PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01J 27/18, 23/96, 37/34, C07C 45/38

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/28249

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1996 (19.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00901

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1996 (04.03.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 09 359.3 15. März 1995 (15.03.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DIERCKS, Rainer [DE/DE]; Am Schlittweg 8, D-67141 Neuhofen (DE). SCHÖNAICH, Günther [DE/DE]; Irisweg 1, D-67141 Neuhofen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten: CN, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-DOPED SILVER CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHOSPHORDOTIERTEN SILBERKATALYSATOREN

(57) Abstract

A process for preparing phosphorus-doped silver catalysts from silver contaminated with phosphorus compounds is characterised by the following steps: (a) silver contaminated with phosphorus compounds is heated up to temperatures at which it becomes liquid then cooled down to temperatures below the melting point; (b) silver crystals are produced from the silver obtained during step (a) by anodically oxidising the thus obtained silver into silver ions in an electrolytic cell with an aqueous electrolyte, then by cathodically reducing the silver ions to elementary silver once again; and (c) the silver crystals are brought into contact with a finely distributed phosphorus compound having a melting or decomposition temperature above 500 °C (phosphorus compound P).

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von phosphordotierten Silberkatalysatoren aus mit Phosphorverbindungen verunreinigtem Silber, dadurch gekennzeichnet, daß man (a) das mit Phosphorverbindungen verunreinigte Silber auf Temperaturen, bei denen das Silber flüssig ist, erhitzt und anschließend auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes abkühlt; (b) aus dem nach Stufe (a) erhaltenen Silber Silberkristalle herstellt, indem man es in einer Elektrolysezelle mit einem wäßrigen Elektrolyten anodisch zu Silberionen oxidiert und die Silberionen kathodisch wieder zu elementarem Silber reduziert; und (c) die Silberkristalle mit einer in feinverteilter Form vorliegenden Phosphorverbindung mit einer Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur von mehr als 500 °C (Phosphorverbindung P), in Kontakt bringt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CS	Tschechoslowakei
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LK	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von phosphordotierten Silberkatalysatoren

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von phosphordotierten Silberkatalysatoren aus mit Phosphorverbindungen verunreinigtem Silber.

Verfahren zur Herstellung von Silberkatalysatoren, die für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd geeignet sind, sind allgemein bekannt (vgl. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1956, 7. Band, S. 660 bis 663). Nach diesem Verfahren wird Silber in einer elektrolytischen Zelle anodisch zu Silberionen oxidiert und kathodisch wieder zu Silber reduziert. Als Elektrolyt wird eine wäßrige Lösung aus Silbernitrat und Salpetersäure empfohlen. Das an der Kathode gebildete grobkristalline Silber eignet sich als Katalysator zur Formaldehydsynthese aus Methanol.

Nach der Lehre von DE-A-1166171 lassen sich bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd besonders hohe Ausbeuten erzielen, wenn man einen Silberkatalysator einsetzt, der nach dem folgenden Verfahren hergestellt wird: Silber, das gegebenenfalls zunächst auf 500 bis 600°C in einem Strom sauerstoffhaltiger Gase erhitzt wurde, wird mindestens einer zweimaligen Elektrolyse unterworfen, wobei die Stromdichte bei der ersten Elektrolyse bzw. den ersten Elektrolysen oberhalb von 250, insbesondere zwischen 300 und 500 A/m^2 Kathodenfläche und bei der letzten Elektrolyse unterhalb von 250, insbesondere zwischen 100 und 200 A/m^2 Kathodenfläche liegt.

Aus der EP-A-0104666 ist bekannt, daß die Selektivität bei der Herstellung von Formaldehyd aus Methanol mit Hilfe eines Silberkatalysators gesteigert werden kann, wenn neben dem Silberkatalysator kleine Mengen Phosphorverbindungen als Promotoren verwendet werden.

Vorteilhafte Effekte, die bei der Verwendung von Phosphorverbindungen als Promotoren zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd in Gegenwart eines Silberkatalysators auftreten, sind weiterhin aus der CN-A-85100530, EP-A-0467169 und der JP-A-38227/83 bekannt.

Die EP-A-0467169 beschreibt die Herstellung eines Katalysator Festbetts, das aus Schichten von Silberkristallen aufgebaut ist, die ein pulverförmiges phosphorhaltiges Salz als Promotor enthalten. Mit Hilfe dieses phosphordotierten Silberkatalysator-Festbett lassen sich bei der Herstellung von Formaldehyd aus Methanol besonders hohe Ausbeuten und Umsätze erzielen.

Dem kommerziellen Einsatz der Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd unter Verwendung von Phosphorverbindungen als Promotoren steht bisher entgegen, daß keine wirtschaftlichen Verfahren zur Regenerierung der bei diesen Verfahren anfallenden verbrauchten Silberkatalysatoren, die mit Phosphorverbindungen verunreinigt sind, bekannt sind. Ein Verfahren zur Regenerierung dieser Katalysatoren ist für die Wirtschaftlichkeit der Formaldehydherstellung wichtig, da die Katalysatoren nach ca. 8 Betriebswochen ihre Aktivität so weit verloren haben, daß eine unbefriedigende Raum-Zeit-Ausbeute die Folge ist.

Werden die mit Phosphorverbindungen verunreinigten Silberkatalysatoren nach einem der vorbeschriebenen Verfahren zur Herstellung von Silberkatalysatoren regeneriert, so erhält man Silberkatalysatoren, die für eine wirtschaftliche Herstellung von Formaldehyd im großtechnischen Maßstab aus den folgenden Gründen wenig geeignet sind:

Wenn ein Silberkatalysator, der in einer üblichen kontinuierlich betriebenen Anlage zur industriellen Produktion von Formaldehyd eingesetzt wird, seine Aktivität verliert, ist es erforderlich, den Produktionsprozeß zu unterbrechen, um den Katalysator der Anlage entnehmen und gegen regenerierten Katalysator mit höherer Aktivität austauschen zu können. Beim erneuten Starten des Syntheseprozesses muß der Gasstrom der Ausgangsprodukte, der über den Katalysator geleitet wird, vorgewärmt werden. Im Fall von regenerierten Katalysatoren, die nicht mit Phosphorverbindungen als Promotoren eingesetzt worden waren, sind hierzu Temperaturen von ca. 300 bis 350°C erforderlich. Ist die Reaktion erst einmal gestartet, erübrigt sich ein weiteres Vorwärmen des Gasstromes, weil sich bei der Formaldehydsynthese die Reaktionszone (Katalysator) aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme auf Temperaturen von ca. 700°C erhitzt.

Beim Einsatz von regenerierten Silberkatalysatoren, die zusammen mit Phosphorverbindungen als Promotoren eingesetzt worden waren, muß der Gasstrom der Ausgangsprodukte, damit die Reaktion in Gang kommt, auf Temperaturen von mindestens 700°C vorgewärmt werden.

Das Vorwärmen des Gasstroms auf eine derartig hohe Temperatur erfordert einen hohen technischen Aufwand. Die hierfür erforderlichen Vorrichtungen sind in den üblicherweise für die industrielle Produktion von Formaldehyd verwendeten Anlagen nicht vorhanden.

Aus Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie GmbH 1970, 8. Auflage, Teil A2, System-Nummer 61, S. 34 bis 35, ist bekannt, reines Silber herzustellen, indem man Rohsilber durch Schmelzverfahren (Treibprozeß) möglichst weitgehend anreichert und das Silber anschließend weiter elektrolytisch reinigt. Dabei wird das Silber in einer salpetersauren Silbernitratlösung anodisch aufgelöst und kathodisch abgeschieden.

Der Treibprozeß, bei dem Rohsilber in Gegenwart von Luft auf Temperaturen von 900 bis 1100°C erhitzt wird (vgl. loc. cit. S. 7 bis 9) wird jedoch nur für Rohsilber empfohlen, das mit Pb, Cu, As, Sb, Zn, Se und Te verunreinigt ist.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von phosphordotierten Silberkatalysatoren bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) das mit Phosphorverbindungen verunreinigte Silber auf Temperaturen, bei denen das Silber flüssig ist, erhitzt und anschließend auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes abkühlt,

b) aus dem nach Stufe a) erhaltenen Silber Silberkristalle herstellt, indem man es in einer Elektrolysezelle mit einem wäßrigen Elektrolyten anodisch zu Silberionen oxidiert und die Silberionen kathodisch wieder zu elementarem Silber reduziert und

c) die Silberkristalle mit einer in feinverteilter Form vorliegenden Phosphorverbindung mit einer Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur von mehr als 500°C (Phosphorverbindung P) in Kontakt bringt.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren kommt insbesondere Silber in Betracht, das ca. 0,01 bis 1000 ppm, bevorzugt 1 bis 100 ppm Phosphor oder Phosphorverbindungen enthält, berechnet als elementarer Phosphor, jedoch praktisch frei von Verunreinigungen wie Pb, Cu, As, Sb, Zn, Se, Te und Edelmetallen

ist. Derartig verunreinigtes Silber fällt beispielsweise an, wenn Silber als Katalysator zusammen mit phosphorhaltigen Promotoren zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd verwendet wird. Verfahren, bei denen derartig verunreinigte Katalysatoren, die regeneriert werden müssen, anfallen, sind beispielsweise aus der EP-A-0104666, CN-A-85100530 und der JP-A-38227/83 bekannt.

Die Katalysatoren, die bei diesen Verfahren eingesetzt werden, erhält man beispielsweise, indem man Silber mit Lösungen von Phosphor oder organischen Phosphorverbindungen, z.B. Triphenylphosphin oder anorganische Phosphorverbindungen, z.B. Orthophosphorsäure imprägniert oder mit Phosphor bedampft.

Besonders bevorzugt setzt man als mit Phosphor verunreinigtes Silber einen verbrauchten phosphordotierten Silberkatalysator ein, wie er bei der Herstellung von Formaldehyd durch oxidative Dehydrierung von Methanol nach dem in der EP-A-0467169 beschriebenen Verfahren anfällt.

Bei diesem Verfahren setzt man einen phophordotierten Ausgangs-Silberkatalysator, der erhältlich ist, indem man Silberkristalle, die praktisch frei von Phosphorverbindungen und sonstigen Verunreinigungen sind, mit einem phosphorhaltigen Salz, z.B. Phosphaten oder Polyphosphaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen in Kontakt bringt, nach einem allgemein bekannten Verfahren (vgl. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1956, 7. Band, S. 660 bis 661) für die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd ein.

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Aufschmelzen des Silbers bevorzugt in Anwesenheit von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Silber, einer Verbindung oder einer Mischung von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkalimetalloxide, bevorzugt Calciumoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid.

Besonders geeignet sind hierzu ternäre und binare Gemische aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Calciumoxid, die besonders bevorzugt als eutektische Gemische eingesetzt werden, um den Schmelzpunkt möglichst niedrig zu erhalten.

Das Silber wird im allgemeinen in Gegenwart von Sauerstoff für 0,5 bis 10 min auf Temperaturen, bei denen das Silber unter Normalbedingungen flüssig ist, bevorzugt auf Temperaturen von 960,8 bis 1500°C erhitzt. Falls das Aufschmelzen des Silbers in

Gegenwart von Zuschlägen erfolgt, liegt die Temperatur günstigerweise oberhalb der Schmelztemperatur dieser Zuschläge.

Anschließend wird das Silber abgekühlt. Es ist von Vorteil, das geschmolzene Silber hierzu in Wasser zu gießen, um etwaige wasserlösliche Verunreinigungen abzutrennen.

In dem folgenden Schritt (b) wird das Silber einer Elektrolyse unterworfen. Dabei wird das Silber in einer Elektrolysezelle mit einem wäßrigen Elektrolyten anodisch zu Silberionen oxidiert und kathodisch wieder zu elementarem Silber reduziert. Hierfür eignen sich Verfahren, wie sie für die elektrolytische Reinigung von Silber im allgemeinen bekannt sind (vgl. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter 1985, S. 1012-1013).

Elementares Silber in Form von Silberkristallen, die besonders als Katalysatoren bei der Formaldehydsynthese geeignet sind, erhält man insbesondere dann, wenn man die Elektrolyse nach dem in der deutschen Patentschrift 1166171 beschriebenen Verfahren durchführt.

Bevorzugt wird als Elektrolyt eine wäßrige Silbernitratlösung eingesetzt. Diese Silbernitratlösung hat im allgemeinen einen pH-Wert von 1 bis 4 und enthält 1 bis 5 Gew.-% Silber. Der pH-Wert wird günstigerweise mit Salpetersäure eingestellt.

Als Elektroden dienen die üblicherweise bei der Elektrolyse von Silber verwendeten Elektroden. Geeignete Anoden sind Säcke, in die das zu oxidierende Silber im allgemeinen als Granulat oder als Pulver eingefüllt worden ist. Als Kathoden kommen insbesondere Silberbleche in Betracht.

Die Elektrolyse wird günstigerweise bei Stromdichten von 80 bis 500 A/m^2 Kathodenfläche und Elektrolyttemperaturen von 10 bis 30°C durchgeführt.

Um diese Stromdichten zu erreichen, sind bei den meisten Elektrolysezellen Spannungen von 1 bis 15 Volt erforderlich.

Es empfiehlt sich, die an der Kathode gebildeten Silberkristalle fortwährend von der Kathode zu entfernen. Es werden im allgemeinen Silberkristalle mit einer Korngröße von 0,2 bis 5 mm erhalten.

Meistens reicht eine einmalige Elektrolyse aus, um brauchbare Silberkristalle zu erhalten.

Die Silberkristalle werden in Schritt (c) mit einer in feinverteilter Form vorliegenden Phosphorverbindung mit einer Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur von mehr als 500°C (Phosphorverbindung P) in Kontakt gebracht. Bevorzugt sind pulverförmige phosphorhaltige Salze, welche eine Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur oberhalb von 800°C aufweisen.

Als Salze kommen z.B. anorganische Phosphate von Alkali- und Erdalkalimetallen, Schwermetallen, z.B. Ag, Zn und Fe oder von Bor und Ammonium in Betracht.

Bevorzugt sind Phosphate oder Pyrophosphate von Alkali oder Erdalkalimetallen, z.B. von $Na_4P_2O_7$, Li_3PO_4, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Die Korngröße der eingesetzten Verbindungen (P) ist nicht kritisch, im allgemeinen beträgt sie ca. 1 mm bis 1 µm.

Bevorzugt enthält der phosphordotierte Silberkatalysator pro cm^3 Silberkristalle 0,1 bis 0,0001 g, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,001 g der Verbindung (P), berechnet als elementarer Phosphor.

Im allgemeinen geht man bei der Herstellung der phosphordotierten Silberkatalysatoren, aus den Silberkristallen so vor, wie es in EP-A-0467169 beschrieben ist. Nach diesem Verfahren ordnet man die Silberkristalle zu einem aus mehreren Schichten der Silberkristalle bestehenden Katalysator-Festbett an, wie es beispielsweise aus der DE-A-2322757 bekannt ist und bringt auf eine oder mehrere dieser Schichten die Verbindung (P) in Form eines Pulvers auf, wobei man ein phosphordotiertes Silberkatalysator-Festbett erhält.

Im allgemeinen besteht ein phosphordotiertes Silberkatalysatoren-Festbett aus 4 bis 9 Schichten von Silberkristallen und weist eine Gesamtschichtdicke von 5 bis 50 mm auf.

Die Menge an Phosphorverbindung (P), berechnet als elementarer Phosphor, beträgt im allgemeinen 0,1 bis 100 mg, vorzugsweise 0,5 bis 50 mg pro cm^2 Querschnittsfläche des phosphordotierten Silberkatalysatoren-Festbetts.

Besonders einfach kann man ein phosphordotiertes Silberkatalysatoren-Festbett herstellen, indem man ein aus den Silberkristallen bestehendes Katalysator-Festbett so in einen Rohrreaktor einbaut, daß die Schichten senkrecht zur Strömungsrichtung eines Gases an-

geordnet sind, das man durch den Rohrreaktor leitet und anschließend die Verbindung (P) auf die oberste Schicht der Silberkristalle streut. Zweckmäßigerweise ist die Querschnittsfläche des Rohrreaktors und des phosphordotierten Silberkatalysatoren-Festbetts in etwa gleich groß.

Diese mit einem phosphordotierten Silberkatalysatoren-Festbett ausgestatteten Rohrreaktoren eignen sich für die Herstellung von Formaldehyd durch oxidative Dehydrierung von Methanol, indem man Methanol und Sauerstoff bei einer Temperatur von üblicherweise 500 bis 750°C durch den Rohrreaktor leitet. Dieses Verfahren ist beispielsweise aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1956, 7. Band, S. 660 bis 661 oder aus der EP-A-0467169 bekannt.

Die auf diese Weise hergestellten phosphordotierten Silberkatalysatoren zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß in Gegenwart der Katalysatoren ein Vorwärmen der Reaktanden auf relativ niedrige Temperaturen ausreicht, um den Formaldehyd-Herstellungsprozess, mit dem Formaldehyd mit einem hohen Umsatz und hoher Selektivität hergestellt werden kann, zu starten.

Beispiele

A. Herstellung der phosphordotierten Silberkatalysatoren

Beispiel 1

Ein Silberkatalysator, der gemäß dem Beispiel mit der Versuchs-Nr. 3 aus EP-A-0467169 hergestellt worden war (mit $Na_4P_2O_7$ beaufschlagt) wurde 2000 Betriebsstunden zur Formaldehydsynthese eingesetzt.

Zur Aufarbeitung wurden 50 g des Katalysators zunächst mit destilliertem Wasser 1h gewaschen. Der Gehalt an Phosphorverbindungen betrug, gemessen als elementarer Phosphor, 27 Gew.-ppm.

Der Katalysator wurde 15min auf 1200°C erhitzt und anschließend in destilliertes Wasser gegossen, wonach der Gehalt an Phosphorverbindungen weniger als 1 ppm (Nachweisgrenze) betrug.

Aus dem Silber wurde danach nach dem Möbius-Verfahren elektrolytisch ein neuer Silberkatalysator hergestellt (vgl. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1956, 7. Band, S. 660 bis 661). Elektrolysebedingungen: Stromdichte 120 A/m^2; Elektrolyttemperatur

27°C; wäßrige Silbernitratlösung mit einem pH-Wert von 2,5 und einer Silberkonzentration von 3 g/l.

Beispiel 2

Die Herstellung des Silberkatalysators erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch wurde der verbrauchte Katalysator in Gegenwart von 25 Gew.-%, bezogen auf den Katalysator, einer Mischung aus Aluminiumoxid und Calciumoxid im Gewichtsverhältnis 1:1 aufgeschmolzen.

Vergleichsbeispiel

Die Herstellung des Silberkatalysators erfolgte wie im Beispiel der deutschen Patentschrift 1166171.

B. Eigenschaften der Silberkatalysatoren

Die Silberkatalysatoren, die gemäß Beispiel 1 und 2 sowie dem Vergleichsbeispiel hergestellt worden waren, wurden, wie im Beispiel der EP-A-0467169 beschrieben, zusammen mit $Na_4P_2O_7$ als Promotor in dem dort beschriebenen Versuchsreaktor eingesetzt. Die Versuchsbedingungen wurden ansonsten wie bei Versuch Nr. 3 gewählt. Mit den Katalysatoren gemäß Beispiel 1 und 2 konnte das Ergebnis des Versuchs Nr. 3 reproduziert werden. Die Reaktion sprang bei einer Temperatur der Ausgangsprodukte von 330°C an.

Bei Verwendung des Katalysators des Vergleichsbeispiels sprang die Reaktion trotz Erwärmung der Ausgangsprodukte auf 550°C nicht an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von phosphordotierten Silberkatalysatoren aus mit Phosphorverbindungen verunreinigtem Silber, dadurch gekennzeichnet, daß man

   a) das mit Phosphorverbindungen verunreinigte Silber auf Temperaturen, bei denen das Silber flüssig ist, erhitzt und anschließend auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes abkühlt,

   b) aus dem nach Stufe (a) erhaltenen Silber Silberkristalle herstellt, indem man es in einer Elektrolysezelle mit einem wäßrigen Elektrolyten anodisch zu Silberionen oxidiert und die Silberionen kathodisch wieder zu elementarem Silber reduziert, und

   c) die Silberkristalle mit einer in feinverteilter Form vorliegenden Phosphorverbindung mit einer Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur von mehr als 500°C (Phosphorverbindung P), in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Phosphorverbindungen verunreinigte Silber in Gegenwart von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Silber, einer Verbindung oder einer Mischung von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkalimetalloxide, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes dieser Verbindungen oder der entsprechenden Mischungen erhitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das flüssige Silber zum Abkühlen in deionisiertes Wasser gießt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektrolyt eine wäßrige Silbernitratlösung einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte bei der Elektrolyse 80 bis 500 A/m^2 Elektrodenfläche beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung (P) ein Alkali- oder Erdalkaliphosphat oder ein Alkali- oder Erdalkalipyrophosphat einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als mit Phosphor verunreinigtes Silber einen verbrauchten phosphordotierten Silberkatalysator einsetzt, der erhältlich ist, indem man einen phophordotierten Ausgangs-Silberkatalysator für die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd verwendet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein phosphordotiertes Silberkatalysator-Festbett herstellt, indem man die Silberkristalle zu einem aus einer oder mehreren Schichten Silberkristalle bestehenden Silberkatalysator-Festbett anordnet und auf eine oder mehrere dieser Schichten die Phosphorverbindung (P) streut.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silberkristalle zu einem aus 4 bis 9 Schichten bestehenden Silberkatalysator-Festbett anordnet.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silberkristalle zu einem Silberkatalysator-Festbett mit einer Gesamtschichtdicke von 5 bis 50 mm anordnet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/00901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J27/18 B01J23/96 B01J37/34 C07C45/38

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)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 104 666 (DU PONT) 4 April 1984 ---	
A	EP,A,0 467 169 (BASF AG) 22 January 1992 cited in the application ---	
A	EP,A,0 091 060 (BASF AG) 12 October 1983 ---	
A	EP,A,0 447 267 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 September 1991 ---	
A	LU,A,65 795 (SNAM PROGETTI) 28 November 1972 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 June 1996	02.07.96

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 96/00901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0104666	04-04-84	US-A-	4439625	27-03-84
		CA-A-	1211466	16-09-86
		DE-A-	3375477	03-03-88
		JP-A-	59082330	12-05-84
EP-A-0467169	22-01-92	DE-A-	4022603	23-01-92
		DE-D-	59103160	10-11-94
		ES-T-	2061126	01-12-94
EP-A-0091060	12-10-83	DE-A-	3213227	13-10-83
		DE-A-	3375390	25-02-88
EP-A-0447267	18-09-91	AT-T-	106278	15-06-94
		AU-B-	641987	07-10-93
		AU-B-	7273291	19-09-91
		CN-B-	1024092	30-03-94
		DE-D-	69102169	07-07-94
		DE-T-	69102169	20-10-94
		ES-T-	2054441	01-08-94
		JP-A-	4215843	06-08-92
		JP-B-	7029056	05-04-95
		KR-B-	9508197	26-07-95
		RU-C-	2047351	10-11-95
		US-A-	5169820	08-12-92
LU-A-65795	28-11-72	AT-B-	322514	26-05-75
		AU-B-	470570	18-03-76
		AU-B-	4447272	17-01-74
		BE-A-	786623	24-01-73
		CA-A-	1005388	15-02-77
		CH-A-	545653	15-02-74
		DE-A-	2237574	22-02-73
		FR-A,B	2148028	11-03-73
		GB-A-	1393689	07-05-75
		NL-A-	7210498	02-02-73
		SE-B-	371938	09-12-74
		US-A-	3836436	17-09-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00901

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J27/18 B01J23/96 B01J37/34 C07C45/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C07C

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 104 666 (DU PONT) 4.April 1984 ---	
A	EP,A,0 467 169 (BASF AG) 22.Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 091 060 (BASF AG) 12.Oktober 1983 ---	
A	EP,A,0 447 267 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18.September 1991 ---	
A	LU,A,65 795 (SNAM PROGETTI) 28.November 1972 -----	

☐ Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen :
"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 veroffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veroffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veroffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veroffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veroffentlicht worden ist
"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritatsdatum 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 Veroffentlichungen 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
17.Juni 1996	02 -07- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Thion, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00901

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0104666	04-04-84	US-A-	4439625	27-03-84
		CA-A-	1211466	16-09-86
		DE-A-	3375477	03-03-88
		JP-A-	59082330	12-05-84
EP-A-0467169	22-01-92	DE-A-	4022603	23-01-92
		DE-D-	59103160	10-11-94
		ES-T-	2061126	01-12-94
EP-A-0091060	12-10-83	DE-A-	3213227	13-10-83
		DE-A-	3375390	25-02-88
EP-A-0447267	18-09-91	AT-T-	106278	15-06-94
		AU-B-	641987	07-10-93
		AU-B-	7273291	19-09-91
		CN-B-	1024092	30-03-94
		DE-D-	69102169	07-07-94
		DE-T-	69102169	20-10-94
		ES-T-	2054441	01-08-94
		JP-A-	4215843	06-08-92
		JP-B-	7029056	05-04-95
		KR-B-	9508197	26-07-95
		RU-C-	2047351	10-11-95
		US-A-	5169820	08-12-92
LU-A-65795	28-11-72	AT-B-	322514	26-05-75
		AU-B-	470570	18-03-76
		AU-B-	4447272	17-01-74
		BE-A-	786623	24-01-73
		CA-A-	1005388	15-02-77
		CH-A-	545653	15-02-74
		DE-A-	2237574	22-02-73
		FR-A,B	2148028	11-03-73
		GB-A-	1393689	07-05-75
		NL-A-	7210498	02-02-73
		SE-B-	371938	09-12-74
		US-A-	3836436	17-09-74