

(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
3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/018791 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 8/00**, 8/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009226

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. August 2004 (17.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 37 998.3 19. August 2003 (19.08.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

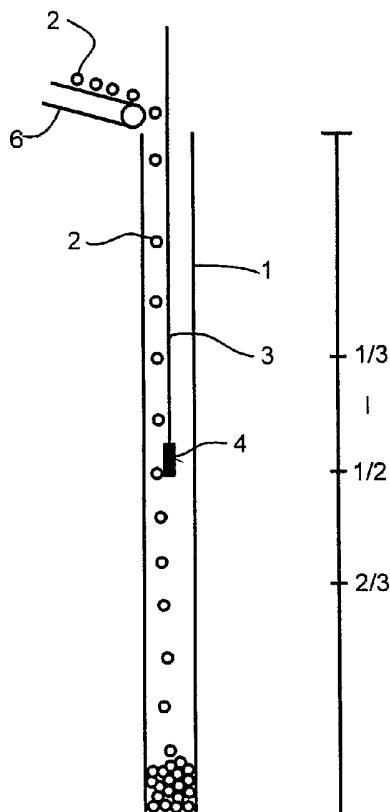
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIEHL, Volker**
[DE/DE]; Portugieserring 43, 67158 Ellerstadt (DE).
RISSEL, Steffen [DE/DE]; Friedrich-Diffine-Strasse
21, 67281 Kirchheim (DE). **BERNDT, Silke** [DE/DE];
Richard-Wagner-Strasse 53, 68165 Mannheim (DE).
DUDA, Mark [DE/DE]; Pfarrer-Barth-Weg 11, 67071
Ludwigshafen (DE). **EGER, Knut** [DE/DE]; Donners-
bergstrasse 1, 67117 Limburgerhof (DE). **HÖLZLE,**
Markus [DE/DE]; Weinstrasse Süd 6h, 67281 Kirchheim
(DE). **NSUNDA, Veron** [BE/BE]; Chaussee de Dinant
335, B-5000 Namur (BE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**
(GbR); Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR FILLING A VERTICAL TUBE WITH CATALYST PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEFÜLLEN EINES VERTIKALEN ROHRES MIT KATALYSATORTEILCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for filling a vertical tube having an inner diameter of 50 mm or less with catalyst particles. According to said method, a filling aid comprising a flexible longitudinal body is introduced into the vertical tube, the ratio of the cross-section of the flexible longitudinal body to the cross-section of the tube being between 0.003 and 0.08, and the tube is filled with the catalyst particles.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zum Befüllen eines vertikalen Rohres eines Innendurchmessers von 50 mm oder weniger mit Katalysatorpartikeln, bei dem man eine Füllhilfe in das vertikale Rohr einbringt, wobei die Füllhilfe einen flexiblen länglichen Körper umfasst und das Verhältnis des Querschnitts des flexiblen länglichen Körpers zum Querschnitt des Rohres 0,003 bis 0,08 beträgt, und die Katalysatorpartikeln in das Rohr einfüllt.

WO 2005/018791 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zum Befüllen eines vertikalen Rohres mit Katalysatorteilchen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Befüllen eines vertikalen Rohres mit Katalysatorteilchen. Derartige Katalysator-gefüllte Rohre dienen der Durchführung verschiedener katalytischer Gasphasenreaktionen. In Abhängigkeit von der Art der katalysierten Reaktion werden die Rohre von außen beheizt oder sind zur Abfuhr von Wärme mit einem Wärmetauschmedium wie einer Salzschnmelze umgeben. Die Katalysatorteilchen bestehen entweder aus einer katalytisch aktiven Masse, die – gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Bindemittel – durch Strangpressen, Tablettieren oder dergleichen zu Formkörpern geformt ist (so genannte Vollkatalysatoren), oder sie umfassen eine katalytisch aktive Masse, die schalenförmig auf einen inerten Träger aufgebracht ist (so genannte Schalenkatalysatoren). Sie können in Form von Kugeln, Ringen, Zylindern, Würfeln, Quadern oder anderen geometrischen Körpern vorliegen.

- Beim Einfüllen der Katalysatorteilchen in das Rohr können aufgrund der mechanischen Belastung - je nach Seitendruckfestigkeit und Bruchfestigkeit der verwendeten Katalysatoren – Katalysatorteilchen zerbrechen oder die katalytisch aktive Masse teilweise vom Träger gelöst werden. Die sich bildenden Bruchstücke bzw. der Abrieb verdichten die Katalysatorschüttung und führen beim späteren Betrieb der Rohrreaktoren nachteiligerweise zu erhöhten Druckverlusten.

- Es ist daher vorgeschlagen worden, die Fallgeschwindigkeit der Katalysatorteilchen beim Einfüllen durch Verwendung bestimmter Einfüllhilfen abzubremesen. So beschreibt die EP-A 548 999 ein Verfahren zum Befüllen von Rohren, bei dem die Katalysatorteilchen entlang einer Schnur eingefüllt werden, welche flexible Borsten aufweist, die sich in Querrichtung erstrecken und beabstandet zueinander sind.

- 30 Ein weiteres Verfahren zum Einfüllen von Katalysatorteilchen in ein Rohr ist in der US 3,608,751 beschrieben. Bei der hier verwendeten Füllhilfe handelt es sich um einen flexiblen Körper z. B. ein Hanfseil, an dem schrägsteheende Flügel befestigt sind.

- Obgleich sich die bekannten Verfahren gut zur Befüllung von Steam-Reformer-Rohren eignen, die typischerweise einen Innendurchmesser von etwa 10 cm aufweisen, sind sie für Rohre mit geringeren Innendurchmessern, wie sie üblicherweise für exotherme Gasphasenreaktionen, insbesondere Gasphasenoxidationen verwendet werden, nicht geeignet. Bereits das Einführen der Borsten oder Flügel aufweisenden Schnur in ein enges Rohr ist massiv erschwert. Außerdem führen die Borsten bzw. Flügel der bekannten Füllhilfen kleinen Rohrdurchmessern rasch zum Verstopfen des Rohres

kannten Füllhilfen kleinen Rohrdurchmessern rasch zum Verstopfen des Rohres oder zum Verhaken der Katalysatorteilchen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem vertikale Rohre geringeren Rohrdurchmessers, wie sie für Gasphasenoxida-
5 senoxida-
tionen verwendet werden, mit Katalysatorteilchen befüllt werden können, wobei einerseits Katalysatorbruch- bzw. abrieb und andererseits Verstopfen und Verhaken der Katalysatorteilchen vermieden werden.
- 10 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Befüllen eines vertikalen Rohres eines Innendurchmessers von 50 mm oder weniger, vorzugsweise 40 mm oder weniger, insbesondere 20 bis 30 mm, mit Katalysatorteilchen gelöst, bei dem man
- eine Füllhilfe (3) in das vertikale Rohr (1) einbringt, wobei die Füllhilfe einen flexiblen länglichen Körper umfasst und das Verhältnis des Querschnitts des flexiblen länglichen Körpers zum Querschnitt des Rohres (1) 0,003 bis 0,08, vorzugsweise 0,005 bis 0,07 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06, beträgt, und
 - 15 - die Katalysatorteilchen (2) in das Rohr (1) einfüllt.

- Die Füllhilfe weist keine Elemente, wie Borsten oder Flügel, auf, die sich von dem flexiblen Körper radial nach außen erstrecken und deren Projektion auf eine Ebene quer zur Längsrichtung der Füllhilfe eine größere Fläche einschließt als der Querschnitt des flexiblen Körpers, vorzugsweise als der halbe Querschnitt des flexiblen Körpers. Soweit die Füllhilfe in bevorzugten Ausführungsformen sich senkrecht zur Längsrichtung der Füllhilfe erstreckende Abstandshalter aufweist, ist der Flächeninhalt ihrer Projektion vernachlässigbar gegenüber dem Querschnitt des flexiblen Körpers.
- 20 Die Füllhilfe weist keine Elemente, wie Borsten oder Flügel, auf, die sich von dem flexiblen Körper radial nach außen erstrecken und deren Projektion auf eine Ebene quer zur Längsrichtung der Füllhilfe eine größere Fläche einschließt als der Querschnitt des flexiblen Körpers, vorzugsweise als der halbe Querschnitt des flexiblen Körpers. Soweit die Füllhilfe in bevorzugten Ausführungsformen sich senkrecht zur Längsrichtung der Füllhilfe erstreckende Abstandshalter aufweist, ist der Flächeninhalt ihrer Projektion vernachlässigbar gegenüber dem Querschnitt des flexiblen Körpers.
- 25 Die Füllhilfe weist keine Elemente, wie Borsten oder Flügel, auf, die sich von dem flexiblen Körper radial nach außen erstrecken und deren Projektion auf eine Ebene quer zur Längsrichtung der Füllhilfe eine größere Fläche einschließt als der Querschnitt des flexiblen Körpers, vorzugsweise als der halbe Querschnitt des flexiblen Körpers. Soweit die Füllhilfe in bevorzugten Ausführungsformen sich senkrecht zur Längsrichtung der Füllhilfe erstreckende Abstandshalter aufweist, ist der Flächeninhalt ihrer Projektion vernachlässigbar gegenüber dem Querschnitt des flexiblen Körpers.

- Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass bei geringen Rohrquerschnitten eine ausreichende Verlangsamung der Fallgeschwindigkeit der Katalysatorteilchen bereits durch Anpassung des Querschnitts des flexiblen Körpers erreicht werden kann und zusätzliche Dämpfungselemente, die sich vom flexiblen Körper radial nach außen erstrecken und zum Verhaken der Katalysatorteilchen führen können, nicht erforderlich sind. Vermutlich beruht die Abbremsung der Katalysatorteilchen auf der Anregung von Querschwingungen des flexiblen Körpers oder der Bildung von Luftwirbeln.
- 30 Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass bei geringen Rohrquerschnitten eine ausreichende Verlangsamung der Fallgeschwindigkeit der Katalysatorteilchen bereits durch Anpassung des Querschnitts des flexiblen Körpers erreicht werden kann und zusätzliche Dämpfungselemente, die sich vom flexiblen Körper radial nach außen erstrecken und zum Verhaken der Katalysatorteilchen führen können, nicht erforderlich sind. Vermutlich beruht die Abbremsung der Katalysatorteilchen auf der Anregung von Querschwingungen des flexiblen Körpers oder der Bildung von Luftwirbeln.

- Bei dem flexiblen länglichen Körper der Füllhilfe kann es sich beispielweise um eine Schnur, ein Band oder ein Seil handeln. Im Allgemeinen besteht der flexible Körper aus einer textilen Schnur oder einem textilen Band, z. B. aus einem Geflecht natürlicher oder synthetischer Fasern, wie Nylon. Seile aus Metalldrähten, z. B. ein Edelstahlseil, sind jedoch ebenfalls geeignet.
- 35 Bei dem flexiblen länglichen Körper der Füllhilfe kann es sich beispielweise um eine Schnur, ein Band oder ein Seil handeln. Im Allgemeinen besteht der flexible Körper aus einer textilen Schnur oder einem textilen Band, z. B. aus einem Geflecht natürlicher oder synthetischer Fasern, wie Nylon. Seile aus Metalldrähten, z. B. ein Edelstahlseil, sind jedoch ebenfalls geeignet.

40

In bevorzugten Ausführungsformen weist der flexible längliche Körper einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt auf. Vorzugsweise beträgt dabei das Verhältnis des Durchmessers des flexiblen länglichen Körpers zum Durchmesser des Rohres 0,1 bis 0,3, vorzugsweise 0,1 bis 0,25. So eignen sich z. B. Nylonschnüre mit Durchmessern von etwa 2,5 bis 5 mm, auch nicht-kreisförmige Querschnitte z.B. Bonder 0,5–2 / 5-10 mm.

Alternativ kann man auch Füllhilfen verwenden, deren flexibler länglicher Körper einen nicht-kreisförmigen, z. B. rechteckigen, Querschnitt aufweist. So können Bänder mit einer Dicke von 0,5 bis 2 mm und einer Breite von 5 bis 10 mm erfolgreich verwendet werden.

Vorzugsweise weist die Füllhilfe an ihrem unteren Ende ein starres Abschlusselement auf, dessen Dichte größer als die des flexiblen Körpers ist. Durch ein solches Abschlusselement wird das Einführen der Füllhilfe in das Rohr erleichtert.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung kann die Füllhilfe über die in das Rohr eingebrachte Länge uniform sein. Es handelt sich demnach um eine glatte Füllhilfe ohne Dämpfungsmittel, Abstandshalter oder dergleichen. Es hat sich bisweilen jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Füllhilfe beabstandet zueinander angeordnete, sich senkrecht zur Längsrichtung der Füllhilfe erstreckende Abstandshalter aufweist. Durch solche Abstandshalter wird sichergestellt, dass die Füllhilfe immer im Wesentlichen mittig im Rohr hängt. Die Abstandshalter sind vorzugsweise sehr dünn, um die Gefahr einer Verstopfung durch herunterfallende Katalysatorteilchen zu minimieren.

In der Regel geht man so vor, dass man die Füllhilfe beim Einfüllen der Katalysatorteilchen schrittweise oder kontinuierlich mit dem Fortschritt des Füllvorgangs aus dem Rohr herauszieht, so dass das untere Ende der Füllhilfe stets oberhalb der Füllhöhe der Katalysatorteilchen im Rohr angeordnet ist.

Es eignet sich eine Vorgehensweise, bei der man nacheinander:

- die Füllhilfe so in das Rohr einbringt, dass sich das untere Ende der Füllhilfe in einer ersten Höhe befindet,
- Katalysatorteilchen bis unterhalb der ersten Höhe in das Rohr einfüllt,
- gegebenenfalls die Füllhilfe teilweise aus dem Rohr herauszieht, so dass sich das untere Ende der Füllhilfe in einer zweiten oder weiteren Höhe befindet, und Katalysatorteilchen bis unterhalb der zweiten oder weiteren Höhe in das Rohr einfüllt,
- die Füllhilfe ganz aus dem Rohr herauszieht und das Rohr bis zur endgültigen Füllhöhe mit Katalysatorteilchen füllt.

- In der einfachsten Ausführungsform bringt man die Füllhilfe in das Rohr ein, so dass ihr unteres Ende die Rohrlänge in einem beliebigen Verhältnis teilt, füllt eine erste Lage Katalysatorteilchen bis unterhalb des Endes der Füllhilfe in das Rohr ein, zieht die Füllhilfe aus dem Rohr und füllt eine zweite Lage (gleicher oder verschiedener) Katalysatorteilchen in das Rohr ein. Es hat sich herausgestellt, dass bei dieser Ausgestaltung des Verfahrens der Druckverlust um bis zu 10 % geringer ist als bei einem Befüllen ohne Füllhilfe.
- 10 Gemäß einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens reicht die Füllhilfe zunächst zu 2/3 der Länge des Rohres in dieses hinein, danach werden Katalysatorteilchen bis unterhalb des unteren Endes der Füllhilfe eingefüllt, die Füllhilfe wird dann auf 1/3 der Länge des Rohres herausgezogen, danach werden Katalysatorteilchen bis unterhalb des unteren Endes der Füllhilfe eingefüllt, die Füllhilfe wird dann
- 15 ganz herausgezogen und danach wird das Rohr vollständig mit Katalysatorteilchen befüllt. Es hat sich herausgestellt, dass diese Ausgestaltung des Verfahrens bei Rohrlängen zwischen drei und acht Metern vorteilhaft ist. Beim Betrieb des Rohrreaktors waren die Druckverluste um bis zu 20 % geringer im Vergleich zu einem Befüllverfahren, bei dem die Katalysatorteilchen ohne Füllhilfe eingebracht werden.
- 20 Bei einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens reicht die Füllhilfe zunächst über die im Wesentlichen ganze Länge des Rohres in dieses hinein. Dann werden Katalysatorteilchen eingefüllt und gleichzeitig wird die Füllhilfe entsprechend dem Fortschritt der Füllhöhe der Katalysatorteilchen aus dem Rohr herausgezogen. Es
- 25 hat sich herausgestellt, dass bei Rohrlängen zwischen drei und sechs Metern diese Ausgestaltung des Verfahrens der Druckverlust um bis zu 40 % geringer ist im Vergleich zu einem Befüllen ohne Füllhilfe.
- 30 Das Einfüllen der Katalysatorteilchen in das Rohr erfolgt vorzugsweise mit im Wesentlichen konstanter Geschwindigkeit, insbesondere mittels geeigneter Füllmaschinen. Derartige Füllmaschinen sind in der Regel zum gleichzeitigen Befüllen mehrerer Rohre angepasst. Sie weisen einen Fülltrichter mit mehreren Kammern auf, aus denen die Katalysatorteilchen auf eine geneigte Schüttelrinne ausgestoßen werden. Wird die Schüttelrinne in Vibration versetzt, gleiten die Katalysatorteilchen gleichmäßig über die
- 35 Rinne und fallen über Aussparungen in der Rinne in die darunter liegenden Rohre.
- Die Katalysatorteilchen weisen im Allgemeinen einen (größten) Durchmesser von 2 bis 15 mm, vorzugsweise 3 bis 8 mm auf. Vollkatalysatoren bestehen aus einer katalytisch aktiven Masse, die – gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Bindemittel – durch
- 40 Strangpressen, Tablettieren oder andere Verfahren zu Formkörpern, wie Strangpress-

lingen, Tabletten oder dergleichen geformt ist. Schalenkatalysatoren umfassen eine schalenförmig auf einen inerten Träger aufgebrachte katalytische Masse, in der Regel ein Mischmetalloxid. Sie können in Form von Kugeln, Ringen, Zylindern, Würfeln, Quadern oder anderen geometrischen Körpern vorliegen.

5

Solche Katalysatoren sind an sich bekannt und dienen z. B. der Herstellung ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren oder Aldehyde wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Acrolein, durch Gasphasenoxidation von Aldehyden, Alkanen oder Alkenen; der Herstellung von Nitrilen wie Acrylnitril, Methacrylnitril durch Ammoxidation von Alkanen oder Alkenen oder der Herstellung aromatischer Carbonsäuren oder -anhydride, wie Benzoessäure oder Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-Xylol oder Naphthalin. Weitere Katalysatoren sind Katalysatoren, die Hydrierungen unterschiedlichster Art katalysieren, oder Katalysatoren für die Methanolsynthese aus Synthesegas.

15

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass beim Befüllen von Rohren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber dem Befüllen ohne Zuhilfenahme einer Füllhilfe eine weniger dicht gepackte, lockere Schüttung mit geringerem Schüttgewicht erzeugt wird. Hierdurch wird beim Betrieb des befüllten Rohres der Druckverlust beim Durchströmen eines Gases vorteilhafterweise verringert. Durch den geringeren Druckverlust kann beim Betrieb des Reaktors Kompressionsenergie eingespart werden, da das dem Reaktor zugeführte Gas auf ein geringeres Druckniveau komprimiert werden muss. Zudem hat eine lockere Katalysatorschüttung die positive Eigenschaft, dass die Reaktionszone im Rohr über eine größere Länge hinweg verteilt ist, was bei stark exothermen Umsetzungen zu geringeren Temperaturanstiegen im Rohr unter Reaktionsbedingungen führt. Beim Befüllen von Rohren mit größerem Durchmesser, wie den Steam-Reformer-Rohren des eingangs genannten Standes der Technik, werden unter Verwendung von Füllhilfen dagegen höher geordnete Packungen mit höherem Schüttgewicht der Katalysatorschüttung erhalten als ohne Füllhilfe.

25

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen und den beigefügten Zeichnungen erläutert.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch ein Rohr, in das eine Füllhilfe gemäß einer ersten Ausgestaltung eingehängt ist und

35

Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch ein Rohr, in das eine Füllhilfe gemäß einer zweiten Ausgestaltung eingehängt ist.

Bei den im Folgenden geschilderten Ausführungsbeispielen wird ein Rohr 1 mit Katalysarteilchen 2 befüllt. Eine Vielzahl von parallelen Rohren 1 bilden einen Rohrbündel-

40

reaktor, der zur Durchführung von Gasphasenoxidationsreaktionen geeignet ist. Vor dem Befüllen des Rohrs 1 wird eine flexible Schnur 3, die als Füllhilfe dient, in das Rohr eingebracht. Bei der in Fig. 1 gezeigten Schnur handelt es sich um eine glatte Schnur ohne Abstandshalter, bei der in Fig. 2 gezeigten Schnur handelt es sich um eine

5 Schnur, in die in regelmäßigen Abständen Abstandshalter 5 eingebracht sind. Nachdem die Schnur 3 in das Rohr 1 eingebracht wurde, werden Katalysatorteilchen 2 in das Rohr 1 geschüttet. Als Fördereinrichtung 6 für die Katalysatorteilchen 2 kann entweder eine Rüttelrinne oder ein Bandförderer verwendet werden. Im übrigen lassen sich durch Zusammenschluss von mehreren, parallel arbeitenden Fördereinrichtungen

10 beliebig viele Rohre zeitgleich befüllen. Dabei können automatische Abwickeleinrichtungen verwendet werden, welche die Schnüre 3 in die Rohre 1 einbringen und wieder herausziehen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht. In den Beispielen erfolgte das Befüllen der Rohre mittels Befüllmaschinen, bei denen die Katalysatorteilchen mittels Vibration aus einem Vorratsbehälter über eine Schüttrinne in das Rohr gefüllt wird.

20 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Man befüllte ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 4500 mm ohne Füllhilfe mit 2160 g eines Katalysators (Ringform; Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser: 7 x 7 x 4 mm). Der Füllvorgang dauerte etwa 1 min. Man

25 bestimmte den Differenzdruck, der sich beim Durchleiten von 2000 NI/h Luft (20 °C) einstellte.

Versuch Nr.	Füllhöhe (cm)	Differenzdruck (mbar)
1	370	84
2	368	96
3	370	100
4	370	94
5	365	91
6	368	108
7	377	105
8	374	95
9	365	65
10	366	93
11	366	96
12	364	105

13	364	97
14	372	87
15	375	86
16	372	89
17	380	81
18	376	85
19	384	89
20	378	93
21	360	112
22	378	84
23	377	90
24	381	91
25	375	95
26	377	90
27	375	89
28	384	88
29	381	87
30	384	90
Mittelwert	373,20	91,73
Min	360,00	65,00
Max	384,00	112,00
Standardabweichung	6,68	8,96

Beispiel 2

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch eine am Ende beschwerte Nygonschnur mit einem Durchmesser von 4 mm 2600 mm tief in das Rohr hängen ließ, 720 g Katalysator einfüllte, die Schnur herauszog, so dass sie 1200 mm tief im Rohr hing, weitere 720 g Katalysator einfüllte, die Schnur entfernte und weitere 720 g Katalysator einfüllte. Der Füllvorgang dauerte etwa 20 s für jede der eingefüllten Lagen.

10

Versuch Nr.	Füllhöhe (cm)	Differenzdruck (mbar)
1	385	71
2	380	80
3	382	69
4	380	75
5	374	84
6	378	76

7	391	72
8	387	84
9	376	74
10	375	72
11	387	72
12	382	71
13	370	89
14	388	74
15	387	69
16	390	64
17	391	69
18	378	86
19	376	76
20	375	52
21	388	67
22	394	70
23	394	71
24	386	68
25	374	77
26	384	76
27	380	67
28	385	68
29	394	72
30	385	76
Mittelwert	383,14	72,93
Min	370,00	52,00
Max	394,00	89,00
Standardabweichung	6,79	7,27

Beispiel 3

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch eine am Ende beschwerte Nygonschnur mit einem Durchmesser von 4 mm 2000 mm tief in das Rohr hängen ließ, 1080 g Katalysator einfüllte, die Schur entfernte und weitere 1080 g Katalysator einfüllte. Der Füllvorgang dauerte etwa 30 s für jede der eingefüllten Lagen.

Versuch Nr.	Füllhöhe (cm)	Differenzdruck (mbar)
1	366	94

2	382	84
3	382	83
4	368	91
5	368	95
6	382	76
7	382	84
8	371	83
9	371	84
10	375	80
11	372	72
12	379	87
13	381	79
14	383	78
15	377	79
16	384	82
17	371	86
18	371	85
19	382	79
20	380	78
21	385	81
22	385	82
23	382	83
24	373	85
25	371	95
26	371	86
27	372	88
28	380	78
29	381	77
30	371	94
Mittelwert	377,00	83,24
Min	366,00	72,00
Max	385,00	95,00
Standardabweichung	5,82	5,62

Beispiel 4

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch eine am Ende beschwerte Nylonschnur mit einem Durchmesser von 4 mm 4300 mm tief in das Rohr hängen ließ. Man füllte

2160 g Katalysator ein und zog die Schur kontinuierlich mit dem Füllfortschritt aus dem Rohr. Der Füllvorgang dauerte etwa 1 min.

Versuch Nr.	Füllhöhe (cm)	Differenzdruck (mbar)
1	395	58
2	404	56
3	405	56
4	398	61
5	394	62
6	405	63
7	413	65
8	400	59
9	400	61
10	402	57
11	399	55
12	404	65
13	410	57
14	408	51
15	405	54
16	409	52
17	399	51
18	397	58
19	408	52
20	408	59
21	411	64
22	411	55
23	409	52
24	400	52
25	398	56
26	398	57
27	400	58
28	407	54
29	409	54
30	399	57
Mittelwert	403,66	57,03
Min	394,00	51,00
Max	413,00	65,00
Standardabweichung	5,35	4,19

Man erkennt, dass die Verwendung der Füllschnur zu einer weniger dichten (geringere Druckdifferenz) und gleichmäßigeren Befüllung (geringere Standardabweichung des Differenzdrucks) führt, wobei Beispiel 4 die besten Ergebnisse lieferte.

5

Beispiel 5

Man ließ eine 50 ml-Portion eines Katalysators (Ringform; Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser: 5,5 x 3 x 3 mm) in ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 6400 mm fallen und bestimmte den Anteil des Katalysatorbruchs.

10

Versuch	Ohne Füllhilfe	Mit eingebrachter Nylon-schnur (4 mm Durchmesser; 3500 mm Einhängtiefe)
1	15,7 %	5,2 %
2	12,7 %	3,8 %

15

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Man befüllte ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 6400 mm mit einem Katalysator (Ringform; Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser: 5,5 x 3 x 3 mm) bis zu einer Füllhöhe von 6000 mm. Der Füllvorgang dauerte etwa 4 min.

20

Versuch	Füllmenge (g)	Schüttgewicht (kg/l)	Differenzdruck (mbar)
1	1432	0,689	1146
2	1412	0,679	1185
3	1410	0,678	1174
4	1420	0,683	1180
5	1423	0,685	1178
6	1422	0,684	1175
7	1422	0,684	1188
8	1420	0,683	1169
9	1422	0,684	1172
Mittelwert		0,683	1174

Beispiel 7

- 5 Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei man jedoch eine am Ende beschwerte Nylonschnur mit einem Durchmesser von 4 mm 3500 mm tief in das Rohr hängen ließ, 630 g Katalysator einfüllte, die Schur entfernte und weitere 620 g Katalysator einfüllte und dann die Katalysatormenge auf eine Füllhöhe von 6000 mm ergänzte. Der Füllvorgang dauerte etwa 2 min für jede der eingefüllten Lagen.

Versuch	Füllmenge (g)	Schüttgewicht (kg/l)	Differenzdruck (mbar)
1	1402	0,675	1151
2	1403	0,675	1099
3	1401	0,674	1114
4	1398	0,673	1115
5	1401	0,674	1112
6	1404	0,676	1127
7	1401	0,674	1109
8	1405	0,676	1142
9	1404	0,676	1128
Mittelwert		0,675	1122

10

Beim Vergleich von Beispiel 6 und Beispiel 7 erkennt man, dass die Katalysatorschüttung im Beispiel 7 lockerer ist (geringeres Schüttgewicht) und zu einem geringeren Differenzdruck führt.

Patentansprüche

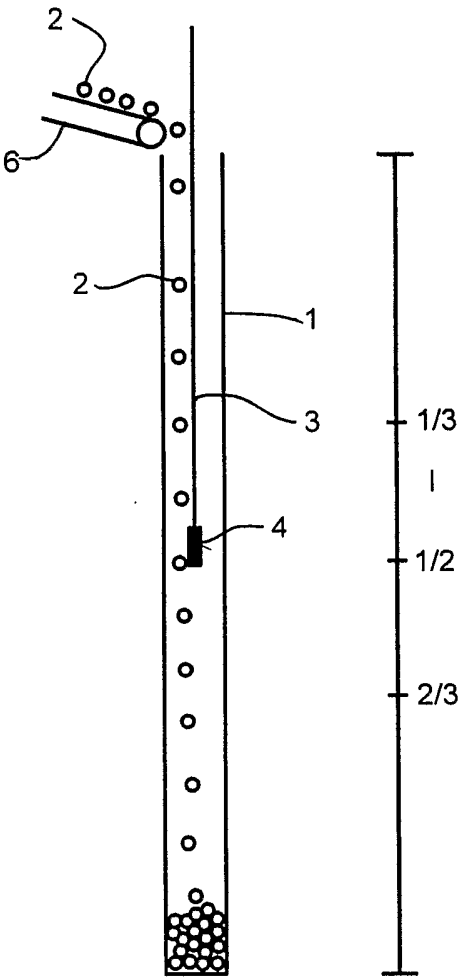
1. Verfahren zum Befüllen eines vertikalen Rohres (1) eines Innendurchmessers von 50 mm oder weniger mit Katalysatorteilchen (2), bei dem man
 - 5 - eine Füllhilfe (3) in das vertikale Rohr (1) einbringt, wobei die Füllhilfe einen flexiblen länglichen Körper umfasst und das Verhältnis des Querschnitts des flexiblen länglichen Körpers zum Querschnitt des Rohres (1) 0,003 bis 0,08 beträgt, und
 - die Katalysatorteilchen (2) in das Rohr (1) einfüllt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der flexible längliche Körper einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Verhältnis des Durchmessers des flexiblen länglichen Körpers zum Durchmesser des Rohres (1) 0,005 bis 0,07 beträgt.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der flexible längliche Körper aus einer textilen Schnur oder einem textilen Band besteht.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Füllhilfe (3) ein starres Abschlusselement (4) aufweist, dessen Dichte größer als die des flexiblen Körpers ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Füllhilfe (3) beabstandet zueinander angeordnete, sich senkrecht zur Längsrichtung der Füllhilfe (3) erstreckende Abstandshalter (5) aufweist.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Füllhilfe (3) beim Einfüllen der Katalysatorteilchen (2) herauszieht, so dass das untere Ende der Füllhilfe stets oberhalb der Füllhöhe der Katalysatorteilchen (2) im Rohr (1) angeordnet ist.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man nacheinander:
 - die Füllhilfe (3) so in das Rohr (1) einbringt, dass sich das untere Ende der Füllhilfe (3) in einer ersten Höhe befindet,
 - 35 - Katalysatorteilchen (2) bis unterhalb der ersten Höhe in das Rohr (1) einfüllt,
 - gegebenenfalls die Füllhilfe (3) teilweise aus dem Rohr (1) herauszieht, so dass sich das untere Ende der Füllhilfe (3) in einer zweiten oder weiteren Höhe befindet, und Katalysatorteilchen (2) bis unterhalb der zweiten oder weiteren Höhe
 - 40 in das Rohr (1) einfüllt,

- die Füllhilfe (3) ganz aus dem Rohr (1) herauszieht und das Rohr (1) bis zur endgültigen Füllhöhe mit Katalysatorteilchen füllt.

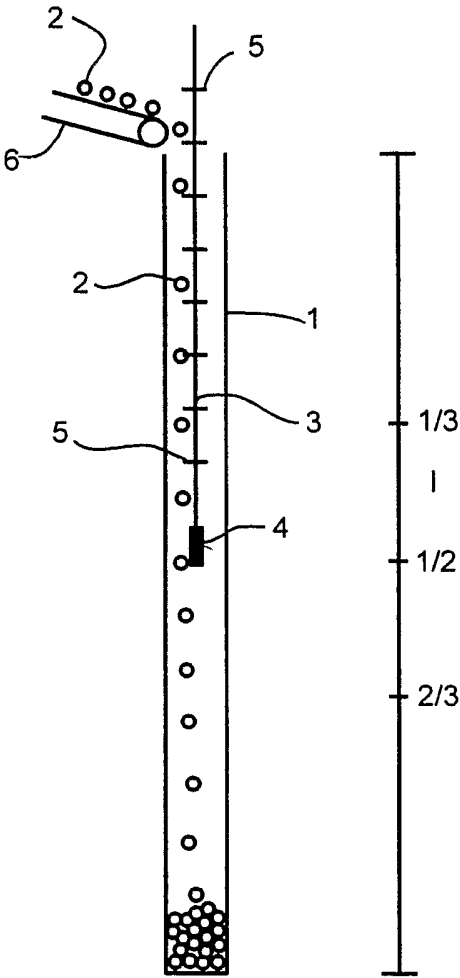
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Katalysatorteilchen Formkörper aus einer katalytisch aktiven Masse umfassen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Katalysatorteilchen eine schalenförmig auf einen inerten Träger aufgebrachte katalytische Masse umfassen.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J8/00 B01J8/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J B65G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 313 168 A (SKIP COMPANIE AKTIENGESELLSCHAFT) 24 July 1930 (1930-07-24) the whole document -----	1-4,7-10
X	WO 00/44488 A (PATUREAUX THIERRY ; TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION (FR)) 3 August 2000 (2000-08-03) the whole document -----	1-10
A	US 3 608 751 A (HUNDTOFTE VIRGIL A) 28 September 1971 (1971-09-28) cited in the application the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

29/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009226

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 313168	A	24-07-1930	NONE	
WO 0044488	A	03-08-2000	FR 2789050 A1 AT 243553 T AU 3060300 A DE 60003526 D1 DE 60003526 T2 EP 1152819 A1 WO 0044488 A1	04-08-2000 15-07-2003 18-08-2000 31-07-2003 29-04-2004 14-11-2001 03-08-2000
US 3608751	A	28-09-1971	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009226

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J8/00 B01J8/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J B65G		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 313 168 A (SKIP COMPANIE AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Juli 1930 (1930-07-24) das ganze Dokument	1-4, 7-10
X	WO 00/44488 A (PATUREAUX THIERRY ; TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION (FR)) 3. August 2000 (2000-08-03) das ganze Dokument	1-10
A	US 3 608 751 A (HUNDTOTFE VIRGIL A) 28. September 1971 (1971-09-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. November 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 29/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Vlassis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009226

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 313168	A	24-07-1930	KEINE		
WO 0044488	A	03-08-2000	FR	2789050 A1	04-08-2000
			AT	243553 T	15-07-2003
			AU	3060300 A	18-08-2000
			DE	60003526 D1	31-07-2003
			DE	60003526 T2	29-04-2004
			EP	1152819 A1	14-11-2001
			WO	0044488 A1	03-08-2000
US 3608751	A	28-09-1971	KEINE		