



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 23 818 A1 2004.12.09**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 23 818.2**

(22) Anmeldetag: **23.05.2003**

(43) Offenlegungstag: **09.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 307/89**
B01J 21/06, B01J 35/10

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Storck, Sebastian, Dr.rer.nat., 68167 Mannheim, DE; Zühlke, Jürgen, Dr.rer.nat., 81377 München, DE; Neto, Samuel, Dr., 68161 Mannheim, DE; Rosowski, Frank, Dr., 68165 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid**

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Napthalin sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid unter Verwendung der Katalysatorsysteme.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mittels Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid unter Verwendung der Katalysatorsysteme.

[0002] Phthalsäureanhydrid wird technisch durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Rohrbündelreaktoren hergestellt. Ausgangsmaterial ist ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden o-Xylol und/oder Naphthalin. Das Gemisch wird durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre (Rohrbündelreaktor) geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei sich in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin in der ersten, obersten Katalysatorschicht und der aktiver Katalysator zum Gasaustritt hin in der letzten, untersten Katalysatorschicht befindet.

[0003] Mit dieser Maßnahme kann das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend angepasst werden.

[0004] Sehr unterschiedliche Arten der Aktivitätssteigerung sind im Stand der Technik beschrieben, beispielsweise:

In der DE-A-22 38 067 wird der Einsatz von zwei Katalysatorzonen unterschiedlicher Aktivität beschrieben. Die Aktivmassen unterscheiden sich im Anteil der Kaliumionen.

[0005] DE-A-198 23 275 beschreibt ein zweischichtiges Katalysatorsystem. Die Aktivitätsstrukturierung erfolgt über die Aktivmassenmenge auf dem Träger und über die Menge an zugesetzten Dotierungen in Form von Alkalimetallverbindungen in der Aktivmasse (siehe auch deutsche Patentanmeldung vom 19.02.2002 mit dem Aktenzeichen 10206989.1).

[0006] In der EP-A 1 063 222 wird beim Einsatz von drei oder mehrlagigen Katalysatorsystemen die Aktivität der einzelnen Zonen durch die Phosphormenge der Aktivmasse, die Menge der Aktivmasse auf dem Trägerring, die Menge der Alkalidotierung der Aktivmasse und der Füllhöhe der einzelnen Katalysatorlagen im Reaktionsrohr verändert.

[0007] WO 98/17608 beschreibt eine Aktivitätsstrukturierung mit Hilfe unterschiedlicher Porosität der verschiedenen Katalysatorschichten. Die Porosität wird durch das freie Volumen zwischen den beschichteten Formkörpern der Schüttung im Reaktionsrohr definiert.

[0008] In den einzelnen Katalysatorschichten ist Titandioxid in der Anatasmodifikation der Hauptbestandteil der Aktivmasse der Phthalsäureanhydridkatalysatoren und dient zur Trägerung der katalytisch aktiven und selektiven Vanadiumpentoxid Komponenten neben anderen Metalloxiden.

[0009] DE-A 21 06 796 beschreibt die Herstellung von Trägerkatalysatoren zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche von 15 bis 100 m²/g, vorzugsweise 25 bis 50 m²/g aufweist. Es wird offenbart, dass Mischungen aus Anatas der BET-Oberfläche von 7 bis 11 m²/g und Titandioxid-Hydrat der BET-Oberfläche > 100 m²/g besonders geeignet sind, wobei die Komponenten alleine nicht geeignet wären.

[0010] In der EP-A 744 214 werden Mischung von Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 11 m²/g und Titandioxidhydrat mit einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m²/g in einem Mischungsverhältnis von 1:3 bis 3:1 beschrieben.

[0011] Eine Mischung von Titandioxiden mit einer BET-Oberfläche von 7 bis 11 m²/g mit Titandioxid-Hydrat mit einer BET-Oberfläche von > 100 m²/g ist ferner in der DE-A 196 33 757 beschrieben. Beide Komponenten können im Verhältnis, bezogen auf ein Gramm TiO₂, von 1:9 bis 9:1 enthalten sein.

[0012] Weiter ist eine Mischung von Titandioxid mit Titandioxidhydrat im Mengenverhältnis 3:1 in der DE-A 22 38 067 beschrieben.

[0013] Ein Problem dieser Mischungen von Titandioxid mit Titandioxidhydraten stellt die Abnahme der BET-Oberflächen dieser Mischungen über die Lebensdauer dar.

[0014] In der EP-A 522 871 wird ein Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche des Titandioxids und der Katalysatoraktivität beschrieben. Gemäß dieser Schrift ist die Katalysatoraktivität bei einem Einsatz von Titandioxid mit BET-Oberflächen von unter $10 \text{ m}^2/\text{g}$ gering. Bei einem Einsatz von Titandioxid mit einer BET-Oberfläche größer als $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ist die Lebensdauer des Katalysators reduziert und die Phthalsäureanhydridausbeute sinkt stark ab. Bevorzugt sind BET-Oberflächen von 15 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0015] Bei mehrlagigen Katalysatorsystemen wirkt sich die Abnahme der Aktivität der ersten Katalysatorschicht im Bezug auf die Lebensdauer des Katalysators negativ aus. Mit zunehmender Alterung geht der Umsatz im Bereich der ersten hochselektiven Schicht zurück. Die Hauptreaktionszone wandert im Laufe der Katalysatorlebenszeit immer tiefer in das Katalysatorbett, d.h. der o-Xylo- oder Naphthalinfeed wird immer häufiger erst in den nachfolgenden weniger selektiven Schichten umgesetzt. Die Folge sind verringerte Phthalsäureanhydridausbeuten und eine erhöhte Konzentration an Nebenprodukten oder nicht umgesetzten Edukten. Um das Wandern der Hauptreaktionszone in die nachfolgenden Schichten zu vermeiden, kann die Salzbadtemperatur stetig angehoben werden. Mit zunehmender Lebensdauer der Katalysatoren führt allerdings auch diese Maßnahme zur Verringerung der Phthalsäureanhydridausbeute.

[0016] Die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid ist ferner umso geringer, je höher die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff ist, da eine hohe Beladung das Wandern der Hauptreaktionszone tiefer in das Katalysatorbett verstärkt. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen von 80 bis 120 g/Nm^3 erwünscht. Eine hohe Beladung führt demnach zu einer schnelleren Schädigung der Katalysatoren und somit zu kürzeren Standzeiten.

[0017] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zur Verfügung zu stellen, dass trotz hoher Beladung Phthalsäureanhydrid in hoher Ausbeute und guter Qualität, d.h. insbesondere mit geringem Phthalidanteil, liefert. Weiterhin soll die Standzeit der Katalysatoren verbessert werden.

[0018] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe mittels eines Katalysatorsystems gelöst werden konnte, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorschichten aufweist, deren Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht ansteigt und deren Aktivmasse neben Metalloxiden 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatasmodifikation enthält, wobei das Titandioxid

- (i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 5 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist,
- (ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und
- (iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist,

mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der obersten Schicht kleiner ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten und die BET-Oberfläche des Titandioxids in der untersten Schicht größer ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten.

[0019] Weiterhin wurde gefunden, dass sich Phthalsäureanhydrid vorteilhaft unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems herstellen lässt.

[0020] Bevorzugt besteht das Katalysatorsystem aus drei bis fünf Schichten, insbesondere aus vier Schichten. Im Falle eines dreilagigen Katalysatorsystems gilt für die BET-Oberfläche der eingesetzten Tiandioxide in Anatasmodifikation:

$$\text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(ii)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

im Falle eines vierlagigen Katalysatorsystems:

$$\text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(ii)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iib)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

und im Falle eines fünflagigen Katalysatorsystems:

$$\text{BET}_{\text{Zone(i)}} < \text{BET}_{\text{Zone(ii)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iib)}} \leq \text{BET}_{\text{Zone(iic)}} < \text{BET}_{\text{Zone(iii)}}$$

[0021] Bevorzugt weist das Titandioxid

- (i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 7 bis $25 \text{ m}^2/\text{g}$ auf,
- (ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, und
- (iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis $45 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

[0022] In einem vierlagigen Katalysatorsystem weist das Titandioxid der oberen Mittelschicht (ii) beispielsweise eine BET-Oberfläche von 10 bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere 10 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$, und das Titandioxid der unteren Mittelschicht (iib) eine BET-Oberfläche von 15 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere 15 bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$, auf.

[0023] In einem fünflagigen Katalysatorsystem weist das Titandioxid der oberen Mittelschicht (iia) beispielsweise eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m²/g, insbesondere 10 bis 30 m²/g, der mittleren Mittelschicht (iib) eine BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g, insbesondere 10 bis 35 m²/g, und der unteren Mittelschicht (iic) eine BET-Oberfläche von 15 bis 40 m²/g, insbesondere 15 bis 38 m²/g, auf.

[0024] Bevorzugt besteht das eingesetzte Titandioxid in mindestens einer Katalysatorschicht aus einem Gemisch von Titandioxiden unterschiedlicher BET-Oberflächen. Dieses Gemisch aus Titandioxid Typen beinhaltet beispielsweise ein niederoberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 5 bis 15 m²/g, insbesondere 5 bis 10 m²/g, und ein höheroberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 10 bis 70 m²/g, insbesondere 15 bis 50 m²/g. Insbesondere besteht das eingesetzte Titandioxid aus den zwei genannten Titandioxid Typen.

[0025] Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Titanoxidhydraten und deren Mischung mit niederoberflächigem TiO₂ hat das erfindungsgemäß eingesetzte Gemisch den Vorteil, dass sich die BET-Oberfläche über die Lebensdauer des erfindungsgemäßen Katalysators nicht verändert. Somit wird eine hohe Stabilität der Aktivität, d.h. eine längere Lebensdauer des Katalysators, gewährleistet.

[0026] Das eingesetzte Titandioxid besteht vorteilhaft aus einem Gemisch eines Titandioxids mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 15 m²/g und einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g in einem Verhältnis von

- (i) 1:1,5 bis 1:3 in der obersten Schicht
- (iia) 1:2 bis 1:4 in der oberen mittleren Schicht
- (iib) 1:2,5 bis 1:4 in der unteren mittleren Schicht und
- (iii) 1:3 bis 1:5 in der untersten Schicht.

[0027] Die Schüttungslänge der obersten Katalysatorschicht (i) beträgt vorteilhaft 80 bis 160 cm, die der oberen mittleren Katalysatorschicht (iia) 20 bis 60 cm, die der unteren mittleren Katalysatorschicht (iib) 30 bis 100 cm und die der untersten Katalysatorschicht (iii) 40 bis 90 cm.

[0028] Als Katalysatoren sind oxidische Trägerkatalysatoren geeignet. Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylool oder Naphthalin oder Gemischen davon verwendet man in der Regel kugelförmige, ringförmige oder schalenförmige Träger aus einem Silikat, Siliciumcarbid, Porzellan, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Rutil, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat oder Mischungen davon. Besonders bewährt haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf den Träger aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil dient vorzugsweise Vanadiumpentoxid. Weiter können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Derartige Promotoren sind beispielsweise die Alkalimetallocide, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid. Die Alkalimetallocide wirken beispielsweise als die Aktivität vermindernde und die Selektivität erhöhende Promotoren. Weiterhin können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt wurden (EP-A 744 214). Bevorzugt werden organische Binder wie in der DE-A 198 24 532 beschrieben verwendet. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE-A 21 06 796). Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

[0029] Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas (Ausgangsgasgemisch) wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren, wie Stickstoff und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf und/oder Kohlendioxid, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt. Das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 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. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 g bis 150 g je Nm³ Gas, insbesondere mit 60 bis 120 g je Nm³, des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

[0030] In mehrlagigen Katalysatorsystemen wird im Allgemeinen der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet, dass das Reaktionsgas zuerst mit diesem Katalysator und erst im Anschluß daran mit dem aktiveren Katalysator in der zweiten Schicht in Kontakt kommt. Anschließend kommt das Reaktionsgas mit den noch aktiveren Katalysatorschichten in Kontakt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.

[0031] Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C geleitet. Es wird vorteilhaft ein Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar, verwendet. Die Raumgeschwindigkeit liegt im allgemeinen bei 750 bis 5000 h⁻¹.

[0032] Die Hot-Spot-Temperatur der obersten Schicht beträgt vorzugsweise 400 bis 470°C, insbesondere liegt die maximal Temperatur unter 450°C. In der oder den Mittelschichten eines mehrlagigen Katalysatorsystems ist die Hot-Spot-Temperatur vorteilhaft kleiner als 420°C, insbesondere kleiner 410°C.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform eines dreilagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:

– für die erste, oberste Schicht (Schicht (i)):

7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g

– für die zweite, mittlere Schicht (Schicht (ii)):

7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g

– für die dritte, unterste Schicht (Schicht (iii)):

8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0 bis 0,3 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, insbesondere in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform eines vierlagigen Katalysatorsystems weisen die Katalysatoren beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:

– für die erste Schicht (Schicht (i)):

7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g

– für die zweite Schicht (Schicht (iia)):

7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

4 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35 m²/g

- für die dritte Schicht (Schicht (iib)):

7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

5 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (ber. als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 40 m²/g

- für die vierte Schicht (Schicht (iii)):

8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

[0035] Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finessing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei im Vergleich zum Katalysator der letzten Schicht vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator.

[0036] Durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem konnten die Standzeiten durch eine gleichmäßige Reaktionswärmeverteilung über die Katalysatorschüttung erhöht werden. Somit sinkt die maximale Hot-spot-Temperatur und die Phthalsäureanhydrid-Ausbeute kann bei geringen Nebenproduktkonzentrationen gesteigert werden.

[0037] Phthalsäureanhydrid lässt sich erfindungsgemäß auch bei hohen Beladungen, beispielsweise bei 80 bis 120 g/Nm³, mit o-Xylool und/oder Naphthalin und bei hohen Raumgeschwindigkeiten mit hoher Ausbeute und geringen Konzentrationen an Nebenprodukt, insbesondere Phthalid, herstellen. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Phthalid-Konzentration nicht höher als 0,05 Gew.-%, bezogen auf Phthalsäureanhydrid.

Beispiele:

Katalysator 1:4 Lagen

Oberschicht (i)

[0038] 29,3 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 69,8 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃, 0,49 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, Außendurchmesser (AD) × Länge (L) × Innendurchmesser (ID)) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0039] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 1,8 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs.

[0040] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 16,7 m²/g.

Obere Mittelschicht (iia)

[0041] 24,6 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 27 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale

betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0042] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,26 Gew.-% Cs.

[0043] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 22,5 m²/g.

Untere Mittelschicht (iib)

[0044] 24,8 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 27 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0045] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs.

[0046] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 22,5 m²/g.

Unterschicht (iii)

[0047] 17,2 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 69,1 g Anatas (BET-OF 27 m²/g), 21,9 V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0048] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,38 Gew.-% P.

[0049] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 23,4 m²/g.

Katalysator 2:4 Lagen

Oberschicht (i)

[0050] 29,3 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 69,8 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃, 0,49 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0051] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 1,8 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs.

[0052] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 16,7 m²/g.

Obere Mittelschicht (iia)

[0053] 24,6 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0054] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,26 Gew.-% Cs.

[0055] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 17,3 m²/g.

Untere Mittelschicht (iib)

[0056] 24,8 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0057] Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs.

[0058] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 17,3 m²/g.

Unterschicht (iii)

[0059] 17,2 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 69,1 g Anatas (BET-OF 27 m²/g), 21,9 V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400°C für 4h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,38 Gew.-% P.

[0060] Die BET-Oberfläche der TiO₂ Mischung betrug 23,4 m²/g.

Katalysator 3:4 Lagen (Vergleichsbeispiel)

Oberschicht (i)

[0061] 99,5 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃, 0,49 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die BET-Oberfläche des TiO₂ betrug 20,1 m²/g.

Obere Mittelschicht (iia)

[0062] 99,3 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0063] Die BET-Oberfläche des TiO₂ betrug 20,0 m²/g.

Untere Mittelschicht (iib)

[0064] 99,0 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,8 V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 × 7 × 4 mm, AD × L × ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

wichtes des fertigen Katalysators.

[0065] Die BET-Oberfläche des TiO_2 betrug $20,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Unterschicht (iii)

[0066] 86,5 g Anatas (BET-OF $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 21,9 V_2O_5 , 1,5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 Stunden lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, AD \times L \times ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators.

[0067] Die BET-Oberfläche des TiO_2 betrug $20,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Katalytische Tests:

[0068] Die Tests erfolgten in einem salzbadgekühltem Reaktor mit einer Länge von 3,85 m und einem Innen-durchmesser von 25 mm. Zur Aufnahme eines Temperaturprofils war der Reaktor mit einem über die gesamte Reaktorlänge beweglichen Thermoelement ausgestattet. Das Element wurde in einer Hülse mit einem Außen-durchmesser von 2 mm gehalten. Durch das Rohr wurden stündlich 4 Nm^3 -Luft mit o-Xylol (mindestens 98,5% Reinheit) von 0 bis 100 g/Nm^3 geleitet. Dabei wurden die unten zusammengefassten Ergebnisse erhalten ("PSA-Ausbeute" bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol).

Tabelle 1: Ergebnisse der katalytischen Tests

	Katalysator 1	Katalysator 2	Katalysator 3 Nicht Erfindungsgemäß
Schüttungslängen [cm]	130, 50, 80, 60	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
Beladung o-Xylol [g/Nm ³]	100	100	80
Laufzeit [d]	43	40	20
SBT [°C]	354	360	347
HST-OS [°C]	440	440	452
PHD [Gew.-%]	0,02	0,01	0,03
PSA-Ausbeute [Gew.-%]	113,5	113,7	111,3

[0069] Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

HST-OS
SBT
PHD
PSA

Hot Spot-Temperatur in der Oberschicht
Salzbadtemperatur
Phthalid
Phthalsäureanhydrid

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, das mindestens drei im Reaktionsrohr

übereinander angeordnete Katalysatorschichten aufweist, deren Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht ansteigt und deren Aktivmasse 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatasmodifikation enthält, wobei das Titandioxid

(i) in der obersten Schicht eine BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g aufweist,
(ii) in der oder den mittleren Schichten eine BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g aufweist und
(iii) in der untersten Schicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g aufweist,
mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der obersten Schicht kleiner ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten und die BET-Oberfläche des Titandioxids in der untersten Schicht größer ist als die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oder den mittleren Schichten.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in dem zwei mittlere Schichten (ii) vorliegen, deren Titandioxid in der oberen Mittelschicht eine BET-Oberfläche von 10 bis 35 m²/g und in der unteren Mittelschicht eine BET-Oberfläche von 15 bis 40 m²/g aufweist, mit der Maßgabe, dass die BET-Oberfläche des Titandioxids in der oberen Mittelschicht kleiner oder gleich der BET-Oberfläche der unteren Mittelschicht ist.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Titandioxid in mindestens einer Katalysatorschicht aus einem Gemisch von Titandioxiden unterschiedlicher BET-Oberfläche besteht.

4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, wobei das Gemisch aus einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 15 m²/g und aus einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g in einem Verhältnis

(i) von 1:1,5 bis 1:3 in der obersten Schicht,
(iia) von 1:2 bis 1:4 in der oberen mittleren Schicht,
(iib) von 1:2,5 bis 1:4 in der unteren mittleren Schicht und
(iii) von 1:3 bis 1:5 in der untersten Schicht
besteht.

5. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Schüttungslänge

(i) der obersten Katalysatorschicht 80 bis 160 cm,
(iia) der oberen mittleren Katalysatorschicht 20 bis 60 cm,
(iib) der unteren mittleren Katalysatorschicht 30 bis 100 cm und
(iii) der untersten Katalysatorschicht 40 bis 90 cm
beträgt.

6. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, das drei übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei

(i) der am geringsten aktive Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g,
(ii) der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g,
(iii) der aktivste Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 30 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0,05 bis 0,4 Gew.-% P, 0 bis 0,3 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

7. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, das vier übereinander angeordnete Schichten aufweist, wobei

(i) der am geringsten aktive Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g,
(iia) der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35 m²/g,
(iib) der nächst aktivere Katalysator auf Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall), 0 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest TiO₂ in Anatasmform mit einer BET-Oberfläche von 15

bis 40 m²/g,

(iii) der aktivste Katalysator auf Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 30 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 3 Gew.-% Sb₂O₃, 0,05 bis 0,4 Gew.-% P und als Rest TiO₂ in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

8. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von Xylol, Naphthalin oder Gemischen davon in einem Rohrbündelreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe über ein Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 7 geleitet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen