

(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

11. Dezember 2014 (11.12.2014)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/195157 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 45/35 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)

C07C 51/235 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/060717

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Mai 2014 (23.05.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13170210.2 3. Juni 2013 (03.06.2013) EP

61/830,459 3. Juni 2013 (03.06.2013) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **STEFFAN, Martin** [DE/SG]; 34 Keppel Bay Drive, #04-74 Caribbean at Keppel Bay, Singapore 098652 (SG). **MÜLLER, Helmut** [DE/DE]; Waldsiedlung 9, 63637 Jossgrund (DE). **ROTH, Philipp** [DE/DE]; Hermann-Ehlers-Straße 11b, 63456 Hanau (DE). **WECKBECKER, Christoph** [DE/DE]; Buchbergstr. 14, 63584 Gründau (DE). **JAKOB, Harald** [DE/DE]; Meerholzer Straße 1, 63594 Hasselroth (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACROLEIN

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACROLEIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acrolein from propylene by means of a catalytic gas-phase oxidation using molecular oxygen (for example air) by bringing the reaction gas into contact with an oxidation catalyst, thereby forming a gas mixture containing acrolein. The oxidation catalyst is a mixed oxide catalyst which contains or consists of one or more basic components selected from molybdenum, vanadium, and tungsten. The provided reaction gas contains more than 10 ppm by weight of sulfur in the form of any sulfur component, and in any case the provided reaction gas contains no more than 5000 ppm by weight of sulfur in the form of any sulfur component and no more than 5000 ppm by weight of unsaturated hydrocarbons, selected from the group consisting of C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈, and mixtures thereof. The invention further relates to the use of specific starting materials containing propylene, for example refinery grade propylene, in order to produce acrolein.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein aus Propylen durch katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff (z.B. Luft), durch Inkontaktbringen des Reaktionsgases mit einem Oxidationskatalysator unter Bildung eines Acrolein enthaltenden Gasgemisches, wobei der Oxidationskatalysator ein Mischoxidkatalysator ist, der ein oder mehrere Basiskomponenten ausgewählt aus Molybdän, Vanadium und Wolfram enthält oder daraus besteht. Im bereitgestellten Reaktionsgas ist mehr als 10 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthalten, wobei in jedem Fall im bereitgestellten Reaktionsgas nicht mehr als 5000 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und nicht mehr als 5000 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon, enthalten ist. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung bestimmter Propylen enthaltenden Ausgangsmaterialien, z.B. "Refinery Grade" Propylen, zur Herstellung von Acrolein.



WO 2014/195157 A1

Verfahren zur Herstellung von Acrolein

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein aus Propylen durch katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff (z.B. Luft). Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung bestimmter Propylen-enhaltende Ausgangsmaterialien, z.B. "Refinery Grade" Propylen, zur Herstellung von Acrolein.

Acrolein wird als Zwischenprodukt in der großtechnischen Herstellung der synthetischen Aminosäure DL-Methionin und dessen Hydroxyanalogon DL-2-Hydroxy-4-methylmercaptobuttersäure eingesetzt, die erhebliche wirtschaftliche Bedeutung als Mischfutterbestandteil in der Tierernährung besitzen.

Die technische Herstellung in der chemischen Industrie erfolgt weitestgehend über die Gasphasenoxidation von Propan oder Propylen in Gegenwart geeigneter heterogener Katalysatoren. Diese Partialoxidation erfolgt mit Luft als Oxidationsmittel bei Temperaturen im Bereich von etwa 300 bis 400 °C wobei z.B. Rohrbündelreaktoren eingesetzt werden, in denen die stark exotherme Reaktion mit Salzbadern gekühlt wird. Es wird nur eine relativ verdünnte Mischung von Propylen mit Luft (meist noch in Gegenwart von Wasserdampf) eingesetzt, um die Bildung explosionsfähiger Gemische zu vermeiden. Die mit modernen Katalysatoren erzielbaren Ausbeuten an Acrolein betragen etwa 83 bis 90% bezüglich Propylen (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, „Acrolein and Methacrolein“) , als Nebenprodukte entstehen 5 bis 10 % Acrylsäure und 3 bis 6 % Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid neben nicht umgesetztem Propylen.

Neben diesen sind noch weitere NebenkompONENTEN bekannt, wie zum Beispiel beschrieben in der US 6,057,481 und DT 1618889. Dies sind u.a. Acetaldehyd, Formaldehyd, organische Säuren (z.B. Essigsäure), Ketone und Wasser. Das Auftreten von NebenkompONENTEN hängt dabei neben unselektiven Reaktionen des Propylens am Katalysator stark von Verunreinigungen des eingesetzten Propylens ab. Propylen ist generell in drei Qualitäten erhältlich, die sich durch den Propylen-Gehalt unterscheiden, der für "polymer grade" typischerweise bei über 99,1 %, für

"chemical grade" im Bereich von 92 bis 96 % und für "refinery grade" zwischen 50 und 70 % liegt (Process Economics Program Report 267, „PROPYLENE PRODUCTION“, October 2008). Hauptnebenkomponente dabei ist Propan, aber auch höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie

5 Schwefelverbindungen, wie in Tabelle 4.9 des zuvor genannten Berichts dargestellt.

Es wird ebenfalls beschrieben, dass "refinery grade" Propylen für gewisse chemische Prozesse direkt eingesetzt werden kann, wie z.B. bei der Herstellung von Cumol oder Isopropanol. Es wird jedoch erwähnt, dass die Konzentration an

10 Schwefel nicht größer als etwa 2 ppm sein sollte (vgl. Tabelle 3.2 in Process Economics Program Report 267, „PROPYLENE PRODUCTION“, October 2008). Dies deckt sich mit der Patentanmeldung US 2004/0192986 A1 von Wu et al., in der beschrieben wird, dass die Abtrennung von Schwefelkomponenten aus olefinischen Kohlenwasserstoffströmen zu einer Erhöhung der Standzeit und Effizienz der

15 Katalysatoren in der Cumolsynthese führt.

In der EP 09 595 062 B1 wird beschrieben, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Propan bei der Umsetzung von Propylen zu Acrolein (und nachfolgend zu Acrylsäure) nur eine geringe Reaktivität mit dem Katalysator aufweisen und somit

20 nur wenig Einfluss auf die Katalysatorperformance und Katalysatorstandzeit ausüben. Kritisch sei jedoch das Vorhandensein von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Propylenfeed, da sie unter den vorherrschenden Bedingungen mit dem Katalysator reagieren und so zu Nebenprodukten führen und die Katalysatorperformance verschlechtern können.

25

Überraschend wurde nun gefunden, dass man bei der Herstellung von Acrolein durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen mit molekularem Sauerstoff auf Propylengas niedrigerer Qualität zurückgreifen kann, ohne dabei das Leistungsverhalten des verwendeten Oxidationskatalysators im Vergleich zur

30 Verwendung von Propylen hoher Qualität wesentlich zu verschlechtern. Erwartet wurde, dass die Ausbeute an Acrolein beim Einsatz von Schwefelkomponenten bei längerer Laufzeit zurückgeht, da Nebenreaktionen durch die Schwefelverbindung im Reaktionssystem ermöglicht werden können bzw. eine Vergiftung des Katalysators

erfolgt und so die Selektivität zu Acrolein abnimmt. Insbesondere wurde gefunden, dass das eingesetzte Propylen bzw. ein Propylen enthaltendes Reaktionsgas Schwefel und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten darf, ohne dass sich der Umsatz an Propylen und die Ausbeute an Acrolein wesentlich verschlechtert im Vergleich zur Verwendung von Propylen ohne die genannten Verunreinigungen.

Darüber hinaus wurde "refinery grade"-Propylen (75,48 Gew.-% Propylen, 24,04 Gew.-% Propan, 0,28 Gew.-% Ethan, Rest gesättigte und ungesättigte C2- bis C5-Kohlenwasserstoffe (ausgenommen C₃ und Ethan), 0,7 mg/kg Schwefel, Wassergehalt unter 20 mg/kg) als Feedgas für die Partialoxidation in Gegenwart von molekularem Sauerstoff an einem Mischoxidkatalysator, wie in DE 10 2006 015710 A1 beschrieben, eingesetzt. Es konnte analog zu den Versuchen mit Schwefelkomponente kein signifikanter Einfluss auf die Katalysatorleistung festgestellt werden.

Das im "refinery grade"-Propylen enthaltene Propan kann außerdem in vorteilhafter Weise einerseits als Intergas (unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen) und andererseits als Brenngas in einer thermischen Nachverbrennung, die dem Prozess nachgeschaltet ist, eingesetzt werden, wodurch sich wiederum Methan einsparen lässt, welches üblicherweise als Brenngas dient.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch katalytische Gasphasenoxidation, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines Propylen und molekularen Sauerstoff enthaltenden Reaktionsgases, und
 - b) Inkontaktbringen des Reaktionsgases mit einem Oxidationskatalysator unter Bildung eines Acrolein enthaltenden Gasgemisches, wobei der Oxidationskatalysator ein Mischoxidkatalysator ist, der ein oder mehrere Basiskomponenten ausgewählt aus Molybdän, Vanadium und Wolfram enthält oder daraus besteht,
- dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 10 Gew.-% ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthalten ist, wobei in

jedem Fall im bereitgestellten Reaktionsgas nicht mehr als 5000 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und nicht mehr als 5000 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon enthalten ist.

5

Der Gehalt an Schwefel (in Form beliebiger Schwefelkomponenten) im bereitgestellten Reaktionsgas wird bestimmt durch die Norm EN 24 260 (Verbrennung nach Wickbold). Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8

10

und Mischungen davon im bereitgestellten Reaktionsgas wird bestimmt durch die Norm DIN 51619 (Gaschromatographie). Sind alternative Varianten der Durchführungsvorschriften in den Normen genannt, müssen die oben angegebenen Gew.-ppm-Werte nach wenigsten einer der möglichen alternativen Varianten erreicht werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch, dass im bereitgestellten Reaktionsgas zusätzlich mehr als 50 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon, enthalten sein können.

20

Mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon, sind insbesondere gemeint Ethen, Propadien, Methylacetylen, Isobuten, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Butadien, 1-Penten und Mischungen davon.

25

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt an Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten im bereitgestellten Reaktionsgas auch mehr als 20 Gew.-ppm betragen. Bevorzugt ist es jedoch, wenn der Gesamtgehalt an Schwefel nicht mehr als 1000 Gew.-ppm beträgt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere, dass der Gesamtgehalt an Schwefel in Form von H_2S und/oder SO_2 im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 20 Gew.-ppm oder auch mehr als 30 Gew.-ppm oder mehr als 40 Gew.-ppm

betragen kann, sofern der Gesamtgehalt an Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten (einschließlich H₂S und/oder SO₂) im Ausgangsmaterial bevorzugt nicht mehr als 1000 Gew.-ppm, bevorzugter nicht mehr als 500 Gew.-ppm, und besonders bevorzugt nicht mehr als 250 Gew.-ppm, beträgt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere auch, dass der Gesamtgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon, im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 100 Gew.-ppm oder auch mehr als 150 Gew.-ppm oder mehr als 200 Gew.-ppm jedoch nicht mehr als 1500 Gew.-ppm, bevorzugt nicht mehr als 1300 Gew.-ppm, und bevorzugter nicht mehr als 1000 Gew.-ppm, betragen kann.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass der Mischoxidkatalysator zusätzlich ein oder mehrere Zusatzkomponenten ausgewählt aus Wismut, Antimon, Tellur, Zinn, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer enthält.

15

Besonders geeignete Oxidationskatalysatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus Mischoxidkatalysatoren der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen verschiedener Mischoxidkatalysatoren der allgemeinen Formel (I), wobei gilt:

20



C = Eisen,

25

D = mindestens eines der Elemente aus W, P,

E = mindestens eines der Elemente aus Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr,

F = mindestens eines der Elemente aus Ce, Mn, Cr, V,

G = mindestens eines der Elemente aus Nb, Se, Te, Sm, Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag, Au,

30

H = mindestens eines der Elemente aus Si, Al, Ti, Zr,

a = 0 bis 5,0,

b = 0,5 bis 5,0,

c = 2 bis 15,

d = 0,01 bis 5,0,

e = 0,001 bis 2,

f = 0,001 bis 5,

g = 0 bis 1,5,

5 h = 0 bis 800,

x = Zahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

Wie bereits ausgeführt, ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass
10 man bei der Herstellung von Acrolein durch katalytische Gasphasenoxidation von
Propylen auf Propylengas niedrigerer Qualität zurückgreifen kann, ohne dabei das
Leistungsverhalten des verwendeten Oxidationskatalysators im Vergleich zur
Verwendung von Propylen hoher Qualität wesentlich zu verschlechtern. Dies gilt wie
oben beschrieben insbesondere für Verunreinigungen durch Schwefelkomponenten
15 und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe (C_2 - C_5), ausgenommen C_3 .

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt aber auch, dass das bereitgestellte
Reaktionsgas hergestellt wird durch Mischen von wenigstens "Refinery Grade"-
Propylen und Luft, wobei das "Refinery Grade"-Propylen dadurch gekennzeichnet
20 ist, dass es 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, weiter bevorzugt
0,2 bis 0,5 Gew.-%, Ethan und/oder 9 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%,
weiter bevorzugt 12 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%,
Propan enthält.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, dass in Schritt b)
das Reaktionsgas durch ein Reaktorrohr oder parallel durch mehrere gebündelte
Reaktorrohre durchgeleitet wird, wobei das eine bzw. die mehreren Reaktorrohre
jeweils auf einer Länge von mindestens 2 Meter, bevorzugt mindestens 2,5 Meter,
besonders bevorzugt mindestens 3 Meter, mit dem Oxidationskatalysator gefüllt
30 sind. Typischerweise sind die Reaktorrohre jeweils auf einer Länge von 1,5 bis 5
Metern, bevorzugt 2 bis 4,5 Metern, besonders bevorzugt 2,5 bis 4 Metern, mit
Oxidationskatalysator beschickt. Der Innendurchmesser jedes Reaktorrohres liegt

dabei im Bereich von 1,0 bis 3,5 cm, bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 3,3 cm, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 3,0 cm.

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so durchgeführt, dass in
5 Schritt b) das Reaktionsgas bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 500 °C, bevorzugt im Bereich von 350 bis 450 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 370 bis 430 °C, durch das Reaktorrohr oder die mehreren gebündelten Reaktorrohre durchgeleitet wird. Die Temperatur kann durch Temperieren des/der einen oder der mehreren Reaktorrohre(s) eingestellt werden, zum Beispiel durch Umgeben des/der
10 einen oder der mehreren Reaktorrohre(s) mit einem temperierten Wärmeträgermedium oder durch direktes Aufheizen des/der einen oder der mehreren Reaktorrohre(s) mit elektrischen Heizelementen.

Es hat sich gezeigt, dass Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens über einen
15 Zeitraum von 30 Minuten bis 2000 Stunden, bevorzugt im Bereich von 1 bis 1000 Stunden, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 500 Stunden, betrieben werden kann ohne dass eine wesentliche Verschlechterung des Leistungsverhaltens des verwendeten Oxidationskatalysators eintritt; wobei nur die Zeiten addiert werden, in denen das Reaktionsgas die erfindungsgemäß angegebenen Mengen an
20 Schwefelkomponenten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen tatsächlich enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Reaktionsgases zur Herstellung von Acrolein, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 Reaktionsgas mehr als 10 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthält, wobei in jedem Fall das Reaktionsgas nicht mehr als 5000 Gew.-ppm, bevorzugt nicht mehr als 1000 Gew.-ppm, Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und nicht mehr als 5000 Gew.-ppm, bevorzugt nicht mehr als 1500 Gew.-ppm, an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht
30 aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon, enthält.

Eine erfindungsgemäße Verwendung erlaubt auch, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 50 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon, enthalten sein können.

5

Der Gesamtgehalt an Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und/oder an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon, im Reaktionsgas kann auch jeweils mehr als 20 Gew.-ppm betragen. Die erfindungsgemäße Verwendung erlaubt insbesondere, dass der Gesamtgehalt an Schwefel in Form von H_2S und/oder SO_2 im Reaktionsgas mehr als 10 Gew.-ppm oder auch mehr als 20 Gew.-ppm betragen kann sofern der Gesamtgehalt an Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten (einschließlich H_2S und/oder SO_2) im Reaktionsgas nicht mehr als 5000 Gew.-ppm, bevorzugt nicht mehr als 1000 Gew.-ppm beträgt.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung eines Acrolein enthaltenden Gasgemisches, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellbar ist, zur Herstellung von Acrylsäure.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung umfasst die Herstellung der Acrylsäure das Mischen des Acrolein enthaltenden Gasgemisches mit weiterem molekularen Sauerstoff und das Inkontaktbringen des Gemisches mit einem Oxidationskatalysator unter Bildung eines Acrylsäure enthaltenden Gasgemisches. Dies kann erfolgen ohne eine aufreinigende Entfernung des gegebenenfalls enthaltenen Schwefels in Form beliebiger Schwefelkomponenten und der gegebenenfalls enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_4H_8 , C_3H_4 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon.

30

BeispieleBeispiel 1

- 5 In einem Rohrreaktor mit 20 mL Katalysatorschüttung wurde die heterogenkatalysierte Partialoxidation von Propylen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff an einem Mischmetalloxid-Kontakt, dessen Herstellvorschrift sich in DE 10 2006 015710 A1 (Beispiel 1) findet, durchgeführt. Neben Propylen und Luft wurde Stickstoff (und ggf. Dampf) als zusätzliches Inertgas eingespeist. Der Reaktor
- 10 wurde durch einen elektrischen Ofen auf ca. 360°C geheizt. Die Temperatur in der Katalysatorschüttung wurde über Thermoelemente verfolgt, wobei die maximale Temperatur bei etwa 400°C lag. Die Analyse des Prozessgases wurde mittels Gaschromatographie durchgeführt.
- Die Reaktion wurde zunächst unter Standardbedingungen (= Feedgas bestehend
- 15 aus Propylen, Sauerstoff und Inertgas, z. B. Stickstoff) angefahren. Um den Einfluss von Schwefelkomponenten zu untersuchen, wurde über einen zusätzlichen Massendurchflussmesser eine Mischung von Schwefelkomponente in Inertgas (z. B. H₂S in Stickstoff) zudosiert und dabei parallel schrittweise das Inertgas der Standardbedingungen ersetzt, sodass der Gesamtvolumenstrom konstant gehalten
- 20 wurde. Im Folgenden sind Ergebnisse nach verschiedenen Katalysatorlaufzeiten sowie der jeweilige Massenanteil an Schwefelkomponente (bezogen auf den Gesamtgasstrom) angegeben:

- 25 Tabelle 1: Katalysatorperformance nach verschiedenen Laufzeiten mit und ohne Dosierung von H₂S.

Laufzeit	Massenanteil H₂S [34 g/mol]	Massenanteil Schwefel [32 g/mol]	Dauer H₂S-Dosierung	Umsatz Propylen	Ausbeute Acrolein
[h]	[Gew.-ppm]	[Gew.-ppm]	[h]	[%]	[%]
50	0	0	-	90,1	80,0
135	0	0	-	90,6	80,0
315	220	207	150	91,6	80,1
550	435	409	337	89,9	80,0
810	870	819	260	90,0	80,6
1080	1500	1412	103	91,3	80,9

Beispiel 2

In einen Rohrreaktor von 3400 mm Länge mit 21,7 mm Innendurchmesser wurde eine Schüttung von 2850 mm Katalysator eingebracht. Der Reaktor wird von einem Wärmeträgermedium umgeben und so bei einer gleichmäßigen Temperatur von 350°C gehalten. Der Reaktor wurde mit einem Reaktionsgas aus Propylen (9,3 Gew.%), Luft (58,3 Gew.%), Rest Inertgas beschickt. Über eine separate Regelstrecke wurde zunächst SO₂ (als Reinsubstanz und/oder als Mischung mit Inertgas) zudosiert. Der Katalysator wurde eingefahren und erst nach mehreren Tagen stationärem Betrieb wurde mit der Dosierung der Schwefelkomponente begonnen. Der Massenanteil wurde dann sukzessive erhöht.

Tabelle 2: Katalysatorperformance nach verschiedenen Laufzeiten mit und ohne Dosierung von SO₂ bzw. H₂S.

Laufzeit	Massenanteil SO₂ [64 g/mol]	Massenanteil Schwefel [32 g/mol]	Dauer SO₂-Dosierung	Umsatz Propylen	Ausbeute Acrolein
[h]	[Gew.-ppm]	[Gew.-ppm]	[h]	[%]	[%]
50	0	0	-	97,6	85,6
150	0	0	-	97,5	85,6
350	0	0	-	97,6	85,4
660	250	125	288	97,4	85,2
1000	1000	500	72	98,3	85,9
1200	2000	1000	120	98,7	85,9
1440	5000	2500	72	97,2	85,3
1670	10000	5000	120	97,5	79,8
Regeneration					
Laufzeit	Massenanteil SO₂	Massenanteil Schwefel	Dauer SO₂-Dosierung	Umsatz Propylen	Ausbeute Acrolein
[h]	[Gew.-ppm]	[Gew.-ppm]	[h]	[%]	[%]
1800	500	250	72	97,5	85,2
1950	1000	500	72	97,6	84,7

Die Ergebnisse (Umsatz, Ausbeute) bis zu einer Katalysatorlaufzeit von 350 h, in der keine Schwefelkomponente dosiert wurde, zeigen die Performance des Katalysators ohne Einwirkung von Schwefelkomponenten.

Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Laufzeiten sind Bruttolaufzeiten. Die jeweils angegebene Dauer der H_2S - bzw. SO_2 -Dosierung mit einem bestimmten Massenanteil an H_2S bzw. SO_2 hat dabei stattgefunden in dem Zeitraum zwischen den Laufzeiten der H_2S - bzw. SO_2 -Dosierung mit dem nächsthöheren bzw. 5 nächstniedrigeren H_2S - bzw. SO_2 -Massenanteil.

Beispiel: Die Dauer der SO_2 -Dosierung von 288h bei 250 Gew.-ppm SO_2 -Massenanteil lag in dem Intervall zwischen 350 und 1000h Laufzeit. In der übrigen 10 Zeit des Intervalls wurde Reaktionsgas ohne SO_2 -Dosierung durch den Rohrreaktor geleitet.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch katalytische Gasphasenoxidation, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - 5 a) Bereitstellen eines Propylen und molekularen Sauerstoff enthaltenden Reaktionsgases, und
 - b) Inkontaktbringen des Reaktionsgases mit einem Oxidationskatalysator unter Bildung eines Acrolein enthaltenden Gasgemisches, wobei der Oxidationskatalysator ein Mischoxidkatalysator ist, der ein oder mehrere
 - 10 Basiskomponenten ausgewählt aus Molybdän, Vanadium und Wolfram enthält oder daraus besteht,dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 10 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthalten ist, wobei in jedem Fall im bereitgestellten Reaktionsgas nicht mehr als 5000
- 15 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und nicht mehr als 5000 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_8 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon, enthalten ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 50 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , C_4H_8 , C_3H_4 , C_4H_6 , C_5H_{10} , C_5H_8 und Mischungen davon enthalten ist.
- 25 3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 20 Gew.-ppm jedoch nicht mehr als 1000 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthalten ist.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 20 Gew.-ppm Schwefel in

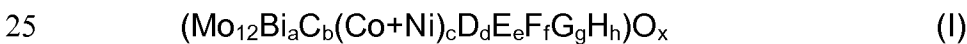
Form von H₂S und/oder SO₂ jedoch nicht mehr als 1000 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthalten ist.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 100 Gew.-ppm jedoch nicht mehr als 1500 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon enthalten ist.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im bereitgestellten Reaktionsgas mehr als 150 Gew.-ppm, jedoch nicht mehr als 1300 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon enthalten ist.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischoxidkatalysator zusätzlich ein oder mehrere Zusatzkomponenten ausgewählt aus Wismut, Antimon, Tellur, Zinn, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Oxidationskatalysator ein Mischoxidkatalysator der allgemeinen Formel (I) oder eine Mischung verschiedener Mischoxidkatalysatoren der allgemeinen Formel (I) ist, wobei gilt:



C = Eisen,

D = mindestens eines der Elemente aus W, P,

E = mindestens eines der Elemente aus Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr,

F = mindestens eines der Elemente aus Ce, Mn, Cr, V,

G = mindestens eines der Elemente aus Nb, Se, Te, Sm, Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag, Au,

H = mindestens eines der Elemente aus Si, Al, Ti, Zr,

a = 0 bis 5,0,

b = 0,5 bis 5,0,

c = 2 bis 15,

d = 0,01 bis 5,0,

e = 0,001 bis 2,

5 f = 0,001 bis 5,

g = 0 bis 1,5,

h = 0 bis 800,

x = Zahl, die von der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff
verschiedenen Elemente bestimmt wird.

10

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das bereitgestellte Reaktionsgas hergestellt wird durch Mischen von wenigstens "Refinery Grade"-Propylen und Luft, wobei das "Refinery Grade"-Propylen dadurch gekennzeichnet ist, dass es 0,05 bis 2,0 Gew.-% Ethan und/oder 9 bis 40 Gew.-% Propan enthält.

15

10. Verwendung eines Reaktionsgases zur Herstellung von Acrolein, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas mehr als 10 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten enthält, wobei in jedem Fall das Reaktionsgas nicht mehr als 5000 Gew.-ppm Schwefel in Form beliebiger Schwefelkomponenten und nicht mehr als 5000 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon, enthält.

20

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das Reaktionsgas mehr als 50 Gew.-ppm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus C₂H₄, C₃H₄, C₄H₈, C₄H₆, C₅H₁₀, C₅H₈ und Mischungen davon, enthält.

25

12. Verwendung eines Acrolein enthaltenden Gasgemisches hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Acrylsäure.

30

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Acrolein enthaltende Gasgemisch mit weiterem molekularen Sauerstoff gemischt und mit einem Oxidationskatalysator in Kontakt gebracht wird unter Bildung eines Acrylsäure enthaltenden Gasgemisches.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/060717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C45/35 C07C51/235 C07C47/22 C07C57/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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 practicable, 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.
X	EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) cited in the application claims; examples page 4	1-11
A	WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3 January 2002 (2002-01-03) page 9	1-13
X	EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 October 2008 (2008-10-22)	12,13
A	example 1	1-11
X	US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21 November 1961 (1961-11-21) examples 4,5	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2014

Date of mailing of the international search report

24/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Österle, Carmen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/060717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0959062	B1	02-07-2003	BR 9907604 A 19-09-2000
		CN 1235953 A 24-11-1999	
		DE 69909181 D1 07-08-2003	
		DE 69909181 T2 27-05-2004	
		EP 0959062 A1 24-11-1999	
		ES 2200437 T3 01-03-2004	
		ID 22580 A 18-11-1999	
		IN 192303 A1 03-04-2004	
		KR 19990088258 A 27-12-1999	
		MX 9904253 A 01-09-2000	
		MY 118167 A 30-09-2004	
		SG 81982 A1 24-07-2001	
		TW 546283 B 11-08-2003	
		US 6545178 B1 08-04-2003	
WO 0200587	A1	03-01-2002	AT 260232 T 15-03-2004
		AU 6757201 A 08-01-2002	
		BR 0111821 A 17-06-2003	
		CN 1438986 A 27-08-2003	
		DE 10031518 A1 10-01-2002	
		EP 1294672 A1 26-03-2003	
		ES 2217158 T3 01-11-2004	
		JP 4746254 B2 10-08-2011	
		JP 2004501886 A 22-01-2004	
		KR 20030014399 A 17-02-2003	
		MY 128141 A 31-01-2007	
		US 2004015011 A1 22-01-2004	
		WO 0200587 A1 03-01-2002	
EP 1981835	A2	22-10-2008	AT 430724 T 15-05-2009
		BR PI0707533 A2 03-05-2011	
		CN 101400639 A 01-04-2009	
		EP 1981835 A2 22-10-2008	
		ES 2325695 T3 14-09-2009	
		FR 2897059 A1 10-08-2007	
		JP 5097128 B2 12-12-2012	
		JP 2009524630 A 02-07-2009	
		KR 20080092429 A 15-10-2008	
		MY 139630 A 30-10-2009	
		PT 1981835 E 06-07-2009	
		US 2009018362 A1 15-01-2009	
		WO 2007090991 A2 16-08-2007	
		ZA 200806644 A 27-05-2009	
US 3009960	A	21-11-1961	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C45/35 C07C51/235 C07C47/22 C07C57/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2. Juli 2003 (2003-07-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 4 -----	1-11
A	WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 9 -----	1-13
X	EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22. Oktober 2008 (2008-10-22) -----	12,13
A	Beispiel 1 -----	1-11
X	US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21. November 1961 (1961-11-21) Beispiele 4,5 -----	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Österle, Carmen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/060717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0959062	B1	02-07-2003	BR 9907604 A 19-09-2000
		CN 1235953 A 24-11-1999	
		DE 69909181 D1 07-08-2003	
		DE 69909181 T2 27-05-2004	
		EP 0959062 A1 24-11-1999	
		ES 2200437 T3 01-03-2004	
		ID 22580 A 18-11-1999	
		IN 192303 A1 03-04-2004	
		KR 19990088258 A 27-12-1999	
		MX 9904253 A 01-09-2000	
		MY 118167 A 30-09-2004	
		SG 81982 A1 24-07-2001	
		TW 546283 B 11-08-2003	
		US 6545178 B1 08-04-2003	
WO 0200587	A1	03-01-2002	AT 260232 T 15-03-2004
		AU 6757201 A 08-01-2002	
		BR 0111821 A 17-06-2003	
		CN 1438986 A 27-08-2003	
		DE 10031518 A1 10-01-2002	
		EP 1294672 A1 26-03-2003	
		ES 2217158 T3 01-11-2004	
		JP 4746254 B2 10-08-2011	
		JP 2004501886 A 22-01-2004	
		KR 20030014399 A 17-02-2003	
		MY 128141 A 31-01-2007	
		US 2004015011 A1 22-01-2004	
		WO 0200587 A1 03-01-2002	
EP 1981835	A2	22-10-2008	AT 430724 T 15-05-2009
		BR PI0707533 A2 03-05-2011	
		CN 101400639 A 01-04-2009	
		EP 1981835 A2 22-10-2008	
		ES 2325695 T3 14-09-2009	
		FR 2897059 A1 10-08-2007	
		JP 5097128 B2 12-12-2012	
		JP 2009524630 A 02-07-2009	
		KR 20080092429 A 15-10-2008	
		MY 139630 A 30-10-2009	
		PT 1981835 E 06-07-2009	
		US 2009018362 A1 15-01-2009	
		WO 2007090991 A2 16-08-2007	
		ZA 200806644 A 27-05-2009	
US 3009960	A	21-11-1961	KEINE