

(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
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128841 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/22 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2011/051570
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2011 (12.04.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10159670.8 12. April 2010 (12.04.2010) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (71) Anmelder (nur für MN): **BASF (CHINA) COMPANY LIMITED** [CN/CN]; 300 Jiangxinsha Road, Shanghai, 200137 (CN).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRÄMER, Michael** [DE/DE]; Karl-Marx-Straße 18, 68199 Mannheim (DE). **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Christoph-Kröwerath-Strasse 83, 67071 Ludwigshafen (DE). **LAUTENSACK, Thomas** [DE/DE]; Gräfenthalstrasse 2, 67317 Altleiningen (DE). **HILL, Thomas** [DE/DE]; Karl-Dillinger-Str. 59, 67071 Ludwigshafen (DE). **KÖRNER, Reinhard** [DE/DE]; Otto-Dill-Str.4, 67227 Frankenthal (DE). **RO-SOWSKI, Frank** [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstrasse 137, 68239 Mannheim (DE). **ZÜHLKE, Jürgen** [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2011/128841 A1

(54) Title: CATALYST FOR THE OXIDATION OF SO₂ TO SO₃

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR ZUR OXIDATION VON SO₂ ZU SO₃

(57) Abstract: A catalyst for the oxidation of SO₂ to SO₃, a process for producing it and its use in a process for the oxidation of SO₂ to SO₃ are provided. The catalyst comprises an active substance comprising vanadium, alkali metal compounds and sulfate applied to a support comprising naturally occurring diatomaceous earths, wherein the support comprises at least two different naturally occurring uncalcined diatomaceous earths which differ in terms of the structure type of the siliceous algae from which they are derived.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Oxidation von SO₂ zu SO₃ sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung in einem Verfahren zur Oxidation von SO₂ zu SO₃. Der Katalysator umfasst eine auf einen Träger aus natürlich vorkommenden Diatomeenerden aufgebrauchte aktive Substanz enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens zwei verschiedene, natürlich vorkommende, nicht kalzinierte Diatomeenerden enthält, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden.

Katalysator zur Oxidation von SO₂ zu SO₃

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Oxidation von SO₂ zu SO₃ sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung in einem Verfahren zur Oxidation von SO₂ zu SO₃.

Schwefelsäure wird heutzutage quasi ausschließlich über die Oxidation von Schwefeldioxid (SO₂) zu Schwefeltrioxid (SO₃) im so genannten Kontakt-/Doppelkontaktverfahren mit anschließender Hydrolyse gewonnen. Dieser Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass SO₂ mit molekularem Sauerstoff an Vanadiumhaltigen Katalysatoren in mehreren hintereinander liegenden adiabaten Schichten (Horden) zu SO₃ oxidiert wird. Der SO₂-Gehalt des Eduktgases liegt üblicherweise zwischen 0,01 und 50 Vol.-% und das Verhältnis von O₂/SO₂ zwischen 0,5 und 5. Eine bevorzugte Sauerstoffquelle ist Luft. Ein Teil des Schwefeldioxids wird in den einzelnen Horden umgesetzt, wobei das Gas jeweils zwischen den einzelnen Horden abgekühlt wird (Kontaktverfahren). Bereits gebildetes SO₃ kann durch Zwischenabsorption aus dem Gasstrom entfernt werden um höhere Gesamtumsätze zu erzielen (Doppelkontaktverfahren). Die Umsetzung erfolgt je nach Horde in einem Temperaturbereich zwischen 340°C bis 680°C, wobei die maximale Temperatur aufgrund des sinkenden SO₂-Gehaltes mit zunehmender Hordenummer abnimmt.

Heutige kommerzielle Katalysatoren enthalten üblicherweise neben der Aktivkomponente Vanadiumpentoxid (V₂O₅) auch Alkalimetalloxide (M₂O), vor allem Kaliumoxid K₂O aber auch Natriumoxid Na₂O und/oder Cäsiumoxid Cs₂O, sowie Sulfat. Als Träger für die zuvor erwähnten Komponenten werden üblicherweise poröse Oxide verwendet wie beispielsweise Siliziumdioxid SiO₂. Unter Reaktionsbedingungen bildet sich auf dem Trägermaterial eine Alkalipyrosulfatschmelze aus, in welcher die Aktivkomponente in Form von Oxosulfat-Komplexen gelöst wird (Catal. Rev. – Sci. Eng., 1978, Bd. 17(2), Seiten 203 bis 272). Man spricht von einem supported liquid phase catalyst.

Die Gehalte an V₂O₅ liegen meist zwischen 3 und 10 Gew.-%, die an Alkalimetalloxiden je nach verwendeter Spezies bzw. je nach Kombination unterschiedlicher Alkalimetalle zwischen 6 und 26 Gew.-%, wobei das molare Verhältnis von Alkalimetall zu Vanadium (M/V Verhältnis) üblicherweise zwischen 2 und 5,5 liegt. Der Gehalt an K₂O liegt üblicherweise zwischen 7 und 14 Gew.-% und an Sulfat zwischen 12 und 30 Gew.-%. Daneben wurde über die Verwendung zahlreicher weiterer zusätzlicher Elemente berichtet, wie beispielsweise Chrom, Eisen, Aluminium, Phosphor, Mangan und Bor. Als poröses Trägermaterial wird überwiegend SiO₂ eingesetzt.

Die Herstellung derartiger Katalysatoren im industriellen Maßstab erfolgt üblicherweise durch Vermischen wässriger Lösungen bzw. Suspensionen der verschiedenen Aktivkomponenten, beispielsweise entsprechender Vanadiumverbindungen (V₂O₅, Ammo-

5 niumvanadat, Alkalimetallvanadate bzw. Vanadylsulfate) mit Alkalimetallsalzen (Nitraten, Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Sulfaten), unter Umständen mit Schwefelsäure und sonstigen Komponenten, welche als Porenbildner bzw. Schmiermittel fungieren können wie beispielsweise Schwefel, Stärke oder Grafit, mit dem Trägermaterial. Die daraus resultierende zähe Masse wird im nächsten Schritt zu den gewünschten Formkörpern verarbeitet und schließlich thermisch behandelt (Trocknung und Kalzinierung).

10 Die Eigenschaften des Katalysators werden zum einen durch den Aktivmassengehalt, die Art und Menge des verwendeten Alkalimetalls, das M/V Verhältnis und durch die Nutzung etwaiger weiterer Promotoren bestimmt, zum anderen aber auch durch die Art des verwendeten Trägermaterials. Ein unter Reaktionsbedingungen stabiles Trägermaterial hilft, die Oberfläche der Schmelze und damit die Anzahl der zugänglichen gelösten Aktivkomponentenkomplexe zu erhöhen. Die Porenstruktur des Trägermaterials hat dabei eine zentrale Bedeutung. Kleine Poren stabilisieren den flüssigen Aggregatzustand und erniedrigen daher den Schmelzpunkt der Salzschmelze (React. Kinet. Catal. Lett., 1986, Bd. 30 (1), Seiten 9 bis 15) und bringen zudem eine besonders hohe Oberfläche. Beide Effekte führen zu einer erhöhten Reaktivität im unteren Temperaturbereich, d.h. gemäß der in DD92905 getroffenen Einordnung im Temperaturbereich < 400°C. Große Poren sind vor allem bei hohen Temperaturen (Reaktionstemperaturen > 440°C) relevant, um eine Transportlimitierung zu vermeiden.

25 Neben der katalytischen Aktivität eines Katalysators ist auch seine Lebensdauer von immenser Bedeutung. Die Lebensdauer wird zum einen durch Giftstoffe beeinflusst, die sowohl von Außen mit dem Feedgas in den Reaktor gelangen und sich allmählich auf der Schüttung anreichern, zum anderen aber auch durch Verunreinigungen, die in den Einsatzstoffen wie dem Siliciumdioxidträger enthalten sind, die unter Reaktionsbedingungen mobil werden und mit Sulfationen reagieren können und damit die Eigenschaften des Katalysators negativ beeinflussen. Beispiele für solche Verunreinigungen sind Erdalkalimetallverbindungen (wie Kalzium-Verbindungen), Eisen- oder Aluminiumverbindungen. Daneben kann der Katalysator bei den extremen Bedingungen auch schlichtweg sintern und so allmählich seine aktive Oberfläche einbüßen. Ganz besonders wichtig ist auch der Druckabfall über die Schüttung, der möglichst gering sein und über die Lebensdauer hinweg auch möglichst wenig zunehmen sollte. Hierzu ist es erforderlich, dass ein frisch hergestellter Katalysator über möglichst gute mechanische Eigenschaften verfügt. Typische Messgrößen hierfür sind etwa die Abriebsstabilität oder der Widerstand gegen das Eindringen einer Schneide (Schneidhärte). Daneben spielt auch die Rütteldichte des Katalysators eine zentrale Rolle, da nur so gewährleistet werden kann, dass eine bestimmte notwendige Masse an Aktivmasse in das gegebene Reaktorvolumen gefüllt wird.

40

Als inerte Trägermaterialien für kommerzielle Schwefelsäurekatalysatoren werden vor allem kostengünstige, poröse Materialien auf der Basis von SiO₂ eingesetzt. Dabei

finden ebenso synthetische Varianten von SiO_2 als auch natürliche Formen von SiO_2 Verwendung.

5 Mit synthetischen Varianten können generell die gewünschten Trägereigenschaften wie etwa Porenstruktur oder mechanische Stabilität gut eingestellt werden. RU 2186620 beschreibt beispielsweise die Nutzung von gefällttem Silikagel als Träger für einen Schwefelsäurekatalysator. DE 1235274 offenbart ein Verfahren zur Oxidation von SO_2 unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis von $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, der
10 dadurch gekennzeichnet ist, dass bei unterschiedlichen Arbeitstemperaturen Katalysatoren mit einem jeweils entsprechend angepassten Porengefüge verwendet werden. Diese Verbindungen können beispielsweise durch Nutzung von bestimmten synthetischen SiO_2 Komponenten wie ausgefälltem Natrium-Wasserglas dargestellt werden. SU 1616-688 beschreibt die Verwendung von amorphem synthetischen SiO_2 mit hohen
15 Oberflächen. Nachteilig bei solchen Komponenten sind jedoch die relativ hohen Produktions- und Materialkosten.

Daher werden in der Praxis häufig natürlich vorkommende Siliziumdioxide (auch Kieselgur oder Diatomeenerde genannt) eingesetzt, die als Naturprodukt deutlich günstiger zu gewinnen sind, in ihren Eigenschaften jedoch oftmals von dem gewünschten
20 Optimum abweichen. Die Autoren von SU 1803180 verwenden Kieselgur als Träger für einen entsprechenden Katalysator. CN 1417110 offenbart einen Katalysator zur Oxidation von SO_2 auf der Basis von V_2O_5 und K_2SO_4 , bei dem die verwendete Kieselgur aus einer bestimmten Provinz in China stammt.

25 Die Eigenschaften eines Schwefelsäurekatalysators können auch durch die Art der Vorbehandlung des reinen natürlichen Trägermaterials beeinflusst werden. Fedoseew et al. berichten beispielsweise über eine Modifikation des Porengefüges (Verschiebung des Maximums zu kleineren Poren) eines Vanadium-basierten Schwefelsäurekatalysators durch mechanische Zerkleinerung der Kieselgur (Sbornik Nauchnykh Trudov -
30 Rossiiskii Khimiko-Tekhnologicheskii Universitet im. D. I. Mendeleeva (2000), (178, Protsessy i Materialy Khimicheskoi Promyshlennosti), 34-36 CODEN: SNTRCV). Dies resultierte in einer verbesserten mechanischen Stabilität. Nachteilig an dieser Modifikation ist zum einen die Anwendung eines zusätzlichen Arbeitsschrittes (12 h Zerkleinerung des Trägers) und zum anderen die daraus resultierende erniedrigte katalytische
35 Aktivität.

SU 1824235 beschreibt einen Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 für ein Hochtemperaturverfahren, der dadurch charakterisiert ist, dass der verwendete Kieselgurträger zwischen 10 und 30 Gew.-% Tonminerale enthält, bei 600 bis 1000 °C kalziniert und anschließend vor dem Vermischen mit den eigentlichen Aktivkomponenten
40 zerkleinert wird, wobei mindestens 40 % der kalzinierten Kieselgur einen Teilchen-

durchmesser von $< 10 \mu\text{m}$ aufweisen. Auch in diesem Beispiel ist wiederum ein zusätzlicher Arbeitsschritt (Zerkleinerung) notwendig.

Zahlreiche Schriften beschreiben eine Optimierung der Katalysatoreigenschaften durch die gemeinsame Nutzung von natürlichen und synthetischen SiO_2 Varianten. DE 4000609 offenbart einen Katalysator für die Oxidation von SO_2 bestehend aus Vanadium- und Alkalimetallverbindungen auf einem Trägermaterial mit einer definierten Porenstruktur, der dadurch gekennzeichnet ist, dass unterschiedliche SiO_2 Komponenten mit verschiedenen Porendurchmessern in definierten Verhältnissen miteinander gemischt werden, so dass der resultierende Träger über einen hohen Anteil an Poren mit einem Durchmesser $< 200 \text{ nm}$ verfügt. Ein ähnlicher Ansatz wird in WO 2006/033588, WO 2006/033589 und RU 2244590 verfolgt. Dort werden Katalysatoren für die Oxidation von SO_2 auf der Basis von V_2O_5 , Alkalimetalloxiden, Schwefeloxid und SiO_2 beschrieben mit einer auf den jeweiligen Arbeitstemperaturbereich angepassten oligomodalen Porenverteilung. Die Einstellung eines solchen definierten Porengefüges kann beispielsweise durch Kombination von synthetischem Siliziumdioxid mit natürlicher Kieselgur erfolgen. RU 2080176 beschreibt einen positiven Effekt auf die Härte und Aktivität eines Schwefelsäurekatalysators auf Basis von $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ durch eine Beimischung von bei der Gewinnung von Silizium anfallendem SiO_2 Abfall zur Kieselgur. Ein ähnlicher Effekt wird in SU 1558-463 durch die Zugabe von Silikasolen zur Kieselgur gefunden.

US 1952057, FR 691356, GB 337761 sowie GB 343441 beschreiben eine kombinierte Nutzung von natürlicher Kieselgur mit synthetischem SiO_2 in Form der entsprechenden Kaliumwassergläser. Die synthetische Silizium-Komponente wird dabei aus einer wässrigen Lösung beispielsweise durch Fällung auf die Kieselgur aufgebracht, so dass schließlich mit SiO_2 ummantelte Kieselgurpartikel entstehen, die mit den entsprechenden Aktivkomponenten getränkt werden können. Die so hergestellten Katalysatoren zeichnen sich durch verbesserte Eigenschaften wie Härte oder katalytische Aktivität aus.

DE 2500264 offenbart einen Vanadium-basierten Katalysator zur Oxidation von SO_2 , wobei als Träger eine mit Kaliumwasserglaslösung versetzte Mischung aus Kieselgur mit Asbest und Bentonit als Trägerkomponenten mit erhöhter mechanischer Stabilität verwendet werden.

Neben einer ausschließlichen Verwendung von synthetischen oder natürlichen SiO_2 Varianten oder der Mischung von synthetischen mit natürlichen SiO_2 Varianten können auch Mischungen aus unterschiedlichen natürlichen SiO_2 Varianten verwendet werden. Jíru und Brüll beschreiben eine Modifizierung der Porenstruktur einer bestimmten Art von Kieselgur durch die Zugabe von 30 Gew.-% grobkörnigem Kieselgurabfall desselben Trägers, was zu einer Verschiebung des mittleren Porendurchmessers von 56 nm

zu 80 nm führte (Chemický Průmysl (1957), 7, 652-4 CODEN: CHPUA4; ISSN: 0009-2789). PL 72384 beanspruchen einen SiO₂ Träger auf der Basis von natürlicher Kieselgur für einen Vanadium-Katalysator, der dadurch gekennzeichnet ist, dass 20-35 % der Partikel zwischen 1 und 5 µm, 10-25 % zwischen 5 und 10 µm, 10-25 % zwischen 20 und 40 µm, 10-25 % zwischen 40 und 75 µm und 1-7 % größer als 75 µm sind und der durch Kalzinieren der Kieselgur bei 900°C mit anschließender Vermischung mit der unkalzinierten Kieselgur im Verhältnis 1:1 bis 1:4 dargestellt wird. DE 2640169 beschreibt einen Vanadium-basierten Schwefelsäurekatalysator mit hoher Beständigkeit und Wirksamkeit, bei dem als Träger eine fein verteilte Süßwasser-Diatomeenerde verwendet wird, die mindestens 40 Gew.-% einer kalzinierten, aus den Kieselalgen *Melosira granulata* entstandenen Diatomeenerde enthält, wobei die Diatomeenerde vor dem Vermischen mit der Aktivkomponente, geeigneten Beschleunigern und Promotoren bei einer Temperatur zwischen 510 und 1010°C kalziniert wurde. Die so dargestellten Katalysatoren verfügen über eine höhere katalytische Aktivität und mechanische Beständigkeit im Vergleich zu den Katalysatoren, die ausschließlich aus der entsprechenden Diatomeenerde in unkalziniertes und/oder unzerkleinertes Form bestehen, wobei es irrelevant ist, ob der zu zerkleinernde Anteil an Diatomeenerde vor oder nach der Kalzinierung zermahlen wird.

Es ist somit bekannt, dass zur Optimierung der Eigenschaften von Schwefelsäurekatalysatoren unterschiedlich vorbehandelte Diatomeenerden desselben Typs untereinander bzw. Diatomeenerden mit synthetischen SiO₂-Komponenten gemischt werden können. Nachteile der Verwendung von Mischungen aus kalzinierten und unkalzinierten Kieselguren als Träger für Schwefelsäurekatalysatoren sind zum einen die Notwendigkeit eines weiteren Prozessschrittes (Kalzinieren der Kieselgur) sowie die mögliche Überführung der amorphen SiO₂ Form in die gesundheitlich bedenkliche Cristobalit-Modifikation.

Bei Diatomeenerden (auch Kieselguren genannt) handelt es sich um natürlich vorkommende Siliziumdioxidschalen fossiler Kieselalgen (Diatomeen), welche generell nach der Struktur die ihnen zugrunde liegenden Kieselalgen unterteilt werden (vgl. Adl et al., *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 2005, Bd. 52, Seite 399). Diese Systematik beruht auf der Architektur der silikathaltigen Schale der Algen (Frustel), d. h. beispielsweise auf ihrer Größe oder Symmetrie. Gemäß ihrer Symmetrie kann eine Klassifizierung der Kieselalgen in radiärsymmetrische Centrales und bilateralsymmetrische Pennales erfolgen. Eine weitere Differenzierung der Pennales erfolgt anhand der Anwesenheit einer sogenannten Raphe, eines Bewegungsorganells, sowie deren Ausgestaltung. Bei den Centrales erfolgt eine weitere Einteilung anhand der Form der Zellen in Aufsicht: Es gibt beispielsweise tellerförmige Varianten wie die Coscinodiceinae, die sich durch eine runde, tellerförmige Geometrie (in Aufsicht) ohne Fortsätze auszeichnen, wobei die Höhe geringer ist als der Durchmesser der Schale, und die eine gewölbte Seitenansicht zeigen. Daneben gibt es Diatomeen mit einer oft langgestreckten,

5 zylindrischen Schale, die in der Seitenansicht meist rechteckig erscheinen wie beispielsweise die Arten *Aulacoseira* oder *Melosira*. Weitere Kieselalgenvertreter sind beispielsweise die stäbchenförmigen *Asterionella*, die sogenannten *Eunotia*, deren lange Schale gekrümmt ist, die schiffchenförmigen *Navicula* oder die langgestreckten Nitzschia.

10 Interessanterweise sind in den bekannten Lagerstätten von Diatomeenerden die gefundenen Strukturtypen sehr einheitlich, so dass in einer Diatomeenerde überwiegend nur eine Form von Kieselalgen zu erkennen ist. Kommerzielle erhältliche Diatomeenerden des Typs Celite 209 (Kalifornien), Celite 400 (Mexiko), Masis (Armenien), AG-WX1 (China), AG-WX3 (China), CY-100 (China) zeichnen sich beispielsweise durch überwiegend tellerförmige Strukturen (die beispielsweise auf *Coscinodiceae* zurückgehen) aus, während die in Nordamerika (Nevada bzw. Oregon) von der Firma EP Minerals LLC abgebauten Materialien des Typs MN, FN2-Z bzw. LCS überwiegend zylindrische Formen (*Melosira*) enthalten. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen kommerziell erhältlicher Diatomeenerden (Masis bzw. Celite 400), die überwiegend auf tellerförmigen Kieselalgen basieren. Abbildung 3 zeigt eine entsprechende Aufnahme einer Diatomeenerde, welche auf zylindrische Kieselalgen des Typs *Melosira* zurückgeht. Daneben finden sich auch Diatomeenerden, die über keine der oben angeführten Symmetrien verfügen, wie z. B. die in Peru vorkommende stäbchenförmige Diatomeenerde des Types Diatomite 1 von Mineral Resources Co. oder der stäbchenförmige Typ Tipo der Firma CIEMIL aus Brasilien. Abbildung 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer entsprechenden Diatomeenerde (Diatomite 1).

25 Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 bereitzustellen, der in einem möglichst breiten Temperaturbereich einsetzbar und möglichst wirtschaftlich darstellbar ist, wobei insbesondere die mechanische Stabilität des Katalysators verbessert werden sollte.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Katalysator, dessen Träger mindestens zwei verschiedene nicht vorkalzinierte Diatomeenerden enthält, die auf unterschiedliche geografische Vorkommen und somit auf unterschiedliche Strukturtypen von Kieselalgen zurückgehen.

35 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , umfassend auf einen Träger enthaltend natürlich vorkommende Diatomeenerde aufgebrauchte aktive Substanz enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens zwei verschiedene natürlich vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden enthält, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden.

40

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , umfassend auf einen Träger enthaltend natürlich vorkommende Diatomeenerde aufgebrauchte aktive Substanz enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens zwei verschiedene natürlich vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden enthält, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden, wobei die verschiedenen Strukturtypen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus tellerförmigen, zylinderförmigen und stäbchenförmigen Strukturtypen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren verfügen über deutlich bessere Eigenschaften, insbesondere über eine verbesserte mechanische Stabilität, als die bislang bekannten Katalysatoren.

Im Rahmen dieser Erfindung wird eine Diatomeenerde dem Strukturtyp der ihr zugrundeliegenden Kieselalge zugeordnet, deren Kieselalgenform in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme überwiegend zu erkennen ist. Beispiele für elektronenmikroskopischen Aufnahmen von verschiedenen tellerförmigen, zylindrischen oder stäbchenförmigen Diatomeenerden, welche überwiegend eine Kieselalgenform zeigen, sind in den Abbildungen 1 bis 4 gezeigt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Diatomeenerden sollten einen Gehalt an Aluminiumoxid Al_2O_3 von kleiner als 5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 2,6 Gew.-% und insbesondere kleiner als 2,2 Gew.-% aufweisen. Ihr Gehalt an Eisen(III)oxid Fe_2O_3 sollte kleiner als 2 Gew.-% sein, bevorzugt kleiner als 1,5 Gew.-% und insbesondere kleiner als 1,2 Gew.-% sein. Ihr Gehalt an der Summe von Erdalkalimetalloxiden (Magnesiumoxid MgO + Kalziumoxid CaO) sollte kleiner als 1,8 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 1,4 Gew.-% und insbesondere kleiner als 1,0 Gew.-% sein.

Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet nicht kalzinierte Diatomeenerde, dass eine Diatomeenerde vor dem Vermischen mit den Aktivkomponenten nicht bei Temperaturen oberhalb von 500°C , bevorzugt nicht oberhalb von 400°C und insbesondere nicht oberhalb von 320°C behandelt wurde. Charakteristisches Merkmal der unkalzinierten Diatomeenerde ist, dass das Material quasi amorph ist, d.h. der Gehalt an Cristobalit bei < 5 Gew.-%, bevorzugt < 2 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1 Gew.-% liegt (bestimmt mittels Röntgenbeugungsanalyse).

Der mediane volumenbezogene Porendurchmesser (d. h. der Porendurchmesser oberhalb und unterhalb dessen sich jeweils 50% des gesamten Porenvolumens befinden, bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) der verschiedenen im Rahmen dieser Erfindung verwendbaren Diatomeenerden sollte zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $9 \mu\text{m}$ und insbesondere zwischen $0,7 \mu\text{m}$ und $7 \mu\text{m}$ liegen. Der mediane volumenbezogene Porendurchmesser erfindungsgemäßer Mischungen

von unkalzinierten Diatomeenerden sollte zwischen 0,5 μm und 9 μm , bevorzugt zwischen 0,8 und 7 μm und insbesondere zwischen 0,9 und 5 μm liegen. Dabei kann die Form der Porenverteilung der erfindungsgemäßen Mischungen deutlich von der der einzelnen Diatomeenerde abweichen. Oligomodale oder bimodale Porenverteilungen oder monomodale Porenverteilungen mit ausgeprägten Schultern können je nach Kombination der unterschiedlichen Diatomeenerden resultieren. Die Einstellung eines bestimmten medianen volumenbezogenen Porendurchmessers innerhalb der oben beschriebenen Grenzen durch Mischen unterschiedlicher Diatomeenerden in verschiedenen Verhältnissen ist prinzipiell möglich.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schwefelsäurekatalysatoren kommt es durch partielles Zerkleinern der Diatomeenstrukturen in Folge der mechanischen Beanspruchung während des Vermischungsschrittes bzw. des Ausformungsschrittes sowie durch Aufbringen der Aktivmasse auf den Diatomeenerdenträger zu einer Verschiebung der medianen volumenbezogenen Porendurchmesser, so dass der resultierende Katalysator in der Regel einen deutlich geringeren medianen volumenbezogenen Porendurchmesser besitzt als der zugrunde liegende Träger. Der mediane volumenbezogene Porendurchmesser liegt für die erfindungsgemäßen Schwefelsäurekatalysatoren zwischen 0,1 μm und 5 μm , bevorzugt zwischen 0,2 μm und 4 μm und insbesondere zwischen 0,3 μm und 3,2 μm , wobei die Form der Porenverteilung der Katalysatoren, deren Träger auf Mischungen von unkalzinierten Diatomeenerden basieren, durch die Art und das Verhältnis der unterschiedlichen Diatomeenerden eingestellt werden kann, so dass auch hier oligomodale oder bimodale Porenverteilungen bzw. monomodale Porenverteilungen mit ausgeprägten Schultern resultieren können.

Besonders gute Katalysatoren ergeben sich bei Verwendung eines Trägermaterials, bei dem jede der verschiedenen enthaltenen Diatomeenerden einen Anteil bezogen auf die gesamte Trägermasse von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 20 Gew.-% hat.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen im Allgemeinen eine Schneidhärte von mindestens 60 N, bevorzugt von mindestens 70 N und besonders bevorzugt von mindestens 80 N auf. Ihr Abrieb liegt in der Regel bei < 4 Gew.-%, bevorzugt bei < 3 Gew.-%. Ihre Rütteldichte liegt im Allgemeinen im Bereich von 400 g/l bis 520 g/l, bevorzugt im Bereich von 425 g/l bis 500 g/l. Ihre Porosität (bestimmt über die Toluolaufnahme des Materials) liegt mindestens bei 0,38 ml/g, bevorzugt bei mindestens 0,4 ml/g und besonders bevorzugt bei mindestens 0,45 ml/g.

Zur Bestimmung der Rütteldichte eines Katalysators werden ca. 1 Liter der Formkörper über eine Rüttelrinne in einen geraden Kunststoff-Messzylinder mit einem Volumen von 2 Litern gegeben. Dieser Messzylinder befindet sich auf einem Stampfvolumeter, wel-

ches über eine definierte Zeit klopft und so die Formkörper im Messzylinder verdichtet. Die Ermittlung der Rütteldichte erfolgt schließlich aus dem Gewicht und dem Volumen.

Die charakteristischen physikalischen Katalysatorkenngrößen Schneidhärte, Abrieb
5 und Porosität wurde in Analogie zu den in EP 0019174 beschriebenen Vorschriften ermittelt. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität wurde gemäß dem in DE4000609 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Als Bezugskatalysator wurde ein handelsüblicher Katalysator gemäß DE 4000609, Beispiel 3 verwendet.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Katalysatoren zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man einen Träger enthaltend mindestens zwei verschiedene natürlich vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden, mit einer Lösung oder Suspension enthaltend
15 Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat versetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Katalysatoren zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man einen Träger enthaltend mindestens zwei verschiedene natürlich
20 vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden, wobei die verschiedenen Strukturtypen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus tellerförmigen, zylinderförmigen und stäbchenförmigen Strukturtypen, mit einer Lösung oder Suspension enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat versetzt.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 unter Verwendung der oben beschriebenen Katalysatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Sauerstoff und Schwefeldioxid SO_2 enthaltendes Gasgemisch bei Temperaturen im Bereich von 340 bis 680 °C mit dem Katalysator in
30 Kontakt gebracht, wobei zumindest ein Teil des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid SO_3 umgesetzt wird.

Beispiele:

35 Sämtliche im Folgenden verwendeten Diatomeenerden enthalten weniger als 4 Gew.-% Aluminiumoxid Al_2O_3 , weniger als 1,5 Gew.-% Eisen(III)oxid Fe_2O_3 und weniger als 1,0 Gew.-% Erdalkalimetalloxide (Summe aus Magnesiumoxid MgO und Kalziumoxid CaO). Der Anteil an kristallinem Cristobalit lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von ca. 1 Gew.-%. Der Glühverlust bei 900°C lag typischerweise zwischen 5 und 12 Gew.-%.
40 %.

Die Synthese sämtlicher Katalysatoren erfolgte in Anlehnung an DE 4000609 Beispiel 3. Die Bestimmung der Katalysatoraktivität erfolgte ebenfalls in Anlehnung an die in DE 4000609 beschriebene Vorgehensweise.

5 Beispiel 1: Vergleichsbeispiel

3,51 kg einer Diatomeenerde des Typs Masis der Fa. Diatomite SP CJSC, Armenien, wurde mit einer Suspension aus 1,705 kg 40%iger KOH, 0,575 kg 25%iger NaOH und 0,398 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 2,35 kg 48%iger Schwefelsäure ver-
10 mischt. Anschließend wurden 250 g einer 7,4 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 650 °C kalziniert.

Beispiel 2: Vergleichsbeispiel

15

3,926 kg einer Diatomeenerde des Typs MN der Fa. EP Minerals LLC, Reno, USA, wurde mit einer Suspension aus 1,701 kg 40%iger KOH, 0,563 kg 25%iger NaOH und 0,398 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 2,35 kg 48%iger Schwefelsäure ver-
20 mischt. Anschließend wurden 250 g einer 7,4 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 650 °C kalziniert.

Der so dargestellte Katalysator verfügte über eine Porosität von 0,49 ml/g. Die Schneidhärte betrug 74,3 N, der Abrieb 3,0 Gew.-% und das Schüttvolumen 431 g/l
25 (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 3: Vergleichsbeispiel

3,565 kg einer Diatomeenerde des Typs Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co.,
30 Lima, Peru, wurde mit einer Suspension aus 1,666 kg 40%iger KOH, 0,559 kg 25%iger NaOH und 0,396 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 2,34 kg 48%iger Schwefelsäure vermischt. Anschließend wurden 250 g einer 7,4 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 650 °C
35 kalziniert.

Beispiel 4: Vergleichsbeispiel

3,496 kg einer Diatomeenerde des Typs LCS-3 der Fa. EP Minerals LLC wurde mit
40 einer Suspension aus 1,711 kg 40%iger KOH, 0,587 kg 25%iger NaOH und 0,398 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 2,35 kg 48%iger Schwefelsäure vermischt. Anschließend wurden 250 g einer 7,4 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die

Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 650 °C kalziniert.

Beispiele 5 und 6:

5

Der Katalysator wurde in Analogie zu den Beispielen 1 bis 4 hergestellt unter Verwendung einer Mischung von Diatomeenerden, die zu 70 Gew.-% aus dem Typ MN der Fa. EP Minerals LLC und zu 30 Gew.-% aus dem Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co. (Beispiel 5) bzw. unter Verwendung einer Mischung von Diatomeenerden, die zu 70 Gew.-% aus dem Typ LCS-3 der Fa. EP Minerals LLC und zu 30 Gew.-% aus dem Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co. (Beispiel 6) bestand. Die Zusammensetzung der eigentlichen Aktivkomponente wurde dabei bis auf prozessbedingte geringfügige Schwankungen nicht variiert (Abweichungen < 5 % relativ; SO₄ < 9% relativ).

15

Beispiel 7:

Der Katalysator wurde in Analogie zu den Beispielen 1 bis 4 hergestellt unter Verwendung einer Mischung von Diatomeenerden, die zu 20 Gew.-% aus dem Typ MN der Fa. EP Minerals LLC, zu 50 Gew.-% aus dem Typ Masis der Fa. Diatomite SP CJSC und zu 30 Gew.-% aus dem Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co. bestand. Die Zusammensetzung der eigentlichen Aktivkomponente wurde dabei bis auf prozessbedingte geringfügige Schwankungen nicht variiert (Abweichungen < 5 % relativ; SO₄ < 9% relativ).

25

Beispiel 8:

2,753 kg einer Diatomeenerde des Typs MN der Fa. EP Minerals LLC wurde mit einer Suspension aus 0,956 kg Cs₂SO₄, 1,394 kg 47%iger KOH und 0,417 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 1,906 kg 48%iger Schwefelsäure vermischt. Anschließend wurden 177 g einer 10,68 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 510 °C kalziniert.

35

Beispiel 9:

3,906 kg einer Diatomeenerde des Typs LCS-3 der Fa. EP Minerals LLC wurden mit einer Suspension aus 1,381 kg Cs₂SO₄, 1,999 kg 47%iger KOH und 0,595 kg 90%igem Ammoniumpolyvanadat und 2,769 kg 48%iger Schwefelsäure vermischt. Anschließend wurden 250 g einer 10,68 Gew.-% wässrigen Stärkelösung zugegeben, die Mischung intensiv vermischt und zu 11 x 5 mm Sternsträngen verformt. Diese Stränge wurden anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 510 °C kalziniert.

40

Beispiel 10:

Der Katalysator wurde in Analogie zu Beispiel 8 und Beispiel 9 hergestellt unter Verwendung einer Mischung von Diatomeenerden, die zu 50 Gew.-% aus dem Typ MN
5 der Fa. EP Minerals LLC, zu 20 Gew.-% aus dem Typ Celite 400 der Fa. Lehmann & Voss & Co, Hamburg, und zu 30 Gew.-% aus dem Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co. bestand. Die Zusammensetzung der eigentlichen Aktivkomponente wurde dabei bis auf prozessbedingte geringfügige Schwankungen nicht variiert (Abweichungen < 5 % relativ; SO₄ < 9% relativ).

10

Beispiel 11:

Der Katalysator wurde in Analogie zu Beispiel 8 und Beispiel 9 hergestellt unter Verwendung einer Mischung von Diatomeenerden, die zu 30 Gew.-% aus dem Typ LCS-3
15 der Fa. EP Minerals LLC, zu 30 Gew.-% aus dem Typ Masis der Fa. Diatomite SP CJSC und zu 40 Gew.-% aus dem Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Co. bestand. Die Zusammensetzung der eigentlichen Aktivkomponente wurde dabei bis auf prozessbedingte geringfügige Schwankungen nicht variiert (Abweichungen < 5 % relativ; SO₄ < 9% relativ).

20

Die Kombination aus deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften mit vergleichbaren bzw. erhöhten katalytischen Aktivitäten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich der gemäß der Beispiele 5, 6, 7 bzw. 10 und 11 dargestellten Katalysators verdeutlicht die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren.

25

Tabelle 1: Porenvolumen, Schneidhärte, Abrieb, Rütteldichte und katalytische Eigenschaften der gemäß den Beispielen 1 bis 11 hergestellten Katalysatoren.

Beispiel	Zusammensetzung des Trägers [Gew.-%]	Porosität [ml/g]	Schneidhärte [N]	Abrieb [Gew.-%]	Rütteldichte [ml/g]	Aktivität bei 390°C [%]	Aktivität bei 400°C [%]	Aktivität bei 410°C [%]	Aktivität bei 430°C [%]	Aktivität bei 450°C [%]
1	T/Z/S = 100/0/0	0,5	76,9	3,4	463	210	180	160	75	60
2	T/Z/S = 0/100/0	0,49	74,3	3,0	431	160	150	100	65	60
3	T/Z/S = 0/0/100	0,36	150,2	1,5	560	150	155	155	65	55
4	T/Z/S = 0/100/0	0,6	49,9	13,1	394	-	-	170	75	65
5	T/Z/S = 0/70/30	0,48	81,9	1,7	472	205	220	160	65	50
6	T/Z/S = 0/70/30	0,51	70,5	2,6	473	390	325	200	80	70
7	T/Z/S = 50/20/30	0,47	83,4	2,6	436	235	195	190	95	75
81)	T/Z/S = 0/100/0	0,39	72,3	3,7	523	110	115	105	90	95
91)	T/Z/S = 0/100/0	0,5	53,3	4,9	413	-	-	-	-	-
101)	T/Z/S = 20/50/30	0,38	74,2	2,2	504	145	125	100	100	100
111)	T/Z/S = 30/30/40	0,39	76,1	3,7	448	120	115	115	105	105

5 1) Cs-haltiger Schwefelsäurekatalysator

T = tellerförmiger Strukturtyp, Z = zylinderförmiger Strukturtyp, S = stäbchenförmiger Strukturtyp

Ansprüche

- 5 1. Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , umfassend auf einen Träger aus natürlich vorkommenden Diatomeenerden aufgebrachte aktive Substanz enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mindestens zwei verschiedene natürlich vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden enthält, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verschiedenen Strukturtypen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus tellerförmigen, zylinderförmigen und stäbchenförmigen Strukturtypen.
- 15 3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass jede der verschiedenen im Träger enthaltenen Diatomeenerden einen Anteil bezogen auf die gesamte Trägermasse von mindestens 10 Gew.-% hat.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 , dadurch gekennzeichnet, dass man einen Träger enthaltend mindestens zwei verschiedene natürlich vorkommende nicht kalzinierte Diatomeenerden, welche sich im Strukturtyp der ihnen zugrundeliegenden Kieselalgen unterscheiden, mit einer Lösung oder Suspension enthaltend Vanadium, Alkalimetallverbindungen und Sulfat versetzt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die verschiedenen Strukturtypen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus tellerförmigen, zylinderförmigen und stäbchenförmigen Strukturtypen.
- 30 6. Verfahren zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 unter Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei ein Sauerstoff und Schwefeldioxid SO_2 enthaltendes Gasgemisch bei Temperaturen im Bereich von 340 bis 680 °C mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird.

Abbildung 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der kommerziell erhältlichen Diatomeenerde vom Typ Masis der Fa. Diatomite SP CJSC, Armenien, die überwiegend tellerförmigen Kieselalgen ähnlich bzw. gleich des Types *Coscinodicineae* enthält.

5

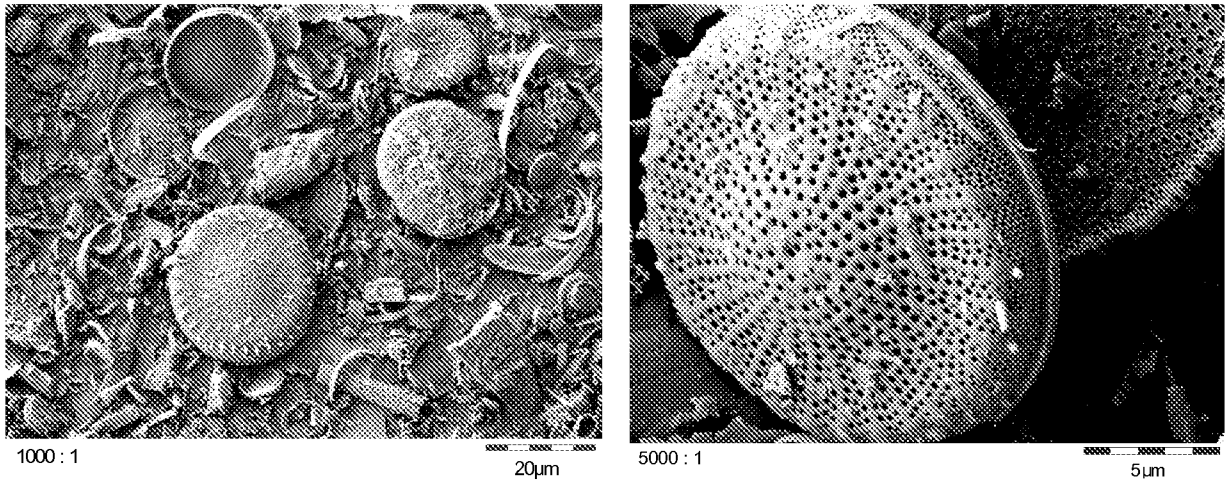
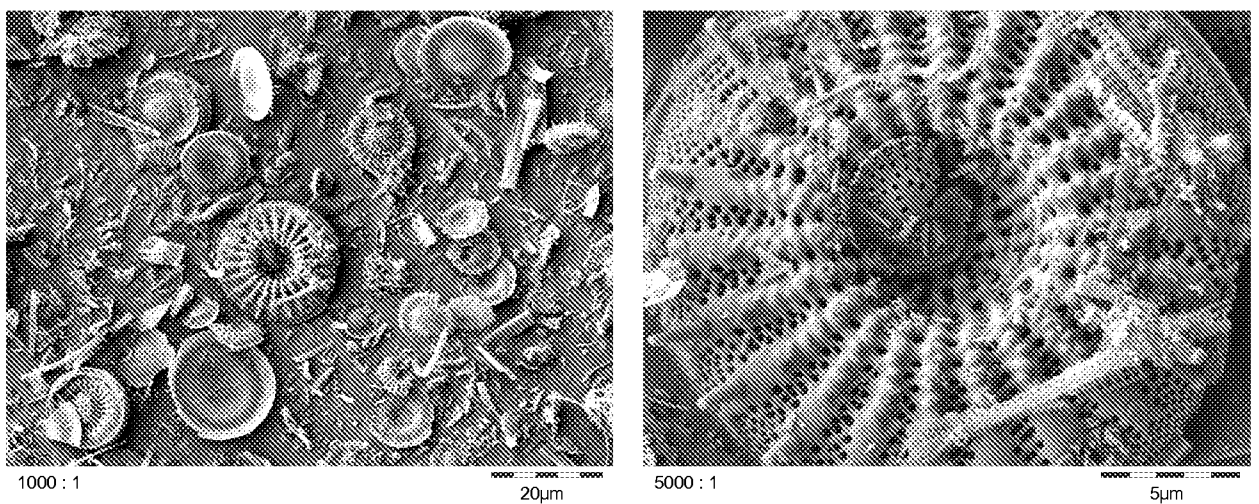


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der kommerziell erhältlichen Diatomeenerde vom Typ Celite 400 der Fa. Lehmann & Voss & Co, Hamburg, die überwiegend tellerförmige Kieselalgen ähnlich bzw. gleich des Types *Coscinodicineae* enthält.

10



15

Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der kommerziell erhältlichen Diatomeenerde vom Typ LCS-3 der Fa. EP Minerals LLC, Reno, USA, die überwiegend auf zylindrischen Kieselalgen des Types *Melosira granulata* basiert.

5

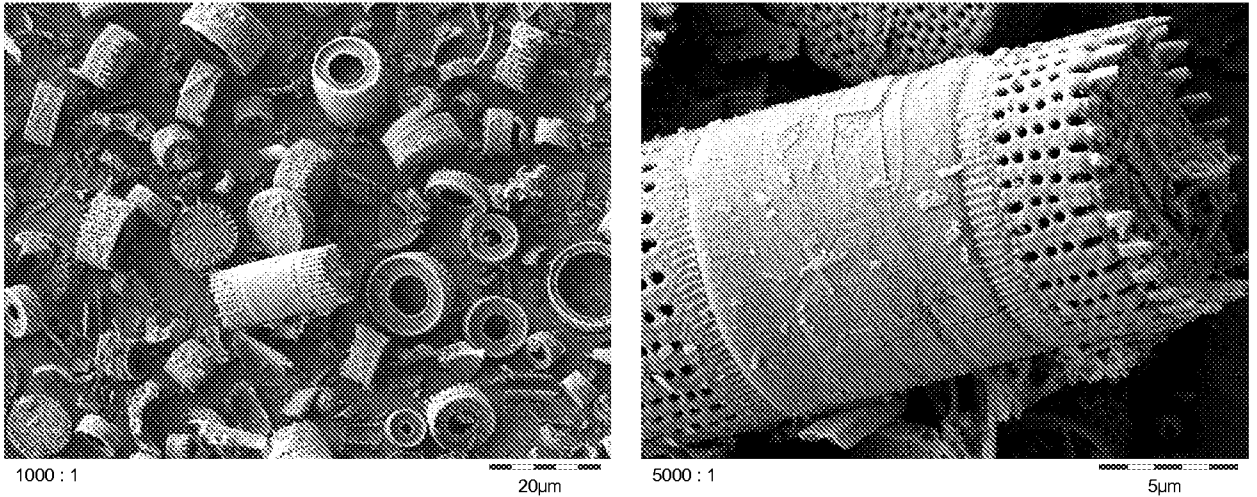
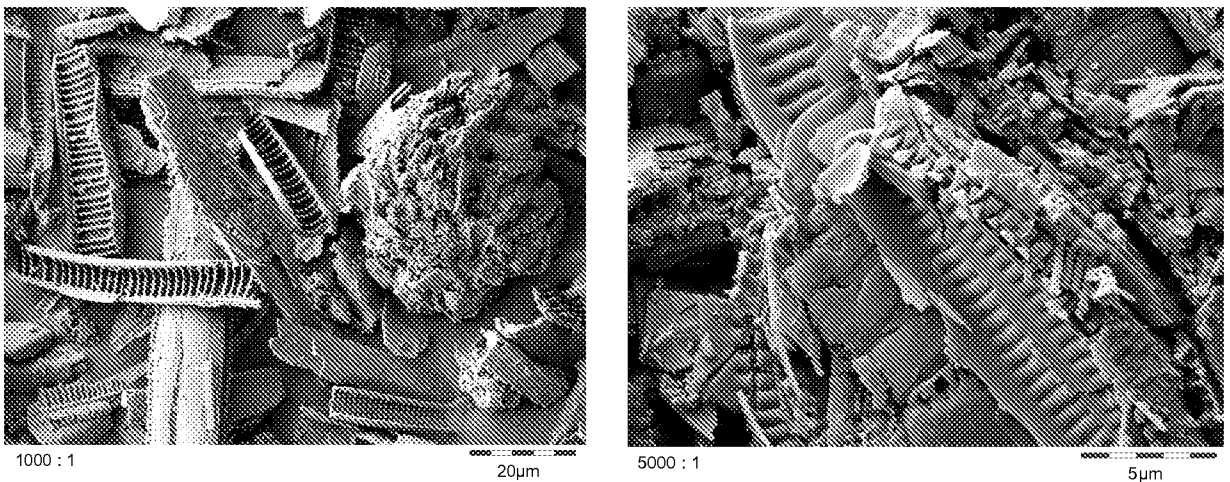


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der kommerziell erhältlichen Diatomeenerde vom Typ Diatomite 1 der Fa. Mineral Resources Ltd., Lima, Peru, die überwiegend auf stäbchenförmigen Kieselalgen basiert.

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/051570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/22 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J 23/-, B01J 21/-, C01B 17/-

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)

WPI; EPODOC; CNKI; CA; CNPAT: kieselguhr, diatomaceous earth, uncalcined, oxidation, catalyst, SO₂, SO₃, vanadium, alkali metal, K, Na, sulfate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1417110A (NANHUA GROUP INST.) 14 May 2003 (14.05.2003) see description page 3, example 1-1	1-7
A	GB1526873A (STAUFFER CHEM. CO.) 04 Oct. 1978 (04.10.1978) see description page 1, lines 51-61	1-7
A	JP2002-285691A (TOTO LTD.) 03 Oct. 2002 (03.10.2002) see claims 1-43	1-7
A	JP2003-73997A (TOTO LTD.) 12 Mar. 2003 (12.03.2003) see abstract, description paragraphs 0001-0099	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search
07 Jul. 2011 (07.07.2011)Date of mailing of the international search report
01 Sep. 2011 (01.09.2011)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
NIE, Daobo
Telephone No. (86-10)82245733

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2011/051570

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1417110A	14.05.2003	CN1226184C	09.11.2005
GB1526873A	04.10.1978	BE846016A	09.03.1977
		DE2640169A	24.03.1977
		NL7609923A	15.03.1977
		JP52033895A	15.03.1977
		DK7604058A	09.05.1977
		FR2323633A	13.05.1977
		CA1080205A	24.06.1980
JP2002-285691A	03.10.2002	None	
JP2003-73997A	12.03.2003	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2011/051570

<p>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</p> <p style="text-align: center;">B01J 23/22 (2006.01)i</p> <p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC</p>																	
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p> <p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)</p> <p style="text-align: center;">IPC: B01J 23/-, B01J 21/-, C01B 17/-</p> <p>Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p> <p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p> <p>WPI; EPODOC; CNKI; CA; CNPAT: kieselguhr, diatomaceous earth, uncalcined, oxidation, catalyst, SO₂, SO₃, vanadium, alkali metal, K, Na, sulfates</p>																	
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Kategorie*</th> <th style="width: 70%;">Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th style="width: 20%;">Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>CN1417110A (NANHUA GROUP INST.) 14 Mai 2003 (14.05.2003) siehe Beschreibung Seite 3, Beispiel 1-1</td> <td style="text-align: center;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>GB1526873A (STAUFFER CHEM. CO.) 04 Oct. 1978 (04.10.1978) siehe Beschreibung Seite 1, Zeilen 51-61</td> <td style="text-align: center;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP2002-285691A (TOTO LTD.) 03 Oct. 2002 (03.10.2002) siehe Ansprüche 1-43</td> <td style="text-align: center;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP2003-73997A (TOTO LTD.) 12 Mar. 2003 (12.03.2003) siehe Zusammenfassung, Beschreibung Absätze 0001-0099</td> <td style="text-align: center;">1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	CN1417110A (NANHUA GROUP INST.) 14 Mai 2003 (14.05.2003) siehe Beschreibung Seite 3, Beispiel 1-1	1-7	A	GB1526873A (STAUFFER CHEM. CO.) 04 Oct. 1978 (04.10.1978) siehe Beschreibung Seite 1, Zeilen 51-61	1-7	A	JP2002-285691A (TOTO LTD.) 03 Oct. 2002 (03.10.2002) siehe Ansprüche 1-43	1-7	A	JP2003-73997A (TOTO LTD.) 12 Mar. 2003 (12.03.2003) siehe Zusammenfassung, Beschreibung Absätze 0001-0099	1-7
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.															
X	CN1417110A (NANHUA GROUP INST.) 14 Mai 2003 (14.05.2003) siehe Beschreibung Seite 3, Beispiel 1-1	1-7															
A	GB1526873A (STAUFFER CHEM. CO.) 04 Oct. 1978 (04.10.1978) siehe Beschreibung Seite 1, Zeilen 51-61	1-7															
A	JP2002-285691A (TOTO LTD.) 03 Oct. 2002 (03.10.2002) siehe Ansprüche 1-43	1-7															
A	JP2003-73997A (TOTO LTD.) 12 Mar. 2003 (12.03.2003) siehe Zusammenfassung, Beschreibung Absätze 0001-0099	1-7															
<p><input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>																	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>„A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>„E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>„L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>„O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>„P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>„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 zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist</p> <p>„X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>„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</p> <p>„&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>																	
<p>Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p style="text-align: center;">07 Jul. 2011 (07.07.2011)</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p style="text-align: center;">01 Sep. 2011 (01.09.2011)</p>															
<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde</p> <p>The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p style="text-align: center;">NIE, Daobo</p> <p>Tel.: (86-10)82245733</p>															

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
 PCT/IB2011/051570

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN1417110A	14.05.2003	CN1226184C	09.11.2005
GB1526873A	04.10.1978	BE846016A	09.03.1977
		DE2640169A	24.03.1977
		NL7609923A	15.03.1977
		JP52033895A	15.03.1977
		DK7604058A	09.05.1977
		FR2323633A	13.05.1977
		CA1080205A	24.06.1980
JP2002-285691A	03.10.2002	NICHT	
JP2003-73997A	12.03.2003	NICHT	