

(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
18. Oktober 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/116018 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/22 (2006.01) **C07C 51/31** (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01) **C07D 307/89** (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053376

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. April 2007 (05.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06112510.0 12. April 2006 (12.04.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILMER, Hagen** [DE/DE]; Ernst-Kunz-Strasse 33, 67071 Ludwigshafen (DE). **DOBNER, Cornelia** [DE/DE]; Pfarrer-Friedrich-Str.2a, 67071 Ludwigshafen (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstrasse 137, 68239 Mannheim (DE). **ZÜHLKE, Jürgen** [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE). **STORCK, Sebastian** [DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). **ALLMANN, Hans-Martin** [DE/DE]; Luisenstr.18, 74867 Neunkirchen (DE). **LAUTENSACK, Thomas** [DE/DE]; Hofwiese 10, 69488 Birkenau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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: CATALYST SYSTEM FOR PREPARING CARBOXYLIC ACIDS AND/OR CARBOXYLIC ANHYDRIDES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREN UND/ODER CARBONSÄUREANHYDRIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst system for preparing carboxylic acids and/or carboxylic anhydrides, which has at least three catalyst layers arranged one on top of another in the reaction tube, with the proviso that the least active catalyst layer is preceded upstream by at least one more active catalyst layer in flow direction. The invention further relates to a process for gas phase oxidation in which a gaseous stream which comprises a hydrocarbon and molecular oxygen is passed through a plurality of catalyst layers, the least active catalyst layer being preceded upstream in flow direction by a more active catalyst layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, mit der Maßgabe, dass der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mehrere Katalysatorlagen leitet, wobei der inaktivsten Katalysatorlage in Strömungsrichtung eine aktivere Katalysatorlage vorgelagert ist.

WO 2007/116018 A1

KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREN UND/ODER
CARBONSÄURENANHYDRIDEN

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, mit der Maßgabe, dass der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mehrere Katalysatorlagen leitet, wobei der inaktivsten Katalysatorlage in Strömungsrichtung eine aktivere Katalysatorlage vorgelagert ist.

15 Eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wird technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den Xylenen, Naphthalin, Toluol oder Durol, in Festbettreaktoren hergestellt. Man kann auf diese Weise z. B. Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid erhalten. Im Allgemeinen leitet man ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Gas und dem zu oxidierenden Ausgangsmaterial durch Rohre, in denen sich eine Schüttung eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben.

25 Obgleich die überschüssige Reaktionswärme durch das Wärmeträgermedium abgeführt wird, kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung lokaler Temperaturmaxima (Hot Spots) kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung, bzw. als im übrigen Teil der Katalysatorlage. Diese Hot Spots führen zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials, oder zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit großem Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte.

Außerdem kann der Katalysator ab einer bestimmten Hot Spot-Temperatur irreversibel geschädigt werden. Daher muss beim Anfahren des Verfahrens die Beladung des gasförmigen Stroms mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff anfangs sehr niedrig gehalten werden und kann nur langsam gesteigert werden. Der endgültige Produktionszustand wird oft erst nach einigen Wochen erreicht.

40 Erfahrungsgemäß haben diese Katalysatoren eine Lebensdauer von 2 bis 5 Betriebsjahren, wonach sie in ihrer Wirksamkeit sowohl hinsichtlich des Umsatzes als auch der Selektivität soweit nachlassen, dass die Weiterverwendung nicht mehr wirtschaftlich ist.

Zur Abschwächung dieser Hot Spots wurden verschiedene Maßnahmen getroffen. Insbesondere wurde, wie in der DE-A 40 13 051 beschrieben, dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin gelegen ist.

DE 198 23 262 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit mindestens drei in Lagen übereinander angeordneten Schalenkatalysatoren, wobei die Katalysatoraktivität von Lage zu Lage von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt.

EP-A 1 063 222 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, welches in einem oder mehreren Festbettreaktoren durchgeführt wird. Die Katalysatorbetten in den Reaktoren weisen drei oder mehr als drei individuelle, im Reaktor aufeinander folgende Katalysatorlagen auf. Nach Durchgang durch die erste Katalysatorlage unter den Reaktionsbedingungen sind 30 bis 70 Gew.-% des eingesetzten o-Xylol, Naphthalins oder des Gemischs aus beiden umgesetzt. Nach der zweiten Lage sind 70 Gew.-% oder mehr umgesetzt.

WO 2005/115616 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem Festbettreaktor mit drei oder mehr Katalysatorlagen mit in Strömungsrichtung zunehmender Aktivität. Es wird offenbart, dass der Gehalt der Aktivmassen und somit die Schichtdicken der Katalysatoren vorteilhaft in Strömungsrichtung abnimmt.

Die Aktivität der zur Gasphasenoxidation eingesetzten Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme nimmt mit zunehmender Betriebsdauer ab. Es gelangt ein höherer Anteil nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe oder teiloxidierten Intermediate in weiter stromabwärts gelegene Bereiche der Katalysatorschüttung. Die Reaktion verlagert sich zunehmend zum Reaktorausgang und der Hot Spot wandert stromabwärts. Man kann der Katalysatordeaktivierung in begrenztem Umfang durch Erhöhung der Temperatur des Wärmeträgermediums entgegenwirken. Die Erhöhung der Temperatur des Wärmeträgermediums und/oder die Verschiebung des Hot Spots führen bei mehrlagigen Katalysatorsystemen dazu, dass die Temperatur, mit der das Gasgemisch in eine nachgelagerte Katalysatorlage eintritt, steigt. Da nachgelagerte Katalysatorlagen in der Regel zwar aktiver aber weniger selektiv sind, nehmen unerwünschte Überoxidation und andere Nebenreaktionen zu. Die zwei genannten Effekte bewirken, dass mit der Betriebsdauer die Produktausbeute bzw. Selektivität sinkt.

Im Allgemeinen wird demnach trotz der aufgezeigten Probleme die Aktivität ausgehend vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang gesteigert, da die geringe Aktivität der ersten Katalysatorlagen eine hohe Selektivität und damit eine hohe Ausbeute an gewünschten Produkt bewirkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Katalysatorsystem zur Gasphasenoxidation bereitzustellen, das eine möglichst gleichmäßige thermische Belastung des Katalysatorsystems aufweist. Es ist somit ferner die Aufgabe, ein Katalysatorsystem zur Gasphasenoxidation bereitzustellen, das den anfänglichen Hot Spot möglichst nahe am Reaktoreingang ausbildet.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, mit der Maßgabe, dass der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist.

Als Katalysatorlage wird die Schüttung eines Katalysators mit im Wesentlichen einheitlicher Aktivität angesehen, d. h. mit im Wesentlichen einheitlicher Zusammensetzung der Aktivmasse, Aktivmasseanteil und Packungsdichte (abgesehen von unvermeidlichen Fluktuationen beim Befüllen des Reaktors). Aufeinanderfolgende Katalysatorlagen unterscheiden sich somit in der Aktivität der enthaltenen Katalysatoren.

In der vorliegenden Erfindung wird die Aktivität einer Katalysatorlage wie folgt definiert: Je höher der Umsatz für ein spezielles Eduktgemisch bei gleicher Salzbadtemperatur ist, desto höher ist die Aktivität.

Eine höhere Aktivität der Katalysatoren kann beispielsweise durch Zugabe, bzw. erhöhte Zugabe von aktivitätserhöhender Promotoren in die Aktivmasse und/oder durch geringere Zugabe aktivitätssenkender Promotoren und/oder durch eine höhere BET-Oberfläche der Katalysatoren und/oder durch einen höheren Aktivmassenanteil, d.h. durch eine höhere Aktivmasse pro Rohrvolumen und/oder durch Zunahme des Leer-
raumes zwischen den einzelnen Katalysatorformkörpern und/oder durch Abnahme des Gehalts an Inertstoffen erreicht werden. Ferner kann eine höhere Aktivität durch eine spezielle Porenverteilung erreicht werden.

Bevorzugt umfasst die katalytisch aktive Masse aller Katalysatoren zumindest Vanadiumoxid und Titandioxid. Maßnahmen zur Steuerung der Aktivität von Gasphasenoxida-
tionskatalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid sind dem Fachmann an sich bekannt.

So können in der katalytisch aktiven Masse oxidische Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen.

- Als aktivitätsbeeinflussende Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Cäsiumoxid, Lithium-, Kalium- und Rubidiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid genannt. In der Regel wird aus dieser Gruppe Cäsium als Promotor verwendet. Als Quellen dieser Elemente kommen die Oxide oder Hydroxide oder die thermisch in Oxide überführbare Salze wie Carboxylate, insbesondere die Acetate, Malonate oder Oxalate, Carbonate, Hydrogencarbonate oder Nitrate in Betracht. Ferner eignen sich oxidische Phosphorverbindungen insbesondere Phosphorpentoxid als aktivitätsbeeinflussende Promotoren. Als Phosphorquelle kommen insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäureester und vor allem Ammoniumdihydrogenphosphat in Betracht. Als aktivitätserhöhender Zusatz eignen sich weiterhin verschiedene Antimonoxide, insbesondere Antimontrioxid.
- Eine weitere Möglichkeit der Aktivitätssteuerung besteht in der Variation des Anteils der Aktivmasse am Gesamtgewicht des Katalysators, wobei höhere Aktivmassengehalte eine höhere Aktivität bedingen und umgekehrt.
- Vorteilhaft wird die höhere Aktivität der vorgelagerten Katalysatorlage durch einen geringeren Gehalt an Cäsium in der Aktivmasse, durch eine höhere Aktivmasse pro Rohrvolumen, durch einen höheren Gehalt an Vanadium in der Aktivmasse, durch eine höhere BET-Oberfläche der Katalysatoren oder durch eine Kombination aus den genannten Möglichkeiten erreicht. Bevorzugt wird die höhere Aktivität der vorgelagerten Katalysatorlage durch einen geringeren Gehalt an Cäsium oder durch eine höhere Aktivmasse pro Rohrvolumen erreicht, insbesondere durch einen geringeren Gehalt an Cäsium.
- Im Fall der Aktivitätssteuerung durch eine geringere Zugabe an Cäsium zur Aktivmasse wird in der vorgelagerten Katalysatorlage vorteilhaft 1 bis 50 % weniger Cäsium, bezogen auf den Cäsiumgehalt der nachfolgenden Katalysatorlage, eingesetzt. Bevorzugt wird 5 bis 25 %, bezogen auf den Cäsiumgehalt der nachfolgenden Katalysatorlage, eingesetzt, insbesondere 10 bis 20 % weniger Cäsium.
- Im Fall der Aktivitätssteuerung durch eine Erhöhung der Aktivmasse wird in der vorgelagerten Katalysatorlage vorteilhaft 105 bis 200 % Aktivmasse, bezogen auf die Aktivmasse der nachfolgenden Katalysatorlage, verwendet. Bevorzugt wird 110 bis 150 % Aktivmasse, bezogen auf die Aktivmasse der nachfolgenden Katalysatorlage, verwendet, insbesondere 120 bis 130 % Aktivmasse.
- Im Fall der Aktivitätssteuerung durch eine erhöhte Zugabe an Vanadium zur Aktivmasse wird in der vorgelagerten Katalysatorlage vorteilhaft 105 bis 200 % Vanadium, bezogen auf den Vanadiumgehalt der nachfolgenden Katalysatorlage, eingesetzt. Bevor-

zugt wird 110 bis 150 % Vanadium, bezogen auf den Vanadiumgehalt der nachfolgenden Katalysatorlage, eingesetzt, insbesondere 120 bis 130 % Vanadium.

Im Fall der Aktivitätssteuerung durch eine erhöhte BET-Oberfläche des Katalysators weist in der vorgelagerten Katalysatorlage der Katalysator vorteilhaft eine um 5 bis 100 % erhöhte BET-Oberfläche, bezogen auf die BET-Oberfläche des Katalysators der nachfolgenden Katalysatorlage, auf. Bevorzugt weist der Katalysator eine um 10 bis 50 % erhöhte BET-Oberfläche auf, insbesondere eine um 20 bis 30 % erhöhte.

Bei der Verwendung von Kombinationen aus den aufgezeigten Aktivitätsstrukturierungen können die geeigneten Kombinationen und deren Mengenangabe durch wenige Versuche durch den Fachmann ermittelt werden.

Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten des Katalysators liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 50 m²/g, bevorzugt bei 5 bis 40 m²/g, insbesondere bei 9 bis 35 m²/g.

Der Aktivmassenanteil liegt vorzugsweise bei 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere bei 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich im Allgemeinen um Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Die Schichtdicke der katalytisch aktiven Masse beträgt in der Regel 0,02 bis 0,25 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 mm. Im Allgemeinen weisen die Katalysatoren eine schalenförmig aufgebrachte Aktivmasseschicht mit im wesentlichen homogener chemischer Zusammensetzung auf.

Ferner können auf einen Träger auch nacheinander zwei oder mehrere unterschiedliche Aktivmassenschichten aufgebracht werden. Es wird dann von einem Zwei- oder Mehr-Schichten-Katalysator gesprochen (siehe beispielsweise DE 19839001 A1).

Als inertes Trägermaterial können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation von aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, wie beispielsweise in WO 2004/103561 auf den Seiten 5 und 6 beschrieben. Bevorzugt wird Steatit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm oder von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 5 bis 9 mm, einer Länge von 4 bis 7 mm und einem Innendurchmesser von 3 bis 7 mm verwendet.

Die Aufbringung der einzelnen Schichten des Schalenkatalysators kann mit beliebigen an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen in der Dragiertrommel oder Beschichtung mit einer Lösung oder Suspension in einer Wirbelschicht, wie beispielsweise in WO 2005/030388, DE 4006935 A1, DE 19824532 A1, EP 0966324 B1 beschrieben.

Nach der vorgelagerten Katalysatorlage und der inaktivsten Katalysatorlage folgt mindestens eine weitere Lage, vorteilhaft zwei bis vier weitere Lagen, insbesondere zwei oder drei weitere Katalysatorlagen.

5

Vorteilhaft weist in einem Vierlagen-Katalysatorsystem die vorgelagerte Katalysatorlage, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 1 bis 40 %, bevorzugt 5 bis 25 %, insbesondere 10 bis 20 %, auf. Die zweite Katalysatorlage weist vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 15 bis 75 %, bevorzugt 25 bis 60 %, insbesondere 30 bis 50 %, auf. Die dritte Katalysatorlage weist vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 5 bis 45 %, bevorzugt 10 bis 40 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf. Die vierte Katalysatorlage weist ebenso vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 5 bis 45 %, bevorzugt 10 bis 40 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf.

15

Vorteilhaft beträgt in einem Vierlagen-Katalysatorsystem die Schüttungslänge der vorgelagerten Katalysatorlage 5 cm bis 120 cm, bevorzugt 15 cm bis 75 cm, insbesondere 30 cm bis 60 cm, die Schüttungslänge der zweiten Katalysatorlage 45 cm bis 225 cm, bevorzugt 75 cm bis 180 cm, insbesondere 90 cm bis 150 cm, die Schüttungslänge der dritten Katalysatorlage 15 cm bis 135 cm, bevorzugt 30 cm bis 120 cm, insbesondere 45 cm bis 90 cm und die Schüttungslänge der vierten Katalysatorlage 15 cm bis 135 cm, bevorzugt 30 cm bis 120 cm, insbesondere 45 cm bis 90 cm.

Vorteilhaft weist in einem Fünflagen-Katalysatorsystem die vorgelagerte Katalysatorlage, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 1 bis 40 %, bevorzugt 5 bis 25 %, insbesondere 10 bis 20 %, auf. Die zweite Katalysatorlage weist vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 15 bis 75 %, bevorzugt 25 bis 60 %, insbesondere 30 bis 50 %, auf. Die dritte Katalysatorlage weist vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 5 bis 45 %, bevorzugt 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 20 %, auf. Die vierte Katalysatorlage weist vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 5 bis 45 %, bevorzugt 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 25 %, auf. Die fünfte Katalysatorlage weist ebenso vorteilhaft, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, 5 bis 45 %, bevorzugt 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 25 %, auf.

35

Vorteilhaft beträgt in einem Fünflagen-Katalysatorsystem die Schüttungslänge der vorgelagerten Katalysatorlage 5 cm bis 120 cm, bevorzugt 15 cm bis 75 cm, insbesondere 30 cm bis 60 cm, die Schüttungslänge der zweiten Katalysatorlage 45 cm bis 225 cm, bevorzugt 75 cm bis 180 cm, insbesondere 90 cm bis 150 cm, die Schüttungslänge der dritten Katalysatorlage 15 cm bis 135 cm, bevorzugt 15 cm bis 90 cm, insbesondere 30 cm bis 60 cm, die Schüttungslänge der vierten Katalysatorlage 15 cm bis 135 cm, bevorzugt 15 cm bis 90 cm, insbesondere 30 cm bis 75 cm und die Schüttungslänge der

40

fünften Katalysatorlage 15 cm bis 135 cm, bevorzugt 15 cm bis 90 cm, insbesondere 30 cm bis 75 cm.

- Die vorgelagerte Katalysatorlage macht demnach vorteilhaft 1 bis 40 Prozent der gesamten Schüttungslänge des Katalysatorsystems aus, bevorzugt 5 bis 25, insbesondere 10 bis 20 Prozent.

Vorteilhaft bilden sich in der vorgelagerten Katalysatorlage keine Hot Spots aus.

- Die Aktivität nimmt vorteilhaft von der inaktivsten Katalysatorlage in Strömungsrichtung kontinuierlich zu.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Vierlagen-Katalysatorsystems inklusive Vorlage zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid weist

15

- a) der vorgelagerte Katalysator (Vorlage) auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

20

- b) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

25

- c) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

30

- d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

35

- wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

40

Das eingesetzte Titandioxid in Anatasform weist vorteilhaft eine BET Oberfläche von 5 bis 50 m²/g auf, insbesondere 15 bis 40 m²/g. Es können auch Mischungen von Titandioxid in Anatasform mit unterschiedlicher BET Oberfläche eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die resultierende BET-Oberfläche einen Wert von 15 bis 40 m²/g aufweist. Die einzelnen Katalysatorschichten können auch Titandioxid mit unterschiedlichen BET-Oberflächen aufweisen. Bevorzugt nimmt die BET-Oberfläche des eingesetzten Titandioxids von der Katalysatorlage b) zur Katalysatorlage d) zu.

Die Aktivität der Katalysatorlagen nimmt vorteilhaft von Lage b) zu Lage d) zu.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Fünflagen-Katalysatorsystems inklusive Vorlage weist

- a) der vorgelagerte Katalysator (Vorlage) auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃ oder Nb₂O₅, 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasform,
- b) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃ oder Nb₂O₅, 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasform,
- c1) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃ oder Nb₂O₅, 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasform,
- c2) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃ oder Nb₂O₅, 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasform,
- d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse auf, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V₂O₅, 0 bis 4 Gew.-% Sb₂O₃ oder Nb₂O₅, 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO₂ in Anatasform,

wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

5 Allgemein können die Katalysatorlagen, z.B. b), c1), c2) und/oder d), auch so angeordnet sein, dass sie jeweils aus zwei oder mehreren Legen bestehen. Diese Zwischenlagen haben vorteilhaft intermediate Katalysatorzusammensetzungen.

10 Anstelle von gegeneinander abgegrenzter Lagen der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher Übergang der Lagen und ein quasi-gleichmässiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, dass man beim Übergang von einer Lage zur nächsten Lage eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander folgenden Katalysatoren vornimmt.

15 Die Katalysatoren werden zur Reaktion schichtweise in die Rohre eines Rohbündelreaktors gefüllt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.

20 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der wenigstens einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlage leitet, wobei der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorteilhaft zur Gasphasenoxidation aromatischer C₆- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, den Xylole, Toluol, Naphthalin oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Benzoesäure und/oder Pyromellithsäuredianhydrid.

30 Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin. Die Gasphasenreaktionen zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid sind allgemein bekannt und beispielsweise in WO 2004/103561 auf der Seite 6 beschrieben.

35 Durch die vorliegende Erfindung wird ein Katalysatorsystem zur Verfügung gestellt, dessen anfänglicher Hot Spot sich sehr nahe am Reaktoreingang ausbildet. Durch die stärkere Nutzung der zum Reaktoreingang hin gelegenen Katalysatorschüttung können längere Standzeiten erreicht werden. Ferner treten die genannten unerwünschten Nebenreaktionen durch das Wandern des Hot Spots in aktivere Katalysatorlagen erst zu
40 einem späteren Zeitpunkt auf als bei Katalysatorsysteme aus dem Stand der Technik.

Beispiele

Herstellung der Katalysatoren

5 Katalysator VL1 (Vorlage)

Nach 18-stündigem Rühren wurden in einer Dragiertrommel 228,5 g einer Suspension, bestehend aus 104,9 g Oxalsäure, 39,4 g Vanadiumpentoxid, 17,0 g Antimonoxid, 2,73 g Cäsiumsulfat, 2,95 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 149 g Formamid, 466,3 g Titandioxid und 720,0 g Wasser bei 160 °C zusammen mit 12,5 g organischem Binder auf 1400 g Steatitringe der Dimension 8x6x5 mm (Durchmesser außen x Höhe x Durchmesser innen) aufgebracht. In einem zweiten Schritt wurden die so beschichteten Ringe mit 236,9 g einer zweiten Suspension, die ebenso zuvor 18 h gerührt wurde, bestehend aus 56,7 g Oxalsäure, 21,0 g Vanadiumpentoxid, 2,73 g Cäsiumsulfat, 198 g Formamid, 502,1 g Titandioxid und 720,3 g Wasser zusammen mit 12,7 g organischem Binder beschichtet.

Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrachte Aktivmasse 9,7 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 5,75 % V_2O_5 , 1,6 % Sb_2O_3 , 0,38 % Cs, 0,08 % P, Rest TiO_2 .

20 Katalysator HL1 (1. Hauptlage)

Herstellung analog VL1 unter Variation der Zusammensetzung der Suspension. Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrachte Aktivmasse 9,2 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 5,81 % V_2O_5 , 1,64 % Sb_2O_3 , 0,44 % Cs, 0,11 % P, Rest TiO_2 .

25

Katalysator HL2 (2. Hauptlage)

Herstellung analog VL1 unter Variation der Zusammensetzung der Suspension. Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrachte Aktivmasse 9,3 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 5,66 % V_2O_5 , 1,58 % Sb_2O_3 , 0,18 % Cs, 0,10 % P, Rest TiO_2 .

30

Katalysator HL3 (3. Hauptlage)

Herstellung analog VL1 unter Variation der Zusammensetzung der ersten Suspension. Eine zweite Beschichtung wird nicht durchgeführt. Nach Kalzination des Katalysators für eine Stunde bei 450 °C betrug die auf die Steatitringe aufgebrachte Aktivmasse 9,9 %. Die analysierte Zusammensetzung der Aktivmasse bestand aus 7,42 % V_2O_5 , 3,2 % Sb_2O_3 , 0,07 % Cs, 0,17 % P, Rest TiO_2 .

35

Axiale Zusammensetzung des Katalysatorsystems

A) Nicht erfindungsgemäß

Die Katalysatoren wurden in ein Reaktorrohr von 25 mm Innendurchmesser eingefüllt.

- 5 Ausgehend vom Reaktoreingang setzte sich das Katalysatorbett folgendermaßen zusammen: VL1/HL1/HL2/HL3 = 0/180/90/60 cm.

B) Erfindungsgemäß

Die Katalysatoren wurden in ein Reaktorrohr von 25 mm Innendurchmesser eingefüllt.

- 10 Ausgehend vom Reaktoreingang setzte sich das Katalysatorbett folgendermaßen zusammen: VL1/HL1/HL2/HL3 = 45/135/90/60 cm.

Katalytische Ergebnisse

Bei gleichem Volumenstrom (4 Nm³/h) werden nach dem Hochfahren auf 80 g/Nm³

- 15 folgende Ergebnisse erzielt:

Katalysator	Laufzeit in Tagen	Salzbadtemperatur in °C	Hotspot-Temperatur in °C	Hotspot-Lage ab Reaktoreingang in cm	o-Xylol-Beladung in g/Nm ³	PSA-Ausbeute in m/m%
A (nicht erfindungsgemäß)	22	356	440	90	80,5	114,3
B (erfindungsgemäß)	24	355	442	75	80,1	114,4

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, das mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, mit der Maßgabe, dass der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist.
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vorgelagerte Katalysatorlage 5 bis 25 Prozent der gesamten Katalysatorschüttung ausmacht.
3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich in der vorgelagerten Katalysatorlage keine Hot Spots ausbilden.
4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die höhere Aktivität der vorgelagerten Katalysatorlage durch einen geringeren Gehalt an Cäsium, durch eine höhere Aktivmasse pro Rohrvolumen, durch einen höheren Gehalt an Vanadium, durch eine höhere BET-Oberfläche oder durch eine Kombination aus diesen Möglichkeiten eingestellt wird.
5. Katalysatorsystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die höhere Aktivität der vorgelagerten Katalysatorlage durch einen um 5 bis 25 % geringeren Gehalt an Cäsium, und/oder durch die Verwendung von 110 bis 150 % Aktivmasse, oder durch den Einsatz von 110 bis 150 % Vanadium und/oder durch eine um 10 bis 50 % höhere BET-Oberfläche, bezogen die nachfolgende Katalysatorlage, eingestellt wird.
6. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Vierlagen-Katalysatorsystem die vorgelagerte Katalysatorlage 5 bis 25 %, die zweite Katalysatorlage 25 bis 60 %, die dritte Katalysatorlage 10 bis 40 % und die vierte Katalysatorlage 10 bis 40 %, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, aufweist.
7. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Fünflagen-Katalysatorsystem die vorgelagerte Katalysatorlage 5 bis 25 %, die zweite Katalysatorlage 25 bis 60 %, die dritte Katalysatorlage 5 bis 30 %, die vierte Katalysatorlage 5 bis 30 %, die fünfte Katalysatorlage 5 bis 30 %, bezogen auf die Gesamtlänge des Katalysatorbettes, aufweist.
8. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 6, das vier übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei

- 5 a) der vorgelagerte Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 10 b) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 15 c) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 20 d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform.
- 25 9. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5 und 7, das fünf übereinander angeordnete Katalysatorlagen aufweist, wobei
- 30 a) der vorgelagerte Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 35 b) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 11 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 40 c1) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den

gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

5 c2) der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

10

d) und der nächste in Strömungsrichtung angeordnete Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 4 Gew.-% Sb_2O_3 oder Nb_2O_5 , 0 bis 0,5 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform.

15

10. Katalysatorsystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der Katalysatoren von der Katalysatorlage b) zur Katalysatorlage d) zunimmt.

20

11. Verfahren zur Gasphasenoxidation, bei dem man einen gasförmigen Strom, der wenigstens einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff umfasst, durch mindestens drei im Reaktionsrohr übereinander angeordnete Katalysatorlage leitet, wobei der inaktivsten Katalysatorlage mindestens eine aktivere Katalysatorlage in Strömungsrichtung vorgelagert ist.

25

12. Verfahren nach Anspruch 11 zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31
 ADD. C07D307/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3 August 1982 (1982-08-03)	1-7, 11
Y	claims 1-3; figure 4 column 1, line 19 - column 4, line 12	8-10, 12
X	US 6 005 121 A (EBNER JERRY R [US] ET AL) 21 December 1999 (1999-12-21)	1-7, 11
Y	column 17, line 20 - line 49 column 1, line 29 - column 2, line 54	8-10, 12
X	GB 1 030 507 A (HARPENER BERGBAU AG) 25 May 1966 (1966-05-25)	1-7, 11
Y	the whole document	8-10, 12
X	EP 1 164 120 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 19 December 2001 (2001-12-19)	1-7, 11
Y	paragraphs [0002], [0004], [0008] claim 1	8-10, 12
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2007

Date of mailing of the international search report

03/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053376

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 063 222 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 27 December 2000 (2000-12-27) cited in the application paragraphs [0010] - [0013], [0030] - [0032] -----	8-10,12
P,X	WO 2006/092305 A (SUED CHEMIE AG [DE]; GUECKEL CHRISTIAN [US]; DIALER HARALD [DE]; ESTEN) 8 September 2006 (2006-09-08) examples -----	1-12
P,X	WO 2006/092304 A (SUED CHEMIE AG [DE]; GUECKEL CHRISTIAN [US]; DIALER HARALD [DE]; ESTEN) 8 September 2006 (2006-09-08) examples -----	1-12
P,X	WO 2006/082215 A (BASF AG [DE]; MEISSNER RUPRECHT [DE]; ALLMANN HANS-MARTIN [DE]; HESSE) 10 August 2006 (2006-08-10) page 3, line 1 - line 27 claim 5 -----	1-12
P,X	WO 2006/053732 A (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; STORCK SEBASTIAN [DE]; ZUEHLKE JUERGEN) 26 May 2006 (2006-05-26) page 5, line 40 - page 6, line 10 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4342699	A	03-08-1982	NONE
US 6005121	A	21-12-1999	AT 174583 T 15-01-1999
		AU 658217 B2	06-04-1995
		AU 2317892 A	11-02-1993
		BR 9206256 A	10-10-1995
		CA 2110579 A1	21-01-1993
		CN 1068324 A	27-01-1993
		CZ 9302822 A3	13-04-1994
		DE 69227906 D1	28-01-1999
		DE 69227906 T2	01-07-1999
		EP 0593646 A1	27-04-1994
		ES 2125902 T3	16-03-1999
		HU 66868 A2	30-01-1995
		IL 102436 A	31-10-1996
		JP 3424928 B2	07-07-2003
		JP 6508850 T	06-10-1994
		MX 9203992 A1	01-08-1993
		NZ 243467 A	27-06-1994
		SK 1994 A3	07-09-1994
		TW 215086 B	21-10-1993
		WO 9301155 A1	21-01-1993
		ZA 9205058 A	28-04-1993
GB 1030507	A	25-05-1966	NONE
EP 1164120	A2	19-12-2001	BR 0102347 A 02-04-2002
		CN 1328988 A	02-01-2002
		DE 60110497 D1	09-06-2005
		DE 60110497 T2	23-02-2006
		JP 2001354612 A	25-12-2001
		US 2003060659 A1	27-03-2003
EP 1063222	A	27-12-2000	CN 1280979 A 24-01-2001
		ID 26441 A	28-12-2000
		KR 20010049610 A	15-06-2001
		TW 568903 B	01-01-2004
		US 6380399 B1	30-04-2002
WO 2006092305	A	08-09-2006	NONE
WO 2006092304	A	08-09-2006	DE 102005009473 A1 07-09-2006
WO 2006082215	A	10-08-2006	DE 102005004926 A1 03-08-2006
WO 2006053732	A	26-05-2006	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053376

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31
ADD. C07D307/89

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3. August 1982 (1982-08-03)	1-7, 11
Y	Ansprüche 1-3; Abbildung 4 Spalte 1, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 12	8-10, 12
X	US 6 005 121 A (EBNER JERRY R [US] ET AL) 21. Dezember 1999 (1999-12-21)	1-7, 11
Y	Spalte 17, Zeile 20 - Zeile 49 Spalte 1, Zeile 29 - Spalte 2, Zeile 54	8-10, 12
X	GB 1 030 507 A (HARPENER BERGBAU AG) 25. Mai 1966 (1966-05-25)	1-7, 11
Y	das ganze Dokument	8-10, 12
X	EP 1 164 120 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 19. Dezember 2001 (2001-12-19)	1-7, 11
Y	Absätze [0002], [0004], [0008] Anspruch 1	8-10, 12
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besselmann, Sonja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 063 222 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0010] - [0013], [0030] - [0032] -----	8-10,12
P,X	WO 2006/092305 A (SUED CHEMIE AG [DE]; GUECKEL CHRISTIAN [US]; DIALER HARALD [DE]; ESTEN) 8. September 2006 (2006-09-08) Beispiele -----	1-12
P,X	WO 2006/092304 A (SUED CHEMIE AG [DE]; GUECKEL CHRISTIAN [US]; DIALER HARALD [DE]; ESTEN) 8. September 2006 (2006-09-08) Beispiele -----	1-12
P,X	WO 2006/082215 A (BASF AG [DE]; MEISSNER RUPRECHT [DE]; ALLMANN HANS-MARTIN [DE]; HESSE) 10. August 2006 (2006-08-10) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 27 Anspruch 5 -----	1-12
P,X	WO 2006/053732 A (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; STORCK SEBASTIAN [DE]; ZUEHLKE JUERGEN) 26. Mai 2006 (2006-05-26) Seite 5, Zeile 40 - Seite 6, Zeile 10 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4342699	A	03-08-1982	KEINE
US 6005121	A	21-12-1999	AT 174583 T 15-01-1999
		AU 658217 B2 06-04-1995	
		AU 2317892 A 11-02-1993	
		BR 9206256 A 10-10-1995	
		CA 2110579 A1 21-01-1993	
		CN 1068324 A 27-01-1993	
		CZ 9302822 A3 13-04-1994	
		DE 69227906 D1 28-01-1999	
		DE 69227906 T2 01-07-1999	
		EP 0593646 A1 27-04-1994	
		ES 2125902 T3 16-03-1999	
		HU 66868 A2 30-01-1995	
		IL 102436 A 31-10-1996	
		JP 3424928 B2 07-07-2003	
		JP 6508850 T 06-10-1994	
		MX 9203992 A1 01-08-1993	
		NZ 243467 A 27-06-1994	
		SK 1994 A3 07-09-1994	
		TW 215086 B 21-10-1993	
		WO 9301155 A1 21-01-1993	
		ZA 9205058 A 28-04-1993	
GB 1030507	A	25-05-1966	KEINE
EP 1164120	A2	19-12-2001	BR 0102347 A 02-04-2002
		CN 1328988 A 02-01-2002	
		DE 60110497 D1 09-06-2005	
		DE 60110497 T2 23-02-2006	
		JP 2001354612 A 25-12-2001	
		US 2003060659 A1 27-03-2003	
EP 1063222	A	27-12-2000	CN 1280979 A 24-01-2001
		ID 26441 A 28-12-2000	
		KR 20010049610 A 15-06-2001	
		TW 568903 B 01-01-2004	
		US 6380399 B1 30-04-2002	
WO 2006092305	A	08-09-2006	KEINE
WO 2006092304	A	08-09-2006	DE 102005009473 A1 07-09-2006
WO 2006082215	A	10-08-2006	DE 102005004926 A1 03-08-2006
WO 2006053732	A	26-05-2006	KEINE