(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
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/32557 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C01B 15/023, B01J 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10532

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Oktober 2000 (26.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 53 185.4 5. November 1999 (05.11.1999) DE

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **HAAS, Thomas**; Hölderlinstrasse 20, 60316 Frankfurt (DE). **GLENNEBERG, Jürgen**; Bieberer Strasse 37, 63065 Offenbach (DE). **WAGNER, Rudolf**; Huboldtstrasse 5, 63538 Grosskrotzenburg (DE). **CREUTZ, Matthias**; Rossdorfer Strasse 3, 60385 Frankfurt (DE). **SAUER, Jörg**; Wiesenbornstrasse 21, 63571 Gelnhausen (DE). **VANHEERTUM, Rudolf**; Ostring 35, 63796 Kahl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AU, BR, CA, CN, CZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NZ, PL, RO, RU, SI, TR, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFFPEROXID

(57) Abstract: The hydrogenation step in the anthrachinone process for producing hydrogen peroxide in a hydrogenation reactor performed on a solid bed catalyst from particle-shaped catalyst is known in prior art. According to the invention, the residence time of a catalyst is increased by transporting working solution containing reaction support material and transporting a hydrogen-containing gas phase as a mixture from the downside to the upside through a hydrogenation reactor. The empty pipe velocity of the working solution is 0.05 to 100 m/h, in particular 10 to 50 m/h.

(57) Zusammenfassung: Es ist bekannt, die Hydrierstufe des Anthrachinonprozesses zur Herstellung von Wasserstoffperoxid in einem Hydrier-reaktor an einem Festbettkatalysator aus einem teilchenförmigen Katalysator durchzuführen. Erfindungsgemäß wird die Standzeit des Katalysators erhöht, indem die Reaktionsträger enthaltende Arbeitslösung und eine Wasserstoff enthaltende Gasphase als Gemisch von unten nach oben durch den Hydrierreaktor geleitet werden, wobei die Leerrohrgeschwindigkeit der Arbeitslösung 0,05 bis 100 m/h, insbesondere 10 bis 50 m/h, beträgt.

WO 01/32557 A1

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonprozeß, wobei die Hydrierstufe in einem Reaktor mit einem darin angeordneten Festbett aus teilchenförmigem Katalysator durchgeführt wird.

Es ist bekannt, Wasserstoffperoxid nach dem sogenannten Anthrachinonverfahren herzustellen. Dieser Prozeß basiert auf der alternierenden Hydrierung und Oxidation von Anthrachinonderivaten, üblicherweise 2-Alkylanthrachinonen und 2-Alkyltetrahydroanthrachinonen, wobei die Alkylgruppe linear oder verzweigt ist und im allgemeinen 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Die genannten Anthrachinone sowie die in der Hydrierstufe erhaltenen Anthrahydrochinone werden nachfolgend allgemein als Reaktionsträger bezeichnet. Diese Reaktionsträger sind im Anthrachinonverfahren in einem organischen Lösungsmittelsystem gelöst, und die Lösung wird als Arbeitslösung bezeichnet. In der Hydrierstufe des Anthrachinonprozesses werden die Alkylanthrachinone und Alkyltetrahydroanthrachinone mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators in die entsprechenden Alkylanthrahydrochinone bzw. Alkyltetrahydroanthrachinone überführt. Es ist bekannt, die Hydrierstufe in Gegenwart eines Suspensionskatalysators, insbesondere eines edelmetallhaltigen Suspensionskatalysators, durchzuführen; alternativ hierzu ist es auch bekannt, die Arbeitslösung über einen in einem Hydrierreaktor angeordneten Festbettkatalysator zu leiten. Die die Hydrierstufe verlassende Arbeitslösung wird anschließend mit einem sauerstoffhaltigen Gas behandelt, wobei sich die Alkylanthrachinone bzw. Alkyltetrahydroanthrachinone

zurückbilden und gleichzeitig Wasserstoffperoxid entsteht. An die Oxidation schließt sich ein Extraktionsschritt an, wobei Wasserstoffperoxid mit einer wässrigen Lösung extrahiert und diese Lösung anschließend gereinigt und konzentriert wird. Die Arbeitslösung wird wieder der Hydrierstufe zugeführt. Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid vermittelt Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 5th ed., Vol. A 13, S. 447-456.

Bei einer Ausführungsform der Hydrierstufe werden Suspensionskatalysatoren, wie beispielsweise Palladium-Mohr, eingesetzt. Hierbei wird zwar ein hoher Umsatz erzielt und die Katalysatorregenerierung ist einfach, jedoch erfordert dieses Verfahren einen größeren technischen Aufwand, um vor der Oxidationsstufe den Katalysator von der Arbeitslösung abzutrennen. Nachteilig an diesem Verfahren ist auch, dass sich nur ein Teil des teueren Katalysators im eigentlichen Hydrierreaktor befindet, ein großer Teil jedoch im Umlauftank.

Die zuvor aufgezeigten Probleme lassen sich vermeiden, indem die Hydrierstufe unter Einsatz unterschiedlich ausgebildeter Festbettkatalysatoren durchgeführt wird. Im FMC-Verfahren gemäß Seite 453 des zuvor zitierten Ullmann-Dokuments enthält der Hydrierreaktor ein Katalysator-Festbett aus einem teilchenförmigen Katalysator. Die Arbeitslösung und Wasserstoff werden am oberen Ende des Katalysatorbetts aufgegeben und die hydrierte Lösung am unteren Ende abgezogen. Die optimale Querschnittsbelastung des Festbetts soll bei 12 bis 120 m^3 Arbeitslösung pro m^2 und Stunde liegen. Es wurde festgestellt, dass die für einen wirtschaftlichen Betrieb erforderliche hohe Abriebbeständigkeit des Katalysators sowie eine ausreichende Standzeit desselben vielfach nicht erreicht werden, so dass auch bei dieser Festbetthydrierung die Anlage mit einer guten Filtrationsvorrichtung versehen

werden muss, um die hydrierte Arbeitslösung von feinstem Abrieb des Katalysators zu befreien. Ein ähnliches Verfahren, wonach die Arbeitslösung und Wasserstoff vor der Aufgabe am Kopf des Hydrierreaktors mittels eines Static-Mixers gemischt werden, lehrt das US-Patent 4,428,922. Durch Abrieb des Katalysators wird auch die Standzeit gemindert. Die Standzeit des Festbettkatalysators hat einen hohen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, so dass ein hohes Interesse daran besteht, die Standzeit des Katalysators zu erhöhen.

Ein weiteres Verfahren, das die Hydrierstufe unter Verwendung eines Festbettkatalysators lehrt, ist aus der EP 0 672 617 A1 bekannt. Auch hier besteht das Katalysatorbett aus teilchenförmigen Partikeln, und die Arbeitslösung und Wasserstoff werden hier als schaumartiges Gemisch von oben nach unten durch das Katalysatorbett geleitet. Wesentlich an diesem Verfahren ist, dass die Geschwindigkeit an Arbeitslösung am Einlass sehr hoch ist, beispielsweise 2 bis 10 m/s, ausgedrückt als Volumenstrom pro Querschnittsfläche; im Katalysatorbett kann der auf den Querschnitt des Reaktors bezogene Volumenstrom niedriger sein, beispielsweise 5 bis 50 cm/s. Das eigentliche Katalysatorbett besteht aus Static-Mixer-Elementen, welche mit dem teilchenförmigen Katalysator gefüllt sind. Als nachteilig wird in diesem Verfahren angesehen, dass es durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit (Querschnittsbelastung im eigentlichen Hydrierreaktor), welche in den Ausführungsbeispielen zwischen etwa 470 und 650 m/h beträgt, zu einem hohen Druckverlust kommt und damit der Energieaufwand steigt. Aufgrund der hohen mechanischen Belastung kommt es ferner leicht zu einem erhöhten Abrieb des Katalysators und damit Abfall der Produktivität. Schließlich ist die Reaktorkonstruktion an sich technisch recht aufwendig.

Eine andere Ausführungsform eines Katalysatorfestbetts besteht in einem Hydrierreaktor mit einer Honigwabenstruktur, wobei sich der Katalysator an den Wänden dieser Struktur befindet - beispielhaft wird auf das US-Patent 5,063,043 verwiesen. Dieses Dokument lehrt auch, dass die Produktivität bei einer Steigerung des Reaktorvolumens von 50 l auf 1000 l drastisch abnimmt, wenn die Arbeitslösung und Wasserstoff von unten nach oben durch den monolithförmigen Reaktor geleitet werden. Werden jedoch Arbeitslösung und Wasserstoff von oben nach unten durch die Kanäle des Monoliths geleitet, nimmt die Produktivität bei entsprechender Anlagevergrößerung nur geringfügig ab. Nachteilig an dem Hydrierverfahren unter Einsatz eines vertikalen monolithischen Festbettreaktors bei der Durchführung der Hydrierstufe im Anthrachinonverfahren ist das Problem der Katalysatorregenerierung - im allgemeinen muss das gesamte monolithische Element zerstört und durch ein neues mit aktivem Katalysator beschichtetes Element ersetzt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht demgemäß darin, ein verbessertes Verfahren zur Durchführung der Hydrierstufe im Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aufzuzeigen, wobei die Hydrierung in einem Hydrierreaktor mit einem Festbettkatalysator erfolgt und die zuvor aufgezeigten Nachteile der vorbekannten Verfahren ganz oder in wesentlichem Umfang vermieden werden. Insbesondere sollte der Hydrierreaktor einen einfachen Aufbau aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte so betrieben werden können, dass eine möglichst hohe Standzeit des Katalysators resultiert und damit des Verfahren gegenüber dem nächstliegenden Stand der Technik eine verbesserte Wirtschaftlichkeit erzielt wird.

Die genannten Aufgaben sowie weitere, wie sie sich aus der nachfolgenden Beschreibung ergeben, lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren lösen. Gefunden wurde ein

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonprozess, umfassend eine Hydrier- und eine Oxidationsstufe, wobei in der Hydrierstufe eine Anthrachinon-Reaktionsträger enthaltende Arbeitslösung und eine Wasserstoff enthaltende Gasphase bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C und einem Druck von 0,1 bis 2 MPa über ein in einem Hydrierreaktor angeordnetes Festbett aus teilchenförmigem Katalysator geleitet werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Hydrierreaktor als Blasensäule betreibt, indem ein Gemisch aus der Arbeitslösung und der Wasserstoff enthaltenden Gasphase von unten nach oben durch den Hydrierreaktor durchgeleitet wird. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es wurde gefunden, dass überraschenderweise die Standzeit des Katalysators nennenswert gesteigert werden kann, wenn das Gemisch aus Arbeitslösung und Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltendem Gas entgegen der Lehre des Standes der Technik von unten nach oben durch das Katalysatorbett aus teilchenförmigem Katalysator geleitet werden. Es wurde gefunden, dass bei der vorbekannten Betriebsweise des Hydrierreaktors, wobei also die Arbeitslösung und Wasserstoff von oben nach unten durch das Katalysatorbett strömen, mit zunehmender Betriebsdauer die Aktivität absinkt. Demgegenüber kommt es bei der erfindungsgemäßen Betriebsweise von unten nach oben - es handelt sich um eine Blasenfahrweise - im wesentlichen zu keinem Aktivitätsabfall. Das bei der erfindungsgemäßen Fahrweise etwas geringere Anfangsniveau der Aktivität wird durch die Aufrechterhaltung derselben während langer Betriebszeit mehr als kompensiert. Damit führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer höheren Wirtschaftlichkeit.

Die EP 0 999 181 A1, welche nach dem Prioritätstag der vorliegenden Anmeldung publiziert wurde, richtet sich gleichfalls auf die Hydrierstufe des Anthrachinonverfahrens

zur Herstellung von H_2O_2. Ein Gemisch aus Arbeitslösung und Hydriergas werden von unten nach oben durch ein Katalysatorfestbett geleitet. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Arbeitslösung wird mit „im allgemeinen 0,02 bis 0,20 cm/s" (= 0,72 bis 7,2 m/h) angegeben. Wie nun gefunden wurde und die Beispiele 4 bis 6 der vorliegenden Erfindung zeigen, wird durch eine Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit auf Werte von 8 bis 80 m/h, insbesondere 10 bis 50 m/h, eine unerwartet hohe Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bewirkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die bekannten Reaktionsträger und bekannten Lösungsmittel für die Arbeitslösung verwenden.

Zweckmäßigerweise wird das Katalysatorfestbett aus einem teilchenförmigen Katalysator in einem vertikal ausgerichteten säulenförmigen Reaktor in an sich bekannter Weise angeordnet. Die Schüttung des Katalysatorbetts kann sich bodenseitig auf einem Netz oder einer feingelochten oder porösen Platte befinden. Zweckmäßigerweise wird auch die Oberseite des Katalysatorbetts so ausgestaltet, dass der teilchenförmige Katalysator nicht mit der Strömung aus dem Reaktor ausgetragen wird. Es wurde festgestellt, dass durch direktes Eindosieren von Wasserstoff in die Arbeitslösung und Einleiten des Gemischs am Boden des Hydrierreaktors eine gute Verteilung des Wasserstoff über den gesamten Kolonnenquerschnitt erzielt wird. Die Arbeitslösung und Wasserstoff müssen also nicht mittels spezieller Vorrichtungen, wie Static-Mixern, vorgemischt werden.

Der Hydrierreaktor kann mit für das Anthrachinonverfahren bekannten teilchenförmigen Katalysatoren befüllt werden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Katalysatoren um edelmetallhaltige, insbesondere palladiumhaltige Trägerkatalysatoren. Geeignete Trägermaterialien sind insbesondere Kohlenstoff, Aluminiumoxid und Kieselsäure

oder silikatische Materialien. Die Katalysatorpartikel können unterschiedliche Formen aufweisen, wie insbesondere Kugeln, körnige Granulate und Stäbchen. Der mittlere Durchmesser bzw. die mittlere größte Längenausdehnung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 20 mm, vorzugsweise 0,5 bis 20 mm und insbesondere 1 bis 10 mm.

Bei der erfindungsgemäßen Betriebsweise des Hydrierreaktors wird die Arbeitslösung mit einer Leerrohrgeschwindigkeit (= Querschnittsbelastung) von 0,05 bis 100 m/h, inbesondere 8 bis 80 m/h und vorzugsweise 10 bis 50 m/h, durch das Katalysatorbett geführt. Die Flüssigkeitsbelastung LHSV (liquid hourly space velosity) kann, wie sich aus den Beispielen ergibt, in einem weiten Bereich liegen. Durch Steigerung der Reaktorhöhe kann die Flüssigkeitsbelastung erniedrigt werden, was sich auf den Umsatz günstig auswirken kann - eine Verdoppelung der Reaktorhöhe führt zu einer Halbierung des LHSV-Wertes.

Die Hydrierung wird in an sich bekannter Weise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, insbesondere 40 bis 60 °C und einem Druck von unter 2,0 MPa, insbesondere 0,2 bis 0,7 MPa durchgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden der Reaktor so dimensioniert und die Hydrierbedingungen so eingestellt, das der dem Reaktor zugeführte Wasserstoff bei seinem Weg durch das Katalysatorbett vollständig aufgebraucht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, das die Katalysatorstandzeit gegenüber der vorbekannten Betriebsweise signifikant erhöht ist. Zudem bedarf es keiner aufwendigen Konstruktion des Hydrierreaktors. Die niedrige Strömungsgeschwindigkeit im Katalysatorbett mindert zudem die Gefahr eines Abriebs und damit Absenkung der Produktivität und Standzeit. Die erfindungsgemäße Ausführungsform der Hydrierstufe ist nicht an eine bestimmte Zusammensetzung der Arbeitslöung und/oder die Hydriertemperatur und den Hydrierdruck gebunden.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung weiter verdeutlicht.

Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Hydrierung wurde kontinuierlich in einem Reaktionsrohr mit 5 ml Reaktorvolumen durchgeführt. Die Katalysatorschütthöhe betrug 25 mm. Die Anlage bestand aus einer Flüssigkeitsvorlage, dem Reaktor und einem Flüssigkeitsabscheider. Die Reaktionstemperatur wurde über einen Wärmeträger-Öl-Kreislauf eingestellt. Druck und Wasserstoffstrom wurden elektronisch geregelt. Die Arbeitslösung wurde einem Wasserstoffstrom mit einer Pumpe zudosiert und das Gemisch bei der erfindungsgemäßen Fahrweise (Blasensäulen-Fahrweise) im Sumpf des Hydrierreaktors und bei der vorbekannten Fahrweise am Kopf des Reaktors (Rieselbett-Fahrweise) aufgegeben. Nach Durchlaufen des Reaktors wurde das Produkt in regelmäßigen Abständen aus dem Abscheider entnommen. Die Arbeitslösung auf der Basis von im wesentlichen Alkylaromaten und Tetrabutylharnstoff enthielt als Reaktionsträger 2-Ethyltetrahydroanthrachinon in einer Konzentration von 87,8 g/l und Ethylanthrachinon in einer Konzentration von 33 g/l. Der Reaktordruck betrug in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen 0,5 MPa. Die Flüssigkeitsbelastung LHSV betrug in allen Fällen 4 h^{-1} und die Reaktortemperatur 61 °C. Der dem Reaktor zugeführte Wasserstoffstrom betrug in allen Fällen 10 Nl/h.

Als Katalysator wurde ein Trägerkatalysator eingesetzt, nämlich Palladium auf Al_2O_3 (SA 5151 Fa. Norton, Akron, Ohio); die mittlere Korngröße des granulatartigen Trägerkatalysators betrug 1 - 2 mm.

Für die Beladung des Trägers wurde eine wässrige Palladium-Nitrat-Lösung eingesetzt. 100 g des Trägermaterials wurden in einem Dragierkessel vorgelegt und im rotierenden Kessel mit einer Lösung aus 29 g Wasser und 0,22 g Palladium-

Nitrat übergossen. Der beschichtete Träger wurde 16 h an Luft getrocknet, anschließend im Rohrofen auf 200 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Katalysator bei 200 °C 8 h mit Wasserstoff reduziert und dann dreimal mit jeweils 40 ml destilliertem Wasser gewaschen.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele B 1 und B 2 sowie der Vergleichsbeispiele VB 1 bis VB 3.

Tabelle 1

Nr.	Strömungsrich-tung	Betriebszeit [h]	H_2O_2-Äquivalent [g/l]
VB 1	abwärts	16	7,3
VB 2	abwärts	163	5,8
VB 3	abwärts	281	4,8
B 1	aufwärts	22	6,4
B 2	aufwärts	214	6,4

Die Versuche zeigen, dass bei erfindungsgemäßer Ausführungsform bei der gewählten Betriebszeit das H_2O_2-Äquivalent konstant bleibt. Bei der vorbekannten Ausführungsform, also der Beschickung des Katalysatorbetts von oben (= Rieselbettfahrweise), wird zwar zu Beginn ein etwas höheres H_2O_2-Äquivalent erzielt, jedoch nimmt dieses während der Betriebszeit drastisch ab.

Beispiele 3 bis 6 und Vergleichsbeispiel 4

Die Hydrierungen wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden ein höheres Katalysatorfestbett eingesetzt und die LHSV-Werte und damit die Leerrohrgeschwindigkeit

der Arbeitslösung erhöht. Der Gasstrom wurde proportional zum Flüssigkeitsstrom erhöht. Tabelle 2 zeigt die Betriebsdaten und die Raum-Zeit-Ausbeute nach 6 h Betriebsdauer.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Reaktor (Festbett) Volumen (cm^3)	Höhe (cm)	LHSV (h^{-1})	Leerrohr-geschwin-digkeit (m/h)	H_2O_2 - Äquival. (gH_2O_2 /l)	Raum-Zeit-Ausbeute ($gH_2O_2/h \cdot l$ Reaktor)
B 3	20	10	10	1	6,6	66
B 4	80	40	25	10	6,8	170
B 5	200	100	40	40	7,1	284
B 6	200	100	80	60	3,1	248
VB 4	200	100	160	80	0,8	128

Die Versuche zeigen, dass die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten bei einer Leerrohrgeschwindigkeit der Arbeitslösung von 25 bzw. 40 m/h erzielt werden - Beispiele 4 und 5.

Bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von 80 m/h gemäß Beispiel 6 kam es zu einer Minderung der Produktivität und etwas Katalysatorabrieb.

Eine Leerrohrgeschwindigkeit von 160 m/h gemäß Vergleichsbeispiel 4 wirkt sich wegen des höheren Abriebs ungünstig auf die Katalysatorstandzeit und Raum-Zeit-Ausbeute aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonprozess, umfassend eine Hydrier- und eine Oxidationsstufe, wobei in der Hydrierstufe eine Anthrachinon-Reaktionsträger enthaltende Arbeitslösung und eine Wasserstoff enthaltende Gasphase bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C und unter einem Druck von 0,1 bis 2 MPa über ein in einem vertikal ausgerichteten säulenförmigen Hydrierreaktor angeordneten Festbett aus teilchenförmigem Katalysator geleitet werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Hydrierreaktor als Blasensäule betreibt, indem ein Gemisch aus der Arbeitslösung und der Wasserstoff enthaltenden Gasphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit der Arbeitslösung von 0,05 bis 100 m/h von unten nach oben durchgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Reaktor mit einer Leerrohrgeschwindigkeit der Arbeitslösung im Bereich von 8 bis 80 m/h, insbesondere 10 bis 50 m/h, betreibt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Hydrierbedingungen und die Menge Wasserstoff derart einstellt, dass am Kopf des als Blasensäule betriebenen Reaktors im wesentlichen kein Wasserstoff mehr vorhanden ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Festbettkatalysator aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 20 mm besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Festbettkatalysator ein edelmetallhaltiger,
insbesondere Pd-haltiger Trägerkatalysator ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 00/10532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B15/023 B01J8/02

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 7 C01B 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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 999 181 A (SOLVAY) 10 May 2000 (2000-05-10) cited in the application	1,3-5
A	the whole document	2

A	EP 0 672 617 A (KEMIRA CHEMICALS OY) 20 September 1995 (1995-09-20) cited in the application the whole document	1-5

A	EP 0 384 905 A (EKA NOBEL AB) 29 August 1990 (1990-08-29) cited in the application page 3, line 21 - line 30; figure 2 page 2, line 42 - line 49	1-5

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 February 2001	22/02/2001

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	Siebel, E

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 00/10532

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 755 552 A (LEE N ET AL) 28 August 1973 (1973-08-28) column 2, line 14 - line 25 column 2, line 47 -column 3, line 34	1-5
A	GB 2 334 028 A (SOLVAY) 11 August 1999 (1999-08-11) page 3, line 35 -page 6, line 15	1-5

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ional Application No
PCT/EP 00/10532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0999181 A	10-05-2000	BE 1012267 A	01-08-2000
		BR 9904997 A	08-08-2000
		JP 2000143216 A	23-05-2000
EP 0672617 A	20-09-1995	FI 95457 B	31-10-1995
		AT 193998 T	15-07-2000
		DE 69517542 D	27-07-2000
		DE 69517542 T	16-11-2000
		JP 7300303 A	14-11-1995
		US 5637286 A	10-06-1997
EP 0384905 A	29-08-1990	SE 464867 B	24-06-1991
		AT 106061 T	15-06-1994
		CA 1323747 A	02-11-1993
		DE 69009084 D	30-06-1994
		DE 69009084 T	22-09-1994
		FI 89787 B	13-08-1993
		JP 1920446 C	07-04-1995
		JP 2263713 A	26-10-1990
		JP 6049563 B	29-06-1994
		NO 175892 B	19-09-1994
		SE 8900636 A	24-08-1990
		US 5063043 A	05-11-1991
US 3755552 A	28-08-1973	BE 774234 A	20-04-1972
		CA 955376 A	01-10-1974
		DE 2151104 A	27-04-1972
		ES 396244 A	16-04-1974
		FR 2111739 A	09-06-1972
		GB 1361665 A	30-07-1974
		JP 50024274 B	14-08-1975
		SE 382200 B	19-01-1976
GB 2334028 A	11-08-1999	AU 2724699 A	23-08-1999
		WO 9940024 A	12-08-1999
		EP 1051352 A	15-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10532

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B15/023 B01J8/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 999 181 A (SOLVAY) 10. Mai 2000 (2000-05-10) in der Anmeldung erwähnt	1,3-5
A	das ganze Dokument ---	2
A	EP 0 672 617 A (KEMIRA CHEMICALS OY) 20. September 1995 (1995-09-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-5
A	EP 0 384 905 A (EKA NOBEL AB) 29. August 1990 (1990-08-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 21 - Zeile 30; Abbildung 2 Seite 2, Zeile 42 - Zeile 49 --- -/--	1-5

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Februar 2001	22/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen 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	Siebel, E

1

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10532

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 755 552 A (LEE N ET AL) 28. August 1973 (1973-08-28) Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 25 Spalte 2, Zeile 47 -Spalte 3, Zeile 34 ---	1-5
A	GB 2 334 028 A (SOLVAY) 11. August 1999 (1999-08-11) Seite 3, Zeile 35 -Seite 6, Zeile 15 -----	1-5

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0999181	A	10-05-2000	BE	1012267 A	01-08-2000
			BR	9904997 A	08-08-2000
			JP	2000143216 A	23-05-2000
EP 0672617	A	20-09-1995	FI	95457 B	31-10-1995
			AT	193998 T	15-07-2000
			DE	69517542 D	27-07-2000
			DE	69517542 T	16-11-2000
			JP	7300303 A	14-11-1995
			US	5637286 A	10-06-1997
EP 0384905	A	29-08-1990	SE	464867 B	24-06-1991
			AT	106061 T	15-06-1994
			CA	1323747 A	02-11-1993
			DE	69009084 D	30-06-1994
			DE	69009084 T	22-09-1994
			FI	89787 B	13-08-1993
			JP	1920446 C	07-04-1995
			JP	2263713 A	26-10-1990
			JP	6049563 B	29-06-1994
			NO	175892 B	19-09-1994
			SE	8900636 A	24-08-1990
			US	5063043 A	05-11-1991
US 3755552	A	28-08-1973	BE	774234 A	20-04-1972
			CA	955376 A	01-10-1974
			DE	2151104 A	27-04-1972
			ES	396244 A	16-04-1974
			FR	2111739 A	09-06-1972
			GB	1361665 A	30-07-1974
			JP	50024274 B	14-08-1975
			SE	382200 B	19-01-1976
GB 2334028	A	11-08-1999	AU	2724699 A	23-08-1999
			WO	9940024 A	12-08-1999
			EP	1051352 A	15-11-2000