

(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
27. März 2008 (27.03.2008)

PCT

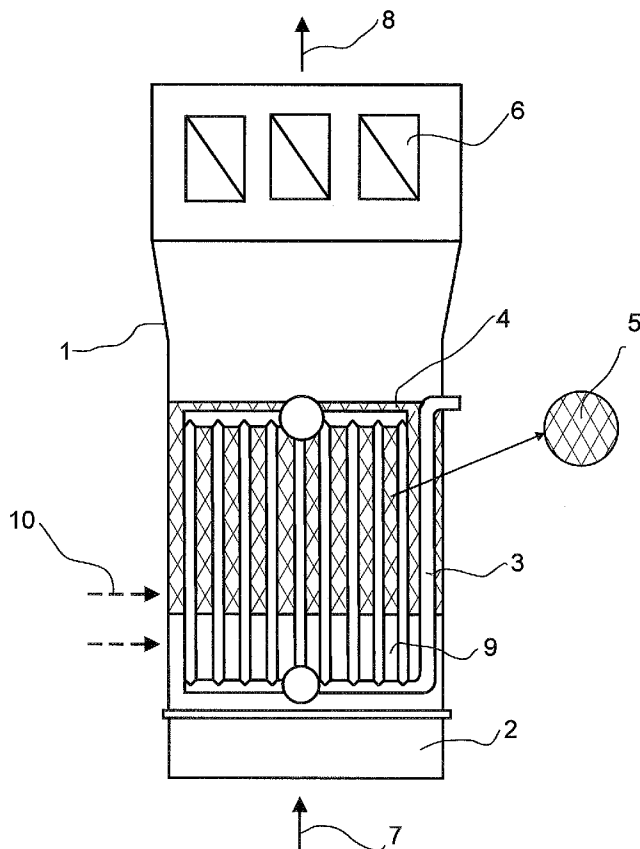
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/034770 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 209/36 (2006.01) B01J 8/18 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/059703
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2007 (14.09.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
06120885.6 19. September 2006 (19.09.2006) 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): SEIDEMANN, Lothar [DE/DE]; Gartenfeldstr. 10, 68169 Mannheim (DE). KÖNIGSMANN, Lucia [RO/DE]; Gritznerstr. 1, 76227 Karlsruhe (DE). SCHNEIDER, Christian [DE/DE]; Elisabethstr. 11, 68165 Mannheim (DE). SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstr. 4, 67434 Neustadt (DE). STÜTZER, Dieter [DE/DE]; Carl-Zimmermann-Str. 21, 67373 Dudenhofen (DE). LIEKENS, Celine [BE/BE]; Jonkersaard, B-2650 Edegem (BE).
- (74) Anwalt: HUH, Michael; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUH, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AROMATIC AMINES IN A FLUIDIZED BED REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN AMINEN IN EINEM WIRBELSCHICHT-REAKTOR



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing aromatic amines by catalytically hydrogenating the corresponding nitro compound in a fluidized bed reactor. In said method, a gaseous reaction mixture containing the nitro compound and hydrogen flows from the bottom to the top of a heterogeneous particulate catalyst that forms a fluidized bed. Said method is characterized in that baffles are provided in the fluidized bed, said baffles dividing the fluidized bed into a plurality of cells horizontally disposed in the fluidized bed reactor and a plurality of cells vertically disposed in the fluidized bed reactor. Furthermore, the cell walls are gas-permeable and are provided with openings which ensure that the heterogeneous particulate catalyst reaches a transfer rate ranging from 1 to 100 liters/hour per liter of reactor volume in the vertical direction.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindung in einem Wirbelschichtreaktor, wobei ein gasförmiges Reaktionsgemisch, enthaltend die Nitroverbindung und Wasserstoff, einen heterogenen partikelförmigen, eine Wirbelschicht ausbildenden Katalysator von unten nach oben durchströmt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Wirbelschicht Einbauten vorgesehen sind, die die Wirbelschicht in eine Mehrzahl von horizontal sowie eine Mehrzahl von vertikal im Wirbelschichtreaktor angeordneten Zellen aufteilen, mit Zellwänden, die gasdurchlässig sind und die Öffnungen aufweisen, die eine Austauschzahl des heterogenen, partikelförmigen Katalysators in vertikaler

Richtung im Bereich von 1 bis 100 Liter/Stunde pro Liter Reaktorvolumen gewährleisten.

WO 2008/034770 A1



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen in einem Wirbelschichtreaktor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen in einem Wirbelschichtreaktor, insbesondere die Herstellung von Anilin durch katalytische Hydrierung von Nitrobenzol.

Aus DE-A 2 849 002 ist ein Verfahren zur katalytischen Gasphasen-Hydrierung von aromatischen Aminen an Palladium-haltigen Trägerkatalysatoren bekannt, das bevorzugt in Rohrreaktoren durchgeführt wird, wobei die Reaktionswärme mit einer geeigneten Wärmeträgerflüssigkeit, deren Temperatur in einem Bereich von etwa 150 bis 350 °C gehalten wird, abgeführt wird. Nachteilig ist die begrenzte mögliche Wärmeabfuhr: Die möglichen Wärmestromdichten für die Abfuhr von Reaktionswärme durch einen Wärmeübertrager liegen für ortsfest angebrachte Trägerkatalysatoren im Bereich von 0,5 bis 5 kW pro Quadratmeter, so dass bei stark exothermen Reaktionen, speziell die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin, die Abführung der Reaktionswärme bei Verwendung eines Rohrreaktors auf Schwierigkeiten stößt.

Entsprechend wurde vorgeschlagen, die Hydrierung zu aromatischen Aminen in Wirbelschichtreaktoren durchzuführen, die für ihre sehr guten Wärmeübergangseigenschaften bekannt sind. Derartige Verfahren sind beispielsweise in DE-A 1 114 820 und DE-A 1 133 394 beschrieben: Als Hydrierkatalysatoren kommen nach den genannten Druckschriften die Schwermetalle der 1. und 5. bis 7. Gruppe des Periodensystems sowie der Eisen- und Platingruppe, beispielsweise Kupfer, Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt oder Gemische hiervon, also wie ihre Oxide, Sulfide oder Halogenide, gegebenenfalls zusammen mit Bor oder Bor-Verbindungen, in Betracht. Die Katalysatoren können auf unterschiedliche Träger aufgebracht sein. Die Katalysatoren weisen eine geringe Korngröße auf, beispielhaft von 0,3 mm, und werden durch das zu hydrierende Ausgangsgemisch und den für die Hydrierung notwendigen Wasserstoff, gegebenenfalls in Mischung mit einem Inertgas, in wirbelnder Bewegung gehalten.

Im Verfahren des Hauptpatentes DE-A 114 820 wird drucklos gearbeitet, abweichend hiervon im Verfahren des Zusatzpatentes DE-A 1 133 194, bei erhöhtem Druck von mindestens 3 Atmosphären Überdruck, wobei eine längere Lebensdauer des Katalysators erreicht werden soll.

Aufgrund der sehr guten Wärmeabfuhreigenschaften des Wirbelbettes, wo zur Abfuhr von Reaktionswärme Wärmestromdichten im Bereich von 10 bis 100 kW pro Quadratmeter

realisiert werden können, kann der Wirbelbettreaktor für die favorisierte isotherme Reaktionsführung deutlich einfacher im Vergleich zu Rohrreaktoren gestaltet werden, die aufwändig gekühlt werden müssen.

- 5 Als nachteilig erweist sich die Wirbelschicht jedoch hinsichtlich des Stoffübergangs, da durch die Bildung von feststoffarmen Gasblasen der Kontakt zwischen Katalysator und Reaktionspartnern in bekannter Weise limitiert ist. Dies hat zur Folge, dass ein Teil der aromatischen Nitroverbindungen nicht in Kontakt mit dem wirbelnden Trägerkatalysator kommt und er die Reaktionszone nicht umgesetzt verlässt. Dadurch sinkt nicht nur der
- 10 Umsatz, sondern es ergeben sich auch weitere Nachteile: Beispielsweise erweist sich nicht umgesetztes Nitrobenzol im Anilin störend bei der Herstellung von Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das ein wichtiges Zwischenprodukt in der Polyurethan-Wertschöpfungskette ist.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, das Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen in einem Wirbelschichtreaktor weiter zu verbessern.

15

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen in einem Wirbelschichtreaktor durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindung, wobei ein gasförmiges Reaktionsgemisch, enthaltend die Nitroverbindung und Wasserstoff, einen heterogenen partikelförmigen, eine Wirbelschicht ausbildenden Katalysator von unten nach oben durchströmt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Wirbelschicht Einbauten vorgesehen sind, die die Wirbelschicht in eine Mehrzahl von horizontal sowie eine Mehrzahl von vertikal im Wirbelschichtreaktor angeordneten Zellen austeilen, mit Zellwänden, die gasdurchlässig sind und die Öffnungen aufweisen, die eine Austauschzahl des heterogenen, partikelförmigen Katalysators in vertikaler Richtung im Bereich von 1 bis 100 Litern/Stunde pro Liter Reaktorvolumen gewährleisten.

20

25

Es wurde gefunden, dass es wesentlich ist, die Wirbelschicht mittels Einbauten sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung in Zellen aufzuteilen, das heißt in von Zellwänden umschlossene Hohlräume, wobei die Zellwände gasdurchlässig sind und Öffnungen aufweisen, die in vertikaler Richtung im Wirbelschichtreaktor einen Feststoffaustausch erlauben. Darüber hinaus können in den Zellwänden Öffnungen vorgesehen sein, die einen Feststoffaustausch in horizontaler Richtung erlauben. Der heterogene partikelförmige Katalysator kann sich somit zwar in vertikaler Richtung und gegebenenfalls auch in horizontaler Richtung durch den Wirbelschichtreaktor bewegen, er wird aber in den einzelnen Zellen im

30

35

Vergleich zu einer Wirbelschicht ohne dieselben zurückgehalten, wobei die oben definierten Austauschzahlen gewährleistet werden.

Die Austauschzahl wird durch den Einsatz von radioaktiv markierten Feststoff-Tracer-
5 Partikeln bestimmt, die in das wirbelnde Reaktionssystem eingegeben werden, wie bei-
spielsweise in: G. Reed "Radioisotope techniques for problem-solving in industrial process
plants", Chapter 9 ("Measurement of residence times and residence-time distribution"),
p. 112-137, (J.S. Charlton, ed.), Leonard Hill, Glasgow and London 1986, (ISBN 0-249-
44171-3), beschrieben. Über die Aufnahme von Zeit und Ort dieser radioaktiv markierten
10 Partikel kann die Feststoffbewegung lokal bestimmt und die Austauschzahl abgeleitet wer-
den (G. Reed in: "Radioisotope techniques for problem-solving in industrial process plants",
Chapter 11 ("Miscellaneous radiotracer applications", 11.1."Mixing and blending
studies"), p. 167-176, (J. S. Charlton, ed.), Leonard Hill, Glasgow and London 1986, (ISBN
0-249-44171-3).

15

Durch die gezielte Auswahl der Geometrie der Zellen kann die Verweilzeit des heterogenen
partikelförmigen Katalysators in denselben an die Charakteristik der jeweils durchzufüh-
renden Reaktion angepasst werden.

20

Durch die Reihenschaltung einer Mehrzahl, das heißt insbesondere von 0 bis 100 Zellen
oder auch von 10 bis 50 Zellen pro Meter Betthöhe, das heißt in vertikaler Richtung, in
Richtung der Gasströmung von unten nach oben durch den Reaktor, wird die Rückvermi-
schung begrenzt und damit die Selektivität und der Umsatz verbessert. Durch die zusätzli-
che Anordnung einer Mehrzahl von, das heißt von 10 bis 100 Zellen oder auch von 10 bis
25 50 Zellen pro Meter in horizontaler Richtung im Wirbelschichtreaktor, das heißt von Zellen,
die parallel oder in Serie vom Reaktionsgemisch durchströmt werden, kann die Kapazität
des Reaktors nach Bedarf angepasst werden. Die Kapazität des erfindungsgemäßen Re-
aktors ist somit nicht begrenzt und kann dem konkreten Bedarf angepasst werden, bei-
spielsweise auch für Reaktionen im großtechnischen Maßstab.

30

Indem die Zellen Hohlräume umschließen, die den partikelförmigen heterogenen Katalysa-
tor aufnehmen, nimmt das Zellmaterial selbst nur einen begrenzten Teil des Querschnitts
des Wirbelbettreaktors ein, insbesondere von nur etwa 1 bis 10 % der Querschnittsfläche
des Wirbelschichtreaktors und führt daher nicht zu den bei den Einbauten aus dem Stand
35 der Technik bekannten, mit einer erhöhten Querschnittsbelegung verbundenen Nachteilen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Wirbelschichtreaktor wird, wie üblich, von unten über einen Gasverteiler mit den gasförmigen Einsatzstoffen beaufschlagt. Beim Passieren der Reaktionszone werden die gasförmigen Einsatzstoffe an dem heterogenen partikelförmigen Katalysator, der durch die Gasströmung zum Wirbeln angeregt wird, partiell umgesetzt. Die partiell umgesetzten Einsatzstoffe strömen in die nächste Zelle, wo dieselben weiter partiell umgesetzt werden.

Oberhalb der Reaktionszone ist eine Feststoffabscheidevorrichtung vorgesehen, die mitgeführten Katalysator von der Gasphase trennt. Das umgesetzte Produkt verlässt den erfindungsgemäßen Wirbelschichtreaktor am oberen Ende desselben feststofffrei.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäß eingesetzte Wirbelschichtreaktor sowohl von unten als auch von der Seite zusätzlich mit flüssigen Edukten beaufschlagt werden. Diese müssen jedoch direkt an ihrer Zugabestelle verdampfen können, um die Wirbelfähigkeit des Katalysators zu gewährleisten.

Bevorzugt ist das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte aromatische Amin Anilin und die entsprechende Nitroverbindung Nitrobenzol.

Als Katalysatoren können die bekannten, partikelförmigen, geträgerten oder nicht-geträgerten Katalysatoren für die Hydrierung von aromatischen Aminen eingesetzt werden, insbesondere Katalysatoren enthaltend Schwermetalle der ersten und/oder der fünften bis achten Gruppe des Periodensystems, bevorzugt ein oder mehrere der Elemente Kupfer, Palladium, Molybdän, Wolfram, Nickel und Kobalt.

Die Zellen sind in ihrer Geometrie nicht eingeschränkt; es kann sich beispielsweise um Zellen mit runden Wänden, insbesondere Hohlkugeln, oder auch um Zellen mit eckigen Wänden handeln. Bei einer eckigen Ausbildung der Wände ist bevorzugt, dass die Zelle nicht mehr als 50 Ecken aufweisen, vorzugsweise nicht mehr als 30 und insbesondere nicht mehr als 10 Ecken.

Die Zellwände in den Zellen der Einbauten sind gasdurchlässig ausgebildet, um durch ein Durchströmen der Gasphase durch die Zellen das Wirbeln des heterogenen partikelförmigen Katalysators zu gewährleisten. Hierzu können die Zellwände aus einem Siebgewebe gebildet sein oder auch aus flächenförmigen Materialien, die beispielsweise runde oder auch anders geformte Löcher aufweisen.

Hierbei beträgt die mittlere Maschenweite der eingesetzten Siebgewebe oder die bevorzugte Weite der Löcher in den Zellwänden insbesondere zwischen 50 und 1 mm, weiter bevorzugt zwischen 10 und 1 mm und besonders bevorzugt zwischen 5 und 1 mm.

- 5 Besonders bevorzugt werden als Einbauten in die Wirbelschicht Kreuzkanalpackungen eingesetzt, das heißt Packungen mit in vertikaler Richtung im Wirbelbettreaktor parallel zueinander angeordneten geknickten gasdurchlässigen Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen, mit Knickkanten, die Knickflächen mit einem von Null verschiedenen Neigungswinkel zur Vertikalen ausbilden, und wobei die Knickflächen aufeinander folgender
- 10 Metallbleche, Streckmetall- oder Gewebelagen den gleichen Neigungswinkel, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen aufweisen und dadurch Zellen ausbilden, die in vertikaler Richtung durch Engstellen zwischen den Knickkanten begrenzt werden.

Beispiele für Kreuzkanalpackungen sind die Packungen der Typen Mellpack[®], CY oder BX der Fa. Sulzer AG, CH-8404 Winterthur oder die Typen A3, BSH, B1 oder M der Fa. Monz GmbH, D-40723 Hilden.

15

In den Kreuzkanalpackungen bilden sich in vertikaler Richtung zwischen zwei jeweils aufeinander folgenden Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen, durch die geknickte

20 Strukturierung derselben, Hohlräume, das heißt Zellen aus, die durch Engstellen zwischen den Knickkanten begrenzt werden.

Der mittlere hydraulische Durchmesser der Zellen, bestimmt mittels radioaktiver Tracertechnik, und die beispielsweise vorstehend in Verbindung mit der Bestimmung der Austauschzahl angegebenen Literaturstelle beschrieben ist, liegt bevorzugt im Bereich zwischen

25 zwischen 500 und 1 mm, weiter bevorzugt zwischen 100 und 5 mm und besonders bevorzugt zwischen 50 und 5 mm.

Hierbei wird als hydraulischer Durchmesser in bekannter Weise die vierfache horizontale Querschnittsfläche der Zelle, dividiert durch den von oben betrachteten Umfang der Zelle, definiert.

30

Die mittlere Höhe der Zellen, gemessen in vertikaler Richtung im Wirbelbettreaktor mittels radioaktiver Tracertechnik, beträgt vorzugsweise zwischen 100 und 1 mm, weiter bevorzugt zwischen

35 zwischen 100 und 3 mm und besonders bevorzugt zwischen 40 und 5 mm.

Die obigen Kreuzkanalpackungen belegen nur einen geringen Teil der Querschnittsfläche des Wirbelschichtreaktors, insbesondere einen Anteil von etwa 1 bis 10 % derselben.

5 Bevorzugt liegen die Neigungswinkel der Knickflächen zur Vertikalen im Bereich von 10 bis 80°, insbesondere zwischen 20 und 70°, besonders bevorzugt zwischen 30 und 60°.

10 Die Knickflächen in den Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen weisen bevorzugt eine Knickhöhe im Bereich zwischen 100 und 3 mm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 5 mm, und einen Abstand der Engstellen zwischen den Knickkanten im Bereich zwischen 50 und 2 mm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 3 mm, auf.

15 In die Zellen bildenden Einbauten können für eine gezielte Steuerung der Reaktionstemperatur Wärmeübertrager zwecks Zuführung von Wärme bei endothermen Reaktionen oder Abfuhr von Wärme bei exothermen Reaktionen eingebaut werden. Die Wärmeübertrager können beispielsweise plattenförmig oder rohrförmig ausgebildet sein und im Wirbelschichtreaktor vertikal, horizontal oder geneigt angeordnet sein.

20 Die Wärmeübertragungsflächen können auf die konkrete Reaktion abgestimmt werden; dadurch kann jede Reaktion wärmetechnisch mit dem erfindungsgemäßen Reaktorkonzept realisiert werden.

25 Die Zellen bildenden Einbauten werden bevorzugt aus Werkstoffen mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit hergestellt, so dass der Wärmetransport über die Zellwände nicht behindert wird. Somit entsprechen die Wärmeübergangseigenschaften des erfindungsgemäßen Reaktors jenen eines herkömmlichen Wirbelschichtreaktors.

30 Die Werkstoffe für die Zellen bildenden Einbauten sollen darüber hinaus eine ausreichende Stabilität unter Reaktionsbedingungen aufweisen; insbesondere ist neben der Beständigkeit gegenüber chemischen und thermischen Belastungen auch die Beständigkeit des Werkstoffs gegenüber mechanischem Angriff durch den wirbelnden Katalysator zu beachten.

35 Aufgrund der einfachen Bearbeitbarkeit derselben sind Metall-, Keramik-, Polymer- oder Glaswerkstoffe besonders geeignet.

Die Einbauten sind bevorzugt dergestalt ausgebildet, dass sie 10 bis 90 Vol.-% der Wirbelschicht in Zellen unterteilen.

Hierbei ist bevorzugt der untere Bereich der Wirbelschicht in Durchströmungsrichtung des gasförmigen Reaktionsgemisches von Einbauten frei.

5 Besonders bevorzugt sind die Einbauten, die die Wirbelschicht in Zellen aufteilen, oberhalb der Wärmeübertrager angeordnet. Dadurch kann insbesondere der Restumsatz erhöht werden.

10 Durch die begrenzte Querschnittsbelegung durch die Zellen bildenden Einbauten weist der erfindungsgemäße Reaktor keine Nachteile hinsichtlich Entmischung und Austragsneigung des wirbelnden partikelförmigen Katalysators auf.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

Es zeigen im Einzelnen:

15

Figur 1 die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform eines erfindungsgemäß eingesetzten Wirbelschichtreaktors, und

20

Figur 2 die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform von erfindungsgemäß eingesetzten Einbauten.

Der in Figur 1 dargestellte Wirbelschichtreaktor 1 umfasst eine feststofffreie Gasverteilerzone 2, Einbauten 3, die Zellen 4 ausbilden, mit einem Wärmeübertrager 5 im Bereich der Einbauten 3.

25

Oberhalb der Reaktionszone erweitert sich der Reaktor und weist mindestens einen Feststoffabscheider 6 auf. Der Pfeil 7 gibt die Zuführung der gasförmigen Einsatzstoffe und der Pfeil 8 die Abführung des gasförmigen Produktstromes an. Zusätzliche flüssigphasige E-
dukte können seitlich, über die gestrichelten Pfeile 9, zugegeben werden.

30

Figur 2 stellt eine bevorzugte Ausführungsform von erfindungsgemäßen Einbauten 3 in Form einer Kreuzkanalpackung dar, mit geknickten Metallblechen 10, die parallel zueinander in Längsrichtung angeordnet sind, mit Knickkanten 11, die das Metallblech 10 in Knickflächen 12 unterteilen und wobei zwei aufeinander folgende Metallbleche so angeordnet
35 sind, dass sie den gleichen Neigungswinkel, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen aufweisen und dabei Zellen 4 ausbilden, die in vertikaler Richtung durch Engstellen 13 begrenzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindung in einem Wirbelschichtreaktor, wobei ein gasförmiges Reaktionsgemisch, enthaltend die Nitroverbindung und Wasserstoff, einen heterogenen partikelförmigen, eine Wirbelschicht ausbildenden Katalysator von unten nach oben durchströmt, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirbelschicht Einbauten vorgesehen sind, die die Wirbelschicht in eine Mehrzahl von horizontal sowie eine Mehrzahl von vertikal im Wirbelschichtreaktor angeordneten Zellen austeilen, mit Zellwänden, die gasdurchlässig sind und die Öffnungen aufweisen, die eine Austauschzahl des heterogenen, partikelförmigen Katalysators in vertikaler Richtung im Bereich von 1 bis 100 Litern/Stunde pro Liter Reaktorvolumen gewährleisten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin Anilin und die entsprechende Nitroverbindung Nitrobenzol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren geträgerte oder nicht-geträgerte Katalysatoren, enthaltend Schwermetalle der 1. und/oder der 5. bis 8. Gruppe des Periodensystems, insbesondere eines oder mehrere der Elemente Kupfer, Palladium, Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen in den Zellwänden der im Wirbelschichtreaktor angeordneten Zellen eine Austauschzahl des heterogenen partikelförmigen Katalysators in horizontaler Richtung im Bereich von 100 Litern/Stunde pro Liter Reaktorvolumen gewährleisten.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen in den Zellwänden der im Wirbelschichtreaktor angeordneten Zellen eine Austauschzahl des heterogenen partikelförmigen Katalysators in vertikaler Richtung im Bereich von 10 bis 50 Litern/Stunde pro Liter Reaktorvolumen und in horizontaler Richtung von 0 oder im Bereich von 10 bis 50 Litern/Stunde pro Liter Reaktorvolumen gewährleisten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten als Kreuzkanalpackung ausgebildet sind, mit in vertikaler Richtung im Wirbelbettreaktor parallel zueinander angeordneten geknickten gasdurchlässigen

Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen, mit Knickkanten, die Knickflächen mit einem von Null verschiedenen Neigungswinkel zur Vertikalen ausbilden, und wobei die Knickflächen aufeinander folgender Metallbleche, Streckmetall- oder Gewebelagen den gleichen Neigungswinkel, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen aufweisen und dadurch Zellen ausbilden, die in vertikaler Richtung durch Engstellen zwischen den Knickkanten begrenzt werden.

5

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Neigungswinkel der Knickflächen zur Vertikalen im Bereich von 10 bis 80°, bevorzugt zwischen 20 und 70°, besonders bevorzugt zwischen 30 und 60°, liegen.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten aus einer Schüttung von Hohlkugeln gebildet sind.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen der Einbauten einen hydraulischen Durchmesser, gemessen mittels radioaktiver Tracertechnik, zwischen 100 und 5 mm, bevorzugt zwischen 50 und 5 mm, aufweisen.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen der Einbauten eine mittlere Höhe, gemessen in vertikaler Richtung im Wirbelbettreaktor mittels radioaktiver Tracertechnik, zwischen 100 und 3 mm, bevorzugt zwischen 40 und 5 mm, aufweisen.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Knickflächen in den Metallblechen, Streckmetall- oder Gewebelagen eine Knickhöhe im Bereich zwischen 100 und 3 mm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 5 mm, und der Abstand der Engstellen zwischen den Knickkanten Werte im Bereich zwischen 50 und 2 mm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 3 mm, aufweist.

30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in die Einbauten Wärmeübertrager eingebracht sind.

35

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeübertrager platten- oder rohrförmig ausgebildet sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten aus Metall-, Keramik-, Polymer- oder Glaswerkstoffen gebildet sind.

5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten 10 bis 90 Volumenprozent der Wirbelschicht in Zellen unterteilen.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der untere Bereich der Wirbelschicht in Durchströmungsrichtung des gasförmigen Reaktionsgemisches von Einbauten frei ist.

10

17. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten, die die Wirbelschicht in Zellen aufteilen, oberhalb der Wärmeübertrager angeordnet sind.

15

FIG.1

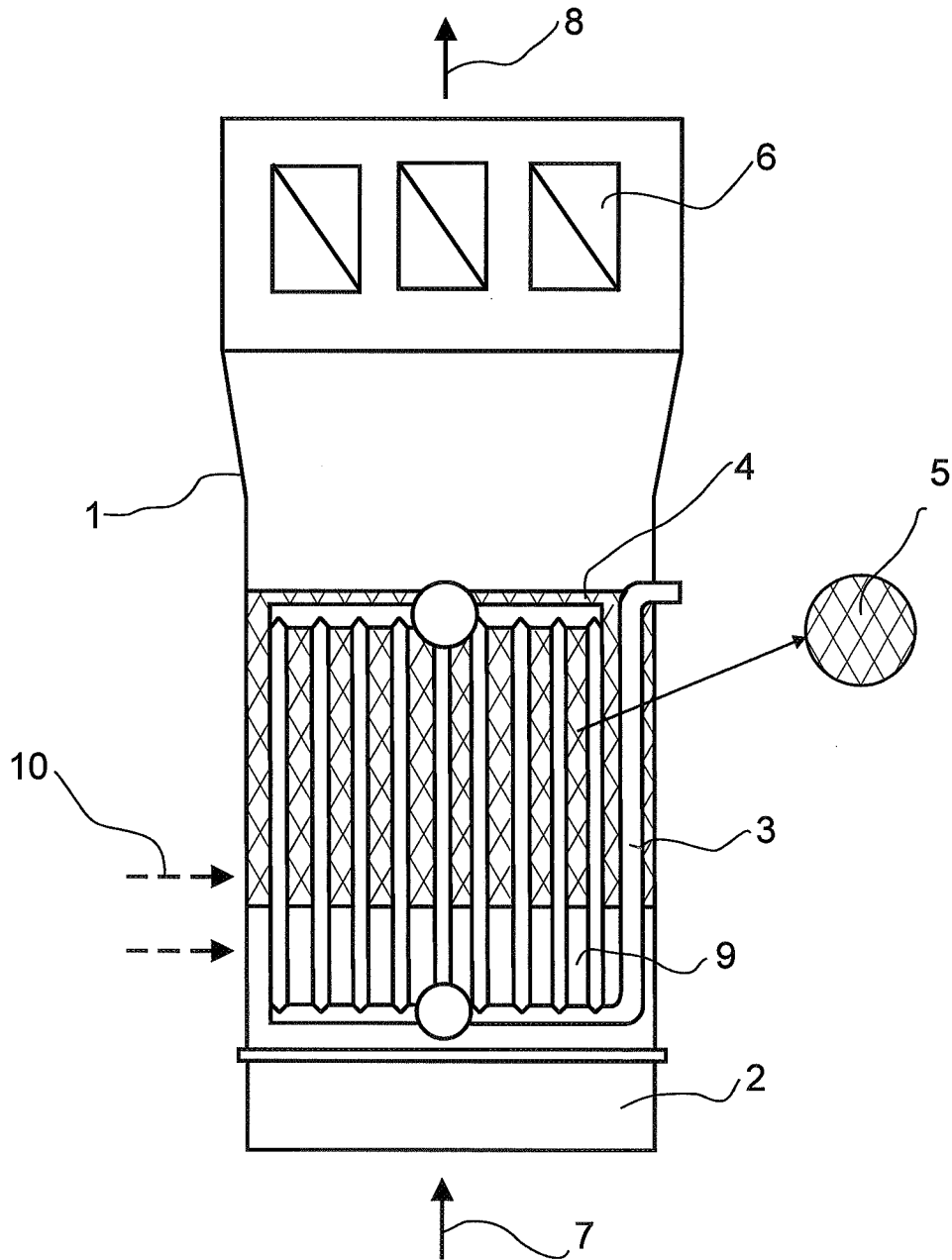
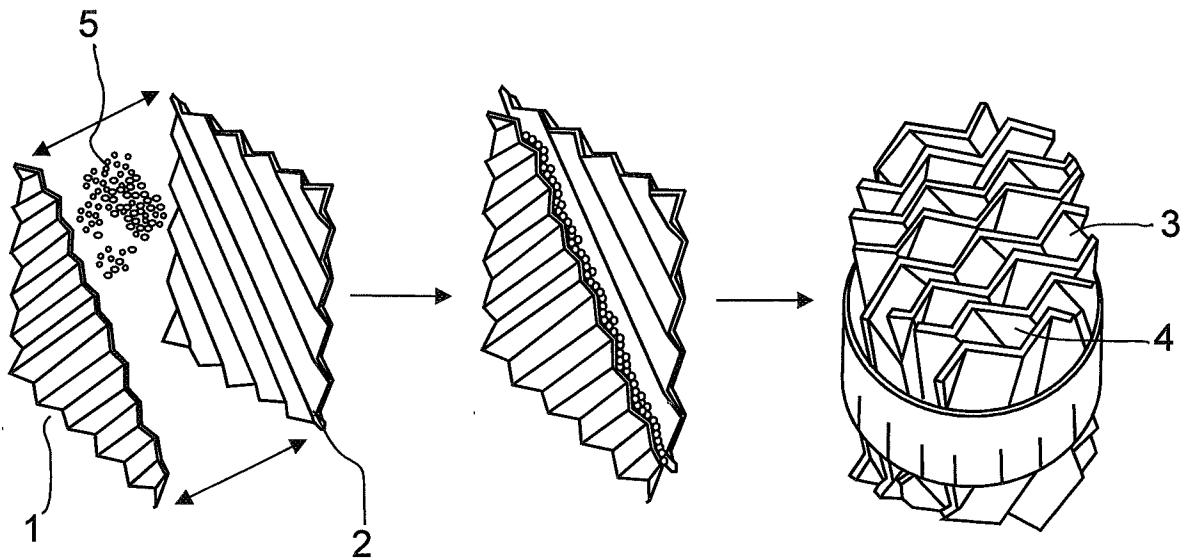


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/059703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C209/36 B01J8/18

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)
 C07C B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 429 654 A (FRIEDRICHSEN, W. ET AL.) 25 February 1969 (1969-02-25) column 3; example 3 claims; figures	1-5, 8-10,14, 15
Y	DIAO, S. ET AL.: "Gaseous catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline in a two-stage fluidized bed reactor" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 286, no. 1, 2005, pages 30-35, XP004897383 ISSN: 0926-860X abstract page 31; figure 1 ----- -/--	1-5,9, 10,12-17

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

13 Februar 2008

Date of mailing of the international search report

21/02/2008

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

Kiernan, Andrea

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/059703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 14 820 B (BASF AG) 12 October 1961 (1961-10-12) cited in the application the whole document -----	1-17
Y	US 3 482 946 A (SHIRK, R.M.) 9 December 1969 (1969-12-09) abstract; claims; figures 1,2,6 -----	1-5,9, 10,12-17
Y	WO 2005/077520 A (BASF AG) 25 August 2005 (2005-08-25) abstract; claims; figures -----	1-5,9, 10,12-17
Y	DE 10 2004 014677 A1 (BASF AG) 13 October 2005 (2005-10-13) abstract; claims; figures -----	1-5,9, 10,12-17
Y	EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 6 September 1989 (1989-09-06) abstract; claims; figure page 2, lines 17-43 -----	1-5,9, 10,12-17
A	EP 1 477 224 A (SULZER CHEMTECH AG) 17 November 2004 (2004-11-17) the whole document -----	6,7,11
A	EP 0 428 265 A (KOCH ENGINEERING COMPANY INC.) 22 May 1991 (1991-05-22) the whole document -----	6,7,11
A	DE 102 26 120 A1 (BASF AG) 24 December 2003 (2003-12-24) the whole document -----	6,7,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/059703

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3429654	A	25-02-1969	DE 1300905 B GB 1054617 A	14-08-1969
DE 1114820	B	12-10-1961	GB 913444 A	19-12-1962
US 3482946	A	09-12-1969	NONE	
WO 2005077520	A	25-08-2005	CN 1917944 A DE 102004006610 A1 EP 1715946 A1 JP 2007522071 T US 2007183963 A1	21-02-2007 01-09-2005 02-11-2006 09-08-2007 09-08-2007
DE 102004014677 A1		13-10-2005	CN 1956775 A EP 1735084 A1 WO 2005092488 A1 JP 2007530403 T US 2007202035 A1	02-05-2007 27-12-2006 06-10-2005 01-11-2007 30-08-2007
EP 0331465	A	06-09-1989	AU 3091589 A BR 8900945 A CA 1328556 C CN 1036188 A CS 8901294 A2 DD 279006 A5 DE 68904329 D1 DE 68904329 T2 HU 206066 B IN 172164 A1 JP 1224201 A JP 2595018 B2 US 5112593 A YU 42389 A1	14-09-1989 24-10-1989 19-04-1994 11-10-1989 12-10-1990 23-05-1990 25-02-1993 19-05-1993 28-08-1992 24-04-1993 07-09-1989 26-03-1997 12-05-1992 30-06-1990
EP 1477224	A	17-11-2004	NONE	
EP 0428265	A	22-05-1991	AU 625448 B2 AU 6487490 A CA 2027512 A1 DK 428265 T3 ES 2098255 T3 GR 3023363 T3 GR 3034222 T3 JP 2001900 C JP 3178334 A JP 7029047 B MX 166294 B US 5073236 A	09-07-1992 16-05-1991 14-05-1991 04-08-1997 01-05-1997 29-08-1997 29-12-2000 20-12-1995 02-08-1991 05-04-1995 28-12-1992 17-12-1991
DE 10226120	A1	24-12-2003	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C209/36 B01J8/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 429 654 A (FRIEDRICHSEN, W. ET AL.) 25. Februar 1969 (1969-02-25) Spalte 3; Beispiel 3 Ansprüche; Abbildungen	1-5, 8-10,14, 15
Y	DIAO, S. ET AL.: "Gaseous catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline in a two-stage fluidized bed reactor" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, Bd. 286, Nr. 1, 2005, Seiten 30-35, XP004897383 ISSN: 0926-860X Zusammenfassung Seite 31; Abbildung 1 ----- -/--	1-5,9, 10,12-17

 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

13. Februar 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2008

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

Kiernan, Andrea

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 11 14 820 B (BASF AG) 12. Oktober 1961 (1961-10-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-17
Y	US 3 482 946 A (SHIRK, R.M.) 9. Dezember 1969 (1969-12-09) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen 1,2,6 -----	1-5,9, 10,12-17
Y	WO 2005/077520 A (BASF AG) 25. August 2005 (2005-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen -----	1-5,9, 10,12-17
Y	DE 10 2004 014677 A1 (BASF AG) 13. Oktober 2005 (2005-10-13) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen -----	1-5,9, 10,12-17
Y	EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 6. September 1989 (1989-09-06) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildung Seite 2, Zeilen 17-43 -----	1-5,9, 10,12-17
A	EP 1 477 224 A (SULZER CHEMTECH AG) 17. November 2004 (2004-11-17) das ganze Dokument -----	6,7,11
A	EP 0 428 265 A (KOCH ENGINEERING COMPANY INC.) 22. Mai 1991 (1991-05-22) das ganze Dokument -----	6,7,11
A	DE 102 26 120 A1 (BASF AG) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) das ganze Dokument -----	6,7,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3429654	A	25-02-1969	DE 1300905 B GB 1054617 A	14-08-1969
DE 1114820	B	12-10-1961	GB 913444 A	19-12-1962
US 3482946	A	09-12-1969	KEINE	
WO 2005077520	A	25-08-2005	CN 1917944 A DE 102004006610 A1 EP 1715946 A1 JP 2007522071 T US 2007183963 A1	21-02-2007 01-09-2005 02-11-2006 09-08-2007 09-08-2007
DE 102004014677 A1		13-10-2005	CN 1956775 A EP 1735084 A1 WO 2005092488 A1 JP 2007530403 T US 2007202035 A1	02-05-2007 27-12-2006 06-10-2005 01-11-2007 30-08-2007
EP 0331465	A	06-09-1989	AU 3091589 A BR 8900945 A CA 1328556 C CN 1036188 A CS 8901294 A2 DD 279006 A5 DE 68904329 D1 DE 68904329 T2 HU 206066 B IN 172164 A1 JP 1224201 A JP 2595018 B2 US 5112593 A YU 42389 A1	14-09-1989 24-10-1989 19-04-1994 11-10-1989 12-10-1990 23-05-1990 25-02-1993 19-05-1993 28-08-1992 24-04-1993 07-09-1989 26-03-1997 12-05-1992 30-06-1990
EP 1477224	A	17-11-2004	KEINE	
EP 0428265	A	22-05-1991	AU 625448 B2 AU 6487490 A CA 2027512 A1 DK 428265 T3 ES 2098255 T3 GR 3023363 T3 GR 3034222 T3 JP 2001900 C JP 3178334 A JP 7029047 B MX 166294 B US 5073236 A	09-07-1992 16-05-1991 14-05-1991 04-08-1997 01-05-1997 29-08-1997 29-12-2000 20-12-1995 02-08-1991 05-04-1995 28-12-1992 17-12-1991
DE 10226120	A1	24-12-2003	KEINE	