

(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
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124947 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 51/265 (2006.01) C07C 63/06 (2006.01)
C07C 63/16 (2006.01) C07C 63/40 (2006.01)
C07C 63/24 (2006.01) B01J 23/66 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054170

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. April 2009 (07.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08154168.2 7. April 2008 (07.04.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DOBNER, Cornelia Katharina** [DE/DE]; Pfarrer-Friedrich-Str. 2a, 67071 Ludwigshafen (DE). **DIETRICH, Ulf** [DE/DE]; Kappelstr. 31, 67269 Grünstadt (DE). **MACKEWITZ, Thomas** [DE/DE]; 17 Evelyn Road, 309306 Singapur (DE). **STORCK, Sebastian** [DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). **WILMER, Hagen** [DE/DE]; Ernst-Kunz-Str. 33, 67071 Ludwigshafen (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstr. 137, 68239 Mannheim (DE). **TENTEN, Andreas** [DE/DE]; Grundwiesenweg 30A, 67434 Neustadt/Weinstraße (DE).

(74) Anwalt: Patentanwälte Reitstötter Kinzebach; Sternwartstr. 4, 81679 München (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, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (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)

(54) Title: METHOD FOR STARTING A GAS PHASE OXIDATION REACTOR THAT CONTAINS A CATALYTICALLY ACTIVE SILVER-VANADIUM OXIDE BRONZE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ANFAHREN EINES GASPHASENOXIDATIONSREAKTORS, DER EINE KATALYTISCH AKTIVE SILBER-VANADIUMOXID-BRONZE ENTHÄLT

(57) Abstract: The invention relates to a method for starting a gas phase oxide reactor that contains a bed of a first catalyst, the active mass thereof containing a catalytically active silver vanadium oxide bronze, and at least one bed of a second catalyst, the catalytically active mass thereof containing vanadium pentoxide and titanium dioxide, and said reactor can be tempered by means of a heat transfer medium. In the operational mode, a gas flow that contains a charge C_{op} of a hydrocarbon and molecular oxygen passes through the reactor via the bed of the first and the second catalyst, the heat transfer medium being at a temperature T_{op} . In order to start, a) a gas flow containing an initial charge C_o that is lower than C_{op} is guided through the reactor at an initial temperature T_o of the heat transfer medium that is lower than T_{op} and b) the temperature of the heat transfer medium is brought to T_{op} and the charge of the gas flow is brought to C_{op} . Said method combines a short starting time without exceeding emission or quality specifications, with a long catalyst service life, a high yield and a low formation of axillary products.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors, der ein Bett eines ersten Katalysators, dessen aktive Masse eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, und wenigstens ein Bett eines zweiten Katalysators umfasst, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält, und der mittels eines Wärmetransfermediums temperierbar ist. Im Betriebszustand leitet man einen Gasstrom, der eine Beladung C_{op} eines Kohlenwasserstoffs und molekularen Sauerstoff umfasst, bei einer Temperatur T_{op} des Wärmetransfermediums über das Bett des ersten und zweiten Katalysators durch den Reaktor. Zum Anfahren leitet man a) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung C_o , die kleiner ist als C_{op} , und bei einer Anfangstemperatur T_o des Wärmetransfermediums, die kleiner ist als T_{op} , durch den Reaktor und bringt b) die Temperatur des Wärmetransfermediums auf T_{op} und die Beladung des Gasstroms auf C_{op} . Das Verfahren vereint eine kurze Anfahrzeit ohne Überschreiten von Emissions- bzw. Qualitätsvorgaben, lange Katalysatorlebensdauer, hohe Ausbeute und geringe Bildung von Nebenprodukten.

WO 2009/124947 A1

Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors, der eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält

Beschreibung

5

Eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, z. B. Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid, wird technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den Xylolen, Naphthalin, Toluol oder Durol, in Festbettreaktoren hergestellt.

10

Dazu wird im allgemeinen ein Gasstrom, der molekularen Sauerstoff und den zu oxidierenden Kohlenwasserstoff umfasst, durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kommt es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heißer Flecken" (Hot Spots), in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "Hot Spots" geben Anlass zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoesäure bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol.

15

20

Zur Abschwächung dieser Hot Spots wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, dass das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d. h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen sich der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin befindet (DE-OS 25 46 268, EP 286 448, DE 29 48 163, EP 163 231).

25

30

Zur Inbetriebnahme bzw. zum "Anfahren" des Reaktors wird die Katalysatorschüttung üblicherweise durch externe Beheizung auf eine Temperatur gebracht, die oberhalb der späteren Betriebstemperatur liegt. Sobald die Oxidationsreaktion in Gang kommt, wird die Reaktionstemperatur durch die ausgeprägte Exothermie der Umsetzung aufrecht erhalten und die externe Beheizung wird reduziert und schließlich abgestellt. Die Ausbildung eines ausgeprägten Hot Spots behindert allerdings eine schnelle Anfahrphase (Hochfahrphase), da ab einer bestimmten Hot Spot-Temperatur der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann. Daher wird die Beladung des Gasstroms mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff in kleinen Schritten erhöht und muss sehr sorgfältig

35

40

kontrolliert werden. Typische Verläufe der Beladung des Gasstroms und der Salzbadtemperatur beim Anfahren eines Reaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind in den beigefügten Fig. 2A und Fig. 2B dargestellt.

- 5 Aus WO 98/00778 ist bekannt, dass der Zusatz temporärer Aktivitätsdämpfungsmittel zu einer Verkürzung der Anfahrphase führen kann.

10 Trotz der vorgenannten Verbesserungsvorschläge sind lange Anfahrzeiten von 2 bis 8 Wochen oder länger bisher erforderlich. "Anfahrzeit" beschreibt die Zeit, die notwendig ist, um die Zufuhr des Kohlenwasserstoffs auf die gewünschte Endbeladung, d. h. die Oxidation zum stationären Zustand zu bringen, ohne den Katalysator irreversibel zu schädigen. Hierbei ist vor allem darauf zu achten, dass der Hot Spot einen gewissen kritischen Wert nicht überschreitet, da sonst die Selektivität sowie die Lebensdauer des Katalysators stark beeinträchtigt werden.

15 Andererseits kann die Salzbadtemperatur beim Anfahren nicht beliebig niedrig gewählt werden, da sonst im Reaktionsprodukt erhöhte Gehalte an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff bzw. Unteroxidationsprodukten auftreten, die zum Überschreiten von Emissions- bzw. Qualitätsvorgaben führen können.

20 Im Fall der technisch bedeutsamen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid beträgt die Endbeladung z. B. 80 g o-Xylol/Nm³ Luft oder mehr. Die bisher eingesetzten Katalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid werden bei Temperaturen von 360-400 °C, bevorzugt 370-390 °C angefahren. Dadurch ist gewährleistet, dass
25 die Rest-o-Xylolmenge sowie der Gehalt des Unteroxidationsprodukts Phthalid im Rahmen der Emissions- und Qualitätsvorgaben liegen. Im Verlauf der dann folgenden Formierungsphase wird die Salzbadtemperatur abgesenkt (auf üblicherweise 350 °C) und die Beladung kann parallel dazu auf Ziellast erhöht werden.

30 In der WO 00/27753, der WO 01/85337 und der WO 2005/012216 werden Silber-Vanadiumoxid-Bronzen beschrieben, die die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen selektiv katalysieren. Die Silber-Vanadiumoxid-Bronzen kommen zweckmäßigerweise in Kombination mit Katalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid zum Einsatz. Dabei leitet man einen Gasstrom, der einen Kohlenwasserstoff und molekularen Sauerstoff enthält, nacheinander über ein Bett eines ersten
35 bzw. stromaufwärts gelegenen Katalysators, dessen aktive Masse die katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, und wenigstens ein Bett eines zweiten bzw. stromabwärts gelegenen Katalysators leitet, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält. Der Kohlenwasserstoff wird zunächst an der
40 Schüttung des ersten Katalysators, unter Teilumsatz zu einem gasförmigen Reaktionsgemisch umgesetzt. An der Schüttung des zweiten Katalysators wird dann der Umsatz vervollständigt.

Der Stand der Technik hält kein Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxida-
tionsreaktors bereit, der eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumpentoxid-Bronze enthält.

- 5 Silber-Vanadiumoxid-Bronzen sind im Vergleich zu bekannten Katalysatoren auf Basis
von Vanadiumpentoxid und Titandioxid sehr aktiv und können daher nur bei niedrigen
Temperaturen angefahren werden. Bei höheren Temperaturen wäre ein Überschreiten
der zulässigen Hot Spot-Temperatur in der Silber-Vanadiumoxid-Bronze-Schüttung
und somit eine Schädigung des Katalysators die Folge.

10

Bei diesen tiefen Anfahrtemperaturen führt jedoch ein Erhöhen der Kohlenwasserstoff-
Beladung zu unzulässigen Gehalten an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff bzw.
Unteroxidationsprodukten, da die nachgeschaltete Katalysator-Schüttung bei diesen
tiefen Temperaturen nicht ausreichend schnell formiert.

15

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zum Anfahren des Gasphasenoxida-
tionsreaktors anzugeben, das eine kurze Anfahrzeit ohne Überschreiten von Emissions-
bzw. Qualitätsvorgaben, lange Katalysatorlebensdauer, hohe Ausbeute und geringe
Bildung von Nebenprodukten vereint.

20

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxida-
tionsreaktors, der ein Bett eines ersten Katalysators, dessen aktive Masse eine kataly-
tisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, und wenigstens ein Bett eines zwei-
ten Katalysators umfasst, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Ti-
tandioxid enthält, und der mittels eines Wärmetransfermediums temperierbar ist, auf
25 einen Betriebszustand, bei dem man einen Gasstrom, der eine Beladung c_{op} eines
Kohlenwasserstoffs und molekularen Sauerstoff umfasst, bei einer Temperatur T_{op} des
Wärmetransfermediums über das Bett des ersten und zweiten Katalysators durch den
Reaktor leitet, wobei man

30

- a) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung c_0 , die kleiner ist als c_{op} , und bei ei-
ner Anfangstemperatur T_0 des Wärmetransfermediums, die kleiner ist als T_{op} ,
durch den Reaktor leitet,
- 35 b) die Temperatur des Wärmetransfermediums auf T_{op} und die Beladung des Gas-
stroms auf c_{op} bringt.

40

Als Betriebszustand wird der im Wesentlichen stationäre Zustand des Reaktors im pro-
duktiven Betrieb nach beendeter Anfahrphase angesehen. Der Betriebszustand ist
durch eine im Wesentlichen konstante Temperatur des Wärmetransfermediums T_{op}
und eine im Wesentlichen konstante Beladung des Gasstroms c_{op} gekennzeichnet. Zur
Kompensation nachlassender Katalysatoraktivität kann man im Betriebszustand die

Temperatur des Wärmetransfermediums allerdings langfristig erhöhen (weniger als 2,5 °C/Jahr).

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren leitet man den Gasstrom nacheinander über ein Bett des ersten bzw. stromaufwärts gelegenen Katalysators und wenigstens ein Bett eines zweiten bzw. stromabwärts gelegenen Katalysators. Der Kohlenwasserstoff wird zunächst an der Schüttung des ersten Katalysators, dessen aktive Masse eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, unter Teilumsatz zu einem gasförmigen Reaktionsgemisch umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird dann mit wenigstens einem zweiten Katalysator in Kontakt gebracht, dessen katalytisch aktive Masse 10 Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält.

Reaktionsprodukte, die durch Gasphasenoxidation im Reaktor hergestellt werden, sind z. B. Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid. Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe sind 15 vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, alkylierte Benzole, wie Toluol, die Xylole, Durol, oder Naphthalin. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid.

20 In einer geeigneten Ausführungsform des Verfahrens geht man im Schritt b) so vor, dass man

b1) bei im Wesentlichen konstanter Beladung des Gasstroms die Temperatur des Wärmetransfermediums erhöht, und dann 25

b2) bei im Wesentlichen konstanter Temperatur des Wärmetransfermediums die Beladung des Gasstroms erhöht,

und die Schritte b1) und b2) gegebenenfalls ein- oder mehrmals wiederholt, bis die 30 Temperatur des Wärmetransfermediums gleich T_{op} ist und die Beladung des Gasstroms gleich c_{op} ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens geht man im Schritt b) so vor, dass man 35

b1) bei im Wesentlichen konstanter Beladung des Gasstroms die Temperatur des Wärmetransfermediums auf T_{op} erhöht, und dann

b2) bei im Wesentlichen konstanter Temperatur des Wärmetransfermediums die Beladung des Gasstroms auf c_{op} erhöht. 40

Im Allgemeinen regelt man die Erhöhung der Beladung des Gasstroms so, dass der Gehalt an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff und/oder an wenigstens einem Unter-oxidationsprodukt im Reaktionsprodukt einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet.

5

Der Gehalt an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff und/oder Unteroxidationsprodukten kann ermittelt werden, indem man bei etwa 23 °C alle bei dieser Temperatur kondensierbaren Komponenten des Reaktionsprodukts kondensiert und das Kondensat mittels Gaschromatographie in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Aceton, analysiert. Der Gehalt an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff und/oder Unteroxidationsprodukten ist vorliegend auf das Gesamtgewicht des kondensierten Reaktionsprodukts bezogen.

10

Nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe, wie o-Xylol, werden üblicherweise in den dem Reaktor nachgeschalteten Aufarbeitungsapparaten nicht ausgewaschen bzw. kondensiert; sie werden daher emittiert und führen zu einer unerwünschten Umweltbelastung. Aus diesem Grund soll der Gehalt an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff im Reaktionsprodukt einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreiten.

15

Unter Unteroxidationsprodukten werden Moleküle angesehen, die über die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen wie das gewünschte Oxidationsprodukt, jedoch über eine niedrigere Oxidationsstufe als das gewünschte Oxidationsprodukt verfügen und zum gewünschten Oxidationsprodukt weiter oxidierbar sind. Unteroxidationsprodukte können in der Regel nicht oder nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand vom gewünschten Oxidationsprodukt abgetrennt werden. Erhöhte Gehalte an Unteroxidationsprodukten mindern die Produktqualität.

20

25

Unteroxidationsprodukte von Phthalsäureanhydrid sind insbesondere o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid. Vorzugsweise stellt man auf Phthalid als Unteroxidationsprodukt ab, da die Phthalidkonzentration als Leitgröße für farbgebende Hochsieder gilt. Erhöhte Phthalidwerte führen zu nicht spezifikationsgerechten Produkten, da die zulässige Farbzahl dann überschritten wird.

30

Im Fall der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid beträgt die Konzentration an nicht umgesetztem o-Xylol vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-% im Reaktionsprodukt. Die Konzentration an gebildetem Phthalid beträgt vorzugsweise maximal 0,20 Gew.-% im Reaktionsprodukt.

35

Beim Betrieb eines Phthalsäureanhydrid-Reaktors mit Nachreaktor sind höhere Grenzwerte für die Konzentrationen an nicht umgesetztem o-Xylol und Phthalid zulässig. Nachreaktoren sind z. B. in der DE 20 05 969, der DE 198 07 018 und der US 5,969,160 beschrieben. So beträgt beim Betrieb mit Nachreaktor die Konzentration an

40

nicht umgesetztem o-Xylol vorzugsweise maximal 3 Gew.-%. Die Konzentration an Phthalid beträgt vorzugsweise maximal 1 Gew.-%.

5 Ab einer bestimmten Beladung des Gasstroms bildet sich im Bett des zweiten Katalysators ein Hot Spot, d. h. ein Temperaturmaximum aus. Die weitere Erhöhung der Beladung des Gasstroms wird vorzugsweise so regelt, dass die Temperatur am Hot Spot im Bett des zweiten Katalysators einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet. So wird vorzugsweise eine Temperatur von 440 °C nicht überschritten, da sonst die Selektivität sowie die Lebensdauer des Katalysators stark beeinträchtigt werden. An-
10 derseits soll eine Temperatur von 400 °C nicht unterschritten werden, damit die Formierung des zweiten Katalysators erfolgt.

In einer geeigneten Ausführungsform ist die Anfangsbeladung wenigstens 30 g/Nm³ niedriger als c_{op} . Im Fall von o-Xylol beträgt die Mindestbeladung des Gasstroms im
15 Allgemeinen 30 g o-Xylol/ Nm³, weil die gleichmäßige Verdüsung des flüssig dosierten o-Xylols erst ab dieser Menge gewährleistet ist.

In einer geeigneten Ausführungsform ist die Anfangstemperatur wenigstens 8 °C niedriger als T_{op} .
20

In einer geeigneten Ausführungsform beträgt die Beladung c_{op} 60 bis 110 g/Nm³, vorzugsweise 80 bis 100 g/Nm³.

In einer geeigneten Ausführungsform beträgt die Temperatur T_{op} 340 bis 365 °C, vorzugsweise 350 bis 360 °C.
25

In einer geeigneten Ausführungsform erhöht man im Schritt b1) die Temperatur mit einer Rate von 0,5 bis 5 °C/Tag.

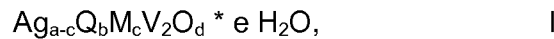
30 In einer geeigneten Ausführungsform erhöht man im Schritt b2) die Beladung mit einer Rate von 0,5 bis 10 g/Nm³.Tag.

Unter Silber-Vanadiumoxid-Bronzen werden Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Ag : V-Verhältnis von weniger als 1 verstanden. Es handelt sich im
35 Allgemeinen um halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt in Schicht- oder Tunnelstrukturen kristallisieren, wobei das Vanadium im [V₂O₅]-Wirtsgitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt. Geeignete erste Katalysatoren, deren aktive Masse eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthält, sind in der WO 00/27753, der WO 01/85337 und der WO 2005/012216 beschrieben. Die Silber-Vanadiumoxid-Bronze ist durch thermische Behandlung geeigneter Multimetalloxide erhältlich. Die thermische Umwandlung der Multimetalloxide zu Silber-Vanadium-
40 oxid-Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die

im Einzelnen noch nicht verstanden sind. In der Praxis wird das Multimetalloxid als Schicht auf einen inerten Träger aufgebracht, wobei man einen so genannten Präkatalysator erhält. Die Umwandlung des Präkatalysators in den aktiven Katalysator kann in situ im Gasphasenoxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgen. Alternativ und bevorzugt erfolgt die Umwandlung des Präkatalysators in den aktiven Katalysator ex situ vor dem Einbringen in den Gasphasenoxidationsreaktor, wie in der WO 2007/071749 beschrieben.

Im Allgemeinen weist das Multimetalloxid die allgemeine Formel I auf:

10



worin

- 15 a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9;
- Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,
- 20 b einen Wert von 0 bis 0,3 hat, vorzugsweise 0 bis 0,1
- M für wenigstens ein unter Alkali- und Erdalkalimetallen, Bi, Tl, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Mo, Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes Metall steht, vorzugsweise Nb, Ce, W, Mn und Ta, insbesondere Ce und Mn, wovon Ce am meisten bevorzugt ist
- 25 c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, vorzugsweise 0,005 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,1; mit der Maßgabe, dass $(a-c) \geq 0,1$ ist,
- 30 d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- e einen Wert von 0 bis 20 hat, vorzugsweise 0 bis 5.
- 35 Vorzugsweise liegt die Silber-Vanadiumoxid-Bronze in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen $d \ 4,85 \pm 0,4$, $3,24 \pm 0,4$, $2,92 \pm 0,4$, $2,78 \pm 0,04$, $2,72 \pm 0,04$, $2,55 \pm 0,04$, $2,43 \pm 0,04$, $1,95 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04 \text{ \AA}$ gekennzeichnet ist. Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten
- 40 Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände $d[\text{\AA}]$, die sich aus dem gemessenen Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

Zur Herstellung der Multimetalloxide wird im Allgemeinen eine Suspension von Vanadiumpentoxid (V_2O_5) mit der Lösung einer Silberverbindung sowie gegebenenfalls einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M und einer Verbindung von Q erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung wird bevorzugt Wasser verwendet. Als Silber-

5 salz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z. B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid ist ebenfalls möglich.

Als Salze der Metallkomponente M werden in der Regel solche gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Wird Wasser als Lösungsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide verwendet, können beispielsweise die

10 Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate, der Metallkomponente M eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Nitrates der betreffenden Metallkomponente M verwendet.

Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a und c von Formel I ergebenden Mengen von V_2O_5 , Silberverbindung sowie der Verbindung der Metallkomponente M miteinander umgesetzt. Das so gebildete Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Besonders vorteil-

15 haft wird die Isolierung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Das sprühgetrocknete Pulver wird dann auf einen inerten Träger aufgebracht.

20

Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthalten neben

25 Titandioxid (in Form seiner Anatasmodifikation) Vanadiumpentoxid. Des Weiteren können in geringen Mengen andere oxidische Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen. Als die Aktivität vermindern und die Selektivität erhöhenden Promotoren werden in der Regel Alkalimetalle, wie Cäsium, Lithium, Kalium und Rubidium, und insbesondere Cäsium ver-

30 wendet. Als die Aktivität erhöhende Zusätze werden in der Regel Phosphorverbindungen verwendet. Die Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid können außerdem Antimonverbindungen enthalten. Typische Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid und ihre Herstellung sind in der DE 198 23 262 beschrieben.

Im Allgemeinen enthält die katalytisch aktive Masse des zweiten Katalysators 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als V_2O_5 , 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als TiO_2 , bis zu 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, bis zu 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und bis zu 10 Gew.-% Antimonoxid, be-

35

40 rechnet als Sb_2O_3 .

Mit Vorteil umfasst das Bett des zweiten Katalysators wenigstens zwei Lagen von Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse unterschiedlichen Cs-Gehalt aufweist, wobei der Cs-Gehalt in Strömungsrichtung des Gasstroms abnimmt.

- 5 Die Komponenten werden in Form deren Oxide oder in Form von Verbindungen eingesetzt, welche sich beim Erhitzen bzw. beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff in Oxide umwandeln. Als Vanadium-Komponente können Vanadiumoxide oder Vanadiumverbindungen, die sich beim Erhitzen in Vanadiumoxide umwandeln, einzeln oder in Form deren Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden V_2O_5 oder NH_4VO_3
10 eingesetzt. Man kann auch ein Reduktionsmittel, wie Ameisensäure oder Oxalsäure, mitverwenden, um die Vanadium(V)-Verbindung zumindest teilweise zu Vanadium(IV) zu reduzieren. Geeignete Promotor(vorläufer)verbindungen sind die entsprechenden Oxide oder Verbindungen, die sich nach dem Erhitzen in Oxide umwandeln, wie Sulfate, Nitrate, Carbonate. Geeignet sind beispielsweise Na_2CO_3 , K_2O , Cs_2O , Cs_2CO_3 ,
15 Cs_2SO_4 , P_2O_5 , $(NH_4)_2HPO_4$, Sb_2O_3 .

- Zur Bildung der Aktivmasse bereitet man im Allgemeinen eine wässrige Aufschlämmung der Verbindung der Vanadium-Komponente, des Titandioxids sowie von Promotor(vorläufer)verbindungen in geeigneten Mengen und rührt die Aufschlämmung, bis
20 eine ausreichende Homogenisierung erreicht ist. Die Aufschlämmung kann dann sprühgetrocknet werden oder als solche zur Beschichtung verwendet werden.

- Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich im Allgemeinen um Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse
25 schalenförmig auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Die Schichtdicke der katalytisch aktiven Masse beträgt in der Regel 0,02 bis 0,2 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 mm. Im Allgemeinen weisen die Katalysatoren eine schalenförmig aufgebrachte Aktivmasseschicht mit im Wesentlichen homogener chemischer Zusammensetzung auf.

- 30 Als inertes Trägermaterial können praktisch alle bekannten Trägermaterialien eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Das Trägermaterial ist in der Regel nicht-porös. Als vorteilhafte Trägermaterialien
35 sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von
40 aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Bevorzugt wird Steatit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm oder von Ringen

mit einem äußeren Durchmesser von 5 bis 9 mm und einer Länge von 4 bis 7 mm verwendet.

Die Aufbringung der Aktivmasseschicht auf den Träger kann mit beliebigen an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen in der Dragiertrommel oder Beschichtung mit einer Lösung oder Suspension in einer Wirbelschicht. Dabei können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei mit Vorteil Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt werden. Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

Der Gasphasenoxidaionsreaktors ist mittels eines Wärmetransfermediums temperierbar ist. In der Regel sind das Bett des ersten Katalysators und das Bett des zweiten Katalysators durch ein gemeinsames Wärmetransfermedium temperierbar, z. B. mittels eines einzigen Salzbadkreislaufs. Als Reaktor findet bevorzugt ein salzbadgekühlter Röhrenreaktor Anwendung. Dieser umfasst ein von einem Wärmeträgermedium in Gestalt eines Salzbad umströmtes Rohrbündel. Die einzelnen katalysatorgefüllten Rohre enden in einem oberseitigen Rohrboden bzw. einem unterseitigen Rohrboden. Das Reaktionsgas wird im Allgemeinen von oben nach unten, d. h. in Richtung der Schwerkraft, durch die Rohre geleitet; es ist aber auch eine umgekehrte Strömungsrichtung denkbar. Beabstandet zueinander befinden sich am Mantel des Reaktors Ringkanäle, durch die das Wärmeträgermedium aus dem Reaktor abgezogen bzw. nach Passieren einer Umwälzpumpe dem Reaktor wieder zugeführt wird. Ein Teilstrom des umgewälzten Wärmeträgermediums wird durch einen Kühler geleitet, in dem z. B. Sattedampf produziert wird. Im Inneren des Reaktors können sich in üblicher Weise Leitbleche befinden, um dem Wärmeträgermedium im Bereich des Rohrbündels eine radiale Strömungskomponente zu erteilen.

Als "Temperatur des Wärmetransfermediums" wird vorliegend die tiefste Temperatur des Wärmetransfermediums im Bereich des Reaktors angesehen, das ist in der Regel die Temperatur im Zulauf der Salzschnelze in den Reaktor.

Die Katalysatoren werden in die Reaktionsrohre des Röhrenreaktors gefüllt. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas geleitet.

40

Das dem Reaktor zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete

Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Besonders vorteilhaft wird als molekulare Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet.

Die Erfindung wird durch die beigefügten Zeichnungen und die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Salzbadtemperatur und der Beladung des Gasstroms bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid.

Fig. 2A zeigt den zeitlichen Verlauf (Tage) der Beladung des Gasstroms (g/Nm^3) und Fig. 2B den zeitlichen Verlauf (Tage) der Salzbadtemperatur ($^{\circ}\text{C}$) beim Anfahren eines Reaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, der ausschließlich Katalysatoren auf Basis von Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält.

Fig. 3 zeigt einen typischen örtlichen Temperaturverlauf ($^{\circ}\text{C}$) in einem Reaktionsrohr (cm vom Reaktoreintritt) bei konstanter Beladung von 30 g/Nm^3 , während man innerhalb von 6 Tagen die Salzbadtemperatur von 346°C auf 356°C erhöht.

Fig. 4 zeigt einen typischen örtlichen Temperaturverlauf ($^{\circ}\text{C}$) in einem Reaktionsrohr (cm vom Reaktoreintritt) bei konstanter Salzbadtemperatur von 356°C , während man die Beladung von 30 g/Nm^3 auf 76 g/Nm^3 erhöht.

Beispiel

Man verwendete einen Reaktor mit 100 Rohren einer Länge von 360 cm, die von einem Salzbad umgeben waren. In die Rohre füllte man bis zu einer Füllhöhe von 240 cm einen Katalysator auf Basis von Vanadiumpentoxid und Titandioxid ein. Der Katalysator umfasste eine Aktivmasse der Zusammensetzung 5,75 Gew.-% V_2O_5 , 1,58 Gew.-% Sb_2O_3 , 0,11 Gew.-% P, 0,41 Gew.-% Cs, 0,027 Gew.-% K, Rest TiO_2 , die auf Steattiträgern in Form von Hohlzylindern (8x6x5 mm) aufgebracht war; der Aktivmasseanteil betrug 9 Gew.-%. Anschließend füllte man bis zu einer Füllhöhe von 320 cm Katalystor ein, dessen aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze der Zusammensetzung $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5$ umfasste (zu dessen Herstellung siehe WO 00/27753).

Der Reaktor umfasste außerdem ein Thermorohr, das eine Temperaturmessung axial entlang der Katalysatorschüttungen erlaubte. Zu diesem Zweck enthielt das Thermorohr zusätzlich zum Katalysatorfestbett eine lediglich mit einem Temperaturmessfühler beschickte, im Thermorrohr längs desselben zentriert geführte Thermohülse.

5

Innerhalb von 20 h wurde das Salzbad auf 200 °C aufgeheizt, wobei man 2 m³/h/Rohr Luft durch die Rohre leitete. Anschließend wurde die Salzbadtemperatur innerhalb von 25 h ohne Durchleiten von Luft auf 380 °C erhöht. Dann leitete man 30 min 3,81 Nm³/h/Rohr Luft bei 380 °C Salzbadtemperatur durch die Rohre. Hierbei kühlt der

10

Salzbadreaktor ab. Beim Erreichen einer Temperatur von 346 °C wurden 30 g/Nm³ o-Xylol in den Luftstrom zudosiert. Aufgrund der Exothermie beim Anspringen der Oxidationsreaktion sank die Temperatur des Reaktors nicht weiter ab. Bei einer unveränderten Beladung von 30 g/Nm³ o-Xylol erhöhte man ab dem 2. Tag die Salzbadtemperatur um 2 °C/Tag, bis nach 5 Tagen eine Salzbadtemperatur von 356 °C erreicht war. Ein

15

typischer örtlicher Temperaturverlauf (°C) in einem Reaktionsrohr (cm vom Reaktoreintritt) ist in Fig. 3 dargestellt. Man sieht, dass sich in der Schüttung des ersten Katalysators ein Hot Spot ausbildet.

20

Anschließend erhöhte man die Beladung mit 5 g/Nm³.Tag auf 76 g/Nm³. Ein typischer örtlicher Temperaturverlauf (°C) in einem Reaktionsrohr (cm vom Reaktoreintritt) ist in Fig. 4 dargestellt. Man sieht, dass sich in der Schüttung des zweiten Katalysators ein Hot Spot ausbildet; die kritische Hot Spot-Temperatur in der Schüttung des ersten Katalysators wird nicht überschritten. Dennoch erreicht der Hot Spot in der Schüttung des zweiten Katalysators eine für die Formierung des Katalysators ausreichende Tempera-

25

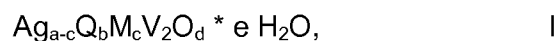
tur.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors, der ein Bett eines ersten Katalysators, dessen aktive Masse eine katalytisch aktive Silber-
5 Vanadiumoxid-Bronze enthält, und wenigstens ein Bett eines zweiten Katalysators umfasst, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Titandioxid enthält, und der mittels eines Wärmetransfermediums temperierbar ist, auf einen Betriebszustand, bei dem man einen Gasstrom, der eine Beladung c_{op} eines Kohlenwasserstoffs und molekularen Sauerstoff umfasst, bei einer Temperatur T_{op}
10 des Wärmetransfermediums über das Bett des ersten und zweiten Katalysators durch den Reaktor leitet, wobei man
 - a) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung c_0 , die kleiner ist als c_{op} , und bei einer Anfangstemperatur T_0 des Wärmetransfermediums, die kleiner ist
15 als T_{op} , durch den Reaktor leitet,
 - b) die Temperatur des Wärmetransfermediums auf T_{op} und die Beladung des Gasstroms auf c_{op} bringt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man im Schritt b)
 - b1) bei im Wesentlichen konstanter Beladung des Gasstroms die Temperatur des Wärmetransfermediums erhöht, und dann
 - 25 b2) bei im Wesentlichen konstanter Temperatur des Wärmetransfermediums die Beladung des Gasstroms erhöht,und die Schritte b1) und b2) gegebenenfalls ein- oder mehrmals wiederholt, bis die Temperatur des Wärmetransfermediums gleich T_{op} ist und die Beladung
30 des Gasstroms gleich c_{op} ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man
 - b1) bei im Wesentlichen konstanter Beladung des Gasstroms die Temperatur
35 des Wärmetransfermediums auf T_{op} erhöht, und dann
 - b2) bei im Wesentlichen konstanter Temperatur des Wärmetransfermediums die Beladung des Gasstroms auf c_{op} erhöht.
- 40 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei man die Erhöhung der Beladung des Gasstroms so regelt, dass der Gehalt an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff

und/oder an wenigstens einem Unteroxidationsprodukt im Reaktionsprodukt einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Kohlenwasserstoff o-Xylol ist und zu Phthalsäureanhydrid oxidiert wird und das Unteroxidationsprodukt Phthalid ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Erhöhung der Beladung des Gasstroms so regelt, dass die Temperatur am Hot Spot im Bett des zweiten Katalysators einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Anfangsbeladung wenigstens 30 g/Nm³ niedriger ist als c_{op}.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Anfangstemperatur wenigstens 8 °C niedriger ist als T_{op}.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die Beladung c_{op} 60 bis 110 g/Nm³ beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Temperatur T_{op} 340 bis 365 °C beträgt
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei man im Schritt b1) die Temperatur mit einer Rate von 0,5 bis 5 °C/Tag erhöht.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 11, wobei man im Schritt b2) die Beladung mit einer Rate von 0,5 bis 10 g/Nm³.Tag erhöht.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silber-Vanadiumoxid-Bronze erhältlich ist aus einem Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



35 worin

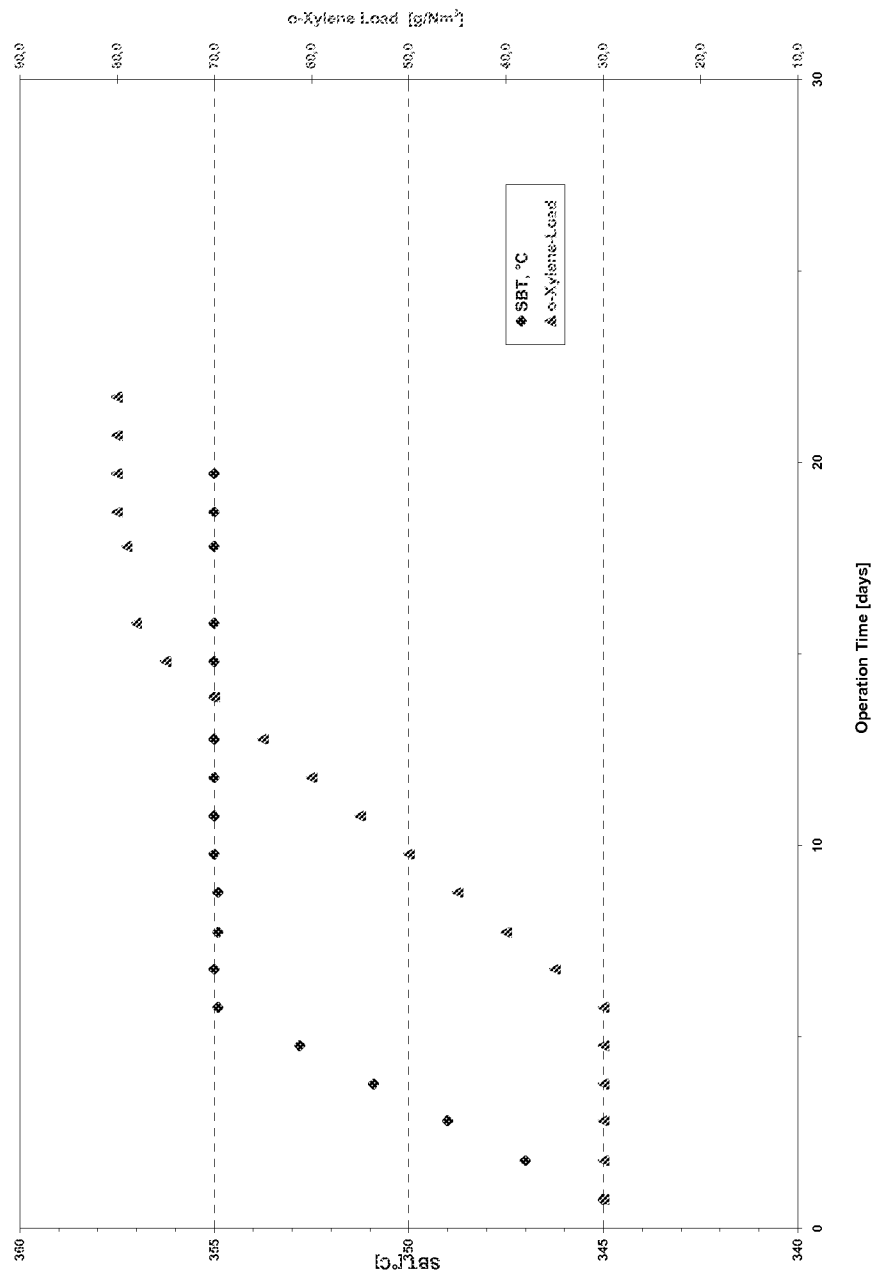
a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,

Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,

40 b einen Wert von 0 bis 0,3 hat,

- M für wenigstens ein unter Alkali- und Erdalkalimetallen, Bi, Tl, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Mo, Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ist ausgewähltes Metall steht,
- 5 c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass $(a-c) \geq 0,1$ ist,
- d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- 10 e einen Wert von 0 bis 20 hat.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silber-Vanadiumoxid-Bronze in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d $4,85 \pm 0,4$, $3,24 \pm 0,4$, $2,92 \pm 0,4$, $2,78 \pm 0,04$, $2,72 \pm 0,04$, $2,55 \pm 0,04$, $2,43 \pm 0,04$, $1,95 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04$ Å gekennzeichnet ist.
- 15

Fig. 1:



2/4

Fig. 2A:

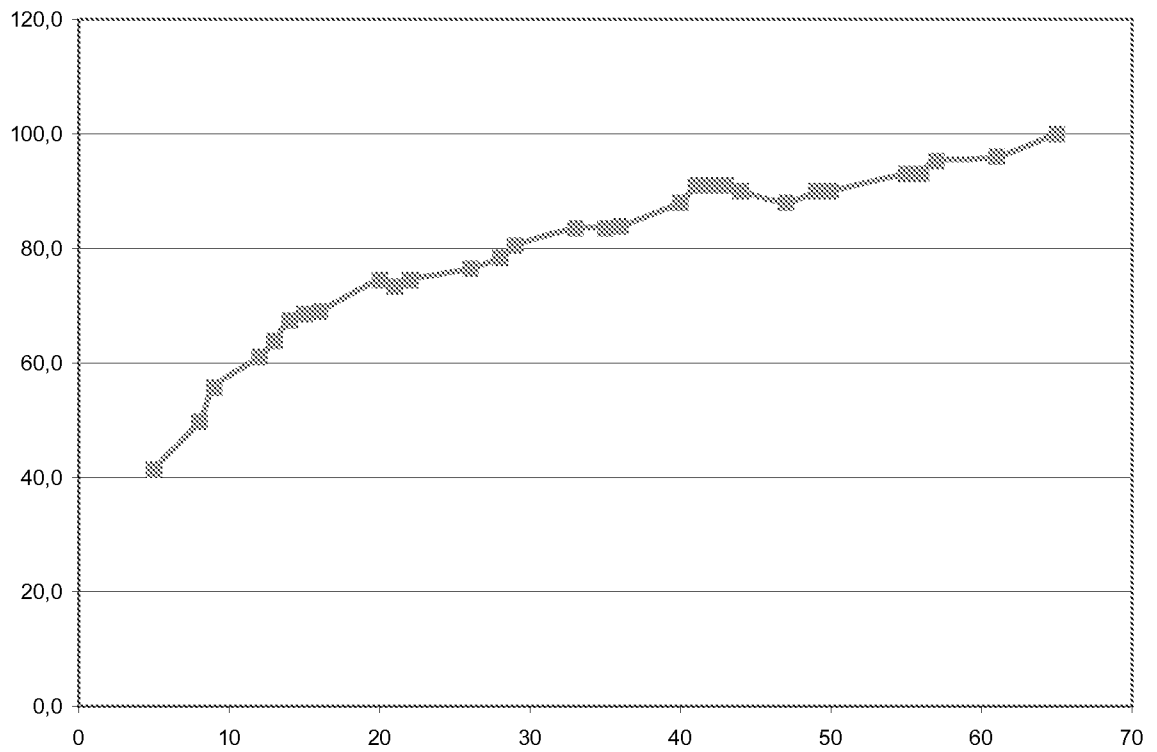
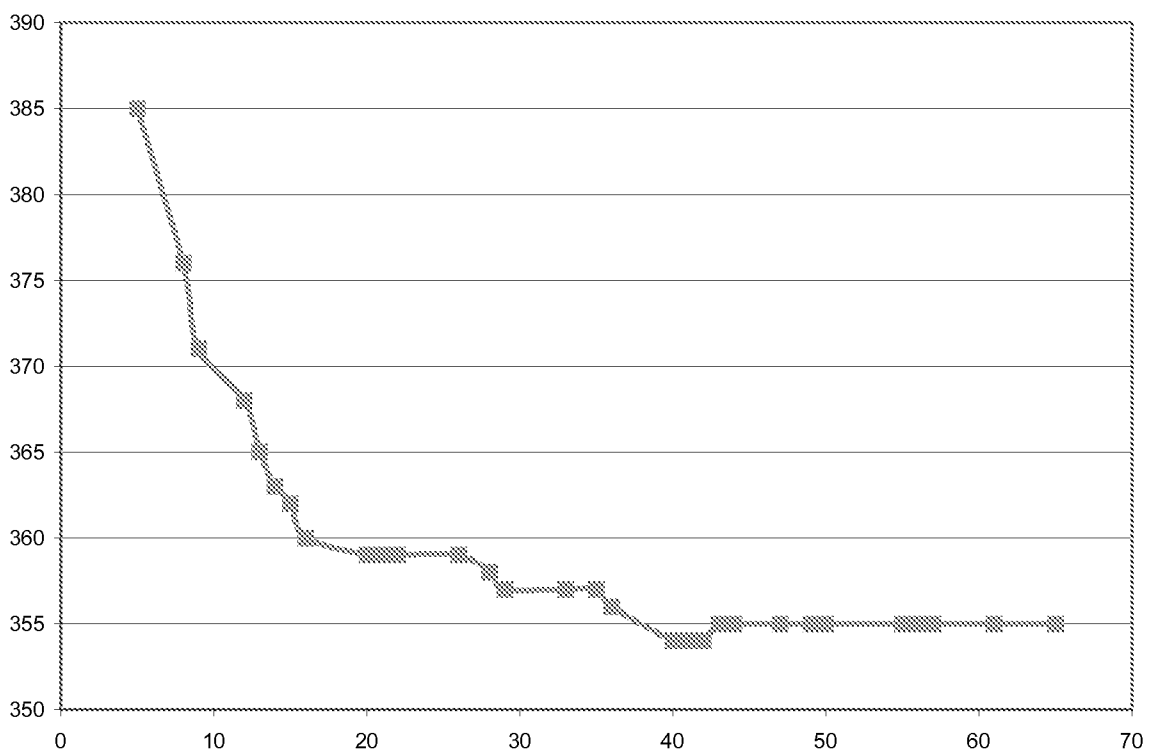
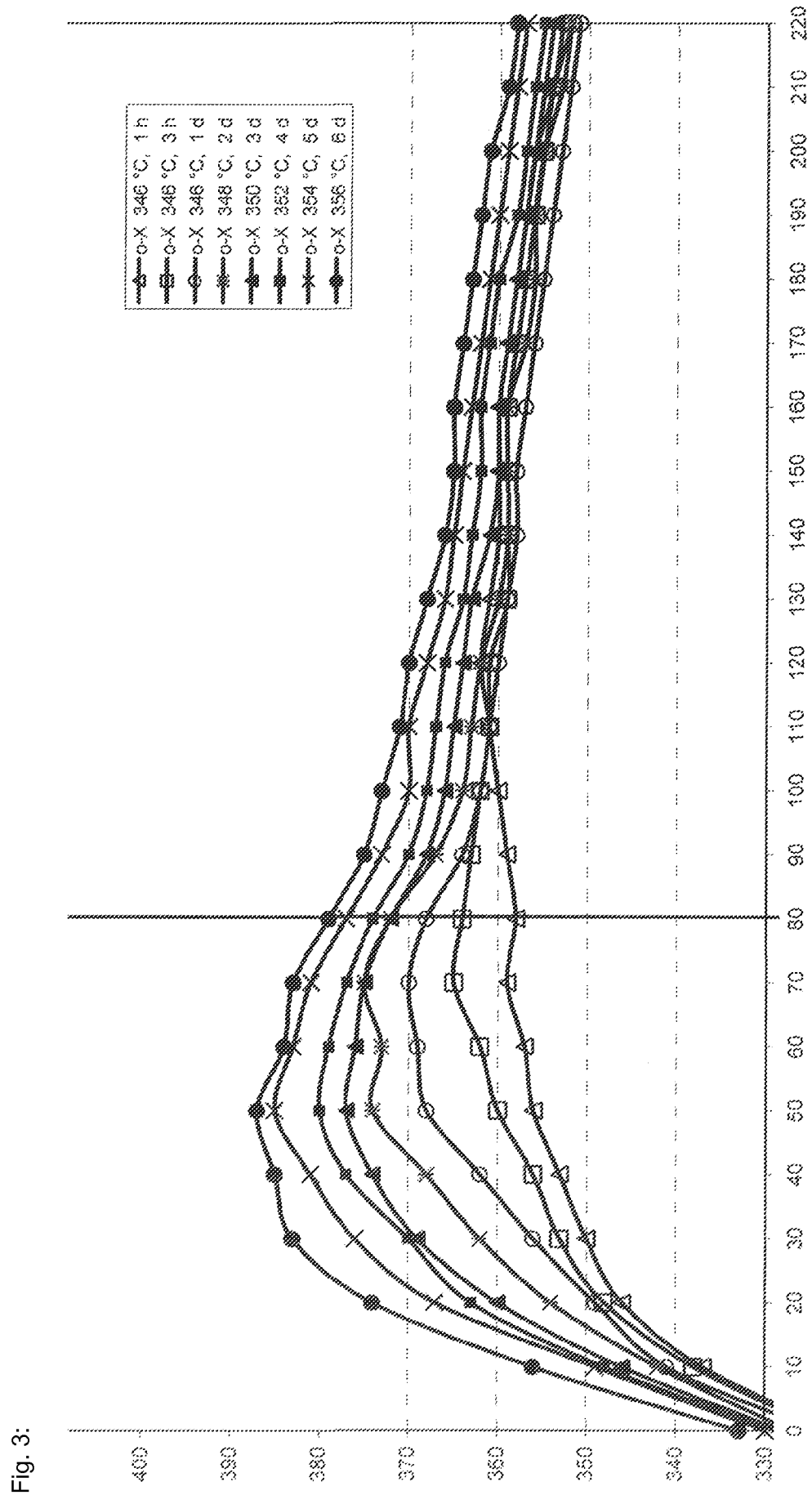


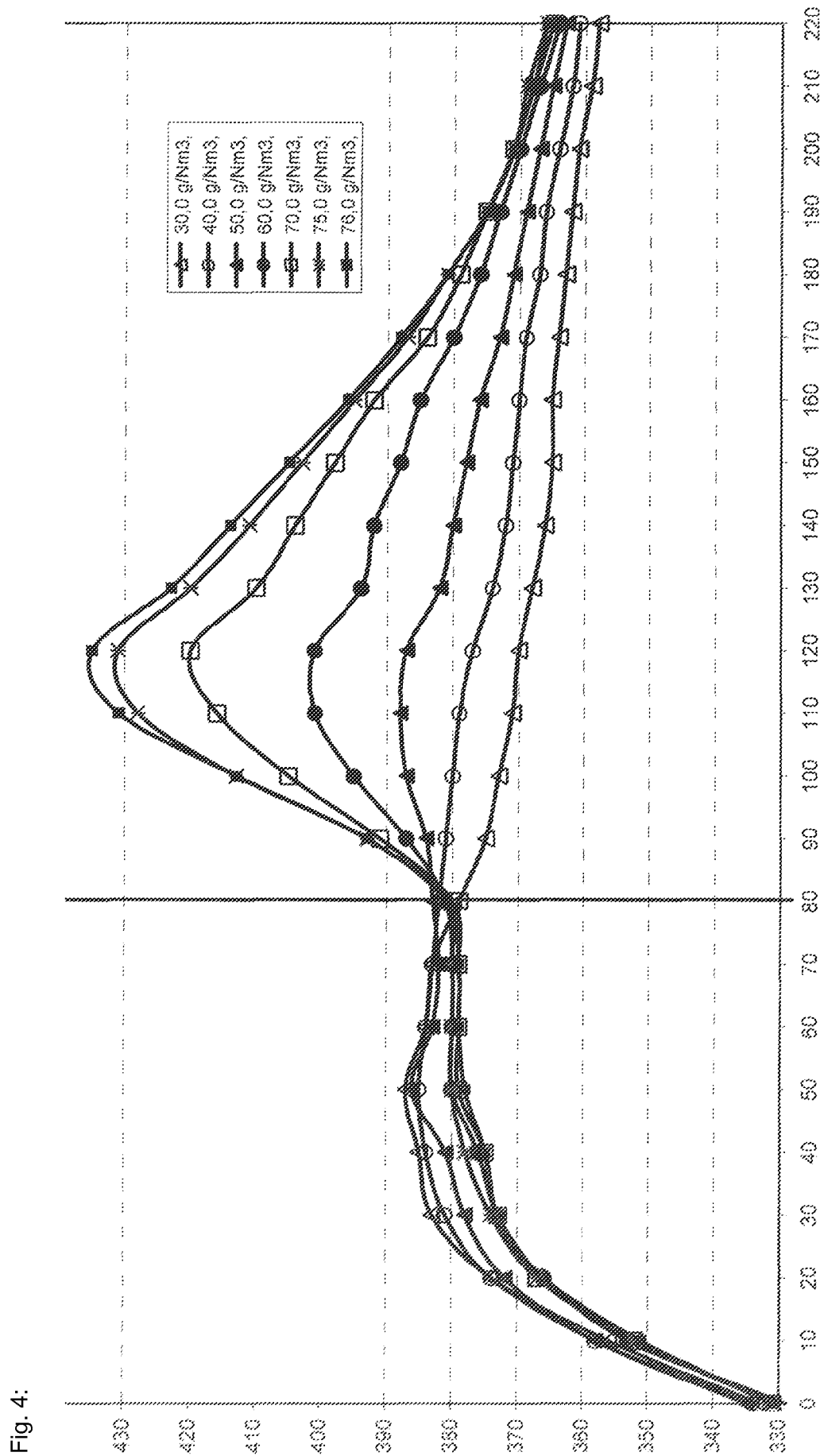
Fig. 2B:



3/4



4/4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/265 C07C63/16 C07C63/24 C07C63/26 C07C63/06
C07C63/40 B01J23/66

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 22 12 947 A1 (BASF AG) 20 September 1973 (1973-09-20) page 1, paragraph 4 - page 3, paragraph 2	1-14
Y	DE 19 58 776 A1 (BASF AG) 3 June 1971 (1971-06-03) page 2, line 5 - page 3, line 1	1-14
A	DE 198 51 786 A1 (BASF AG [DE]) 11 May 2000 (2000-05-11) cited in the application abstract claims 1-25	1



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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2009

Date of mailing of the international search report

24/08/2009

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

Delanghe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/054170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2212947	A1	20-09-1973	NONE
DE 1958776	A1	03-06-1971	NONE
DE 19851786	A1	11-05-2000	AT 238240 T 15-05-2003
		AU 1381700 A 29-05-2000	
		BR 9915227 A 31-07-2001	
		CN 1325365 A 05-12-2001	
		CZ 20011626 A3 12-09-2001	
		WO 0027753 A1 18-05-2000	
		EP 1137596 A1 04-10-2001	
		ES 2198995 T3 01-02-2004	
		HU 0104939 A2 29-04-2002	
		ID 30386 A 29-11-2001	
		JP 2002529351 T 10-09-2002	
		NO 20012273 A 10-07-2001	
		SK 5822001 A3 08-10-2001	
		TW 223644 B 11-11-2004	
		US 6849574 B1 01-02-2005	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054170

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C51/265 C07C63/16 C07C63/24 C07C63/26 C07C63/06
C07C63/40 B01J23/66

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 22 12 947 A1 (BASF AG) 20. September 1973 (1973-09-20) Seite 1, Absatz 4 – Seite 3, Absatz 2	1-14
Y	DE 19 58 776 A1 (BASF AG) 3. Juni 1971 (1971-06-03) Seite 2, Zeile 5 – Seite 3, Zeile 1	1-14
A	DE 198 51 786 A1 (BASF AG [DE]) 11. Mai 2000 (2000-05-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Ansprüche 1-25	1



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. August 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/08/2009

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

Delanghe, Patrick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054170

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2212947	A1	20-09-1973	KEINE
DE 1958776	A1	03-06-1971	KEINE
DE 19851786	A1	11-05-2000	AT 238240 T 15-05-2003
		AU 1381700 A 29-05-2000	
		BR 9915227 A 31-07-2001	
		CN 1325365 A 05-12-2001	
		CZ 20011626 A3 12-09-2001	
		WO 0027753 A1 18-05-2000	
		EP 1137596 A1 04-10-2001	
		ES 2198995 T3 01-02-2004	
		HU 0104939 A2 29-04-2002	
		ID 30386 A 29-11-2001	
		JP 2002529351 T 10-09-2002	
		NO 20012273 A 10-07-2001	
		SK 5822001 A3 08-10-2001	
		TW 223644 B 11-11-2004	
		US 6849574 B1 01-02-2005	