(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. November 2018 (15.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/206276 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/39 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/060255

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2018 (23.04.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17170111.3 09. Mai 2017 (09.05.2017) EP

(71) Anmelder: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **LYGIN, Alexander**; Wilhelminenstr. 1, 64347 Griesheim (DE). **KRILL, Steffen**; Im Allertsgrund 8, 64367 Mühltal (DE). **AIT AISSA, Belaid**; Martin-Buber-Straße 103, 64287 Darmstadt (DE). **ZSCHUNKE, Florian**; Tagetesweg 2, 60433 Frankfurt (DE).

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

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2018/206276 A1

(54) Title: PROCESS FOR OXIDATIVE ESTERIFICATION OF ALDEHYDES TO CARBOXYLIC ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN FÜR OXIDATIVE VERESTERUNG VON ALDEHYDEN ZU CARBONSÄUREESTER

(57) Abstract: The present invention relates to a novel process for carrying out a heterogeneously catalyzed reaction for the oxidative esterification of aldehydes to carboxylic acid esters. In this context, the process according to the invention allows the reliable operation of processes of this type for longer and with constant or even increased activities and selectivities. As a result, it is possible to carry out processes of this type in as simple, economical and environmentally friendly a manner as possible.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Durchführung einer heterogen-katalysierten Reaktion zur oxidativen Veresterung von Aldehyden zu Carbonsäureestern. Vor diesem Hintergrund ist es mit dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren gelungen, solche Verfahren bei gleichbleibenden oder sogar gesteigerten Aktivitäten und Selektivitäten länger störungsfrei zu betreiben. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, solche Verfahren möglichst einfach, wirtschaftlich und umweltschonend durchzuführen.

Verfahren für oxidative Veresterung von Aldehyden zu Carbonsäureester

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Durchführung einer heterogen-katalysierten Reaktion zur oxidativen Veresterung von Aldehyden zu Carbonsäureestern.

Vor diesem Hintergrund ist es mit dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren gelungen, solche Verfahren bei gleichbleibenden oder sogar gesteigerten Aktivitäten und Selektivitäten länger störungsfrei zu betreiben. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, solche Verfahren möglichst einfach, wirtschaftlich und umweltschonend durchzuführen.

Stand der Technik

Die katalytische oxidative Veresterung von Aldehyden zur Herstellung von Carbonsäureestern ist in zahlreichen Patenten und Literaturstellen beschrieben. So kann man z.B. sehr effizient Methylmethacrylat aus Methacrolein und Methanol herstellen.

Wenn die leicht polymerisierbare Edukte und/oder Produkte eingesetzt bzw. hergestellt werden, dann ist es für einen wirtschaftlichen Prozess besonders wichtig die Polymerisation so weit wie möglich zu unterdrücken um die hohen Aktivitäten, Selektivitäten und Katalysatorstandzeiten zu erreichen. Besonders bei den teuren Edelmetall-haltigen Katalysator, welche z.B. auf Au, Pd, Ru oder Rh basieren, spielt die Katalysatorstandzeit eine entscheidende Rolle. Im Falle von oxidativen Veresterung von Methacrolein (MAL) zu Methylmethacrylat (MMA) ist es außerdem wünschenswert, dass die Reaktion in Gegenwart von relativ hohen MAL-Konzentrationen durchgeführt werden kann.

Im Stand der Technik wurde bisher nicht ausreichend beschrieben, wie man eine hohe Katalysatoraktivität, Selektivität und lange Standzeit ohne Deaktivierung und bei hohen MAL Konzentrationen im Reaktionsgemisch durchführen kann.

Das Verfahren für die direkte oxidative Veresterung von Methacrolein zu MMA ist vielfach beschrieben worden. So ist z.B. in der US 5,969,178 eine mit Pd-Pb katalysierte Umsetzung von MAL zu MMA mit einer Selektivität von 86,4 % bei einer Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) von 5,5 mol MMA/kg Kat*h beschrieben. Dabei werden die möglichen MAL- und Methanol-Konzentrationen im Feed am Reaktoreingang ausführlich diskutiert, aber keine Informationen zur Zusammensetzung im Reaktor gegeben. Die Sauerstoffkonzentration im Reaktorabgas wird mit dem folgenden Hintergrund beschrieben und diskutiert: So soll diese im Abgas aufgrund der Explosionsgrenze kleiner als 8 Vol% sein. Weiterhin sei eine kleinere Sauerstoff-Konzentrationen im Reaktor, wie auch im Abgas, für die Reaktionsgeschwindigkeit nachteilig. So führten zu kleine Sauerstoff-Konzentrationen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten.

Auf der anderen Seite wird aber auch darauf hingewiesen, dass je größer die Sauerstoff-Konzentration ist, desto mehr Pb-Salze muss man dem Reaktor kontinuierlich zuführen, damit die Katalysatorperformance konstant und gut bleibt.

Der aus allen diesen Gründen bevorzugte Einsatzbereich für einen Pd-Pb Katalysator liegt somit zwischen dem Sauerstoff-Partialdruck im Abgas von 0,01 und 0,8 kg/cm^2 bei zwischen 0,5 und 20 kg/cm^2 Gesamtdruck. In der besten Ausführungsform der US 5,969,178 des Ausführungsbeispiels 1 wird die Reaktion bei 3,0 kg/cm^2 Gesamtdruck und 0,095 kg/cm^2 O_2-Partialdruck im Abgas (entspricht 3,2 mol%) betrieben.

In der US 8,450,235 wurde der Einsatz eines NiO/Au-basierten Katalysators bei 0,5 MPa Gesamtdruck und 4 Vol% Sauerstoff im Abgas gezeigt. Die Selektivität zu MMA betrug 97,2%, die Raum-Zeit-Ausbeute 9,57 mol MMA/kg Kat*h. Das molare Verhältnis Methanol zu Methacrolein im Feed betrug dabei 4,36 (mol/mol). Das berechnete entsprechende Verhältnis im Reaktor betrug 14,7 (mol/mol).

Wenn nach der oxidativen Veresterung eine destillative Abtrennung von Methanol und Methacrolein stattfinden soll, wie es z.B. in US 5,969,178 beschrieben ist, ist es energetisch vorteilhafter das molare Verhältnis von Methanol zu Methacrolein im Reaktor auf unter 10 (mol/mol) zu reduzieren. In diesem Fall kann mehr Methanol als leichtsiedendes Azeotrop aus Methanol und Methacrolein abgetrennt werden. Vorteilhafterweise wird dabei weniger MMA mitrecycliert. Das Methanol-MAL-Azeotrop hat gemäß US 5,969,178 einen Siedepunkt von 58°C und eine Zusammensetzung von Methanol zu MAL von 72,2 Gew% zu 27,7 Gew%. Dabei liegt das molare Verhältnis von Methanol zu MAL bei 5,7.

Wie die nachstehenden Beispiele deutlich zeigen, versucht man die ähnlichen dem US8450235B2 Versuche (mit 4 vol% O2 im Abgas) bei geringerem als 10 MeOH/MAL Verhältnis durchzuführen, so verschlechtert sich innerhalb kürzer Zeit die Aktivität und Selektivität des eingesetzten Katalysators dramatisch.

Weiteres Problem bei der Durchführung der oxidativen Veresterung von Mal zu MMA besteht darin, dass die flüchtigen Edukte (MAL und MeOH) über den Abgas, auch bei intensiver Kühlung, teilweise verloren gehen, was die Gesamtausbeute minimiert.

Die Reduzierung von O_2-Konzentration im Abgas hat somit auch einen zusätzlichen Vorteil von Reduzierung der Wertstoffverluste über das Abgas.

Aufgabe

In Anbetracht des Standes der Technik ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein technisch verbessertes Verfahren zur Durchführung einer heterogen-katalysierten oxidativen Veresterungsreaktion zur Verfügung zu stellen. Dieses neuartige Verfahren soll insbesondere mit weniger Nachteilen als herkömmliche Verfahren des Standes der Technik behaftet sein.

Insbesondere sollen Verfahren des Standes der Technik dergestalt verbessert werden, dass nur ein minimaler Katalysatorverbrauch erfolgt und dadurch eine lange

Standzeit des eingesetzten heterogenen Katalysators bei gleichzeitig guter und nahezu konstanten Katalysatoraktivität, Selektivität und guter Durchmischung im Reaktor möglich ist.

Darüber hinaus soll das Verfahren beim Einsatz von leicht polymerisierbaren Edukten und Bildung solcher Produkten und/oder Nebenprodukten eine solche Reaktorausführung ermöglichen, dass diese nur eine maximal sehr geringe Polymerisation zulässt.

Weiterhin soll das Verfahren gegenüber dem Stand der Technik kostengünstig sein, insbesondere ohne größere Katalysatorverluste durch Abrieb oder Austrag durchführbar sein und mit weniger und kürzeren Unterbrechungen des Betriebes erfolgen können. Daneben soll das Verfahren insbesondere sicher zu betreiben sein. Dazu sollen explosive oder überreaktive Zusammensetzungen innerhalb des Verfahrens weitestgehend vermieden werden.

Ferner sollte das Verfahren mit relativ einfachen und kostengünstigen Anlagen durchgeführt werden können. Die Anlagen sollten demgemäß mit geringen Investitionskosten verbunden sein. Hierbei sollen die Anlagen einfach zu warten sein, geringe Unterhaltskosten verursachen und sicher zu betreiben sein.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung und der Ansprüche.

Lösung

Gelöst werden diese Aufgaben durch die Zurverfügungstellung eines neuartigen Verfahrens zur kontinuierlichen Durchführung einer - beispielsweise heterogen-katalysierten - Reaktion zur oxidativen Veresterung von Methacrolein mit einem Alkylalkohol und Sauerstoff zu einem Alkylmethacrylat in einem Reaktorsystem, bestehend aus einem oder mehreren Reaktoren, in Anwesenheit eines goldhaltigen Katalysators, wobei der Reaktor mindestens eine Gaszuführung und mindestens eine Abgasentnahme aufweist. Dieses neuartige Verfahren ist dabei dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins in dem Reaktor, bzw. innerhalb der einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems kleiner 15 zu 1, insbesondere kleiner 10 zu 1 ist,
dass die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase innerhalb des Reaktors, bzw. innerhalb der einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems an der Stelle der Abgasentnahme unterhalb der Explosionsgrenze des austretenden Gasgemischs oder kleiner 7 vol% ist,
dass das stationäre molare Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein im Reaktor, bzw. innerhalb der einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems zum molaren Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand zwischen 1,5 und 15 beträgt, und
dass die Stationärkonzentration von Methacrolein im Reaktor, bzw. innerhalb der einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems kleiner 21 Gew% beträgt.

Überraschenderweise hat sich durch dieses neuartige Verfahren gezeigt, dass die kontinuierliche Durchführung einer mit Gold-haltigen Katalysatoren katalysierten oxidativen Veresterung von Methacrolein zu einem Alkylmethacrylat, wie insbesondere zu MMA mit einem Verhältnis der Konzentrationen des Alkylalkohols zum Methacrolein (im Folgenden MAL) C_{MeOH}/C_{MAL} kleiner 10:1 (mol/mol) im Reaktionsgemisch für eine lange Zeit mit hohen Katalysatoraktivität, Selektivität und ohne technischen Störungen möglich ist, wenn man die Sauerstoffkonzentration im Abgas auf weniger als 4 vol% O_2 einstellt. Dabei erreicht man eine gute Katalysatorperformance, z.B. in Bezug auf Ausbeute, Selektivität und sehr hohe

Standzeiten und verliert zusätzlich nur die minimale Menge an flüchtigen Wertstoffen wie dem Alkylalkohol, insbesondere Methanol, MAL oder andere.

Entscheidend für die Reaktion ist erfindungsgemäß der vergleichsweise geringe Anteil an Sauerstoff in der Gasphase im Reaktor, bzw. in den Reaktoren. Der Sauerstoffanteil in dieser Gasphase variiert jedoch in Abhängigkeit verschiedener Faktoren innerhalb des Reaktors, bzw. in den Reaktoren lokal. So ist die Konzentration naturgemäß an der Stelle der Zuleitung des sauerstoffhaltigen Gases, wie beispielsweise Luft, am höchsten, während an anderen Stellen des jeweiligen Reaktors, insbesondere wenn die Gasphase dort bereits längeren Kontakt zu den Edukten und dem Katalysator hatte, diese Konzentration naturgemäß geringer. Diese lokale Verteilung hängt dabei von Faktoren wie der genauen Reaktorarchitektur und dem genauen Durchströmungsprofil desselben ab. Auch spielt die Gesamtgröße der Grenzfläche zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen in dem jeweiligen Reaktor genauso eine Rolle wie die Verweilzeit der Gasphase in dem kontinuierlich betriebenen Reaktor. Daher lassen sich die Gaskonzentrationen im einzelnen Reaktor eigentlich nur schlecht beschreiben. Eine Ausnahme bildet dabei jedoch die Abführung des Abgases. Dieser Wert ist für jeden Reaktor unabhängig von dessen Architektur, den Grenzflächen, der Verweilzeit, den eingestellten Partialdrücken, dem Gesamtgasvolumen im Reaktor oder dem Durchströmungsprofil eindeutig bestimmbar und im Allgemeinen ein sehr gutes Maß für die insgesamt eingesetzte Sauerstoffmenge in einem Prozess. In Abhängigkeit von dem Aufbau und dem Füllstand eines Reaktors mit Fest- und Flüssigphasen kann der Fachmann zudem diesen Wert einfach durch die Einstellung des Innendrucks und die Zufuhrgeschwindigkeit des sauerstoffhaltigen Gases einstellen. Die Konzentration des Sauerstoffs kann dann im Reaktor direkt an der Entnahmestelle des Sauerstoffs mit dafür bekannten Sensoren festgestellt werden. Alternativ ist es aber auch möglich, die Konzentration auf dem ersten Stück der Abgasleitung zu bestimmen, insofern dass hier der Gesamtdruck und die Temperatur nicht oder nur im für den Fachmann bekannten Maße für eine Gaszusammensetzungsbestimmung von den Bedingungen im Reaktor abweichen. Das Abgasgemisch ist nach der Entnahme aus

dem Reaktor nicht mehr reaktiv und die Konzentrationsbestimmung kann entsprechend auch hier problemlos erfolgen.

Besonders bevorzugt beträgt die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase innerhalb des Reaktors, bzw. in den Reaktoren an der Stelle der jeweiligen Abgasentnahme kleiner 4,5 vol%, ganz besonders bevorzugt kleiner 4 vol%.

Das stationäre molare Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein im Reaktor, bzw. in den Reaktoren beträgt bevorzugt zum molaren Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand zwischen 1,8 und 15. Besonders bevorzugt liegt dieser Faktor zwischen 1,9 und 14, ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 13. Dieses Merkmal gibt die Umsatzrate im stationären Zustand der Reaktion wieder. Durch die gezielte Einstellung dieses Faktors kann die Ausbeute der Reaktion überraschend gut optimiert werden.

Die Stationärkonzentration von Methacrolein im Reaktor, bzw. in den Reaktoren ist bevorzugt kleiner 15 Gew%, besonders bevorzugt kleiner 12 Gew%. Man kommt bei der erfindungsgemäßen Fahrweise der Reaktion zu besonders optimalen Resultaten, wenn man die Methacrolein-Konzentration im stationären Zustand im Reaktor eher geringer hält.

Es ist in einer Variante der Reaktion durchaus möglich, die Reaktion in zwei oder mehreren in Serie geschalteten Reaktoren durchzuführen. In diesem Fall beziehen sich die erfindungsgemäßen Merkmale, insbesondere Parameter auf den Feed vor dem jeweils ersten Reaktor und die innere Stationärkonzentration des jeweils letzten Reaktors.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Katalysator verwendet, der in Form von Katalysatorpartikeln vorliegt. Diese Partikel weisen dabei bevorzugt die Elemente Sauerstoff, Silizium, Aluminium, mindestens ein basisches Element, Gold und optional, bevorzugt mindestens eines der Elemente Nickel, Kobalt Eisen und

Zink auf. Bei den aufgeführten basischen Elementen kann es sich dabei um ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, ein Seltenerdenmetall oder um Mischungen aus diesen Metallen handeln. Bei den basischen Elementen handelt es sich insbesondere um ein Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), ein Erdalkalimetall (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), ein Seltenerdenmetall (Sc, Y, La, Ce. Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) oder um Mischungen aus diesen Metallen. Das basische Element liegt dabei in der Regel auch als Oxid vor.

Ganz besonders bevorzugt besteht das Katalysatorpartikel ausschließlich aus Gold und den Oxiden des Siliziums, Aluminiums, Kobalts und mindestens einem der basischen Elemente. Ein Beispiel für eine besonders geeignete Zusammensetzung weist SiO_2, Al_2O_3, Co_3O_4, MgO und Au auf, insbesondere ausschließlich diese Verbindungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Katalysatorpartikel dadurch charakterisiert, dass die maximale Gold- bzw. die maximale Eisen-, Zink- oder Kobaltkonzentration des Katalysatorpartikels im Außenbereich desselben zu finden ist. Der besagte Außenbereich macht dabei maximal 60 %, bevorzugt maximal 40 % und besonders bevorzugt maximal 30 % des geometrischen Äquivalenzdurchmessers des Katalysatorpartikels aus. Dabei ist die Gold- bzw. Eisen-, Zink- und/oder Kobaltkonzentration in diesem Außenbereich mindestens 1,5 mal, bevorzugt mindestens zweimal und insbesondere bevorzugt mindestens 2,5 mal höher ist als die entsprechende Konzentration dieser Elemente im mittleren Bereich, der den verbliebenen Bereich des geometrischen Äquivalenzdurchmessers des Katalysatorpartikels ausmacht. Besonders bevorzugt befindet sich das Gold zu mehr als 90% in diesem Außenbereich.

Die Ermittlung und Analyse der Verteilung der Konzentrationen von Gold und/oder Eisen-, Zink- und/oder Kobalt entlang des Katalysatorpartikelprofils kann z.B. durch die Einbettung der Partikeln in eine Polymermatrix, nachfolgende Polierung und anschließende REM-EDX Analyse erfolgen. Eine analoge Analysemethode mittels Röntgen Microprobe (EPMA) wird z.B. in EP 2 210 664 A1 auf Seite 18 beschrieben.

Bevorzugt weisen die Katalysatorpartikel einen mittleren geometrischen Äquivalenzdurchmesser zwischen 1 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 10 und 250

µm und besonders bevorzugt zwischen 25 und 200 µm auf. Die Dicke des Außenbereichs liegt dabei bevorzugt zwischen 2 und 100 µm, bevorzugt zwischen 5 und 50 µm. Die Größe des geometrischen Äquivalenzdurchmessers wird dabei angegeben, da die Partikel nicht zwingend gänzlich sphärisch vorliegen müssen, sondern durchaus auch komplexere Formen aufweisen können. Bevorzugt liegen die Partikel jedoch nahezu oder ideal-sphärisch vor.
Besonders bevorzugt liegen Gold und/oder Gold- und Metalloxid-, insbesondere Kobaltoxid-haltige Partikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 1 und 20 nm, bevorzugt 2 und 10 nm im Außenbereich des Katalysatorpartikels vor. Je nach Herstellungsverfahren ist es erfindungsgemäß sowohl möglich, dass das Gold in Form reiner Partikel als auch in einer Mischform z.B. mit dem Kobaltoxid vorliegt. Dabei ist das Gold in letzterem Fall in der Regel nur mit einem Teil des Kobaltoxids gemischt. Weiterhin ist es in beiden Ausführungsformen optional auch möglich, dass die Gold- bzw. goldhaltigen Partikel zur Stabilisierung zusätzlich mit einer dünnen Schicht, z.B. aus SiO_2 und/oder Al_2O_3 versehen werden.
Genauso bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Katalysatorpartikel porös. Wobei sich die Porosität in der Regel nicht auf die Gold- bzw. goldhaltigen Phasen bezieht. Dabei weisen solche porösen Katalysatorpartikel eine spezifische Oberfläche zwischen 100 und 300 m^2/g, bevorzugt zwischen 150 und 250 m^2/g auf. Weiterhin beträgt in der Regel der durchschnittliche Porendurchmesser dabei 1 bis 50 nm, bevorzugt 2 bis 20 nm.

Bevorzugt liegt das Verhältnis der Katalysatormasse zum flüssigen Reaktionsmischvolumen im Reaktor zwischen 0,01 und 0,3 kg / L.

Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 70 und 95 °C. Der Reaktorinnendruck beträgt bevorzugt zwischen 1 und 20 bar, besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 bar.

Das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins liegt besonders bevorzugt zwischen 4 zu 1 und 15 zu 1, insbesondere bevorzugt zwischen 4,5 zu 1 und 14 zu 1 und ganz besonders

bevorzugt zwischen 5 zu 1 und 13 zu 1. Das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins liegt ganz besonders bevorzugt zwischen 4 zu 1 und 9,8 zu 1, und insbesondere ganz bevorzugt bevorzugt zwischen 4,5 zu 1 und 9,5 zu 1.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführung des vorliegenden Verfahrens, bei dem der Sauerstoffpartialdruck im Reaktor, bzw. in den einzelnen Reaktoren an der Stelle der Abgasentnahme zwischen 0,01 und 0,8 bar und in der dem Reaktor zugeleiteten Gasmischung kleiner 5 bar beträgt.

Genauso bevorzugt, zusätzlich dazu oder unabhängig davon beträgt die stationäre Methacrolein-Konzentration im Reaktor, bzw. in den einzelnen Reaktoren zwischen 1 und 21 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 21 Gew%, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew%.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Alkylalkohol um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat um Methylmethacrylat.

Als Reaktoren werden bevorzugt Slurryreaktoren eingesetzt. Im Falle einer Serienschaltung zweier oder mehrerer Reaktoren können auch verschiedenartige Reaktoren miteinander kombiniert werden.

Bevorzugt wird Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen und der Katalysator verbleibt im Reaktor. In einer beispielhaften Ausführungsform wird dabei über mindestens einen, bevorzugt im jeweiligen Reaktor befindlichen Filter filtriert. Auch hier verbleibt der Katalysator nach der Filtration im Reaktor.

Alternativ wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen und über mindestens einen Filter, beispielsweise einen externen filtriert. Gleichfalls bevorzugt wird der Katalysator nach der Filtration zurück in den Reaktor geleitet. Dazu werden bevorzugt sich im Reaktor, besonders bevorzugt an der Peripherie im oberen Teil des Reaktors, befindende kontinuierlich betreibbare und optional

zurückspülbare Filter eingesetzt. Danach wird der Katalysator nach der Filtration optional weiterbehandelt und teilweise oder vollständig zurück in den Reaktor geleitet. Bei dieser Weiterbehandlung kann es sich z.B. um ein Waschen, Reaktivieren oder eine Trennung nach Partikelgrößen handeln.

Die bevorzugt eingesetzte Filterporosität beträgt zwischen 5 und 100 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 Mikrometer. Für einen zusätzlichen Rückhalt der feinen Katalysatorpartikel wird das einmal über Reaktorfilter filtrierte Reaktionsgemisch bevorzugt mindestens noch einmal über feinere Filter mit der Porosität von 1 bis 10 µm außerhalb vom Reaktor gefiltert, so dass die Partikel von maximal 5 µm zu mindestens 90% von dem Filter zurückgehalten werden.

Vor solche Filter kann bevorzugt, beispielsweise auch an der Peripherie des Reaktors, ein zusätzliches Absetzungssystem installiert werden. Dabei kann es sich um eine spezielle Zone mit laminarer Strömung, wo Sedimentation eines Großteils des eingesetzten Katalysators erfolgt, handeln. Eine solche Sedimentation erfolgt damit bevor es zur tatsächlichen Filtration kommt.
Vorteilhaft ist es, wenn das Reaktionsgemisch nach der kontinuierlichen Entnahme aus dem Reaktor in mindestens einer Destillationskolonne aufgearbeitet wird, und dabei der Alkylalkohol und Methacrolein als Destillat abgetrennt und zurück in den Reaktor geleitet werden.

Bevorzugt wird das für die Reaktion benötigte Gas über Gasverteiler, so genannte Sparger, im unteren Reaktorteil im feindispergiertem Zustand eindosiert. Bevorzugt wird das eingesetzte Gas in die Richtung zum Reaktorboden eindosiert, damit möglichst weniger Verstopfung mit den Katalysatorpartikeln auftreten kann.

Außer den für die Reaktion benötigten Edukten können verschiedene Hilfsstoffe wie z.B. Säuren, Basen, Polymerisationsinhibitoren, Antischaumbildner usw. dem Prozess zugeführt werden.

Zeichnungen

Bei Fig. 1 handelt es sich um die graphische Ausarbeitung der Versuchsergebnisse aus der weiter unten folgenden Tabelle 2. Insbesondere ist hier die Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute bzw. der Selektivität der Reaktion von der O_2-Konzentration dargestellt.

Beispiele

Die Katalysatorherstellung

In einem 250 mL Becherglas werden 21,36 g $Mg(NO_3)_2*6H_2O$, 31,21 g $Al(NO_3)_3*9H_2O$ zusammen vorgelegt und in 41,85 g VE Wasser unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst. Danach werden 1,57 g 60%ige HNO_3 unter Rühren zugegeben. 166,67 g Silicasol (Köstrosol 1530AS von der Firma Bad Köstritz, 30 Gew% SiO_2, Mittelgroße der Partikel: 15 nm) werden in einen 500 mL Dreihalskolben eingewogen und unter Rühren auf 15 °C gekühlt. 2,57 g 60%ige HNO_3 werden unter Rühren langsam zum Sol zugegeben. Bei 15 °C wird die Nitratlösung innerhalb von 45 min zum Sol unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wird das Gemisch innerhalb von 30 min auf 50 °C erhitzt und weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Gemisch bei 130 °C Ausgangstemperatur sprühgetrocknet. Das getrocknete Pulver (sphärisch, mittlere Partikelgroße 60 µm) wird in dünner Schicht im Naberofen innerhalb von 2h auf 300 °C erhitzt, 3 h bei 300 °C gehalten, innerhalb von 2 h auf 600 °C erhitzt und schließlich für 3 h bei 600 °C gehalten.

Eine Suspension von 10 g des SiO_2-Al_2O_3-MgO-Trägers aus dem vorherigen Abschnitt wird in 33,3 g VE Wasser auf 90 °C aufgeheizt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Suspension wird unter Rühren eine vorher auf 90 °C erhitzte Lösung von $HAuCl_4*3H_2O$ (205 mg) und $Ni(NO_3)_2*6H_2O$ (567 mg, 1,95 mmol) in 8,3 g Wasser zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Gemisch weitere 30 min gerührt, dann abgekühlt, bei Raumtemperatur filtriert und anschließend sechsmal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen. Das Material wurde 10 h bei 105 °C getrocknet,

fein gemörsert, dann innerhalb von 1h von 18 auf 450 °C aufgeheizt und bei 450 °C für 5h kalziniert.

Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Gold-haltiger Katalysator (Menge siehe Tabelle 1) aus der vorherigen Beschreibung wurde in einem gerührten Druckreaktor mit einem Gas-einziehendem Rührer mit Reaktionsgemischvolumen von 200 mL bei 5 bar Druck kontinuierlich getestet. Dabei wurde kontinuierlich ein Feed aus 41 Gew% Methacrolein (im Weiteren: MAL) und 59 Gew% Methanol (44 g/h) sowie eine 0,5-1,0 Gew%ige NaOH-Lösung in Methanol (7,3 g/h) kontinuierlich in den Reaktor eingeleitet. Luft wurde als Sauerstoffquelle benutzt und in das flüssige Reaktionsgemisch direkt eindosiert. Das Abgas wurde nach dem Reaktor bei -20 °C abgekühlt und darin der Sauerstoffanteil kontinuierlich gemessen. Die in den Reaktor eingeleitete Luftmenge wurde so eingestellt, dass die Sauerstoffkonzentration im Abgas bei 4,0 vol% lag. Das flüssige Produktgemisch wurde nach der Filtration aus dem Reaktor kontinuierlich ausgetragen, abgekühlt und mittels Gaschromatographie (GC) analysiert.

Tabelle 1

Bsp.	Masse Kat. [g]	MAL Konz. [wt%]	MeOH/MAL Im Reaktor [mol/mol]	U(MAL), [%]	S(MMA) [%]	RZA (max) [mol/kg kt-h]	TOS bis Deaktivierung > 10%
VB1	5	22,3	5,6	35,3	86,0	16,1	100h
VB2	10	12,9	9,8	56,4	91,1	14,2	500h
VB3	15	10,0	12,2	66,2	94,8	10,6	> 1000h
VB4	20	8,2	14,0	72,5	96,1	8,8	> 1000h

VB5	25	6,9	16,6	76,7	96,0	7,5	> 1000h

Bsp.: Beispiel; VB: Vergleichsbeispiel; Konz.: Konzentration; U: Umsatz; S: Selektivität; RZA: Raum-Zeit-Ausbeute; TOS: time on stream

Wie man sieht, lässt sich der Prozess bei der eingestellten Sauerstoff-Konzentration von 4 vol% nur dann mit einer guten Selektivität und hohen Standzeit durchführen, wenn das molare Verhältnis von Methanol zu MAL größer 10 ist.

Vergleichsbeispiele 6 bis 16 (O_2 Anteil)

Gold-haltiger Katalysator (20 g) aus der vorherigen Beschreibung wurde wie in den Vergleichsbeispielen zuvor beschrieben getestet. Die einzige Variation war dabei die Einstellung der Sauerstoffkonzentration im Abgas, die zwischen 1,9 und 6,6 vol% variiert wurde. Weitere Prozessparameter und Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Beispiel	O_2 im Abgas [mol%]	MAL Konz. Im Rkt. [wt%]	MeOH/MAL Im Reaktor [mol/mol]	U(MAL), [%]	S(MMA) [%]	RZA [mol/kg kt-h]
VB6	1,9	11,07	10,32	64,2	95,1	7,6
VB7	2,2	10,44	10,94	65,9	95,1	7,9
VB8	2,4	9,62	11,89	68,2	94,1	8,2
VB9	2,8	8,59	12,97	71,2	93,8	8,4
VB10	2,9	8,36	13,29	72,4	93,4	8,4
VB11	3,0	9,01	12,52	70,1	93,2	8,5

VB12	3,6	8,19	14,20	72,5	93,5	8,6
VB13	4,0	8,29	14,04	72,2	92,0	8,6
VB14	5,9	7,54	15,51	74,0	92,2	8,6
VB15	6,1	8,13	14,49	72,2	93,4	8,6
VB16	6,6	8,55	13,84	72,2	90,4	8,5

Anhand dieser Versuche kann man erkennen, dass bei relativ hohem Methanol-Anteil im Vergleich zur stationären MAL-Konzentration die Raum-Zeit-Ausbeute bis zu einer O_2-Konzentration von ca. 3 vol% zunimmt und darüber hinaus anscheinend nicht mehr von dieser abhängig ist. Die Selektivität dagegen scheint geringfügig mit steigender O_2-Konzentration abzunehmen. Dieser Zusammenhang ist zusätzlich in Fig. 1 abgebildet.

Bei O_2-Konzentration von über 6 vol% wurde insbesondere eine relativ schnelle Deaktivierung vom Katalysator und damit verbundene Reduzierung von RZA beobachtet. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass eine steigende O_2-Konzentration einen negativen Einfluss auf die Katalysatorstandzeit hat.

Weiterhin kann man aus der Versuchsserie deutlich sehen, dass sich die Selektivität der Reaktion, S(MMA), mit steigender O_2-Abgaskonzentration reduziert. Der Grund für den Verlust der Selektivität und Katalysatordeaktivierung im Bereich von höheren O_2-Konzentrationen ist wahrscheinlich auf die Bildung von Oligo- und Polymeren des Methacroleins zurückzuführen.

Aus der Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute RZA von der O_2-Konzentration kann man sehen, dass die Reaktion bei geringeren O_2-Anteilen durch Sauerstoffzufuhr limitiert ist, während ab einer bestimmten O_2-Konzentration (in diesem Fall zwischen 3 und 4 vol%) keine Abhängigkeit mehr ersichtlich ist., eine weitere Steigerung der O_2-Konzentration also keine Erhöhung der RZA mehr bringt.

Eine bevorzugte Durchführung der oxidativen Veresterung ist somit im Bereich der kinetischen Limitierung durch Sauerstoffzufuhr vorteilhaft, d.h. bei leichtem Unterschuss von O_2 wird der letzte schnell für die Reaktion aufgebraucht ohne die Nebenproduktenbildung (z.B. durch Polymerisation) zu erhöhen. Im Sauerstoffüberschuss (in diesem Fall bei über 4 vol% O_2 im Abgas) dagegen liegen höhere Mengen und Konzentrationen vom freien Sauerstoff im Reaktionsgemisch vor, was die Nebenproduktenbildung durch Polymerisation begünstigt.

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiel 17 (Variation der Methanol/MAL Konzentrationen)

Gold-haltiger Katalysator (20 g) aus der vorherigen Beschreibung wurde analog zu den Vergleichsbeispielen zuvor, hier jedoch mit einer Sauerstoffkonzentration von 2,0 vol% im Abgas getestet. Eine konstante Menge an Feed aus MAL und Methanol (45 g/h, MAL Konzentration siehe in der Tabelle unten) und 0,5 bis 1 Gew%ige NaOH in Methanol (7,6 g/h) wurde in den Reaktor kontinuierlich eingeleitet. Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Bsp.	MAL im Feed [wt%]	MeOH im Feed [wt%]	MAL Konz. Im Rkt. [wt%]	MeOH/MAL Im Feed [mol/mol]	MeOH/MAL Im Reaktor [mol/mol]	Verhältnis Reaktor / FEED	U(MAL), [%]	S(MMA) [%]	RZA [mol/kg kt-h]
10	40,06	59,94	11,07	3,27	10,32	3,15	64,2	94,3	7,62
1	41,54	58,46	11,65	3,08	9,48	3,08	63,5	94,3	7,83
2	41,24	58,76	12,39	3,12	8,84	2,84	61	94,5	7,43
3	41,85	58,15	12,64	3,04	8,70	2,86	60,7	94,4	7,53
4	42,81	57,19	13,98	2,92	7,79	2,67	57,8	94,3	7,41
5	44,2	55,80	16,34	2,76	6,33	2,29	53,7	94,6	7,05
6	44,7	55,30	16,51	2,71	6,46	2,39	53,2	94,8	7,09
7	47,76	52,24	20,1	2,39	5,09	2,13	48,1	94,4	6,91

8	47,74	52,26	19,88	2,39	5,09	2,13	48,2	92,8	6,70
9	47,85	52,15	20,48	2,38	4,98	2,09	46,8	91,4	6,36
VB17	49,7	50,30	23,76	2,21	3,96	1,79	41,8	90,0	6,01

Das stationäre Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein im Reaktor zum Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand beträgt in den in Tabelle 3 aufgeführten Versuchen zwischen 1,5 und 3,5.

Wie man sieht, ließ sich die Veresterungsreaktion überraschend problemlos und mit hoher Selektivität auch mit geringerem molarem Verhältnis von Methanol zu MAL betreiben, wenn man eine relativ geringe Sauerstoffkonzentration im Abgas (2 vol%) eingestellt hatte.

Beispiele 11 und 12 (Langzeittest)

Gold-haltiger Katalysator (20 g) aus der vorangegangenen Beschreibung wurde in einem gerührten Druckreaktor mit einem Gas-einziehendem Rührer mit Reaktionsgemischvolumen von 200 mL bei 5 bar Druck kontinuierlich getestet. Dabei wurde kontinuierlich ein Feed aus 44,5 Gew% MAL und 55,5 Gew% Methanol (44g/h) sowie eine 1,0 Gew%ige NaOH-Lösung in Methanol (7,3 g/h) kontinuierlich in den Reaktor eingeleitet. Luft wurde als Sauerstoffquelle benutzt und in das flüssige Reaktionsgemisch direkt eindosiert. Das Abgas wurde nach dem Reaktor bei -20 °C abgekühlt und es wurde darin der Sauerstoffanteil kontinuierlich gemessen. Die in den Reaktor eingeleitete Luftmenge wurde so eingestellt, dass die Sauerstoffkonzentration im Abgas 2,0 vol% betrug. Das flüssige Produktgemisch wurde nach der Filtration aus dem Reaktor kontinuierlich ausgetragen, abgekühlt und mittels GC analysiert.

Bsp.	Laufzeit [h]	MAL im Feed [wt%]	MAL Konz. Im Rkt. [wt%]	MeOH/MAL Im Reaktor [mol/mol]	U(MAL), [%]	S(MMA) [%]	RZA [mol/kg kt-h]
11	500	44,5	16,5	6,5	53,2	94,8	7,09
12	2000	44,5	16,6	6,5	53,0	94,8	7,06

Wie man sieht, ließ sich die Veresterungsreaktion auch hier überraschend problemlos über eine längere Zeit mit hoher Selektivität auch mit geringerem molarem Verhältnis Methanol zu MAL betreiben, wenn man eine relativ geringe Sauerstoffkonzentration im Abgas eingestellt hatte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung einer Reaktion zur oxidativen Veresterung von Methacrolein mit einem Alkylalkohol und Sauerstoff zu einem Alkylmethacrylat in einem Reaktorsystem, bestehend aus einem oder mehreren Reaktoren, in Anwesenheit eines goldhaltigen Katalysators, aufweisend mindestens eine Gaszuführung und mindestens eine Abgasentnahme, dadurch gekennzeichnet, dass

   a. innerhalb der einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins kleiner 15 zu 1 ist,
   b. die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase innerhalb der einzelnen Reaktoren an der Stelle der Abgasentnahme unterhalb der Explosionsgrenze des austretenden Gasgemischs oder kleiner 7 vol% ist,
   c. das stationäre Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein innerhalb der einzelnen Reaktoren zum molaren Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand zwischen 1,5 und 15 beträgt und
   d. die Stationärkonzentration von Methacrolein innerhalb der einzelnen Reaktoren kleiner 21 Gew% beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
   a. innerhalb der einzelnen Reaktoren das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins zwischen 4 zu 1 und kleiner 10 zu 1 liegt,
   b. die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase innerhalb der einzelnen Reaktoren an der Stelle der Abgasentnahme unterhalb der Explosionsgrenze des austretenden Gasgemischs oder kleiner 4,5 vol% ist,
   c. das stationäre Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein innerhalb der einzelnen Reaktoren zum Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand zwischen 1,8 und 15 beträgt und

d. die Stationärkonzentration von Methacrolein innerhalb der einzelnen Reaktoren kleiner 15 Gew% beträgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
   a. innerhalb der einzelnen Reaktoren das molare Verhältnis zwischen den stationären Konzentrationen des Alkylalkohols und des Methacroleins zwischen 5 zu 1 und kleiner 9,5 zu 1 liegt,
   b. die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase innerhalb der einzelnen Reaktoren an der Stelle der Abgasentnahme unterhalb der Explosionsgrenze des austretenden Gasgemischs oder kleiner 4 vol% ist,
   c. das stationäre Verhältnis von Alkylalkohol zu Methacrolein innerhalb der einzelnen Reaktoren zum Verhältnis der Stoffe im Feed im stationären Zustand zwischen 2 und 13 beträgt und
   d. die Stationärkonzentration von Methacrolein im Reaktor kleiner 12 Gew% beträgt.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Form von Katalysatorpartikeln, aufweisend die Elemente Sauerstoff, Silizium, Aluminium, mindestens ein basisches Element, Gold und optional eines der Elemente Nickel, Kobalt, Eisen und Zink, vorliegt, wobei es sich bei dem basischen Element um ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, ein Seltenerdenmetall oder um Mischungen aus diesen Metallen handelt.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 100 °C und der Reaktorinnendruck zwischen 1 und 20 bar betragen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 70 und 95 °C und der Reaktorinnendruck zwischen 2 und 10 bar betragen.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffpartialdruck im Reaktor an der Stelle der Abgasentnahme zwischen 0,01 und 0,8 bar und in der dem Reaktor zugeleiteten Gasmischung kleiner 10 bar beträgt.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die stationäre Methacrolein-Konzentration im Reaktor zwischen 3 und 21 Gew% beträgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die stationäre Methacrolein-Konzentration im Reaktor zwischen 5 und 20 Gew% beträgt.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkylalkohol um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat um Methylmethacrylat handelt.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Katalysatormasse zum flüssigen Reaktionsmischvolumen im Reaktor zwischen 0,01 und 0,3 kg / L beträgt.

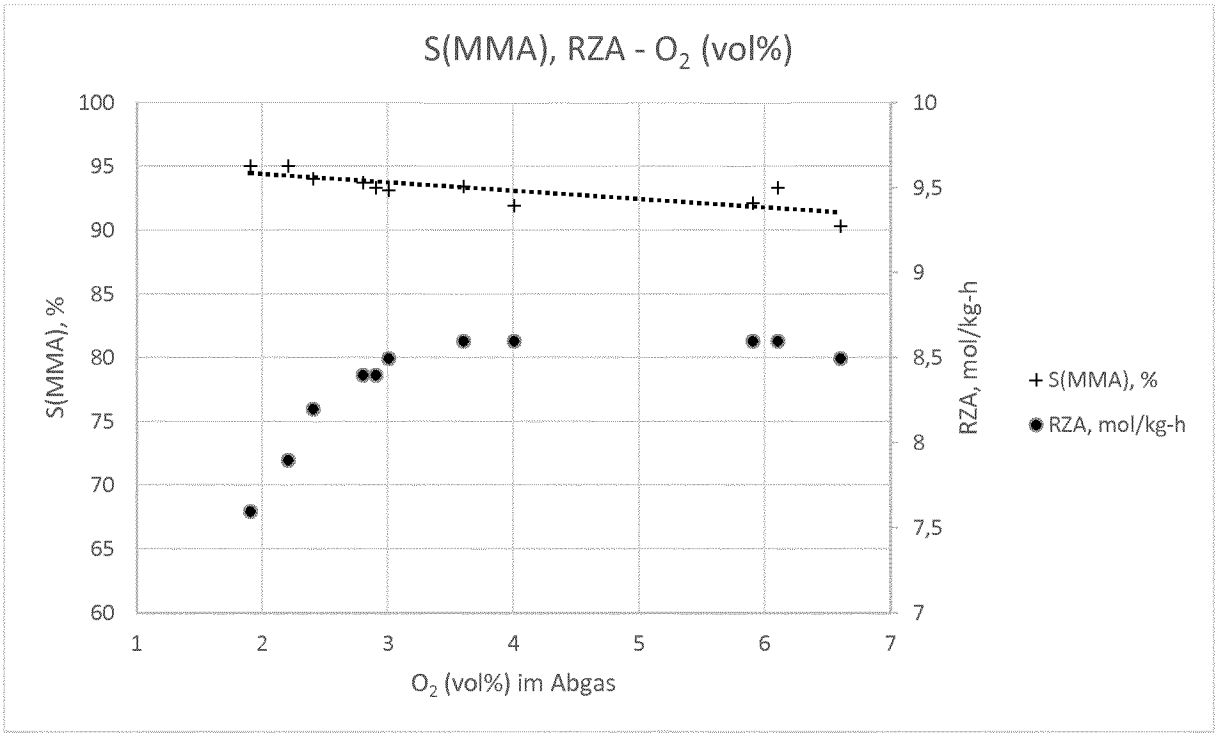
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reaktor um einen Slurryreaktor handelt.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen wird und der Katalysator nach Abtrennung im Reaktor verbleibt.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktionsgemisch nach der kontinuierlichen Entnahme aus dem Reaktor in mindestens einer Destillationskolonne aufgearbeitet wird, und dabei der Alkylalkohol und Methacrolein als Destillat abgetrennt und zurück in den Reaktor geleitet werden.

Abbildungen

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/060255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 67/39(2006.01)i; ***C07C 69/54***(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)

C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 8450235 B2 (ASAHI CHEM CORP) 28 May 2013 (2013-05-28) cited in the application column 25, paragraphs 1,3,7 example 7	1-14
X	WO 2014170223 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; KRILL STEFFEN [DE]; BALDUF TORSTEN [DE]; KÖ) 23 October 2014 (2014-10-23) page 17, paragraph 2 examples 2-4 claims 1,13,14	1-14
X	EP 2886529 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 24 June 2015 (2015-06-24) paragraphs [0019], [0025] examples 1,2 claims 1,10,11	1-14

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 June 2018	**03 July 2018**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Seitner, Irmgard** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/060255

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	8450235	B2	28 May 2013	BR	PI0818684	A2	20 October 2015
				CN	101835532	A	15 September 2010
				EP	2210664	A1	28 July 2010
				EP	2500093	A1	19 September 2012
				JP	4803767	B2	26 October 2011
				JP	WO2009054462	A1	10 March 2011
				KR	20100061739	A	08 June 2010
				MY	151251	A	30 April 2014
				RU	2010116039	A	27 October 2011
				TW	200930665	A	16 July 2009
				US	2010249448	A1	30 September 2010
				WO	2009054462	A1	30 April 2009
WO	2014170223	A1	23 October 2014	BR	112015025959	A2	25 July 2017
				CN	105189444	A	23 December 2015
				CN	108164417	A	15 June 2018
				EP	2986589	A1	24 February 2016
				ES	2673104	T3	19 June 2018
				JP	2016515645	A	30 May 2016
				KR	20150143785	A	23 December 2015
				RU	2015149480	A	24 May 2017
				SG	11201508639W	A	27 November 2015
				TW	201509895	A	16 March 2015
				US	2016068464	A1	10 March 2016
				US	2018050977	A1	22 February 2018
				WO	2014170223	A1	23 October 2014
EP	2886529	A1	24 June 2015	CN	105814011	A	27 July 2016
				EP	2886529	A1	24 June 2015
				EP	3083550	A1	26 October 2016
				ES	2670553	T3	30 May 2018
				JP	2017507903	A	23 March 2017
				KR	20160102485	A	30 August 2016
				SG	11201603274Y	A	30 May 2016
				TW	201538475	A	16 October 2015
				US	2016280628	A1	29 September 2016
				WO	2015091173	A1	25 June 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/060255

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C67/39 C07C69/54
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 8 450 235 B2 (ASAHI CHEM CORP) 28. Mai 2013 (2013-05-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 25, Absätze 1,3,7 Beispiel 7 -----	1-14
X	WO 2014/170223 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; KRILL STEFFEN [DE]; BALDUF TORSTEN [DE]; KÖ) 23. Oktober 2014 (2014-10-23) Seite 17, Absatz 2 Beispiele 2-4 Ansprüche 1,13,14 -----	1-14
X	EP 2 886 529 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 24. Juni 2015 (2015-06-24) Absätze [0019], [0025] Beispiele 1,2 Ansprüche 1,10,11 -----	1-14

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Juni 2018	03/07/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seitner, Irmgard

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/060255

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 8450235 B2	28-05-2013	BR PI0818684 A2	20-10-2015
		CN 101835532 A	15-09-2010
		EP 2210664 A1	28-07-2010
		EP 2500093 A1	19-09-2012
		JP 4803767 B2	26-10-2011
		JP WO2009054462 A1	10-03-2011
		KR 20100061739 A	08-06-2010
		MY 151251 A	30-04-2014
		RU 2010116039 A	27-10-2011
		TW 200930665 A	16-07-2009
		US 2010249448 A1	30-09-2010
		WO 2009054462 A1	30-04-2009
WO 2014170223 A1	23-10-2014	BR 112015025959 A2	25-07-2017
		CN 105189444 A	23-12-2015
		CN 108164417 A	15-06-2018
		EP 2986589 A1	24-02-2016
		JP 2016515645 A	30-05-2016
		KR 20150143785 A	23-12-2015
		RU 2015149480 A	24-05-2017
		SG 11201508639W A	27-11-2015
		TW 201509895 A	16-03-2015
		US 2016068464 A1	10-03-2016
		US 2018050977 A1	22-02-2018
		WO 2014170223 A1	23-10-2014
EP 2886529 A1	24-06-2015	CN 105814011 A	27-07-2016
		EP 2886529 A1	24-06-2015
		EP 3083550 A1	26-10-2016
		ES 2670553 T3	30-05-2018
		JP 2017507903 A	23-03-2017
		KR 20160102485 A	30-08-2016
		SG 11201603274Y A	30-05-2016
		TW 201538475 A	16-10-2015
		US 2016280628 A1	29-09-2016
		WO 2015091173 A1	25-06-2015