

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/135002 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/22 (2006.01) **C07C 51/31** (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01) **C07D 307/89** (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054621

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Mai 2007 (14.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06114230.3 19. Mai 2006 (19.05.2006) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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.

(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, MT, 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).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILMER, Ha-gen** [DE/DE]; Ernst-Kunz-Strasse 33, 67071 Ludwigshafen (DE). **DOBNER, Cornelia** [DE/DE]; Pfarrer-Friedrich-Str.2a, 67071 Ludwigshafen (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstrasse 137, 68239 Mannheim (DE). **STORCK, Sebastian** [DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). **ZÜHLKE, Jürgen** [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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: CATALYST SYSTEM FOR THE MANUFACTURE OF CARBOXYLIC ACIDS AND/OR CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREN UND/ODER CARBONSÄUREANHYDRIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst system for the manufacture of carboxylic acids and/or carboxylic acid anhydrides, which has at least four catalyst layers which are arranged one on top of the other in the reaction tube, with the ratio of the packed bed lengths of the selective catalyst layers to the packed bed lengths of the active catalyst layers lying between 1.4 and 2. In addition, the present invention relates to a method for gas-phase oxidation, by which a gasiform flow, which contains hydrocarbon and molecular oxygen, is conducted through several catalyst layers, with the ratio of packed bed lengths of the selective catalyst layers to the packed bed lengths of the active catalyst layers lying between 1.4 and 2.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mehrere Katalysatorlagen leitet, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt.

WO 2007/135002 A1

Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorlagen zwischen 1,4 bis 2 liegt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mehrere Katalysatorlagen leitet, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorlagen zwischen 1,4 bis 2 liegt.

15

Eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wird technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den Xylolen, Naphthalin, Toluol oder Durol, in Festbettreaktoren hergestellt. Man kann auf diese Weise z. B. Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid erhalten. Im Allgemeinen leitet man ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Gas und dem zu oxidierenden Ausgangsmaterial durch Rohre, in denen sich eine Schüttung eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben.

25

Obgleich die überschüssige Reaktionswärme durch das Wärmeträgermedium abgeführt wird, kommt es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung lokaler Temperaturmaxima (Hot Spots), in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung, bzw. als im übrigen Teil der Katalysatorlage. Diese Hot Spots führen zu Nebenreaktionen, wie beispielsweise die Totalverbrennung des Ausgangsmaterials, und können den Katalysator ab einer bestimmten Hot Spot-Temperatur irreversibel schädigen.

30

Zur Abschwächung dieser Hot Spots wurden verschiedene Maßnahmen getroffen. Insbesondere wurde, wie in der DE-A 40 13 051 beschrieben, dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der selektivere Katalysator zum Gaseintritt hin und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin angeordnet ist.

40

Die Aktivität der zur Gasphasenoxidation eingesetzten Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme nimmt demnach mit zunehmender Betriebsdauer ab. Es gelangt ein mit der Betriebsdauer zunehmender Anteil nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe oder teiloxi-

dierter Intermediate in weiter stromabwärts gelegene Bereiche der Katalysatorschüttung, d.h. in aktivere Katalysatorlagen, so dass sich die Reaktion zunehmend zum Reaktorausgang hin verlagert und der Hot Spot stromabwärts wandert. Da nachgelagerte Katalysatorlagen in der Regel zwar aktiver aber weniger selektiv sind, nehmen unerwünschte Überoxidation und andere Nebenreaktionen zu. Die zwei genannten Effekte bewirken, dass mit der Betriebsdauer die Produktausbeute sinkt.

Erfahrungsgemäß haben die genannten Katalysatoren eine Lebensdauer von 2 bis 5 Betriebsjahren, wonach sie in ihrer Wirksamkeit sowohl hinsichtlich des Umsatzes als auch der Selektivität soweit nachlassen, dass die Weiterverwendung nicht mehr wirtschaftlich ist.

In CN 1616148 wird ein Katalysatorsystem für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben. Die Katalysatoren setzen sich hauptsächlich aus V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 und Cs zusammen. Das Katalysatorsystem ist in vier Katalysatorenlagen unterteilt. Die erste, oberste, selektivste Katalysatorlage weist eine Länge von 0,9 bis 1,5 m auf, die zweite Katalysatorlage weist eine Länge von 0,2 bis 1,0 m auf, die dritte Katalysatorlage weist eine Länge von 0,2 bis 1,0 m auf und die letzte, aktivste Katalysatorlage weist eine Länge von 0,2 bis 1,0 m auf. Das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorenlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen liegt somit zwischen 0,5 und 6,25. Im Beispiel wird ein Katalysatorsystem mit der Schüttungslänge 135/55/80/80 cm offenbart. Das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen liegt bei 1,18. Die Anfangsausbeute an Phthalsäureanhydrid lag bei 114 %. Bei einer Beladung von 90g konnte noch nach einem Jahr eine Ausbeute von >113 % erzielt werden.

In WO 04/103944 wird ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben, bei dem Katalysatorsysteme verwendet werden, die vier Katalysatorlagen aufweisen, wobei die erste, selektivste Katalysatorlage 27 bis 55 % von der gesamten Schüttungslänge der Katalysatoren ausmacht, die zweite Katalysatorlage 5 bis 22 %, die dritte Katalysatorlage 8 bis 35 % und die vierte Katalysatorlage 16 bis 40% ausmacht. Das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen liegt somit zwischen 0,4 und 3,5. Im Beispiel wird ein Katalysatorsystem mit der Schüttungslänge 130/50/70/70 cm offenbart. Das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen liegt bei 1,3. Die anfängliche Ausbeute von Phthalsäureanhydrid lag nach 50 Tagen bei einer Beladung von 100 g/Nm³ o-Xylol bei 113,5%. Ein Langzeittest wird nicht offenbart.

40

Trotz der im Stand der Technik erzielten Fortschritte im Bezug auf eine langandauernde hohe Ausbeute an Phthalsäureanhydrid bei hoher o-Xylolbeladung besteht ein

ständiger Optimierungsbedarf in Hinblick auf eine verbesserte oder gleichbleibende hohe Ausbeute bei hoher, bzw. erhöhter Kohlenwasserstoffbeladung.

5 Der Erfindung liegt damit die Aufgabe zu Grunde, ein Katalysatorsystem zur Gasphasenoxidation bereitzustellen, das eine möglichst gleichmäßige thermische Belastung des Katalysatorsystems aufweist. Es ist somit ferner die Aufgabe, ein Katalysatorsystem zur Gasphasenoxidation bereitzustellen, das auch über einen langen Zeitraum eine hohe Ausbeute an Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden bei einer sehr hohen Beladung an Kohlenwasserstoffen liefert.

10 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt.

Vorteilhaft liegt das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2, bevorzugt zwischen 1,5 und 1,8, insbesondere zwischen 1,6 und 1,7.

20 Die Gesamtlänge der Katalysatorschüttung beträgt üblicherweise 2,5 bis 4 m, bevorzugt 2,8 bis 3,4 m.

In der vorliegenden Erfindung wird die Aktivität einer Katalysatorlage wie folgt definiert:
25 Je höher der Umsatz für ein spezielles Eduktgemisch bei gleicher Salzbadtemperatur ist, desto höher ist die Aktivität.

Ferner wird in der vorliegenden Erfindung die Selektivität einer Katalysatorlage wie folgt definiert: Je höher die Ausbeute eines speziellen Produkts bei gleicher Salzbadtemperatur ist, desto höher ist die Selektivität.
30

Die Aktivität/Selektivität der Katalysatoren kann beispielsweise durch Zugabe von Promotoren in die Aktivmasse, durch Einstellung der BET-Oberfläche der Katalysatoren, durch den Aktivmassenanteil, d.h. durch die Aktivmasse pro Rohrvolumen, durch
35 den Leerraum zwischen den einzelnen Katalysatorformkörpern oder durch den Gehalt an Inertstoffen variiert werden.

Maßnahmen zur Steuerung der Aktivität von Gasphasenoxidationskatalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid sind dem Fachmann an sich bekannt und
40 beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 06112510.0 auf den Seiten 3 und 4 beschrieben.

Bevorzugt umfasst die katalytisch aktive Masse aller Katalysatoren zumindest Vanadiumoxid und Titandioxid. Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten des Katalysators liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 50 m²/g, bevorzugt 5 bis 40 m²/g, insbesondere 9 bis 35 m²/g. Der Aktivmassenanteil liegt vorzugsweise bei 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere bei 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse.

Vorteilhaft wird die Aktivität mit Hilfe des Promotors Caesium gesteuert. Aktive Katalysatorlagen weisen typischerweise einen Caesiumgehalt von $\leq 0,1$ Gew.-% bezogen auf den Aktivmassenanteil auf. Selektive Katalysatorlagen weisen typischerweise einen Caesiumgehalt von $> 0,1$ Gew.-% bezogen auf den Aktivmassenanteil auf.

In einem Vierlagenkatalysatorsystem ist die zweite selektive Lage vorteilhaft länger als die dritte und/oder vierte Katalysatorlage. Die zweite Katalysatorlage ist bevorzugt um mindestens 5 %, insbesondere mindestens 10%, länger als die dritte und/oder vierte Katalysatorlage.

In einem Vierlagenkatalysatorsystem weist die erste selektivste Katalysatorlage vorteilhaft eine Länge von 30 bis 50 % der Gesamtkatalysatorschüttung, bevorzugt 35 bis 45 %, auf; die zweite Katalysatorlage weist vorteilhaft 18 bis 25 % der Gesamtkatalysatorschüttung, bevorzugt 20 bis 23 %, auf; und die dritte und vierte Katalysatorlage weisen vorteilhaft jeweils 15 bis 22 % der Gesamtkatalysatorschüttung, bevorzugt 17 bis 20 %, auf, wobei besonders bevorzugt die zweite Katalysatorlage eine längere Schüttungslänge als die dritte und/oder vierte Katalysatorlage aufweist.

In einem Vierlagenkatalysatorsystem ist das Verhältnis der ersten Katalysatorlage zur zweiten Katalysatorlage vorteilhaft kleiner als 2,4, bevorzugt zwischen 1,6 und 2,2, insbesondere zwischen 1,8 und 2,0.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich im Allgemeinen um Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Die Schichtdicke der katalytisch aktiven Masse beträgt in der Regel 0,02 bis 0,25 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 mm. Im Allgemeinen weisen die Katalysatoren eine schalenförmig aufgebrachte Aktivmasseschicht mit im wesentlichen homogener chemischer Zusammensetzung auf. Ferner können auf einen Träger auch nacheinander zwei oder mehrere unterschiedliche Aktivmassenschichten aufgebracht werden. Es wird dann von einem Zwei- oder Mehr-Schichten-Katalysator gesprochen (siehe beispielsweise DE 19839001 A1).

Als inertes Trägermaterial können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation von aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Car-

bonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, wie beispielsweise in WO 2004/103561 auf den Seiten 5 und 6 beschrieben. Bevorzugt wird Steatit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm oder von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 5 bis 9 mm, einer Länge von 4 bis 7 mm und einem Innendurchmesser von 3 bis 7 mm verwendet.

Die Aufbringung der einzelnen Schichten des Schalenkatalysators kann mit beliebigen an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen in der Dragiertrommel oder Beschichtung mit einer Lösung oder Suspension in einer Wirbelschicht, wie beispielsweise in WO 2005/030388, DE 4006935 A1, DE 19824532 A1, EP 0966324 B1 beschrieben.

Die Aktivität der Katalysatorlagen nimmt vorteilhaft von der obersten Katalysatorlage (Gaseintrittsseite) zur unersten Katalysatorlage (Gasaustrittsseite) zu. Ggf. könnten vor- oder zwischengelagerte Katalysatoren mit einer höheren Aktivität (europäische Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 06112510.0) oder eine oder mehrere Moderatorlagen (europäische Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 06008816.8) verwendet werden. Bevorzugt nimmt die Aktivität der Katalysatorlagen kontinuierlich von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite zu.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Vierlagen-Katalysatorsystems zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid weist

- a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- b) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- c) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

- d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der wenigstens einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlage leitet, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorteilhaft zur Gasphasenoxidation aromatischer C_6 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, den Xylole, Toluol, Naphthalin oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Benzoesäure und/oder Pyromellithsäuredianhydrid.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin. Die Gasphasenreaktionen zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid sind allgemein bekannt und beispielsweise in WO 2004/103561 auf der Seite 6 beschrieben.

Durch die vorliegende Erfindung können längere Katalysatorstandzeiten erreicht werden. Auch bei hohen Beladungen von 100 g/Nm^3 o-Xylol wird noch nach einem Jahr eine Ausbeute von über 113 % erreicht. Dies entspricht einer Kapazitätssteigerung gegenüber CN 1616148, bei der nur bei 90 g/Nm^3 o-Xylol Beladung die Reaktion durchgeführt wurde, von über 10 Prozent.

Beispiele:

Herstellung der Katalysatoren

Katalysator KL1:

Die Katalysatoren werden wie in der europäischen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 06112510.0 in den Beispielen beschrieben hergestellt.

Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrauchte Aktivmasse 8,0 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 7,1 % V_2O_5 , 1,8 % Sb_2O_3 , 0,36 % Cs, Rest TiO_2 .

5 Katalysator KL2:

Herstellung analog KL1 unter Variation der Zusammensetzung der Suspension.

Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrauchte Aktivmasse 8,0 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 7,1 % V_2O_5 , 2,4 % Sb_2O_3 , 0,24 % Cs, Rest TiO_2 .

10

Katalysator KL3:

Herstellung analog KL1 unter Variation der Zusammensetzung der Suspension.

Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrauchte Aktivmasse 8,5 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktiv-

15

masse bestand aus 7,1 % V_2O_5 , 2,4 % Sb_2O_3 , 0,1 % Cs, Rest TiO_2 .

Katalysator KL4:

Herstellung analog KL1 unter Variation der Zusammensetzung der Suspension.

Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrauchte Aktivmasse 9,0 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 20 % V_2O_5 , 0,38 % P, Rest TiO_2 .

20

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

25 A) Erfindungsgemäß

Die Katalysatoren wurden in ein Reaktorrohr von 25 mm Innendurchmesser eingefüllt. Ausgehend vom Reaktoreingang setzte sich das Katalysatorbett folgendermaßen zusammen: KL1/KL2/KL3/KL4 = 130/70/60/60 cm.

30 B) Nicht erfindungsgemäß

Die Katalysatoren wurden in ein Reaktorrohr von 25 mm Innendurchmesser eingefüllt. Ausgehend vom Reaktoreingang setzte sich das Katalysatorbett folgendermaßen zusammen: KL1/KL2/KL3/KL4 = 130/50/70/70 cm.

35

Katalytische Ergebnisse

Bei gleichem Volumenstrom (4 Nm³/h) werden nach dem Hochfahren auf 100 g/Nm³ folgende Ergebnisse erzielt:

Katalysator	Salzbad- temperatur in °C	PSA-Ausbeute in m/m% (nach 30 Tagen)	PSA-Ausbeute in m/m% (nach 300 Tagen)
A (erfindungs- gemäß)	356	114,6	113,1
B (nicht erfin- dungsgemäß)	355	114,4	112,2

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt.
5
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,5 und 1,8 liegt.
10
3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Gesamtschüttungslänge des Katalysatorsystems 2,5 bis 4 m beträgt.
15
4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die aktiven Katalysatorlagen einen Caesiumgehalt von $\leq 0,1$ Gew.-% bezogen auf den Aktivmassenanteil aufweisen.
- 20 5. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei in einem Vierlagenkatalysatorsystem die zweite Katalysatorlage, vom Gaseintritt aus gesehen, länger als die dritte und/oder vierte Katalysatorlage ist.
- 25 6. Katalysatorsystem nach Anspruch 5, wobei die erste Katalysatorlage eine Länge von 30 bis 50 % der Gesamtkatalysatorschüttung, die zweite Katalysatorlage 18 bis 25 % der Gesamtkatalysatorschüttung, und die dritte und vierte Katalysatorlage jeweils 15 bis 22 Gew.-% der Gesamtkatalysatorschüttung, aufweisen.
- 30 7. Katalysatorsystem nach Anspruch 5 oder 6, wobei das Verhältnis der Schüttungslänge der ersten Katalysatorlage zur zweiten Katalysatorlage kleiner ist als 2,4.
8. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 5 bis 7, das vier übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei
35
 - a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
40

- 5 b) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 10 c) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 15 d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform.
- 20 9. Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der wenigstens einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mindestens vier im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlage leitet, wobei das Verhältnis der Schüttungslängen der selektiveren Katalysatorlagen zu den Schüttungslängen der aktiveren Katalysatorenlagen zwischen 1,4 und 2 liegt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9 zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/054621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31 C07D307/89

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10 February 2005 (2005-02-10) page 6, line 34 - line 44 page 9, line 5 - line 10 claim 9	1-10
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3 August 1982 (1982-08-03) figure 3 column 14, line 33 - line 41	1-7,9

☐ 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

4 September 2007

Date of mailing of the international search report

17/09/2007

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/EP2007/054621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005011862 A1	10-02-2005	AT 360480 T BR PI0413184 A CN 1832803 A DE 10335346 A1 EP 1654061 A1 JP 2007500592 T KR 20060056974 A MX PA06001043 A US 2006235232 A1	15-05-2007 03-10-2006 13-09-2006 24-02-2005 10-05-2006 18-01-2007 25-05-2006 24-04-2006 19-10-2006
US 4342699 A	03-08-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054621

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31 C07D307/89

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10. Februar 2005 (2005-02-10) Seite 6, Zeile 34 - Zeile 44 Seite 9, Zeile 5 - Zeile 10 Anspruch 9	1-10
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3. August 1982 (1982-08-03) Abbildung 3 Spalte 14, Zeile 33 - Zeile 41	1-7,9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2007

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/EP2007/054621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005011862 A1	10-02-2005	AT 360480 T	15-05-2007
		BR PI0413184 A	03-10-2006
		CN 1832803 A	13-09-2006
		DE 10335346 A1	24-02-2005
		EP 1654061 A1	10-05-2006
		JP 2007500592 T	18-01-2007
		KR 20060056974 A	25-05-2006
		MX PA06001043 A	24-04-2006
		US 2006235232 A1	19-10-2006
US 4342699 A	03-08-1982	KEINE	