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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Oktober 2015 (29.10.2015)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/162230 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 307/89 (2006.01) *B01J 8/04* (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/058854

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2015 (23.04.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 005 939.1
24. April 2014 (24.04.2014) DE

(71) Anmelder: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstr. 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: **RICHTER, Oliver**; Lupinenweg 24, 82110 Germering (DE). **MESTL, Gerhard**; Ebereschenstr. 71, 80935 München (DE). **SCHULZ, Felix**; Auenstrasse 104, 80469 München (DE). **PITSCHI, Werner**; Justus-von-Liebig Strasse 28, 83052 Bruckmühl (DE). **FROMM, Nadine**; Schultheiß-Gipp-Str. 10, 93109 Großkarolinenfeld (DE). **SCHINKE, Peter**; Aachener Str. 11, 80804 München (DE).

(74) Anwalt: **SILBER, Anton**; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: CATALYTIC CONVERTER ARRANGEMENT WITH OPTIMIZED SURFACE FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) **Bezeichnung** : KATALYSATORANORDNUNG MIT OPTIMIERTER OBERFLÄCHE ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) **Abstract**: The invention relates to a catalytic converter arrangement for producing phthalic anhydride by means of a gas phase oxidation of aromatic hydrocarbons, comprising a reactor with a gas inlet side for a reactant gas, a gas outlet side for a product gas, a first catalytic converter layer made of catalytic converter elements, and at least one second catalytic converter layer made of catalytic converter elements. The first catalytic converter layer is arranged on the gas inlet side, and the second catalytic converter layer is arranged downstream of the first catalytic converter layer in the gas flow direction. The catalytic converter elements have an outer layer of an active compound. The invention is characterized in that the active compound content in the first catalytic converter layer and/or in the second catalytic converter layer is below 7 wt.%, based on the total weight of the catalytic converter elements, and the ratio of the total surface of the active compound to the volume of the catalytic converter layer is preferably 10000 cm^{-1} to 20000 cm^{-1}, particularly preferably 12000 cm^{-1} to 16000 cm^{-1}, in each catalytic converter layer.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft eine Katalysatoranordnung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe, umfassend einen Reaktor mit einer Gaseintrittsseite für ein Eduktgas und einer Gasaustrittsseite für ein Produktgas, sowie einer ersten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, und mindestens einer zweiten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, wobei die erste Katalysatorlage an der Gaseintrittsseite und die zweite Katalysatorlage nachfolgend zur ersten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung angeordnet ist und die Katalysatorkörper eine äußere Schicht Aktivmasse aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Katalysatorlage und/oder in der zweiten Katalysatorlage der Aktivmassegehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper, unter 7 Gew.-% beträgt und in der jeweiligen Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage bevorzugt 10000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1}, besonders bevorzugt 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1} beträgt.

WO 2015/162230 A1

Katalysatoranordnung mit optimierter Oberfläche zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Die Erfindung betrifft eine Katalysatoranordnung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe, umfassend einen Reaktor mit einer Gaseintrittsseite für ein Eduktgas und einer Gasaustrittsseite für ein Produktgas, sowie einer ersten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, und mindestens einer zweiten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, wobei die erste Katalysatorlage an der Gaseintrittsseite und die zweite Katalysatorlage nachfolgend zur ersten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung angeordnet ist und die Katalysatorkörper eine äußere Schicht Aktivmasse aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Katalysatorlage und/oder in der zweiten Katalysatorlage der Aktivmasse-gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper, unter 7 Gew.-% beträgt und in der jeweiligen Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage bevorzugt 10000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1}, besonders bevorzugt 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1} beträgt.

Die großtechnische Produktion von Phthalsäureanhydrid erfolgt durch katalytische Gasphasenoxidation von ortho-Xylol und / oder Naphthalin. Zu diesem Zweck wird ein für die Reaktion geeigneter Katalysator, im Allgemeinen ein vanadiumhaltiger Katalysator, in einem Reaktor bereitgestellt und ein Reaktionsgas über den Katalysator geleitet. Vorzugsweise verwendet man als Reaktor einen sogenannten Rohrbündelreaktor, in dem eine Vielzahl von Rohren parallel angeordnet sind und die von einem Kühlmittel umströmt werden. Als Kühlmittel verwendet man im Allgemeinen eine Salzschmelze, beispielsweise ein eutektisches Gemisch aus $NaNO_2$ und KNO_3. Der Katalysator wird in Form von Katalysatorkörpern in die Rohre eingefüllt. Im einfachsten Fall verwendet man eine homogene Schüttung. Über die Schüttung wird dann ein Reaktionsgas geleitet, welches ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Gas, meist Luft, und dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff, meist ortho-Xylol oder Naphthalin, enthält.

Heutzutage werden industrielle Phthalsäureanhydrid-Katalysatoren auf Basis von V_2O_5-TiO_2 –haltigen Aktivmassen verwendet, die als Schicht auf Trägerringen - meist Steatit - aufgetragen werden. Die Oxidation des Kohlenwasserstoffs ist stark exotherm, so dass insbesondere im Bereich des Reaktoreingangs eine starke Wärmeentwicklung zu beobachten ist, die zur Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs und zur Deaktivierung des Katalysators führen kann. Um den damit einhergehenden Produktivitätsverlust zu vermeiden, ist man dazu übergegan-

gen, strukturierte Katalysator-Schüttungen, d.h. Katalysatoranordnungen, zu verwenden, wobei in den Rohren Lagen aus Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität übereinander angeordnet sind. Gegenwärtig werden meist drei- oder vierlagige Katalysator-Schüttungen verwendet, wobei auf der Seite des Reaktoreingangs eine erste Katalysatorlage mit relativ niedriger Aktivität angeordnet ist, auf welche dann Katalysatorlagen mit schrittweise erhöhter Aktivität folgen. Die Katalysatorlage mit der höchsten Aktivität ist also auf der Seite des Reaktorausgangs angeordnet. Solche Systeme sind beispielsweise aus den Schriften WO 99/61434 A1, WO99/61433 A1 oder WO 2004/103944 A1 bekannt.

In jüngerer Zeit ist man dazu übergegangen, vermehrt Katalysatorsysteme mit vier oder mehr Lagen zu verwenden, wobei an der Reaktoreingangsseite zunächst eine relativ kurze Lage eines Katalysators höherer Aktivität angeordnet ist. An dieser Lage höherer Aktivität schließt sich eine Lage mit niedriger Aktivität an, die von weiteren Lagen gefolgt wird, bei denen sich die Katalysatoraktivität wieder erhöht. Solche Katalysatorsysteme sind beispielsweise aus den Schriften WO 2007/134849 A1 und WO 2011/032658 A1 bekannt.

WO 2006/092304 A1 beschreibt die Verwendung eines Katalysators enthaltend mindestens eine erste zur Gaseintrittsseite hin gelegene Katalysatorlage, eine zweite, näher zur Gasaustrittseite 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. Die Aktivität der ersten Katalysatorlage kann durch alle dem Fachmann geläufigen Maßnahmen so eingestellt werden, dass sie höher liegt als die Aktivität der nachfolgenden zweiten Katalysatorlage. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann die erhöhte Aktivität in der ersten Katalysatorlage beispielsweise erzielt werden durch eine Erhöhung der Schüttdichte in der ersten Katalysatorlage, z.B. durch Einsatz einer anderen (Ring)geometrie des verwendeten inerten Formkörpers.

WO 2008/077791 A1 beschreibt ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch zwei oder mehrere Katalysatorlagen leitet. Ferner betrifft diese Offenlegungsschrift ein Katalysatorsystem zur Gasphasenreaktion unter Verwendung einer Vorlage. Das Produkt aus Durchmesser mal Höhe, oder das Volumen der vorgelagerten Inert- und/oder Katalysatoren-Ringe, ist kleiner als mindestens einer der folgenden Katalysatorla-

gen oder der Quotient aus Oberfläche pro Volumen der vorgelagerten Inert- und/oder Katalysatoren-Ringe ist größer als mindestens einer der folgenden Katalysatorlagen.

EP 0985648 A1 betrifft die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, bei der eine gasförmige Mischung umfassend ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas und Kohlenwasserstoffe, die Substituenten enthalten können, durch ein Katalysatorfestbett geleitet wird und stellt ein Verfahren zur Gasphasenoxidation zur Verfügung, das durchgeführt wird, indem eine gasförmige Mischung von Rohmaterialien durch ein Katalysatorfestbett geleitet wird, in dem sich der Hohlraumanteil der Katalysatorschichten in einem oder mehreren Schritten in Strömungsrichtung entlang des Flusses der gasförmigen Mischung der Rohmaterialien erhöht.

Bei der Oxidation von ortho-Xylol oder Naphthalin entstehen neben dem Wertprodukt Phthalsäureanhydrid noch eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte, die durch unvollständige Oxidation oder durch Überoxidation entstehen. Nebenprodukte, die durch unvollständige Oxidation entstehen, sind hauptsächlich ortho-Tolylaldehyd und Phthalid. Nebenprodukte, die durch Überoxidation entstehen, sind hauptsächlich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Maleinsäureanhydrid, neben geringeren Mengen an Benzoesäure und Citraconsäureanhydrid. Gewünscht wird eine möglichst hohe Selektivität der Oxidation zu Phthalsäureanhydrid bei möglichst geringen Anteilen von Nebenprodukten im Endprodukt, darunter insbesondere Maleinsäureanhydrid, bei gleichzeitigem hohem Umsatz des Ausgangsprodukts.

Gegenwärtig werden molare Selektivitäten an Phthalsäureanhydrid von bis zu 83 mol.-% erreicht. Um die Selektivität der Oxidation von ortho-Xylol bzw. Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid weiter zu erhöhen, können verschiedene Parameter des Katalysatorsystems variiert werden. So kann die Zusammensetzung des Katalysators variiert werden oder auch die Eigenschaften der Schüttung des Katalysators. Dazu kann beispielsweise die Anordnung und die Länge der einzelnen Katalysatorlagen variiert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatoranordnung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe bereitzustellen, die im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoranordnungen eine erhöhte Ausbeute an Phthalsäureanhydrid ermöglicht und den Erhalt von roh-Phthalsäureanhydrid mit einem höheren Reinheitsgrad.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst mit einer Katalysatoranordnung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe, umfas-

send einen Reaktor mit einer Gaseintrittsseite für ein Eduktgas und einer Gasaustrittsseite für ein Produktgas, sowie einer ersten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, und mindestens einer zweiten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, wobei die erste Katalysatorlage an der Gaseintrittsseite und die zweite Katalysatorlage nachfolgend zur ersten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung angeordnet ist und die Katalysatorkörper eine äußere Schicht Aktivmasse aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Katalysatorlage und/oder in der zweiten Katalysatorlage der Aktivmassegehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper, unter 7 Gew.-% beträgt und in der jeweiligen Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage bevorzugt 10000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1}, besonders bevorzugt 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1} beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem oder mehreren Reaktor(en) durchgeführt, wobei der oder die Reaktor(en) vorzugweise röhrenförmig sind (Reaktorrohre oder Rohre). Die Öffnungen des Reaktors, typischerweise die beiden Öffnungen des Reaktorrohrs, bilden einen Reaktoreingang für das Eduktgas sowie einen Reaktorausgang für das Produktgas, so dass eine Gaseintrittsseite, eine Gasaustrittseite und eine Gasdurchflussrichtung vorhanden sind. Der Reaktor wird z.B. in einem Salzbad auf eine Temperatur von zwischen 340°C und 450°C erhitzt, wobei sich durch die exotherme Reakt ion und durch die eventuell vorhandenen verschiedenen Katalysatorlagen ein Temperaturprofil ausbildet.

Der vorzugsweise röhrenförmige Reaktor weist jeweils einen Durchmesser (D) auf, wobei hier auf den Innendurchmesser des Reaktors Bezug genommen wird. Bevorzugt wird ein Durchmesser (D) des Reaktors im Bereich von 10 bis 50 mm, weiter bevorzugt 20 bis 40 mm gewählt. Die röhrenförmigen Reaktoren weisen eine Rohrlänge (L) auf, welche ebenfalls in üblichen Bereichen gewählt wird, so z.B. 2 bis 5 m. Die Rohrlänge L entspricht dabei dem Anteil der Länge des Reaktorrohrs, welcher mit den Katalysatorkörpern gefüllt ist.

Der Reaktor wird jeweils mit Katalysatorkörpern gefüllt, die die Gasphasenoxidation des ortho-Xylols oder Naphthalins katalysieren. Die Katalysatorkörper bestehen üblicherweise aus einem inerten Trägerkörper, der mit einer vanadiumhaltigen Aktivmasse, d.h. der katalytisch aktive Masse, beladen ist. Erfindungsgemäß müssen mindestens zwei Katalysatorlagen ausgebildet werden, wobei eine Katalysatorlage eine einheitliche Schüttung von Katalysatorkörpern im Reaktor darstellt. Die Ausdehnung der Schüttung im Reaktor in axialer Richtung bzw. in Gasdurchflussrichtung entspricht dabei der Länge L_x der jeweiligen Katalysatorlage x. Sofern der Reaktor als senkrecht angeordnetes Rohr ausgebildet ist, ist die Länge der jeweiligen Katalysatorlage gleichbedeutend mit der Füllhöhe der jeweiligen Katalysatorlage. Die Zählung der x-ten Katalysatorlage erfolgt von der Gaseintrittsseite in Gasdurchflussrich-

tung. Um die Reaktion durchzuführen, werden durch den Reaktor z.B. stündlich von oben nach unten etwa 2 bis 5 Nm^3 Luft mit einer Beladung von 30 bis 100 g ortho-Xylol/Nm^3 Luft bei einem Gesamtdruck von ca. 1,2 bis 1,6 bar geleitet. Generell können die aufeinander folgenden Katalysatorlagen unmittelbar aufeinander folgen, d.h. in Kontakt stehen, oder aber, z.B. durch eine Lage Inertkörper, voneinander getrennt vorliegen.

Die erste Katalysatorlage ist der Gaseintrittsseite des Reaktors zugewandt, unmittelbar daran anschließend in Gasdurchflussrichtung befindet sich die mindestens zweite Katalysatorlage, bestehend aus Katalysatorkörpern, die sich von den Katalysatorkörpern der ersten Katalysatorlage unterscheiden. Erfindungsgemäß kann die erste Katalysatorlage einen höheren Lückengrad aufweisen als die zweite Katalysatorlage.

Die erste Katalysatorlage kann eine Länge von kleiner 1 m, bevorzugterweise von 10 bis 50 cm aufweisen. Es wird bevorzugt, dass die erste Katalysatorlage einen Längenanteil von 5 bis 25 %, besonders bevorzugt 15 bis 25 % der Rohrlänge L aufweist.

Die zweite Katalysatorlage kann eine Länge von 0,3 bis 3 m bevorzugterweise von 0,85 bis 2 m, besonders bevorzugterweise 1 bis 2 m aufweisen. Es wird bevorzugt, dass die zweite Katalysatorlage einen Längenanteil von 15 bis 60 %, insbesondere 20 bis 60 % oder 30 bis 50 % der Rohrlänge L aufweist.

An die zweite Katalysatorlage können sich in Gasdurchflussrichtung weitere Katalysatorlagen anschließen, z.B. eine dritte Katalysatorlage, die sich unmittelbar an die zweite Katalysatorlage anschließt, und möglicherweise eine vierte Katalysatorlage, die sich unmittelbar an die dritte Katalysatorlage anschließt. Eine entsprechende fünfte Katalysatorlage ist in der Regel nicht erforderlich, jedoch möglich.

Die dritte Katalysatorlage kann eine Länge von kleiner 1 m, bevorzugterweise 50 bis 70 cm aufweisen. Es wird bevorzugt, dass die dritte Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 10 bis 30 % der Rohrlänge L einnimmt, insbesondere wenn es sich bei der dritten Katalysatorlage um die letzte, also die dem Reaktorausgang am nächsten gelegene Katalysatorlage handelt, ist ein Längenanteil für die dritte Katalysatorlage von 20 bis 50 % der Rohrlänge L bevorzugt.

Die vierte Katalysatorlage kann eine Länge von 30 bis 150 cm, bevorzugterweise 55 bis 75 cm aufweisen. Es wird bevorzugt, dass eine solche vierte Katalysatorlage einen Längenanteil von etwa 10 bis 40 %, insbesondere bevorzugt 10 bis 30 % der Rohrlänge L einnimmt,

insbesondere wenn es sich bei der vierten Katalysatorlage um die letzte, also die dem Reaktorausgang am nächsten gelegene Katalysatorlage handelt, ist ein Längenanteil an der Rohrlänge L für die vierte Katalysatorlage von 15 bis 25 % bevorzugt.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Längenanteil an der Rohrlänge L der ersten Katalysatorlage zwischen 15 bis 25 %, der zweiten Katalysatorlage zwischen 20 bis 50 %, der dritten Katalysatorlage zwischen 20 bis 50 % und der vierten Katalysatorlage zwischen 15 bis 25 %.

Gemäß der Erfindung beträgt für die erste und / oder für die zweite Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage (OF_A / V_x) bevorzugt 10000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1}, besonders bevorzugt 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1}. Die Gesamtoberfläche der Aktivmasse OF_A berechnet sich nach Gl. 1:

Gl. 1:

$$OF_A = A_A \times m_x \times BET_A$$

OF_A = Gesamtoberfläche der Aktivmasse

m_x = Gesamtmasse der Katalysatorkörper in der Katalysatorlage

BET_A = spezifische Oberfläche (BET, Einheit [m^2/g]) der Aktivmasse in der jeweiligen Katalysatorlage

Die Gesamtmasse kann entweder durch Abwiegen oder über die Schüttdichte nach Gl. 2 bestimmt werden:

Gl. 2:

$$m_x = \delta_{Schütt} \times V_x$$

$\delta_{Schütt}$ = Schüttdichte der jeweiligen Katalysatorlage

V_x = Volumen V_x der Katalysatorlage

Das Volumen V_x der Katalysatorlage berechnet sich nach Gl. 3:

Gl. 3:

$$V_x = \frac{D^2}{4} \times \pi \times L_x$$

V_x = Volumen der Katalysatorlage x

D = Durchmesser des Reaktors

L_x = Länge der Katalysatorlage x

Das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage zwischen der ersten Katalysatorlage und der zweiten Katalysatorlage kann sich um mehr als 5 % oder um mehr als 7 % unterscheiden.

Die Katalysatorkörper der unterschiedlichen Katalysatorlagen können sich auch im Aktivmassegehalt unterscheiden. Erfindungsgemäß weisen die Katalysatorkörper der ersten und / oder der zweiten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 bis 5 Gew.-% und stärker bevorzugt unter 4 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper. Erfindungsgemäß weisen die Katalysatorkörper der dritten und / oder der vierten Katalysatorlage einen Aktivmassegehalt zwischen 3 bis 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 4 bis 10 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper.

Bevorzugt ist, dass der Aktivmassegehalt der ersten Katalysatorlage höher ist, als der der zweiten Katalysatorlage. Z.B. kann der Aktivmassegehalt der Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage bei 7 bis 9 Gew.-% liegen und der der zweiten Katalysatorlage bei 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper. Bezüglich der möglicherweise folgenden dritten und vierten Katalysatorlage ist bevorzugt, dass sich der Aktivmassegehalt m_A von der zweiten zur vierten Katalysatorlage erhöht, oder sich von der zweiten auf die dritte Katalysatorlage erhöht und von der dritten auf die vierte Katalysatorlage gleichbleibt.

Die Aktivmasse kann neben Vanadium zahlreiche Promotoren wie beispielsweise Alkali- und / oder Erdalkalimetalle, Antimon, Phosphor, Eisen, Niob, Kobalt, Molybdän, Silber, Wolfram, Zinn, Blei, Zirkonium, Kupfer, Gold, und/oder Wismut sowie Mischungen aus zwei oder mehreren der vorstehenden Komponenten haben. Die Katalysatorkörper der einzelnen Lagen unterscheiden sich in einer Ausführungsform in der Zusammensetzung ihrer Aktivmasse. Tabelle 1 gibt einen Überblick zur typischen Zusammensetzung der Aktivmasse.

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung der Aktivmasse

Komponente	Typischer Gehalt*
V_2O_5	0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%
Sb_2O_3 oder Sb_2O_5	0 bis 10 Gew.-%
Cs	0 bis 2 Gew.-%
P	0 bis 5 Gew.-%
Nb	0 bis 5 Gew.-%

Weitere Komponenten wie Li, Na, K, Ba, W, Mo, Y, Ce, Mg, Sn, Bi, Fe, Ag, Co, Ni, Cu, Au, etc.	0 bis 5 Gew.-%
TiO_2	Rest zu 100 Gew.-%

*Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse.

Die Aktivmasse enthält vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5, 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 5 Gew.-% Nb_2O_5, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse. Neben den vorstehenden Komponenten besteht der Rest der Aktivmasse ganz oder im Wesentlichen aus TiO_2. Eine solche Aktivmasse kann beispielsweise vorteilhaft in den Katalysatorkörpern der ersten oder zweiten Katalysatorlage verwendet werden.

Bevorzugterweise weisen die Katalysatorkörper abhängig von der Katalysatorlage unterschiedlich zusammengesetzte Aktivmassen auf und/oder die Aktivmassen der einzelnen Katalysatorlagen unterscheiden sich in den physikalisch-chemischen Eigenschaften. Nach einer Ausführungsform liegt die BET-Oberfläche des Katalysators bzw. der Aktivmasse zwischen 15 und etwa 30 m^2/g. Die Aktivmasse kann aber z.B. in den Katalysatorkörpern abhängig von der Katalysatorlage jeweils eine unterschiedliche BET-Oberfläche aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform nimmt dabei die BET-Oberfläche der Aktivmasse der ersten Katalysatorlage zur Aktivmasse der vierten Katalysatorlage zu. Geeignete Bereiche für die BET-Oberfläche sind beispielsweise 15 bis 25 m^2/g für die erste Katalysatorlage, 15 bis 30 m^2/g für die zweite Katalysatorlage, 15 bis 30 m^2/g für die dritte Katalysatorlage und 20 bis 45 m^2/g für die vierte Katalysatorlage.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Aktivmasse der Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage zwischen 5 bis 16 Gew.-% V_2O_5, 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3, 0,2 bis 0,75 Gew.-% Cs, 0 bis 1 Gew.-% P und 0 bis 3 Gew.-% Nb_2O_5, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse. 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 Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO_2 zwischen 15 und etwa 25 m^2/g.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Aktivmasse der Katalysatorkörper 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 1 Gew.-% P und 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse. 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 Ausführungsform liegt dabei die BET-Oberfläche des TiO_2 zwischen 15 und etwa 45 m^2/g.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Aktivmasse der Katalysatorkörper der dritten Katalysatorlage zwischen 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5, 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3, 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cs, 0 bis 1 Gew.-% P und 0 bis 2 Gew.-% Nb_2O_5, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse. 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 15 und 25 m^2/g aufweist.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Aktivmasse des Katalysators der vierten Katalysatorlage zwischen 5 bis 25 Gew.-% V_2O_5, 0 bis 5 Gew.-% Sb_2O_3, 0 bis 0,2 Gew.-% Cs, 0 bis 2 Gew.-% P und 0 bis 1 Gew.-% Nb_2O_5, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse. 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 Katalysatorlage 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 des TiO_2 der näher zur Gaseintrittsseite hin gelegenen Katalysatorlagen. Es wird bevorzugt, dass das TiO_2 der Aktivmasse der vierten Katalysatorlage im Bereich zwischen etwa 15 bis etwa 45 m^2/g liegt.

Weiterhin können sich die Katalysatorkörper der einzelnen Katalysatorlagen in ihrer intrinsischen Aktivität unterscheiden, die unterschiedliche intrinsische Aktivität kann sich zum Beispiel durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der Aktivmasse ergeben. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass die Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage eine höhere intrinsische Aktivität aufweisen als die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage.

Unter der intrinsischen Aktivität eines Katalysatorkörpers K_b wird die Aktivität der Aktivmasse für eine bestimmte Reaktion unter Bedingungen verstanden, unter denen die Reaktion an einem infinitesimal kleinen Katalysatorpartikel abläuft und die Reaktion durch die Nachbar-

schaft unbeeinflusst ist. Solche Bedingungen würden einem Temperaturgradienten über den Reaktor von 0 °C, einer unendlichen Raum-Zeit-Gesch windigkeit des Gases und einer unendlichen Entfernung zwischen den infinitesimal kleinen Katalysatorpartikeln entsprechen. Eine solche intrinsische Aktivität lässt sich beispielsweise durch eine Versuchsreihe ermitteln, die es ermöglicht, die Aktivität des Katalysatorkörpers in einem Zustand zu extrapolieren, der einem solchen idealen Zustand entspricht (z.B. Extrapolation der Versuchsergebnisse gegen einen Umsatz von Null).

Bei der praktischen Durchführung der Ermittlung der intrinsischen Aktivität wird gemäß einer Ausführungsform so vorgegangen, dass ein Katalysatorkörper mit einer bestimmten Geometrie und einem bestimmten Gehalt an Aktivmasse hergestellt wird. Ferner wird angenommen, dass die Reaktion erster Ordnung abläuft, unabhängig von der Ordnung, mit welcher die Reaktion tatsächlich abläuft. Dieser standardisierte Katalysatorkörper wird dann mit inerten Körpern so weit verdünnt, dass die Temperaturdifferenz zwischen der Gaseintritts- und der Gasaustrittsseite geringer als 25 °C, bevorzugt geringer als 10 °C ist, die Reaktion also unter nahezu isothermen Bedingungen abläuft, wobei der Druckabfall über den Reaktor weniger als 30 mbar, bevorzugt weniger als 10 mbar beträgt und wobei der Umsatz auf einen Wert im Bereich von 65 bis 95 % eingestellt wird.

Dazu wird der Katalysatorkörper mit Inertkörpern verdünnt. Die Geometrie der Katalysatorkörper und der Inertkörper wird so gewählt, dass der geforderte geringe Druckabfall verwirklicht wird. Das Verhältnis von Inertkörpern zu Katalysatorkörpern wird so gewählt, dass der geforderte Umsatz erreicht wird und gleichzeitig die Wärmeentwicklung so gering ist, dass die geforderte geringe Temperaturdifferenz zwischen Gaseintritt und Gasaustritt eingehalten wird. Bezogen auf das Volumen, welches sich aus der Schüttdichte der Katalysatorkörper bzw. der Inertkörper ergibt, wird bevorzugt ein Verhältnis von Katalysatorkörpern zu Inertkörpern von 1 : 5 bis 1 : 10 gewählt. Die Abmessungen des Testreaktors werden je nach der betrachteten Reaktion zwischen 1 und 6 m für die Länge und zwischen 18 und 32 mm für den Durchmesser des Reaktors gewählt. Bei schnellen Reaktionen wird eine kurze Länge gewählt, während für langsam ablaufende Reaktionen eine größere Reaktionsstrecke benötigt wird, um die geforderten Umsätze zu erreichen.

Es wird dann bei bestimmten Raum-Zeit-Geschwindigkeiten und bei verschiedenen bestimmten Temperaturen der Umsatz der Reaktion gemessen, die von der Aktivmasse des Katalysatorkörpers katalysiert wird. Aus den Umsätzen lässt sich dann die aktivmassenbezogene Aktivitätskonstante A* des Katalysators in Abhängigkeit vom Umsatz nach Gl. 4 berechnen:

Gl. 4:

$$A^* = \frac{[GHSV \times -1 \times \ln(1-U)]}{[m_{Aktivmasse}]}$$

Hierbei bedeutet:

A*: Aktivmassenbezogene Aktivitätskonstante der Aktivmasse bei einer bestimmten Temperatur und GHSV;

GHSV: Raum-Zeitgeschwindigkeit [h^{-1}]

$m_{Aktivmasse}$: Menge der im Reaktor eingebrachten Aktivmasse [g];

U: Umsatz des Edukts, wobei sich U nach Gl. 5 berechnet.

Gl. 5:

$$U = \frac{M_{rein} - M_{raus}}{M_{rein}}$$

M_{rein}: Menge an Edukt [mol] welches der Katalysatorfüllung zugeführt wird

M_{raus}: Menge an Edukt [mol] welches die Katalysatorfüllung verlässt

Aus den ermittelten aktivmassenbezogenen Aktivitätskonstanten A* als Funktion des Umsatzes U wird dann durch lineare Extrapolation gegen einen Umsatz von Null die intrinsische Aktivität A_{ib} des Katalysators bestimmt. Die für die Extrapolation einzustellenden Umsätze werden so gewählt, dass diese im linearen Bereich der Abhängigkeit der aktivmassenbezogenen Aktivitätskonstante vom Umsatz liegen (z.B. Umsatz zwischen 60 % und 90 %).

Während des Betriebs der Katalysatoranordnung bildet sich ein Temperaturprofil aus. Bevorzugt ist dabei, dass das Temperaturprofil derart ist, dass bei der Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen die Maximaltemperatur in der ersten Katalysatorlage um 10 bis 100 °C, mehr bevorzugt 20 bis 90 °C, am meis ten bevorzugt 30 bis 70 °C niedriger ist als in der zweiten Katalysatorlage.

Ist eine dritte Katalysatorlage vorhanden, so ist die intrinsische Aktivität der dritten Katalysatorlage vorzugsweise höher, als die der zweiten Katalysatorlage. Vorzugsweise entsteht während der Reaktion ein von der zweiten Katalysatorlage zur dritten Katalysatorlage abfallendes Temperaturprofil. Insbesondere ist das Temperaturprofil derart, dass bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen die Maximaltemperatur in der dritten Katalysatorlage um 10 bis 100 °C, mehr bevorzugt 20 bis 90 °C, am m eisten bevorzugt 30 bis 70 °C niedriger ist als in der zweiten Katalysatorlage.

Ist eine vierte Katalysatorlage vorhanden, so ist die intrinsische Aktivität der vierten Katalysatorlage vorzugsweise höher, als die der dritten Katalysatorlage. Dabei ist vorzugsweise das Temperaturprofil von der zweiten zur vierten (und auch zur dritten) Katalysatorlage abfallend ($T_2 > T_3 > T_4$, jeweils bezogen auf die Maximaltemperatur in jeder Lage). Insbesondere ist das Temperaturprofil derart, dass bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen die Maximaltemperatur in der vierten Katalysatorlage um 10 bis 100 °C, mehr bevorzugt 20 bis 90 °C, am meisten bevorzugt 30 bis 70 °C niedriger ist als in der zweiten und um 1 bis 50 °C, mehr bevorzugt um 5 bis 25°C, am meisten bev orzugt um 5 bis 10°C niedriger ist als in der dritten Katalysatorlage.

Bevorzugt ist insbesondere, dass die intrinsische Aktivität von der ersten zur zweiten Katalysatorlage abfällt und dann von der zweiten zur vierten Katalysatorlage ($A_1 > A_2 < A_3 < A_4$, mit A = intrinsische Aktivität der Aktivmasse in der jeweiligen Lage) ansteigt. Weiterhin bevorzugt ist, dass das Temperaturprofil von der ersten zur zweiten Katalysatorlage ansteigt, von der zweiten zur vierten Katalysatorlage abfällt ($T_1 < T_2 > T_3 > T_4$, jeweils bezogen auf die Maximaltemperatur in jeder Lage) und sich ein Temperaturmaximum in der zweiten Katalysatorlage ausbildet.

Die Katalysatorkörper bestehen aus einem inerten Trägerkörper und einer darauf aufgebrachten Aktivmasse. Die Katalysatorkörper der Katalysatorlagen werden in der üblichen Weise hergestellt, wobei eine dünne Schicht der Aktivmasse auf den inerten Trägerkörper aufgebracht wird. Dazu kann beispielsweise eine Suspension der Aktivmasse oder eine Lösung bzw. Suspension von Vorläuferverbindungen, die in die Komponenten der Aktivmasse überführt werden können, auf den inerten Träger aufgesprüht werden. Dies kann beispielsweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C im Fli eßbett erfolgen. Die Aktivmasse kann aber beispielsweise auch in einer Art Dragiertrommel auf den inerten Träger aufgebracht werden.

Für den Beschichtungsvorgang wird die wässrige Lösung oder Suspension von Aktivkomponenten und eines organischen Binders, bevorzugterweise einem Co-Polymer 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. Unter Aktivkomponenten werden Komponente der Aktivmasse verstanden, insbesondere in der Aktivmasse enthaltene Metallverbindungen. Die Aktivkom-

ponenten können als Oxide oder in Form von Vorläuferverbindungen eingesetzt werden. Unter Vorläuferverbindungen werden Verbindungen verstanden, die sich beispielsweise durch Erhitzen an Luft in die Komponenten der Aktivmasse, also die Oxide, überführen lassen. Geeignete Vorläuferverbindungen sind beispielsweise Nitrate, Sulfate, Karbonate, Acetate oder Chloride der Metalle.

Nach einer Ausführungsform wird die Aktivmasse im Fließbett oder Wirbelbett unter Beihilfe geeigneter Bindemittel aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator erzeugt wird. Geeignete Bindemittel umfassen dem Fachmann geläufige organische Binder, bevorzugt Co-Polymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Suspensionen von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol, Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen. Besonders bevorzugt wird ein organischer polymerer oder co-polymerer Kleber, insbesondere ein Vinylacetat-Copolymer-Kleber als Bindemittel verwendet. Das verwendete Bindemittel wird in den üblichen Mengen der Aktivmasse zugegeben, beispielsweise mit etwas 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Aktivmasse. Beispielhaft wird auf die EP 744214 verwiesen.

Die Bestimmung des Binderanteils wird durchgeführt, indem die beschichteten Katalysatorkörper bei 450 °C für 7 h kalziniert werden, wobei sich der organische Binder vollständig thermisch zersetzt. Der Binderanteil wird im Anschluss an die Kalzinierung nach Gl. 6 bestimmt:

Gl. 6:

$$A_B = \frac{M_E - M_A}{M_E} * 100\%$$

A_B = Binderanteil
M_E = Einwaage Katalysator vor Kalzinierung
M_A = Auswaage Katalysator nach Kalzinierung

Die physikalisch-chemische Charakterisierung der Aktivmasse (BET, chemische Analytik) wird durchgeführt, indem nach der thermischen Zersetzung des Binders, die Aktivmasse mechanisch mittels eines Siebes von den Trägerringen abgetrennt wird. Der restliche, noch an den Trägerringen anhaftende Teil der Aktivmasse wurde durch Ultraschallbehandlung vollständig entfernt. Abschließend wurden die gewaschenen Trägerringe bei 120 °C in einem Trockenschrank getrocknet und gewogen. Der Anteil der Aktivmasse wird im Anschluss nach Gl. 7 bestimmt:

Gl. 7:

$$A_A = \frac{M_A - M_T}{M_A} * 100\%$$

A_A = Anteil Aktivmasse
M_A = Auswaage Katalysator nach Kalzinierung
M_T = Auswaage Trägerringe

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Materialien erfolgt nach der BET-Methode gemäss DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). Die zu bestimmende Probe wurde in einem Quarzrohr bei 350 °C unter Vakuum getrocknet (F = 50 ml(min) für 1,5 h). Der Reaktor wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, evakuiert und in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht. Die Stickstoff-Adsorption wurde bei 77 K mit einem RXM 100 Sorptionssystem (Advanced Scientific Design, Inc.) durchgeführt.

Beispiele

Es wurden katalytische Messungen an 4-Lagen-Katalysatoranordnungen aus Katalysatorkörpern durchgeführt. Zur Synthese der Katalysatorkörper wurden zwei verschiedene Typen Steatitringe als Formkörper mit der Bezeichnung Ring 8x6x5 und Ring 6x5x4 verwendet. Die Nomenklatur der geometrischen Abmessungen der Ringe entspricht Außendurchmesser (Da) [mm] x Höhe (H) [mm] x Innendurchmesser (Di) [mm]. Die geometrischen Abmessungen der unbeschichteten Formkörper ergeben sich aus Tabelle 2. Die unbeschichteten Formkörper wurden in eine Beschichtungsapparatur eingebracht und homogen mit der Aktivmasse beschichtet. Während des Beschichtungsvorgangs wird eine wässrige Suspension der Aktivkomponenten und eines organischen Binders über mehrere Düsen auf den erwärmten, fluidisierten Träger aufgesprüht, bis sich eine Aktivmasseschicht von ca. 50 – 150 µm ausgebildet hat. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Katalysatorkörper und die jeweilige Zusammensetzung der Aktivmasse.

Zur Ausbildung der Katalysatorlagen wurden die jeweiligen Katalysatorkörper in ein salzbadgekühltes Rohr mit 25 mm innerem Durchmesser und 4 m Länge gefüllt. Im Rohr befand sich zentrisch angeordnet eine 3 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement zur Temperaturmessung.

Zur Durchführung der katalytischen Messung wurde durch das Rohr stündlich von oben nach unten etwa 3,7 bis 4,0 Nm^3 (Normkubikmeter) Luft mit einer Beladung von 30 bis 100 g ortho-Xylol/Nm^3 Luft (Reinheit ortho-Xylol > 98 %) bei einem Gesamtdruck von ca. 1500 mbar geleitet. Die Messungen wurden jeweils bei einer Beladung von etwa 40 bis 100 g ortho-Xylol/Nm^3 Luft und einer Salzbadtemperaturen zwischen 350 und 390 °C durchgeführt.

Die Phthalsäureanhydrid-Ausbeute wurde mit Gl. 8 berechnet:

Gl. 8: $$Y_{PA} = \left[139{,}52 - \left(800 * \frac{A+B}{E}\right) + (100 - F) - (1{,}25 * H) - (1{,}1 * G)\right]$$

A = CO_2 im Produktstrom [Vol.-%]
B = CO im Produktstrom [Vol.-%]
H = Maleinsäureanhydrid im Produktstrom [Gew.-%]
E = ortho-Xylol-Beladung im Eduktstrom [g/Nm^3/h/Rohr]
F = ortho-Xylol-Reinheit des eingesetzten ortho-Xylols [Gew.-%]
G = ortho-Xylol-Schlupf in Bezug auf das gesamte eingesetzte ortho-Xylol [Gew.-%]
Y_{PA} = Ausbeute Phthalsäureanhydrid (PSA) bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten ortho-Xylols [Gew.-%]

Wie aus Gl. 8 ersichtlich, ist die Phthalsäureanhydrid-Ausbeute unmittelbar abhängig von der Bildung der drei wichtigsten Nebenprodukte CO, CO_2 und Maleinsäureanhydrid.

Tabelle 2: Geometrische Abmessungen und Eigenschaften der unbeschichteten Formkörper

	Ring 8x6x5	**Ring 6x5x4**
Außendurchmesser x Höhe [cm^2]	0,48	0,30
Volumen [cm^3]	0,184	0,079
Oberfläche [cm^2]	3,063	1,885
Oberfläche/Volumen [cm^{-1}]	16,7	24,0
Volumen/Oberfläche [cm]	0,060	0,042
scheinbare Dichte [g/cm^3]	2,61	2,61

Tabelle 3: Verwendete Katalysatorkörper

Bezeichnung	Ringform	Binderanteil	Anteil Aktivmasse	BET	TiO_2	V_2O_5	Promotoren
	(Da x H x Di)[1] [mm]	[Gew.-%][3]	[Gew.-%][2]	[m^2/g]	[Gew.-%][3]	[Gew.-%][3]	[Gew.-%][4]
Vergleichstest 1							
A0	8x6x5	2,3	8,5	18	87,4	7,5	5,1
A1	8x6x5	2,3	8,5	18	87,4	7,5	5,1
A2	8x6x5	2,3	8,0	18	89,0	7,5	3,5
A3	8x6x5	2,3	8,0	27	90,6	9,0	0,4
Vergleichstest 2							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
B1	8x6x5	2,4	8,6	18	87,3	7,6	5,1
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5
B3.1	8x6x5	2,2	7,9	26	90,6	9,1	0,4
Vergleichstest 3							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
C1	8x6x5	1,3	3,1	17	88,0	7,7	4,3
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5
B3.2	8x6x5	2,4	7,9	25	90,2	9,4	0,4
Erfindungsgemäßer Test 1							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
D1	8x6x5	2,3	5,2	27	83,6	10,7	5,7
B2.2	8x6x5	2,4	8,0	18	88,0	7,4	3,5
B3.1	8x6x5	2,2	7,9	26	90,6	9,1	0,4
Erfindungsgemäßer Test 2							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
E1	6x5x4	2,2	5,3	24	83,7	10,7	5,6
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5

B3.2	8x6x5	2,4	7,9	25	90,2	9,4	0,4

[1] Da = Außendurchmesser, H = Höhe, Di = Innendurchmesser

[2] Bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorkörpers

[3] Bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse

[4] Vorwiegend Sb_2O_3 neben geringeren Anteilen, Nb_2O_5, P und Cs

Tabelle 4: Füllparameter des Vergleichstests 1

Katalysatorlage x	Katalysator	Füllhöhen L_x	Schüttdichte	scheinbare Dichte	Oberfläche / Volumen (Inertkörpers)	Ringform	OF_A / V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	A0	40,9	0,92	2,623	16,67	8x6x5	14026
2	A1	160,0	0,91	2,664	16,67	8x6x5	13947
3	A2	60,9	0,91	2,622	16,67	8x6x5	13104
4	A3	59,5	0,91	2,663	16,67	8x6x5	19667

Tabelle 5: Füllparameter des Vergleichstests 2

Katalysatorlage x	Katalysator	Füllhöhen L_x	Schüttdichte	scheinbare Dichte	Oberfläche / Volumen (Inertkörpers)	Ringform	OF_A / V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	40,0	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	B1	135,3	0,91	2,610	16,67	8x6x5	14065
3	B2.1	60,5	0,90	2,619	16,67	8x6x5	12898
4	B3.1	64,9	0,92	2,643	16,67	8x6x5	18884

Tabelle 6: Füllparameter des Vergleichstests 3

Katalysatorlage x	Katalysator	Füllhöhen L_x	Schüttdichte	scheinbare Dichte	Oberfläche / Volumen (Inertkörpers)	Ringform	OF_A / V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	40,3	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	C1	155,0	0,90	2,610	16,67	8x6x5	4844
3	B2.1	60,5	0,90	2,619	16,67	8x6x5	12898
4	B3.2	65,0	0,92	2,620	16,67	8x6x5	18415

Tabelle 7: Füllparameter des erfindungsgemäßen Tests 1

Katalysatorlage x	Katalysator	Füllhöhen L_x	Schüttdichte	scheinbare Dichte	Oberfläche / Volumen (Inertkörpers)	Ringform	OF_A / V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	41,2	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	D1	154,5	0,90	2,600	16,67	8x6x5	12492
3	B2.2	60,7	0,88	2,573	16,67	8x6x5	12692
4	B3.1	65,4	0,92	2,643	16,67	8x6x5	18884

Tabelle 8: Füllparameter des erfindungsgemäßen Tests 2

Katalysatorlage x	Katalysator	Füllhöhen L_x	Schüttdichte	scheinbare Dichte	Oberfläche / Volumen (Inertkörpers)	Ringform	OF_A / V_x
		[cm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[cm^{-1}]	(Da x H x Di) [mm]	[cm^{-1}]
1	B0	39,7	0,89	2,624	16,7	8x6x5	14089
2	E1	155,3	0,96	2,693	24,0	6x5x4	12350
3	B2.1	60,9	0,90	2,619	16,7	8x6x5	12898
4	B3.2	64,3	0,92	2,620	16,7	8x6x5	18415

Tabelle 9: Katalysatorperformance des Vergleichstests 1

TOS	Volumenstrom Luft	Beladung ortho-Xylol	SBT	CO	CO_2	MSA	ortho-Xylol	Ausbeute PSA	$(CO+CO_2)$/ Beladung
[h]	[Nm³]	[g/Nm³/h/Rohr]	[°C]	[Vol.-%] [1]	[Vol.-%][1]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][3]	[Vol.-%/g/Nm^3/h/Rohr]
178,6	4,0	33,7	379	0,337	0,781	5,0	0,01	108,7	0,0332
203,4	4,0	35,7	378	0,357	0,827	5,1	0,01	108,7	0,0332
705,1	4,0	46,3	371	0,465	1,115	4,9	0,02	108,0	0,0341
728,7	4,0	48,3	370	0,487	1,193	5,0	0,02	107,5	0,0348
752,2	4,0	48,3	370	0,490	1,137	5,0	0,02	108,3	0,0337
2821,4	4,0	79,9	359	0,749	1,785	4,5	0,03	110,5	0,0317
2847,0	4,0	79,9	360	0,752	1,798	4,5	0,03	110,3	0,0319
2867,2	4,0	81,4	360	0,757	1,810	4,5	0,03	110,7	0,0315

Tabelle 10: Katalysatorperformance des Vergleichstests 2

TOS	Volumen-strom Luft	Beladung ortho-Xylol	SBT	CO	CO_2	MSA	ortho-Xylol	Ausbeute PSA	$(CO+CO_2)$/ Beladung
[h]	[Nm³]	[g/Nm³/h/Rohr]	[°C]	[Vol.-%][1]	[Vol.-%][1]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][3]	[Vol.-%/g/Nm³/h/Rohr]
254,3	3,7	73,1	368	0,758	1,712	4,9	0,02	108,4	0,0338
278,4	3,7	73,1	368	0,732	1,671	4,7	0,02	109,3	0,0328
302,5	3,7	73,1	368	0,726	1,670	4,7	0,02	109,5	0,0328
538,1	3,7	82,0	364	0,806	1,866	4,7	0,02	109,6	0,0326
562,1	3,7	83,9	363	0,820	1,958	4,7	0,03	109,2	0,0331
761,3	3,7	90,9	356	0,848	2,048	4,3	0,02	110,6	0,0319
785,3	3,7	90,9	356	0,848	2,056	4,3	0,03	110,6	0,0320
809,3	3,7	90,9	356	0,838	2,038	4,2	0,03	110,9	0,0316

Tabelle 11: Katalysatorperformance des Vergleichstests 3

TOS	Volumen-strom Luft	Beladung ortho-Xylol	SBT	CO	CO_2	MSA	ortho-Xylol	Ausbeute PSA	$(CO+CO_2)$/ Beladung
[h]	[Nm³]	[g/Nm³/h/Rohr]	[°C]	[Vol.-%][1]	[Vol.-%][1]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][3]	[Vol.-%/g/Nm³/h/Rohr]
487,3	4,0	41,6	380	0,394	0,908	3,8	0,01	111,8	0,0313
580,4	4,0	52,1	372	0,464	1,147	3,6	0,02	112,3	0,0309
620,0	4,0	54,1	371	0,490	1,160	4,2	0,02	111,9	0,0305
938,0	4,0	54,1	364	0,509	1,199	4,0	0,02	111,3	0,0315
962,0	4,0	54,1	364	0,504	1,180	4,0	0,02	111,7	0,0311
1051,9	4,0	50,6	361	0,467	1,092	3,9	0,03	112,0	0,0308
1062,0	4,0	50,6	360	0,469	1,097	4,0	0,03	111,7	0,0309

Tabelle 12: Katalysatorperformance des erfindungsgemäßen Tests 1

TOS	Volumen-strom Luft	Beladung ortho-Xylol	SBT	CO	CO_2	MSA	ortho-Xylol	Ausbeute PSA	$(CO+CO_2)$/ Beladung
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/Rohr]	[°C]	[Vol.-%][1]	[Vol.-%][1]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][3]	[Vol.-%/g/Nm^3/h/Rohr]
647,4	4,0	68,0	378	0,604	1,390	4,1	0,02	112,9	0,0293
703,2	4,0	69,9	375	0,613	1,420	4,2	0,03	113,0	0,0291
742,4	4,0	71,0	373	0,599	1,393	4,1	0,02	113,9	0,0280
766,4	4,0	71,0	373	0,610	1,422	4,1	0,02	113,5	0,0286
799,1	4,0	72,1	372	0,573	1,342	4,2	0,03	115,0	0,0265
823,0	4,0	74,0	371	0,602	1,444	4,2	0,03	114,2	0,0276
847,6	4,0	76,0	370	0,634	1,517	4,2	0,03	113,6	0,0283
878,0	4,0	77,9	369	0,640	1,525	4,2	0,03	114,0	0,0278
903,0	4,0	80,1	368	0,649	1,483	4,2	0,02	115,0	0,0266
991,1	4,0	80,9	365	0,645	1,537	3,9	0,03	115,0	0,0270
1037,5	4,0	80,9	362	0,625	1,493	3,9	0,04	115,6	0,0262
1057,3	4,0	80,9	361	0,635	1,580	3,8	0,05	114,8	0,0274
1080,1	4,0	81,5	360	0,636	1,527	3,7	0,02	115,6	0,0266
1102,8	4,0	81,5	360	0,628	1,514	3,7	0,02	115,8	0,0263
1186,0	4,0	76,2	360	0,000	0,000	3,7	0,02	136,9	0,0000
1212,0	4,0	81,2	360	0,598	1,433	3,8	0,02	116,7	0,0250
1224,7	4,0	81,2	360	0,601	1,458	3,8	0,04	116,4	0,0254
1247,5	4,0	81,2	360	0,602	1,447	3,8	0,04	116,6	0,0252
1270,3	4,0	81,2	360	0,602	1,447	3,8	0,04	116,6	0,0252
1354,1	4,0	81,2	354	0,585	1,428	3,5	0,12	117,2	0,0248

Tabelle 13: Katalysatorperformance des erfindungsgemäßen Tests 2

TOS	Volumen-strom Luft	Beladung ortho-Xylol	SBT	CO	CO_2	MSA	ortho-Xylol	Ausbeute PSA	$(CO+CO_2)$/ Beladung
[h]	[Nm^3]	[g/Nm^3/h/Rohr]	[°C]	[Vol.-%][1]	[Vol.-%][1]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][2]	[Gew.-%][3]	[Vol.-%/g/Nm^3/h/Rohr]
156,2	4,0	43,0	387	0,463	1,019	4,6	0,01	108,2	0,0345
180,4	4,0	47,0	384	0,508	1,115	4,7	0,01	108,0	0,0345
204,3	4,0	51,0	381	0,560	1,230	4,8	0,01	107,5	0,0351
229,5	4,0	55,9	377	0,595	1,317	4,7	0,01	108,3	0,0342
250,5	4,0	59,9	373	0,581	1,318	4,3	0,02	110,7	0,0317
274,5	4,0	59,9	373	0,587	1,332	4,3	0,02	110,5	0,0320
298,5	4,0	59,9	373	0,585	1,335	4,3	0,02	110,5	0,0321
348,5	4,0	66,1	367	0,578	1,408	3,9	0,03	112,6	0,0300
1260,8	4,0	78,0	357	0,636	1,585	3,3	0,08	114,5	0,0285
1284,9	4,0	78,0	357	0,633	1,539	3,2	0,07	115,2	0,0279
1309,0	4,0	78,0	357	0,623	1,511	3,2	0,07	115,6	0,0274
1335,1	4,0	80,9	357	0,636	1,587	3,2	0,09	115,5	0,0275
1383,6	4,0	84,9	356	0,676	1,650	3,5	0,10	115,2	0,0274
1406,4	4,0	84,9	355	0,681	1,663	3,5	0,09	115,0	0,0276
1551,6	4,0	84,9	355	0,677	1,731	3,5	0,13	114,4	0,0284
1578,4	4,0	84,9	355	0,648	1,747	3,5	0,12	114,5	0,0282
1621,3	4,0	84,9	355	0,674	1,717	3,5	0,13	114,5	0,0282

[1] Bezogen auf das Gesamtvolumen des Produktstroms

[2] Bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktstroms

[3] Bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten ortho-Xylols

Patentansprüche:

1. Katalysatoranordnung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe, umfassend einen Reaktor mit einer Gaseintrittsseite für ein Eduktgas und einer Gasaustrittsseite für ein Produktgas, sowie einer ersten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, und mindestens einer zweiten Katalysatorlage aus Katalysatorkörpern, wobei die erste Katalysatorlage an der Gaseintrittsseite und die zweite Katalysatorlage nachfolgend zur ersten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung angeordnet ist und die Katalysatorkörper eine äußere Schicht Aktivmasse aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Katalysatorlage und/oder in der zweiten Katalysatorlage der Aktivmassegehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper, unter 7 Gew.-% beträgt und in der jeweiligen Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage 10000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1}, bevorzugt 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1} beträgt.

2. Katalysatoranordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktivmassegehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkörper, der ersten und/oder der zweiten Katalysatorlage unter 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 5 Gew.-% oder noch stärker bevorzugt unter 4 Gew.-% beträgt.

3. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage von dem der zweiten Katalysatorlage um weniger als 15 % abweicht, bevorzugterweise um weniger als 10 % abweicht.

4. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage eine höhere Aktivmassebeladung aufweisen als die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage, jeweils bezogen auf die Masse der Katalysatorkörper.

5. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivmasse der Katalysatorkörper der ersten Kata-

lysatorlage eine niedrigere BET-Oberfläche aufweist als die Aktivmasse der Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage.

6. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage eine Aktivmasse mit einem auf die Masse der Aktivmasse bezogenen prozentual niedrigeren V_2O_5-Gehalt aufweisen als die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage.

7. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der ersten Katalysatorlage eine Aktivmasse mit einem auf die Masse der Aktivmasse bezogenen prozentual niedrigeren Promotor-Gehalt aufweisen als die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage.

8. Katalysatoranordnung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dritte Katalysatorlage nachfolgend zur zweiten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung angeordnet ist und in der dritten Katalysatorlage das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Aktivmasse zum Volumen der Katalysatorlage von dem der ersten Katalysatorlage um weniger als 15 % abweicht, bevorzugterweise um weniger als 10 % abweicht.

9. Katalysatoranordnung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage eine niedrigere Aktivmassebeladung aufweisen als die Katalysatorkörper der dritten Katalysatorlage, jeweils bezogen auf die Masse der Katalysatorkörper.

10. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage eine Aktivmasse mit einer höheren BET-Oberfläche aufweisen als die der dritten Katalysatorlage.

11. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage eine Aktivmasse mit einem auf die Masse der Aktivmasse bezogenen prozentual höheren V_2O_5-Gehalt aufweisen als die der dritten Katalysatorlage.

12. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkörper der zweiten Katalysatorlage eine Aktivmasse mit einem auf die Masse der Aktivmasse bezogenen höheren Promotor-Gehalt aufweisen als die der dritten Katalysatorlage.

13. Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der ersten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung 5 bis 25 % der Länge des Reaktors in Gasdurchflussrichtung beträgt.

14. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der zweiten Katalysatorlage in Gasdurchflussrichtung 30 bis 60 % der Länge des Reaktors in Gasdurchflussrichtung beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass ein Eduktgas, das einen aromatischen Kohlenwasserstoff enthält, durch eine Katalysatoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche geleitet wird.

16. Verwendung einer Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/058854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/89 B01J23/22 B01J8/04
ADD.

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)
C07D C07C B01J

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 practicable, 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.
A	EP 0 985 648 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]) 15 March 2000 (2000-03-15) cited in the application examples 1-5 claims 1-8	1-16
A	WO 2008/077791 A1 (BASF SE [DE]; WILMER HAGEN [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; LAUTENSACK THOM) 3 July 2008 (2008-07-03) cited in the application example 1 claims 1-10	1-16

☐ 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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 July 2015	22/07/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Delanghe, Patrick

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/058854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0985648 A1	15-03-2000	AU 4722497 A	15-05-1998
		CN 1237951 A	08-12-1999
		DE 69722261 D1	26-06-2003
		DE 69722261 T2	25-03-2004
		EP 0985648 A1	15-03-2000
		JP 3490684 B2	26-01-2004
		KR 20000052776 A	25-08-2000
		TW 415939 B	21-12-2000
		US 6369240 B1	09-04-2002
		WO 9817608 A1	30-04-1998
WO 2008077791 A1	03-07-2008	BR PI0720411 A2	31-12-2013
		CN 101568378 A	28-10-2009
		EP 2106290 A1	07-10-2009
		JP 5300738 B2	25-09-2013
		JP 2010513380 A	30-04-2010
		KR 20090092309 A	31-08-2009
		TW 200900149 A	01-01-2009
		US 2010029955 A1	04-02-2010
		US 2013039821 A1	14-02-2013
		WO 2008077791 A1	03-07-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/058854

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D307/89 B01J23/22 B01J8/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D C07C B01J

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.
A	EP 0 985 648 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]) 15. März 2000 (2000-03-15) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-5 Ansprüche 1-8 -----	1-16
A	WO 2008/077791 A1 (BASF SE [DE]; WILMER HAGEN [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; LAUTENSACK THOM) 3. Juli 2008 (2008-07-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Ansprüche 1-10 -----	1-16

☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Juli 2015	22/07/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Delanghe, Patrick

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/058854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0985648 A1	15-03-2000	AU 4722497 A	15-05-1998
		CN 1237951 A	08-12-1999
		DE 69722261 D1	26-06-2003
		DE 69722261 T2	25-03-2004
		EP 0985648 A1	15-03-2000
		JP 3490684 B2	26-01-2004
		KR 20000052776 A	25-08-2000
		TW 415939 B	21-12-2000
		US 6369240 B1	09-04-2002
		WO 9817608 A1	30-04-1998
WO 2008077791 A1	03-07-2008	BR PI0720411 A2	31-12-2013
		CN 101568378 A	28-10-2009
		EP 2106290 A1	07-10-2009
		JP 5300738 B2	25-09-2013
		JP 2010513380 A	30-04-2010
		KR 20090092309 A	31-08-2009
		TW 200900149 A	01-01-2009
		US 2010029955 A1	04-02-2010
		US 2013039821 A1	14-02-2013
		WO 2008077791 A1	03-07-2008