hergestellt, in dem eine überwiegend vierwertiges Vanadium enthaltende Komponente mit einer Phosphor-Komponente und einer Promotor-Komponente enthaltend Eisen und Lithium in einem wasserfreiem Alkohol in Anwesenheit eines Chlorids umgesetzt werden. Es wird beschrieben, dass eine Maleinsäureanhydridausbeute von 48,5 bis 54,5 % und eine Maleinsäureanhydrid-Selektivität von 67,3 bis 69,8 % erreicht werden.

[0015] US 5,543,532 offenbart einen VPO-Katalysator, der als weitere Promotoren Antimon und darüber hinaus Eisen, Kupfer, Mangan, Aluminium, Lithium, Cer, Wismuth, Zinn, Gallium oder Kobalt enthält. Es werden vornehmlich VPO-Katalysatoren mit einer Antimon und Eisen Dotierung, wobei das Eisen in einem Verhältnis von Eisen/Vanadium von 0,01 bis 0,08 vorliegt. Die Dotierung erfolgt zusammen mit der V_2O_5 -Reduktion in wasserfreien Alkoholen. Bei einem 40 %-Umsatz werden Selektivitäten von 15 bis 74 % beschrieben.

[0016] Trotz des umfangreichen Stands der Technik auf dem Gebiet der VPO-Katalysatorforschung, besteht weiterhin Optimierungsbedarf in Hinblick auf eine verbesserte Ausbeute bei vergleichbarer Aktivität.

Aufgabenstellung

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach, einen Katalysator aufzuzeigen, der eine höhere Ausbeute bei einer vergleichbaren Aktivität zum Stand der Technik aufweist. Ferner bestand die Aufgabe darin, kostengünstige Dotierkomponenten aufzufinden. Darüber hinaus sollte ein Verfahren zur Herstellung von dotierten Katalysatoren aufgezeigt werden, das ein Einbringen der Dotierkomponente möglichst ohne einen überschüssigen Einsatz dieser Dotierkomponente ermöglicht. Ferner sollte die bei der Dotierung verwendete Lösemittelmenge reduziert werden.

[0018] Es wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen gefunden, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor, Eisen und Sauerstoff umfasst, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis $< 0,05$ besitzt, wobei als Eiseneinsatzstoff Fe(III)-Phosphat verwendet wird.

[0019] Vorteilhaft besitzt die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,01 bis 0,035.

[0020] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen vorteilhaft ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, bevorzugt von 0,9 bis 1,2, insbesondere von 1,0 bis 1,1. Die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums beträgt vorteilhaft +3,9 bis +4,4 und bevorzugt 4,0 bis 4,3. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen vorteilhaft eine BET-Oberfläche von $> 15 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von > 15 bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere von > 15 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie weisen vorteilhaft ein Porenvolumen von $> 0,1 \text{ ml/g}$, bevorzugt von 0,15 bis 0,5 ml/g und insbesondere von 0,15 bis 0,4 ml/g. Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt vorteilhaft 0,5 bis 1,5 kg/l und bevorzugt 0,5 bis 1,0 kg/l.

[0021] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können die Vanadium, Phosphor, Eisen und Sauerstoff enthaltende Aktivmasse beispielsweise in reiner, unverdünnter Form als sogenannter "Vollkatalysator" oder verdünnt mit einem bevorzugt oxidischen Trägermaterial als sogenannter "Mischkatalysator" enthalten. Als geeignete Trägermaterialien für die Mischkatalysatoren seien beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Bevorzugt sind Vollkatalysatoren.

[0022] Ein Vollkatalysator kann jedwede Form haben, bevorzugt sind Zylinder, Hohlzylinder, Trilobe, insbesondere Hohlzylinder, wie beispielsweise in der EP-A 1 487 576 und in der EP-A 552 287 beschrieben.

[0023] Der äußere Durchmesser d_1 des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt vorteilhaft 3 bis 10 mm, bevorzugt 4 bis 8 mm, insbesondere 5 bis 7 mm. Die Höhe h beträgt vorteilhaft 1 bis 10 mm, bevorzugt 2 bis 6

mm, insbesondere 3 bis 5 mm. Der Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung d_2 beträgt vorteilhaft 1 bis 8 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 mm.

[0024] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können ferner weitere Promotoren enthalten, vorteilhaft sind Lithium und Antimon ausgenommen. Als Promotoren sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen geeignet. Geeignete Promotoren sind beispielsweise in WO 97/12674 und WO 95/26817 sowie in US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 und US 4,795,818 beschrieben. Bevorzugt werden als weitere Promotoren Verbindungen der Elemente Molybdän, Zink, Hafnium, Zirkon, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silizium, Zinn, Niob, Kobalt und Wismut, insbesondere Molybdän, Zink, Wismut. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere weitere Promotoren enthalten. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im fertigen Katalysator im allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.%, jeweils als Oxid gerechnet.

[0025] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch sogenannte Hilfsmittel, wie etwa Tablettierhilfsmittel oder Porenbildner wie beispielsweise in der EP-B 1 261 424 in den Abschnitten [0021] und [0022] beschrieben.

[0026] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Eisen dotierten Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis 0,1 besitzt, (Verfahren 1) umfassend

a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z. B. V_2O_5) und Eisen (III) Phosphat mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z.B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen auf 75 bis 205°C. Gegebenenfalls kann diese Stufe in Gegenwart eines dispergierten, pulverförmigen Trägermaterials durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Umsetzung ohne Zusatz von Trägermaterial.

b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Eisen- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors ("VPO-Precursor"), z. B. durch Filtration oder Eindampfung.

c) Trocknung und/oder Vortempem des VPO-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung durch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Precursor. Als Trocknung wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 30 bis 250°C angesehen, welche in der Regel bei einem Druck von 0,0 ("Vakuum") bis 0,1 MPa abs ("Atmosphärendruck") durchgeführt wird (siehe WO 03//078059, Seite 15, Zeilen 12 bis 28). Als Vortemperung wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 200 bis 350°C, bevorzugt von 250 bis 350°C angesehen (siehe WO 03//078059, Seite 15, Zeile 30 bis Seite 16, Zeile 5). Dem getrockneten VPO-Precursor-Pulver kann nun gegebenenfalls pulverförmiges Trägermaterial und/oder ein sogenannter Porenbildner, insbesondere solche, die sich unter 250°C ohne Rückstand zersetzen, untermischt werden. Bevorzugt ist die Weiterverarbeitung ohne Zusatz eines Trägermaterials.

d) Formgebung durch Überführung in beispielsweise eine kugelförmigen, ringförmigen oder schalenförmigen Struktur. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung, vorteilhafterweise unter vorheriger Untermischung eines sogenannten Gleitmittels, wie etwa Graphit (z. B. feinteiliges Grafit der Fa. Timcal AG (San Antonio, USA), vom Typ TIMREX P 44 (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% ≥ 24 µm und ≤ 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m²/g).

e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält. Durch geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepasste Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasatmosphären kann die mechanische und katalytische Eigenschaft des Katalysators beeinflusst werden.

[0027] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Eisen dotierten Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis 0,1 besitzt, (Verfahren 2) umfassend

a₁) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z. B. V_2O_5) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z. B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt auf 100 bis 120°C, a₂) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf vorteilhaft 40 bis 90°C,

a₃) Zugabe einer zwei- oder dreiwertigen Eisenverbindung (z. B. Eisenphosphat) und,

a₄) erneutes Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt auf 100 bis 120°C.

b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Eisen- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors ("VPO-Precursor"), z. B. durch Filtration oder Eindampfung.

c) Trocknung und/oder Vortempem des VPO-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung durch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Precursor. Als Trocknung wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 30 bis 250°C angesehen, welche in der Regel bei einem Druck von 0,0

("Vakuum") bis 0,1 MPa abs ("Atmosphärendruck") durchgeführt wird (siehe WO 03//078059, Seite 15, Zeilen 12 bis 28). Als Vortemperatur wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 200 bis 350°C, bevorzugt von 250 bis 350°C angesehen (siehe WO 03//078059, Seite 15, Zeile 30 bis Seite 16, Zeile 5). Dem getrockneten VPO-Precursor-Pulver kann nun gegebenenfalls pulverförmiges Trägermaterial und/oder ein sogenannter Porenbildner, insbesondere solche, die sich unter 250°C ohne Rückstand zersetzen, untermischt werden. Bevorzugt ist die Weiterverarbeitung ohne Zusatz eines Trägermaterials.

d) Formgebung durch Überführung in beispielsweise eine kugelförmigen, ringförmigen oder schalenförmigen Struktur. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung, vorteilhafterweise unter vorheriger Untermischung eines sogenannten Gleitmittels, wie etwa Graphit (z. B. feinteiliges Grafit der Fa. Timcal AG (San Antonio, USA), vom Typ TIMREX P 44 (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% ≥ 24 µm und ≤ 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m²/g).

e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält. Durch geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepasste Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasatmosphären kann die mechanische und katalytische Eigenschaft des Katalysators beeinflusst werden.

[0028] Vorteilhaft wird das Eisen in Form von Fe(III)-Phosphat, Fe(III)-Acetylacetonat, Fe-Oxid, wie beispielsweise FeO, FeOOH oder Fe₂O₃, Fe-Vanadat, Fe-Molybdat, Fe(III)-Citrat oder in Form von Fe(II)-Oxalat eingesetzt. Es können auch Mischungen von Eisenverbindungen verwendet werden. Bevorzugt wird das Eisen in Form von Eisen-Molybdat oder Eisen-Phosphat eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das Eisen als Eisen(III)-Phosphat eingesetzt.

[0029] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Eisen dotierten Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis 0,1 besitzt, (Verfahren 3), in dem die Schritte a) und c) folgendes umfassen:

a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z. B. V₂O₅) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z. B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z. B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen.

b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Eisen- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors ("VPO-Precursor"), z. B. durch Filtration oder Eindampfung.

c) Trocknung und/oder Vortempern des VPO-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung durch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Precursor. Mischen des trockenen VPO-Precursor-Pulvers mit einer als Feststoff vorliegenden zwei- oder dreiwertigen Eisenverbindung, vor- oder nach dem Schritt der Trocknung und/oder Vortemperatur, bevorzugt nach diesem Schritt

d) und e) wie weiter vorne beschrieben.

[0030] Vorteilhaft besitzt die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis < 0,05, insbesondere von 0,01 bis 0,035.

[0031] Ferner kann die Zugabe der zwei- oder dreiwertigen Eisenverbindung durch Mischen mit dem bereits kalzinierten Katalysator erfolgen (Verfahren 4). D.h. die Schritte a) und b) werden analog zum Verfahren 3 durchgeführt, der anschließende Schritt c) wird analog zum Verfahren 1 durchgeführt, dann folgt der Schritt e) analog zum Verfahren 1, anschließend das Untermischen der Fe-Komponente und abschließend Schritt d) analog zum Verfahren 1.

[0032] Ferner kann die Dotierung auch via Intercalierung erfolgen, wie beispielsweise in Satsuma et.al., Catalysis Today 71 (2001) 161-167 beschrieben (Verfahren 5).

[0033] Ferner kann die zwei- oder dreiwertige Eisenverbindung auch vor der Zugabe der fünfwertigen Phosphorverbindung eingebracht werden (Verfahren 6).

[0034] Ferner kann die Zugabe der zwei- oder dreiwertige Eisenverbindung vor der Reduktion der V⁵⁺-Komponente erfolgen (Verfahren 7).

[0035] Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 3, insbesondere das Verfahren 2.

[0036] Besonders bevorzugt ist ein Katalysator herstellbar durch

a,) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z. B. V₂O₅) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z. B. Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z. B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt auf 100 bis 120°C,

- a₂) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf vorteilhaft 40 bis 90°C,
- a₃) Zugabe von Eisen(III) phosphat und,
- a₄) erneutes Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt auf 100 bis 120°C
- b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Eisen- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors
- c) Trocknung und/oder Vortempnern des VPO-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung durch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Precursor
- d) Formgebung durch Überführung in eine beispielsweise kugelförmigen, ringförmigen oder schalenförmigen Struktur
- e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält, wie beispielsweise in der WO03078310 auf Seite 20, Zeile 16 bis Seite 21, Zeile 35 beschrieben.

[0037] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

[0038] Als Reaktoren werden im allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Geeignete Rohrbündelreaktoren sind beispielsweise in der EP-B 1 261 424 in den Abschnitten [0033] und [0034] beschrieben.

[0039] Als Kohlenwasserstoffe sind im erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen geeignet, beispielsweise solche, wie in der EP-B 1 261 424 im Abschnitt [0035] beschrieben.

[0040] Das Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in DE-A 10235355, EP-B 1 261 424 in den Abschnitten [0032] bis [0050] und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1999 electronic release, Chapter „Maleic- and Fumaric acids, Maleic anhydride – production,“ beschrieben.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ermöglicht bei hohem Umsatz eine hohe Ausbeute an Maleinsäureanhydrid. Insbesondere wird unter Verwendung von Eisen (III) phosphat als Dotierkomponente und unter Verwendung des Dotierungsverfahrens 2 bei vergleichbarer Aktivität eine Ausbeuteverbesserung erlangt.

Ausführungsbeispiel

1.1 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 1 (nach dem Verfahren 1)

[0042] In einem mit Stickstoff inertisierten, über Druckwasser außenbeheizbaren 8 m³-Stahl/Email-Rührkessel mit Strombrechern wurden 4602 kg Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impeller-rührers wurde das Isobutanol unter Rückfluss auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde nun mit der Zugabe von 22,7 kg Fe(III) Phosphat ($W_{Fe} = 29,9 \text{ Gew. \%}$) begonnen. Anschließend wurde über die Förderschnecke mit der Zugabe von 690 kg Vanadiumpentoxid begonnen. Nachdem nach ca. 20 Minuten etwa 2/3 der gewünschten Menge an Vanadiumpentoxid zugegeben wurden, wurde bei weiterer Zugabe an Vanadiumpentoxid mit der Einpumpung von 805 kg 105%-iger Phosphorsäure begonnen. Nach Zugabe der Phosphorsäure wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 14 Stunden belassen. Anschließend wurde die Suspension in eine zuvor mit Stickstoff inertisierte und beheizte Druckfilternutsche abgelassen und bei einer Temperatur von etwa 100°C bei einem Druck oberhalb der Filternutsche von bis zu 0,35 MPa abs abfiltriert. Der Nutschkuchen wurde durch stetiges Einleiten von Stickstoff bei 100°C und unter Rühren mit einem mittig angeordneten, in der Höhe verstellbaren Rührer innerhalb von etwa einer Stunde trocken geblasen. Nach dem Trockenblasen wurde auf ca. 155°C aufgeheizt und auf einen Druck von 15 kPa abs (150 mbar abs) evakuiert. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt. Das Fe/V-Verhältnis betrug 0,016.

[0043] Anschließend wurde das getrocknete Pulver 2 Stunden unter Luft in einem Drehrohr mit einer Länge von 6,5 m, einem Innendurchmesser von 0,9 m und innenliegenden spiralförmigen Wendeln behandelt. Die Drehzahl des Drehrohres betrug 0,4 U/min. Das Pulver wurde in einer Menge von 60 kg/h in das Drehrohr gefördert. Die Luftzufuhr betrug 100 m³/h. Die direkt an der Außenseite des Drehrohrs gemessenen Temperaturen der fünf gleichlangen Heizzonen betragen 250°C, 300°C, 345°C, 345°C und 345°C.

1.2 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 2 (nach dem Verfahren 2)

[0044] In einem mit Stickstoff inertisierten, über Druckwasser außenbeheizbaren 8 m³-Stahl/Email-Rührkessel mit Strombrechern wurden 4602 kg Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impeller-Rührers wurde das Isobutanol unter Rückfluss auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde nun über die Förderschnecke mit der Zugabe von 690 kg Vanadiumpentoxid begonnen. Nachdem nach ca. 20 Minuten etwa 2/3 der gewünschten Menge an Vanadiumpentoxid zugegeben wurden, wurde bei weiterer Zugabe an Vanadiumpentoxid mit der Einpumpung von 805 kg 105%-iger Phosphorsäure begonnen. Nach Zugabe der Phosphorsäure wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 14 Stunden belassen. Im Anschluss daran wurde die heiße Suspension innerhalb von 70-80 Minuten auf 60°C abgekühlt und 22,7 kg Fe-(III)Phosphat ($w_{\text{Fe}} = 29,9 \text{ Gew. \%}$) zugegeben. Nach erneutem Hochheizen innerhalb von 70 Minuten auf Rückfluss kocht die Suspension für eine weitere Stunde. Anschließend wurde die Suspension in eine zuvor mit Stickstoff inertisierte und beheizte Druckfilternutsche abgelassen und bei einer Temperatur von etwa 100°C bei einem Druck oberhalb der Filternutsche von bis zu 0,35 MPa abs abfiltriert. Der Nutschkuchen wurde durch stetiges Einleiten von Stickstoff bei 100°C und unter Rühren mit einem mittig angeordneten, in der Höhe verstellbaren Rührer innerhalb von etwa einer Stunde trockengeblasen. Nach dem Trockenblasen wurde auf ca. 155°C aufgeheizt und auf einen Druck von 15 kPa abs (150 mbar abs) evakuiert. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt.

[0045] Das Fe/V-Verhältnis betrug 0,016.

[0046] Anschließend wurde das getrocknete Pulver 2 Stunden unter Luft in einem Drehrohr mit einer Länge von 6,5 m, einem Innendurchmesser von 0,9 m und innenliegenden spiralförmigen Wendeln behandelt. Die Drehzahl des Drehrohres betrug 0,4 U/min. Das Pulver wurde in einer Menge von 60 kg/h in das Drehrohr gefördert. Die Luftzufuhr betrug 100 m³/h. Die direkt an der Außenseite des Drehrohrs gemessenen Temperaturen der fünf gleichlangen Heizzonen betragen 250°C, 300°C, 345°C, 345°C und 345°C.

1.3 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 3 (nach dem Verfahren 3)

[0047] In einem mit Stickstoff inertisierten, über Druckwasser außenbeheizbaren 8 m³-Stahl/Email-Rührkessel mit Strombrechern wurden 4602 kg Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impeller-Rührers wurde das Isobutanol unter Rückfluss auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde nun über die Förderschnecke mit der Zugabe von 690 kg Vanadiumpentoxid begonnen. Nachdem nach ca. 20 Minuten etwa 2/3 der gewünschten Menge an Vanadiumpentoxid zugegeben wurden, wurde bei weiterer Zugabe an Vanadiumpentoxid mit der Einpumpung von 805 kg 105%-iger Phosphorsäure begonnen. Nach Zugabe der Phosphorsäure wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 14 Stunden belassen. Anschließend wurde die Suspension in eine zuvor mit Stickstoff inertisierte und beheizte Druckfilternutsche abgelassen und bei einer Temperatur von etwa 100°C bei einem Druck oberhalb der Filternutsche von bis zu 0,35 MPa abs abfiltriert. Der Nutschkuchen wurde durch stetiges Einleiten von Stickstoff bei 100°C und unter Rühren mit einem mittig angeordneten, in der Höhe verstellbaren Rührer innerhalb von etwa einer Stunde trockengeblasen. Nach dem Trockenblasen wurde auf ca. 155°C aufgeheizt und auf einen Druck von 15 kPa abs (150 mbar abs) evakuiert. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt.

[0048] Anschließend wurde das getrocknete Pulver 2 Stunden unter Luft in einem Drehrohr mit einer Länge von 6,5 m, einem Innendurchmesser von 0,9 m und innenliegenden spiralförmigen Wendeln behandelt. Die Drehzahl des Drehrohres betrug 0,4 U/min. Das Pulver wurde in einer Menge von 60 kg/h in das Drehrohr gefördert. Die Luftzufuhr betrug 100 m³/h. Die direkt an der Außenseite des Drehrohrs gemessenen Temperaturen der fünf gleichlangen Heizzonen betragen 250°C, 300°C, 345°C, 345°C und 345°C. Die Katalysatorprecursor wurden mit Fe-(III) Phosphat ($\text{FePO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$) in einem Fe/V-Atomverhältnis von 0,016 innig vermischt.

1.4 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 4 (nach dem Verfahren 1)

[0049] Gemäß 1.1 wurde ein Katalysator-Precursor hergestellt, wobei als Eiseneinsatzstoff Eisen (III) acetylacetonat verwendet wurde.

1.5 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 5 (nach dem Verfahren 2)

[0050] Gemäß 1.2 wurde ein Katalysator-Precursor hergestellt, wobei als Eiseneinsatzstoff Eisen (III) acetyl-

acetonat verwendet wurde.

1.6 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 6 (nach dem Verfahren 3)

[0051] Gemäß 1.3 wurde ein Katalysator-Precursor hergestellt, wobei als Eiseneinsatzstoff Eisen (III) acetylacetonat verwendet wurde.

1.7 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors 7

[0052] Gemäß 1.3 wurde ein Katalysator-Precursor hergestellt, wobei als Eiseneinsatzstoff Eisen (III) Oxid verwendet wurde.

1.8 Herstellung eines undotierten Katalysator-Precursors 8

[0053] Gemäß EP-A 1485203 wurde ein undotierter Katalysator-Precursor hergestellt [Seite 38, Abschnitt 25 (Beispiel 8)].

2. Herstellung der Katalysatoren

[0054] 2.1 Herstellung der Katalysatoren 3a, 4a, 5a, 6a, 7a und 8a

[0055] 400 g der Precursoren 3 bis 8 wurden mit 1 Gew% Graphit innig vermischt und mit Hilfe eines Walzen-Kompaktors (Fa. Powtec) zu einem Granulat weiterverarbeitet. Für die Weiterverarbeitung wurde die Siebfraction 0,7-1,0 mm des Granulates genutzt. 30 ml der Siebfraction 0,7 bis 1 mm des Splitts wurden in einen vertikalen Ofen (Rohrinnendurchmesser 26 mm, mit Thermohülse des Durchmessers 4 mm) gefüllt. Es wurden 25 NI/h Luft über den Precursor geführt, während die Temperatur von Raumtemperatur auf 250 °C angehoben wurde (Heizrate 5 °C/min). Nach dem Erreichen der Temperatur von 250 °C wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min die Ofentemperatur auf 330 °C weiter angehoben. Diese Temperatur wurde über einen Zeitraum von 40 min konstant gehalten. Unter Beibehaltung eines Volumenstroms von 25 NI/h wurde auf Stickstoff / Wasser (1:1) umgestellt und die Temperatur auf 425 °C angehoben (Heizrate 3 °C / min) und bei diese Temperatur über einen Zeitraum von 180 min gehalten. Abschließend wurde der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei weiterhin 25 NI/h N₂ über den Katalysator geleitet wurden.

2.2 Herstellung der Katalysatoren 1a, 2a, 3b und 8b

[0056] Der VPO-Precursor wurde mit 1 Gew.-% Graphit innig vermischt und in einem Walzen-Kompaktor kompaktiert. Das Feingut im Kompaktat mit einer Partikelgröße < 400 µm wurde abgeseibt und erneut der Kompaktierung zugeführt. Das Grobgut mit einer Partikelgröße > 400 µm wurde mit weiteren 2 Gew.-% Graphit vermischt und in einer Tablettiermaschine zu 5x3x2,5 mm Hohlzylindern (äußerer Durchmesser x Höhe x Durchmesser des inneren Lochs) tablettiert.

[0057] Der erhaltenen 5x3x2,5 mm Hohlzylindern wurden gemäß der WO 03/78059, Seite 39 unter Beispiel 9 kalziniert.

2.2.1 Röntgendiffraktometrische Analyse des Katalysators 2a

[0058] Zur röntgendiffraktometrische Analyse wurde der Katalysator 2a pulverisiert und in einem Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ „D5000 Fa. Siemens Theta/Theta“ vermessen. Die Messparameter waren wie folgt:

Kreisdurchmesser	435 mm
Röntgenstrahlung	CuK α
Röhrenspannung	40 kV
Röhrenstrom	40 mA
Aperturblende	Variabel V20
Streustrahlblende	Variabel V20
Sekundärmonochromator	Graphit
Monochromatorblende	0,1 mm
Szintillationszähler	
Detektorblende	0,6 mm
Schrittweite	0,02° 2 θ
Schrittmodus	kontinuierlich
Messzeit	3,6 s / Schritt
Messgeschwindigkeit	0,33° 2 θ / min

[0059] Das XRD-Spektrum des Katalysators 2a ist in der [Fig. 1](#) dargestellt.

3. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

3.1 Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid mit Hilfe einer Screeningreaktor-Versuchsanlage

[0060] Die Versuchsanlage war mit einer Feed-Dosiereinheit und einem elektrisch beheizten Reaktorrohr ausgestattet. Der verwendete Reaktor wies eine Rohrlänge von 30 cm und einem Innendurchmesser von 11 mm auf. Die Temperaturmessung erfolgte außen an der Heizschale des Reaktors. Es wurden jeweils 12 ml Katalysator in Form von Splitt der Korngröße 0.7 bis 1.0 mm mit dem gleichem Volumen Inertmaterial (Steatitkugeln) vermischt und in das Reaktionsrohr eingefüllt. Das verbleibende Leervolumen wurde mit Inertmaterial aufgefüllt. Folgende Reaktionsbedingungen wurden eingestellt: Die Katalysatorbestimmung erfolgte bei einer GHSV von 2000 h⁻¹, 2.0 Vol.-% n-Butan, 3 Vol% Wasser, 1,0 Vol-ppm Triethylphosphat und einem Reaktorüberdruck von 1 bar. Die Performance der Katalysatoren 3, 4, 5, 6, 7 und 8 wurden nach einer Laufzeit von 75-150 h bei einem Umsatz von ca. 85 % beurteilt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 3 dargestellt.

[0061] Angemerkt sei, dass sich die Screening-Versuche und der Modellrohr-Versuch nicht absolut vergleichen lassen.

3.2 Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid mit Hilfe einer Modellrohr-Versuchsanlage

[0062] Die Versuchsanlage war ausgestattet mit einer Zufuhr-Einheit und einem Reaktorrohr. Die Anlage wurde im "geraden Durchgang" betrieben, wie in der EP-B 1 261 424 beschrieben.

[0063] Der Kohlenwasserstoff wurde mengengeregelt in flüssiger Form über eine Pumpe zugegeben. Als Sauerstoff-haltiges Gas wurde Luft mengengeregelt zugegeben. Triethylphosphat (TEP) wurde ebenfalls mengengeregelt, gelöst in Wasser, in flüssiger Form zugegeben.

[0064] Die Rohrbündelreaktor-Einheit bestand aus einem Rohrbündelreaktor mit einem Reaktorrohr. Die Länge des Reaktorrohres betrug 6,5 m, der Innendurchmesser 22,3 mm. Innerhalb des Reaktorrohres befand sich in einem Schutzrohr mit 6 mm Außendurchmesser ein Multi-Thermoelement mit 20 Temperaturmeßstellen. Die Temperierung des Reaktors erfolgte durch einen Wärmeträger-Kreislauf mit einer Länge von 6,5 m. Als Wärmeträgermedium wurde eine Salzsäuremelze eingesetzt.

[0065] Das Reaktorrohr wurde von dem Reaktionsgasgemisch von oben nach unten durchströmt. Die oberen 0,2 m des 6,5 m langen Reaktorrohres blieben ungefüllt. Als Nächstes folgte eine 0,3 m lange Vorheizzone, welche mit Steatitformkörpern als Inertmaterial gefüllt war. Im Anschluss an die Vorheizzone folgte die Katalysatorschüttung, welche insgesamt 2180 ml Katalysator enthielt.

[0066] Direkt nach der Rohrbündelreaktor-Einheit wurde gasförmiges Produkt entnommen und der gaschromatographischen on-line Analytik zugeführt. Der Hauptstrom des gasförmigen Reaktorausstrags wurde aus der Anlage ausgeschleust.

[0067] Die Messungen erfolgten nach einer Mindestlaufzeit der Katalysatoren 1, 2, 3 und 8 von 150h. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Testung Screeninganlage (2 Vol% n-Butan, WHSV = 0,115 h⁻¹, 3 Vol% H₂O, 1 Vol-ppm TEP, p_{ein} = 1 barü)

Precursor	8	3	6	7
Katalysator	8a	3a	6a	7a
erfindungsge- mäÙ	nein	ja	ja	ja
BET-Oberfläche [m ² /g]	26	24	25	23
Umsatz [%]	85	85	85	85
T _{Reaktor} [°C]	419	405	408	401
Y _{MSA} [%]	57,2	59,7	59,4	59,3
S _{MSA} [%]	67,3	70,2	69,9	69,8

Tabelle 2: Testung Modellrohranlage (2 Vol% n-Butan, GHSV = 2000 h⁻¹, 3 Vol% H₂O, 2,25 Vol-ppm TEP, p_{ein} = 2,3 barü)

Precursor	8	1	2	3
Katalysator	8b	1a	2a	3b
erfindungsge- mäÙ	nein	ja	ja	ja
Dotiermethode		Verfahren 1	Verfahren 2	Verfahren 3
BET- Oberfläche [m ² /g]	29	25	30	29
Umsatz [%]	85	85	85	85
T _{Reaktor} [°C]	418	427	414	410
Y _{MSA} [%]	54,9	55,8	57,1	55,4
S _{MSA} [%]	64,6	65,6	67,2	65,2

Tabelle 3: Testung Screeninganlage (2 Vol% n-Butan, WHSV = 0,115 h⁻¹, 3 Vol% H₂O, 1 Vol-ppm TEP, p_{ein} = 1 barü)

Precursor	8	4	5	6
Katalysator	8a	4a	5a	6a
erfindungsge- mäÙ	nein	ja	ja	ja
Dotiermethode		Verfahren 1	Verfahren 2	Verfahren 3
BET- Oberfläche [m ² /g]	26	25	23	26
Umsatz [%]	85	85	85	85
T _{Reaktor} [°C]	419	406	405	408
Y _{MSA} [%]	57,2	59,7	60,3	59,4
S _{MSA} [%]	67,3	70,2	70,9	69,9

Definitionen:

WHSV	Masse Butan in g pro g Katalysator pro Stunde (weight hourly space velocity)
TEP	Triethylphosphat
p_{ein}	Reaktoreingangsdruck
GHSV	Gesamt-Gasstrom in Liter pro Liter Katalysator pro Stunde (gas hourly space velocity)
$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	Temperatur im Reaktor
$Y_{\text{MSA}} [\%]$	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid
$S_{\text{MSA}} [\%]$	Selektivität bezüglich Maleinsäureanhydrid

Patentansprüche

1. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor, Eisen und Sauerstoff umfasst, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis $< 0,05$ besitzt, wobei als Eiseneinsatzstoff Fe(III)-Phosphat verwendet wird.

2. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,01 bis 0,035 besitzt.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis 0,9 bis 1,5, die mittlere Oxidationsstufe +3,9 bis 4,4, die BET-Oberfläche von $> 15 \text{ m}^2/\text{g}$, das Porenvolumen von $> 0,1 \text{ ml/g}$ und die Schüttdichte 0,5 bis 1,5 kg/l beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Eisen dotierten Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis 0,01 besitzt, umfassend:

- a₁) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung unter Erwärmen auf 75 bis 205°C,
- a₂) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 40 bis 90°C,
- a₃) Zugabe einer zwei- oder dreiwertigen Eisenverbindung und
- a₄) Erneutes Erwärmen auf 75 bis 205°C
- b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Eisen- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors
- c) Trocknung und/oder Vortempemern des VPO-Precursors
- d) Formgebung durch Überführung in eine kugelförmigen, ringförmigen oder schalenförmigen Struktur
- e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisenverbindung Fe(III)-Phosphat, Fe(III)-Acetylacetonat, Fe-Oxid, Fe-Vanadat, Fe-Molybdat, Fe(III)-Citrat oder in Form von Fe(II)-Oxalat eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis $< 0,05$ aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisenverbindung Fe(III)-Phosphat verwendet wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Eisen dotierten Katalysators zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis 0,1 besitzt, umfassend:

- a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen
- b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors
- c) Trocknung und/oder Vortempemern des VPO-Precursors und Mischen des VPO-Precursor-Pulvers mit einer zwei- oder dreiwertigen Eisenverbindung
- d) Formgebung durch Überführung in eine kugelförmigen, ringförmigen oder schalenförmigen Struktur
- e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als zwei- oder dreiwertige Eisenverbindung eine Eisenverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe(III)-Phosphat, Fe(III)-Acetylacetonat, Fe-Oxid, Fe-Vanadat, Fe-Molybdat, Fe(III)-Citrat oder Fe(II)-Oxalat eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse ein Eisen/Vanadium-Atomverhältnis von 0,005 bis $< 0,05$ aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisenverbindung Fe(III)-Phosphat verwendet wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden gasen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 eingesetzt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

