

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT ^{2/2}

SOLICITUD DE

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

07-89102

54. TITULO: USO DE UN CATALIZADOR DE VARIAS CAPAS PARA
PRODUCIR ANHIDRIDO FTALICO

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: B01J 35/00, C07C 51/265

71. SOLICITANTE: SÜD-CHEMIE AG

DOMICILIO:

Lenbachplatz 6, D-80333 München,
ALEMANIA

74. APODERADO:

Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

30 AGO. 2007

202044

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-089102-00000-0000

Fecha: 2007-08-30 14:48:20 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

Oct. 2/2007

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I☒ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SÜD-CHEMIE AG

Dirección: Lenbachplatz 6,
D-80333 München - ALEMANIANacionalidad o Domicilio: München -
ALEMANIA

Lugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 610 7420 Fax: 610 0706

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

CHRISTIAN GÜCKEL

10 B Fortsythia Lane
Paramus
New Jersey 07652-4307
Estados Unidos de América

MARVIN ESTENFELDER

Aretinstrasse 27
Munich 81545
Alemania

HARALD DIALER

Feilitzstrasse 21
Munich 81545
Alemania

WERNER PITSCHI

Justus-Von-Liebig-Strasse 28
Bruckmühl 83052
Alemania

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/EP2006/001915

Fecha

02/03/2006

Publicación Internacional No.

WO 2006/092304 A1

Fecha

08/09/2006

⑥

Título (54)

USO DE UN CATALIZADOR DE VARIAS CAPAS PARA PRODUCIR ANHIDRIDO
FTALICO

⑦

Clasificación Internacional (51)

B01J 35/00, C07C 51/265

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐

DE

02/03/2005

10 2005 009 473.2

⑨

Comprobante de pago No.

07-64,441

Fecha

Agosto 10 de 2007

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Tarjeta de Propietario y Extracto para la publicación

11

FIGURA CARACTERISTICA:

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos
C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

30 AGO. 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-089102- -00000-0000

Fecha: 2007-08-30 14:48:20 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 64,441
FECHA : AGOSTO 10 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66410413	10/08/2007	5,469,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SÜD-CHEMIE AG**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **SÜD-CHEMIE AG**, con domicilio en **Lenbachplatz 6, Manchen, REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA**, debidamente legalizado por el Ministerio de Relaciones Exteriores, bajo el No. **426792** el día **1° de Junio de 1993**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **“USO DE UN CATALIZADOR DE VARIAS CAPAS PARA PRODUCIR ANHIDRIDO FTALICO”**.

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1517

ADVERTENCIA DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL

(Art. 84 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:

Ylmena Castellanos
identificado con C.C. 39.773.330
expedida en: **Usaquen** y tarjeta profesio-
nal de abogado(a) No. 58236 del Consejo

Anterior de la Jnd. catura, con documento di-

gital **SIC**

y declaró que la firma puesta en este escrito es

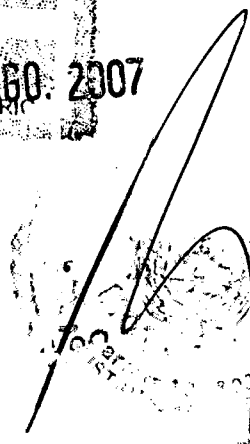
suya.




Firma del declarante

En Bogotá D.C. a

16 ABO. 2007
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



C.F.C.A.U.

ADVERTENCIA DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL

(Art. 84 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:

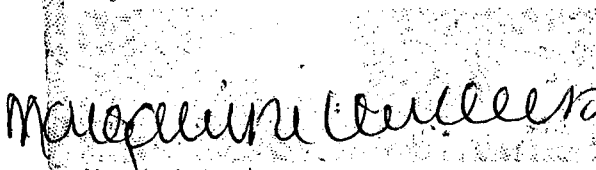
Margarita Castellanos
identificado con C.C. 39.779.654
expedida en: **Usaquen** y tarjeta profesio-
nal de abogado(a) No. 70819 del Consejo

Anterior de la Jnd. catura, con documento di-

gital **SIC**

y declaró que la firma puesta en este escrito es

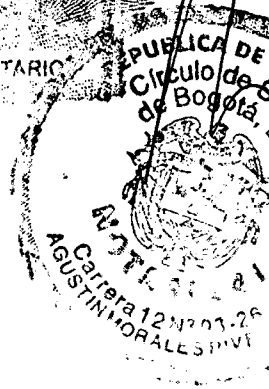
suya.




Firma del declarante

En Bogotá D.C. a

16 ABO. 2007
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



REPUBLICA DE COLOMBIA
Círculo de Bogotá
Bogotá, D.C.
AGUSTIN MORALES SIVIE
C.F.C.A.U.

A 0069 / 1993

P O D E R - POWER OF ATTORNEY

COLOMBIA

Conste que yo/losotros suscritos/s (Be it known that I/we undersigned)

SUD-CHEMIE AG

domiciliado/s en (residing at):

Lenbachplatz 6, München, Rep. Fed. de Alemania

Por el presente nombro/amos a (do hereby appoint):

Ximena Castellanos A. y/o Margarita Castellanos A.

y/o Manfredo S. Baumatz y/o Manfredo C. Muchall

conjunta o separadamente mi/nuestro apoderado verdadero y legal con poder amplio y suficiente para recabar de las oficinas y autoridades nacionales que correspondan, la obtención de Registros, Renovaciones, Traspasos, Fusiones, Cambios de Nombre, Licencias de Uso y Cancelaciones de Marcas de Fabrica, de Comercio, de Servicio, de Nombres Comerciales, Expresiones o Señales de propaganda, Modelos y Diseños Industriales, Ornamentales y/o de Utilidad, Patentes de Invención, Especialidades farmacéuticas, como cualquier otra forma de Propiedad Industrial y/o intelectual y ejerciten las acciones civiles y/o penales contra todas aquellas personas o sociedades que fabriquen, imiten, usurpen, usen o exploten indebidamente mi/nuestras marcas, patentes de invención y modelos y diseños industriales, ornamentales y/o de utilidad debidamente registrados o los productos u objetos protegidos por las mismas o ejecuten cualesquier actos de competencia desleal o ilícita en perjuicio del otorgante; para aceptar las cesiones de marcas, patentes, modelos y diseños que se hagan al otorgante; para que se opongan judicial y/o administrativamente a todo registro y/o solicitud de registro de cualquier derecho de propiedad industrial y/o intelectual que fuere perjudicial a mi/nuestros legítimos intereses, incluyendo el de marcas que se confundan con alguna o algunas de las marcas que tengo/tenemos registradas o registraren en lo sucesivo o que fueren de dominio público, para que pidan judicialmente la nulidad de aquellas marcas, patentes, modelos o diseños que infrinjan los derechos reconocidos al otorgante por las leyes; para que intervengan en los juicios de oposición al registro de marcas y/o patentes y/o modelos que deban iniciarse o se hayan iniciado ya, o en cualesquier otros que se refieran a los objetos para los que este mandato se extiende, a cuyo efecto le faculto/amos para que en su nombre y representación dé/den ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, hacer declaraciones y reclamos, formular descripciones, enmiendas; comparecer ante las autoridades administrativas y judiciales de cualquier fuero, instancia o jurisdicción, incluyendo la penal; dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado, presentando escritos, demandas, contestaciones, solicitudes, protestas, declaraciones, apelaciones, peritos, testigos y demás elementos de prueba; para que soliciten y obtengan indemnizaciones y resarcimientos de daños y perjuicios y hagan uso de todos los derechos y recursos que las leyes le conceden para el mejor desempeño del presente poder, practicando tanto las gestiones judiciales como extrajudiciales que la otorgante misma haría personalmente y para responder a todas las reclamaciones o demandas que se presenten por causa de la solicitud o registro; oblar todos los impuestos y efectuar pagos determinados por la ley, justificar explotaciones, tramitar prórrogas y excusas de implantación de privilegios, obtener pruebas; recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos y tomar en fin todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de mi/nuestros intereses; quedando facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, pudiendo transigir, someter a árbitros, desistir, percibir, apelar, recurrir de casación y de amparo y ejercitar todas las demás facultades que resulten necesarias; y por la presente declaramos/declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dicho(s) apoderado(s) hiciera(n) en mi/nuestro beneficio, dándole(s) asimismo facultad para sustituir el presente poder si lo juzgare(n) conveniente y en caso necesario revocar dichas sustituciones, y sin que este poder quede revocado por otro posterior si no se manifiesta expresamente.

jointly or singly as our true and legal attorneys with ample and sufficient Power to: apply to the proper national Offices and Authorities, for obtaining Registrations, Renewals, Assignments, Mergers, Change of Name, Licences of use and Cancellation of Trademarks, Tradenames, Service Marks, Commercial Names, Advertising Slogans and Signs, Industrial Ornamental and/or Utility, Models and Designs, Patents of Invention, Pharmaceutical Preparations, as any other form of Industrial and/or Intellectual Property, and exercise civil and/or penal actions against persons and corporations which manufacture, counterfeit, usurp, use or exploit illegally my/our Trademarks, Patents of Invention and Industrial Ornamental and/or Utility Models and Designs, duly registered or the products or articles protected by same; to execute any actions against unfair or illegal competition to detriment of grantors, accept the assignment of Trademarks and Patents, Models and Designs in favor of the grantors; to oppose by means of administrative and/or judicial actions the registration and/or application for registration of any industrial and/or intellectual Property that might be detrimental to my/our lawful interests, including Trademarks confusingly similar to my/our registered Trademark/s or that might be registered or belong to public domain; to apply to the judicial authorities for nullity of those trademarks, patents, models and designs that infringe the rights granted by law; to intervene on my/our behalf in legal proceedings in opposition cases filed against the registration of trademarks and/or Patents and/or Models, that has to be or is already initiated, or in any other case, over which the power is exercised; to which end, I (we) hereby authorize him/them to take in our name and representation all steps before said authorities for the object stated, to file petitions, make declarations and objections, prepare descriptions and amendments; to appear before administrative authorities and before Courts of any Judicial Power, Instance or Jurisdiction, including penal injunction proceedings; to take before said authorities all steps necessary to such effect, by presenting briefs, demands, pleadings, petitions, declarations, appeals; to name experts and witnesses and to give any kind of evidences; to apply for and obtain indemnities for damages and reparations and make use of all the rights and resources that are conceded by law for better accomplishment of the present Power, taking all judicial and extrajudicial measures that the grantors themselves would personally take; to answer for any claims or suits that may arise from the application or registration; to pay all taxes and installments and effect all other payments prescribed by law; to perform workings, to request extensions and exemptions of implantation of Patents, to procure proofs; to receive all documents and securities, giving proper receipts, to comply with all other requirements and in short, take all those measures which they may deem fit for the protection of my/our interests; and I/we authorize said grantee/s to act on our behalf as complainant as well as defendant before the competent Judges, with full power to make arrangements, submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal, to make motions of vacate and to file actions for relief, with all such powers as may be required; and I/we hereby declare from now as valid and good all that the said grantee/s may do for my/our benefit, authorizing him/them also to substitute the present if he/they think(s) proper and revoke such substitutions, if necessary, whereas the present power shall not be revoked by a posterior power, but said revocation is expressly stated.

Munich, 30 de Marzo de 1993

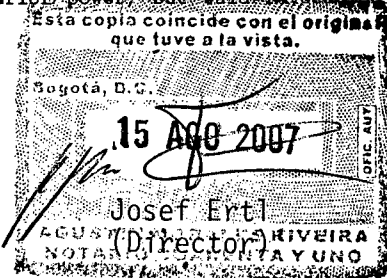
Munich, 30th March 1993

Michael Schneider
Dr. Michael Schneider
(Member of the Board
of Managing Directors)

SUD-CHEMIE AG

Lenbachplatz 6

Postfach 20 22 40 - 8000 München 2



DECLARACION NOTARIAL
(Individual)

A los días del mes de de 19...
comparecí personalmente ante
mi Notario Público
.....
.....
a quien(es) doy fe de conocer y
me consta que es (son) la(s) persona(s)
descrita(s) y firmante(s) del documento
que precede, declarando ante mi que
otorga(n) el mismo para los fines y
propósitos que en él expresan

El Notario Público

(Sociedades)

El infrascrito Notario certifica:

que la firma que antecede y dice

- 1) Michael Schneider.....
- 2) Josef Ertl.....

es auténtica, que el signatario es

Miembro de la Junta Directiva.....

..... de Sud-Chemie AG.....

que tiene facultad para otorgar este
poder, y que dicha compañía existe y
está organizada en Munich.....

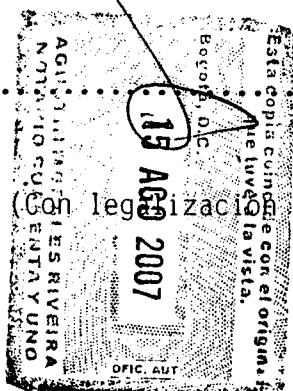
conforme a las leyes de la.....
República Federal de Alemania.....

Todos los hechos anteriores le constan
por haber examinado los documentos
respectivos y de todo ello da fe

Dado y firmando en ..Munich.....

a los 30 días del mes de Marzo /93...

El Notario Público



(Con legalización Consular)

NOTARIAL CERTIFICATE
(individual)

on this day of 19 ...
personally appeared before
me a Notary Public
.....
.....
to me known, and known to
the person(s) described in and who
executed the foregoing document, and
he (they) duly acknowledged to me that
he (they) executed same for the uses
and purposes therein expressed.

Notary Public

(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies:
that the preceding signature reading:

- 1) Dr. Michael Schneider.....
- 2) Josef Ertl.....

are
~~is~~ authentic, that the signed ~~is~~ are
Member of the Board of Directors
respectively "Prokurist".....

..... of
Südchemie Aktiengesellschaft.....

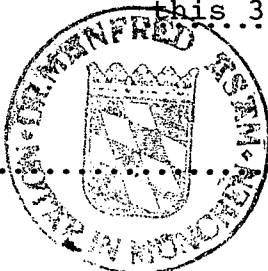
and that ~~he is~~ ^{they are} empowered to grant this
power, and that said company exists and
is organized in Munich.....

in accordance with the laws of the.....
Federal Republic of Germany.....

All the foregoing fact are known to the
Notary due his having examined the
respective documents to which he, the
Notary, attests

Granted and signed at Munich.....
this 30th day of March 1993.....

Notary Public



(With Consular legalization)

URNr. A 0869 / 1993

Hiermit beglaubige ich die Echtheit der vorstehen-
den, eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften
von

- 1) Herrn Dr. Michael S c h n e i d e r ,
Diplom-Chemiker in Ottobrunn-Riemerling,
- 2) Herrn Josef E r t l ,
Abteilungsleiter in Baldham,

beide geschäftsansässig in
8000 München 2, Lenbachplatz 6,
mir, Notar, persönlich bekannt.

Hierzu bescheinige ich, Notar, nachdem das Handelsre-
gister des Amtsgerichts München -HRB 1019- am heuti-
gen Tage eingesehen worden war, daß die Herren
Dr. Michael Schneider und Josef Ertl - erstgenannter
als Mitglied des Vorstands, letztgenannter als Proku-
rist - zur gemeinschaftlichen Vertretung der Firma

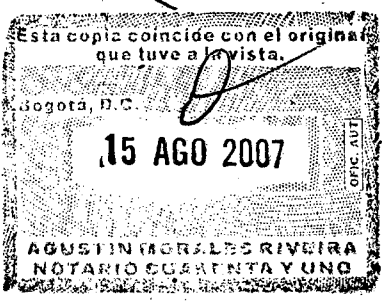
Süd-Chemie Aktiengesellschaft
mit dem Sitz in München

berechtigt sind.

~~A 0869 / 1993~~
~~München, den 30. März 1993~~
~~5.000,-~~
~~45 15,-~~
~~15,-~~
~~15,-~~
~~2,-~~
~~47,-~~
~~7,05~~
~~24,05~~

[Signature]

Dr. Manfred Asam
Notar



[Signature]
Schneider
the Board
Directors

[Signature]
Josef Ertl
(Director)



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

MUNICH

No. 107

El Cónsul General de Colombia

CERTIFICA

Que el señor doctor MANFRED A S A M---, quién autentica la firma del signatario en el presente documento, ejercía en la fecha allí indicada las funciones de Notario Público en Munich, República Federal de Alemania.

Que la firma SÜD-CHEMIE AKTIENGESSELLSCHAFT, registrada bajo el No. HRB en el registro comercial del Juzgado Municipal de Munich, República Federal de Alemania-----
está constituida y ejerce su objeto social de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania.

Que los señores Dr. Michael S C H N E I D E R y Josef E R T L-----

quien (es) firman el presente documento tiene (n) facultad legal suficiente para representar a la mencionada firma y otorga poderes en su nombre.

Que ha tenido a la vista la documentación que prueba lo anterior.

Munich, 13 de MAYO de 1993



JOSE JACQUIN GORI
Cónsul General de Colombia

Derechos para la Nación	US \$ 06,--
Fondo Rotatorio	US \$ 100,--
Tasa consular	US \$ 1 x DM 2,50

No. 426792

MINISTERIO RELACIONES EXTERIORES
AREA DE CERTIFICACIONES

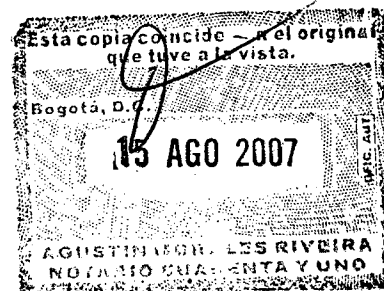
HACE CONSTAR

Que el señor (a):
Jose Jacquin Gori

Cuya firma aparece al pie del presente documento, desempeña en esa fecha las funciones de Notario Público,
Santafé de Bogotá, D.C.,
01 JUN 1993

La Cónsul General de Colombia es responsable de la autenticación de este documento.

GLADYS GARCIA



Traducción oficial del idioma alemán del Registro Notarial A 0869/1993 adjunto al Poder suscrito por Michael Schneider y Josef Ertl el día 30 de Marzo de 1993 actuando en nombre y representación de la compañía Süd-Chemie AG domiciliada en Munich, República Federal de Alemania, documento el cual lleva el sello de legalización No. 426792 del Ministerio de Relaciones Exteriores Area de Negocios Generales, sello fechado en Santafé de Bogotá, D.C., el 1° de Junio de 1993 y firmado por Gladys Mireya Páez Herrera de Legalizaciones.

Registro Notarial No. A 0869/1993

Por medio del presente documento se confirma la autenticidad de las firmas que aparecen anteriormente, ejecutadas en mi presencia y pertenecientes a

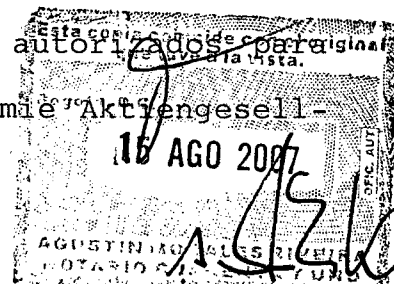
- 1) Señor Doctor Michael Schneider,
Químico Diplomado en Ottobrunn-Riemerling,
- 2) Señor Josef Ertl,
Jefe de Departamento en Baldham,

a quienes yo, el suscrito Notario, conozco personalmente y quienes tienen su domicilio de negocios en 8000 Munich 2, Lenbachplatz 6.

Al mismo tiempo, después de la revisión llevada a cabo el día de hoy en el Registro Comercial HRB 1019 del Juzgado Municipal de Munich, certifico además que los Señores Dr. Michael Schneider y Josef Ertl -el primero en su calidad de miembro de la Junta Directiva y el segundo en su calidad de apoderado- están autorizados para la representación de la compañía Süd-Chemie Aktiengesellschaft con domicilio en Munich.

Munich, 30 de Marzo de 1993

Dr. Manfred Asam, Notario (firma y sello)



Adolf Waizke
Traductor oficial
Res. 2433 MINJUSTICIA

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

WESTENDORP, Michael
Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp
Rumfordstrasse 7
80469 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)
14 November 2006 (14.11.2006)

Applicant's or agent's file reference
4465-x-23585

International application No.
PCT/EP2006/001915

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
02 March 2006 (02.03.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address GÜCKEL, Christian 10 B Fortsythia Lane Paramus, NJ 07652-4307 United States of America	State of Nationality DE	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address GÜCKEL, Christian Hesselfurther Str. 1 85567 Grafing Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority	☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Tolu Catherine
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 338 89 75 Telephone No. +41 22 338 99 58

(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
8. September 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/092304 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 35/00 (2006.01) **C07C 51/265** (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01) **C07C 51/31** (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01) **C07C 63/16** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001915

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2006 (02.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 009 473.2 2. März 2005 (02.03.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6,
80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÜCKEL, Christian**
[DE/US]; 10 B Fortsythia Lane, Paramus, NJ 07652-4307
(US). **DIALER, Harald** [DE/DE]; Feilitzstrasse 21, 81545
München (DE). **ESTENFELDER, Marvin** [DE/DE];
Aretinstrasse 27, 81545 München (DE). **PITSCHI,**
Werner [DE/DE]; Justus-von-Liebig-Strasse 28, 83052
Bruckmühl (DE).

(74) Anwalt: **WESTENDORP, Michael**; Splanemann Re-
itzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469
München (DE).

(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, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, 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,
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).

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 Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF A MULTI-LAYER CATALYST FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES MEHRLAGEN - KATALYSATORS ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄU-
REANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to the use of a catalyst containing at least one first catalyst layer on the gas entry side, a second catalyst layer laying closer to the gas exit side and a third catalyst layer lying even closer to or on the gas exit side, for producing phthalic anhydride by the gas phase oxidation of o-xylol and/or naphthalene, each of said catalyst layers preferably comprising an active substance containing TiO₂. The invention is characterised in that the catalyst action of the first catalyst layer is more intense than the catalyst action of the second catalyst layer. The invention also relates to a preferred method for producing phthalic anhydride.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysators enthaltend mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine dritte, noch näher zur oder an der Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei die Katalysatorlagen vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO₂ aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität der ersten Katalysatorlage höher ist als die Katalysatoraktivität der zweiten Katalysatorlage. Weiterhin wird ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben.

WO 2006/092304 A1

VERWENDUNG EINES MEHRLAGEN-KATALYSATORS ZUR
HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Mehrlagen-Katalysators, d.h. eines Katalysator mit drei oder mehr unterschiedlichen Lagen (Schichten) zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin.

Die großtechnische Produktion von Phthalsäureanhydrid wird durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin erzielt. Zu diesem Zwecke wird ein für die Reaktion geeigneter Katalysator in einen Reaktor, vorzugsweise einen sogenannten Rohrbündelreaktor, in dem eine Vielzahl von Rohren parallel angeordnet sind, gefüllt, und von oben oder unten mit einem Gemisch aus dem (den) Kohlenwasserstoff(en) und einem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise Luft, durchströmt. Aufgrund der starken Wärmebildung solcher Oxidationsreaktionen ist es nötig, die Reaktionsrohre zur Vermeidung von sogenannten

Hotspots ("Heißen Flecken") mit einem Wärmeträgermedium zu umspülen und somit die entstandene Wärmemenge abzuführen. Diese Energie kann zur Produktion von Dampf genutzt werden. Als Wärmeträgermedium dient in der Regel eine Salzschnelze und hier vorzugsweise ein eutektisches Gemisch aus NaNO_2 und KNO_3 .

Heutzutage werden für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid Mehrlagenkatalysatorsysteme eingesetzt. Ziel dabei ist es, die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen dem Reaktionsverlauf entlang der Reaktorachse anzupassen. Dadurch ist es möglich, eine hohe Ausbeute am Wertprodukt PSA und gleichzeitig eine möglichst geringe Ausbeute an dem unerwünschten Zwischenprodukt Phthalid zu erzielen. Üblicherweise weist die 1. Lage (= die am nächsten zum Reaktoreingang gelegene Schicht) die geringste Aktivität auf, da im reaktoreingangsnahen Bereich die höchsten Eduktkonzentrationen und damit die größten Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme wird das Reaktionsgas aufgeheizt bis zu der Stelle, an der die durch Reaktion erzeugte Energie gerade so groß ist wie die an das Kühlmittel abgegebene Energie. Diese heißeste Stelle im Reaktionsrohr wird Hotspot genannt. Eine zu hohe Aktivität in der 1. Lage würde zu einem unkontrollierten Ansteigen der Hotspot - Temperatur führen, die üblicherweise zu einer Selektivitätsreduktion oder gar zu einem "runaway" führen kann.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt, der bei der Auslegung der Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen beachtet werden muß, ist die Position des Hotspots in der 1. Katalysatorlage. Da sich mit zunehmender Betriebszeit die Katalysatoraktivität verringert, verschiebt sich die Position des Hotspots immer weiter in Richtung Reaktorausgang. Dies kann sogar so weit führen, dass der Hotspot aus der 1. Lage in die 2. Lage oder sogar in eine noch später folgende Lage wandert. Häufig muss aufgrund der damit

einhergehenden signifikant abfallenden PSA-Ausbeute in einem solchen Fall der Katalysator ausgetauscht werden, was zu hohen Betriebsausfällen führt.

EP 1 084 115 B1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Reaktorausgangsseite kontinuierlich zunimmt. Dies wird erzielt durch Erhöhung der aktiven Masse in Kombination mit der Absenkung des Alkalimetallgehalts des Katalysators derart, dass die Katalysatorlage direkt am Katalysatoreingang den geringsten Aktivmassengehalt und höchsten Alkalimetallgehalt aufweist.

DE 103 23 818 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid aus mindestens drei aufeinander folgenden Schichten, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Reaktorausgangsseite kontinuierlich zunimmt. Dies wird erzielt durch Einsatz von TiO_2 mit unterschiedlicher BET-Oberfläche derart, dass die BET-Oberfläche des verwendeten TiO_2 in der Lage am Reaktoreingang geringer ist als in den nachfolgenden Lagen und in der letzten Lage (Reaktorausgang) am höchsten ist.

DE 103 23 461 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Reaktorausgangsseite zunimmt, wobei das Verhältnis von V_2O_5 zu Sb_2O_3 in der ersten Lage zwischen 3,5 : 1 und 5 : 1 liegt.

DE 103 23 817 A1 beschreibt einen Mehrlagenkatalysator für die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid

aus mindestens drei aufeinander folgenden Schichten, bei dem die Aktivität der einzelnen Katalysatorlagen von der Reaktoreingangs- zur Reaktorausgangsseite kontinuierlich zunimmt, wobei die letzte, dem Reaktorausgang am nächsten liegende Schicht mehr als 10 Gew.-% V_2O_5 enthält und als einzige Lage P aufweist.

Nachteilig an den dort angegebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass trotz des Einsatzes solcher strukturierter Katalysatoren die Lebensdauer des Katalysators insbesondere im Hinblick auf die zunehmende Verlagerung des Hotspots in der Richtung des Gasstroms nicht zufriedenstellend ist. Eine Positionierung des Hotspots in der (aktivsten) Katalysatorlage weiter zur Gasaustrittsseite hin beschränkt auch die Möglichkeit der Feineinstellung der Selektivität des Katalysators zur Vermeidung von unerwünschten Nebenprodukten.

Es besteht daher ein ständiger Bedarf nach verbesserten mehrlagigen (mehrschichtigen) Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid und anderen durch Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen verbesserten Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin bereitzustellen, der die Nachteile des Stand der Technik vermeidet und insbesondere eine vorteilhafte Positionierung des Hotspots und eine verbesserte Lebensdauer des Katalysators ermöglicht. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere, eine Erhöhung der Katalysatorlebensdauer bei gleich-bleibender oder sogar verbesserter Produkt-Ausbeute herbeizuführen.

Nach einem ersten Aspekt der Erfindung wird diese Aufgabe durch die Verwendung des Katalysators gemäß Anspruch 1 ge-

löst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Dabei wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe durch Verwendung bzw. Einführung einer ersten, sehr aktiven Katalysatorlage an der Reaktoreingangsseite (Gaseintrittsseite) gelöst werden kann. Durch diese direkt am Reaktoreingang befindliche erste Katalysatorlage mit einer höheren Aktivität als die der darauf folgende zweiten Katalysatorlage, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in einem vergleichsweise kurzen Bereich am Reaktoreingang, in dem aufgrund der niedrigen Temperatur üblicherweise nur geringe Reaktionsgeschwindigkeiten und damit geringe chemische Umsetzungen auftreten, deutlich erhöht. Daraus resultiert letztlich eine frühere Positionierung des Hotspots näher am Reaktoreingang als ohne die erfindungsgemäße erste Katalysatorlage. Dies ist im Hinblick auf eine lange Lebensdauer (Standzeit) wie oben beschrieben von Vorteil und ermöglicht auch eine bessere Feineinstellung der Katalysatorselektivität in den Katalysatorabschnitten, die zur Gasaustrittsseite hin "hinter" dem o.g. Hotspot liegen. Dadurch lassen sich auch Ausbeute und Selektivität steigern.

Nach einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit die Verwendung eines Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei der Katalysator mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine dritte, noch näher zur oder an der Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage enthält, und wobei die Katalysatorlagen unterschiedlich zusammengesetzt sind und vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO_2 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität der ersten Kata-

lysatorlage höher ist als die Katalysatoraktivität der zweiten Katalysatorlage.

Erfindungsgemäß sind die einzelnen Katalysatorlagen unterschiedlich zusammengesetzt. Dabei können sich die einzelnen Lagen, insbesondere die erste und die zweite Katalysatorlage, auch nur durch einen unterschiedlichen Aktivmassegehalt unterscheiden, z.B. auch bezogen auf ein bestimmtes Reaktorvolumen.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der stückige Katalysator in den einzelnen Katalysatorlagen jeweils inerte keramische Träger und eine darauf im Fließbett unter Beihilfe von geeigneten Bindemitteln aufgetragene Schicht mit katalytisch aktiven Metalloxiden auf.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Aktivität der dritten Katalysatorlage höher als die der zweiten Katalysatorlage. Weiterhin bevorzugt ist die Aktivität einer vierten Katalysatorlage, soweit vorhanden, höher als die der dritten Katalysatorlage. Sofern eine fünfte Katalysatorlage vorhanden ist, liegt deren Aktivität wiederum vorzugsweise höher als die Aktivität der vierten Katalysatorlage. Es wurde weiterhin gefunden, dass es für die Performance und Lebensdauer des Katalysators besonders günstig ist, wenn dann die Aktivität von der 2. Lage bis zur Austrittsseite des Reaktionsgasgemisches, d.h. bis zur letzten Katalysatorlage kontinuierlich (d.h. von Katalysatorlage zu Katalysatorlage) zunimmt.

Erfindungsgemäß kann die Aktivität der ersten Katalysatorlage durch alle dem Fachmann geläufige Maßnahmen so eingestellt werden, dass sie höher liegt als die Aktivität der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die erhöhte Aktivität in der ersten Katalysatorlage beispielsweise erzielt werden durch:

- einen höheren Gehalt an aktiver Masse als in der 2. Lage
- eine höhere BET-Oberfläche (insbesondere des verwendeten TiO_2) als in der 2. Lage
- einen höheren Vanadiumgehalt als in der 2. Lage
- einen geringeren Cs-Gehalt als in der 2. Lage
- einen geringeren Sb-Gehalt als in der 2. Lage
- eine Erhöhung der Schüttdichte in der ersten Katalysatorlage, z.B. durch Einsatz einer anderen (Ring)geometrie des verwendeten inerten Formkörpers;
- die Gegenwart bzw. eine größere Menge anderer aktivitätssteigernder Promotoren als in der zweiten Katalysatorlage;
- die Abwesenheit bzw. eine geringere Menge an aktivitätsdämpfenden Promotoren als in der zweiten Katalysatorlage;

oder die Kombinationen von zwei oder mehr der vorstehenden Maßnahmen.

Besonders bevorzugt ist, dass die erste Katalysatorlage im Vergleich zur zweiten Katalysatorlage einen höheren Aktivmassegehalt und/oder eine höhere BET-Oberfläche aufweist. Da die BET-Oberfläche der Katalysatorlage in erster Linie von der BET-Oberfläche des verwendeten TiO_2 abhängt, ist nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform die BET-Oberfläche des TiO_2 in der ersten Katalysatorlage höher als die BET-Oberfläche des TiO_2 in der zweiten Katalysatorlage.

Die vorstehenden Maßnahmen zur Erhöhung der Aktivität der ersten Katalysatorlage gegenüber der zweiten Katalysatorlage können natürlich auch zur bevorzugten Abstimmung der Aktivi-

täten der nachfolgenden Katalysatorlagen (z.B. der dritten und vierten Katalysatorlage) eingesetzt werden.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt die Aktivität der ersten Katalysatorlage um mindestens 5 %, insbesondere mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 20 %, insbesondere bevorzugt mindestens 30 % höher als die Aktivität der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage. Eine Methode zur Bestimmung bzw. zum Vergleich der Aktivität von Katalysatoren(lagen) ist nachstehend im Methodenteil angegeben. Bevorzugt ist die zweite Katalysatorlage die am wenigsten aktive Katalysatorlage im gesamten Katalysator.

Erfindungsgemäß wird die Länge der ersten Katalysatorlage (1. Lage) vorzugsweise derart bemessen, dass der Hotspot unter den gewünschten Reaktionsbedingungen in der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage (2. Lage) und nicht in der ersten Katalysatorlage selber auftritt. Somit liegt der Hotspot vorzugsweise in der zweiten Katalysatorlage, wodurch sich die vorstehenden Vorteile besonders gut verwirklichen lassen. Aus diesem Grunde ist eine bevorzugte Länge bei üblichen Reaktorrohren 20 - 70 cm, besonders bevorzugt 30 - 60 cm. Dabei liegt die übliche Länge der Reaktorrohre und der darin befindlichen Katalysatorschüttung zwischen etwa 2,5 und 3,5 m. Einfluss auf die Länge der ersten Katalysatorlage haben neben dem Volumenstrom und der Beladung insbesondere auch der axiale Temperaturgradient im umgebenden Kühlmittel (Salzbad). Bei einem hohen axialen Temperaturgradient, der bei schlechter Kühlmittelumwälzung entsteht, ist die Temperatur des Kühlmittels am Reaktoreingang um bis zu 10 °C höher als am Reaktorausgang. In diesem Falle ist die Länge der ersten Katalysatorlage kürzer und deren Aktivität moderater zu wählen als bei einem geringen axialen Temperaturgradient im Kühlmittel.

19

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform beträgt die Länge der 1. Lage bevorzugt 5 - 25 %, besonders bevorzugt 10 - 25 % der Gesamtlänge des Katalysators bzw. der Katalysatorschüttung. Neben anderen Faktoren spielt bei der Gestaltung der Länge auch die Höhe des axialen Temperaturgradienten im umgebenden Kühlmedium eine Rolle. In jeden Fall ist die Länge der 1. Lage kleiner, als es der Position eines fiktiven Hotspots, gemessen als Abstand von Beginn der Katalysatorschüttung bis zum Erreichen der max. Temperatur, entspräche, der sich ausbilden würde, wenn man anstelle der 1. Lage den entsprechenden Bereich auch mit Katalysator der 2. Lage füllen würde. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verhältnis der Länge der ersten Lage zur Länge der zweiten Lage kleiner oder gleich 0,9. Weiter bevorzugt liegt dieses Verhältnis zwischen etwa 0,1 und 0,9, insbesondere 0,1 und 0,7, vorzugsweise zwischen 0,15 und 0,5. Dadurch wird sichergestellt, dass die erste Lage nicht zu lang gegenüber der zweiten Lage, in der sich vorzugsweise der Hotspot befinden soll, ist.

Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die einzelnen Katalysatorlagen jeweils zumindest Titan und Vanadium in der Aktivmasse. Es wurde auch gefunden, dass besonders gute Ergebnisse bei der PSA-Herstellung erzielt werden, wenn der Vanadiumgehalt der aktiven Masse in der ersten Katalysatorlage, berechnet als V_2O_5 , bei mehr als 4 Gew.-%, insbesondere bei mehr als 5 Gew.-% liegt.

Zudem weisen die einzelnen Katalysatorlagen vorzugsweise kein Molybdän und/oder Wolfram auf, insbesondere nicht in einem atomaren Verhältnis zu Vanadium im Bereich zwischen 0,01 und 2. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird weiterhin kein Ni oder Co in den eingesetzten Katalysatoren verwendet. Nach

einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Na-Gehalt in der aktiven Masse bei weniger als 500 ppm, insbesondere weniger als 450 ppm.

Weiter bevorzugt sind jeweils auch Cs und/oder Sb in den Katalysatorlagen enthalten. Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist zumindest die zweite Katalysatorlage Cs auf, wobei bevorzugt die erste Katalysatorlage einen geringeren Cs-Gehalt (oder gar kein Cs) aufweist. Es wurde gefunden, dass sich dadurch das Zusammenspiel der ersten Katalysatorlage mit einer gewünschten hohen Reaktionsgeschwindigkeit zur primären Umsetzung der Edukte, insbesondere von o-Xylol und/oder Naphthalin, unmittelbar am Beginn der Schüttung zur Gaseintrittsseite, und der zweiten Katalysatorlage mit einer frühen Positionierung des Hotspots näher am Reaktoreingang besonders gut bewerkstelligen lässt.

Bevorzugt liegen die Zusammensetzungsbereiche der eingesetzten Katalysatoren (Aktivmasse) in den einzelnen Lagen wie folgt:

Zusammensetzung	Bereiche
V ₂ O ₅ / Gew. %	1 - 25
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	0 - 4
Cs / Gew. %	0 - 1
P / Gew. %	0 - 2
BET TiO ₂ / (m ² /g)	10 bis 50
Anteil AM/Gew. %	4 - 20, vorzugsweise 4 - 15

Neben den vorstehenden Komponenten besteht der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%,

insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch gefunden, dass sich besonders vorteilhafte Katalysatoren nach einer Ausführungsform herstellen lassen, wenn der Aktivmassegehalt von der zweiten Katalysatorlage zu der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage abnimmt. Dabei weist nach einer bevorzugten Ausführungsform die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 und 11 Gew.-%, die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 5 und 11 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 und 10 Gew.-% und die vierte Katalysatorlage (soweit vorhanden) einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 4 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 und 9 Gew.-%, auf. Es sind jedoch grundsätzlich auch solche Katalysatoren erfasst, bei denen der Aktivmassegehalt von der 2. Lage bis zur letzten Lage gleichbleibend oder zunehmend ist, d.h.:

$\text{Aktivmassegehalt}_{2. \text{ Lage}} \leq \text{Aktivmassegehalt}_{3. \text{ Lage}} \leq \dots \leq \text{Aktivmassegehalt}_{\text{letzte Lage}}.$

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform liegt zumindest der Aktivmassegehalt der letzten Lage höher als derjenige der 2. Lage.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator der ersten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen etwa 7 und 15 Gew.-%, auf.

Die Ausdrücke erste, zweite, dritte bzw. vierte Katalysatorlage werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wie folgt verwendet: als erste Katalysatorlage wird die zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage bezeichnet. Zur Gasaustrittsseite hin sind im erfindungsgemäßen Katalysator noch mindestens zwei weitere Katalysatorlagen enthalten,

die als zweite, dritte bzw. vierte Katalysatorlage bezeichnet werden. Die dritte Katalysatorlage liegt dabei näher zur Gasaustrittsseite als die zweite Katalysatorlage. Die einzelnen Katalysatorlagen können mit oder ohne Durchmischung in den Grenzbereichen befüllt werden, um den (Mehrlagen)-Katalysator zu erhalten.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der erfindungsgemäß verwendete Katalysator vier Katalysatorlagen auf. Dann liegt die vierte Katalysatorlage an der Gasaustrittsseite. Die Anwesenheit von zusätzlichen Katalysatorlagen gasstromab ist jedoch nicht ausgeschlossen. Beispielsweise kann nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der vierten Katalysatorlage wie hierin definiert noch eine fünfte Katalysatorlage nachfolgen. Unabhängig davon ist bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung gegebenenfalls auch die Verwendung eines sogenannten Finishing-Reaktors möglich, wie er z.B. in der DE-A-198 07 018 oder der DE-A-20 05 969 beschrieben ist.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt dabei die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 von der zweiten Katalysatorlage zur der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage zu. Mit anderen Worten ist bevorzugt, dass die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der zweiten Katalysatorlage niedriger ist als die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 in der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen (letzten) Katalysatorlage. Bevorzugte Bereiche für die BET-Oberfläche des TiO_2 sind 15 bis 30 m^2/g für die mittleren Katalysatorlagen, und 15 bis 45 m^2/g für die zur Gasaustrittsseite hin gelegene (letzte) Katalysatorlage. Besonders vorteilhafte Katalysatoren werden auch erhalten, wenn die BET-Oberflächen des TiO_2 der mittleren Katalysatorlagen gleich sind, während die BET-Oberfläche des TiO_2 in der letzten Kata-

lysatorlage demgegenüber größer ist. Die BET-Oberfläche des TiO_2 der ersten Katalysatorlage ist vorzugsweise größer oder gleich der BET-Oberfläche des TiO_2 der zweiten oder der mittleren Katalysatorlagen und liegt insbesondere im Bereich von etwa 15 bis 45 m^2/g . Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 wie folgt:
 $\text{BET}_{\text{TiO}_2, 2. \text{ Lage}} \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, 3. \text{ Lage}} \leq \dots \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{ letzte Lage}}$. Noch weiter bevorzugt ist $\text{BET}_{\text{TiO}_2, 1. \text{ Lage}} \geq \text{BET}_{\text{TiO}_2, 2. \text{ Lage}}$.

Das Temperaturmanagement bei der Gasphasenoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt, wobei beispielsweise auf die DE 100 40 827 A1 verwiesen werden kann.

Im Allgemeinen wird bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden Ausgangsmaterial (insbesondere o-Xylol und/oder Naphthalin) durch einen Festbettreaktor, insbesondere einen Rohrbündelreaktor, der aus einer Vielzahl parallel angeordneter Rohre bestehen kann, geleitet. In den Reaktorrohren befindet sich jeweils eine Schüttung aus mindestens einem Katalysator. Auf die Vorzüge einer Schüttung aus mehreren (unterschiedlichen) Katalysatorlagen wurde oben bereits eingegangen.

Beim Einsatz der hierin beschriebenen Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin wurde überraschend festgestellt, dass mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sehr gute PSA-Ausbeuten bei sehr geringen Anteilen an Phthalid und einer Position des Hotspots nahe am Reaktoreingang erzielt werden, wodurch eine verbesserte Standzeit des Katalysators ermöglicht wird.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform weist das eingesetzte TiO_2 (üblicherweise in der Anatas-Form) eine BET-Oberfläche von mindestens 15, vorzugsweise zwischen 15 und 60 m^2/g , insbesondere zwischen etwa 15 und 45 m^2/g und besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 m^2/g auf. Weiterhin wird bevorzugt, dass mindestens 30%, insbesondere mindestens 40% und bis zu 80%, bevorzugt bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden. Die Bestimmung der hierin angegebenen Porenvolumina bzw. -anteile erfolgt, soweit nicht anders angegeben, mittels Quecksilberporosimetrie (gemäß DIN 66133). Die Angabe des Gesamtporenvolumens bezieht sich dabei in der vorliegenden Beschreibung jeweils auf das gesamte mittels Quecksilberporosimetrie gemessene Porenvolumen zwischen 7500 und 3,7 nm Porenradiengröße. Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm stellen bevorzugt weniger als etwa 30%, insbesondere weniger als etwa 22%, besonders bevorzugt weniger als 20% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 dar. Weiterhin bevorzugt wird, dass etwa 50 bis 75%, insbesondere etwa 50 bis 70%, besonders bevorzugt 50 bis 65% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 durch Poren mit einem Radius von 60 bis 400 nm, und vorzugsweise etwa 15 bis 25% des gesamten Porenvolumens durch Poren mit einem Radius von mehr als 400 nm gebildet werden. Bezüglich der kleineren Porenradien wird bevorzugt, dass weniger als 30%, insbesondere weniger als 20% des gesamten Porenvolumens des TiO_2 durch Poren mit einem Radius von 3,7 bis 60 nm gebildet werden. Ein hier besonders bevorzugter Bereich beträgt für diese Porengröße etwa 10 bis 30% des gesamten Porenvolumens, insbesondere 12 bis 20%.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte TiO_2 die folgende Partikelgrößenverteilung auf: Der D_{10} -Wert liegt vorzugsweise bei 0,5 μm oder darunter; der

D₅₀-Wert (d.h. der Wert, bei dem jeweils die Hälfte der Partikel einen größeren bzw. kleineren Partikeldurchmesser aufweist) liegt vorzugsweise bei 1,5 µm oder darunter; der D₉₀-Wert liegt vorzugsweise bei 4 µm oder darunter. Bevorzugt liegt der D₉₀-Wert des eingesetzten TiO₂ zwischen etwa 0,5 und 20 µm, insbesondere zwischen etwa 1 und 10 µm, besonders bevorzugt zwischen etwa 2 und 5 µm. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen weist das erfindungsgemäß eingesetzte TiO₂ bevorzugt eine offenporige, schwammartige Struktur auf, wobei Primärteilchen oder -kristallite zu mehr als 30%, insbesondere mehr als 50%, zu offenporigen Agglomeraten zusammengeslossen sind. Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf diese Annahme beschränkt wäre, dass durch diese besondere Struktur des eingesetzten TiO₂, die sich in der Porenradienverteilung spiegelt, besonders günstige Reaktionsbedingungen für die Gasphasenoxidation geschaffen werden.

Grundsätzlich kann in dem erfindungsgemäßen Katalysator auch ein anderes Titandioxid mit einer anderen Spezifikation als vorstehend beschrieben, d.h. einer anderen BET-Oberfläche, Porosimetrie und/oder Partikelgrößenverteilung, verwendet werden. Erfindungsgemäß wird besonders bevorzugt, dass mindestens 50%, insbesondere mindestens 75%, besonders bevorzugt das gesamte verwendete TiO₂ eine BET-Oberfläche und Porosimetrie wie hierin definiert, und vorzugsweise auch die beschriebene Partikelgrößenverteilung aufweist. Dabei können auch Abmischungen verschiedener TiO₂-Materialien verwendet werden.

Je nach vorgesehener Verwendung des Katalysators können neben TiO₂ die dem Fachmann geläufigen und üblichen Komponenten in der aktiven Masse des Katalysators enthalten sein. Auch die Form des Katalysators bzw. dessen homogener oder heterogener Aufbau ist im Sinne der vorliegenden Erfindung grundsätzlich nicht beschränkt und kann jegliche dem Fachmann geläufige und

für das jeweilige Anwendungsgebiet geeignet erscheinende Ausführungsform umfassen.

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid haben sich insbesondere sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt. Hierbei wird ein unter den Reaktionsbedingungen inerter Träger, beispielsweise aus Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilicat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat, oder aus Mischungen der vorstehenden Materialien verwendet. Der Träger kann beispielsweise die Form von Ringen, Kugeln, Schalen oder Hohlzylindern aufweisen. Darauf wird in verhältnismäßig dünnen Schichten (Schalen) die katalytisch aktive Masse aufgebracht. Es können auch zwei oder mehrere Schichten der gleichen oder unterschiedlich zusammengesetzter katalytisch aktiver Masse aufgebracht werden.

Bezüglich der weiteren Komponenten der katalytisch aktiven Masse des erfindungsgemäßen Katalysators (neben TiO_2) kann grundsätzlich auf die im einschlägigen Stand der Technik beschriebenen und dem Fachmann geläufigen Zusammensetzungen bzw. Komponenten verwiesen werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Katalysatorsysteme, die neben Titanoxid(en) Oxide des Vanadiums enthalten. Solche Katalysatoren sind z.B. in der EP 0 964 744 B1 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit ausdrücklich durch Inbezugnahme in die Beschreibung aufgenommen wird. In vielen Fällen kann es bevorzugt sein, dass für die einzelnen Katalysatorlagen des erfindungsgemäßen Katalysators ein V_2O_5 -Material mit recht kleiner Teilchengröße verwendet wird, um das Aufspritzen auf das TiO_2 zu begünstigen. Beispielsweise können mindestens 90 % der eingesetzten V_2O_5 -Teilchen einen Durchmesser von 20 μm oder weniger aufweisen. Hier kann z.B. auf die DE 10344846 A1 verwiesen werden.

Insbesondere sind im Stand der Technik eine Reihe von Promotoren zur Steigerung der Produktivität der Katalysatoren beschrieben, die im erfindungsgemäßen Katalysator ebenfalls eingesetzt werden können. Dazu gehören u.a. die Alkali- und Erdalkalimetalle, Thallium, Antimon, Phosphor, Eisen, Niob, Kobalt, Molybdän, Silber, Wolfram, Zinn, Blei und/oder Bismut sowie Mischungen aus zwei oder mehreren der vorstehenden Komponenten. Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren somit ein oder mehrere der vorstehenden Promotoren. Beispielsweise ist in der DE 21 59 441 A ein Katalysator beschrieben, der neben Titandioxid der Anatas-Modifikation aus 1 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid und Zirkondioxid besteht. Eine Aufzählung geeigneter Promotoren findet sich auch in der WO2004/103561, Seite 5, Zeilen 29 bis 37, auf die ebenfalls verwiesen wird. Über die einzelnen Promotoren lässt sich die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren beeinflussen, insbesondere durch Absenkung oder Erhöhung der Aktivität. Zu den die Selektivität erhöhenden Promotoren zählen beispielsweise die Alkalimetalloxide und oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Katalysatorlage, und bevorzugt auch die zweite Katalysatorlage keinen Phosphor. Es wurde gefunden, dass dadurch eine hohe Aktivität erreicht werden kann, wobei die Selektivität in den nachfolgenden Katalysatorlagen (3. und folgende Lage(n)) z.B. durch die Anwesenheit von Phosphor vorteilhaft eingestellt werden kann. In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, wenn nur die letzte Lage Phosphor aufweist. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis von Vanadium, berechnet als V_2O_5 , und Antimon, berechnet als Sb_2O_3 , im Katalysator der 1. Lage

und/oder im Katalysator der 2. Lage zwischen etwa 3,5 : 1 und 5 : 1, wie beispielsweise in der DE 103 23 461 A beschrieben.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Alkali-gehalt, bevorzugt der Cs-Gehalt, im erfindungsgemäßen Katalysator gleichbleibend oder abnehmend von der 2. Lage bis zur letzten Lage (an der Gasaustrittsseite). Mit anderen Worten gilt:

$\text{Cs-Gehalt}_{2. \text{ Lage}} \geq \text{Cs-Gehalt}_{3. \text{ Lage}} \geq \dots \geq \text{Cs-Gehalt}_{\text{letzte Lage}}$.

Besonders bevorzugt weist die letzte Katalysatorlage kein Cs auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind im Stand der Technik zahlreiche geeignete Verfahren beschrieben, so dass eine detaillierte Darstellung hier grundsätzlich nicht erforderlich ist. Zur Herstellung von Schalenkatalysatoren kann beispielsweise auf das in der DE-A-16 42 938 oder der DE-A 17 69 998 beschriebene Verfahren verwiesen werden, worin eine ein wässriges und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension der Komponenten der katalytisch aktiven Masse und/oder deren Vorläuferverbindungen (häufig als "Maische" bezeichnet) auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprüht wird, bis der gewünschte Gehalt an katalytisch aktiver Masse, bezogen auf das Katalysatorgesamtgewicht, erreicht ist. Auch lässt sich gemäß der DE 21 06 796 die Aufbringung (Beschichtung) der katalytisch aktiven Masse auf den inerten Träger in Wirbelbeschichtern durchführen.

Bevorzugt werden sogenannte Schalenkatalysatoren durch das Aufbringen einer dünnen Schicht von 50 bis 500 μm der Aktivkomponenten auf einen inerten Träger hergestellt (z.B. US 2,035,606). Als Träger haben sich insbesondere Kugeln oder Hohlzylinder bewährt. Diese Formkörper ergeben eine hohe Packungsdichte bei niedrigem Druckverlust und verringern die Gefahr der Bildung von

Packungsfehlern beim Einfüllen des Katalysators in die Reaktionsrohre.

Die geschmolzenen und gesinterten Formkörper müssen innerhalb des Temperaturbereiches der ablaufenden Reaktion hitzebeständig sein. Wie vorstehend ausgeführt, kommen dabei beispielsweise Siliciumcarbid, Steatit, Quarz, Porzellan, SiO_2 , Al_2O_3 oder Tonerde in Frage.

Der Vorteil der Beschichtung von Trägerkörpern im Wirbelbett ist die hohe Gleichmäßigkeit der Schichtdicke, die für die katalytische Leistung des Katalysators eine entscheidende Rolle spielt. Eine besonders gleichmäßige Beschichtung erhält man durch Aufsprühen einer Suspension oder Lösung der Aktivkomponenten auf den erwärmten Träger bei 80 bis 200°C im Wirbelbett, beispielsweise gemäß DE 12 80 756, DE 198 28 583 oder DE 197 09 589. Im Gegensatz zu der Beschichtung in Dragiertrommeln kann bei Verwendung von Hohlzylindern als Träger in den genannten Wirbelbettverfahren auch die Innenseite der Hohlzylinder gleichmäßig beschichtet werden. Unter den oben genannten Wirbelbettverfahren ist insbesondere das Verfahren nach DE 197 09 589 von Vorteil, da durch die überwiegend horizontale, kreisförmige Bewegung der Träger neben einer gleichmäßigen Beschichtung auch eine geringe Abrasion von Apparateteilen erreicht wird.

Für den Beschichtungsvorgang wird die wässrige Lösung oder Suspension der Aktivkomponenten und eines organischen Binders, vorzugsweise einem Copolymer aus Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Ethylen oder Styrol/Acrylat, über eine oder mehrere Düsen auf den erwärmten, fluidisierten Träger aufgesprüht. Besonders günstig ist es, die Sprühflüssigkeit am Ort der höchsten Produktgeschwindigkeit aufzugeben, wodurch sich der Sprühstoff gleichmäßig im Bett verteilen kann. Der Sprühvorgang wird solange fortgeführt, bis entweder die Suspension verbraucht oder die

erforderliche Menge an Aktivkomponenten auf dem Träger aufgebracht ist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die katalytisch aktive Masse des erfindungsgemäßen Katalysators im Fließbett oder Wirbelbett unter Beihilfe geeigneter Bindemittel aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator erzeugt wird. Geeignete Bindemittel umfassen dem Fachmann geläufige organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen. Besonders bevorzugt wird ein organischer polymerer oder copolymerer Kleber, insbesondere ein Vinylacetat-Copolymer-Kleber, als Bindemittel verwendet. Das verwendete Bindemittel wird in üblichen Mengen der katalytisch aktiven Masse zugegeben, beispielsweise mit etwa 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der katalytisch aktiven Masse. Beispielsweise kann auf die EP 744 214 verwiesen werden. Soweit die Aufbringung der katalytisch aktiven Masse bei erhöhten Temperaturen von etwa 150°C erfolgt, ist, wie aus dem Stand der Technik bekannt, eine Aufbringung auf den Träger auch ohne organische Bindemittel möglich. Brauchbare Beschichtungstemperaturen bei Verwendung der vorstehend angegebenen Bindemittel liegen gemäß DE 21 06 796 beispielsweise zwischen etwa 50 und 450°C. Die verwendeten Bindemittel brennen beim Ausheizen des Katalysators bei Inbetriebnahme des gefüllten Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Die Bindemittel dienen in erster Linie der Verstärkung der Haftung der katalytisch aktiven Masse auf dem Träger und der Verringerung von Abrieb beim Transport und Einfüllen des Katalysators.

Weitere mögliche Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromati-

schen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden sind beispielsweise in der WO 98/00778 bzw. EP-A 714 700 beschrieben worden. Danach wird aus einer Lösung und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung, zunächst ein Pulver hergestellt, das anschließend für die Katalysatorherstellung auf dem Träger, gegebenenfalls nach Konditionierung sowie gegebenenfalls nach Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide oder einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unterzogen, wird.

Geeignete Bedingungen zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin sind dem Fachmann gleichermaßen aus dem Stand der Technik geläufig. Insbesondere wird auf die zusammenfassende Darstellung in K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phthalic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A. 20, 1992, 181 verwiesen und diese hiermit durch Bezugnahme aufgenommen. Beispielsweise können für den stationären Betriebszustand der Oxidation die aus der vorstehenden Literaturstelle der WO-A 98/37967 oder der WO 99/61433 bekannten Randbedingungen gewählt werden.

Dazu werden zunächst die Katalysatoren in die Reaktionsrohre des Reaktors, die von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen, thermostatisiert sind, gefüllt. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im Allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C, und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen

0,1 bis 2,5, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das den molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 30 bis 150 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse (katalytisch aktive Masse) des Katalysators der ersten Katalysatorlage zwischen 5 bis 16 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 5 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 3 Gew.-% Nb₂O₅, 0 bis 1 Gew.-% P. Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO₂. Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO₂ zwischen 15 und etwa 45 m²/g. Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche erste Katalysatorlage einen Längenanteil von 5 - 25 %, besonders bevorzugt 10 - 25 % an der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen (Gesamtlänge des vorhandenen Katalysatorbettes) aufweist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der zweiten Katalysatorlage zwischen 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 und 0 bis 1 Gew.-% P. Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO_2 zwischen 15 und etwa 25 m^2/g . Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche zweite Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 15 bis 60, insbesondere 20 bis 60% oder 20 bis 50% an der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen (Gesamtlänge des vorhandenen Katalysatorbettes) aufweist.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der dritten Katalysatorlage 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 , 0- 1 Gew.-% P. Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Dabei wird bevorzugt, dass das TiO_2 eine BET-Oberfläche zwischen etwa 15 und 25 m^2/g aufweist. Weiterhin wird bevorzugt, dass diese dritte Lage einen Längenanteil von etwa 10 bis 30% der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt, insbesondere sofern sich an die dritte Lage noch mindestens eine weitere Katalysatorlage anschließt. Handelt es sich bei der dritten Lage um die letzte, also die dem Reaktorausgang am nächsten gelegene Lage, so ist ein Längenanteil für die 3. Lage von 20 - 50 % bevorzugt.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der vierten Katalysatorlage 5 bis 25 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,2 Gew.-% Cs, 0 bis 2 % P, 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5 . Der Rest der Aktivmasse besteht zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO_2 . Soweit die vierte Lage die an der Gasaustrittsseite des Reaktors gelegene (letzte) Katalysatorlage darstellt, wird dabei eine BET-Oberfläche des TiO_2 bevorzugt, die etwas höher liegt als diejenige der näher zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Schichten, insbesondere im Bereich zwischen etwa 15 bis etwa 45 m^2/g . Weiterhin wird bevorzugt, dass eine solche vierte Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 10 bis 50%, insbesondere bevorzugt 10 bis 40 % der Gesamtlänge aller vorhandenen Katalysatorlagen einnimmt. Eine fünfte Katalysatorlage ist dann in der Regel nicht erforderlich, jedoch möglich.

Auch wurde gefunden, dass nach einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren, die in den mittleren und gegebenenfalls in der ersten Katalysatorlage kein Phosphor in der katalytisch aktiven Masse aufweisen, besonders gute Aktivitäten bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität ermöglichen. Es wird weiterhin bevorzugt, dass mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse in der ersten und den mittleren Katalysatorlagen durch mindestens ein Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird. Besonders bevorzugt wird als Alkalimetall Cäsium.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren werden in üblicher Weise vor dem Einsatz temperaturbehandelt bzw. calciniert (konditioniert). Dabei hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Katalysator mindestens 24 Stunden bei mindestens 390°C, ins-

besondere zwischen 24 und 72 Stunden bei $\geq 400^{\circ}\text{C}$, in einem O_2 -haltigen Gas, insbesondere in Luft, calciniert wird. Die Temperatur sollte vorzugsweise 500°C , insbesondere 470°C , nicht überschreiten. Grundsätzlich sind jedoch auch andere Calcinierungsbedingungen, die dem Fachmann als geeignet erscheinen, nicht ausgeschlossen.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators wie hierin beschrieben, umfassend die folgenden Schritte:

- a. Bereitstellen einer katalytisch aktiven Masse wie hierin definiert,
- b. Bereitstellen eines inerten Trägers, insbesondere eines inerten Trägerformkörpers;
- c. Aufbringen der katalytisch aktiven Masse auf den inerten Träger, insbesondere in einer Wirbelschicht oder einem Fließbett.

Anschließend werden die einzelnen Katalysatoren in der gewünschten Reihenfolge als Katalysatorlagen in den Reaktor gefüllt, um den Mehrlagenkatalysator zu erhalten.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei ein drei- oder mehrschichtiger Katalysator wie in der vorliegenden Beschreibung definiert verwendet wird. Dabei wird allgemein ein gasförmiger Strom, der o-Xylol und/oder Naphthalin sowie molekularen Sauerstoff enthält, bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen etwa 250 und 490°C , über einen drei- oder mehrschichtiger Katalysator wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, geleitet.

METHODEN

Zur Bestimmung der Parameter der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die nachstehenden Methoden eingesetzt:

1. BET-Oberfläche:

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

2. Porenradienverteilung:

Die Bestimmung der Porenradienverteilung des eingesetzten TiO_2 erfolgte durch Quecksilberporosimetrie gemäß DIN 66133; maximaler Druck: 2.000 bar, Porosimeter 4000 (Firma Porotec, DE), nach Angaben des Herstellers.

3. Partikelgrößen:

Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgte nach der Laserbeugungsmethode mit einem Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (Fa. Fritsch, DE) nach den Angaben des Herstellers, auch bezüglich der Probenvorbehandlung: die Probe wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche, der Porenradienverteilung bzw. des Porenvolumens sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgte bezüglich des Titandioxids jeweils an dem bei 150°C im Vakuum getrockneten, uncalcinierten Material.

Auch die Angaben in der vorliegenden Beschreibung bezüglich der BET-Oberflächen der Katalysatoren bzw. Katalysatorlagen beziehen sich auf die BET-Oberflächen des jeweils eingesetzten TiO_2 -Materials (getrocknet in Vakuum bei 150°C, uncalciniert, vgl. oben).

In der Regel wird die BET-Oberfläche des Katalysators durch die BET-Oberfläche des eingesetzten TiO_2 bestimmt, wobei durch den Zusatz weiterer katalytisch aktiver Komponenten die BET-Oberfläche in gewissem Umfang verändert wird. Dies ist dem Fachmann geläufig.

Der Aktivmasseanteil (Anteil der katalytisch aktiven Masse, ohne Bindemittel) bezieht sich jeweils auf den Anteil (in Gew.-%) der katalytisch aktiven Masse an dem Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich Träger in der jeweiligen Katalysatorlage, gemessen nach Konditionierung über 4h bei 400°C in Luft.

4. Katalysatoraktivität:

Unter Aktivität des Katalysators in einer Katalysatorlage wird erfindungsgemäß die Fähigkeit des Katalysators verstanden, innerhalb eines definierten Volumens (= Bilanzraum), beispielsweise eines Reaktionsrohres definierter Länge und Innendurchmessers (z.B. 25 mm Innendurchmesser, 1 m Länge), bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration, Verweilzeit) das eingesetzte Edukt umzusetzen. Der betrachtete Katalysator hat demgemäß dann eine höhere Aktivität als ein anderer Katalysator, wenn er in diesem vorgegebenen Volumen und unter den jeweils gleichen Reaktionsbedingungen einen höheren Eduktumsatz erzielt. Im Falle von o-Xylol bzw. Naphtalin als Edukt bemisst sich die Katalysatoraktivität somit anhand der Höhe des Umsatzes von o-Xylol bzw. Naphtalin zu den Oxidationsprodukten. Ursache für eine höhere Katalysatoraktivität kann entweder eine für die gewünschte Umsetzung optimierte Natur / Qualität der aktiven Zentren (vgl. bspw. „turn over frequency“) oder eine erhöhte Anzahl von aktiven Zentren im gleichen Bilanzraum sein, was beispielsweise dann gegeben ist, wenn eine höhere Katalysatormasse mit sonst identischen Eigenschaften in dem Bilanzraum

zugegen ist.

Operationelle Quantifizierung der Aktivität:

Erfindungsgemäß ist die Aktivität der 1. Lage höher als die der 2. Lage. Dies bedeutet zunächst, dass - gemäß der vorstehenden Ausführung - am Ende eines mit „Lage 1 Katalysator“ gefüllten und mit dem Eduktgemisch durchströmten Reaktionsraumes (= Reaktionsrohr definierter Länge und Innendurchmesser, z.B. 25 mm Innendurchmesser, 1 m Länge) ein höherer Eduktumsatz vorliegt als bei einem sonst identisch durchgeführten Vergleichsexperiment, bei dem der identische Reaktionsraum mit „Lage 2 Katalysator“ gefüllt wurde.

Für einen solchen Test werden zweckmäßigerweise Bedingungen innerhalb der nachfolgend angegebenen Bereiche gewählt:

Länge Reaktionsrohr:	1 m
Innendurchmesser Reaktionsrohr:	25 mm
Temperatur Kühlmedium:	380 - 420 °C
Druck:	1 - 1,5 bar absolut
o-Xylol Beladung Eduktgemisch:	60 g o-Xylol/Nm ³ Luft

Die Quantifizierung der Aktivität der ersten Katalysatorlage im Vergleich zur Aktivität der zweiten Katalysatorlage lässt sich dann wie folgt anhand der nachstehenden erfindungsgemäßen Definition eines für Lage 1 verwendeten „Katalysators mit 10 % höherer Aktivität“ gegenüber einem für Lage 2 verwendeten Katalysators bestimmen:

Der Vergleichskatalysator (= Lage 2 Katalysator mit der vorgesehenen Zusammensetzung) wird unter den oben angegebenen Bedingungen mit dem Eduktgemisch durchströmt, wobei der Gesamtvolumenstrom durch das Reaktionsrohr so eingestellt wird, dass der

o-Xylolumsatz nach Durchströmen des Reaktionsraumes möglichst nahe an 50 % liegt.

In einem zweiten Experiment wird das gleiche Reaktionsvolumen mit Lage 1 (Test-)Katalysator gefüllt, der sich vom Lage 2 Katalysator nur dadurch unterscheidet, dass der Aktivmassenanteil um 10 % höher ist. Im Reaktionsvolumen befindet sich also 10 % mehr aktive Masse als im Falle des Vergleichskatalysators. Es wird dann unter den gleichen Reaktionsbedingungen der o-Xylolumsatz nach Durchströmen des mit Lage 1 Katalysator gefüllten Reaktionsraumes ermittelt. Dieser ist höher als mit dem Vergleichskatalysator, also höher als 50 %. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen o-Xylolumsatz zu den 50 % Umsatz des Vergleichskatalysators wird als relative Maßzahl verwendet, die einer 10 %-igen Aktivitätserhöhung entspricht. Dabei ist es unerheblich, durch welche Änderung am Katalysator ein solcher Effekt erzielt wird. Entsprechend kann z.B. mit einem Katalysator, der sich vom vorgesehenen Lage 2 Katalysator nur dadurch unterscheidet, dass der Aktivmassenanteil um 20 % höher ist, eine Maßzahl für eine um 20% erhöhte Aktivität des Katalysators ermittelt werden etc..

Als Hotspot wird in der vorstehenden Beschreibung die maximal gemessene Temperatur im gesamten Katalysatorbett bezeichnet. Desweiteren bestehen noch (Neben-)Hotspots, d.h. maximale Temperaturen jeweils in den weiteren betrachteten Katalysatorlagen.

Die Erfindung wird nun anhand der nachstehenden, nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert:

BEISPIELEBeispiel 1: (Vergleichsbeispiel):

Ein 3 Lagen-Katalysatorsystem mit nachfolgender Zusammensetzung und Lagenlänge wurde in einen salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30 - 100 g o-Xylol / Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99 %) an und bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet.

Bei einer Beladung von 60 - 65 g o-Xylol / Nm³ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 370 und 375 °C der Hotspot in der Lage 1 bei einer Position von 90 - 100 cm gemessen (vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang).

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 150 cm	Lage 2 Länge: 60 cm	Lage 3 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,4	0,2	0,1
P / Gew. %	0,2	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	8,0	7,5	7,5

Beispiel 2: (Erfindungsgemäßes Beispiel):

Ein 4 Lagen-Katalysatorsystem mit nachfolgender Zusammensetzung und Lagenlänge wurde in einen salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30 - 100 g o-Xylol / Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99 %) an und bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet.

Bei einer Beladung von 60 - 65 g o-Xylol / Nm³ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 365 und 375 °C der in Beispiel 1 betrachtete Hotspot nunmehr in der Lage 2 bei einer Position von 75 - 85 cm gemessen (vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang).

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 50 cm	Lage 2 Länge: 100 cm	Lage 3 Länge: 60 cm	Lage 4 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	8,0	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,4	0,4	0,2	0,1
P / Gew. %	0,2	0,2	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	10	8	7,5	7,5

Die Lage des betrachteten Hotspots im erfindungsgemäßen Beispiel 2 ist damit signifikant näher in Richtung Reaktoreingang als im Vergleichsbeispiel 1.

Daraus können die folgenden Vorteile für den erfindungsgemäßen Katalysator abgeleitet werden, die nicht nur für das spezifische Beispiel, sondern allgemein für die vorliegende Erfindung gelten:

- Längere Lebensdauer, da der Hotspot bei Reaktionsbeginn und demzufolge auch bei fortschreitender Desaktivierung näher am Reaktoreingang liegt, insbesondere länger in der 2. Lage, (vormals 1. Lage) verbleibt.
- Geringerer Gehalt an Phthalid im Reaktionsgas, das den Reaktor verlässt, da die Reaktion weiter nach vorne verlagert ist.
- der (Neben-)Hotspot in der 3. Lage ist geringer als beim Vergleichsbeispiel in der äquivalenten 2. Lage, da mehr o-Xylol in den beiden vorhergehenden Lagen 1 und 2 umgesetzt wird als im Vergleichsbeispiel in Lage 1.

Bei einer Wiederholung von Beispiel 2, wobei der eingesetzte Katalysator bis auf die Abwesenheit von Phosphor in der ersten Lage identisch war, konnten die Salzbadtemperaturen bei gleicher Beladung etwas verringert werden und der Hotspot lag noch etwas näher zur Gaseintrittsseite (Position: ca. 70 cm).

Im folgenden wird der Einfluss einer vorgeschalteten Katalysatorlage beschrieben, in der der Cs-Gehalt zur Erhöhung der Katalysatoraktivität verringert wurde.

Beispiel 3: (Vergleichsbeispiel):

Es wurde ein 3 Lagen-Katalysatorsystem mit nachfolgender Zusammensetzung und Lagenlänge in einen salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das

Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30 - 100 g o-Xylol / Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99 %) an und bei einem Gesamtdruck von 1450 mbar geleitet. Bei einer Beladung von 60 - 65 g o-Xylol / Nm³ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 358 und 362 °C der Hotspot in der Lage 1 bei einer Position von 90 cm gemessen vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang.

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 150 cm	Lage 2 Länge: 60 cm	Lage 3 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,4	0,2	0
P / Gew. %	0	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	8,0	7,5	7,0

Beispiel 4: (Erfindungsgemäßes Beispiel):

Ein 4 Lagen-Katalysatorsystem mit nachfolgender Zusammensetzung und Lagenlänge wurde in einen salzbadgekühlten Rohrreaktor mit 25 mm inneren Durchmesser gefüllt. Im Reaktionsrohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement zur Temperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³ Luft mit einer Beladung von 30 - 100 g o-Xylol / Nm³ Luft (Reinheit o-Xylol > 99 %) an und bei einem Gesamtdruck von ca. 1450 mbar geleitet.

Bei einer Beladung von 60 - 65 g o-Xylol / Nm³ Luft wurde bei Salzbadtemperaturen zwischen 352 und 356 °C der hotspot in der Lage 1 bei einer Position von 80 cm gemessen vom Beginn der Schüttung in Richtung Reaktorausgang.

Zusammensetzung	Lage 1 Länge: 45 cm	Lage 2 Länge: 105 cm	Lage 3 Länge: 60 cm	Lage 4 Länge: 80 cm
V ₂ O ₅ / Gew. %	7,5	7,5	7,5	7,5
Sb ₂ O ₃ / Gew. %	3,2	3,2	3,2	3,2
Cs / Gew. %	0,35	0,4	0,2	0
P / Gew. %	0	0	0,2	0,2
TiO ₂ / Gew. %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %	Rest zu 100 %
BET TiO ₂ / (m ² /g)	20	20	20	30
Anteil AM / Gew. %	8	8	7,5	7,0

Die Hotspot-Lage im erfindungsgemäßen Beispiel 4 ist damit um ca. 10 cm näher in Richtung Reaktoreingang als im Vergleichsbeispiel 3.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung eines Katalysators enthaltend mindestens eine erste, zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, eine zweite, näher zur Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage und eine dritte, noch näher zur oder an der Gasaustrittsseite hin gelegene Katalysatorlage zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin, wobei die Katalysatorlagen vorzugsweise jeweils eine Aktivmasse enthaltend TiO_2 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität der ersten Katalysatorlage höher ist als die Katalysatoraktivität der zweiten Katalysatorlage.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität von der zweiten zur dritten Katalysatorlage ansteigt.
3. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität von der dritten zur vierten und gegebenenfalls weiter zur fünften Katalysatorlage ansteigt.
4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass insgesamt vier oder fünf Katalysatorlagen, insbesondere vier Katalysatorlagen, vorhanden sind.
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der ersten Katalysatorlage etwa 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 25 %, besonders be-

vorzugt 10 bis 20 % der Gesamtlänge des gesamten Katalysatorbettes beträgt.

6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorlage
 - a. einen höheren Aktivmassegehalt und/oder
 - b. einen höheren Vanadiumgehalt und/oder
 - c. ein TiO_2 mit einer höheren BET-Oberfläche und/oder
 - d. einen geringeren Sb-Gehalt und/oder
 - e. einen geringeren Cs-Gehalt und/oder
 - f. einen höheren Gehalt an die Aktivität steigernden Promotoren und/oder
 - g. eine höhere Schüttdichte, insbesondere durch Verwendung einer unterschiedlichen Geometrie der Formkörper, und/oder
 - h. einen geringeren Gehalt an die Aktivität dämpfenden Promotorenaufweist als die zweite Katalysatorlage.
7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorlage einen höheren Gehalt an die Aktivität steigernden Promotoren enthält.
8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Lage eine höhere Schüttdichte aufweist als die zweite Katalysatorlage, insbesondere durch Verwendung einer unterschiedlichen Geometrie der Formkörper.

9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den einzelnen Katalysatorlagen um Schalenkatalysatoren handelt, bei denen eine Aktivmasse auf einen inerten Träger aufgebracht ist.
10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Katalysatorlagen als Aktivmasse zumindest enthalten:

Zusammensetzung	Bereiche
V ₂ O ₅ / Gew.%	1 - 25
Sb ₂ O ₃ / Gew.%	0 - 4
Cs / Gew.%	0 - 1
P / Gew.%	0 - 2

wobei der Rest der Aktivmasse zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% aus TiO₂ besteht, und wobei die BET-Oberfläche des verwendeten TiO₂ zwischen etwa 10 und 50 m²/g liegt und der Anteil der Aktivmasse an dem Gesamtgewicht des Katalysators bei etwa 4 bis 20 Gew.-% liegt.

11. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der ersten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen etwa 7 und 15 Gew.-%, aufweist und vorzugsweise die Aktivmasse zwischen 5 bis 16 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 5 Gew.-% Sb₂O₃, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 3 Gew.-% Nb₂O₅, 0 bis 1 Gew.-% P und den Rest an TiO₂ enthält.

12. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 6 und 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 6 und 11 Gew.-%, aufweist, wobei die Aktivmasse vorzugsweise zwischen 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 , 0 bis 1 Gew.-% P und den Rest an TiO_2 enthält.
13. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt von etwa 5 bis 11 Gew.-%, insbesondere 6 bis 10 Gew.-%, aufweist, wobei die Aktivmasse vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5 , 0 bis 1 Gew.-% P und den Rest an TiO_2 enthält.
14. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vierte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt von 5 bis 25 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,2 Gew.-% Cs, 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5 , 0 bis 2 Gew.-% P und den Rest an TiO_2 enthält.
15. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 20 Gew.-% aufweist,

die zweite Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen etwa 7 und 12 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der ersten Katalysatorlage ist;

die dritte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Be-

reich zwischen etwa 6 und 11 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der zweiten Katalysatorlage ist, und

die vierte Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt im Bereich zwischen 5 und 10 Gew.-% aufweist, wobei vorzugsweise der Aktivmassegehalt der vierten Katalysatorlage kleiner oder gleich dem Aktivmassegehalt der dritten Katalysatorlage ist.

16. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der letzten, zur Gasaustrittsseite hin gelegenen Katalysatorlage höher ist als die BET-Oberfläche der vorausgehenden (gasstromauf gelegenen) Katalysatorlagen.
17. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens etwa 40%, insbesondere mindestens etwa 50%, besonders bevorzugt mindestens 60% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.
18. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 75%, insbesondere bis zu 70% des gesamten Porenvolumens des eingesetzten TiO_2 durch Poren mit einem Radius zwischen 60 und 400 nm gebildet werden.

19. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse im Fließ- bzw. Wirbelbett aufgebracht wird.
20. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Katalysatorlage mindestens 0,05 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse aus mindestens einem Alkalimetall, berechnet als Alkalimetall(e), gebildet wird.
21. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Kleber für die katalytisch aktive Masse ein organisches Polymer oder Copolymer, insbesondere ein Vinylacetatcopolymer, verwendet wird.
22. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens 24 Stunden bei $> 390^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen 24 und 72 Stunden bei $\geq 400^{\circ}\text{C}$, in einem O_2 -haltigen Gas, insbesondere in Luft, calciniert bzw. konditioniert wird.
23. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Katalysatorlage Niob in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse vorhanden ist.
24. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nur eine TiO_2 -Quelle verwendet wird, wobei das gesamte eingesetzte TiO_2 die in einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche definierte BET-Oberfläche bzw. Porenradienverteilung aufweist.

25. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens in der letzten Katalysatorlage Phosphor in der aktiven Masse enthalten ist.
26. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorlage eine um mindestens 5 %, insbesondere mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 20 %, insbesondere bevorzugt mindestens 30 % höhere Aktivitäten aufweist als die nachfolgende zweite Katalysatorlage.
27. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem man einen gasförmigen Strom, der o-Xylol und/oder Naphthalin sowie molekularen Sauerstoff enthält bei erhöhter Temperatur über einen drei- oder mehrschichtiger Katalysator wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, leitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001915

52

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J35/00 B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31
C07C63/16

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.
P,X, L	WO 2005/115616 A (SUED-CHEMIE AG; GUECKEL, CHRISTIAN; NIEDERMEIER, MARKUS; ESTENFELDER,) 8 December 2005 (2005-12-08) the whole document example 9	1,2,4,6, 9-13, 16-25,27
P,X, L	WO 2005/115615 A (SUED-CHEMIE AG; ESTENFELDER, MARVIN; HARTSBERGER, HELMUT; GUECKEL, CHR) 8 December 2005 (2005-12-08) example 7	1
A	EP 0 676 400 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 11 October 1995 (1995-10-11) page 7, line 54 - page 8, line 7; figure 1 page 5, line 14 - line 17 page 8, line 53 - line 57 page 10, line 56 - line 58; examples 10,15; table 8	1-27

-/-

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2006

Date of mailing of the international search report

26/06/2006

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

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001915

53

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 103 23 818 A1 (BASF AG) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application paragraphs [0004] - [0007], [0014], [0028] -----	1-27
A	WO 03/070680 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ROSOWSKI, FRANK; BAIER, MI) 28 August 2003 (2003-08-28) the whole document -----	1-27
A	WO 99/61433 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HEIDEMANN, THOMAS; WANJEK, HERBERT) 2 December 1999 (1999-12-02) the whole document -----	1-27
A	& EP 1 084 115 B (BASF AG) 9 April 2003 (2003-04-09) cited in the application -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001915

54

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005115616	A	08-12-2005	DE 102004026472 A1	22-12-2005
WO 2005115615	A	08-12-2005	NONE	
EP 0676400	A	11-10-1995	AU 689210 B2	26-03-1998
			AU 1629895 A	12-10-1995
			CN 1116197 A	07-02-1996
			DE 69521821 D1	30-08-2001
			DE 69521821 T2	20-12-2001
			US 5504218 A	02-04-1996
DE 10323818	A1	09-12-2004	BR PI0410472 A	30-05-2006
			EP 1628763 A1	01-03-2006
			WO 2004103561 A1	02-12-2004
WO 03070680	A	28-08-2003	AU 2003208789 A1	09-09-2003
			CN 1635989 A	06-07-2005
			DE 10206989 A1	21-08-2003
			EP 1478614 A1	24-11-2004
			JP 2005529075 T	29-09-2005
			MX PA04007388 A	11-10-2004
			US 2005148782 A1	07-07-2005
WO 9961433	A	02-12-1999	CN 1131859 C	24-12-2003
			DE 19823262 A1	02-12-1999
			EP 1084115 A1	21-03-2001
			ES 2197684 T3	01-01-2004
			ID 27092 A	01-03-2001
			JP 2002516319 T	04-06-2002
			TW 444004 B	01-07-2001
			US 6700000 B1	02-03-2004
EP 1084115	B	09-04-2003	CN 1131859 C	24-12-2003
			DE 19823262 A1	02-12-1999
			WO 9961433 A1	02-12-1999
			EP 1084115 A1	21-03-2001
			ES 2197684 T3	01-01-2004
			ID 27092 A	01-03-2001
			JP 2002516319 T	04-06-2002
			TW 444004 B	01-07-2001
			US 6700000 B1	02-03-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J35/00 B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31
C07C63/16

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.
P,X, L	WO 2005/115616 A (SUED-CHEMIE AG; GUECKEL, CHRISTIAN; NIEDERMEIER, MARKUS; ESTENFELDER,) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) das ganze Dokument Beispiel 9	1,2,4,6, 9-13, 16-25,27
P,X, L	WO 2005/115615 A (SUED-CHEMIE AG; ESTENFELDER, MARVIN; HARTSBERGER, HELMUT; GUECKEL, CHR) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) Beispiel 7	1

-/--



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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juni 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2006

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

Veefkind, V

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 676 400 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 11. Oktober 1995 (1995-10-11) Seite 7, Zeile 54 - Seite 8, Zeile 7; Abbildung 1 Seite 5, Zeile 14 - Zeile 17 Seite 8, Zeile 53 - Zeile 57 Seite 10, Zeile 56 - Zeile 58; Beispiele 10,15; Tabelle 8 -----	1-27
A	DE 103 23 818 A1 (BASF AG) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004] - [0007], [0014], [0028] -----	1-27
A	WO 03/070680 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STORCK, SEBASTIAN; ROSOWSKI, FRANK; BAIER, MI) 28. August 2003 (2003-08-28) das ganze Dokument -----	1-27
A	WO 99/61433 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HEIDEMANN, THOMAS; WANJEK, HERBERT) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) das ganze Dokument -----	1-27
A	& EP 1 084 115 B (BASF AG) 9. April 2003 (2003-04-09) in der Anmeldung erwähnt -----	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001915

57

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005115616 A	08-12-2005	DE 102004026472 A1	22-12-2005
WO 2005115615 A	08-12-2005	KEINE	
EP 0676400 A	11-10-1995	AU 689210 B2	26-03-1998
		AU 1629895 A	12-10-1995
		CN 1116197 A	07-02-1996
		DE 69521821 D1	30-08-2001
		DE 69521821 T2	20-12-2001
		US 5504218 A	02-04-1996
DE 10323818 A1	09-12-2004	BR PI0410472 A	30-05-2006
		EP 1628763 A1	01-03-2006
		WO 2004103561 A1	02-12-2004
WO 03070680 A	28-08-2003	AU 2003208789 A1	09-09-2003
		CN 1635989 A	06-07-2005
		DE 10206989 A1	21-08-2003
		EP 1478614 A1	24-11-2004
		JP 2005529075 T	29-09-2005
		MX PA04007388 A	11-10-2004
		US 2005148782 A1	07-07-2005
WO 9961433 A	02-12-1999	CN 1131859 C	24-12-2003
		DE 19823262 A1	02-12-1999
		EP 1084115 A1	21-03-2001
		ES 2197684 T3	01-01-2004
		ID 27092 A	01-03-2001
		JP 2002516319 T	04-06-2002
		TW 444004 B	01-07-2001
		US 6700000 B1	02-03-2004
EP 1084115 B	09-04-2003	CN 1131859 C	24-12-2003
		DE 19823262 A1	02-12-1999
		WO 9961433 A1	02-12-1999
		EP 1084115 A1	21-03-2001
		ES 2197684 T3	01-01-2004
		ID 27092 A	01-03-2001
		JP 2002516319 T	04-06-2002
		TW 444004 B	01-07-2001
		US 6700000 B1	02-03-2004

USO DE UN CATALIZADOR DE VARIAS CAPAS PARA PRODUCIR ANHÍDRIDO FTÁLICO

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere al uso de un catalizador de varias capas, es
5 decir, un catalizador con tres o más capas diferentes (estratos) para producir
anhídrido ftálico (PSA por sus siglas en inglés y alemán) mediante oxidación en fase
gaseosa de o-xileno y/o naftalina.

La producción técnica a gran escala de anhídrido ftálico se obtiene
mediante la oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina. Para este
10 propósito un reactor, preferiblemente un llamado reactor de haz de tubos en el cual
una multitud de tubos se encuentran dispuestos en paralelo se rellena con un
catalizador adecuado para la reacción, y a través de este se hace circular desde
arriba o abajo una mezcla del (de los) hidrocarburo(s) y un gas que contiene oxígeno,
por ejemplo, aire. En virtud del intenso desarrollo de calor en este tipo de reacciones
15 de oxidación es necesario bañar los tubos de reacción con un medio portador térmico
para evitar los llamados puntos calientes, y de esta manera evacuar la cantidad de
calor producida. Esta energía se puede utilizar para producir vapor. Como medio
portador térmico sirve por lo general una fusión salina, y en este caso
preferiblemente una mezcla eutéctica de NaNO_2 y KNO_3 .

20 Para la oxidación de o-xileno y/o naftalina a anhídrido ftálico se usan
hoy en día sistemas catalíticos de varias capas. El objetivo es el de adaptar la
actividad de las capas catalíticas individuales al desarrollo de la reacción a lo largo
del eje del reactor. Mediante esto es posible obtener una alta producción del
producto valioso PSA (anhídrido ftálico) y simultáneamente una producción lo más
25 baja posible de ftálida como producto intermedio indeseado. Usualmente la 1. capa
(= a la capa que se encuentra más próxima a la entrada del reactor) tiene la menor
actividad, ya que en la zona próxima a la entrada al reactor se presenta las mayores

concentraciones de educto y por consiguiente las más altas velocidades de reacción. Debido al calor liberado durante la reacción química se calienta el gas de la reacción hasta el punto en que la magnitud de la energía producida debido a la reacción es exactamente igual a la energía suministrada al agente refrigerante. Este sitio más
5 caliente en el tubo de reacción se llama punto caliente. Una actividad demasiado intensa en la 1. capa provocaría un incremento incontrolado de la temperatura en el punto caliente, que generalmente puede devenir en una reducción de la selectividad o incluso en un "embalado o desbocado" (runaway según se conoce en inglés).

Otro aspecto esencial que se debe tener en cuenta al diseñar la
10 actividad de las capas catalíticas individuales es la posición del punto caliente en la primera capa catalítica. En virtud de que al aumentar el tiempo de operación disminuye la actividad del catalizador, la posición del punto caliente se desplaza progresivamente en dirección a la salida del reactor. Esto incluso puede provocar que el punto caliente migre de la 1. capa a la 2. capa, o incluso a una capa todavía
15 posterior. En virtud de que debido a esto la producción de PSA (anhídrido ftálico) sufre una disminución importante, frecuentemente es necesario recambiar el catalizador en un caso así, lo cual provoca grandes paros operativos.

El documento EP 1 084 115 B1 describe un catalizador de varias capas para la oxidación de o-xileno y/o naftalina a anhídrido ftálico en el cual la actividad de
20 las capas catalíticas individuales aumenta continuamente desde el lado de entrada al reactor al de salida del reactor. Esto se logra mediante el aumento de la masa activa en combinación con la reducción del contenido de metal alcalino del catalizador, de manera que la capa catalítica que se encuentra directamente a la entrada del catalizador comprende el menor contenido de masa activa y el mayor contenido de
25 metal alcalino.

El documento DE 103 23 818 A1 describe un catalizador de varias capas para la oxidación de o-xileno y/o naftalina a anhídrido ftálico que consta de al

menos tres capas sucesivas, en el cual la actividad de las capas catalíticas individuales aumenta continuamente desde el lado de entrada al reactor hasta el de salida del reactor. Esto se logra mediante el uso de TiO_2 con diferente superficie BET de manera que la superficie BET del TiO_2 utilizado es menor en la capa a la entrada del reactor que en las capas subsiguientes, y la más alta en la última capa (salida del reactor).

El documento DE 103 23 461 A1 describe un catalizador de varias capas para la oxidación de o-xileno y/o naftalina a anhídrido ftálico en el cual la actividad de las capas catalíticas individuales aumenta desde el lado de entrada al reactor al de salida del reactor, siendo que la relación de V_2O_5 a Sb_2O_3 en la 1. capa se encuentra entre 3.5:1 y 5:1.

El documento DE 103 23 817 A1 describe un catalizador de varias capas para la oxidación de o-xileno y/o naftalina a anhídrido ftálico que consta de al menos tres capas sucesivas, en el cual la actividad de las capas catalíticas individuales aumenta continuamente desde el lado de entrada al reactor al de salida del reactor, siendo que la última capa que se encuentra más próxima a la salida del reactor contiene más de 10% en peso de V_2O_5 , y es la única capa que comprende P.

En los catalizadores de conformidad con la invención allí indicados es una desventaja el que a pesar del uso de catalizadores estructurados de este tipo la vida útil del catalizador no es satisfactoria en particular con relación al desplazamiento del punto caliente en la dirección de la corriente de gas. Una ubicación del punto caliente en la capa catalítica (más activa) que se encuentra más cerca del lado de salida del gas también limita la posibilidad del ajuste fino de la selectividad del catalizador para evitar productos secundarios indeseados.

Por consiguiente existe la continua necesidad de mejores catalizadores de varias capas para la producción de anhídrido ftálico y otros productos que se obtienen mediante la oxidación parcial de hidrocarburos.

Por consiguiente era un objeto de la presente invención el proporcionar un catalizador mejorado para la producción de anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina que evita las desventajas del estado de la técnica y en particular permite una ubicación favorable del punto caliente y una mejor vida útil del catalizador. En particular es una finalidad de la presente invención obtener un aumento de la vida útil del catalizador con igual o incluso mejor rendimiento de producto.

De conformidad con un primer aspecto de la invención, este problema se resuelve mediante el uso del catalizador según la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas se especifican en las reivindicaciones subordinadas.

Se descubrió sorprendentemente que el objeto de conformidad con la invención se logra mediante el uso o bien la introducción de una primera capa catalítica muy activa en el lado de entrada al reactor (lado de entrada del gas). Mediante esta primera capa catalítica que se encuentra directamente a la entrada del reactor, misma que tiene una mayor actividad que la de la siguiente segunda capa catalítica, se incrementa notablemente la velocidad de reacción en una zona comparativamente corta a la entrada del reactor en la que en virtud de la baja temperatura usualmente sólo se presentan bajas velocidades de reacción y por consiguiente pocas reacciones químicas. Esto finalmente tiene por efecto que el punto caliente se ubica prematuramente más cerca de la entrada del reactor de lo que sucedería sin la primera capa catalítica de conformidad con la invención. Como se describió precedentemente, esto representa una ventaja con relación a una larga vida útil (tiempo de duración), y también permite un mejor ajuste fino de la selectividad del catalizador en las secciones de catalizador que en dirección hacia el lado de salida del gas se encuentran "detrás" del punto caliente precedentemente mencionado. Mediante esto también es posible incrementar el rendimiento y la selectividad.

De conformidad con un aspecto, la presente invención se refiere por consiguiente al uso de un catalizador para producir anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina, siendo que el catalizador comprende al menos una primera capa catalítica que se encuentra próxima al lado de entrada del gas, una segunda capa catalítica que se encuentra más próxima al lado de salida del gas y una tercera capa catalítica que se encuentra todavía más próxima a o en el lado de salida del gas, y siendo que las capas catalíticas tienen diferente composición y preferiblemente comprenden en cada caso una masa activa que contiene TiO_2 , caracterizado porque la actividad catalítica de la primera capa catalítica es superior a la actividad catalítica de la segunda capa catalítica.

De conformidad con la invención, las capas catalíticas individuales tienen diferente composición. En este aspecto las capas individuales, en particular la primera y la segunda capa catalítica también pueden diferir únicamente por un diferente contenido de masa activa, por ejemplo, también con relación a un determinado volumen del reactor.

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, el catalizador triturado comprende en las capas catalíticas individuales en cada caso portadores de cerámica inertes, y aplicada sobre estos en el lecho turbulento con el auxilio de agentes aglutinantes adecuados, una capa de óxidos de metal catalíticamente activos.

De conformidad con una forma de realización preferida de la invención, la actividad de la tercera capa catalítica es mayor que la de la segunda capa catalítica. Se prefiere además que la actividad de una cuarta capa catalítica, en cuanto esté presente, sea mayor que la de la tercera capa catalítica. En cuanto exista una quinta capa catalítica, la actividad de esta nuevamente es preferiblemente mayor que la actividad de la cuarta capa catalítica. Se descubrió además que para el rendimiento y la vida útil del catalizador resulta particularmente favorable que

entonces en el catalizador mejorado aumente continuamente (es decir de capa catalítica en capa catalítica) la actividad desde la 2. capa hasta el lado de salida de la mezcla de gas reactivo, es decir, hasta la última capa catalítica.

De conformidad con la invención la actividad de la primera capa catalítica puede ser ajustada mediante todas las medidas con la que está familiarizado el experto para que sea superior a la actividad de la segunda capa catalítica subsiguiente.

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, la mayor actividad en la primera capa catalítica se puede obtener, por ejemplo, mediante:

- un mayor contenido de masa activa que en la 2. capa,
 - una mayor superficie BET (en particular del TiO_2 utilizado) que en la 2. capa,
 - un mayor contenido de vanadio que en la 2. capa,
 - un menor contenido de Cs que en la 2. capa,
 - 15 - un menor contenido de Sb que en la 2. capa,
 - un aumento de la densidad de carga en la primera capa catalítica, por ejemplo, mediante el uso de una geometría (anular) diferente del cuerpo moldeado inerte utilizado;
 - la presencia o una mayor cantidad de otros promotores reforzadores de la actividad que en la segunda capa catalítica;
 - 20 - la ausencia o una menor cantidad de promotores moderadores de la actividad que en la segunda capa catalítica;
- o la combinación de dos o más de las medidas precedentes.

Se prefiere particularmente que en comparación con la segunda capa catalítica, la primera capa catalítica comprenda un mayor contenido de masa activa y/o una mayor superficie BET. En virtud de que la superficie BET de la capa catalítica depende en primer lugar de la superficie BET del TiO_2 utilizado, según una forma de

realización preferida de conformidad con la invención, la superficie BET del TiO_2 en la primera capa catalítica es mayor que la superficie BET del TiO_2 en la segunda capa catalítica.

5 Naturalmente que las medidas precedentes para aumentar la actividad de la primera capa catalítica con relación a la segunda capa catalítica también se pueden usar para el ajuste preferido de las actividades de las capas catalíticas subsiguientes (por ejemplo, de la tercera y la cuarta capa catalítica).

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, la actividad de la primera capa catalítica es más alta por al menos 5%, en particular al menos 10% preferiblemente al menos 20% e idealmente al menos 30% que la actividad de la segunda capa catalítica subsiguiente. Un método para determinar y para comparar la actividad de capa(s) catalítica(s) se especifica a continuación en la parte referente al método.

15 La segunda capa catalítica preferiblemente es la capa catalítica con menor actividad en todo el catalizador.

De conformidad con la invención, la longitud de la primera capa catalítica (1. capa) se ajusta de manera que, con las condiciones de reacción deseadas el punto caliente se presenta en la segunda capa catalítica (2. capa) siguiente y no en la misma primera capa catalítica. Por consiguiente, el punto caliente se encuentra preferiblemente en la segunda capa catalítica, mediante lo cual se pueden realizar particularmente bien las ventajas precedentes. Por este motivo, una longitud preferida en los tubos reactores usuales es de 20-70 cm, de manera particularmente preferida 30-60 cm. En este aspecto, la longitud usual de los tubos reactores, y de la carga de catalizador que se encuentra en ellos, se encuentra entre aproximadamente 2.5 y 3.5 m. Influyen en la longitud de la primera capa catalítica, además del caudal volumétrico y de la carga, en particular el gradiente de temperatura axial en el medio refrigerante circundante (baño de sal). En el caso de

un gradiente de temperatura elevado, que se produce con una mala circulación del agente refrigerante, la temperatura del agente refrigerante a la entrada del reactor es hasta 10°C más alta que a la salida del reactor. En este caso se deberán elegir para la primera capa catalítica más corta su longitud y más moderada su actividad que en el caso de un gradiente de temperatura axial reducido en el agente refrigerante.

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, la longitud de la 1. capa preferiblemente es de 5-25%, de manera particularmente preferida 10-25% de la longitud total del catalizador o de la carga de catalizador. Además de otros factores, al diseñar la longitud también desempeña un papel la altura del gradiente de temperatura axial en el medio refrigerante circundante. En cada caso la longitud de la 1. capa es menor de lo que correspondería a la posición de un punto caliente ficticio, medida como distancia desde el principio de la carga de catalizador hasta alcanzar la temperatura máxima, el cual se formaría si en lugar de la 1. capa se llenara el área correspondiente también con catalizador de la 2. capa. De conformidad con una forma de realización particularmente preferida, la relación de la longitud de la primera capa con respecto a la longitud de la segunda capa es inferior o igual 0.9. De manera más preferida esta relación se encuentra entre aproximadamente 0.1 y 0.9, en particular 0.1 y 0.7, idealmente entre 0.15 y 0.5. Mediante esto se asegura que la primera capa no es demasiado larga con relación a la segunda capa en la que preferiblemente se debe encontrar el punto caliente.

Según otra forma de realización preferida de conformidad con la invención, las capas catalíticas individuales contienen en cada caso al menos titanio y vanadio en la masa activa. También se descubrió que se obtienen resultados particularmente buenos en la producción de PSA (anhídrido ftálico) si el contenido de vanadio de la masa activa en la primera capa catalítica, calculado como V_2O_5 se encuentra en más de 4% en peso, en particular en más de 5% en peso.

Además, las capas catalíticas individuales preferiblemente no contienen molibdeno y/o tungsteno, en particular no en una relación atómica con respecto al vanadio en el intervalo entre 0.01 y 2. Además, de conformidad con una forma de realización preferida, en los catalizadores utilizados no se usa Ni o Co. De conformidad con una forma de realización preferida el contenido de Na en la masa activa se encuentra en menos de 500 ppm, en particular menos de 450 ppm.

Se prefiere además que en cada caso las capas catalíticas también contengan en cada caso Cs y/o Sb. Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, al menos la segunda capa catalítica contiene Cs, siendo que preferiblemente la primera capa catalítica tiene un menor contenido de Cs (o nada de Cs). Se descubrió que mediante ello es posible lograr particularmente bien el concierto de la primera capa catalítica con una elevada velocidad de reacción deseada para la reacción primaria de los eductos, en particular de o-xileno y/o naftalina directamente al principio de la carga a la entrada del gas y de la segunda capa catalítica con una ubicación prematura del punto caliente más próximo a la entrada del reactor.

Preferiblemente los intervalos de composición de los catalizadores utilizados (masa activa) en las capas individuales son como sigue:

Composición	Intervalos
V ₂ O ₅ / % en peso	1 - 25
Sb ₂ O ₃ / % en peso	0 - 4
Cs / % en peso	0 - 1
P / % en peso	0 - 2
BET de TiO ₂ / (m ² /g)	10 a 50
Proporción en el % en peso	4-20, preferiblemente 4-15

Además de los componentes precedentes, el resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de manera más preferida al menos 99.5% en peso, idealmente 100% en peso de TiO_2 . Dentro del aspecto de la presente invención también se descubrió que, de conformidad con una forma de realización es posible producir catalizadores particularmente favorables si el contenido de masa activa de la segunda capa catalítica disminuye en dirección a la capa catalítica más cercana al lado de salida del gas. En este aspecto, de conformidad con una forma de realización preferida la segunda capa catalítica comprende un contenido en masa activa entre aproximadamente 6 y 12% en peso, en particular entre 6 y 11% en peso, la tercera capa catalítica un contenido de masa activa entre aproximadamente 5 y 11% en peso, en particular entre aproximadamente 6 y 10% en peso, y la cuarta capa catalítica (en cuanto existe) un contenido de masa activa entre aproximadamente 4 y 10% en peso, en particular entre aproximadamente 5 y 9% en peso. Sin embargo, fundamentalmente también quedan comprendidos aquellos catalizadores en los que el contenido de masa activa es constante o aumenta progresivamente desde la 2. capa hasta la última capa, es decir:

contenido masa activa_{2.capa} $\leq$ contenido masa activa_{3.capa} $\leq \dots \leq$ contenido masa activa_{última capa}.

De conformidad con una forma de realización favorable, al menos el contenido de masa activa de la última capa es superior al de la 2. capa.

Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, el catalizador de conformidad con la invención de la primera capa catalítica comprende un contenido de masa activa entre aproximadamente 6 y 20% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 7 y 15% en peso.

Las expresiones primera, segunda, tercera y cuarta capa catalítica se

usan como sigue en el contexto de la presente invención: como primera capa catalítica se designa la capa catalítica que se encuentra próxima al lado de entrada del gas. Hacia el lado de salida del gas el catalizador de conformidad con la invención contiene todavía al menos dos capas catalíticas adicionales, las cuales se designan como segunda, tercera y respectivamente cuarta capa catalítica. La tercera capa catalítica se encuentra más próxima al lado de salida del gas que la segunda capa catalítica. Las capas catalíticas individuales se pueden entubar con o sin entremezcla en las áreas limítrofes para obtener el catalizador (de varias capas).

Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, el catalizador usado de conformidad con la invención comprende cuatro capas catalíticas. Entonces la cuarta capa catalítica se encuentra en el lado de salida del gas. Pero no se excluye la presencia de capas catalíticas adicionales corriente abajo del flujo de gas. Por ejemplo, de conformidad con una forma de realización de conformidad con la invención, a la cuarta capa catalítica como se define en este documento le puede seguir todavía una quinta capa catalítica. Independientemente de esto, en la producción de ácido ftálico también es opcionalmente posible el uso de un reactor de acabado como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-198 07 018 ó el documento DE-A-20 05 969.

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, la superficie BET del TiO_2 utilizado aumenta desde la segunda capa catalítica hacia la capa catalítica que se encuentra próxima al lado de salida del gas. Con otras palabras, se prefiere que la superficie BET del TiO_2 utilizado sea menor en la segunda capa catalítica que la superficie BET del TiO_2 utilizado en la (última) capa catalítica que se encuentra próxima al lado de salida del gas. Los intervalos preferidos para la superficie BET del TiO_2 son 15 a 30 m^2/g para las capas catalíticas centrales y 15 a 45 m^2/g para la (última) capa catalítica que se encuentra próxima al lado de salida del gas. También se obtienen catalizadores particularmente favorables

si las superficies BET del TiO_2 de las capas catalíticas centrales son iguales, en tanto que la superficie BET del TiO_2 en la última capa catalítica es mayor en comparación. La superficie BET del TiO_2 de la primera capa catalítica preferiblemente es mayor o igual a la superficie BET del TiO_2 de la segunda o respectivamente las capas catalíticas centrales, y en particular se encuentra en el intervalo de aproximadamente 15 a 45 m^2/g . De conformidad con una forma de realización de conformidad con la invención, la superficie BET del TiO_2 utilizado es como sigue:

$$\text{BET}_{\text{TiO}_2, 2.\text{capa}} \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, 3.\text{capa}} \leq \dots \leq \text{BET}_{\text{TiO}_2, \text{última capa}}.$$

$$\text{BET}_{\text{TiO}_2, 1.\text{capa}} \geq \text{BET}_{\text{TiO}_2, 2.\text{capa}} \text{ se prefiere aún más.}$$

El manejo de la temperatura en la oxidación en fase gaseosa de o-xileno a anhídrido ftálico lo conoce suficientemente el experto por el estado de la técnica, siendo que se puede remitir ejemplarmente al documento DE 100 40 827 A1.

Por lo general, al usar el catalizador de conformidad con la invención para producir anhídrido ftálico, a través de un reactor de lecho sólido, en particular un reactor de haz de tubos que puede estar constituido de una multitud de tubos dispuestos en paralelo se conduce una mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo, aire y el material inicial a ser oxidado (en particular o-xileno y/o naftalina). En los tubos del reactor se encuentra en cada caso una carga de al menos un catalizador. Sobre las ventajas de una carga de varias capas catalíticas (diferentes) ya se entró en detalles en lo precedente.

Con el uso de los catalizadores descritos en este documento para producir anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina se comprobó sorprendentemente que con los catalizadores usados de conformidad con la invención se obtienen muy buenos rendimientos de PSA (anhídrido ftálico) con proporciones muy bajas de ftálica y una ubicación del punto caliente próxima a la entrada del reactor, mediante lo cual resulta posible una mejor vida útil del catalizador.

Según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, el TiO_2 utilizado (usualmente en la forma anatasa) tiene una superficie BET de al menos 15, preferiblemente entre 15 y 60 m^2/g , en particular entre 15 y 45 m^2/g , e idealmente entre 15 y 40 m^2/g . Se prefiere además que al menos 30%, en particular al menos 40% y hasta 80%, preferiblemente hasta 75%, en particular hasta 70% del volumen total de poros del TiO_2 esté constituido por poros con un radio entre 60 y 400 nm. La determinación de los volúmenes y proporciones de porosidad que se indican en este documento se efectúa, en cuanto no se diga otra cosa, mediante porosimetría de mercurio (de acuerdo a la norma DIN 66133). La especificación del volumen total de poros se refiere en la presente descripción en cada caso a la totalidad de volumen de poros con tamaño de radio de poro entre 7500 y 3.7 nm, medido mediante porosimetría de mercurio. Los poros con un radio superior a 400 nm constituyen preferiblemente menos de aproximadamente el 30%, en particular menos de aproximadamente el 22%, idealmente menos de 20% de la totalidad del volumen de poros del TiO_2 utilizado. Se prefiere además que aproximadamente el 50 al 75%, en particular aproximadamente el 50 al 70%, de manera particularmente preferida el 50 al 65% de la totalidad del volumen de poros del TiO_2 esté constituida por poros con un radio de 60 a 400 nm, y preferiblemente aproximadamente 15 a 25% de la totalidad del volumen de poros por poros con un radio superior a 400 nm. En lo que se refiere a los radios de poro más pequeños se prefiere que menos del 30%, en particular menos del 20% de la totalidad del volumen de poros del TiO_2 esté constituido por poros con un radio de 3.7 a 60 nm. Un intervalo particularmente preferido aquí para este tamaño de poro es de aproximadamente 10 a 30% de la totalidad del volumen de poros, en particular 12 a 20%.

De conformidad con otra forma de realización preferida, el TiO_2 utilizado comprende la siguiente distribución de tamaño de partículas: el valor D_{10} preferiblemente se encuentra en 0.5 μm o por debajo de este; el valor D_{50} (es decir,

el valor en el cual en cada caso la mitad de las partículas tiene un diámetro de partícula mayor y menor) se encuentra preferiblemente en $1.5\ \mu\text{m}$ o por debajo de este; el valor D_{90} se encuentra preferiblemente en $4\ \mu\text{m}$ o por debajo de este. El valor D_{90} del TiO_2 utilizado preferiblemente se encuentra entre aproximadamente 0.5 y $20\ \mu\text{m}$, en particular entre aproximadamente 1 y $10\ \mu\text{m}$, de manera particularmente preferida entre aproximadamente 2 y $5\ \mu\text{m}$. En las tomas de microscopio electrónico, el TiO_2 usado de conformidad con la invención tiene preferiblemente una estructura porosa abierta a manera de esponja, siendo que se agrupan partículas primarias o cristalitas por más de 30%, en particular más de 50% en aglomerados de porosidad abierta. Se supone, sin limitar la invención a esta suposición, que mediante esta estructura especial de TiO_2 utilizado que se refleja en la distribución de los radios de los poros se crean condiciones de reacción particularmente favorables para la oxidación en fase gaseosa.

En el catalizador de conformidad con la invención fundamentalmente también es posible usar otro dióxido de titanio con una especificación diferente a la precedentemente descrita, es decir, otra superficie BET, porosimetría y/o distribución de tamaño de partículas. De conformidad con la invención se prefiere particularmente que al menos 50%, en particular al menos 75%, idealmente todo el TiO_2 utilizado tenga una superficie BET y porosimetría como se definen en el presente documento, y de preferencia también la distribución de tamaño de partículas descrita. También es posible usar mezclas de diferentes materiales de TiO_2 .

En función del uso previsto para el catalizador, en la masa activa del catalizador pueden estar contenidos, además de TiO_2 , los componentes usuales con los que está familiarizado el experto. Fundamentalmente tampoco se limita la forma del catalizador o bien su estructura homogénea o heterogénea en el sentido de la presente invención, y puede comprender la forma de realización que se considera adecuada para el respectivo campo de aplicación.

Para la producción de anhídrido ftálico se han acreditado particularmente los catalizadores laminares. Se usa un portador inerte a las condiciones de reacción, por ejemplo de cuarzo (SiO_2), porcelana, óxido de magnesio, dióxido de estaño, carburo de silicio, rutilo, alúmina (Al_2O_3), silicato de aluminio, silicato de magnesio (esteatita), silicato de circonio o silicato de cerio, o mezclas de los materiales precedentes. El portador puede tener, por ejemplo, la forma de anillos, esferas, platillos o cilindros huecos. Sobre este se aplica en capas relativamente delgadas (cáscaras/láminas) la masa catalíticamente activa. También es posible aplicar dos o más capas de masa catalíticamente activa de composición igual o diferente.

En lo que se refiere a los componentes adicionales (además de TiO_2) de la masa catalíticamente activa del catalizador de conformidad con la invención se puede remitir fundamentalmente a las composiciones o respectivamente componentes que se describen en el estado pertinente de la técnica y con las que está familiarizado el experto. En este aspecto se trata principalmente de sistemas catalíticos que además de óxido(s) de titanio contienen óxidos del vanadio. Estos catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 964 744 B1, cuya revelación sobre el particular se incorpora expresamente en la descripción mediante referencia. En muchos casos puede ser preferible que para las capas catalíticas individuales del catalizador de conformidad con la invención se use un material de V_2O_5 con tamaño de partícula muy fino para favorecer su rociado sobre el TiO_2 . Por ejemplo, es posible que al menos 90% de las partículas de V_2O_5 utilizadas tengan un diámetro de 20 μm o inferior. Con respecto a esto se puede remitir, por ejemplo, al documento DE 10344846 A1.

En particular se describen en el estado de la técnica una serie de promotores para incrementar la productividad de los catalizadores que se pueden utilizar asimismo en el catalizador de conformidad con la invención. Entre estos se

cuentan, entre otros, los metales alcalinos y alcalinotérreos, talio, antimonio, fósforo, hierro, niobio, cobalto, molibdeno, plata, tungsteno, estaño, plomo y/o bismuto, así como mezclas de dos o más de los componentes precedentes. Por consiguiente, según una forma de realización preferida de conformidad con la invención, los catalizadores que se usan de conformidad con la invención contienen uno o varios de los promotores precedentes. En el documento DE 21 59 441 A, por ejemplo, se describe un catalizador que, además de dióxido de titanio de la modificación anatasa, está constituido de 1 a 30% en peso de pentóxido de vanadio y dióxido de circonio. Un listado de los promotores adecuados también se encuentra en el documento WO2004/103561, página 5, renglones 29 a 37, a los cuales se remite igualmente. En la actividad y selectividad de los catalizadores se puede influir a través de los promotores individuales, en particular mediante reducción o incremento de la actividad. Entre los promotores que controlan la selectividad se cuentan, por ejemplo, los óxidos de metal alcalino y los compuestos de óxidos de fósforo, en particular el pentóxido de fósforo. De conformidad con una forma de realización preferida la primera capa catalítica no contiene fósforo, y preferiblemente tampoco la segunda capa catalítica. Se comprobó que mediante esto es posible obtener una elevada actividad, siendo que la selectividad se puede ajustar favorablemente en las capas catalíticas subsiguientes (capa(s) 3. y siguiente(s)), por ejemplo, mediante la presencia de fósforo. En algunos casos puede ser favorable que sólo la última capa comprenda fósforo. De conformidad con otra forma de realización preferida, la relación de vanadio, calculado como V_2O_5 , y antimonio, calculado como Sb_2O_5 , se encuentra en el catalizador de la 1. capa y/o en el catalizador de la 2. capa entre aproximadamente 3.5:1 y 5:1, como se describe, por ejemplo, en el documento DE 103 23 461 A.

De conformidad con otra forma de realización preferida, el contenido de álcali, preferiblemente el contenido de Cs se mantiene igual o disminuye

progresivamente desde la 2. capa hasta la última capa (en el lado de salida del gas) en el catalizador de conformidad con la invención. Con otras palabras, es válido:

Contenido de Cs_{2. capa} ≥ Contenido de Cs_{3. capa} ≥ ... ≥ Contenido de Cs_{última capa}.

Se prefiere particularmente que la última capa catalítica no tenga Cs.

5 Para la producción de los catalizadores de conformidad con la invención en el estado de la técnica se describen numerosos procesos adecuados, de manera que en este documento fundamentalmente no se requiere una exposición detallada. Para la producción de catalizadores laminares se puede remitir, por ejemplo, al método descrito en el documento DE-A-16 42 938 ó el documento DE-A 17 69 998,
10 en donde una solución o suspensión de los componentes de la masa catalíticamente activa y/o sus compuestos previos (frecuentemente designada como "mosto") que contiene un disolvente acuoso y/o un disolvente orgánico se rocía sobre el material portador a temperatura elevada en un tambor de grageado caliente hasta que se obtiene el contenido deseado de masa catalíticamente activa con relación al peso
15 total del catalizador. También es posible llevar a cabo la aplicación (revestimiento) de la masa catalíticamente activa sobre el portador inerte en aparatos de revestimiento por lecho turbulento de acuerdo al documento DE 21 06 796.

Preferiblemente los llamados catalizadores laminares se producen mediante la aplicación de una delgada capa de 50 a 500 µm del componente activo
20 sobre un portador inerte (por ejemplo, documento US 2,035,606). Como portadores se han acreditado en particular las esferas o los cilindros huecos. Estos cuerpos moldeados dan por resultado una elevada densidad de paquete con poca pérdida de presión y reducen el riesgo de la formación de defectos de paquete al llenar de catalizador los tubos de reacción.

25 Los cuerpos moldeados fundidos o sinterizados deberán ser térmicamente resistentes dentro del intervalo de temperatura de la reacción que se desarrolla. Como se expuso en lo precedente, entran en consideración, por ejemplo,

carburo de silicio, esteatita, cuarzo, porcelana, SiO_2 , Al_2O_3 o alúmina.

La ventaja del revestimiento de los cuerpos portadores en el lecho turbulento es la gran uniformidad del grosor de la capa, misma que desempeña un papel definitivo para la eficiencia catalítica del catalizador. Se obtiene un
5 revestimiento particularmente uniforme mediante atomización en lecho turbulento de una suspensión o solución de los componentes activos sobre el portador caliente 80 a 200°C, por ejemplo, de acuerdo a los documentos DE 12 80 756, DE 198 28 583 ó DE 197 09 589. Contrariamente al revestimiento en tambores de grageado, en el caso del uso de cilindros huecos como portadores en los métodos de lecho
10 turbulento mencionados también es posible revestir de manera uniforme la superficie interior del cilindro hueco. Entre los métodos del lecho turbulento mencionados en lo precedente es particularmente ventajoso el método de acuerdo al documento DE 197 09 589, ya que debido al movimiento preponderantemente horizontal, circular de los soportes se obtiene además de un revestimiento uniforme también una reducida
15 abrasión de las partes del aparato.

Para el proceso de revestimiento la solución o suspensión acuosa de los componentes activos y un aglutinante orgánico, preferiblemente un copolímero de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/etileno o estireno/acrilato se atomiza a través de una o varias boquillas sobre el portador caliente en turbulencia.
20 Es particularmente favorable alimentar el fluido de atomización en el sitio de la mayor velocidad del producto, mediante lo cual el material atomizado se puede distribuir de manera uniforme en el lecho. El proceso de atomización se prolonga durante tanto tiempo hasta que o bien se consume la suspensión o se aplicó la cantidad requerida de componentes activos sobre el portador.

25 Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la masa catalíticamente activa del catalizador de conformidad con la invención se aplica en el lecho fluidificado o el lecho turbulento

con el auxilio de aglutinantes adecuados, de manera que se produce un catalizador laminar. Los aglutinantes adecuados comprenden los aglutinantes orgánicos con los que está familiarizado el experto, preferiblemente copolímeros, favorablemente en forma de una dispersión acuosa de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/acrilato, estireno/acrilato, acetato de vinilo/maleato así como acetato de vinilo/etileno. De manera particularmente preferida se usa como aglutinante un adhesivo polimérico o copolimérico orgánico, en particular un adhesivo copolimérico de acetato de vinilo. El aglutinante utilizado se adiciona en cantidades usuales a la masa catalíticamente activa, por ejemplo con aproximadamente 10 a 20% en peso con relación al contenido sólido de la masa catalíticamente activa. De manera ejemplar se puede remitir al documento EP 744 214. En cuanto la aplicación de la masa catalíticamente activa se efectúa a temperaturas elevadas de aproximadamente 150°C también es posible una aplicación sin aglutinantes orgánicos sobre el portador, como se conoce por el estado de la técnica. Las temperaturas de revestimiento útiles al utilizar los aglutinantes precedentemente indicados se encuentran, por ejemplo, entre aproximadamente 50 y 450°C de acuerdo al documento DE 21 06 796. Los aglutinantes utilizados se queman del todo dentro de un corto periodo de tiempo cuando se calienta el catalizador al poner en operación el reactor lleno. Los aglutinantes sirven en primer lugar para reforzar la adherencia de la masa catalíticamente activa sobre el portador y a la disminución de abrasión al transportar y entubar el catalizador.

Otros métodos posibles para la producción de catalizadores laminares para la oxidación catalítica de fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos a ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos orgánicos se describieron, por ejemplo, en el documento WO 98/00778 y EP-A 714 700. De acuerdo con estos, a partir de una solución y/o una suspensión de los óxidos metálicos catalíticamente activos y/o sus compuestos previos, opcionalmente en presencia de auxiliares para la producción del

catalizador, se produce primero un polvo que a continuación se aplica en forma laminar sobre el portador para la producción del catalizador, opcionalmente tras un acondicionamiento y eventualmente tras un tratamiento térmico para la producción de los óxidos metálicos catalíticamente activos, y el portador revestido de esta
5 manera se somete a un tratamiento térmico para la producción de los óxidos metálicos catalíticamente activos o a un tratamiento para la eliminación de los componentes volátiles.

El experto también está familiarizado igualmente por el estado de la técnica con las condiciones adecuadas para llevar a cabo un método para la
10 producción de anhídrido ftálico a partir de o-xileno y/o naftalina. En particular se remite a la exposición sumaria en K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phthalic Acid and Derivatives" en la Enciclopedia Ullmann sobre Química Industrial, Vol. A. 20, 1992, 181, y esta se incorpora diciendo esto por referencia. Por ejemplo, para el estado operativo estacionario de la oxidación se pueden seleccionar las
15 condiciones marginales conocidas por la bibliografía precedente, el documento WO-A 98/37967 ó del documento WO 99/61433.

Para este propósito primero los catalizadores se entuban en los tubos de reacción del reactor, los cuales se encuentran termostatizados desde el exterior a la temperatura de reacción, por ejemplo, mediante fusión salina. Sobre la carga de
20 catalizador preparada de esta manera se hace circular el gas reactivo a temperaturas de, por lo general, 300 a 450°C, preferiblemente 320 a 420°C e idealmente de 340 a 400°C y a una sobrepresión de por lo general, 0.1 a 2.5, preferiblemente 0.3 a 1.5 bar con una velocidad por unidad cúbica de, por lo general, 750 a 5000 h⁻¹.

El gas reactivo alimentado al catalizador se produce generalmente
25 mezclando un gas que contiene oxígeno molecular, el cual además del oxígeno puede contener todavía moderadores adecuados de la reacción y/o diluyentes como vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno con el hidrocarburo aromático a ser oxidado,

siendo que el gas que contiene el oxígeno molecular por lo general puede contener 1 a 100, preferiblemente 2 a 50 y de manera particularmente preferida 10 a 30% molar de oxígeno, 0 a 30, preferiblemente 0 a 10% molar de vapor de agua y 0 a 50, preferiblemente 0 a 1% molar de dióxido de carbono, el resto nitrógeno. Para
5 producir el gas reactivo, por lo general el gas que contiene el oxígeno molecular se carga con 30 a 150 g por Nm^3 de gas del hidrocarburo aromático a ser oxidado.

Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la masa activa (masa catalíticamente activa) de la primera capa catalítica del catalizador contiene entre 5 a 16% en peso de V_2O_5 , 0 a
10 5% en peso de Sb_2O_3 , 0.2 a 0.75% en peso de Cs, 0 a 3% en peso de Nb_2O_5 , 0-1% en peso de P. El resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de manera todavía más preferida al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso, todavía más preferiblemente al menos 99.5% en peso, en particular 100% en peso de TiO_2 . Según una forma de
15 realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la superficie BET del TiO_2 se encuentra entre 15 y aproximadamente 45 m^2/g . Se prefiere además que la longitud proporcional de una primera capa catalítica de este tipo sea de 5-25%, de manera particularmente preferida 10-25% de la longitud total de todas las capas catalíticas existentes (longitud total del lecho catalítico existente).

20 Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la masa activa de la segunda capa catalítica del catalizador contiene entre 5 a 15% en peso de V_2O_5 , 0 a 5% en peso de Sb_2O_3 , 0.2 a 0.75% en peso de Cs, 0 a 2% en peso de Nb_2O_5 y 0 a 1% en peso de P. El resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos
25 95% en peso, de manera más preferida al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, en particular 100% en peso de TiO_2 . Según una forma de realización particularmente preferida de

conformidad con la invención, la superficie BET del TiO_2 se encuentra entre 15 y aproximadamente $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Se prefiere además que la longitud proporcional de una segunda capa catalítica de este tipo sea de aproximadamente 15 a 60%, en particular 20 a 60% ó 20 a 50% de la longitud total de todas las capas catalíticas existentes (longitud total del lecho catalítico existente).

Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la masa activa de la tercera capa catalítica del catalizador contiene entre 5 a 15% en peso de V_2O_5 , 0 a 4% en peso de Sb_2O_3 , 0.05 a 0.5% en peso de Cs, 0 a 2% en peso de Nb_2O_5 , 0-1% en peso de P. El resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de manera más preferida al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, en particular 100% en peso de TiO_2 . Se prefiere que el TiO_2 tenga una superficie BET entre aproximadamente 15 y $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Se prefiere además que la longitud proporcional de esta tercera capa catalítica ocupe aproximadamente 10 a 30% de la longitud total de todas las capas catalíticas existentes, en particular en cuanto se añada todavía al menos otra capa catalítica a continuación de la tercera capa. Si en el caso de la tercera capa se trata de la última, o sea, la capa que se encuentra más próxima a la salida del reactor, entonces se prefiere una longitud proporcional de 20-50% para la 3. capa.

Según una forma de realización particularmente preferida de conformidad con la invención, la masa activa de la cuarta capa catalítica del catalizador contiene entre 5 a 25% en peso de V_2O_5 , 0 a 5% en peso de Sb_2O_3 , 0 a 0.2% en peso de Cs, 0-2% en peso de P, 0 a 1% en peso de Nb_2O_5 . El resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de manera más preferida al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, en particular

100% en peso de TiO_2 . En cuanto la cuarta capa constituya la (última) capa catalítica que se encuentra en el lado de salida del gas del reactor, entonces se prefiere una superficie BET del TiO_2 que es algo superior que aquella de las capas que se encuentran más próximas hacia el lado de entrada del gas, en particular en el
5 intervalo entre aproximadamente 15 a aproximadamente 45 m^2/g . Se prefiere además que una cuarta capa catalítica de este tipo ocupe una longitud proporcional de aproximadamente el 10 al 50% en particular preferiblemente el 10 al 40% de la longitud total de todas las capas catalíticas existentes. Por lo general entonces no se requiere, aunque es posible una quinta capa catalítica.

10 También se comprobó que, de acuerdo con una forma de realización preferida, los catalizadores usados de conformidad con la invención que en las capas catalíticas centrales y opcionalmente en la primera capa catalítica no contienen fósforo en la masa catalíticamente activa permiten actividades particularmente buenas simultáneamente con una elevada selectividad. Se prefiere adicionalmente
15 que al menos 0.05% en peso de la masa catalíticamente activa en la primera capa catalítica y en las capas centrales esté constituida por al menos un metal alcalino, calculado como metal(es) alcalino(s). Como metal alcalino se prefiere particularmente el cesio.

Los catalizadores que se usan de conformidad con la invención se
20 tratan térmicamente o calcinan (acondicionan) de la manera convencional antes del uso. Se comprobó que es favorable que el catalizador se calcine al menos 24 horas a al menos 390°C, en particular entre 24 y 72 horas a $\geq 400^\circ\text{C}$ en un gas que contiene O_2 , en particular aire. Preferiblemente la temperatura no debiera exceder 500°C, en particular 470°C. Sin embargo, fundamentalmente tampoco se excluyen otras
25 condiciones de calcinación que le parecen adecuadas al experto.

De conformidad con otro aspecto la presente invención se refiere a un método para producir un catalizador como se describe en este documento que

comprende las etapas siguientes:

- a. Proporcionar una masa catalíticamente activa como se define en este documento,
- b. Proporcionar un portador inerte, en particular un cuerpo
5 moldeado portador inerte;
- c. Aplicar la masa catalíticamente activa sobre el portador inerte, en particular en un lecho turbulento o un lecho fluidificado.

A continuación los catalizadores individuales se entuban en el reactor como capas catalíticas en la secuencia deseada para obtener el catalizador de varias
10 capas mejorado.

De conformidad con otro aspecto, la invención también se refiere a un método para producir anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina, siendo que se usa un catalizador de tres o más capas como se define en la presente descripción. En general se hace circular a temperatura elevada,
15 en particular entre aproximadamente 250 y 490°C, una corriente gaseosa que contiene o-xileno y/o naftalina así como oxígeno molecular a través de un catalizador de tres o más capas como se define en las reivindicaciones antes citadas.

METODOS

Para determinar los parámetros de los catalizadores de conformidad
20 con la invención se usan los métodos siguientes:

1. Superficie BET

La determinación se lleva a cabo de acuerdo al método BET conforme a la norma DIN 66131; una publicación del método BET también se encuentra en el J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

25 2. Distribución de radios de poros:

La determinación de la distribución de los radios de los poros del TiO_2 utilizado se efectuó mediante porosimetría de mercurio de acuerdo a la norma DIN

66133; presión máxima: 2.000 bar, porosímetro 4000 (Cía. Porote, DE), de acuerdo a las indicaciones del fabricante.

3. Tamaños de partícula:

La determinación de los tamaños de partícula se efectuó de acuerdo al
5 método de refracción láser con un Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (Cía. Fritsch, DE) de acuerdo a las indicaciones del fabricante, incluso con relación al tratamiento previo de las pruebas: la prueba se homogeniza en agua desionizada sin adición de agentes auxiliares y se trata durante 5 minutos con ultrasonido.

La determinación de la superficie BET, de la distribución de los radios
10 de los poros y del volumen de los poros así como de la distribución del tamaño de partículas se efectuó en lo referente al dióxido de titanio en cada caso en material no calcinado secado al vacío a 150°C.

También las indicaciones en la presente descripción con relación a las superficies BET de los catalizadores y de las capas catalíticas se refieren a las
15 superficies BET del material de TiO_2 en cada caso utilizado (secado al vacío a 150°C, no calcinado, compárese lo anterior).

Por lo general la superficie BET del catalizador es determinada por la superficie BET del TiO_2 utilizado, siendo que mediante la adición de componentes catalíticamente activos adicionales se modifica en cierto grado la superficie BET. Con
20 esto está familiarizado el experto.

La proporción de masa activa (proporción de la masa catalíticamente activa, sin aglutinantes) se refiere en cada caso a la proporción (en % en peso) de la masa catalíticamente activa con relación al peso total del catalizador, incluido el portador, en la respectiva capa catalítica, medida después del acondicionamiento
25 durante 4 h a 400°C en aire.

4. Actividad del catalizador:

Por actividad del catalizador en una capa catalítica se entiende de

conformidad con la invención la capacidad del catalizador para la transformación del educto utilizado dentro de un volumen definido (= espacio de balance), por ejemplo de un tubo de reacción de longitud y diámetro interno definidos (por ejemplo, 25 mm de diámetro interior, 1 m de longitud) con condiciones de reacción predeterminadas (temperatura, presión, concentración, tiempo de permanencia). De acuerdo con esto, el catalizador examinado tiene una mayor actividad que otro catalizador si logra una mayor transformación de educto en este volumen predeterminado y con en cada caso las mismas condiciones de reacción. Por consiguiente, en el caso de o-xileno y naftalina como educto, la actividad del catalizador se mide mediante la cantidad de o-xileno y naftalina que se transformaron en productos de oxidación. La causa de una mayor actividad catalítica puede ser, o bien una naturaleza/calidad optimizada de los centros activos para la reacción deseada (compárese, por ejemplo, "turn over frequency" = frecuencia de rotación) o un mayor número de centros activos en el mismo espacio de balance, lo cual se da, por ejemplo, si dentro del espacio de balance se encuentra presente una mayor masa de catalizador con propiedades por lo demás idénticas.

Cuantificación operacional de la actividad:

De conformidad con la invención la actividad de la 1. capa es mayor que la de la 2. capa. Esto significa primero que - de acuerdo a lo expuesto en lo precedente - al final de un espacio de reacción lleno con "catalizador de capa 1" y a través del cual pasa la mezcla de educto (= tubo de reacción de longitud y diámetro interior definidos, por ejemplo, 25 mm de diámetro interior, 1 m de longitud) existe una mayor transformación de educto que en el caso de un experimento comparativo que por lo demás se lleva a cabo de manera idéntica en el cual el espacio de reacción idéntico se llenó con "catalizador de capa 2".

Para una prueba de este tipo se seleccionan convenientemente condiciones dentro de los intervalos que se indican a continuación:

Longitud del tubo de reacción:	1 m
Diámetro interior del tubo de reacción:	25 mm
Temperatura del agente refrigerante:	380-420°C
Presión:	1-1.5 bar absoluta

- 5 Carga de o-xileno mezcla de educto: 60 g o-xileno/Nm³ de aire

La cuantificación de la actividad de la primera capa catalítica en comparación con la actividad de la segunda capa catalítica se puede entonces determinar como sigue mediante la definición siguiente de conformidad con la invención de un "catalizador con 10% de mayor actividad" utilizado para la capa 1 en
10 comparación con un catalizador utilizado para la capa 2:

Por el catalizador comparativo (= catalizador de capa 2 con la composición prevista) se hace pasar la mezcla de educto con las condiciones precedentemente indicadas, siendo que el caudal volumétrico total a través del tubo de reacción se ajusta de manera que la transformación de o-xileno se encuentra lo
15 más cerca posible del 50% después de pasar por el espacio de reacción.

En un segundo experimento se llena el mismo volumen de reacción con catalizador (de prueba) de capa 1, el cual difiere del catalizador de capa 2 únicamente por el hecho de que la proporción de masa activa es 10% más alta. O sea que en el volumen de reacción se encuentra 10% más de masa activa que en el
20 caso del catalizador comparativo. Entonces se determina con las mismas condiciones de reacción la cantidad de o-xileno transformada después de atravesar el espacio reactivo lleno con el catalizador de capa 1. Esta es mayor que con el catalizador comparativo, es decir, más alta que 50%. La diferencia entre la cantidad de o-xileno transformado que se obtiene de esta manera con relación al 50% de
25 reacción del catalizador comparativo se usa como magnitud de medición relativa que corresponde a un 10% de incremento de actividad. En este aspecto no importa mediante cual modificación del catalizador se obtiene este efecto.

Correspondientemente es posible, por ejemplo, con un catalizador que sólo difiere del catalizador de capa 2 previsto porque la proporción de masa activa es 20% más alta, determinar una magnitud de medición para una actividad 20% mayor del catalizador, etc.

5 Como punto caliente se designa en la descripción precedente la temperatura máxima medida en todo el lecho catalítico. Adicionalmente también existen puntos calientes (secundarios), es decir, temperaturas máximas en cada caso en las otras capas catalíticas examinadas.

La invención se explica ahora con mayor detalle mediante los ejemplos
10 siguientes no limitativos:

EJEMPLOS

Ejemplo 1: (ejemplo comparativo):

En un reactor tubular con 25 mm de diámetro interior refrigerado en baño salino se entuba un sistema catalítico de 3 capas que tiene la composición y
15 longitud de capas siguiente. En el tubo de reacción se encontraba dispuesto centralmente un cartucho térmico de 3 mm con elemento de tracción incorporado para la medición de temperatura. A través del tubo se hicieron pasar de arriba a abajo cada hora 4 Nm³ de aire con una carga de 30-100 g de o-xileno / Nm³ de aire (pureza del o-xileno > 99%) y a una presión total de aproximadamente 1450 mbar.

20 Con una carga de 60-65 g de o-xileno / Nm³ de aire, a temperaturas del baño de sal entre 370 y 375°C el punto caliente en la capa 1 se midió en una posición de 90-100 cm (a partir del principio de la carga en dirección a la salida del reactor).

5

10

Composición	Capa 1 Long. 150 cm	Capa 2 Long. 60 cm	Capa 3 Long. 80 cm
V ₂ O ₅ / % en peso	7.5	7.5	7.5
Sb ₂ O ₃ / % en peso	3.2	3.2	3.2
Cs / % en peso	0.4	0.2	0.1
P / % en peso	0.2	0.2	0.2
TiO ₂ / % en peso	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%
BET TiO ₂ (m ² /g)	20	20	30
Proporción Masa Activa %en peso	8.0	7.5	7.5

Ejemplo 2: (ejemplo de conformidad con la invención):

En un reactor tubular con 25 mm de diámetro interior refrigerado en
baño salino se entuba un sistema catalítico de 4 capas que tiene la composición y
longitud de capas siguiente. En el tubo de reacción se encontraba dispuesto
centralmente un cartucho térmico de 3 mm con elemento de tracción incorporado
para la medición de temperatura. A través del tubo se hicieron pasar de arriba a
abajo cada hora 4 Nm³ de aire con una carga de 30-100 g de o-xileno / Nm³ de aire
(pureza del o-xileno > 99%) y a una presión total de aproximadamente 1450 mbar.

Con una carga de 60-65 g de o-xileno / Nm³ de aire, a temperaturas del
baño de sal entre 365 y 375°C el punto caliente observado en el ejemplo 1 se midió
ahora en la capa 2 en una posición de 75-85 cm (a partir del principio de la carga en
dirección a la salida del reactor).

5	Composición	Capa 1 Long. 50 cm	Capa 2 Long.100 cm	Capa 3 Long. 60 cm	Capa 4 Long. 80 cm
	V ₂ O ₅ /% en peso	8.0	7.5	7.5	7.5
	Sb ₂ O ₃ /% en peso	3.2	3.2	3.2	3.2
	Cs / % en peso	0.4	0.4	0.2	0.1
	P / % en peso	0.2	0.2	0.2	0.2
10	TiO ₂ /% en peso	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%
	BET TiO ₂ (m ² /g)	20	20	20	30
	Proporción Masa Activa %en peso	10	8	7.5	7.5

Por consiguiente, la ubicación del punto caliente en el ejemplo 2 de conformidad con la invención se encuentra significativamente más cerca en dirección a la entrada del reactor que en el ejemplo 1 comparativo.

De esto se pueden derivar las siguientes ventajas para el catalizador de conformidad con la invención, las cuales no tienen únicamente validez para el ejemplo sino que en general para la presente invención:

- Más larga vida útil, en virtud de que el punto caliente al principio de la reacción y en consecuencia también al progresar la desactivación se encuentra más cerca de la entrada del reactor, en particular permanece más tiempo en la capa 2 (anteriormente capa 1).
- Menor contenido de ftálida en el gas reactivo que abandona el reactor, en virtud de que la reacción se desplaza más hacia adelante.
- El punto caliente (secundario) en la capa 3 es menor que en el ejemplo comparativo en la capa 2 equivalente, ya que se transforma más o-xileno en las dos capas 1 y 2 precedentes que en el ejemplo comparativo en la capa 1.

En una repetición del ejemplo 2 en la cual el catalizador utilizado fue idéntico a excepción de la ausencia de fósforo en la primera capa fue posible reducir un poco las temperaturas del baño de sal con la misma carga, y el punto caliente se encontró todavía más próximo al lado de la entrada del gas (posición: 5 aproximadamente 70 cm).

A continuación se describe la influencia de una capa catalítica antepuesta en la cual se redujo el contenido de Cs para incrementar la actividad catalítica.

Ejemplo 3: (ejemplo comparativo):

10 En un reactor tubular con 25 mm de diámetro interior refrigerado en baño salino se entuba un sistema catalítico de 3 capas que tiene la composición y longitud de capas siguiente. En el tubo de reacción se encontraba dispuesto centralmente un cartucho térmico de 3 mm con elemento de tracción incorporado para la medición de temperatura. A través del tubo se hicieron pasar de arriba a 15 abajo cada hora 4 Nm³ de aire con una carga de 30-100 g de o-xileno / Nm³ de aire (pureza del o-xileno > 99%) y a una presión total de aproximadamente 1450 mbar.

Con una carga de 60-65 g de o-xileno / Nm³ de aire, a temperaturas del baño de sal entre 358 y 362°C el punto caliente en la capa 1 se encontró en una posición de 90 cm, medida a partir del principio de la carga en dirección a la salida 20 del reactor.

5

10

Composición	Capa 1 Long. 150 cm	Capa 2 Long. 60 cm	Capa 3 Long. 80 cm
V ₂ O ₅ / % en peso	7.5	7.5	7.5
Sb ₂ O ₃ / % en peso	3.2	3.2	3.2
Cs / % en peso	0.4	0.2	0
P / % en peso	0	0.2	0.2
TiO ₂ / % en peso	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%
BET TiO ₂ (m ² /g)	20	20	30
Proporción Masa Activa %en peso	8.0	7.5	7.0

Ejemplo 4: (ejemplo de conformidad con la invención):

En un reactor tubular con 25 mm de diámetro interior refrigerado en
baño salino se entuba un sistema catalítico de 4 capas que tiene la composición y
longitud de capas siguiente. En el tubo de reacción se encontraba dispuesto
centralmente un cartucho térmico de 3 mm con elemento de tracción incorporado
para la medición de temperatura. A través del tubo se hicieron pasar de arriba a
abajo cada hora 4 Nm³ de aire con una carga de 30-100 g de o-xileno / Nm³ de aire
(pureza del o-xileno > 99%) y a una presión total de aproximadamente 1450 mbar.

Con una carga de 60-65 g de o-xileno / Nm³ de aire, a temperaturas del
baño de sal entre 352 y 356°C el punto caliente se midió en la capa 1 en una
posición de 80 cm a partir del principio de la carga en dirección a la salida del
reactor.

5

10

Composición	Capa 1 Long. 50 cm	Capa 2 Long. 100 cm	Capa 3 Long. 60 cm	Capa 4 Long. 80 cm
V ₂ O ₅ / % en peso	7.5	7.5	7.5	7.5
Sb ₂ O ₃ / % en peso	3.2	3.2	3.2	3.2
Cs / % en peso	0.35	0.4	0.2	0
P / % en peso	0	0	0.2	0.2
TiO ₂ / % en peso	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%	Resto a 100%
BET TiO ₂ (m ² /g)	20	20	20	30
Proporción Masa	8	8	7.5	7.0
Activa %en peso				

Por consiguiente, la ubicación del punto caliente en el ejemplo 4 de conformidad con la invención se encuentra más cerca por aproximadamente 10 cm en dirección a la entrada del reactor que en el ejemplo 3 comparativo.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

- 5 1. Uso de un catalizador que contiene al menos una primera capa catalítica que se encuentra próxima al lado de entrada del gas, una segunda capa catalítica que se encuentra más próxima hacia el lado de salida del gas y una tercera capa catalítica que se encuentra todavía más próxima o en el lado de salida del gas para producir anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o
10 naftalina, siendo que las capas catalíticas preferiblemente contienen en cada caso una masa activa que contiene TiO_2 , caracterizado porque la actividad catalítica de la primera capa catalítica es superior a la actividad catalítica de la segunda capa catalítica.
2. Uso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque
15 la actividad del catalizador aumenta de la segunda a la tercera capa catalítica.
3. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la actividad del catalizador aumenta de la tercera a la cuarta y opcionalmente adicionalmente a la quinta capa catalítica.
4. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones
20 precedentes, caracterizado porque existen en total cuatro o cinco capas catalíticas, en particular cuatro capas catalíticas.
5. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la longitud de la primera capa catalítica es de aproximadamente 5 a 30%, en particular 10 a 25%, de manera particularmente
25 preferida 10 a 20% de la longitud total de la totalidad del lecho catalítico.
6. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera capa catalítica comprende a. un mayor

contenido de masa activa, y/o b. un mayor contenido de vanadio, y/o c. un TiO_2 que tiene una mayor superficie BET, y/o d. un menor contenido de Sb, y/o e. un menor contenido de Cs, y/o f. un mayor contenido de promotores que intensifican la actividad, y/o g. una mayor densidad de carga, en particular mediante el uso de una diferente geometría de los cuerpos moldeados, y/o h. un menor contenido de promotores que atenúan la actividad que la segunda capa catalítica.

7. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera catalítica tiene un contenido superior de promotores que intensifican la actividad.

8. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera capa tiene una mayor densidad de carga que la segunda capa catalítica, en particular mediante el uso de una geometría diferente de los cuerpos moldeados.

9. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso de las capas catalíticas individuales se trata de catalizadores laminares en los que una masa activa se aplica sobre un portador inerte.

10. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las capas catalíticas individuales contienen como masa activa al menos 1-25% en peso de V_2O_5 , 0-4% en peso de Sb_2O_3 , 0-1% en peso de Cs y 0-2% de P, siendo que el resto de la masa activa está constituido de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, de manera más preferida al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso, de manera aún más preferida al menos 99.5% en peso, en particular 100% en peso de TiO_2 y siendo que la superficie BET del TiO_2 utilizado se encuentra entre aproximadamente 10 y 50 m^2/g y la proporción de la masa activa con relación al peso total del catalizador se encuentra en aproximadamente 4 a 20% en peso.

11. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de masa activa del catalizador de la primera capa catalítica es de entre aproximadamente 6 y 20% en peso, preferiblemente entre 7 y 15% en peso, y la masa activa contiene preferiblemente
5 entre 5 a 16% en peso de V_2O_5 , 0-5% en peso de Sb_2O_2 , 0.2-0.75% en peso de Cs, 0 a 3% en peso de Nb_2O_5 , 0 a 1% en peso de P, y el resto de TiO_2 .

12. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de masa activa de la segunda capa catalítica es de entre aproximadamente 6 y 12% en peso, preferiblemente entre 6 y
10 11% en peso, siendo que la masa activa contiene preferiblemente entre 5 a 15% en peso de V_2O_5 , 0 a 5% en peso de Sb_2O_2 , 0.2 a 0.75% en peso de Cs, 0 a 2% en peso de Nb_2O_5 , 0 a 1% en peso de P, y el resto de TiO_2 .

13. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de masa activa de la tercera capa catalítica es de entre aproximadamente 5 a 11% en peso, en particular 6 a 10% en
15 peso, siendo que la masa activa contiene preferiblemente entre 5 a 15% en peso de V_2O_5 , 0 a 4% en peso de Sb_2O_2 , 0.05 a 0.5% en peso de Cs, 0 a 2% en peso de Nb_2O_5 , 0 a 1% en peso de P, y el resto de TiO_2 .

14. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de masa activa de la cuarta capa catalítica es de 5 a 25% en peso de V_2O_5 , 0 a 5% en peso de Sb_2O_2 , 0 a 0.2% en
20 peso de Cs, 0 a 1% en peso de Nb_2O_5 , 0 a 2% en peso de P, y el resto de TiO_2 .

15. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de masa activa de la primera capa catalítica es de entre aproximadamente 7 y 20% en peso, el contenido de masa
25 activa de la segunda capa catalítica es de entre aproximadamente 7 y 12% en peso, siendo que preferiblemente el contenido de masa activa de la segunda capa

catalítica es inferior o igual al contenido de masa activa de la primera capa catalítica, el contenido de masa activa de la tercera capa catalítica se encuentra en el intervalo entre aproximadamente 6 y 11% en peso, siendo que preferiblemente el contenido de masa activa de la tercera capa catalítica es inferior o igual al contenido de masa activa de la segunda capa catalítica, y el contenido de masa activa de la cuarta capa catalítica se encuentra en el intervalo entre 5 y 10% en peso, siendo que preferiblemente el contenido de masa activa de la cuarta capa catalítica es inferior o igual al contenido de masa activa de la tercera capa catalítica.

16. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la superficie BET de la última capa catalítica que se encuentra próxima al lado de salida del gas es mayor que la superficie BET de las capas catalíticas precedentes que se encuentran corriente arriba.

17. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos aproximadamente 40%, en particular al menos aproximadamente 50%, de manera particularmente preferida al menos 60% del volumen total de poros del TiO_2 utilizado está constituido por poros con un radio entre 60 y 400 nm.

18. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque hasta 75%, en particular hasta 70% del volumen total de poros del TiO_2 utilizado está constituido por poros con un radio entre 60 y 400 nm.

19. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa catalíticamente activa se aplica en el lecho fluidificado o turbulento.

20. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en al menos una capa catalítica al menos 0.05% en peso de la masa catalíticamente activa está constituida de al menos un metal

alcalino, calculado como metal(es) alcalino(s).

21. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como adhesivo para la masa catalíticamente activa se utiliza un polímero o copolímero orgánico, en particular copolímero de acetato de vinilo.

22. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador se calcina o bien se acondiciona al menos durante 24 horas a > 390°C, preferiblemente entre 24 y 72 horas a ≥ 400°C en un gas que contiene O₂, en particular en aire.

23. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en al menos una capa catalítica se encuentra presente niobio en una cantidad de 0.1 a 2% en peso, en particular 0.5 a 1% en peso de la masa catalíticamente activa.

24. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque solamente se utiliza una fuente de TiO₂, siendo que la totalidad del TiO₂ utilizado tiene la superficie BET y la distribución de radios de poros que se definen en una o varias de las reivindicaciones precedentes.

25. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa activa contiene fósforo al menos en la última capa catalítica.

26. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera capa catalítica tiene actividades superiores por al menos 5%, en particular al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, de manera particularmente preferida al menos 30% que la segunda capa catalítica siguiente.

27. Método para producir anhídrido ftálico, caracterizado porque una corriente gaseosa que contiene o-xileno y/o naftalina así como también oxígeno

molecular se hace pasar a temperatura elevada por un catalizador de tres o más capas como se define en las reivindicaciones precedentes.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al uso de un catalizador que contiene al menos una primera capa catalítica que se encuentra próxima al lado de entrada del gas, una segunda capa catalítica que se encuentra más próxima hacia el lado de salida del gas y una tercera capa catalítica que se encuentra todavía más próxima a o en el lado de salida del gas, para producir anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftalina, siendo que cada una de estas capas catalíticas preferiblemente contienen en cada caso una masa activa que contiene TiO₂. La invención se caracteriza porque la actividad catalítica de la primera capa catalítica es superior a la actividad catalítica de la segunda capa catalítica. La invención también se refiere a un método preferido para producir anhídrido ftálico.



No. 07-089102- -00000-0000

Fecha: 2007-08-30 14:48:20 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	(/)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(/)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(/)
- Descripción de la invención	(X)	(/)
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(/)
COMPLETA (X) INCOMPLETA ()		

DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA ()		

EZQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA ()		

Firma responsable: 

Fecha: _____