



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

**Europäische
Eignungsprüfung**

**European
qualifying examination**

**Examen européen de
qualification**

Prüfungssekretariat

Examination Secretariat

Secrétariat d'examen

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2000

PRÜFUNGSaufgabe B CHEMIE

DIESE PRÜFUNGSaufgabe ENTHÄLT:

- | | |
|------------------------------------|-------------------|
| * BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG | 2000/B(C)/D/1-8 |
| * BESCHEID | 2000/B(C)/D/9 |
| * DOKUMENT DI (STAND DER TECHNIK) | 2000/B(C)/D/10-12 |
| * DOKUMENT DII (STAND DER TECHNIK) | 2000/B(C)/D/13-14 |

BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen sowie einen verbesserten Katalysator für dieses Verfahren.

Wie bei vielen der bereits bekannten Verfahren werden auch bei unserem Verfahren Kohlenwasserstoffe in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (wie Luft) in Berührung gebracht. Die bei den bekannten Verfahren verwendeten Katalysatoren enthalten Vanadiumpentoxid und Titandioxid in der Anatasstruktur. Unser Verfahren unterscheidet sich von den zum Stand der Technik gehörenden Verfahren dadurch, daß ein anderer Katalysator zum Einsatz kommt.

Der vorliegende Oxidationskatalysator wird aus V_2O_5 (Vanadiumpentoxid) und Rutil- TiO_2 (Rutil-Titandioxid) gebildet.

TiO_2 kommt in drei verschiedenen Kristallstrukturen vor, nämlich als Rutil, Anatas und Brookit. Diese Strukturen lassen sich durch Röntgendiffraktion leicht unterscheiden. Rutil- TiO_2 im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jedes TiO_2 , das zu mindestens 50 Gew.-% aus Rutil besteht; der Rest ist Anatas, Brookit oder amorphes TiO_2 .

Dieser Katalysator hat sich als wirksamer erwiesen als die im Stand der Technik verwendeten Katalysatoren, bei denen das Titandioxid in der Anatasstruktur vorliegt.

Beurteilungsmaßstab für Katalysatoren sind normalerweise ihre Aktivität und Selektivität für eine gegebene Reaktion. Eine verstärkte Aktivität besteht, wenn der Umsatz der Ausgangsstoffe bei einer vorgegebenen Temperatur erhöht ist (oder wenn ein vorgegebener Umsatz bei einer niedrigeren Temperatur erreicht werden kann). Eine verstärkte Selektivität besteht, wenn das gewünschte Produkt bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen im Produktstrom in größerer Menge vorliegt.

AUFGABE

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines V_2O_5 und TiO_2 enthaltenden Katalysators mit hoher Reaktivität in industriellen Oxidationsverfahren und gleicher oder verbesserter Selektivität in bezug auf die gewünschten Produkte.

LÖSUNG

Erreicht wird dieses Ziel zusammen mit weiteren im nachfolgenden Text näher erläuterten Zielen durch einen Vanadiumpentoxid und Rutil-Titandioxid enthaltenden Oxidationskatalysator mit 1 - 50 Gew.-% Vanadiumpentoxid und einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 100 m²/g, sowie durch ein Verfahren, bei dem ein Kohlenwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart dieses Katalysators mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen oxidiert wird.

10 DER KATALYSATOR

Der vorliegende Katalysator kann durch jedes Verfahren hergestellt werden, das gewährleistet, daß das Titanoxid Rutil-TiO₂ ist und der Katalysator 1 - 50 % Vanadiumpentoxid enthält und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 100 m²/g besitzt.

Mit spezifischer Oberfläche im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist die BET-Oberfläche gemeint, d. h. die durch Stickstoffadsorption nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller bestimmte spezifische Oberfläche.

Ein Weg zur Herstellung solcher Katalysatoren besteht darin, eine Trägerstruktur aus Rutil-Titandioxid, die eine geeignete spezifische Oberfläche aufweist, mit einer gasförmigen Vanadiumverbindung, wie Vanadiumoxytrichlorid (VOCl₃), in Berührung zu bringen und das VOCl₃ auf dem Träger zu Vanadiumpentoxid zu hydrolysieren. Der Rutil-Träger kann ein- oder mehrmals dem VOCl₃-Gas ausgesetzt werden. Die Hydrolyse der Vanadiumverbindung erfolgt in der Regel durch Erhitzung auf eine Temperatur von mindestens 250 °C in einem Luftstrom.

Zum Katalysator gelangt man auch durch Herstellung eines TiO₂-Hydrogels, dessen Vermischung mit einer wässrigen Lösung von V(IV) (siehe unten), Ausfällung des Vanadiumoxids, Sprühtrocknung und Kalzinierung der so erhaltenen Suspension.

Kalzinierung bedeutet, daß ein fester Stoff erhitzt wird, um ihn physikalisch oder chemisch zu verändern.

Zum Katalysator führt schließlich auch noch ein Verfahren, bei dem eine wässrige Lösung von Ti(IV) mit einer wässrigen Lösung von V(IV) (siehe unten) vermischt wird, die Titan- und Vanadiumoxide kopräzipitiert werden und das Präzipitat getrocknet, oxidiert und kalziniert wird.

- 5 Ti(IV) und V(IV) bezeichnen Titan und Vanadium im Oxidationszustand +4 wie beispielsweise in VO^{2+} und TiO^{2+} sowie TiCl_4 . Die Herstellung der V(IV)-Lösung aus V_2O_5 beinhaltet die Reduktion von V(V) (d. h. Vanadium im Oxidationszustand +5), z.B. mittels Oxalsäure.

Dieses Verfahren umfaßt vorzugsweise folgende Schritte:

- 10 a) Herstellung einer Lösung von Ti(IV) mit einem pH-Endwert unter 1,0 durch teilweise Hydrolyse von TiCl_4 in einer wässrigen Lösung,
b) Herstellung einer Lösung von V(IV) durch Auflösung von festem, in einer wässrigen Oxalsäurelösung suspendiertem V_2O_5 ,
c) Vermischung der Lösungen aus a) und b),
d) Kopräzipitation von Vanadium- und Titanoxiden und
e) Abtrennung des unter d) erhaltenen Präzipitats und dessen Trocknung, Oxidation und Kalzinierung bei Temperaturen über 250 °C.

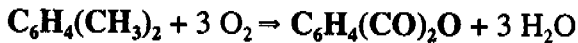
Die Kopräzipitation der Vanadium- und Titanverbindungen kann beispielsweise durch Zugabe einer Base zu der V(IV) und Ti(IV) enthaltenden Lösung bewirkt werden. Eine geeignete Base ist wässrige Ammoniaklösung. Die bevorzugten Kalzinierungstemperaturen liegen bei von 250 bis 1000 °C, vorzugsweise von 350 bis 800 °C oder noch besser von 400 bis 700 °C und am günstigsten von 500 bis 600 °C.

- 25 Der Katalysator enthält Vanadiumpentoxid in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 35 % und am günstigsten von 15 bis 25 %.

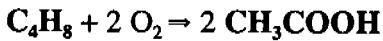
DIE KOHLENWASSERSTOFFE

- 30 Bezüglich der Kohlenwasserstoffe, die im vorliegenden Verfahren oxidiert werden sollen, besteht keine Einschränkung, solange sie gasförmig sind oder bei angemessener Temperatur und/oder angemessenem Druck in den Gaszustand überführt werden können. Als Kohlenwasserstoffe werden o-Xylol, Naphthalin oder Butene bevorzugt.

Ortho-Xylol kann zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden:



Bei der Oxidation eines Butens oder Butengemischs mit dem vorliegenden Katalysator entsteht in der Regel Essigsäure:



BEISPIELE

10 Die nachstehenden Versuchsbeispiele dienen der Veranschaulichung und schränken den Schutzbereich der Erfindung nicht ein. Alle gemäß diesen Beispielen hergestellten Katalysatoren haben eine BET-Oberfläche von 5 bis 100 m²/g.

Beispiel 1

- a) Als Katalysatorsubstrat wurde ein Rutil-Titandioxid gewählt. Dieses hatte eine spezifische Oberfläche von 10 m²/g und wurde auf eine Teilchengröße von 200 bis 300 µm gesiebt.
- b) Anschließend wurde das Katalysatorsubstrat in ein U-Rohr eingebracht und ein Gemisch aus Wasserdampf und Luft von 50 °C zwei Stunden mit einer Geschwindigkeit von 20 cm³ pro Minute durch das Rohr geleitet (Verfahrensschritt 1). Danach wurde weitere vier Stunden trockene Luft von 140 °C durch das Rohr geleitet, um überschüssiges Wasser vom Katalysatorsubstrat zu entfernen. Nach dem Abkühlen des Rohrs auf Raumtemperatur wurde über Nacht trockene Luft, die Vanadiumoxytrichloriddampf (VOCl₃) enthielt, durch das Rohr geleitet (Verfahrensschritt 2). Im Anschluß daran wurde die Temperatur des Rohrs allmählich auf 350 °C erhöht, wobei gleichzeitig trockene Luft durch das Rohr geleitet wurde, um das Chlorwasserstoffgas zu entfernen und die Hydrolyse des Vanadiumoxytrichlorids zu Vanadiumpentoxid zu vervollständigen (Verfahrensschritt 3).
- 25
- 30 Die Verfahrensschritte 1, 2 und 3 wurden insgesamt 6mal durchgeführt.

Der so erhaltene Katalysator enthielt 21,5 Gew.-% V₂O₅.

Beispiel 2

- 5 a) 10 g V_2O_5 (Vanadiumpentoxid) wurden in einem Dreihalskolben in einer Oxalsäurelösung (20,8 g in 200 cm³ destilliertem Wasser) suspendiert. Die Suspension wurde auf 70 °C erhitzt, bis das V_2O_5 vollständig zu V(IV) reduziert war. Die Reaktion war abgeschlossen, als eine klare blaue Lösung vorlag. Die vollständige Reduktion beanspruchte etwa 2 Stunden. Die Lösung wurde abgekühlt, und nicht umgesetzte V_2O_5 -Rückstände wurden abfiltriert.
- 10 b) Einem zweiten Kolben mit einer Lösung von HCl in H_2O (10 cm³ 37%ige HCl in 300 cm³ H_2O) wurden langsam tropfenweise 50 cm³ $TiCl_4$ zugegeben. Während der teilweisen Hydrolyse des $TiCl_4$ wurde die Lösung gründlich gerührt und der Kolben in einem Eisbad gekühlt.

Anschließend wurden die beiden abgekühlten Lösungen vermischt.

Zur Ausfällung wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von NH_4OH (30 % NH_3) zugegeben, bis ein pH-Wert von 1,0 erreicht war. Anfänglich war eine Trübung festzustellen; nach etwa 12 Stunden war die Ausfällung abgeschlossen.

Das Präzipitat wurde bei 80 °C 24 Stunden getrocknet und bei 350 °C 3 Stunden kalziniert. Das TiO_2 in dem so erhaltenen Katalysator lag in der Rutilform vor, und der Vanadiumgehalt im Katalysator lag, ausgedrückt als Gew.-% V_2O_5 , bei 21,9 %.

Beispiel 3

- 25 a) 1500 g einer 10%igen wässrigen Titansulfatlösung von 40 °C wurden unter Rühren über einen Zeitraum von 10 Minuten bei einer Temperatur von 40 °C zu 1700 g 15%iger wässriger Ammoniaklösung zugegeben. Das so erhaltene Titanoxidhydrogel wurde filtriert und 3mal mit Wasser gewaschen. Das Hydrogel wurde dann 3 Stunden bei 110 °C und anschließend
- 30 18 Stunden bei 250 °C getrocknet.

- b) 199 g Vanadiumpentoxid wurden in 398 g reinem Wasser suspendiert und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Zur Reduktion des Vanadiums und zur Bildung einer Vanadium(IV)oxalatlösung wurden dann nach und nach 418 g Oxalsäure zugegeben. Die Bildung einer homogenen Lösung bestätigte die vollständige Reduktion des Vanadiums. Die Lösung wurde dann auf 40 °C abgekühlt. Der so erhaltenen Vanadium(IV)oxalatlösung wurde unter gründlichem Rühren das getrocknete Titanoxidhydrogel aus dem Verfahrensschritt a) zugesetzt und das Gemisch sprühgetrocknet. Die so erhaltenen feinen kugelförmigen Teilchen wurden in einem Muffelofen 3 Stunden bei 350 °C kalziniert.
- 5
- 10 Der so erhaltene Katalysator enthielt Titanoxid in der Rutilform und hatte einen Vanadiumgehalt von 20,2 %, ausgedrückt als Gew.-% V_2O_5 .

Beispiele 4 - 8

Katalysatoren wurden wie in Beispiel 2 hergestellt, das feste Produkt jedoch nach dem Trocknen jeweils 3 Stunden bei 450 °C (Beispiel 4), 500 °C (Beispiel 5), 550 °C (Beispiel 6), 600 °C (Beispiel 7) bzw. 650 °C (Beispiel 8) kalziniert.

Beispiel 9

Die Katalysatoren, die in den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, wurden zur Gasphasenoxidation von o-Xylol mit Luft zu Phthalsäureanhydrid eingesetzt.

Die Reaktion erfolgte mit einer stundenbezogenen Raumgeschwindigkeit von 5000 Stunden⁻¹, einem Zielumsatz von 99 % und einer Zielselektivität für das Anhydrid von 50 %. Der gewünschte Umsatz wurde bei Reaktionstemperaturen zwischen 290 und 330 °C erreicht.

20

Die marktüblichen Katalysatoren, die aus etwa 21 Gew.-% V_2O_5 und Anatas- TiO_2 bestehen, brauchen hingegen eine Reaktionstemperatur von mindestens 360 °C, um einen Umsatz von 99 % bei einer Selektivität für das Anhydrid von 50 % zu erreichen.

30

Diese Daten belegen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, die bei mindestens 30 °C niedrigeren Temperaturen als den im Stand der Technik angewandten bereits eine hohe Aktivität zeigen. Die vorliegenden Katalysatoren sind daher aus kommerzieller Sicht sehr interessant.

Beispiel 10

In einen Wirbelbettreaktor mit einem Durchmesser von 40 mm wurden 300 g des auf 0,1 - 0,3 mm gesiebten Katalysators eingebracht. Dem Reaktor wurden 150 l/Std. Luft, 10 l/Std. n-Buten und 100 l/Std. Dampf zugeführt. Die Innentemperatur des Reaktors wurde bei 315 °C gehalten. Das ausströmende Gas wurde abgekühlt, so daß das Wasser und die Säuren, die es abzutrennen galt, kondensierten. Das Abgas enthielt neben Kohlenoxiden nicht umgesetztes Buten. Mit den Katalysatoren gemäß den Beispielen 1 - 8 und einem marktüblichen Katalysator wurden Tests durchgeführt. Die nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über den jeweils erreichten Umsatz des Butens sowie die Selektivität für die einzelnen Reaktionsprodukte.

Katalysator gemäß

Beispiel Nr.

1 2 3 4 5 6 7 8 *

Butenumsatz (%)

80 85 90 85 85 80 78 75 40

Selektivität (Gew.-% der Produkte +)

Essigsäure	25	40	35	38	55	60	45	35	40
Propionsäure	5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	3	8	0,5
Ameisensäure	0,5	0,0	0,5	0,3	0,5	0,0	4	6	0,0
Maleinsäure	7	8	6	6	4	2	0,0	0,0	5
Formaldehyd	9	0,5	4	0,5	0,0	3	10	15	2
Kohlenoxide	43	45	48	47	35	21	25	40	48

30

* Marktüblicher Katalysator (21 Gew.-% V_2O_5 , bezogen auf Anatas- TiO_2).

+ Der Rest der sich auf 100 Gew.-% addierenden Produkte wurde nicht bestimmt.

Auch diese Ergebnisse belegen die ausgezeichnete Aktivität und Selektivität, die sich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren erreichen läßt.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, bei dem die Reaktionsgase mit einem Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthaltenden Katalysator in Berührung gebracht werden, der 1 - 50 Gew.-% Vanadiumpentoxid enthält und eine BET-Oberfläche von 5 bis 100 m²/g aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid Rutil-Titandioxid ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Kohlenwasserstoff ein Buten oder ein butenhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Kohlenwasserstoff o-Xylol ist.
4. Katalysator, der Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält, mit 1 bis 50 Gew.-% Vanadiumpentoxid und einer BET-Oberfläche von 5 - 100 m²/g, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid Rutil-Titandioxid ist.

BESCHEID

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 ist nicht neu. Das Dokument **DI** offenbart die Verfahren und den Katalysator der vorliegenden Ansprüchen 1, 3 und 4 (s. DI, Beispiele 1 - 4). Das Dokument **DII** offenbart auch den Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 2 (s. DII, Beispiel 3).
2. Falls Sie die Anmeldung aufrechterhalten möchten, müßten Sie Ansprüche einreichen, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen und den Erfordernissen des EPÜ insbesondere im Hinblick auf die Neuheit, die erfinderische Tätigkeit, die Klarheit, die Offenbarung in der ursprünglich eingereichten Fassung der Anmeldungsunterlagen und gegebenenfalls die Einheitlichkeit (Art. 54 (1) und (2), 56, 84, 123 (2) und 82 EPÜ) entsprechen.
3. In Ihrer Erwiderung sollte auch der Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem Stand der Technik und dessen Bedeutung hervorgehoben und die Erfindung so dargestellt werden, daß die gegenüber dem Stand der Technik zu lösende Aufgabe und deren Lösung (s. Regel 27 (1) c) EPÜ und Prüfungsrichtlinien C-IV, 9.5) wie auch Ihre Einschätzung der erfinderischen Tätigkeit nachvollzogen werden können.
4. Laut Prüfungsrichtlinien (C-III, 4.4) sind in einem unabhängigen Patentanspruch alle wesentlichen Merkmale, die zur Kennzeichnung der Erfindung notwendig sind, deutlich aufzuführen. Demnach müssen in jedem unabhängigen Anspruch alle Merkmale angegeben werden, die zur Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe erforderlich sind.
5. Bitte beachten Sie, daß die Anmeldung nicht in der Weise geändert werden darf, daß ihr Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Art. 123 (2) EPÜ). Sie sollten deshalb und auch im Hinblick auf die Prüfungsrichtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4 erläutern, welchem Teil der ursprünglichen Anmeldungsunterlagen die neuen Merkmale der neugefaßten Ansprüche unmittelbar und eindeutig entnommen sind.
6. Wir empfehlen, eine entsprechend angepaßte Beschreibung erst dann einzureichen, wenn Ihnen die Prüfungsabteilung mitgeteilt hat, daß die geänderten Ansprüche gewährbar sind.

DOKUMENT DI (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der TiO_2 und V_2O_5 enthält, sowie ein Oxidationsverfahren, in dem dieser Katalysator zur Anwendung kommt. Der Katalysator wird vorzugsweise bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder bei der Oxidation von Butenen (wie n-Buten) zu Essig- und/oder Maleinsäure verwendet.

5

Der vorliegende Katalysator enthält 5 bis 50 Gew.-% Vanadiumpentoxid. Er hat vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 10 bis 100 m^2/g .

Der Katalysator kann durch Imprägnierung eines Rutilträgers mit einer wässrigen Lösung einer thermisch zersetzbaren V(IV)-Verbindung hergestellt werden. Der imprägnierte Träger kann dann getrocknet und in einer oxidierenden Atmosphäre kalziniert werden, um den gewünschten Katalysator zu erhalten.

Alternativ dazu kann eine vanadiumhaltige, thermisch zersetzbare, gasförmige Verbindung auf einem Rutilträger adsorbiert werden. Anschließend kann der Träger mit der adsorbierten Vanadiumverbindung einer thermischen und gegebenenfalls hydrolytischer Behandlung unterzogen werden, um die Vanadiumverbindung in Vanadiumpentoxid umzuwandeln.

Die Herstellung des Katalysators kann schließlich auch noch durch Vermischung eines frisch hergestellten TiO_2 -Hydrogels mit einer thermisch zersetzbaren V(IV)-Verbindung (wie Vanadium(IV)oxalat), Entfernung des Lösungsmittels (Trocknung) and Kalzinierung des trockenen Gemischs erfolgen. Zumindest die Trocknung oder die Kalzinierung sollte in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt werden, damit Vanadiumpentoxid gebildet wird.

25 Bevorzugt ist, wenn mindestens 50 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 90 Gewichts-% des TiO_2 im Katalysator in der Rutilform vorliegen.

Bevorzugte Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators sind in den nachstehenden Beispielen 1 und 2 beschrieben.

Beispiel 1

- 5 a) Zu 300 g einer 10%igen wässrigen Titansulfatlösung wurde unter Rühren im Verlauf von 10 Minuten bei einer Temperatur von 40 °C 340 g 15%ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben. Das so gebildete Hydrogel von Titanoxid wurde filtriert und dieses Präzipitat 3mal mit Wasser gewaschen. Das Präzipitat wurde dann 3 Stunden bei 110 °C und anschließend 18 Stunden bei 250 °C getrocknet.
- 10 b) 40 g Vanadiumpentoxid wurden in 80 g reinem Wasser suspendiert und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Zur Reduktion des Vanadiums unter Bildung einer Vanadium(IV)oxalatlösung wurden dann 84 g Oxalsäure langsam zugesetzt. Nach der vollständigen Zugabe der Oxalsäure bestätigte die Bildung einer homogenen Lösung die vollständige Umsetzung des Vanadiums. Die Lösung wurde dann auf 40 °C abgekühlt. Der so erhaltenen Vanadyloxalatlösung wurde unter gründlichem Rühren das Hydrogel von Titanoxid aus dem Verfahrensschritt a) zugegeben und das Gemisch durch einen Sprühtrockner sprühgetrocknet. Die sprühgetrockneten feinen kugelförmigen Teilchen wurden in einem Muffelofen 3 Stunden bei 350 °C kalziniert.

Der so erhaltene Katalysator enthielt Titanoxid in der Rutilform (92 %) und hatte einen Vanadiumgehalt von 20,3 %, ausgedrückt als Gew.-% V_2O_5 .

Beispiel 2

25 Ein Rutil-Titandioxid, das bei 950 °C kalziniert worden war, eine BET-Oberfläche von 10 m²/g hatte und auf eine Teilchengröße von 200 bis 300 µm gesiebt wurde, wurde zur Verwendung als Substrat ausgewählt.

Das Katalysatorsubstrat wurde anschließend in einen Kolben eingebracht und ein Gemisch aus Wasserdampf und Luft wurde bei 50 °C zwei Stunden 20 cm³ pro Minute durch das Rohr geleitet. Danach wurde trockene Luft von 145 °C weitere vier Stunden lang durch das Rohr geleitet, um 30 überschüssiges Wasser vom Katalysatorsubstrat zu entfernen.

Das Rohr wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und wurde über Nacht trockene Luft, die Vanadiumoxytrichloriddampf ($VOCl_3$) enthielt, durch das Rohr geleitet.

Im Anschluß daran wurde die Temperatur des Rohrs allmählich auf 350 °C erhöht, wobei gleichzeitig trockene Luft durch das Rohr geleitet wurde, um das Chlorwasserstoffgas zu entfernen und die Umsetzung des Vanadiumoxytrichlorids in Vanadiumpentoxid zu vervollständigen.

- 5 Diese Behandlung des Rutilträgers wurde 5mal wiederholt, um die Menge des auf dem Träger adsorbierten Vanadiums zu erhöhen.

Die Menge des am Titandioxid abgeschiedenen Vanadiumpentoxids lag bei 21,7 Gew.-% V_2O_5 ; 96 % des TiO_2 lag in der Rutilform vor.

10

Beispiel 3

Die im Verfahren gemäß den Beispielen 1 und 2 hergestellten Katalysatoren wurden zur Wirbelbett-Gasphasenoxidation von Naphthalin mit Luft zu Phthalsäureanhydrid eingesetzt.

Das Verfahren wurde bei 330 °C in einem Wirbelbett des Katalysators durchgeführt. Flüssiges Naphthalin wurde direkt am Boden des Katalysatorbetts eingespritzt und verdampfte sofort; über eine Verteilerplatte wurde Luft zugeführt.

Dabei kam es zu Naphthalinumsätzen von über 90 %. Ein marktüblicher Katalysator mit Platin auf Siliciumdioxid erreichte unter den selben Bedingungen nur einen Umsatz von 40 %.

Beispiel 4

- 25 Die im Verfahren gemäß den Beispielen 1 und 2 hergestellten Katalysatoren wurden auch zur Gasphasenoxidation von o-Xylol mit Luft zu Phthalsäureanhydrid verwendet.

Das Verfahren wurde bei 305 °C und stundenbezogenen Raumgeschwindigkeiten des Gases von etwa 5000 Stunden⁻¹ durchgeführt; der o-Xylol-Umsatz betrug dabei fast 100 %.

DOKUMENT DII (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Rutil (TiO_2) und V_2O_5 . Diese Katalysatoren sind beispielsweise bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder bei der Oxidation von Butenen zu Essig- und/oder Maleinsäure einsetzbar.

5

Dieses neue Verfahren gewährleistet eine gleichmäßigere Verteilung des V_2O_5 im TiO_2 . Es unterscheidet sich von den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren dadurch, daß die Vanadium- und Titanoxide in einer wässrigen Lösung kopräzipitiert werden.

Das Verfahren umfaßt vorzugsweise folgende Schritte:

- i) Herstellung einer wässrigen Lösung einer **Ti(IV)**-Verbindung,
- ii) Herstellung einer wässrigen Lösung einer **V(IV)**-Verbindung,
- iii) Mischen der Lösungen aus i) und ii),
- iv) Kopräzipitation von Vanadium- und Titanoxiden und
- v) Abtrennung des aus iv) erhaltenen Präzipitats und dessen Trocknung und Kalzinierung.

Schritt i) läßt sich am einfachsten durch eine teilweise Hydrolyse von TiCl_4 bewerkstelligen, durch die man zu einer wässrigen Lösung mit einem pH-Endwert unter 1,0 gelangt.

Schritt ii) kann durch Auflösung von festem V_2O_5 in einer wässrigen Oxalsäurelösung ausgeführt werden.

Die Kopräzipitation (Schritt iv)) erfolgt vorzugsweise durch Zugabe einer Base zum Lösungsgemisch oder durch Erhitzung dieser Lösung bei einem geeigneten pH-Wert.

25

Für die Kalzinierung sind Temperaturen über $250\text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich. Die Trocknung und/oder Kalzinierung in Schritt v) sollte in einem oxidativen Medium erfolgen, damit das Vanadiumoxid in V_2O_5 umgesetzt wird.

30 In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

- a) 5 g V_2O_5 (Vanadiumpentoxid) wurden in einem Dreihalskolben in einer Oxalsäurelösung (10,4 g in 100 cm^3 destilliertem H_2O) suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren und in einem Stickstoffstrom auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, bis das V_2O_5 vollständig zu V(IV) reduziert war, also eine klare blaue Lösung vorlag. Die vollständige Reduktion beanspruchte etwa 2 Stunden. Die Lösung wurde abgekühlt, und nicht umgesetzte V_2O_5 -Rückstände wurden abfiltriert.
- b) Einem zweiten, in ein Eiswasserbad getauchten Kolben mit einer Lösung von HCl in H_2O (5 cm^3 37%ige HCl in 150 cm^3 H_2O) wurden langsam tropfenweise 25 cm^3 $TiCl_4$ zugegeben. Die Lösung wurde während der teilweisen Hydrolyse des $TiCl_4$ gründlich gerührt.

Die beiden Lösungen wurden im noch kalten Zustand vermischt.

Die Ausfällung wurde bewirkt unter Rühren durch die tropfenweise Zugabe einer Lösung von NH_4OH (30 % NH_3), bis in der Lösung ein pH-Wert von 1,0 erreicht war. Anfänglich war eine Trübung festzustellen; nach etwa 12 Stunden war die Ausfällung abgeschlossen.

Das Präzipitat wurde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ 24 Stunden getrocknet und bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ 3 Stunden lang kalziniert. Der erhaltene Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von $45\text{ m}^2/\text{g}$. Das erhaltene TiO_2 lag in der Rutilform vor; der Vanadiumgehalt im Katalysator war 21,8 %, ausgedrückt als Gew.-% V_2O_5 .

Beispiele 2 und 3

- Der gemäß Beispiel 1 hergestellte Katalysator wurde erprobt
- bei der Gasphasenoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid bei Temperaturen von 290 bis $310\text{ }^\circ\text{C}$ und stundenbezogenen Raumgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 5000 Stunden^{-1} ; dabei wurde fast die gesamte Menge o-Xylol umgesetzt;
 - bei der Oxidation von n-Buten. Die Reaktion erfolgte in einem Wirbelbettreaktor (15 l/Std. Luft, 1 l/Std. n-Buten, 10 l/Std. Dampf; Reaktionstemperatur: $310\text{ }^\circ\text{C}$). Es wurden hohe Ausbeuten an Essigsäure erzielt, während die Oxidation zu Kohlenoxiden auf ein Minimum beschränkt blieb.