

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2007 (28.06.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/071749 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*B01J 23/68* (2006.01)    *B01J 37/08* (2006.01)  
*C07C 51/265* (2006.01)    *B01J 37/02* (2006.01)  
*C07C 51/31* (2006.01)    *B01J 35/00* (2006.01)

(74) Anwalt: PATENTANWÄLTE REITSTÖTTER  
KINZEBACH; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/070041

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2006 (20.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 061 382.9  
21. Dezember 2005 (21.12.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NETO, Samuel [FR/DE]; Louisenstr. 6, 01099 Dresden (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branchstr. 23, 69198 Schriesheim (DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE]; Burgstr. 28, 68165 Mannheim (DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). ZÜHLKE, Jürgen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE).

(76) Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONVERSION OF A PRECATALYST TO A CATALYTICALLY ACTIVE SILVER-VANADIUM OXIDE BRONZE

(54) Bezeichnung: UMWANDLUNG EINES PRÄKATALYSATORS IN EINE KATALYTISCH AKTIVE SILBER-VANADIUM-OXID-BRONZE

(57) Abstract: The invention relates to a method for converting a precatalyst which comprises a inert carrier, an organic carbon source and a silver and vanadium containing multimetal oxide to a gas phase oxidation catalyst comprising the inert carrier and a catalytically active silver-vanadium oxide bronze. According to said method, the precatalyst is thermally treated at a temperature of at least 350 °C in a gas atmosphere containing less than 10 % by volume of oxygen. Before the treatment, the carbon source quantity in the precatalyst is adjusted to a value below the critical quantity. The carbon quantity is reduced by separation at a temperature of 80 to 200 °C in an oxygen-containing atmosphere and concurrent decomposition of a portion of the carbon source. The catalysts so obtained are used for partial gas phase oxidation of aromatic hydrocarbons to aldehydes, carboxylic acids and/or carboxylic acid anhydrides.

WO 2007/071749 A1

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Umwandlung eines Prækatalysators, der einen inerten Träger, eine organische Kohlenstoffquelle und ein Silber und Vanadium enthaltendes Multimetalloxid umfasst, in einen Gasphasenoxidationskatalysator, der den inerten Träger und eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, bei dem man den Prækatalysator in einer Gasatmosphäre, die weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, bei einer Temperatur von wenigstens 350 °C thermisch behandelt, wobei man vor der thermischen Behandlung die Menge der Kohlenstoffquelle im Prækatalysator auf einen Wert unterhalb einer kritischen Menge einstellt. Die Verringerung des Kohlenstoffgehalts erfolgt durch Abbrennen bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre unter Zersetzung eines Teils der Kohlenstoffquelle. Die erhaltenen Katalysatoren dienen der Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden.

Umwandlung eines Präkatalysators in eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung eines Multimetallocid-Präkatalysators in einen Gasphasenoxidationskatalysator mit einer katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronze, insbesondere einen Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden.

10

Eine Vielzahl von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wird technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylo, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-

15 Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren hergestellt. Je nach Ausgangsmaterial werden so beispielsweise Benzaldehyd, Benzoësäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird ein sauerstoffhaltiges Gas, beispielsweise Luft, und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in  
20 denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet.

In der WO 00/27753, der WO 01/85337 und der WO 2005/012216 werden Silber- und Vanadiumoxid enthaltende Multimetallocide beschrieben. Bei der thermischen Behandlung werden die Multimetallocide in Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umgewandelt, die

25 die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen katalysieren. Unter Silber-Vanadiumoxid-Bronzen werden Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Ag : V-Verhältnis von weniger als 1 verstanden. Es handelt sich im Allgemeinen um halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt in Schicht- oder Tunnelstrukturen kristallisieren, wobei das Vanadium im  $[V_2O_5]$ -  
30 Wirtsgitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt. Die thermische Umwandlung der Multimetallocide zu Silber-Vanadiumoxid-Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die im Einzelnen noch nicht verstanden sind.

In der Praxis wird das Multimetallocid als Schicht auf einen inerten Träger aufgebracht,

35 wobei man einen so genannten Präkatalysator erhält. Die Umwandlung des Präkatalysators in den aktiven Katalysator erfolgt meist *in situ* im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. Um eine thermische Schädigung des Katalysators zu vermeiden, muss bei der *in situ*-Umwandlung die Kohlenwasserstoffbeladung des Gasstroms mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff von sehr niedrigen Werten langsam gesteigert werden, wobei die Hot-Spot-Temperatur in der Kataly-  
40

satorschüttung kontrolliert wird. Es zieht sich in der Regel über mehrere Tage oder Wochen hin, bis die endgültige Beladung erreicht ist, bei der die produktive Kohlenwasserstoff-Oxidation erfolgt.

- 5 Wie dargelegt, ist die *in situ*-Umwandlung der Präkatalysatoren ein zeitaufwändiger Prozess. Außerdem ist die genaue Dosierung der geringen Kohlenwasserstoffmengen zu Beginn des Prozesses vielfach schwierig. Es ist daher wünschenswert, die Präkatalysatoren außerhalb des Gasphasenoxidationsreaktors geeignet vorzubehandeln, so dass die produktive Gasphasenoxidation unmittelbar nach dem Katalysatoreinbau ge-  
10 startet werden kann.

- Die WO 00/27753 offenbart, dass die Umwandlung des Präkatalysators auch außerhalb des Oxidationsreaktors durch thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 200 bis 650 °C erfolgen kann, wobei Einflussgrößen, wie die Zusammensetzung der  
15 Gasatmosphäre, An- oder Abwesenheit eines Bindemittels sowie Art und Menge eines Bindemittels zu berücksichtigen sind. Die optimalen Bedingungen sollen in einem Vorversuch ermittelt werden. Genauere Angaben zu diesen Bedingungen macht die Druckschrift nicht.
- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein zweckmäßiges Verfahren anzugeben, nach dem die Präkatalysatoren außerhalb des Oxidationsreaktors in die aktiven Gasphasenoxidationskatalysatoren umgewandelt werden können.
- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Umwandlung eines  
25 Präkatalysators, der einen inerten Träger, eine organische Kohlenstoffquelle und ein Silber und Vanadium enthaltendes Multimetallocid umfasst, in einen Gasphasenoxidationskatalysator, der den inerten Träger und eine katalytisch aktive Silber-Vanadium-oxid-Bronze umfasst, bei dem man den Präkatalysator in einer Gasatmosphäre, die weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, bei einer Temperatur von wenigstens 350 °C  
30 thermisch behandelt, wobei man vor der thermischen Behandlung die Menge der Kohlenstoffquelle im Präkatalysator auf einen (von Null verschiedenen) Wert unterhalb einer kritischen Menge einstellt und die kritische Menge als die Menge an Kohlenstoffquelle definiert ist, ab der bei der thermischen Behandlung des Präkatalysators eine Reduktion zu elementarem Silber erfolgt.  
35 Im Ausgangs-Multimetallocid liegt das Vanadium in der Oxidationsstufe 5 (Vanadium(V)) vor; in der Silber-Vanadiumoxid-Bronze beträgt die durchschnittliche Vanadiumoxidationsstufe typischerweise 4,5 bis 4,9, insbesondere 4,6 bis 4,7.
- 40 Die nach der erfindungsgemäßen thermischen Behandlung erhaltenen Katalysatoren zeigen eine ausreichende Abriebfestigkeit und können problemlos gehandhabt, transportiert und in Reaktionsrohre eingefüllt werden.

Die Gasatmosphäre, in der die thermische Behandlung erfolgt, enthält weniger als 10 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 3 Vol.-% und insbesondere weniger als 1 Vol.-% (molekularen) Sauerstoff. In der Regel verwendet man ein Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, das im Wesentlichen sauerstofffrei ist. Zweckmäßigerweise wird die thermische Behandlung in einem Gasstrom, vorzugsweise einem Inertgasstrom, durchführt.

Die thermische Behandlung kann in allen geeigneten Apparaten durchgeführt werden, z. B. in Hordenöfen, Drehkugelöfen, beheizbaren Reaktoren, in denen eine Schüttung des Präkatalysators vom Gasstrom durchströmt wird, und dergleichen. Die thermische Behandlung erfolgt bei einer Temperatur von wenigstens 350 °C, vorzugsweise wenigstens 400 °C, insbesondere 400 bis 600 °C. Höhere Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereichs führen üblicherweise zu einer höheren Kristallinität und einer geringeren BET-Oberfläche der Silber-Vanadiumoxid-Bronze. Die Aufheizrate ist nicht besonders kritisch, 1 bis 10 °C/min sind im Allgemeinen geeignet. Die Dauer der thermischen Behandlung beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden.

Der Präkatalysator enthält eine organische Kohlenstoffquelle. Die Kohlenstoffquelle dient bei der thermischen Behandlung des Präkatalysators vermutlich als Reduktionsmittel für eine teilweise Reduktion des im Multimetalloxid enthaltenen Vanadium(V) zu V(IV) vorliegt.

Als Kohlenstoffquellen eignen sich typische Hilfsstoffe, die bei der Herstellung der Präkatalysatoren z. B. als Porenbildner oder Bindemittel verwendet werden. Im Allgemeinen handelt es sich um (i) Verbindungen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist unter OH, C=O und NH<sub>2</sub>; und/oder (ii) polymere Verbindungen, die aufgebaut sind aus Wiederholungseinheiten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist unter OH, C=O und NH<sub>2</sub>. Die Ketogruppe (C=O) kann auch Bestandteil einer Carboxamid-, Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonsäureanhydridgruppe sein. Bevorzugt ist die Kohlenstoffquelle ausgewählt ist unter Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter OH, C=O und NH<sub>2</sub>.

Zu den geeigneten Kohlenstoffquellen zählen beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Pentosen, Hexosen, Oxalsäure, Ammoniumoxalat, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, o-, m- und p-Tolylsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon;

Zu den geeigneten Kohlenstoffquellen zählen weiterhin Polymere wie Polyalkylenglycole, Polyalkylenamine, Polysaccharide, Polyvinylalkohol, Vinylacetat/Vinylaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere.

Es wurde gefunden, dass die Menge der Kohlenstoffquelle im Prækatalysator kontrolliert werden muss. Ist die Menge der Kohlenstoffquelle zu hoch, wird bei der thermischen Behandlung des Prækatalysators keine Silber-Vanadiumoxid-Bronze gebildet, sondern die im Multimetalloxid enthaltenen Silberionen werden zu elementarem Silber reduziert. Während die Silber-Vanadiumoxid-Bronze eine dunkelgrüne Farbe aufweist, erscheint das auf dem Katalysator abgeschiedene elementare Silber schwarz. Das Vorhandensein von elementarem Silber kann auch im Pulverröntgendiffraktogramm am Auftreten von Beugungsreflexen festgestellt werden, die dem kubischen Silbergitter zuzuordnen sind. Überraschenderweise findet die Reduktion zu elementarem Silber ab einem Grenzwert der Menge der Kohlenstoffquelle schlagartig statt. Der Grenzwert wird für die Zwecke der vorliegenden Patentanmeldung als "kritische Menge an Kohlenstoffquelle" bezeichnet.

Die kritische Menge hängt von der chemischen Natur der Kohlenstoffquelle ab. Sie kann vom Fachmann in Vorversuchen leicht ermittelt werden. Z. B. kann eine Probemenge eines Prækatalysator mit einem gegebenen Gehalt an Kohlenstoffquelle der thermischen Behandlung (z. B. 4 Stunden bei 490 °C im Stickstoffstrom) unterzogen werden, und der erhaltene Katalysator auf das Auftreten von elementarem Silber untersucht werden. Erfolgte eine Reduktion zu elementarem Silber, so kann der Fachmann (in einer frischen Probemenge des Prækatalysators) den Kohlenstoffgehalt (gemäß dem nachstehend beschriebenen Verfahren) schrittweise senken und den Prækatalysator erneut einer thermischen Behandlung unterwerfen. Auf diese Weise kann die kritische Menge ohne Weiteres anhand weniger Versuche rasch eingegrenzt werden.

Vorzugsweise stellt man die Menge der Kohlenstoffquelle im Prækatalysator vor der thermischen Behandlung auf einen Wert von weniger als 2 Gew.-% (gerechnet als Kohlenstoff bezogen auf das Gewicht des Multimetalloxids) ein, z. B. einen Wert im Bereich von 0,5 bis weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt auf einen Wert von weniger als oder gleich 1,3 Gew.-%. Die Menge der Kohlenstoffquelle im Prækatalysator vor der thermischen Behandlung beträgt im Allgemeinen wenigstens 0,1 Gew.-%, meist wenigstens 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Multimetalloxids.

Der Kohlenstoffgehalt kann ermittelt werden, indem man eine genau eingewogene Probe der Aktivmasse des (Prä)katalysators im Sauerstoffstrom verbrennt und das gebildete Kohlendioxid quantitativ detektiert, z. B. mittels einer IR-Zelle.

Um den Gehalt der Kohlenstoffquelle geeignet einzustellen, kann der Fachmann bei der Herstellung des Prækatalysators konsequent Porenbilder, Bindemittel und weitere Hilfsstoffe mit geringem Kohlenstoffgehalt auswählen bzw. kohlenstoffhaltige Hilfsstoffe nur in untergeordneten Mengen verwenden. Im Allgemeinen ist es aber im Hinblick auf eine vernünftige Haftung des Multimetalloxids auf dem Träger, eine gewünschte Porenstruktur und andere Faktoren unerlässlich, bei der Prækatalysatorherstellung größere Mengen kohlenstoffhaltiger Hilfsstoffe zu verwenden.

In den meisten Fällen enthält der Prækatalysator daher anfangs eine Menge an Kohlenstoffquelle, die größer ist als die kritische Menge oder dieser entspricht. Meist ent-

- hält der unbehandelte Präkatalysator Mengen an Kohlenstoffquellen, die 3 bis 10 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das Gewicht des Multimetallocoids, entsprechen. Man kann die Menge an Kohlenstoffquelle auf einen Wert unterhalb der kritischen Menge einstellen, indem man den Präkatalysator in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C tempert bzw. abbrennt. Unter "Abbrennen" soll eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts verstanden werden, wobei ein Teil der Kohlenstoffquelle verdampft, absublimiert und/oder oxidativ zu gasförmigen Produkten wie Kohlendioxid zersetzt wird.
- 10 Das Abbrennen kann in allen geeigneten Apparaten durchgeführt werden, z. B. solchen, wie sie für die anschließende thermische Behandlung des Präkatalysators verwendet werden. Um eine allzu rasche Zersetzung der Kohlenstoffquelle mit stark exothermer Wärmetönung und eine potentielle thermische Schädigung des Katalysators zu vermeiden, umfasst das Abbrennen vorzugsweise wenigstens eine Aufheizphase, 15 während welcher man die Temperatur des Präkatalysators mit einer Rate von weniger als 5 °C/min (insbesondere weniger als 1,5 °C/min) erhöht, und wenigstens eine Plateauphase, während welcher man die Temperatur des Präkatalysts im Wesentlichen konstant hält.
- 20 Das Abbrennen erfolgt in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre; die Atmosphäre enthält vorzugsweise wenigstens 5 Vol.-%, z.B. wenigstens 12,5 Vol.-%, und bis zu 25 Vol.-% (molekularen) Sauerstoff. Geeigneterweise verwendet man Luft. Besonders bevorzugt führt man das Abbrennen in einem Luftstrom durch. Das Abbrennen erfolgt bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 190 °C.
- 25 Geeignete Multimetallocide, ihre Herstellung und ihre Aufbringung auf inerte Träger sind an sich bekannt und z. B. in der WO 00/27753, WO 01/85337 und WO 2005/012216 beschrieben.
- 30 Im Allgemeinen weist das Multimetallocid die allgemeine Formel I auf:
- $$\text{Ag}_{a-c}\text{Q}_b\text{M}_c\text{V}_2\text{O}_d * e \text{H}_2\text{O}, \quad \text{I}$$
- worin
- 35 a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9;
- 40 Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,
- b einen Wert von 0 bis 0,3 hat, vorzugsweise 0 bis 0,1
- M für wenigstens ein unter Alkali- und Erdalkalimetallen, Bi, Tl, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Mo, Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes

Metall steht, vorzugsweise Nb, Ce, W, Mn und Ta, insbesondere Ce und Mn, wo-  
von Ce am meisten bevorzugt ist

- 5      c      einen Wert von 0 bis 0,5 hat, vorzugsweise 0,005 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis  
0,1; mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
- d      eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff ver-  
schiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- 10    e      einen Wert von 0 bis 20 hat, vorzugsweise 0 bis 5.

Vorzugsweise liegt das Multimetallocid in einer Kristallstruktur vor, deren Pulverrönt-  
gendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d = 15,23 \pm 0,6$ ,  
 $12,16 \pm 0,4$ ,  $10,68 \pm 0,3$ ,  $3,41 \pm 0,04$ ,  $3,09 \pm 0,04$ ,  $3,02 \pm 0,04$ ,  $2,36 \pm 0,04$  und  $1,80 \pm$   
15     $0,04 \text{ \AA}$  gekennzeichnet ist.

In der Regel weist das vollständige Pulverröntgenbeugungsdiagramm des Multimetall-  
oxids der Formel I unter anderem die in Tabelle 1 aufgelisteten 17 Beugungsreflexe  
auf. Weniger intensive Beugungsreflexe des Pulverröntgendiagramms der Multimetall-  
oxide der Formel I wurden in Tabelle 1 nicht berücksichtigt.

Tabelle 1:

Beugungsreflex	$d$	$I_{\text{rel}} (\%)$
1	$15,23 \pm 0,6$	16
2	$12,16 \pm 0,4$	11
3	$10,68 \pm 0,3$	18
4	$5,06 \pm 0,06$	11
5	$4,37 \pm 0,04$	23
6	$3,86 \pm 0,04$	16
7	$3,41 \pm 0,04$	80
8	$3,09 \pm 0,04$	61
9	$3,02 \pm 0,04$	100
10	$2,58 \pm 0,04$	23
11	$2,48 \pm 0,04$	24
12	$2,42 \pm 0,04$	23
13	$2,36 \pm 0,04$	38
14	$2,04 \pm 0,04$	26
15	$1,93 \pm 0,04$	31

16	$1,80 \pm 0,04$	43
17	$1,55 \pm 0,04$	36

Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d[\text{\AA}]$ , die sich aus dem gemessenen Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

Die spezifische Oberfläche nach BET, gemessen gemäß DIN 66 131, die auf den "Recommendations 1984" der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (s. Pure & Appl. Chem. 57, 603 (1985)) basiert, beträgt in der Regel mehr als  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt 3 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere 10 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt 20 bis  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- Zur Herstellung der Multimetalloxide wird im Allgemeinen eine Suspension von Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) mit der Lösung einer Silberverbindung und einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M sowie gegebenenfalls der Lösung einer Verbindung von Q erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung können polare organische Lösungsmittel dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet.
- Sofern mit verwendet, können das oder die Elemente Q aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi in elementarer Form oder als Oxide oder Hydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden ihre teilneutralisierten oder freien Säuren verwendet, wie Phosphorsäure, Arsenwasserstoffsäure, Antimonwasserstoffsäure, die Ammoniumhydrogenphosphate, -arsenate, -antimonate und -bismutate und die Alkalihydrogenphosphate, -arsenate, -antimonate und -bismutate. Ganz besonders bevorzugt verwendet man als Element Q Phosphor allein, insbesondere in Form von Phosphorsäure, phosphoriger Säure, hypophosphoriger Säure, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäureester und vor allem als Ammoniumdihydrogenphosphat.
- Als Salze der Metallkomponente M werden in der Regel wasserlösliche Salze verwendet, beispielsweise die Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate. Bevorzugt werden die Nitrate der betreffenden Metallkomponente M verwendet, insbesondere Cernitrat oder Mangannitrat.
- Die Umsetzung des  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit der Silberverbindung, der Verbindung der Metallkomponente M und gegebenenfalls Q kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis  $375^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei 20 bis  $100^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt bei 60 bis  $100^\circ\text{C}$  vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der

Temperatur des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3 Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise auf 5 Tage und mehr, ist möglich. In der Regel wird die Umsetzung des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit der Silberverbindung, der Verbindung der Metallkomponente M zum Multimetallocid während eines Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt. Bei der Umsetzung verändert sich die orangefarbene Farbe der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Suspension und es bildet sich die neue Verbindung in Form einer dunkelbraunen Suspension.

Das so gebildete Multimetallocid kann aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Besonders vorteilhaft wird die erhaltene Multimetallocid-Suspension sprühgetrocknet. Die Sprühgetrocknung wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder verminderter Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases – im Allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühgetrockner wird vorteilhaft so gewählt, dass die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200 °C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 140 °C eingestellt.

Bei dem Präkatalysator handelt es sich um eine Vorstufe des Katalysators, der aus einem inertem Trägermaterial und wenigstens einer darauf schalenförmig aufgebrachten Schicht besteht, wobei diese Schicht vorzugsweise 30 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetallocoids gemäß Formel I enthalten. Besonders bevorzugt besteht die Schicht vollständig aus einem Multimetallocid gemäß Formel I. Enthält die katalytisch aktive Schicht außer dem Multimetallocid gemäß Formel I noch weitere Komponenten, können dies z. B. Inertmaterialien, wie Siliciumcarbid oder Steatit, oder aber auch sonstige bekannte Katalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis sein. Vorzugsweise enthält der Präkatalysator 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetallocid.

Als inertes Trägermaterial für die Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der

- Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Der Träger ist im Allgemeinen "nicht-porös". Der Begriff ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Prækatalysatoren und Schalenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Wie erwähnt, können die vorstehend genannten Trägermaterialien in Pulverform auch der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zugemischt werden.
- Zur schalenförmigen Beschichtung des inerten Trägermaterials mit dem Multimetalloxid können bekannte Methoden angewandt werden. Beispielsweise kann eine Aufschämmung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des Multimetalloxids in einer beheizten Dragiertrommel auf den Katalysatorträger aufgesprührt werden. Es können auch Wirbelbettbeschichter zur schalenförmigen Aufbringung des Multimetalloxids auf den Katalysatorträger eingesetzt werden. Die Suspension des Multimetalloxids kann in Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylethylharnstoff, oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, zubereitet werden. Man kann organische Bindemittel, bevorzugt Copolymeren, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zusetzen, wobei im Allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt werden. Geeignete Bindemittel sind z. B. Vinylacetat/Vinylaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymeren.
- Die Schalenkatalysatoren werden für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von o-Xylool und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Toluol zu Benzoesäure und/oder Benzaldehyd, mit einem moleku-

Iaren Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet. Die Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im Allgemeinen in 5 separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.

Die Schalenkatalysatoren oder Präkatalysatoren werden hierzu in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z. B. mittels einer Salzschnmelze, auf die 10 Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von 100 bis 650 °C und vorzugsweise 250 bis 480 °C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h<sup>-1</sup> geleitet.

15 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 Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen 20 Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 30 bis 300 g je Nm<sup>3</sup>, bevorzugt mit 70 bis 25 150 g je Nm<sup>3</sup> Gas des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt. Besonders vorteilhaft wird als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet.

30 Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, die sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff zunächst an einer Schüttung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators unter 35 Teilumsatz zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch oder eine Fraktion davon kann man dann mit wenigstens einem weiteren Katalysator in Kontakt bringen, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.

40 Vorzugsweise leitet man den gasförmigen Strom nacheinander über ein Bett eines stromaufwärts gelegenen Katalysators und ein Bett eines stromabwärts gelegenen

Katalysators leitet, wobei das Bett des stromaufwärts gelegenen Katalysators einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält und das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens einen Katalysator enthält, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält. Im Allgemeinen enthält die katalytisch aktive 5 Masse des stromabwärts gelegenen Katalysators 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als  $V_2O_5$ , 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als  $TiO_2$ , bis zu 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, bis zu 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und bis zu 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als  $Sb_2O_3$ . Mit Vorteil umfasst das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens zwei 10 Lagen von Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse unterschiedlichen Cs-Gehalt aufweist, wobei der Cs-Gehalt im Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms abnimmt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher veranschaulicht.

### Beispiele

#### Beispiel 1

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60 °C wurden 102 g  $V_2O_5$  (= 0,56 Mol) unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde mit einer wässrigen Lösung von 4,94 g  $CeNO_3 \cdot 6 H_2O$  (= 0,011 Mol, Aldrich, Reinheit 99 %) versetzt. In die erhaltene orangefarbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 68 g  $AgNO_3$  (= 0,398 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 350 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 110 °C). Das Pulver hatte die Zusammensetzung 30  $Ce_{0,02}Ag_{0,71}V_2O_x$ .

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 61 m<sup>2</sup>/g. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm mit Hilfe eines Diffraktometers D 5000 der Firma Siemens unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Sekundär-Monochromator und Szintillationsdetektor ausgestattet. Aus dem Pulverröntgendiagramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] erhalten: 15,04 (11,9), 11,99 (8,5), 10,66 (15,1), 5,05 (12,5), 4,35 (23), 3,85 (16,9), 3,41 (62,6), 3,09 (55,1), 40 3,02 (100), 2,58 (23,8), 2,48 (27,7), 2,42 (25,1), 2,36 (34,2), 2,04 (26,4), 1,93 (33,2), 1,80 (35,1), 1,55 (37,8).

Das Pulver wie folgt auf Magnesiumsilikat-Ringe aufgebracht: 350 g Steatit-Ringe mit einem äußerem Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 3 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20 °C während 20 min mit 85 g des  
5 Pulvers und 8,5 g Oxalsäure unter Zusatz von 50 ml einer 12,5 Gew.-% wässrigen Glycerin-Lösung beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach einstündiger Wärmebehandlung bei 450 °C 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators. Der Kohlenstoffgehalt betrug etwa 4  
10 Ge.-% (bezogen auf die Aktivmasse).

Nach der Beschichtung wurde der Präkatalysator in einem Umluftofen unter einer Luft-Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 0,33 °C/min auf 140 °C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Behandlung betrug der Kohlenstoffanteil  
15 im Präkatalysator etwa 1 Gew.-% (bezogen auf die Aktivmasse). Danach wurde der Präkatalysator unter in einem Drehkugelofen (Kugel von 500 ml) unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 Nl/h.g<sub>Aktivmasse</sub> N<sub>2</sub>) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min auf 490 °C erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

20 Nach dieser Behandlung erschien die Aktivmasse dunkelgrün; der Kohlenstoffgehalt betrug 0,007 Gew.-% (bezogen auf die Aktivmasse). Mittels Röntgendiffraktometrie wurde gezeigt, dass es sich um eine kristalline δ-Bronze handelte. Die BET-Oberfläche betrug 3,9 m<sup>2</sup>/g, die durchschnittliche Vanadiumoxidationsstufe 4,67.  
25 Nach dem Einbau des so vorbereiteten Katalysators in einen Oxidationsreaktor zusammen mit zwei nachgeordneten Schichten unterschiedlich aktiver V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren konnte die Gasphasenoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid mit einer Anfangsbeladung von etwa 30 g/Nm<sup>3</sup> Luft gestartet werden, die zügig auf etwa 80 g/Nm<sup>3</sup> gesteigert werden konnte.

30 Zum Vergleich wies eine Ausbauprobe eines in situ hergestellten Katalysators einen Kohlenstoffgehalt 0,005 Gew.-% auf (bezogen auf die Aktivmasse). Laut Röntgendiffraktometrie handelte es sich bei der Ausbauprobe um eine kristalline δ-Bronze (Aus dem Pulverröntgendiagramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den  
35 dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] erhalten: 4,85 (9,8), 3,50 (14,8), 3,25 (39,9), 2,93 (100), 2,78 (36,2), 2,55 (35,3), 2,43 (18,6), 1,97 (15,2), 1,95 (28,1), 1,86 (16,5), 1,83 (37,5), 1,52 (23,5).). Die BET-Oberfläche betrug 6,7 m<sup>2</sup>/g, die durchschnittliche Vanadiumoxidationsstufe 4,63.

40 Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch der Präkatalysator im ersten Behandlungsschritt nur 2 Stunden auf 100 °C an der Luft erwärmt wurde. Der Kohlenstoffgehalt im

Präkatalysator betrug 2,6 Gew.-%. Danach wurde der Präkatalysator 4 Stunden im Stickstoffstrom auf 450 °C gehalten.

Der erhaltene Katalysator war schwarz; im Pulverdiffraktogramm war ein einziger intensiver Peak zu erkennen, der dem kubischen Gitter von Silber zuzuordnen ist. Es wurden keine Peaks beobachtet, die der δ-Bronze zuzuordnen sind. Die BET-Oberfläche betrug 30 m<sup>2</sup>/g, die durchschnittliche Vanadiumoxidationsstufe 4,1-4,2 (der Katalysator war überreduziert). Der Kohlenstoffgehalt betrug weniger als 0,02 Gew.-%.

10

Vergleichsbeispiel 3

Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederholt; jedoch erfolgte die thermische Behandlung bei 450 °C im Luftstrom.

15

Die Aktivmasse des erhaltenen Katalysators umfasste gemäß Röntgendiffraktogramm ein Gemisch von  $\beta\text{-Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ . Die durchschnittliche Vanadiumoxidationsstufe betrug 4,8.

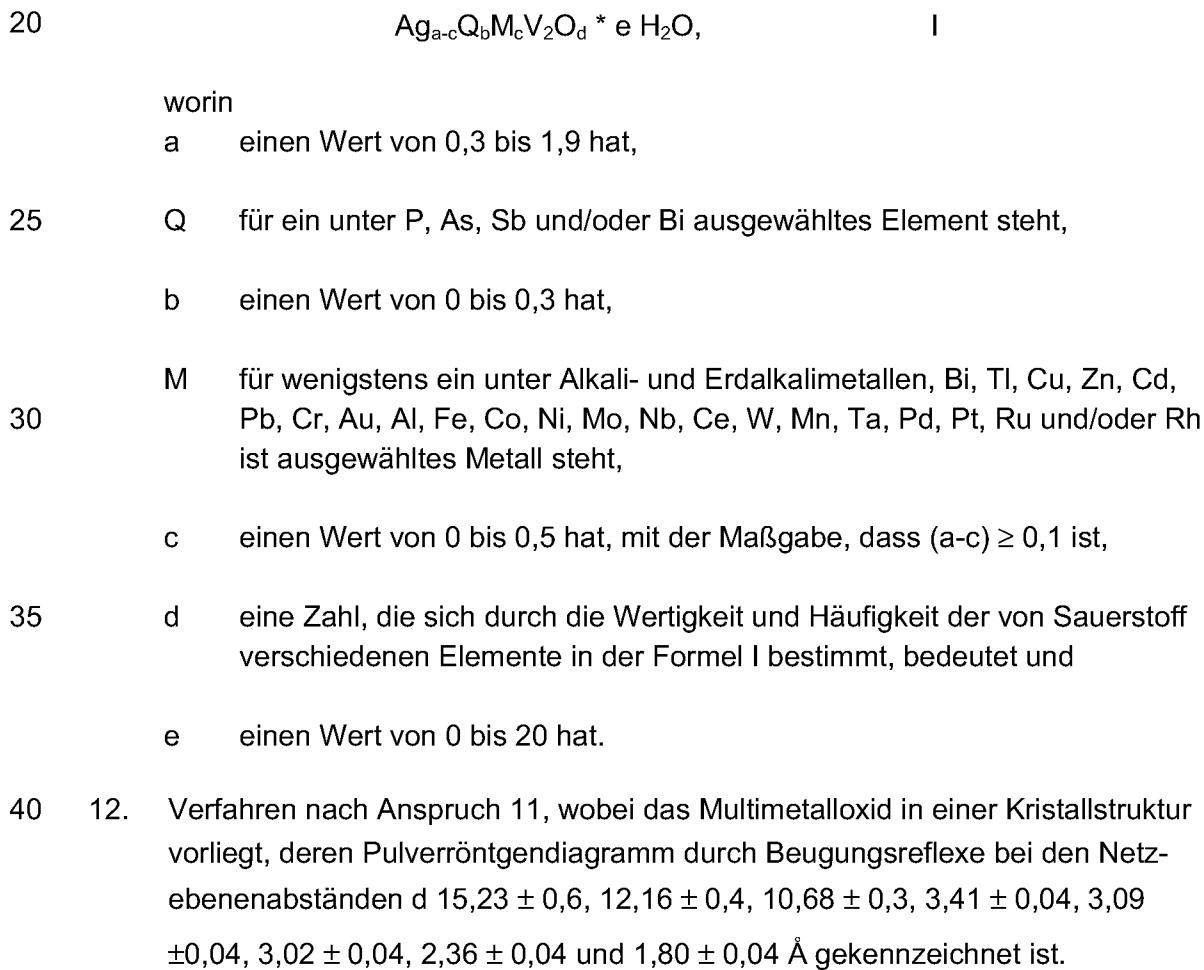
20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung eines Präkatalysators, der einen inerten Träger, eine organische Kohlenstoffquelle und ein Silber und Vanadium enthaltendes Multimetalloxid umfasst, in einen Gasphasenoxidationskatalysator, der den inerten Träger und eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, bei dem man den Präkatalysator in einer Gasatmosphäre, die weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, bei einer Temperatur von wenigstens 350 °C thermisch behandelt, wobei man vor der thermischen Behandlung die Menge der Kohlenstoffquelle im Präkatalysator auf einen Wert unterhalb einer kritischen Menge einstellt und die kritische Menge als die Menge an Kohlenstoffquelle definiert ist, ab der bei der thermischen Behandlung des Präkatalysators eine Reduktion zu elementarem Silber erfolgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die thermische Behandlung in einem Inertgasstrom durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man vor der thermischen Behandlung die Menge der Kohlenstoffquelle im Präkatalysator auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis weniger als 2 Gew.-%, gerechnet als Kohlenstoff bezogen auf das Gewicht des Multimetalloxids, einstellt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man vor der thermischen Behandlung die Menge der Kohlenstoffquelle im Präkatalysator auf einen Wert von weniger als oder gleich 1,3 Gew.-% einstellt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Präkatalysator anfangs eine Menge an Kohlenstoffquelle enthält, die größer ist als die kritische Menge oder dieser entspricht, und man die Menge an Kohlenstoffquelle durch Abbrennen auf einen Wert unterhalb der kritischen Menge einstellt, indem man den Präkatalysator in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C behandelt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Abbrennen wenigstens eine Aufheizphase, während welcher man die Temperatur des Präkatalysators mit einer Rate von weniger als 5 °C/min erhöht, und wenigstens eine Plateauphase, während welcher man die Temperatur des Präkatalystors im Wesentlichen konstant hält, umfasst.
- 40 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das Abbrennen in einem Luftstrom durchführt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kohlenstoffquelle ausgewählt ist unter (i) Verbindungen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist unter OH,

C=O und NH<sub>2</sub>; und (ii) polymeren Verbindungen, die aufgebaut sind aus Wiederholungseinheiten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist unter OH, C=O und NH<sub>2</sub>.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Kohlenstoffquelle ausgewählt ist unter Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter OH, C=O und NH<sub>2</sub>.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Kohlenstoffquelle ausgewählt ist unter Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Pentosen, Hexosen, Oxalsäure, Ammoniumoxalat, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Ascorbinsäure, Benzoësäure, o-, m- und p-Tolylsäure, Phthalsäure, Phthal säureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Multimetalloxid die allgemeine Formel I aufweist



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/070041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	B01J23/68	C07C51/265	C07C51/31	B01J37/08
ADD.	B01J35/00			B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/27753 A (BASF AG [DE]; HEIDEMANN THOMAS [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; BAUER STEFAN) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application page 15, line 27 - line 41 page 17, line 20 - line 46 page 18, line 4 - line 23 page 18, line 46 - page 19, line 14 page 22, line 5 - line 20 -----	1, 3, 4, 6-12
A	DE 197 05 326 A1 (BASF AG [DE]) 13 August 1998 (1998-08-13) the whole document -----	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 February 2007

Date of mailing of the International search report

02/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besselmann, Sonja

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/070041

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0027753	A	18-05-2000	AT 238240 T AU 1381700 A BR 9915227 A CN 1325365 A CZ 20011626 A3 DE 19851786 A1 EP 1137596 A1 ES 2198995 T3 HU 0104939 A2 ID 30386 A JP 2002529351 T NO 20012273 A SK 5822001 A3 TW 223644 B US 6849574 B1		15-05-2003 29-05-2000 31-07-2001 05-12-2001 12-09-2001 11-05-2000 04-10-2001 01-02-2004 29-04-2002 29-11-2001 10-09-2002 10-07-2001 08-10-2001 11-11-2004 01-02-2005
DE 19705326	A1	13-08-1998	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/070041

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>	
INV. B01J23/68	C07C51/265 C07C51/31
ADD. B01J35/00	B01J37/08 B01J37/02

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B01J C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/27753 A (BASF AG [DE]; HEIDEMANN THOMAS [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; BAUER STEFAN) 18. Mai 2000 (2000-05-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 27 – Zeile 41 Seite 17, Zeile 20 – Zeile 46 Seite 18, Zeile 4 – Zeile 23 Seite 18, Zeile 46 – Seite 19, Zeile 14 Seite 22, Zeile 5 – Zeile 20 -----	1, 3, 4, 6-12
A	DE 197 05 326 A1 (BASF AG [DE]) 13. August 1998 (1998-08-13) das ganze Dokument -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
23. Februar 2007	02/03/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Besselmann, Sonja

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/070041

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0027753	A	18-05-2000	AT 238240 T		15-05-2003
			AU 1381700 A		29-05-2000
			BR 9915227 A		31-07-2001
			CN 1325365 A		05-12-2001
			CZ 20011626 A3		12-09-2001
			DE 19851786 A1		11-05-2000
			EP 1137596 A1		04-10-2001
			ES 2198995 T3		01-02-2004
			HU 0104939 A2		29-04-2002
			ID 30386 A		29-11-2001
			JP 2002529351 T		10-09-2002
			NO 20012273 A		10-07-2001
			SK 5822001 A3		08-10-2001
			TW 223644 B		11-11-2004
			US 6849574 B1		01-02-2005
DE 19705326	A1	13-08-1998	KEINE		