

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/124946 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C07C 51/265 (2006.01) C07D 307/89 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/054168
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
7. April 2009 (07.04.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08154169.0 7. April 2008 (07.04.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** WILMER, Hagen [DE/DE]; Ernst-Kunz-Str. 33, 67071 Ludwigshafen (DE). ZÜHLKE, Jürgen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE). LAUTENSACK, Thomas [DE/DE]; Hofwiese 10, 69488 Birkenau (DE). ALLMANN, Hans-Martin [DE/DE]; Luisenstr. 18, 74867 Neunkirchen (DE). ROSOWSKI, Werner [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstr. 137, 68239 Mannheim (DE). DOBNER, Cornelia, Katharina [DE/DE]; Pfarrer-Friedrich-Str. 2a, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** REITSTÖTTER KINZEBACH; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** METHOD FOR STARTING A GAS-PHASE OXIDATION REACTOR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM ANFAHREN EINES GASPHASENOXIDATIONSREAKTORS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for starting a gas-phase oxidation reactor for the oxidation of o-xylol to phthalic acid anhydride, the reactor having at least one catalyst layer, and being temperature-controlled by means of a heat transfer medium, wherein a) the catalyst layer is interrupted by a moderator layer which is catalytically less active than the catalyst, or is catalytically inactive, b) a gas flow is led through the reactor, the flow having an initial load of o-xylol at an initial temperature of the heat transfer medium, c) the gas flow load is increased to a target load at the same time as the temperature of the heat transfer medium is reduced to an operation temperature. The introduction of the moderator layer allows for quicker increase of the loading, and shortening of the start-up time.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, der wenigstens eine Katalysatorlage umfasst und mittels eines Wärmeträgermediums temperierbar ist, wobei man a) die Katalysatorlage durch eine Moderatorlage unterbricht, die katalytisch weniger aktiv als die Katalysatorlage oder katalytisch inaktiv ist, b) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung an o-Xylol und bei einer Anfangstemperatur des Wärmeträgermediums durch den Reaktor leitet, c) die Beladung des Gasstroms auf eine Zielbeladung erhöht und parallel die Temperatur des Wärmeträgermediums auf eine Betriebstemperatur senkt. Durch das Einbringen der Moderatorlage kann die Beladung rascher erhöht und die Anfahrzeit verkürzt werden.



WO 2009/124946 A1

## Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxida-  
tion von o-Xylol. Dazu wird im Allgemeinen ein Gasstrom, der molekularen Sauerstoff  
und o-Xylol umfasst, durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet,  
in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperatur-  
10 regelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salz-  
schmelze, umgeben.

Trotz dieser Thermostatisierung kommt es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung  
sogenannter "Heißer Flecken" (Hot Spots), in denen eine höhere Temperatur herrscht  
als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "Hot Spots" geben Anlass zu Ne-  
15 benreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bil-  
dung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennba-  
rer Nebenprodukte, beispielsweise Phthalid oder Benzoesäure.

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

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

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

40

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

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

Im Fall der technisch bedeutsamen Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid beträgt die Endbeladung z. B. 80 g *o*-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft oder mehr. Die bisher eingesetzten Katalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid werden bei Temperaturen von 360 bis 400 °C angefahren. Dadurch ist gewährleistet, dass die Rest-*o*-Xylolmenge sowie der Gehalt des Unteroxidationsprodukts Phthalid im Rahmen der Emissions- und Qualitätsvorgaben liegen. Im Verlauf der dann folgenden Formierungsphase wird die Salzbadtemperatur abgesenkt (auf üblicherweise etwa 350 °C) und die Beladung kann parallel dazu auf Ziellast erhöht werden.

Die WO 2005/063673 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter Aldehyde und/oder Carbonsäuren durch Partialoxidation an einem Katalysatorfestbett, wobei der Reaktor eine Reaktionszone umfasst, in der als Hauptprodukt ungesättigte Aldehyde anfallen, und in dieser Reaktionszone eine Lage inaktives Material an der Stelle eingeschoben ist, an der die Lage des Hot Spots erwartet wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Anfahren des Gasphasenoxidationsreaktors anzugeben, das eine kurze Anfahrzeit ohne Überschreiten von Emissions- bzw. Qualitätsvorgaben, lange Katalysatorlebensdauer, hohe Ausbeute und geringe Bildung von Nebenprodukten vereint.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors zur Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, der wenigstens eine Katalysatorlage umfasst und mittels eines Wärmeträgermediums temperierbar ist, wobei man

a) die Katalysatorlage durch eine Moderatorlage unterbricht, die katalytisch weniger aktiv als die Katalysatorlage oder katalytisch inaktiv ist,

- b) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung an o-Xylol und bei einer Anfangstemperatur des Wärmetransfermediums durch den Reaktor leitet,
- b) die Beladung des Gasstroms auf eine Zielbeladung erhöht und parallel die Temperatur des Wärmetransfermediums auf eine Betriebstemperatur senkt.

Vorzugsweise ist die Moderatorlage stromaufwärts zur Position eines zu erwartenden Hot Spots angeordnet. "Stromaufwärts zur Position eines zu erwartenden Hot Spots" bedeutet, dass sich der überwiegende Teil der räumlichen Ausdehnung der Moderatorlage stromaufwärts zur Position des Hot Spots befindet. Vorzugsweise befinden sich wenigstens 60 %, insbesondere wenigstens 80 % des Volumens der Moderatorlage stromaufwärts zur Position eines zu erwartenden Hot Spots.

Mit "Position eines zu erwartenden Hot Spots" ist die Stelle im Reaktor gemeint, an der sich in einer identischen Katalysatorschüttung unter identischen Bedingungen, wobei jedoch die Katalysatorlage nicht durch eine Moderatorlage unterbrochen ist, das höchste lokale Temperaturmaximum (maximaler Hot Spot) ausbildet. Wenn z. B. das erfindungsgemäße Verfahren zum Anfahren eines neu befüllten Reaktors angewandt wird, ist die Position des zu erwartenden Hot Spots in der Regel aus früheren Anfahrvorgängen bekannt.

Die genaue Position des maximalen Hot Spots hängt von mehreren Parametern ab, insbesondere der Eintrittstemperatur des Gases in die Katalysatorschüttung, der Aktivität des Katalysators, der Temperatur des Wärmetransfermediums, dem Gasvolumenstrom durch die Katalysatorschüttung, der o-Xylol-Beladung, dem Druck und etwaigen Temperaturinhomogenitäten im Wärmetransfermedium. Da die Position des Hot Spots daher nur schwer theoretisch vorherzusagen ist, wird diese zweckmäßigerweise mittels einer Vergleichsschüttung (ohne Moderatorlage) ermittelt, wie vorstehend ausgeführt.

Das Volumen der Moderatorlage beträgt im Allgemeinen 3 bis 25%, vorzugsweise 5 bis 10% des Volumens der Katalysatorlage, die von der Moderatorlage unterbrochen ist.

Das aus der Katalysatorlage, die von der Moderatorlage unterbrochen ist, austretende Reaktionsgemisch umfasst Phthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid-Unteroxidationsprodukte und nicht umgesetztes o-Xylol. Unter "Phthalsäureanhydrid-Unteroxidationsprodukten" werden C<sub>8</sub>-Körper mit niedrigerer Oxidationsstufe als Phthalsäureanhydrid verstanden, die zu Phthalsäureanhydrid weiter oxidierbar sind. Hierzu zählen vor allem o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid. Phthalsäureanhydrid macht vorzugsweise mehr als 90 Mol-% der Summe von Phthalsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid-Unteroxidationsprodukten aus.

In bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Reaktor wenigstens zwei in Strömungsrichtung des Gasstroms hintereinander angeordnete Katalysatorlagen unterschiedlicher Aktivität, insbesondere drei, vier oder fünf Katalysatorlagen. Die aufeinanderfolgenden Katalysatorlagen unterscheiden sich in ihrer Aktivität.

5

Es sind verschiedene Konfigurationen der Aktivitätsabstufung möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt die Aktivität der Katalysatoren in Strömungsrichtung des Gasstroms von der am nächsten zum Gaseintritt gelegenen Katalysatorlage zu der am nächsten zum Gasaustritt gelegenen Katalysatorlage von einer Katalysatorlage zur nächsten stetig zu.

10

Unter Aktivität eines Katalysators bzw. einer Katalysatorlage wird der Umsatz verstanden, der unter identischen Bedingungen (insbesondere hinsichtlich Katalysatorvolumen, volumenbezogener Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity GHSV) bzw. Luftmenge, Temperatur des Wärmeträgermediums, Kohlenwasserstoff-Beladung des gasförmigen Stroms) in einer Testanlage gemessen wird. Je höher der Umsatz eines Katalysators bzw. einer Katalysatorlage desto höher ist dessen/deren Aktivität. Diese Methode ist insbesondere zum Vergleich von Aktivitäten bzw. zur Bestimmung relativer Katalysatoraktivitäten geeignet.

15

20

Falls der Reaktor mehr als eine Katalysatorlage umfasst, unterbricht die Moderatorlage vorzugsweise die am meisten stromaufwärts gelegene, d. h. zum Reaktoreingang gelegene, Katalysatorlage.

25

Im Allgemeinen regelt man die Erhöhung der Beladung des Gasstroms so, dass die Temperatur am Hot Spot in der Katalysatorlage einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet, da ab einer bestimmten Hot Spot-Temperatur der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann, wobei die Selektivität sowie die Lebensdauer des Katalysators beeinträchtigt werden. Die Hot Spot-Temperatur kann anhand des Temperaturprofils bestimmt werden, das z. B. mittels Thermoelementen, die in Thermoröhren in verschiedenen Höhen, z. B. äquidistant, angeordnet sind, oder mit einem in der Höhe verschiebbaren Thermoelement leicht bestimmt werden kann.

30

35

Bei Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Titandioxid umfasst, überschreitet die Hot Spot-Temperatur vorzugsweise einen Wert von 450 °C nicht.

Man kann die Beladung des Gasstroms mit o-Xylol z. B. mit einer Rate von 0,5 bis 10 g/Nm<sup>3</sup>.Tag erhöhen.

40

In der Regel ist die Anfangsbeladung wenigstens 30 g/Nm<sup>3</sup> niedriger als die Zielbeladung. Die Mindestbeladung des Gasstroms beträgt im Allgemeinen 30 g o-Xylol/ Nm<sup>3</sup>,

weil die gleichmäßige Verdüsung des flüssig dosierten o-Xylols erst ab dieser Menge gewährleistet ist.

5 Als Zielbeladung wird die Beladung des Gasstroms mit o-Xylol im stationären Zustand, d. h. nach beendeter Anfahrphase während des produktiven Betriebs des Reaktors angesehen. Die Zielbeladung beträgt im Allgemeinen 60 bis 110 g/Nm<sup>3</sup>, meist 80 bis 100 g/Nm<sup>3</sup>.

10 Im Allgemeinen ist die Anfangstemperatur wenigstens 30 °C höher als die Betriebstemperatur, meist 35 bis 50 °C höher als die Betriebstemperatur. Unter Betriebstemperatur wird die Temperatur des Wärmeträgermediums im stationären Zustand, d. h. nach beendeter Anfahrphase während des produktiven Betriebs des Reaktors angesehen. Zur Kompensation nachlassender Katalysatoraktivität kann man im Betriebszustand die Temperatur des Wärmetransfermediums allerdings langfristig erhöhen (weniger als 10 °C/Jahr).

15 Im Allgemeinen beträgt die Betriebstemperatur 340 bis 365 °C, vorzugsweise 345 bis 355 °C.

20 Die Erfindung sieht eine Moderatorlage vor, die so angeordnet ist, dass sie vom Gasstrom, der die stromaufwärts gelegene Katalysatorschüttung verlässt, passiert wird, bevor dieser in die stromabwärts gelegene Katalysatorschüttung eintritt.

25 Die erfindungsgemäß vorgesehene Moderatorlage bewirkt eine Abkühlung des Gasstroms, bevor dieser in die Schüttung des stromabwärts zur Moderatorlage angeordneten Katalysators eintritt. Aufgrund der Abkühlung bildet sich im stromabwärts zur Moderatorlage gelegenen Teil der Katalysatorschüttung ein weniger ausgeprägter Hot Spot aus. daher kann beim Anfahren die Beladung des Gasstroms mit o-Xylol rascher gesteigert werden und so die Anfahrzeit verkürzt werden.

30 Die Moderatorlage besteht zweckmäßigerweise aus einer Schüttung eines teilchenförmigen Materials. Im Hinblick auf ein leichtes Befüllen des Reaktors und einen gleichmäßigen Druckverlust weist das teilchenförmige Material zweckmäßigerweise ähnliche Dimensionen auf wie die Katalysatorteilchen.

35 Die Moderatorlage kann katalytisch inaktiv sein. In diesem Fall besteht sie aus einem inerten Material, wie es z. B. auch als Katalysatorträger verwendet wird. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Quarz (SiO<sub>2</sub>), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Die Moderatorlage kann auch Gewebe, Gestricke oder Gewirke aus Fasern oder Metalldrähten umfassen.

Die Moderatorlage kann auch katalytische Aktivität aufweisen. In diesem Fall ist die Moderatorlage weniger katalytisch aktiv als die Katalysatorschüttung, die von der Moderatorlage unterbrochen wird. Dies kann durch einen hohen Gehalt deaktivierender  
5 Zusätze, geringen Aktivmasseanteil, Verdünnung eines Katalysators mit inertem Material und/oder andere Maßnahmen, die dem Fachmann geläufig sind, erreicht werden.

Zumindest in der Katalysatorlage, die durch die erfindungsgemäß vorgesehene Moderatorlage unterbrochen wird, und vorzugsweise in allen Katalysatorlagen kommen vorzugsweise  
10 zumindest Katalysatoren zum Einsatz, deren katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) und Titandioxid (vorzugsweise in der Anatas-Modifikation) umfasst. Maßnahmen zur Steuerung der Aktivität von Gasphasenoxidationskatalysatoren auf Basis von Vanadiumpentoxid und Titandioxid sind dem Fachmann an sich bekannt.

15 So können in der katalytisch aktiven Masse Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen.

Als aktivitäts- bzw. selektivitätsbeeinflussende Faktoren seien beispielhaft Alkalimetallverbindungen, insbesondere Cäsiumoxid, Lithium-, Kalium-, Natrium- und Rubidiumoxid,  
20 sowie phosphor- oder schwefelhaltige Verbindungen genannt.

Eine weitere Möglichkeit der Aktivitätssteuerung besteht in der Variation des Anteils der Aktivmasse oder des  $V_2O_5$ -Gehalts am Gesamtgewicht des Katalysators, wobei höhere Aktivmassen- oder  $V_2O_5$ -Gehalte eine höhere Aktivität bedingen und umgekehrt.  
25

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich im Allgemeinen um Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Die Schichtdicke der katalytisch  
30 tisch aktiven Masse beträgt in der Regel 0,02 bis 0,2 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 mm. Im Allgemeinen weisen die Katalysatoren eine schalenförmig aufgebrachte Aktivmasseschicht auf einem inerten Träger auf.

Als inertes Trägermaterial können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der  
35 Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $SiO_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $Al_2O_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Das Trägermaterial ist in der Regel nicht-porös. Als vorteilhafte  
40 Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Scha-

- lenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Bevorzugt wird Steatit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm oder von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 5 bis 9 mm und einer Länge von 4 bis 7 mm verwendet.
- 10 Die Aufbringung der einzelnen Schichten des Schalenkatalysators kann mit beliebigen an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen in der Dragiertrommel oder Beschichtung mit einer Lösung oder Suspension in einer Wirbelschicht. Dabei können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von
- 15 Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei mit Vorteil Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt werden. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen
- 20 über 150 °C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 200 °C. Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.
- 25

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit drei Katalysatorlagen weisen die Katalysatoren folgende Zusammensetzung auf (wobei die erste Lage die in Strömungsrichtung des Gasstroms am weitesten stromaufwärts angeordnete Lage ist):

30

für die erste Lage:

7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

35 6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid

1,2 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid enthält und als Rest auf 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g

40

für die zweite Lage:



- 7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
- 5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid
  - 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
- 5 0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g
- 10 für die dritte Lage:  
8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
- 5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid
  - 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
- 15 0 bis 0,3 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g.
- 20 Das Verhältnis der von der ersten, zweiten und dritten Lage eingenommenen Volumina beträgt vorzugsweise 100 bis 200 : 40 bis 100 : 40 bis 100.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit vier Katalysatorlagen weisen die Katalysatoren folgende Zusammensetzung auf (wobei die
- 25 erste Lage die in Strömungsrichtung des Gasstroms am weitesten stromaufwärts angeordnete Lage ist):

- für die erste Lage:
- 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
- 6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid
  - 1,2 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
  - 0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
- enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation
- 35 mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m<sup>2</sup>/g

- für die zweite Lage:
- 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
- 4 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid
  - 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
  - 0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation  
mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35 m<sup>2</sup>/g

5 für die dritte Lage:

7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

10 0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid  
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation  
mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 40 m<sup>2</sup>/g

15 für die vierte Lage:

8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:

10 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid

0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

20 0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)  
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation  
mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m<sup>2</sup>/g.

25 Das Verhältnis der von der ersten, zweiten, dritten und vierten Lage eingenommenen  
Volumina beträgt vorzugsweise 80 bis 160 : 30 bis 100 : 30 bis 100 : 30 bis 100.

30 Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nach-  
geschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07  
018 oder DE-A 20 05 969 A beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei im  
Vergleich zum Katalysator der letzten Lage vorzugsweise einen noch aktiveren Kataly-  
sator.

35 Die Katalysatoren werden üblicherweise in Reaktionsrohre gefüllt, die in von außen auf  
die Reaktionstemperatur, beispielsweise mit einem Wärmeträgermedium, z. B. einer  
Salzschmelze, thermostatisiert sind. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird  
der Gasstrom bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450 °C, vorzugsweise von  
320 bis 420 °C und besonders bevorzugt von 340 bis 400 °C und bei einem Überdruck  
von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raum-  
geschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h<sup>-1</sup> geleitet.

40

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen  
von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch ge-

eignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit o-Xylol erzeugt. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten. Vorzugsweise verwendet man Luft.

Man kann zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatieren, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern eingesetzt werden können. Vorzugsweise wird die Gasphasenoxidation ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer Temperatur des Wärmeträgermediums durchgeführt. Vorzugsweise wird das Wärmeträgermedium im Gegenstrom zur Strömungsrichtung des Reaktionsgases in den Reaktionsrohren geführt. Als Temperatur des Wärmetransfermediums wird im Allgemeinen dessen Temperatur beim Eintritt in den Reaktor angesehen.

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

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf (Tage) der Beladung des Gasstroms ( $\text{g}/\text{Nm}^3$ ) beim Anfahren eines Reaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid für ein vierlagiges Katalysatorsystem, dessen erste Lage durch eine Moderatorlage unterbrochen ist (erfindungsgemäß), und ein entsprechendes Katalysatorsystem ohne Moderatorlage (nicht erfindungsgemäß).

Fig. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Hot Spot-Temperaturen in einer stromaufwärts zu einer Moderatorlage gelegenen Schüttung eines Katalysators 1 (CL1a) und einer stromabwärts zur Moderatorlage gelegenen Schüttung des Katalysators 1 (CL1b).

Fig. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Salzbadtemperatur beim Anfahren eines Reaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid für ein vierlagiges Katalysatorsystem, dessen erste Lage durch eine Moderatorlage unterbrochen ist (erfindungsgemäß), und ein entsprechendes Katalysatorsystem ohne Moderatorlage (nicht erfindungsgemäß).

Vergleichsbeispiel

Es wurden die folgenden Katalysatoren 1 bis 4 verwendet. Die Katalysatoren umfassten Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , AD x L x ID) mit aufgebrachtener Aktivmasse.

Katalysator 1: Aktivmassenanteil: 8,0 % des Gesamtgewichts des Katalysators. Aktivmassenzusammensetzung (nach Kalzination bei 400 °C für 4 h): 7,1 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,8 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,36 Gew.-% Cs.

- 5 Katalysator 2: Aktivmassenanteil: 8,0 % des Gesamtgewichts des Katalysators. Aktivmassenzusammensetzung (nach Kalzination bei 400 °C für 4 h): 7,1 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,4 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,26 Gew.-% Cs.

- 10 Katalysator 3: Aktivmassenanteil: 8,0 % des Gesamtgewichts des Katalysators. Aktivmassenzusammensetzung (nach Kalzination bei 400 °C für 4 h): 7,1 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,4 Gew.-% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,10 Gew.-% Cs.

- 15 Katalysator 4: Aktivmassenanteil: 8,0 % des Gesamtgewichts des Katalysators. Aktivmassenzusammensetzung (nach Kalzination bei 400 °C für 4 h): 20,0 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,38 Gew.-% P.

- 20 Als Reaktor verwendete man einen Reaktor, bestehend aus einem Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm und einer Länge von 360 cm. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Beginnend mit dem Katalysator 4 wurden die obigen Katalysatoren eingefüllt so dass sich folgende Schüttungslängenverteilung ergab: 130/50/70/70 cm (Katalysator 1/Katalysator 2/Katalysator 3/Katalysator 4).

- 25 Der Reaktor umfasste außerdem ein Thermorohr, das eine Temperaturmessung axial entlang der Katalysatorschüttungen erlaubte. Zu diesem Zweck enthielt das Thermorohr zusätzlich zum Katalysatorfestbett eine lediglich mit einem Temperaturmessfühler beschickte, im Thermorohr längs desselben zentriert geführte Thermohülse (Außendurchmesser 4 mm).

- 30 Zum Betrieb der Anlage wurde ein Luft/o-Xylol-Gemisch bei einer Salzbadtemperatur von etwa 350 °C von oben nach unten durch den Hauptreaktor geleitet. Die Beladung des Luftstroms mit o-Xylol wurde im Verlauf von 60 Tagen von 30 g/Nm<sup>3</sup> auf 100 g/nm<sup>3</sup> gesteigert, wie durch die quadratischen Symbole in Fig. 1 gezeigt. Gleichzeitig wurde die Salzbadtemperatur von 390 °C auf 355 °C gesenkt, wie durch die quadratischen  
35 Symbole in Fig. 3 gezeigt.

Erfindungsgemäßes Beispiel:

- 40 Das Vergleichsbeispiel wurde wiederholt, wobei jedoch nach 60 cm Schicht des Katalysators 1 eine 10 cm lange katalytisch inaktive Schicht aus Steatitringen (7 mm Außendurchmesser, 4mm Höhe, 4 mm Innendurchmesser mit zwei Einkerbungen an den Stirnseiten) als Moderatorlage eingebracht wurde. Es ergab sich folgende Schüttungs-

längenverteilung: 60/10/60/50/70/70 cm (Katalysator 1a/Moderatorlage/Katalysator 1b/Katalysator 2/Katalysator 3/Katalysator 4).

5 Die Beladung des Luftstroms mit o-Xylol wurde im Verlauf von 40 Tagen von 30 g/Nm<sup>3</sup> auf 100 g/nm<sup>3</sup> gesteigert, wie durch die dreieckigen Symbole in Fig. 1 gezeigt. Gleichzeitig wurde die Salzbadtemperatur von 390 °C auf 353 °C gesenkt, wie durch die dreieckigen Symbole in Fig. 3 gezeigt.

10 Fig. 2 zeigt den Verlauf der Hot Spot-Temperatur in der stromaufwärts zur Moderatorlage gelegenen Schüttung des Katalysators 1 (CL1a) und der stromabwärts zur Moderatorlage gelegenen Schüttung des Katalysators 1 (CL1b). Zunächst bildet sich ein Hot Spot im zum Reaktoreingang gelegenen Bereich der Schüttung CL1a aus. Solange sich der Hot Spot in der Schüttung CL1a befindet, kann der Katalysator nicht schneller beladen werden als im Vergleichsbeispiel. Mit weiterer Absenkung der Salzbadtemperatur (Fig. 3) springt die Reaktion zunehmend später an und der Hot Spot verschiebt sich in der Katalysatorschüttung weiter stromabwärts. Es kommt zur Verlagerung des Hot Spots von der stromaufwärts zur Moderatorlage gelegenen Schüttung des Katalysators 1 (CL1a) zur stromabwärts zur Moderatorlage gelegenen Schüttung des Katalysators 1 (CL1b). Durch die Zwischenkühlung kann die Beladung sehr viel schneller erhöht werden. Die Zielbeladung wird schon nach etwa 40 Tagen erreicht, während es im Vergleichsbeispiel (quadratische Symbole) 60 Tage sind.

15

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Anfahren eines Gasphasenoxidationsreaktors zur Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, der wenigstens eine Katalysatorlage umfasst und mittels eines Wärmeträgermediums temperierbar ist, wobei man  
5  
a) die Katalysatorlage durch eine Moderatorlage unterbricht, die katalytisch weniger aktiv als die Katalysatorlage oder katalytisch inaktiv ist,  
10  
b) einen Gasstrom mit einer Anfangsbeladung an o-Xylol und bei einer Anfangstemperatur des Wärmetransfermediums durch den Reaktor leitet,  
c) die Beladung des Gasstroms auf eine Zielbeladung erhöht und parallel die Temperatur des Wärmetransfermediums auf eine Betriebstemperatur  
15 senkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Moderatorlage stromaufwärts zur Position eines zu erwartenden Hot Spots angeordnet ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Volumen der Moderatorlage 3 bis 25% des Volumens der Katalysatorlage beträgt, die von der Moderatorlage unterbrochen ist.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Reaktor wenigstens zwei in Strömungsrichtung des Gasstroms hintereinander angeordnete Katalysatorlagen unterschiedlicher Aktivität umfasst und die Moderatorlage die am meisten stromaufwärts gelegene Katalysatorlage unterbricht.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Erhöhung der Beladung des Gasstroms so regelt, dass die Temperatur am Hot Spot in der Katalysatorlage einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreitet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Grenzwert der Temperatur am Hot Spot 450 °C beträgt.  
35
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Anfangsbeladung wenigstens 30 g/Nm<sup>3</sup> niedriger ist als die Zielbeladung.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Anfangstemperatur wenigstens 30 °C höher ist als die Betriebstemperatur.  
40

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zielbeladung 60 bis 110 g/Nm<sup>3</sup> beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Betriebstemperatur 340 bis 365 °C beträgt
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Beladung mit einer Rate von 0,5 bis 10 g/Nm<sup>3</sup>.Tag erhöht.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Katalysatorlage einen Katalysator enthält, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Titandioxid umfasst.

Fig. 1

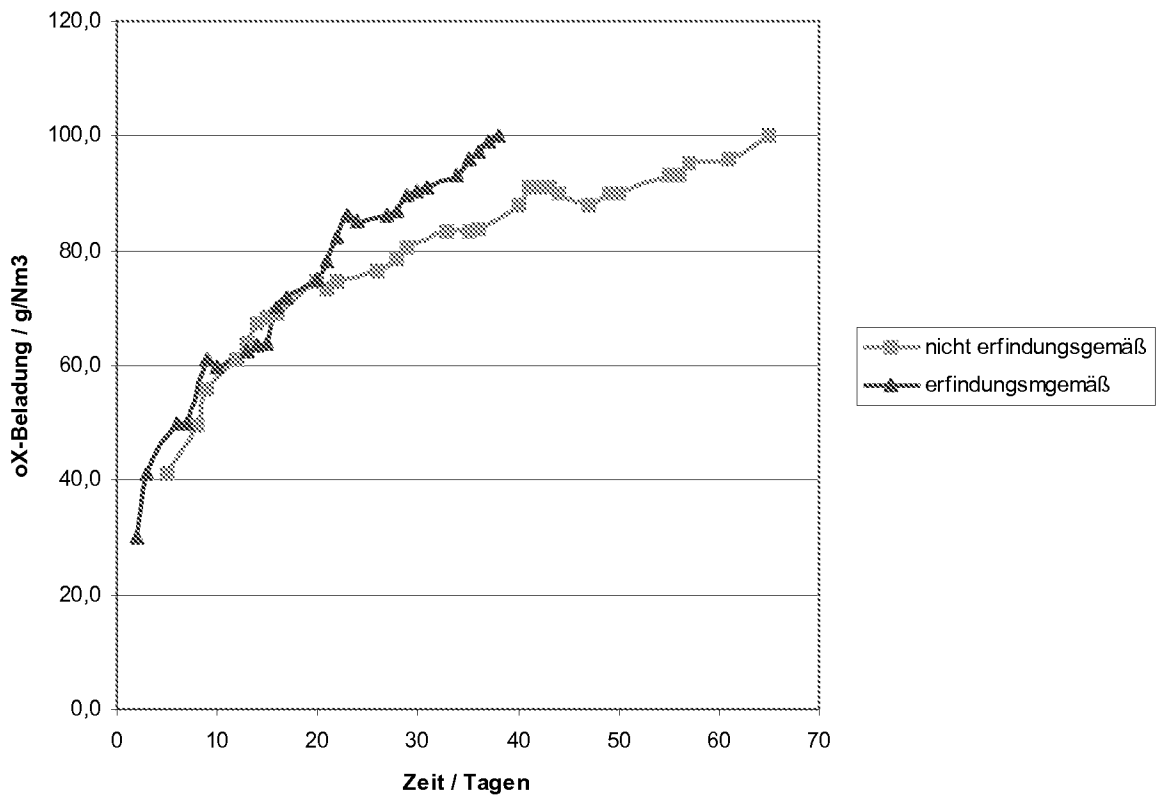




Fig. 2

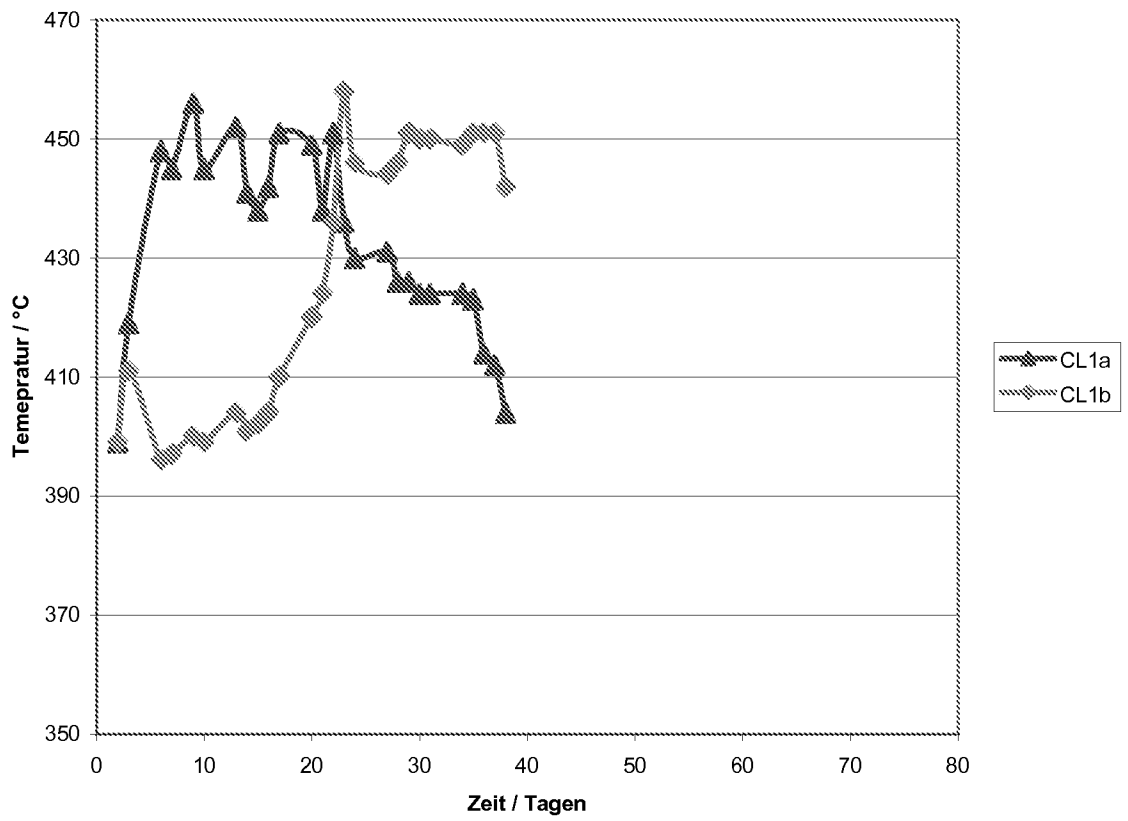
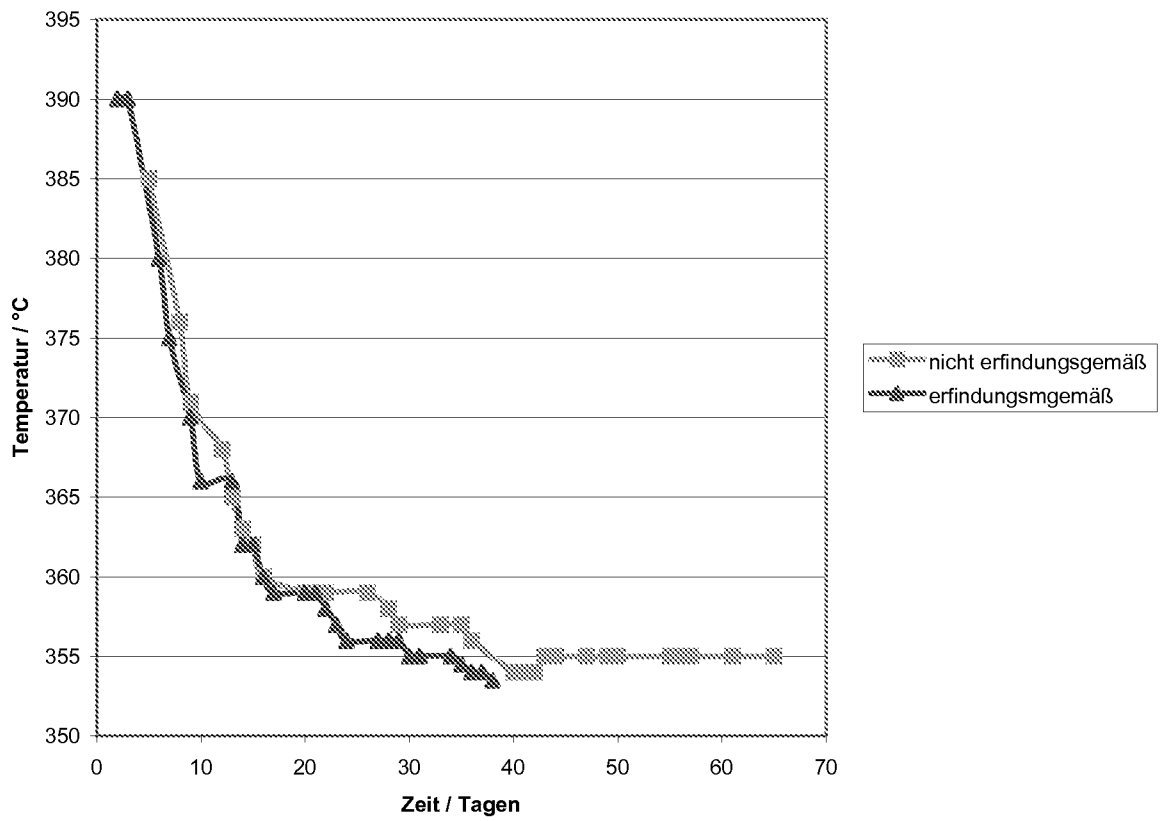


Fig. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/054168

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C51/265 C07D307/89		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C07D		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 852 413 A (BASF AG [DE]) 7 November 2007 (2007-11-07) paragraphs [0004], [0014], [0044], [0045]; claims 1-10; figures 1,2 -----	1-12
A	DE 198 23 262 A1 (BASF AG [DE]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 2, line 47 - line 52 -----	1-12
A	DE 29 48 163 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 4 June 1980 (1980-06-04) Seite 7, dritter Absatz; -----	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* 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 *V* 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	
31 Juli 2009	11/08/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Kleidernigg, Oliver	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/054168
---

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1852413	A	07-11-2007	AR 060672 A1	02-07-2008
			CN 101432257 A	13-05-2009
			EP 2016040 A1	21-01-2009
			WO 2007125096 A1	08-11-2007
			KR 20090017545 A	18-02-2009
			US 2009171101 A1	02-07-2009
DE 19823262	A1	02-12-1999	CN 1303383 A	11-07-2001
			WO 9961433 A1	02-12-1999
			EP 1084115 A1	21-03-2001
			ES 2197684 T3	01-01-2004
			ID 27092 A	01-03-2001
			JP 2002516319 T	04-06-2002
			TW 444004 B	01-07-2001
			US 6700000 B1	02-03-2004
DE 2948163	A1	04-06-1980	BE 880291 A1	17-03-1980
			FR 2442843 A1	27-06-1980
			GB 2039457 A	13-08-1980
			IT 1209149 B	10-07-1989
			JP 1280613 C	13-09-1985
			JP 55073675 A	03-06-1980
			JP 60003307 B	26-01-1985
			NL 7908630 A	02-06-1980
			SU 1147244 A3	23-03-1985
			US 4284571 A	18-08-1981
			US 4481304 A	06-11-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/054168

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C07C51/265 C07D307/89		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTÉ GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C07D		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 852 413 A (BASF AG [DE]) 7. November 2007 (2007-11-07) Absätze [0004], [0014], [0044], [0045]; Ansprüche 1-10; Abbildungen 1,2	1-12
A	DE 198 23 262 A1 (BASF AG [DE]) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 2, Zeile 47 - Zeile 52	1-12
A	DE 29 48 163 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 4. Juni 1980 (1980-06-04) Seite 7, dritter Absatz;	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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	
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
*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)	*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	
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <p style="text-align: center;">31. Juli 2009</p>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <p style="text-align: center;">11/08/2009</p>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <p style="text-align: center;">Kleidernigg, Oliver</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1852413	A	07-11-2007	AR 060672 A1 02-07-2008
			CN 101432257 A 13-05-2009
			EP 2016040 A1 21-01-2009
			WO 2007125096 A1 08-11-2007
			KR 20090017545 A 18-02-2009
			US 2009171101 A1 02-07-2009
DE 19823262	A1	02-12-1999	CN 1303383 A 11-07-2001
			WO 9961433 A1 02-12-1999
			EP 1084115 A1 21-03-2001
			ES 2197684 T3 01-01-2004
			ID 27092 A 01-03-2001
			JP 2002516319 T 04-06-2002
			TW 444004 B 01-07-2001
			US 6700000 B1 02-03-2004
			DE 2948163
FR 2442843 A1 27-06-1980			
GB 2039457 A 13-08-1980			
IT 1209149 B 10-07-1989			
JP 1280613 C 13-09-1985			
JP 55073675 A 03-06-1980			
JP 60003307 B 26-01-1985			
NL 7908630 A 02-06-1980			
SU 1147244 A3 23-03-1985			
US 4284571 A 18-08-1981			
US 4481304 A 06-11-1984			