(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Februar 2006 (23.02.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018133 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01J 23/887, 37/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008406

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. August 2005 (03.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 039 603.5 13. August 2004 (13.08.2004) 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)*: **WALSDORFF, Christian** [DE/DE]; Wittelsbachstrasse 61, 67061 Ludwigshafen (DE). **HOFSTADT, Otto** [DE/DE]; Rheinhäuser Str. 32, 67346 Speyer (DE). **VORBERG, Gerald** [DE/DE]; Meisenweg 67, 67346 Speyer (DE). **KÖRNER, Reinhard** [DE/DE]; Otto-Dill-Str.4, 67227 Frankenthal (DE). **FREIBERGER, Harald** [DE/DE]; Blöckstr.21, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). **HOUSSIN, Christophe** [FR/DE]; Heinrich-Lanz Str. 36, 68165 Mannheim (DE).

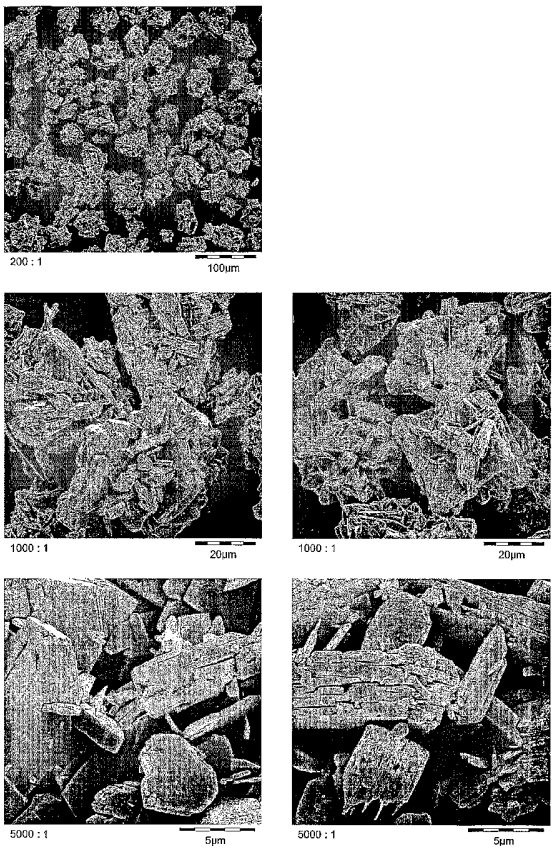
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST CONTAINING IRON OXIDE(S) ALKALI METAL COMPOUND(S) AND CERIUM OXIDE(S)

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ENTHALTEND EISENOXID(E), ALKALIMETALLVERBINDUNG(EN) UND CEROXID(E)



(57) Abstract: The invention relates to a catalyst containing iron oxide(s), alkali metal compound(s) and cerium oxide(s). When producing the catalyst, cerium carbonate hydrate(s) with a BET surface area of less than 0.30 m^2/g are/is used as (a) cerium constituent(s). The invention also relates to a catalyst bed, which is comprised of up to at least 25 % by weight of catalysts that contain iron oxide(s), alkali metal compound(s) and cerium oxide(s). When producing the catalysts, cerium carbonate hydrate(s) with a BET surface area of less than 0.30 m^2/g are/is used as cerium constituent(s). The invention also relates to a method for dehydrogenating alkyl aromatic compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betriff einen Katalysator enthaltend Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e), wobei bei der Herstellung des Katalysators als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m2/g eingesetzt werden. Ferner betrifft die Erfindung ein Katalysatorbett, das mindestens zu 25 Gew.-% aus Katalysatoren besteht, die Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e) enthalten, wobei bei der Herstellung der Katalysatoren als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m2/g eingesetzt werden. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Dehydrierung von alkylaromatischen Verbindungen.

WO 2006/018133 A1

SM, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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.

Katalysator enthaltend Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e)

Beschreibung

Die Erfindung betriff einen Katalysator enthaltend Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e), wobei bei der Herstellung des Katalysators als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden. Ferner betrifft die Erfindung ein Katalysatorbett, das mindestens zu 25 Gew.-% aus Katalysatoren besteht, die Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e) enthalten, wobei bei der Herstellung der Katalysatoren als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Dehydrierung von alkylaromatischen Verbindungen.

EP-A 177 832 beschreibt Dehydrierkatalysatoren enthaltend Eisenoxid, Kaliumoxid, Molybdänoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid und Ceroxid, das unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Ceroxid als Einsatzstoff hergestellt wird.

EP-A 894 528 offenbart Dehydrierkatalysatoren, die ebenfalls Eisenoxid, Kaliumoxid, Molybdänoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid und Ceroxid enthalten, wobei wässrige Cernitrat-Lösung als Einsatzstoff verwendet wird. Die Verwendung von Cernitrat als Einsatzstoff hat jedoch den Nachteil, dass bei der Kalzinierung des Katalysators Stickoxide freigesetzt werden.

DE-A 101 54 718 beschreibt Katalysatoren enthaltend Eisenoxid, Kaliumoxid, Molybdänoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid und Ceroxid, das unter Verwendung von Cercarbonat-Hydrat hergestellt wird.

In einem Übersichtsartikel von Trovarelli et al. „The utilization of ceria in industrial catalysis" wird die Bedeutung der Cer-Dotierung von Styrol-Katalysatoren herausgestellt. Ceroxide werden in der Regel in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% als Carbonate, Oxide, Nitrate oder Hydroxide eingesetzt. Es wird beschrieben, dass Cer durch Polarisierung der Fe-O Bindung und Behinderung der Reaktion von Fe^{3+} zu Fe_3O_4 die Aktivität und Stabilität der K-Fe-Phasen erhöht. Vermutlich spiele Cer ferner eine Rolle in dem in der Dehydrierung involvierten Redox-Zyklus. Die meisten publizierten Erklärungen über den Beitrag der Cer-Dotierung beruhen allerdings auf Hypothesen und der Einfluss der Cer-Verbindungen – sowohl bei der Herstellung des Katalysators als auch bei der Dehydrierung – ist weitgehend ungeklärt.

Somit besteht, trotz der vielseitig im Stand der Technik beschriebenen Katalysatorzusammensetzungen, weiterhin Verbesserungs- und Forschungsbedarf, insbesondere in

Hinblick auf den Einfluss der Dotierungen auf den Umsatz und die Selektivität bei der Dehydrierung von alkylaromatischen Verbindungen.

Die Aufgabe der Erfindung war es demnach, einen Katalysator zur Dehydrierung von alkylaromatischen Verbindungen aufzuzeigen, der einen verbesserten Alkylaromaten-Umsatz bei verbesserter oder gleichbleibender Alkenylaromaten-Selektivität aufweist. Ferner bestand die Aufgabe darin, bei gleicher oder verbesserter Aktivität die Benzol-Selektivität zu reduzieren.

Eine geringere Benzol-Selektivität führt wegen der damit parallel reduzierten Bildung von insbesondere Ethylen und Kohlendioxid in der Regel zu einer reduzierten Dehydriergasmenge. Dies ist insbesondere bei Styrol-Anlagen mit begrenzter Vakuum-Kompressorleistung von Bedeutung.

Die Aufgabe wurde gelöst mit Hilfe eines Katalysators enthaltend Eisenoxid(e), Alkaliverbindung(en) und Ceroxid(e), wobei bei der Herstellung des Katalysators als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden.

Die BET-Oberfläche des Einsatzstoffes Cercarbonat-Hydrat liegt bevorzugt bei kleiner 0,25 m^2/g, insbesondere liegt die BET-Oberfläche der Cercarbonat-Hydrate bei 0,01 bis 0,20 m^2/g. Eine geeignete Methode zur Messungen der BET-Oberfläche wird untenstehend beschrieben.

Der Schwefelgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Cercarbonat-Hydrats liegt vorteilhaft unter 100 Gew.-ppm, insbesondere unter 20 Gew.-ppm.

In Fig. 3 sind beispielhaft scanning-electron-microscopy (SEM)-Aufnahmen von erfindungsgemäß eingesetzten Cercarbonat-Hydrate der Firma Rhodia gezeigt. Fig 1. (Wilhelm Priem GmbH & Co KG) und Fig. 2 (Treibacher Auermet) zeigen Cercarbonat-Hydrate aus dem Stand der Technik.

Die Oberflächen der erfindungsgemäß eingesetzten Cercarbonat-Hydrate weisen im Vergleich zu den im Stand der Technik verwendeten Cercarbonat-Hydraten, größere Kristalle und insbesondere einen deutlich reduzierten Anteil von kleineren aufgewachsenen Kristallen auf.

Die Eigenschaften eines kristallisierten Feststoffs, wie beispielsweise Kristallgröße und folglich BET-Oberfläche, können im wesentlichen durch Kristallisationsbedingungen nach verschiedenen dem Fachmann bekannten Methoden eingestellt werden.

Cercarbonat-Hydrat ist ein pastöser Feststoff mit schwankendem Wassergehalt, vorteilhaft weist das erfindungsgemäß einzusetzende Cercarbonat-Hydrat eine Zusammensetzung von ungefähr $(Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ und eine XRD-Struktur analog Lanthanit (Gmelin Handbook Rare Earth A7 S.191) auf. Die Verwendung stärker entwässerter Cercarbonate, insbesondere kommerziell verfügbarer sogenannter trockener Cercarbonate, ist weniger bevorzugt und führt im Allgemeinen zu Katalysatoren mit verminderten Performance-Eigenschaften.

Cercarbonat-Hydrat kann von zahlreichen Anbietern bezogen werden, beispielsweise von den Firmen Treibacher Auermet Produktions GmbH in Österreich, der Wilhelm Priem GmbH & Co KG in Deutschland oder der Firma Rhodia in Frankreich. Die BET-Oberfläche der Cercarbonat-Hydrate ist sehr unterschiedlich und liegt bei 0,38 m^2/g (Wilhelm Priem GmbH & Co KG), bei 0,35 m^2/g (Treibacher Auermet) und bei 0,18 m^2/g (Rhodia).

Vorteilhaft werden Katalysatoren verwendet, bei deren Herstellung als Cer-Komponente mindestens 25 Gew.-% Cercarbonat-Hydat mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden. Die verbleibenden bis zu 75 Gew.-% können Cercarbonat-Hydrate mit einer höhreren BET-Oberfläche sein oder andere Cer-Verbindungen wie beispielsweise Cer-Nitrate, -Oxide oder -Hydroxide. Bevorzugt sind Katalysatoren, bei deren Herstellung als Cer-Komponente mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ausschließlich Cercarbonat-Hydrat mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner Katalysatorbetten, die zu mindestens 25 Gew.-% aus erfindungsgemäßen Katalysator bestehen. Vorteilhaft bestehen die Katalysatorbetten aus mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% aus erfindungsgemäßen Katalysatoren. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können gleichmäßig über das Katalysatorbett verteilt oder an einem oder mehreren Orten konzentriert sein. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren gleichmäßig über das gesamte Dehydrier-Katalysatorbett verteilt eingesetzt, insbesondere ohne Verwendung eines weiteren Dehydrierkatalysators aus dem Stand der Technik.

Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich insbesondere zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, die mindestens eine gesättigte funktionelle Gruppe aufweisen, beispielsweise Alkenen zu den entsprechenden 1,3-Alkadienen, bevorzugt alkylaromatischen Verbindungen zu den entsprechenden alkenylaromatischen Verbindungen. Als alkylaromatische Verbindungen eignen sich alle aromatischen und heteroaromatischen Alkylverbindungen, bevorzugt sind solche, in denen der Alkylrest unverzweigt oder verzweigt ist und zwei bis sechs C-Atome enthält. Als aromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Aromaten. Beispielhaft seien Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol, 1,1-Diphenyl-

benzol und 1,2-Diphenylethan (Bibenzyl), bevorzugt Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol und 1,1-Diphenylbenzol, besonders bevorzugt Ethylbenzol genannt. Als heteroaromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Fünfring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Sechsring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatome als Heteroatome, insbesondere Pyridine, wie 2-Ethylpyridin, 3-Ethylpyridin, 4-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin, bevorzugt 2-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin.

Beispielsweise sei die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, von Cumol zu α-Methyl-Styrol, von Buten zu Butadien und von Isopenten zu Isopentadien (Isopren) genannt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten neben Eisenoxid(en), Alkalimetallverbindung(en), bevorzugt Kaliumverbindung(en) wie beispielsweise Kaliumoxid, typischerweise eine Reihe von Promotoren in Abhängigkeit von ihrem Einsatzgebiet. Als Promotoren für einen Dehydrierungskatalysatoren eignen sich neben Cer-Verbindungen vorteilhaft Verbindungen von Calcium, Magnesium, Molybdän, Wolfram, Chrom und Titan. Das Gewichtsverhältnis von Kalium (berechnet als K_2O) zu Eisenoxid (berechnet als Fe_2O_3) beträgt in der Regel 0,01:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 1:1. Bevorzugt enthalten die Katalysatoren darüber hinaus weitere Promotoren (berechnet als Oxide) in einem Gewichtsverhältnis zum Eisenoxid von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,02:1 bis 0,5:1.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist insbesondere folgende Zusammensetzung auf:

Eisen, entsprechend 40 – 90 Gew.-% Fe_2O_3,
Kalium, entsprechend 1 – 40 Gew.-% als K_2O,
Cer, entsprechend 1 – 25 Gew.-% Ce_2O_4, insbesondere 5 – 15 Gew.-% Ce_2O_4,
Magnesium, entsprechend 0 – 10 Gew.-% MgO,
Calcium, entsprechend 0 – 10 Gew.-% CaO,
Wolfram, entsprechend 0 – 10 Gew.-% WO_3,
Molybdän, entsprechend 0 – 10 Gew.-% MoO_3,
Vanadium, entsprechend 0 – 10 Gew.-% V_2O_5
wobei sich die genannten Komponenten auf 100 Gew.-% addieren.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können als Einsatzstoffe Verbindungen der Promotoren, wie sie im fertigen Katalysator vorliegen, eingesetzt werden, oder Verbindungen, die sich während des Herstellungsprozess in Verbindungen, wie sie im fertigen Katalysator vorliegen, umwandeln. Den Einsatzstoffen können auch

Hilfsstoffe zugesetzt werden, um die Verarbeitbarkeit, die mechanische Festigkeit oder die Porenstruktur zu verbessern. Beispiele für solche Stoffe sind Kartoffelstärke, Zellulose, Stearinsäure, Graphit und/oder Portland-Zement. Die Einsatzstoffe können direkt in einem Mischer, Kneter oder vorzugsweise einem Mix-Muller gemischt werden. Ferner können die Einsatzstoffe auch in einer Sprühmaische aufgeschlämmt und in einem Sprühtrockner zu einem Sprühpulver verarbeitet werden. Die Einsatzstoffe werden vorzugsweise in einem Mix-Muller oder Kneter unter Zugabe von Wasser zu einer extrudierbaren Masse verarbeitet. Die extrudierbare Masse wird anschließend extrudiert, getrocknet und kalziniert. Bevorzugte Strangformen umfassen Extrudate mit 2 bis 10 mm Durchmesser, insbesondere 2,5 bis 6 mm. Der Querschnitt der Extrudate kann rund oder in anderen Formen ausgeführt sein. Besonders bevorzugt sind Extrudate mit rotationssymmetrischem Querschnitt, insbesondere mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm, bevorzugt von 3 mm, sowie Extrudate mit einem sternförmigen oder solche mit einem zahnradförmigen ("toothed-wheel") Querschnitt, insbesondere mit Durchmessern von 3 bis 7, bevorzugt 3,5 mm, 4,5 mm oder 6 mm. Alternativ zu einer Extrusion kann die Formgebung der Katalysatoren auch durch eine Tablettierung erfolgen. Die extrudierten oder gegebenenfalls tablettierten Katalysatorformkörper werden anschließend in der Regel getrocknet und einer Kalzinierung unterzogen. Die Trocknung wird vorzugsweise auf einem Bandtrockner bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C durchgeführt. Die Kalzinierung wird vorzugsweise in einem Drehrohr bei Temperaturen zwischen 500 und 1000°C, bevorzugt zwischen 700 und 1000°C, insbesondere zwischen 800 und 950°C, und besonders bevorzugt zwischen 850 und 900°C durchgeführt. Insbesondere bei der Kalzinierung im besonders bevorzugten Temperaturbereich wandeln sich carbonathaltige Einsatzstoffe in Oxide um. Kalium- und Eisenoxid bilden im besonders bevorzugten Temperaturbereich typischerweise gemischte Kaliumferrit-Kristallstrukturen aus.

Die Erfindung wird im folgenden am Beispiel des Verfahrens zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol im Detail erläutert.

Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Dehydrierung von Alkylaromaten zu Alkenylaromaten in adiabaten oder isothermen Verfahren, insbesondere in adiabaten Verfahren, durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel auf mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren, vorzugsweise Radialstromreaktoren, verteilt. Bevorzugt sind zwei bis vier Reaktoren in Reihe geschaltet. In jedem Reaktor befindet sich ein Festbett mit Dehydrierkatalysatoren.

Bei der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, wie sie heute in der Regel in sogenannten adiabaten Verfahren mehrstufig ausgeübt wird, wird typischerweise Ethylbenzol zusammen mit Wasserdampf, vorteilhaft in einer Menge von kleiner 30 Gew.-% bezogen auf Ethylbenzol, auf Temperaturen um 500°C mittels eines Wärmetauschers

erhitzt und direkt vor dem Eintritt in den ersten Reaktor mit überhitztem Wasserdampf aus einem Dampfüberhitzer gemischt, so dass die gewünschte Eintrittstemperatur im ersten Reaktor üblicherweise zwischen 600 und 650°C liegt. Das Massen-Verhältnis Wasserdampf (Gesamtwasserdampf) zu Ethylbenzol liegt bei Eintritt in die Schüttung des Dehydrierungskatalysators im ersten Reaktor vorteilhaft bei 0,7:1 bis 2,5:1. Bevorzugt wird bei einem Wasserdampf/Ethylbenzol-Verhältnis von 0,75:1 bis 1,8:1 gearbeitet, insbesondere 0,8:1 bis 1,5:1. Das Verfahren wird bevorzugt bei reduziertem Druck betrieben, typische Reaktordrücke liegen im Bereich von 300 bis 1000 mbar. Die Raumgeschwindigkeit (LHSV = liquid hourly space velocity) bezogen auf das aktive Volumen der Betten (also das Volumen der Betten abzüglich etwaiger nicht oder kaum durchströmter Totzonen) mit Dehydrierkatalysator liegt in der Regel bei 0,2 bis 0,7 1/h, bevorzugt 0,3 bis 0,6 1/h und insbesondere 0,32 bis 0,58 1/h. Die vorzugsweise hohlzylinderförmig angeordneten Katalysatorbetten (Radialstromreaktoren) werden von innen nach außen durchströmt.

Vor Eintritt in den nächsten Reaktor wird das Reaktionsgemisch vorteilhaft über einen Wärmetauscher mittels überhitztem Dampf erneut auf Temperaturen von üblicherweise 600 und 650°C gebracht. Bevorzugt sollte der Druck am Ausgang des letzten Reaktors nicht mehr als 700 mbar, besonders bevorzugt nicht mehr als 600 mbar und insbesondere nicht mehr als 500 mbar betragen.

Alternativ kann an Stelle des Wärmetauschers am Eingang des zweiten und gegebenenfalls folgende Reaktoren auch eine Schüttung eines Oxidationskatalysators mit Sauerstoffzufuhr zur Verbrennung einer Teilmenge des im vorangegangenen Reaktor gebildeten Wasserstoffs eingerichtet sein, wie sie beispielsweise in der deutschen Anmeldung mit dem Anmelde-Aktenzeichen 102004015800.2 beschrieben ist. Bevorzugt ist in einem solchen Fall mit partieller Wasserstoffverbrennung ist eine Anordnung von drei oder mehreren in Reihe angeordneten Dehydrierungsreaktoren, wobei das Oxidationsverfahren vorteilhaft in dem in Strömungsrichtung zweiten Reaktor und gegebenenfalls folgenden Dehydrierungsreaktoren ist. Das Volumenverhältnis der Schüttungen von Oxidationskatalysator und Dehydrierkatalysator pro Reaktor beträgt in der Regel 0,1:1 bis 1:1. Bevorzugt ist bei einem integrierten Oxidationskatalysator dieser in Strömungsrichtung vor den Dehydrierungskatalysatoren angeordnet. Bevorzugt bei einem integrierten Oxidationsverfahren werden Radialstromreaktoren verwendet, bei denen die Schüttungen (Katalysatorbetten) von Oxidations- und Dehydrierungskatalysatoren konzentrisch ineinander angeordnet und gegebenenfalls durch zylindrische Siebe (Screens) von einander getrennt sind. Der Oxidationskatalysator wird dann als innere der beiden konzentrisch angeordneten annähernd hohlzylinderförmigen Schüttungen eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten Verbindungen, beispielsweise Alkenylaromaten oder 1,3-Alkadiene, können vorteilhaft zu Kunststoffen

polymerisiert oder als Bausteine für organisch-chemische Synthesen eingesetzt werden.

Fig. 1 zeigt scanning-electron-microscopy (SEM)-Aufnahmen vom Cercarbonat-Hydraten der Firma Wilhelm Priem GmbH & Co KG.

Fig. 2 zeigt scanning-electron-microscopy (SEM)-Aufnahmen vom Cercarbonat-Hydraten der Firma Treibacher Auermet Produktions GmbH.

Fig. 3 zeigt scanning-electron-microscopy (SEM)-Aufnahmen vom Cercarbonat-Hydraten der Firma Rhodia von deren chinesischem Produktionsstandort (Lyang Rhodia). Die Firma Rhodia hat die Produktion des Cercarbonat-Hydrats erst in jüngerer Zeit von einem Produktionsstandort in Frankreich auf einen Produktionsstandort in China verlagert. Einzelne, von uns untersuchte Chargen aus der Produktion des französischen Standortes, zeigten in der Vergangenheit nicht die erfindungsgemäßen Eigenschaften.

Beispiel:

Tabelle 1: Cercarbonat-Hydrate verschiedener Hersteller

Lieferant	Wilhelm Priem GmbH & Co KG Bielefeld (DE)	Treibacher Auermet Produktions GmbH Althofen (Au)	Lyang Rhodia (CN/FR)
LOT-Nummer	0307-01	4/03-1	Durchschnittsprobe: 0324251CC2 0324252CC2 0324253CC2 0324351CC2 0324451CC2 0324551CC2 0324552CC2 0324452CC2 0324453CC2 0324651CC2
SEM-Aufnahmen	Fig. 1	Fig. 2	Fig. 3
BET-Oberfläche*	0,41	0,39	0,18

Lieferant	Wilhelm Priem GmbH & Co KG Bielefeld (DE)	Treibacher Auermet Produktions GmbH Althofen (Au)	Lyang Rhodia (CN/FR)
Schwefel-Gehalt	160 Gew.-ppm	20 Gew.-ppm	10 Gew.-ppm

* siehe beschriebene Bestimmung der BET-Oberfläche

Bestimmung der BET-Oberfläche:

Um die BET-Oberfläche von Proben zu bestimmen, die sich wie Cercarbonat-Hydrate beim Trocknen verändern würden, muss auf eine Trocknung verzichtet werden.

Die Messung des Totvolumens erfolgte deshalb bei evakuierter in flüssigem Stickstoff eingekühlter Probe.

Hierzu wurden die eingewogenen Proben in den Probenbehältnissen des Geräts eingebaut. Anschließend wurden diese bei Raumtemperatur bis zu einem Druck < 2 torr evakuiert und mit Helium bis zu einem Druck > 300 torr wieder aufgefüllt. Dies wurde fünfmal wiederholt. Nach dem fünften Evakuieren wurden die Probenbehältnisse in mit flüssigem Stickstoff gefüllten Deward-Gefäßen eingetaucht, so dass die Proben vollständig eingetaucht waren. Es wurde fünf Minuten gewartet. Nach Schließen der Ventile wurden die Messungen gestartet.

Gerät: ASAP 2400 der Fa. Micromeritics
Zelle: Kugel ca. 30 mm Durchmesser
Einwaage: Die Kugel des Probenbehältnisses wurde vollständig mit dem Cercarbonat-Hydrat gefüllt, um eine Beeinflussung des Mesergebnisses angesichts der geringen BET-Oberflächen möglichst durch Totvolumeneffekte zu minimieren.

Vergleichsbeispiel (entsprechend dem Beispiel 8 der DE-A 101 54 718):

Eine durch Aufschlämmung von 420 g Kaliumcarbonat (Pottasche), 516 g Cercarbonat-Hydrat (40 Gew.-% Cergehalt: Mischung aus Cercarbonat-Hydraten mit einer BET von 0,38 m^2/g der Firma Wilhelm Priem GmbH & Co KG und mit einer BET von 0,35 m^2/g der Firma Treibacher Auermet Produktions GmbH in einem Verhältnis von 1:1), 74 g Ammoniumheptamolybdat, 70 g Calciumhydroxid (Weißkalkhydrat), 55 g Magnesit und 1880 g Eisenoxids (Type HP, der Fa. Thyssen-Krupp), das bei 900°C in einem Drehrohrofen vorkalziniert worden war, in 4,5 Liter Wasser hergestellte Sprühmaische wurde zu einem Sprühpulver verarbeitet, unter Zusatz von Stärke in einem Kneter mit soviel Wasser (ca. 500 ml) angeteigt, dass eine extrudierbare Masse ent-

stand, und zu Strängen mit 3 mm-Durchmesser extrudiert. Anschließend wurden die Stränge bei 120°C getrocknet, auf eine Länge von ungefähr 0,8 mm gebrochen und schließlich 1 h bei 875°C in einem Drehrohr kalziniert.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Ein Katalysator wurde analog dem Vergleichsbeispiel unter Verwendung des Cercarbonat-Hydrats der Fig.3 (Firma Rhodia) hergestellt.

Elementaranalyse des Katalysators aus dem Beispiel 1:

Kalium, entsprechend 9,3 Gew.-% als K_2O,
Cer, entsprechend 10,7 Gew.-% Ce_2O_4,
Magnesium, entsprechend 2,1 Gew.-% MgO,
Calcium, entsprechend 2,2 Gew.-% CaO,
Molybdän, entsprechend 2,4 Gew.-% MoO_3,
Eisen, entsprechend Fe_2O_3, Differenz zu 100 Gew.-% (rechnerisch)

Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol:

In einer zweistufigen adiabaten Tests-Anlage wurden jeweils 867 ml des Katalysators aus Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen getestet.

Tabelle 2: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol

	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	Vergleichsbeispiel
Temperatur Eingang Reaktor 1	615°C	614°C
Temperatur Eingang Reaktor 2	617°C	623°C
Druck nach Reaktor 2	405 mbar (absolut)	401 mbar (absolut)
LHSV	0,48/h	0,48/h
Dampf / Ethylbenzol (EB)	1,40 kg/kg	1,40 kg/kg
EB-Umsatz nach Reaktorstufe 2	65,5%	63,8%
Styrol-Selektivität nach Reaktorstufe 2	97,4%	97,3%
Toluol-Selektivität nach Reaktorstufe 2	1,92%	1,79%
Benzol-Selektivität nach Reaktorstufe 2	0,67%	0,87%

Patentansprüche

1. Katalysator enthaltend Eisenoxid(e), Alkalimetallverbindung(en) und Ceroxid(e), wobei bei der Herstellung des Katalysators als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden.

2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,25 m^2/g eingesetzt werden.

3. Katalysator nach Anspruch 1, wobei als Cer-Komponente(n) Cercarbonat-Hydrat(e) mit einer BET-Oberfläche von 0,01 bis 0,20 m^2/g eingesetzt werden.

4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Gehalt an Schwefel im Cercarbonat-Hydrat kleiner als 20 Gew.-ppm ist.

5. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei dessen Herstellung als Cer-Komponente mindestens 25 Gew.-% Cercarbonat-Hydrate mit einer BET-Oberfläche von kleiner als 0,30 m^2/g eingesetzt werden.

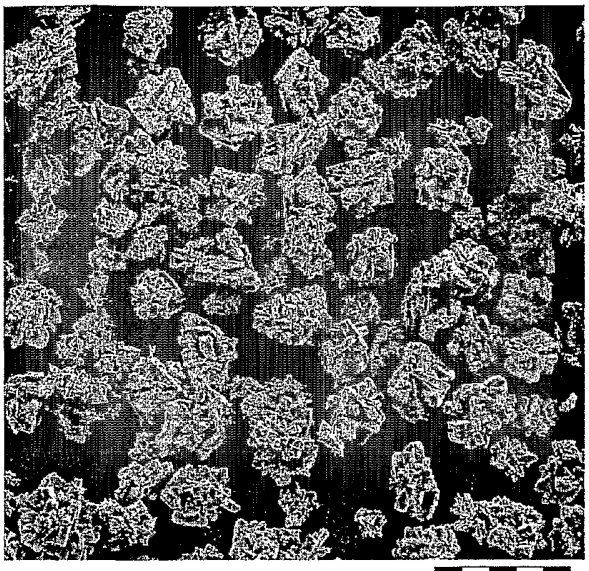
6. Katalysatorbett, in dem mindestens 25 Gew.-% Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 vorliegen.

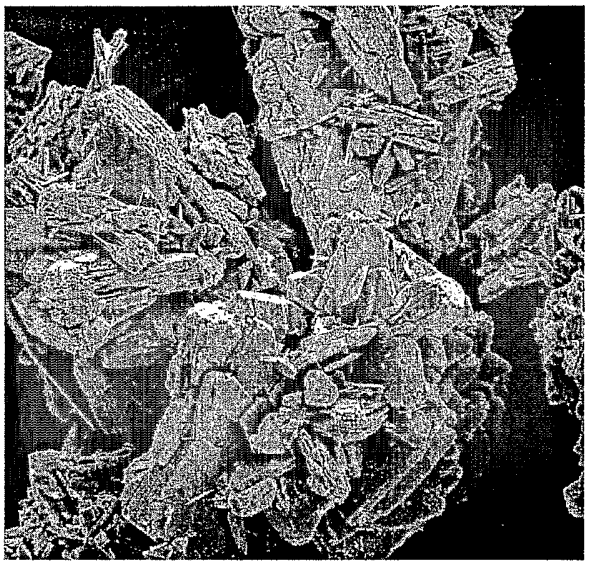
7. Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Katalysatoren gemäß der Ansprüche 1 bis 5.

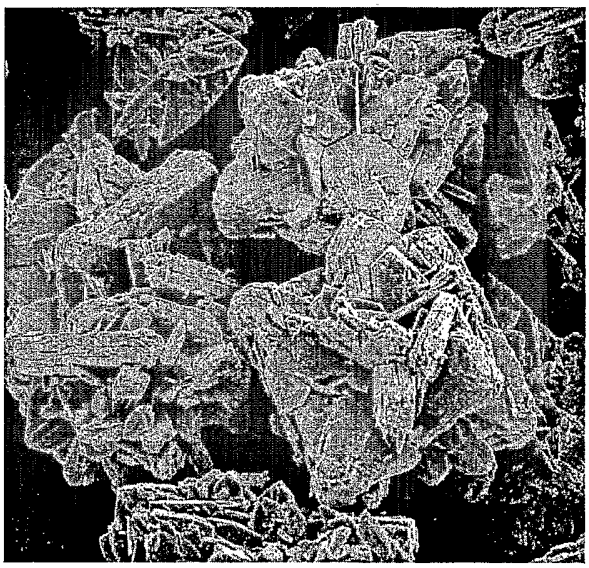
8. Verfahren zur Dehydrierung von Alkenen zu 1,3-Alkadienen unter Verwendung von Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

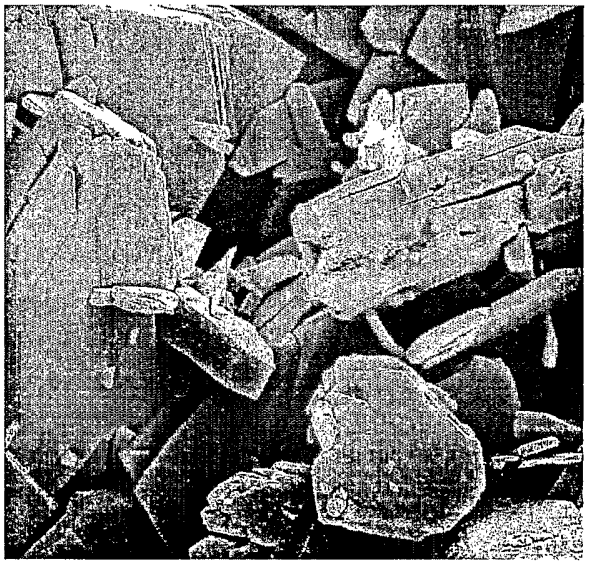
9. Verfahren zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol unter Verwendung von Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

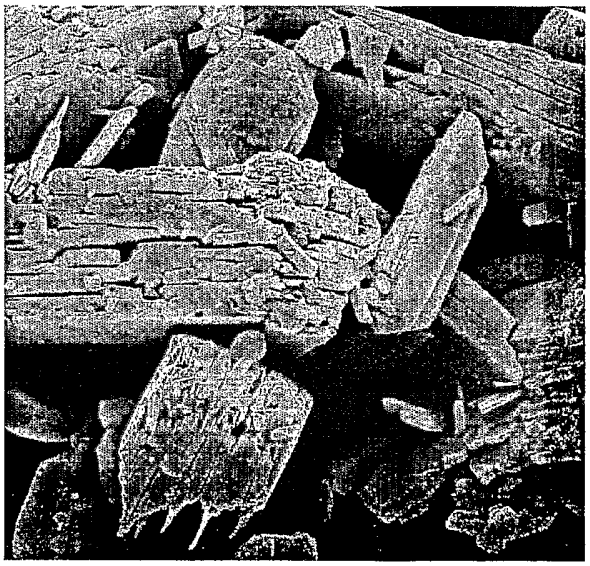
Figur 1



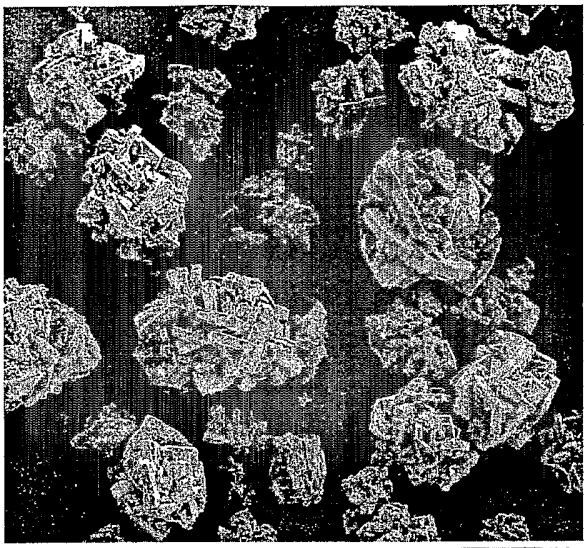


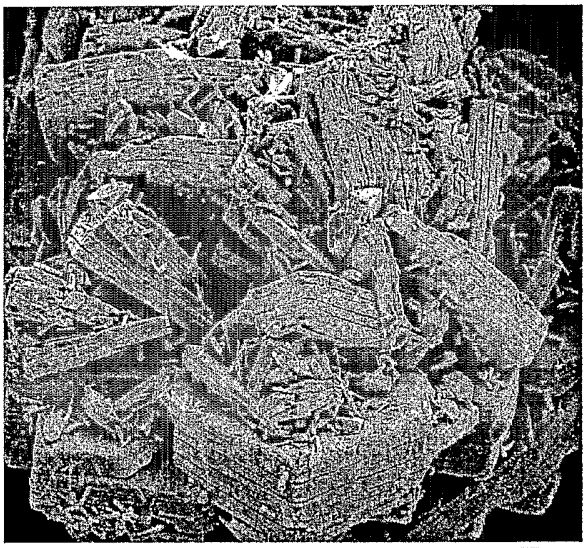


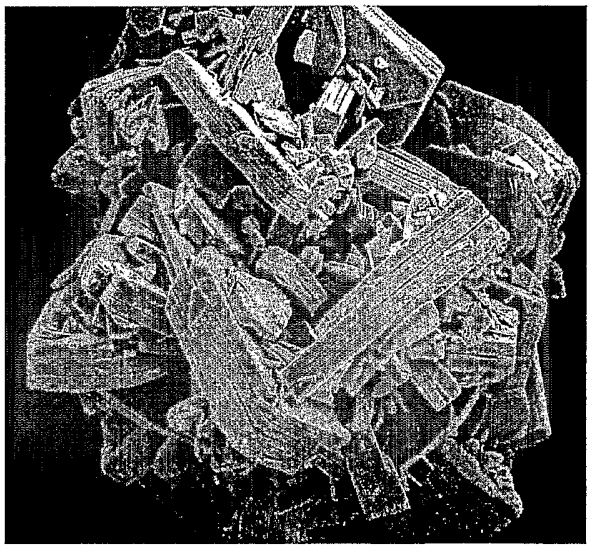


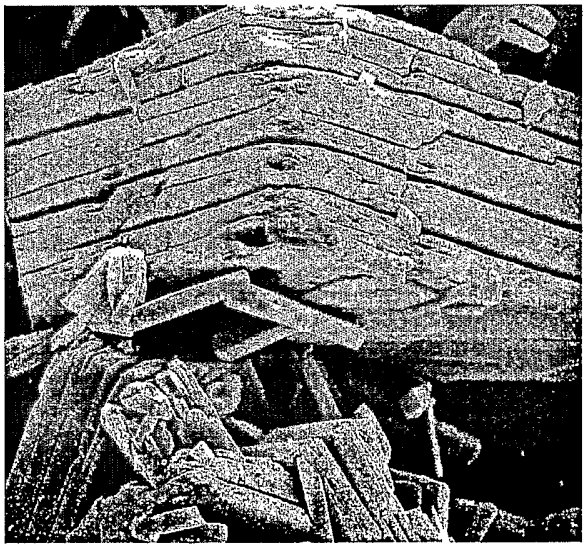


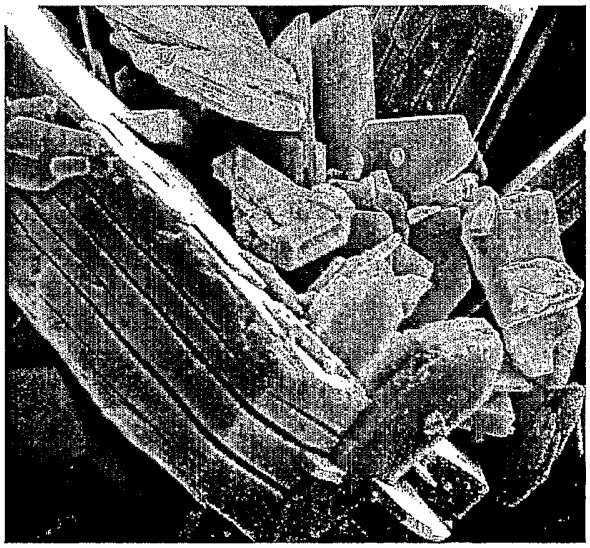
Figur 2



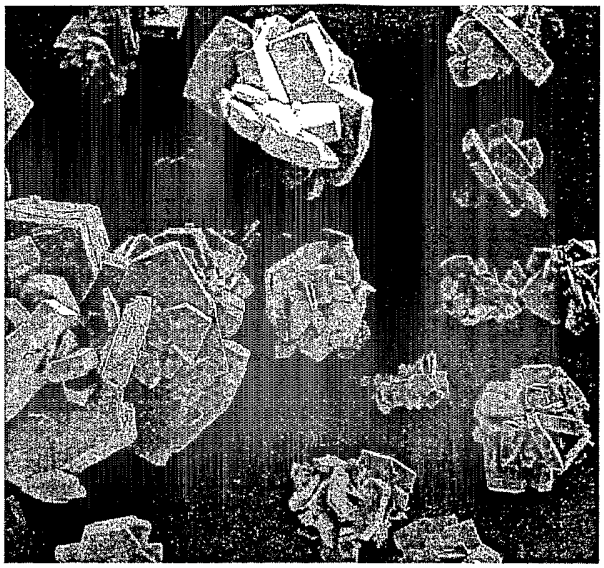


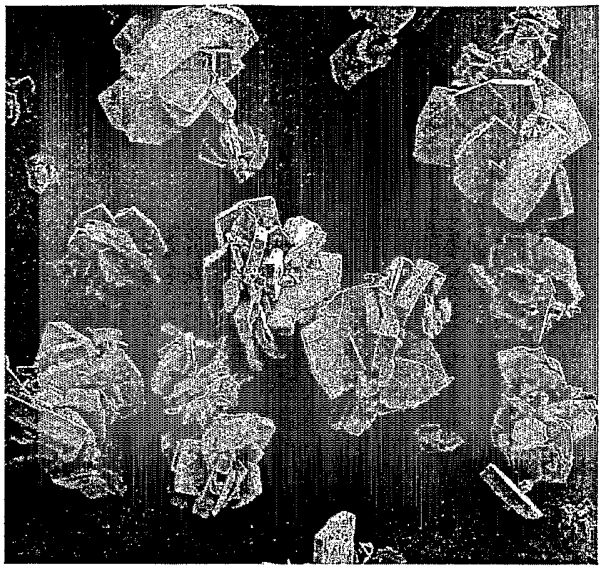


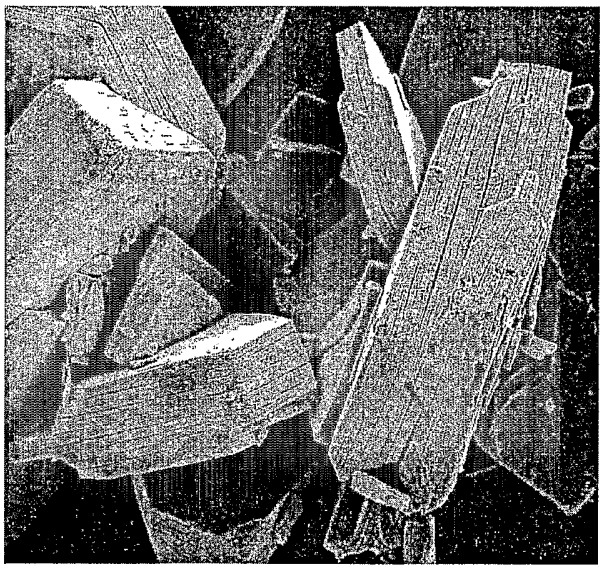


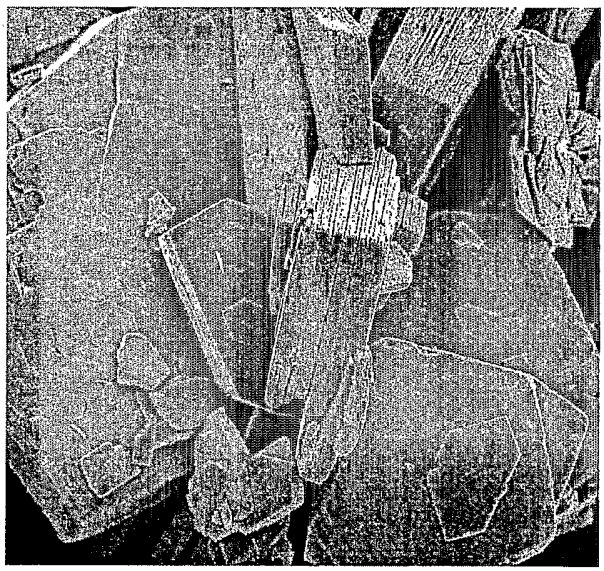


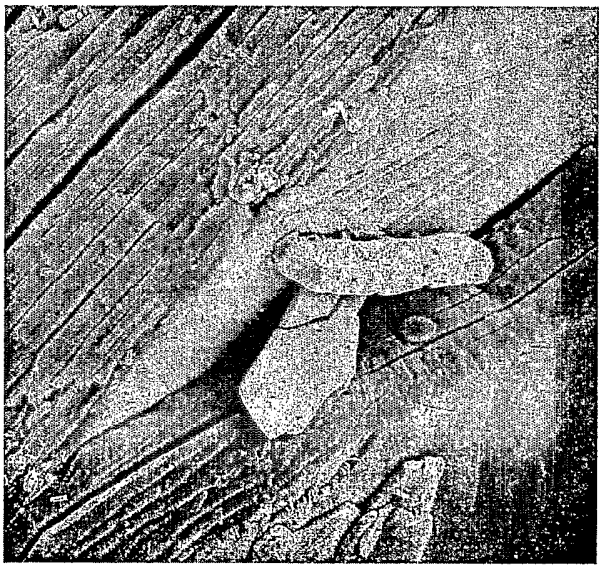
Figur 3

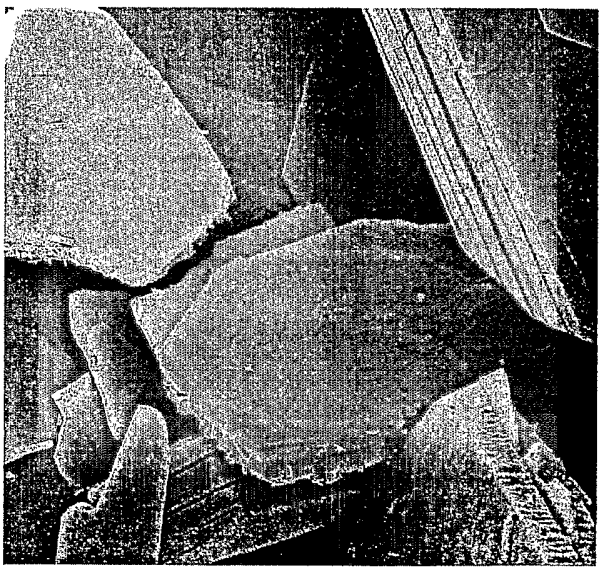

200 : 1
100µm


200 : 1
100µm


1000 : 1
20µm


1000 : 1
20µm


5000 : 1
5µm


5000 : 1
5µm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J23/887 B01J37/04

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

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	DE 101 54 718 A1 (BASF AG) 22 May 2003 (2003-05-22) cited in the application paragraph '0011! - paragraph '0016!; claims; examples	1-9
X	EP 0 177 832 A (NISSAN GIRDLER CATALYST CO., LTD) 16 April 1986 (1986-04-16) cited in the application page 5, line 18 - page 12, line 21; claims; examples; tables	1-9
X	EP 0 894 528 A (SUED CHEMIE MT S.R.L) 3 February 1999 (1999-02-03) cited in the application paragraph '0013! - paragraph '0025!; claims; examples; tables	1-9

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 September 2005	29/09/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	de Cauwer, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008406

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/18458 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 20 June 1996 (1996-06-20) page 3, line 17 - page 9, line 7; claims; examples; tables	1-9
X	EP 0 502 510 A (NISSAN GIRDLER CATALYST CO., LTD; SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN INC) 9 September 1992 (1992-09-09) examples	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10154718 A1	22-05-2003	NONE	
EP 0177832 A	16-04-1986	DE 3569679 D1	01-06-1989
		JP 1715716 C	27-11-1992
		JP 3041215 B	21-06-1991
		JP 61090741 A	08-05-1986
EP 0894528 A	03-02-1999	AU 7859198 A	11-02-1999
		BR 9802810 A	21-12-1999
		CN 1207330 A	10-02-1999
		CZ 9802377 A3	17-02-1999
		HR 980418 A1	30-06-1999
		HU 9801740 A2	28-05-1999
		IT 1293531 B1	01-03-1999
		JP 11104494 A	20-04-1999
		NO 983541 A	02-02-1999
		PL 327785 A1	15-02-1999
		SK 102598 A3	13-04-1999
		US 6184174 B1	06-02-2001
WO 9618458 A	20-06-1996	AU 698764 B2	05-11-1998
		AU 4346296 A	03-07-1996
		CA 2207564 A1	20-06-1996
		CN 1244138 A	09-02-2000
		DE 69533409 D1	23-09-2004
		DE 69533409 T2	01-09-2005
		EP 0956157 A1	17-11-1999
		ES 2222468 T3	01-02-2005
		JP 2000507148 T	13-06-2000
EP 0502510 A	09-09-1992	CA 2062266 A1	06-09-1992
		DE 69206845 D1	01-02-1996
		DE 69206845 T2	15-05-1996
		JP 4277030 A	02-10-1992
		KR 9601416 B1	27-01-1996
		US 5190906 A	02-03-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008406

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/887 B01J37/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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, 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	DE 101 54 718 A1 (BASF AG) 22. Mai 2003 (2003-05-22) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0011! - Absatz '0016!; Ansprüche; Beispiele	1-9
X	EP 0 177 832 A (NISSAN GIRDLER CATALYST CO., LTD) 16. April 1986 (1986-04-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 18 - Seite 12, Zeile 21; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-9
X	EP 0 894 528 A (SUED CHEMIE MT S.R.L) 3. Februar 1999 (1999-02-03) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0013! - Absatz '0025!; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-9

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. September 2005	29/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	de Cauwer, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96/18458 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 3, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 7; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-9
X	EP 0 502 510 A (NISSAN GIRDLER CATALYST CO., LTD; SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN INC) 9. September 1992 (1992-09-09) Beispiele	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008406

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10154718	A1	22-05-2003	KEINE		
EP 0177832	A	16-04-1986	DE	3569679 D1	01-06-1989
			JP	1715716 C	27-11-1992
			JP	3041215 B	21-06-1991
			JP	61090741 A	08-05-1986
EP 0894528	A	03-02-1999	AU	7859198 A	11-02-1999
			BR	9802810 A	21-12-1999
			CN	1207330 A	10-02-1999
			CZ	9802377 A3	17-02-1999
			HR	980418 A1	30-06-1999
			HU	9801740 A2	28-05-1999
			IT	1293531 B1	01-03-1999
			JP	11104494 A	20-04-1999
			NO	983541 A	02-02-1999
			PL	327785 A1	15-02-1999
			SK	102598 A3	13-04-1999
			US	6184174 B1	06-02-2001
WO 9618458	A	20-06-1996	AU	698764 B2	05-11-1998
			AU	4346296 A	03-07-1996
			CA	2207564 A1	20-06-1996
			CN	1244138 A	09-02-2000
			DE	69533409 D1	23-09-2004
			DE	69533409 T2	01-09-2005
			EP	0956157 A1	17-11-1999
			ES	2222468 T3	01-02-2005
			JP	2000507148 T	13-06-2000
EP 0502510	A	09-09-1992	CA	2062266 A1	06-09-1992
			DE	69206845 D1	01-02-1996
			DE	69206845 T2	15-05-1996
			JP	4277030 A	02-10-1992
			KR	9601416 B1	27-01-1996
			US	5190906 A	02-03-1993