

(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
12. Juni 2014 (12.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/086813 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 37/03 (2006.01) **B01J 35/10** (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) **C07C 5/48** (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/075453

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2013 (04.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12195846.6 6. Dezember 2012 (06.12.2012) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **GRÜNE, Philipp**; Ifflandstraße 16, 68161 Mannheim (DE). **RÜTTINGER, Wolfgang**; R7, 6, 68161 Mannheim (DE). **HAMMEN, Oliver**; Kirchstraße 25, 67587 Wintersheim (DE). **WALSDORFF, Christian**; Wittelsbachstraße 61, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **SCHUCK, Alexander**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- 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 THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF N-BUTENES TO BUTADIENE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR OXIDATIVEN DEHYDRIERUNG VON N-BUTENEN ZU BUTADIEN

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst which is obtainable from a catalyst precursor comprising a catalytically active multimetal oxide which contains molybdenum and at least one further metal and is of the general formula (I) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$, in which the variables have the following meaning: $X^1 = W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd$ and/or Mg ; $X^2 = Li, Na, K, Cs$ and/or Rb , $a = 0.1$ to 7 , preferably 0.3 to 1.5 ; $b = 0$ to 5 , preferably 2 to 4 ; $c = 0$ to 10 , preferably 3 to 10 ; $d = 0$ to 10 ; $e = 0$ to 5 , preferably 0.1 to 2 ; $f = 0$ to 24 , preferably 0.1 to 2 ; $g = 0$ to 2 , preferably 0.01 to 1 ; and $x =$ a number which is determined by the valency and frequency of the elements in (I) that are different from oxygen, characterized in that the catalyst has the shape of a hollow cylinder, wherein the inner diameter is 0.2 to 0.8 -times the outer diameter and the length is 0.5 to 2.5 -times the outer diameter, and in that the catalyst precursor does not contain pore formers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_x$, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen: $X^1 = W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd$ und/oder Mg ; $X^2 = Li, Na, K, Cs$ und/oder Rb , $a = 0,1$ bis 7 , vorzugsweise $0,3$ bis $1,5$; $b = 0$ bis 5 , vorzugsweise 2 bis 4 ; $c = 0$ bis 10 , vorzugsweise 3 bis 10 ; $d = 0$ bis 10 ; $e = 0$ bis 5 , vorzugsweise $0,1$ bis 2 ; $f = 0$ bis 24 , vorzugsweise $0,1$ bis 2 ; $g = 0$ bis 2 , vorzugsweise $0,01$ bis 1 ; und $x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Form eines Hohlzylinders aufweist, wobei der Innendurchmesser das $0,2$ bis $0,8$ -fache des Außendurchmessers und die Länge das $0,5$ bis $2,5$ -fache des Außendurchmessers ist, und dass der Katalysatorvorläufer keinen Porenbildner enthält.

WO 2014/086813 A1

Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Katalysator, insbesondere einen Schalenkatalysator zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, dessen Verwendung sowie ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien.

10 Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie und wird beispielsweise zur Herstellung von Synthetikgummi (Butadien-Homopolymere, Styrol-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Kautschuk) oder zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) eingesetzt. Butadien wird ferner zu Sulfolan, Chloropren und 1,4-Hexamethyldiamin (über 1,4-Dichlorbuten und Adipinsäuredinitril) umgesetzt. Durch Dimerisierung von Butadien kann ferner Vinylcyclohexen erzeugt werden, welches zu Styrol dehydriert werden
15 kann.

Butadien kann durch thermische Spaltung (Steam-Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, wobei üblicherweise von Naphtha als Rohstoff ausgegangen wird. Beim Steam-Cracken von Naphtha fällt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, Allen, Butanen, Butenen, Butadien, Butinen, Methylallen, C₅-
20 und höheren Kohlenwasserstoffen an.

Butadien kann auch durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen (1-Buten und/oder 2-Buten) erhalten werden. Als Ausgangsgasgemisch für die oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu
25 Butadien kann jedes beliebige n-Butene enthaltende Gemisch benutzt werden. Beispielsweise kann eine Fraktion verwendet werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und/oder 2-Buten) enthält und aus der C₄-Fraktion eines Naphtha-Crackers durch Abtrennen von Butadien und Isobuten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder deren Gemische umfassen und
30 durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

n-Butene enthaltende Gasgemische, die als Ausgangsgas in der oxidativen Dehydrierung von
35 n-Butenen zu Butadien eingesetzt werden, können auch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan enthaltenden Gasgemischen hergestellt werden. WO2005/063658 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butan mit den Schritten

- 40 A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms a;
B) Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms a in mindestens eine erste Dehydrierzone und nicht-oxidative katalytische Dehydrierung von n-Butan, wobei ein Produkt-

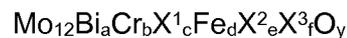
gasstrom b enthaltend n-Butan, 1-Buten, 2-Buten, Butadien, Wasserstoff, leichtsiedende Nebenbestandteile und gegebenenfalls Wasserdampf erhalten wird;

- 5 C) Einspeisung des Produktgasstroms b der nicht-oxidativen katalytischen Dehydrierung und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine zweite Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von 1-Buten und 2-Buten, wobei ein Produktgasstrom c enthaltend n-Butan, 2-Buten, Butadien, Wasserstoff, leichtsiedende Nebenbestandteile und Wasserdampf erhalten wird, welcher einen höheren Gehalt an Butadien als der Produktgasstrom b aufweist;
- 10 D) Abtrennung von Wasserstoff, der leichtsiedenden Nebenbestandteile und von Wasserdampf, wobei ein C₄-Produktgasstrom d im Wesentlichen bestehend aus n-Butan, 2-Buten und Butadien erhalten wird;
- 15 E) Trennung des C₄-Produktgasstroms d in einen im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehenden Rückführstrom e1 und einen im Wesentlichen aus Butadien bestehenden Stroms e2 durch Extraktivdestillation und Rückführung des Stroms e1 in die erste Dehydrierzone.

20 Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine besonders effektive Ausnutzung der Rohstoffe aus. So werden Verluste des Rohstoffs n-Butan durch Rückführung von nicht umgesetztem n-Butan in die Dehydrierung minimiert. Durch die Koppelung von nicht-oxidativer katalytischer Dehydrierung und oxidativer Dehydrierung wird eine hohe Butadien-Ausbeute erzielt. Das Verfahren ist im Vergleich zur Erzeugung von Butadien durch Cracken durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet. Es fallen keine Koppelprodukte an. Es entfällt die aufwendige Abtrennung von Butadien aus dem Produktgasgemisch des Crackprozesses.

25 WO2009/124945 offenbart einen Schalenkatalysator für die oxidative Dehydrierung von 1-Buten und/oder 2-Buten zu Butadien, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend

- 30 (a) einen Trägerkörper,
- (b) eine Schale enthaltend (i) ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel



35 mit

- 40 X¹ = Co und/oder Ni,
 X² = Si und/oder Al,
 X³ = Li, Na, K, Cs und/oder Rb,
 0,2 ≤ a ≤ 1,
 0 ≤ b ≤ 2,
 2 ≤ c ≤ 10,

$$0,5 \leq d \leq 10,$$

$$0 \leq e \leq 10,$$

$$0 \leq f \leq 0,5 \text{ und}$$

y = eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

und (ii) mindestens einen Porenbildner.

Als Trägerkörper für die Schalenkatalysatoren werden Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm eingesetzt.

WO 2010/137595 offenbart einen Multimetalloxidkatalysator für die oxidative Dehydrierung von Alkenen zu Dienen, der zumindest Molybdän, Bismut und Cobalt umfasst, der allgemeinen Formel



In dieser Formel ist X mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Zink (Zn), Cer (Ce) und Samarium (Sm). Y ist mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) und Thallium (Tl). Z ist mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Bor (B), Phosphor (P), Arsen (As) und Wolfram (W). a-j stehen für den Atomanteil des jeweiligen Elements, wobei a=12, b = 0,5–7, c = 0–10, d = 0–10, (wobei c+d = 1–10), e = 0,05–3, f = 0–2, g = 0,04–2, h = 0–3 und i = 5–48 sind. Über die Geometrie der Katalysatorformkörper werden keine näheren Angaben gemacht. In den Ausführungsbeispielen wird ein Katalysator der Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Na}_{0,35}\text{B}_{0,2}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{24}$ in Form von Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 4 mm in der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien eingesetzt.

Bei der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien können Koksvorläufer gebildet werden, die schließlich zur Verkokung und Deaktivierung des Katalysators und zu Ablagerungen und Verstopfungen in Leitungen und Bauteilen hinter dem Oxidehydrierungsreaktor (ODH-Reaktor) führen können. Solche Koksvorläufer sind beispielsweise Styrol, Anthrachinon und Fluorenon.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien bereit zu stellen, bei dem weniger Koksvorläufer gebildet werden.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Katalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend

ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I)



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

5

$X^1 =$ W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd und/oder Mg;

$X^2 =$ Li, Na, K, Cs und/oder Rb,

$a =$ 0,1 bis 7, vorzugsweise 0,3 bis 1,5;

$b =$ 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4;

10 $c =$ 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;

$d =$ 0 bis 10;

$e =$ 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2;

$f =$ 0 bis 24, vorzugsweise 0,1 bis 2;

$g =$ 0 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1; und

15 $x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird;

dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Form eines Hohlzylinders aufweist, wobei der Innendurchmesser das 0,2 bis 0,8-fache des Außendurchmessers und die Länge das 0,5 bis 2,5-fache des Außendurchmessers ist, und dass der Katalysatorvorläufer keinen Porenbildner enthält.

20

Es wurde überraschender Weise gefunden, dass die Bildung von Koks vorläufern druckabhängig ist. So nimmt die Bildung bestimmter Koks vorläufer wie Styrol, Anthrachinon und Fluorenon bei Drücken am Reaktoreingang oberhalb von 1,3 bar absolut überproportional stark zu. Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren weisen einen besonders geringen Druckverlust auf, so dass die oxidative Dehydrierung insgesamt bei einem niedrigeren Druck durchgeführt werden kann.

25

Der Einsatz von Porenbildnern kann die Transporteigenschaften im Katalysatorkorn verbessern. Er führt aber zu einem stark erhöhten Aufwand in der Katalysatorproduktion, weil eventuelle zusätzliche Prozessschritte eingeführt werden müssen. Weiterhin müssen die Bedingungen der thermischen Nachbehandlung genau überwacht werden, um eine zu schnelle Zersetzung des Porenbildners zu verhindern. Außerdem kann die Abriebsfestigkeit eines Katalysators durch den Einsatz eines Porenbildners stark verringert werden. Abrieb des Katalysators kann sich im Reaktorbett ansammeln und zu einem starken Anstieg des Druckverlusts führen.

30

Der erfindungsgemäße Katalysator kann ein Vollmaterialkatalysator oder ein Schalenkatalysator sein. Falls er ein Schalenkatalysator ist, weist er einen Trägerkörper (a) und eine Schale (b) enthaltend das katalytisch aktive, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I) auf. Die Schale (b) des Katalysator-Vorläufers enthält keinen Porenbildner.

40

Bevorzugte Katalysatoren weisen die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (4 bis 10 mm) x (2 bis 8 mm) x (2 bis 10 mm) auf. Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (5 bis 8 mm) x (3 bis 5 mm) x (2 bis 6 mm) auf.

5

Ist der Katalysator ein Schalenkatalysator, so weist der Trägerkörper (a) bevorzugt die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (4 bis 10 mm) x (2 bis 8 mm) x (2 bis 10 mm) auf. Besonders bevorzugte weist der Trägerkörper die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (5 bis 8 mm) x (3 bis 5 mm) x (2 bis 6 mm) auf. Die Schichtdicke D der Schale (b) aus einer Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltenden Multimetalloxidmasse liegt in der Regel bei 5 bis 1000 μm . Bevorzugt sind 10 bis 800 μm , besonders bevorzugt 50 bis 600 μm und ganz besonders bevorzugt 80 bis 500 μm .

10

Der Druckverlust einer Katalysatorschüttung kann über folgende Beziehung charakterisiert werden

15

$$\frac{f}{dp} = \frac{\Delta p / l}{Gv}$$

wobei f der Druckverlustbeiwert ist, dp die charakteristische Länge der Schüttungspartikel, Δp der Druckverlust über die Schüttung, l die Länge der Schüttung, v die Gasgeschwindigkeit und G die Querschnittsbelastung. Die Querschnittsbelastung gibt den Massenstrom an Eduktgas bezogen auf die Querschnittsfläche der Reaktorrohre an. Die Querschnittsbelastung beträgt in der Regel 1-5 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ und der Druckverlust 20-400 mbar pro Meter Schüttungslänge. Bei einer Querschnittsbelastung von 3 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$, einer Schüttungslänge von 5 m und einer Gasgeschwindigkeit von 2 m/s weist eine Schüttung des Katalysators im Allgemeinen einen Druckverlust von 100 bis 2000 mbar, bevorzugt von 250 bis 1500 mbar und besonders bevorzugt von 350 bis 1000 mbar auf. Der Quotient f/dp beträgt dann im Allgemeinen 333-6667 m^{-1} , bevorzugt 833-5000 m^{-1} und noch mehr bevorzugt 1167-3333 m^{-1} .

20

25

Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem Mo-Bi-O-haltigen Multimetalloxidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Im Allgemeinen enthält das Katalysatorsystem noch weitere zusätzliche Komponenten aus der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems, wie beispielsweise Kalium, Cäsium, Magnesium, Zirkon, Chrom, Nickel, Cobalt, Cadmium, Zinn, Blei, Germanium, Lanthan, Mangan, Wolfram, Phosphor, Cer, Aluminium oder Silizium. Auch eisenhaltige Ferrite wurden als Katalysatoren vorgeschlagen.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Cobalt und/oder Nickel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Mangan.

40

Beispiele für Mo-Bi-Fe-O-haltige Multimetalloxide sind Mo-Bi-Fe-Cr-O- oder Mo-Bi-Fe-Zr-O-haltige Multimetalloxide. Bevorzugte Systeme sind beispielsweise beschrieben in US 4,547,615

($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4,424,141

($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), DE-A 25 30 959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$,

$\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ und

$\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3,911,039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959

5 und DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281

($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4,336,409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$),

DE-A 26 00 128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$) und DE-A 24 40 329

10 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Besonders bevorzugte katalytisch aktive, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxide weisen die allgemeine Formel (Ia) auf:

15
$$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Cr}_e\text{X}^1_f\text{X}^2_g\text{O}_y \quad (\text{Ia}),$$

mit

$\text{X}^1 = \text{Si, Mn und/oder Al,}$

20 $\text{X}^2 = \text{Li, Na, K, Cs und/oder Rb,}$

$0,2 \leq a \leq 1,$

$0,5 \leq b \leq 10,$

$0 \leq c \leq 10,$

$0 \leq d \leq 10,$

25 $2 \leq c + d \leq 10$

$0 \leq e \leq 2,$

$0 \leq f \leq 10$

$0 \leq g \leq 0,5$

30 $y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (Ia) bestimmt wird.

Bevorzugt sind Katalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse von den beiden Metallen Co und Ni nur Co aufweist ($d = 0$). Bevorzugte ist X^1 Si und/oder Mn und X^2 ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs, besonders bevorzugt ist $\text{X}^2 = \text{K}$.

35 Der stöchiometrische Koeffizient a in Formel (Ia) beträgt vorzugsweise $0,4 \leq a \leq 1$, besonders bevorzugt $0,4 \leq a \leq 0,95$. Der Wert für die Variable b liegt vorzugsweise im Bereich $1 \leq b \leq 5$ und besonders bevorzugt im Bereich $2 \leq b \leq 4$. Die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten c + d liegt bevorzugt im Bereich $4 \leq c + d \leq 8$, und besonders bevorzugt im Bereich $6 \leq c + d \leq 8$. Der stöchiometrische Koeffizient e liegt bevorzugt im Bereich $0,1 \leq e \leq 2$, und besonders bevorzugt im Bereich $0,2 \leq e \leq 1$. Der stöchiometrische Koeffizient g ist zweckmäßigerweise ≥ 0 . Bevorzugt ist $0,01 \leq g \leq 0,5$ und besonders bevorzugt gilt $0,05 \leq g \leq 0,2$.

40

Der Wert für den stöchiometrischen Koeffizienten des Sauerstoffs, y , ergibt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der Kationen unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität. Günstig sind erfindungsgemäße Schalenkatalysatoren mit katalytisch aktiven Oxidmassen, deren molares Verhältnis von Co/Ni wenigstens 2:1, bevorzugt wenigstens 3:1 und besonders bevorzugt wenigstens 4:1 beträgt. Am besten liegt nur Co vor.

Der Schalenkatalysator wird hergestellt, indem man auf den Trägerkörper mittels eines Bindemittels eine Schicht enthaltend das Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxid aufbringt, den beschichteten Trägerkörper (Schalenkatalysator-Vorläufer) trocknet und thermisch behandelt.

Die das Multimetalloxid enthaltende Schicht des Schalenkatalysator-Vorläufers enthält vor der abschließenden thermischen Behandlung keine Porenbildner wie Malonsäure, Melamin, Nonylphenoethoxylat, Stearinsäure, Glucose, Stärke, Fumarsäure und Bernsteinsäure.

Erfindungsgemäß zu verwendende feinteilige, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxide sind grundsätzlich dadurch erhältlich, dass man von Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten der katalytisch aktiven Oxidmasse ein inniges Trockengemisch erzeugt und das innige Trockengemisch bei einer Temperatur von 150 bis 650 °C kalziniert.

Herstellung des Katalysators

Herstellung der Multimetalloxidmassen

Zur Herstellung von geeigneten feinteiligen Multimetalloxidmassen geht man von bekannten Ausgangsverbindungen der von Sauerstoff verschiedenen elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis aus, und erzeugt aus diesen ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch, welches dann einer thermischen Behandlung (Kalzination) unterworfen wird. Dabei kann es sich bei den Quellen entweder bereits um Oxide handeln, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

Geeignete Ausgangsverbindungen des Molybdäns sind auch dessen Oxoverbindungen (Molybdate) oder die von diesen abgeleiteten Säuren.

Geeignete Ausgangsverbindungen von Bi, Cr, Fe und Co sind insbesondere deren Nitrate.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann prinzipiell in trockener Form oder in Form der wässrigen Lösungen oder Suspensionen erfolgen.

Eine wässrige Suspension kann beispielsweise durch das Vereinigen einer Lösung, die wenigstens Molybdän enthält, und einer wässrigen Lösung, die die übrigen Metalle enthält, hergestellt werden. Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle können in beiden Lösungen vorliegen. Durch Vereinigen der Lösungen wird eine Fällung durchgeführt, die zur Bildung einer Suspension führt. Die Temperatur der Fällung kann höher als Raumtemperatur, bevorzugt von 30 °C bis 95 °C, und besonders bevorzugt von 35 °C bis 80 °C, sein. Die Suspension kann danach über einen gewissen Zeitraum bei erhöhter Temperatur gealtert werden. Der Alterungszeitraum liegt im Allgemeinen zwischen 0 und 24 Stunden, bevorzugt zwischen 0 und 12 Stunden, und besonders bevorzugt zwischen 0 und 8 Stunden. Die Temperatur der Alterung ist im Allgemeinen zwischen 20 °C und 99 °C, bevorzugt zwischen 30 °C und 90 °C, und besonders bevorzugt zwischen 35 °C und 80 °C. Während der Fällung und Alterung der Suspension wird diese im Allgemeinen durch Rühren gemischt. Der pH Wert der gemischten Lösungen oder Suspension liegt im Allgemeinen zwischen pH 1 und pH 12, bevorzugt zwischen pH 2 und pH 11 und besonders bevorzugt zwischen pH 3 und pH 10.

Durch Entfernen des Wassers wird ein Feststoff hergestellt der eine innige Mischung der zugegebenen Metallkomponenten darstellt. Der Trocknungsschritt kann im Allgemeinen durch Eindampfen, Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen oder dergleichen durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Trocknung durch Sprühtrocknen. Die Suspension wird hierzu bei erhöhter Temperatur mit einem Sprühkopf, dessen Temperatur sich im Allgemeinen bei 120 °C bis 300 °C befindet, zerstäubt und das getrocknete Produkt bei einer Temperatur von >60 °C gesammelt. Die Restfeuchte, bestimmt durch Trocknung des Sprühpulvers bei 120 °C, beträgt im Allgemeinen weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew. % und besonders bevorzugt weniger als 12 Gew. %.

Herstellung von Vollmaterialkatalysatoren

Das Sprühpulver wird in einem weiteren Schritt in einen Formkörper überführt. Als Formungshilfsmittel (Gleitmittel) kommen z.B. Wasser, Bortrifluorid oder Graphit in Betracht. Bezogen auf die zum Katalysatorvorläuferformkörper zu formende Masse werden in der Regel ≤ 10 Gew.-%, meist ≤ 6 Gew.-%, vielfach ≤ 4 Gew.- % an Formungshilfsmittel zugesetzt. Üblicherweise beträgt die vorgenannte Zusatzmenge $>0,5$ Gew.-%. Erfindungsgemäß bevorzugtes Gleithilfsmittel ist Graphit.

Die Kalzinierung des Katalysatorvorläuferformkörpers erfolgt in der Regel bei Temperaturen, die 350 °C überschreiten. Normalerweise wird im Rahmen der thermischen Behandlung die Temperatur von 650 °C jedoch nicht überschritten. Erfindungsgemäß vorteilhaft wird im Rahmen der thermischen Behandlung die Temperatur von 600 °C, bevorzugt die Temperatur von 550 °C und besonders bevorzugt die Temperatur von 500 °C nicht überschritten. Ferner wird beim erfindungsgemäßen Verfahren im Rahmen der thermischen Behandlung des Katalysatorvorläuferformkörpers vorzugsweise die Temperatur von 380 °C, mit Vorteil die Temperatur von 400 °C, mit besonderem Vorteil die Temperatur von 420 °C und ganz besonders bevorzugt die Temperatur von 440 °C überschritten. Dabei kann die thermische Behandlung in ihrem zeitli-

chen Ablauf auch in mehrere Abschnitte gegliedert sein. Beispielsweise kann zunächst eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C, vorzugsweise von 220 bis 280 °C, und daran anschließend eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von 400 bis 600 °C, vorzugsweise von 430 bis 550 °C durchgeführt werden. Normalerweise nimmt die thermische Behandlung des Katalysatorvorläuferformkörpers mehrere Stunden (meist mehr als 5 h) in Anspruch. Häufig erstreckt sich die Gesamtdauer der thermischen Behandlung auf mehr als 10 h. Meist werden im Rahmen der thermischen Behandlung des Katalysatorvorläuferformkörpers Behandlungsdauern von 45 h bzw. 35 h nicht überschritten. Oft liegt die Gesamtbehandlungsdauer unterhalb von 30 h. Vorzugsweise werden bei der thermischen Behandlung des Katalysatorvorläuferformkörpers 500 °C nicht überschritten und die Behandlungsdauer im Temperaturfenster von ≥ 400 °C erstreckt sich auf 5 bis 30 h.

Die Kalzinierung der Katalysatorvorläuferformkörper kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH_3 , CO und/oder H_2 oder Methan) erfolgen. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum ausgeführt werden. Prinzipiell kann die thermische Behandlung der Katalysatorvorläuferformkörper in den unterschiedlichsten Ofentypen wie z.B. beheizbare Umluftkammern, Hordenöfen, Drehrohröfen, Bandkalzinierer oder Schachtöfen durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung der Katalysatorvorläuferformkörper in einer Bandkalziniervorrichtung, wie sie die DE-A 10046957 und die WO 02/24620 empfehlen. Die thermische Behandlung der Katalysatorvorläuferformkörper unterhalb von 350 °C verfolgt in der Regel die thermische Zersetzung der in den Katalysatorvorläuferformkörpern enthaltenen Quellen der elementaren Konstituenten des angestrebten Katalysators. Häufig erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren diese Zersetzungsphase im Rahmen des Aufheizens auf Temperaturen < 350 °C.

Die katalytisch aktive Multimetalloxidmasse kann Chromoxid enthalten. Als Ausgangsstoffe kommen neben den Oxiden vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Die thermische Zersetzung von Chrom(III)verbindungen zu Chrom(III)oxid erfolgt unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff, hauptsächlich zwischen 70-430 °C über mehrere Chrom(VI)-haltige Zwischenstufen (siehe zum Beispiel J. Therm. Anal. Cal., 72, 2003, 135 und Env. Sci. Tech. 47, 2013, 5858). Die Anwesenheit von Chrom(VI)oxid ist für die katalytische Oxydehydrierung von Alkenen zu Dienen, speziell von Butenen zu Butadien, nicht erforderlich. Auf Grund der Toxizität und Umweltschädlichkeit von Cr(VI)oxid soll die Aktivmasse daher weitgehend frei von Chrom(VI)oxid sein. Der Chrom(VI)oxid-Gehalt hängt weitgehend von Kalzinationsbedingungen ab, insbesondere der höchsten Temperatur im Kalzinierschritt ab und von dessen Haltedauer. Hier gilt, dass je höher die Temperatur ist und je länger die Haltedauer, desto geringer ist der Gehalt an Chrom(VI)oxid.

Der nach der Kalzination erhaltene Formkörper aus katalytisch aktiver Multimetalloxidmasse kann als Vollmaterialkatalysator eingesetzt werden. Der Formkörper aus Multimetalloxidmasse kann weiterhin zur Herstellung eines Schalenkatalysators durch Mahlen in ein feinteiliges Pulver überführt werden, das dann mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die äußere Oberfläche

eines Trägerkörpers aufgebracht werden kann. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse wird dabei selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepasst.

5 Herstellung von Schalenkatalysatoren

Für erfindungsgemäße Schalenkatalysatoren geeignete Trägermaterialien sind poröse oder bevorzugt unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat (z.B. Steatit des Typs C 220 der Fa. CeramTec). Die Materialien der Trägerkörper sind chemisch inert.

Die Trägermaterialien können porös oder nicht porös sein. Vorzugsweise ist das Trägermaterial nicht porös (Gesamtvolumen der Poren, bezogen auf das Volumen des Trägerkörpers, vorzugsweise ≤ 1 Vol.-%).

Bevorzugte Hohlzylinder als Trägerkörper weisen eine Länge von 2 bis 10 mm und einen Außendurchmesser von 4 bis 10 mm auf. Die Wanddicke liegt darüber hinaus vorzugsweise bei 1 bis 4 mm. Besonders bevorzugte ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 5 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Ein Beispiel sind Ringe der Geometrie 7 mm x 4 mm x 3 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge) als Trägerkörper.

Die Schichtdicke D aus einer Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltenden Multimetalloxidmasse liegt in der Regel bei 5 bis 1000 μm . Bevorzugt sind 10 bis 800 μm , besonders bevorzugt 50 bis 600 μm und ganz besonders bevorzugt 80 bis 500 μm .

Das Aufbringen des Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltenden Multimetalloxids auf die Oberfläche des Trägerkörpers kann entsprechend den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren erfolgen, beispielsweise wie in US-A 2006/0205978 sowie EP-A 0 714 700 beschrieben.

Im Allgemeinen werden die feinteiligen Massen auf die Oberfläche des Trägerkörpers mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels aufgebracht. Als flüssiges Bindemittel kommt z.B. Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder eine Lösung einer organischen Substanz (z.B. eines organischen Lösungsmittels) in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel in Betracht.

Besonders vorteilhaft wird als flüssiges Bindemittel eine Lösung bestehend aus 20 bis 95 Gew.-% Wasser und 5 bis 80 Gew.-% einer organischen Verbindung verwendet. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an den vorgenannten flüssigen Bindemitteln 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

Bevorzugt sind generell solche organischen Bindemittel bzw. Bindemittelanteile, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) ≥ 100 °C, vorzugsweise ≥ 150 °C

5 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt der Siedepunkt oder Sublimationspunkt solcher organischen Bindemittel bzw. Bindemittelanteile bei Normaldruck gleichzeitig unterhalb der im Rahmen der Herstellung des Molybdän enthaltenden feinteiligen Multimetalloxids angewandten höchsten Kalzinationstemperatur. Üblicherweise liegt diese höchste Kalzinationstemperatur bei $\leq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, häufig bei $\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 Besonders bevorzugte flüssige Bindemittel sind Lösungen, die aus 20 bis 95 Gew.-% Wasser und 5 bis 80 Gew.-% Glycerin bestehen. Vorzugsweise beträgt der Glycerinanteil in diesen wässrigen Lösungen 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%.

15 Das Aufbringen des Molybdän enthaltenden feinteiligen Multimetalloxids kann in der Weise erfolgen, dass man die feinteilige Masse aus Molybdän enthaltendem Multimetalloxid in dem flüssigen Bindemittel dispers verteilt und die dabei resultierende Suspension auf bewegte und gegebenenfalls heiße Trägerkörper aufsprüht, wie beschrieben in DE-A 1642921, DE-A 2106796 und die DE-A 2626887. Nach Beendigung des Aufsprühens kann, wie in DE-A 2909670 beschrieben, durch Überleiten von heißer Luft der Feuchtigkeitsgehalt der resultierenden Schalenkatalysatoren verringert werden.

20 Bevorzugt wird man aber die Trägerkörper zunächst mit dem flüssigen Bindemittel befeuchten und nachfolgend die feinteilige Masse aus Multimetalloxid dadurch auf die Oberfläche des mit Bindemittel angefeuchteten Trägerkörpers aufbringen, dass man die befeuchteten Trägerkörper in der feinteiligen Masse wälzt. Zur Erzielung der gewünschten Schichtdicke wird das vorstehend beschriebene Verfahren vorzugsweise mehrmals wiederholt, d. h. der grundbeschichtete Trägerkörper wird wiederum befeuchtet und dann durch Kontakt mit trockener feinteiliger Masse
25 beschichtet.

Für eine Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich die Anwendung des in der DE-A 2909671 offenbarten Verfahrens, jedoch vorzugsweise unter Verwendung der in der EP-A 714700 empfohlenen Bindemittel. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einen vorzugsweise geeigneten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel 30 bis 90°) rotierenden Drehbehälter (z.B. Drehteller oder Dragierkessel) gefüllt. Der rotierende Drehbehälter führt die hohlzylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinander folgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen ist zweckmäßiger Weise eine Düse, durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem zu verwendenden flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden.
35 Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige Masse zuzuführen, beispielsweise über eine Schüttelrinne. Die kontrolliert befeuchteten Trägerkörper nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche der zylinderförmigen Trägerkörper zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.
40

Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauf folgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüse, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Wei-

terbewegung eine weitere Schicht feinteiliger Masse aufnehmen zu können usw.. Eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich. Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann, teilweise oder vollständig, durch abschließende Wärmezufuhr, z.B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N₂ oder Luft, erfolgen. Ein besonderer Vorzug der vorstehend beschriebenen Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass in einem Arbeitsgang Schalenkatalysatoren mit schichtförmig aus zwei oder mehr unterschiedlichen Massen bestehenden Schalen hergestellt werden können. Bemerkenswerterweise bewirkt das Verfahren dabei sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinander folgenden Schichten aneinander, als auch der Grundsicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers. Dies gilt auch im Fall von ringförmigen Trägerkörpern.

Die Temperaturen, die notwendig sind um das Entfernen des Haftvermittlers zu bewirken, liegen unterhalb der höchsten Kalzinationstemperatur des Katalysators, im Allgemeinen zwischen 200 °C und 600 °C. Bevorzugt wird der Katalysator auf 240 °C bis 500 °C erhitzt, und besonders bevorzugt auf Temperaturen zwischen 260 °C und 400 °C. Die Zeit zum Entfernen des Haftvermittlers kann mehrere Stunden betragen. Der Katalysator wird im Allgemeinen zwischen 0.5 und 24 Stunden auf die genannte Temperatur erhitzt um den Haftvermittler zu entfernen. Bevorzugt ist die Zeit zwischen 1.5 und 8 Stunden, und besonders bevorzugt zwischen 2 und 6 Stunden. Eine Umströmung des Katalysators mit einem Gas kann das Entfernen des Haftvermittlers beschleunigen. Das Gas ist bevorzugt Luft oder Stickstoff, und besonders bevorzugt Luft. Das Entfernen des Haftvermittlers kann zum Beispiel in einem gasdurchströmten Ofen oder in einer geeigneten Trocknungsapparatur, beispielsweise einem Bandtrockner, erfolgen.

Oxidative Dehydrierung (Oxidehydrierung, ODH)

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Vollmaterialkatalysatoren und Schalenkatalysatoren in einem Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von 1-Buten und/oder 2-Buten zu Butadien. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität, insbesondere aber auch durch eine hohe Selektivität bezüglich der Bildung von 1,3-Butadien aus 1-Buten und 2-Buten aus.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, bei dem ein n-Butene enthaltendes Ausgangsgasgemisch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas oder Wasserdampf gemischt und in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 220 bis 490 °C mit einem in einem Katalysatorfestbett angeordneten Katalysator in Kontakt gebracht wird, wobei der Katalysator erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I)



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- $X^1 =$ W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd und/oder Mg;
 $X^2 =$ Li, Na, K, Cs und/oder Rb,
 $a =$ 0,4 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2;
 $b =$ 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4;
5 $c =$ 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;
 $d =$ 0 bis 10;
 $e =$ 0 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 4;
 $f =$ 0 bis 24, vorzugsweise 0,1 bis 2;
 $g =$ 0 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1; und
10 $x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird;

dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Form eines Hohlzylinders aufweist, wobei der Innendurchmesser das 0,2 bis 0,8-fache des Außendurchmessers und die Länge das 0,5
15 bis 2,5-fache des Außendurchmessers beträgt, und dass der Katalysator-Vorläufer keinen Porenbildner enthält.

Die erfindungsgemäß verwendeten Vollmaterial- und Schalenkatalysatoren zeichnen sich durch einen geringen Druckverlust aus. Dadurch kann die oxidative Dehydrierung bei einem niedrigen
20 Druck betrieben werden, wodurch der Bildung von Koks-Vorläufern und Koksablagerungen am Katalysator und in der Aufarbeitung entgegengewirkt wird. Im Allgemeinen liegt der Reaktoreingangsdruck bei < 3 bar (ü), bevorzugt < 2 bar (ü) und besonders bevorzugt $< 1,5$ (ü) bar. Im Allgemeinen liegt der Reaktorausgangsdruck bei $< 2,8$ bar (ü), bevorzugt $< 1,8$ bar (ü) und besonders bevorzugt $< 1,3$ (ü) bar. Je höher dieser Wert liegt, desto größer kann die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion liegen weil eine größere Menge an Reaktionsgas in den Reaktor eingeleitet werden kann. Man wählt einen Reaktoreingangsdruck, der ausreicht, die in der Anlage
25 und der nachfolgenden Aufarbeitung vorhandenen Strömungswiderstände bis zu einer eventuellen Kompressionsstufe zu überwinden. Im Allgemeinen beträgt der Reaktoreingangsdruck mindestens 0,01 bar (ü), bevorzugt mindestens 0,1 bar (ü) und besonders bevorzugt 0,5 bar
30 (ü). Im Allgemeinen beträgt der Reaktorausgangsdruck mindestens 0,01 bar (ü), bevorzugt mindestens 0,1 bar (ü) und besonders bevorzugt 0,2 bar (ü). Je geringer der Wert ist, desto geringer ist die Bildung von Koks-Vorläufern und Koksablagerungen am Katalysator und in der Aufarbeitung.

35 Der Druckverlust über die gesamte Katalysatorschüttung beträgt im Allgemeinen 0,01 bis 2 bar (ü), bevorzugt 0,1 bis 1,5 bar, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 bar. Je geringer der Wert ist, desto geringer ist die Bildung von Koks-Vorläufern und Koksablagerungen am Katalysator und in der Aufarbeitung.

40 Die Reaktionstemperatur der Oxidehydrierung wird im Allgemeinen durch ein Wärmeaustauschmittel, welches sich um die Reaktionsrohre herum befindet, kontrolliert. Als solche flüssige Wärmeaustauschmittel kommen z. B. Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat sowie Schmelzen von Metallen wie Natrium, Quecksilber und Legierungen verschiedener Metalle in Betracht. Aber auch ionische Flüssigkeiten oder

Wärmeträgeröle sind einsetzbar. Die Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt zwischen 220 bis 490 °C und bevorzugt zwischen 300 bis 450 °C und besonders bevorzugt zwischen 350 und 420 °C.

5 Auf Grund der Exothermie der ablaufenden Reaktionen kann die Temperatur in bestimmten Abschnitten des Reaktorinneren während der Reaktion höher liegen als diejenige des Wärmeaustauschmittels und es bildet sich ein so genannter Hotspot aus. Die Lage und Höhe des Hotspots ist durch die Reaktionsbedingungen festgelegt, aber sie kann auch durch das Verdünnungsverhältnis der Katalysatorschicht oder den Durchfluss an Mischgas reguliert werden. Die
10 Differenz zwischen Hotspot-Temperatur und der Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt im Allgemeinen zwischen 1-150 °C, bevorzugt zwischen 10-100 °C und besonders bevorzugt zwischen 20-80 °C. Die Temperatur am Ende des Katalysatorbettes liegt im Allgemeinen zwischen 0-100 °C, vorzugsweise zwischen 0,1-50 °C, besonders bevorzugt zwischen 1-25 °C oberhalb der Temperatur des Wärmeaustauschmittels.

15

Die Oxidehydrierung kann in allen aus dem Stand der Technik bekannten Festbettreaktoren durchgeführt werden, wie beispielsweise im Hordenofen, im Festbettrohr- oder -Rohrbündelreaktor oder im Plattenwärmetauscherreaktor. Ein Rohrbündelreaktor ist bevorzugt.

20 Vorzugsweise wird die oxidative Dehydrierung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in Festbettrohrreaktoren oder Festbettrohrbündelreaktoren durchgeführt. Die Reaktionsrohre werden (ebenso wie die anderen Elemente des Rohrbündelreaktors) in der Regel aus Stahl gefertigt. Die Wanddicke der Reaktionsrohre beträgt typischerweise 1 bis 3 mm. Ihr Innendurchmesser liegt in der Regel (einheitlich) bei 10 bis 50 mm oder bei 15 bis 40 mm, häufig
25 bei 20 bis 30 mm. Die im Rohrbündelreaktor untergebrachte Anzahl an Reaktionsrohren beläuft sich in der Regel wenigstens auf 1000, oder 3000, oder 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Rohrbündelreaktor untergebrachten Reaktionsrohre 15 000 bis 30 000 bzw. bis 40 000 oder bis 50 000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 50 000 liegenden Anzahl von Reaktionsrohren bilden eher die Ausnahme.

30

Die Länge der Reaktionsrohre erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter, typisch ist eine Reaktionsrohrlänge im Bereich von 1 bis 8 m, häufig 2 bis 7 m, vielfach 2,5 bis 6 m.

35 Innerhalb der Reaktionsrohre wird normalerweise zwischen Arbeitsrohren und Thermorohren differenziert. Während die Arbeitsrohre diejenigen Reaktionsrohre sind, in denen die durchzuführende Partialoxidation im eigentlichen Sinne durchgeführt wird, dienen Thermorohre in erster Linie dem Zweck, stellvertretend für alle Arbeitsrohre die Reaktionstemperatur längs der Reaktionsrohre zu verfolgen und zu steuern. Zu diesem Zweck enthalten die Thermorohre normalerweise zusätzlich zum Katalysatorfestbett eine lediglich mit einem Temperaturfühler beschickte,
40 im Thermorohr längs desselben zentriert geführte Thermohülse. Im Regelfall ist die Anzahl der Thermorohre in einem Rohrbündelreaktor sehr viel kleiner als die Anzahl der Arbeitsrohre. Normalerweise beträgt die Anzahl der Thermorohre ≤ 20 .

Weiterhin kann die Katalysatorschicht, die im Reaktor eingerichtet ist, wie oben beschrieben, aus einer einzelnen Schicht oder aus 2 oder mehr Schichten bestehen. Diese Schichten können aus reinem Katalysator bestehen oder mit einem Material verdünnt sein, das nicht mit dem Ausgangsgas oder Komponenten aus dem Produktgas der Reaktion reagiert. Weiterhin können die Katalysatorschichten aus Vollmaterial oder geträgerten Schalenkatalysatoren bestehen.

Als Ausgangsgas können reine n-Butene (1-Buten und/oder cis-/trans-2-Buten), aber auch ein Butene enthaltendes Gasgemisch eingesetzt werden. Ein solches kann beispielsweise durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten werden. Es kann auch eine Fraktion verwendet werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und/oder 2-Buten) enthält, und aus der C₄-Fraktion des Naphtha-Crackens durch Abtrennen von Butadien und Isobuten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die reines 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder Mischungen daraus umfassen, und durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten. Durch die Kopplung einer nicht-oxidativen katalytischen Dehydrierung mit der oxidativen Dehydrierung der gebildeten n-Butene kann eine hohe Ausbeute an Butadien, bezogen auf eingesetztes n-Butan, erhalten werden.

Bei der nicht-oxidativen katalytischen n-Butan-Dehydrierung wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Butadien 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem n-Butan Nebenbestandteile enthält. Übliche Nebenbestandteile sind Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, CO und CO₂, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen. Die Zusammensetzung des die erste Dehydrierzone verlassenden Gasgemischs kann abhängig von der Fahrweise der Dehydrierung stark variieren. So weist bei Durchführung der Dehydrierung unter Einspeisung von Sauerstoff und zusätzlichem Wasserstoff das Produktgasgemisch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserdampf und Kohlenstoffoxiden auf. Bei Fahrweisen ohne Einspeisung von Sauerstoff weist das Produktgasgemisch der nicht-oxidativen Dehydrierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff auf.

Der Produktgasstrom der nicht-oxidativen n-Butan-Dehydrierung enthält typischerweise 0,1 bis 15 Vol.-% Butadien, 1 bis 15 Vol.-% 1-Buten, 1 bis 25 Vol.-% 2-Buten (cis/trans-2-Buten), 20 bis 70 Vol.-% n-Butan, 1 bis 70 Vol.-% Wasserdampf, 0 bis 10 Vol.-% leichtsiedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen), 0,1 bis 40 Vol.-% Wasserstoff, 0 bis 70 Vol.-% Stickstoff und 0 bis 5 Vol.-% Kohlenstoffoxide.

Der Produktgasstrom der nicht-oxidativen Dehydrierung kann ohne weitere Aufarbeitung der oxidativen Dehydrierung zugeführt werden.

Weiterhin können in dem Ausgangsgas der Oxidehydrierung beliebige Verunreinigungen in einem Bereich, in dem die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht gehemmt wird, vorhanden

sein. Bei der Herstellung von Butadien aus n-Butenen (1-Buten und cis-/trans-2-Buten) können als Verunreinigungen gesättigte und ungesättigte, verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, n-Butan, iso-Butan, iso-Buten, n-Pentan sowie Diene wie 1,2-Butadien genannt werden. Die Mengen an Verunreinigungen betragen im Allgemeinen 70 % oder weniger, vorzugsweise 30 % oder weniger, weiter bevorzugt 10 % oder weniger und besonders bevorzugt 1 % oder weniger. Die Konzentration an linearen Monoolefinen mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen (n-Butene und höherer Homologe) im Ausgangsgas ist nicht besonders eingeschränkt; sie beträgt im Allgemeinen 35,00–99,99 Vol.-%, vorzugsweise 71,00–99,0 Vol.-% und noch mehr bevorzugt 75,00–95,0 Vol.-%.

Zur Durchführung der oxidativen Dehydrierung bei Vollumsatz von Butenen wird ein Gasgemisch benötigt, welches ein molares Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von mindestens 0,5 aufweist. Bevorzugt wird bei einem Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von 0,55 bis 10 gearbeitet. Zur Einstellung dieses Wertes kann das Ausgangsstoffgas mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigem Gas, beispielsweise Luft, und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas oder Wasserdampf vermischt werden. Das erhaltene sauerstoffhaltige Gasgemisch wird dann der Oxidehydrierung zugeführt.

Das erfindungsgemäße molekularen Sauerstoff enthaltende Gas ist ein Gas, das im Allgemeinen mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 15 Vol.-% und noch mehr bevorzugt mehr als 20 Vol.-% molekularen Sauerstoff umfasst und konkret ist dies vorzugsweise Luft. Die Obergrenze für den Gehalt an molekularem Sauerstoff beträgt im Allgemeinen 50 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 30 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 25 Vol.-% oder weniger. Darüber hinaus können in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas beliebige Inertgase in einem Bereich, in dem die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht gehemmt wird, vorhanden sein. Als mögliche Inertgase können Stickstoff, Argon, Neon, Helium, CO, CO₂ und Wasser genannt werden. Die Menge an Inertgasen beträgt für Stickstoff im Allgemeinen 90 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 85 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 80 Vol.-% oder weniger. Im Falle anderer Bestandteile als Stickstoff beträgt sie im Allgemeinen 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Vol.-% oder weniger. Wird diese Menge zu groß, wird es immer schwieriger, die Reaktion mit dem erforderlichen Sauerstoff zu versorgen.

Ferner können zusammen mit dem Mischgas aus Ausgangsgas und dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas auch inerte Gase wie Stickstoff und weiterhin Wasser (als Wasserdampf) enthalten sein. Stickstoff ist zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration und zur Verhinderung der Ausbildung eines explosionsfähigen Gasgemischs vorhanden, das gleiche gilt für Wasserdampf. Wasserdampf ist ferner zur Kontrolle des Verkokens des Katalysators und zur Abfuhr der Reaktionswärme vorhanden. Vorzugsweise werden Wasser (als Wasserdampf) und Stickstoff in das Mischgas eingemischt und in den Reaktor eingeleitet. Beim Einleiten von Wasserdampf in den Reaktor wird vorzugsweise ein Anteil von 0,2–5,0 (Volumenanteil) vorzugsweise 0,5–4 und noch mehr bevorzugt 0,8–2,5 bezogen auf die Einleitungsmenge an vorgenanntem Ausgangsgas eingeleitet. Beim Einleiten von Stickstoffgas in den Reaktor wird vorzugswei-

se ein Anteil von 0,1–8,0 (Volumenanteil), vorzugsweise mit 0,5–5,0 und noch mehr bevorzugt 0,8–3,0 bezogen auf die Einleitungsmenge an vorgenanntem Ausgangsgas eingeleitet.

5 Der Anteil des die Kohlenwasserstoffe enthaltenden Ausgangsgases im Mischgas beträgt im Allgemeinen 4,0 Vol.-% oder mehr, vorzugsweise 6,0 Vol.-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 8,0 Vol.-% oder mehr. Andererseits liegt die Obergrenze bei 20 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise bei 16,0 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt bei 13,0 Vol.-% oder weniger. Um die Bildung von explosiven Gasgemischen sicher zu vermeiden, wird vor dem Erhalt des Mischgases zunächst Stickstoffgas in das Ausgangsgas oder in das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas eingeleitet, das Ausgangsgas und das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas wird gemischt und so das Mischgas erhalten, und dieses Mischgas wird nun vorzugsweise eingeleitet.

15 Während des stabilen Betriebs ist die Verweildauer im Reaktor in der vorliegenden Erfindung nicht besonders eingeschränkt, aber die Untergrenze beträgt im Allgemeinen 0,3 s oder mehr, vorzugsweise 0,7 s oder mehr und noch mehr bevorzugt 1,0 s oder mehr. Die Obergrenze beträgt 5,0 s oder weniger, vorzugsweise 3,5 s oder weniger und noch mehr bevorzugt 2,5 s oder weniger. Das Verhältnis von Durchfluss an Mischgas bezogen auf die Katalysatormenge im Reaktorinnern beträgt 500–8000 h⁻¹, vorzugsweise 800–4000 h⁻¹ und noch mehr bevorzugt 20 1200–3500 h⁻¹. Die Last des Katalysators an Butenen (ausgedrückt in g_{Butene}/(g_{Katalysator} *Stunde)) beträgt im Allgemeinen im stabilen Betrieb 0,1-5,0 h⁻¹, vorzugsweise 0,2-3,0 h⁻¹, und noch mehr bevorzugt 0,25-1,0 h⁻¹. Volumen und Masse des Katalysators beziehen sich auf den kompletten Katalysator bestehend aus Träger und Aktivmasse.

25 Der Volumenänderungsfaktor beschreibt die Durchflussdifferenz von Reaktoreinlass zu Auslass und ist vom Durchfluss an Ausgangsgas am Reaktoreinlass und vom Durchfluss an Produktgas am Reaktorauslass abhängig. Zweckmäßigerweise lässt er sich durch das Verhältnis der Volumenkonzentration eines inerten Bestandteils, also eines Bestandteils, welcher in keiner Form im Reaktor umgesetzt wird (zum Beispiel Ar oder N₂), des Reaktionsgases am Reaktoreingang und Reaktorausgang bestimmen. Der Volumenänderungsfaktor kann 1-1,15, vorzugsweise 1-1,1, und besonders bevorzugt 1,01-1,08 betragen.

Aufarbeitung des Produktgasstroms

35 Der die oxidative Dehydrierung verlassende Produktgasstrom enthält neben Butadien im Allgemeinen noch nicht umgesetztes n-Butan und iso-Butan, 2-Buten und Wasserdampf. Als Nebenbestandteile enthält er im Allgemeinen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, gegebenenfalls Wasserstoff sowie sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Oxygenate. Im Allgemeinen enthält er nur noch geringe Anteile an 1-Buten und iso-Buten.

Beispielsweise kann der die oxidative Dehydrierung verlassende Produktgasstrom 1 bis 40 Vol.-% Butadien, 20 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 5 Vol.-% iso-Butan, 0,5 bis 40 Vol.-% 2-Buten, 0

bis 5 Vol.-% 1-Buten, 0 bis 70 Vol.-% Wasserdampf, 0 bis 10 Vol.-% leichtsiedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen), 0 bis 40 Vol.-% Wasserstoff, 0 bis 30 vol.-% Sauerstoff, 0 bis 70 Vol.-% Stickstoff, 0 bis 10 Vol.-% Kohlenstoffoxide und 0 bis 10 Vol.-% Oxygenate aufweisen. Oxygenate können beispielsweise Formaldehyd, Furan, Essigsäure, Maleinsäureanhydrid, Ameisensäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methylvinylketon, Styrol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Fluorenon, Anthrachinon und Butyraldehyd sein.

Einige der Oxygenate können auf der Katalysatoroberfläche und in der Aufarbeitung weiter oligomerisieren und dehydrieren und dabei Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Ablagerungen, im Folgenden als Koks bezeichnet, bilden. Diese Ablagerungen können, zwecks Reinigung und Regeneration, zu Unterbrechungen im Betrieb des Verfahrens führen und sind daher unerwünscht. Typische Koks-Vorläufer umfassen Styrol, Fluorenon und Anthrachinon.

Der Produktgasstrom am Reaktorausgang ist durch eine Temperatur nahe der Temperatur am Ende des Katalysatorbetts charakterisiert. Der Produktgasstrom wird dann auf eine Temperatur von 150 - 400 °C, bevorzugt 160 - 300 °C, besonders bevorzugt 170 - 250 °C gebracht. Es ist möglich, die Leitung, durch die der Produktgasstrom fließt, um die Temperatur im gewünschten Bereich zu halten, zu isolieren, jedoch ist ein Einsatz eines Wärmetauschers bevorzugt. Dieses Wärmetauschersystem ist beliebig, solange mit diesem System die Temperatur des Produktgases auf dem gewünschten Niveau gehalten werden kann. Als Beispiel eines Wärmetauschers können Spiralwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, Doppelrohrwärmetauscher, Multirohrwärmetauscher, Kessel-Spiralwärmetauscher, Kessel-Mantelwärmetauscher, Flüssigkeit-Flüssigkeit-Kontakt-Wärmetauscher, Luft-Wärmetauscher, Direktkontaktwärmetauscher sowie Rippenrohrwärmetauscher genannt werden. Da, während die Temperatur des Produktgases auf die gewünschte Temperatur eingestellt wird, ein Teil der hochsiedenden Nebenprodukte, die im Produktgas enthalten sind, ausfallen kann, sollte daher das Wärmetauschersystem vorzugsweise zwei oder mehr Wärmetauscher aufweisen. Falls dabei zwei oder mehr vorgesehene Wärmetauscher parallel angeordnet sind, und so eine verteilte Kühlung des gewonnenen Produktgases in den Wärmetauschern ermöglicht wird, nimmt die Menge an hochsiedenden Nebenprodukten, die sich in den Wärmetauschern ablagern, ab und so kann ihre Betriebsdauer verlängert werden. Als Alternative zu der oben genannten Methode können die zwei oder mehr vorgesehenen Wärmetauscher parallel angeordnet sein. Das Produktgas wird einem oder mehreren, nicht aber allen, Wärmetauschern zugeführt, welche nach einer gewissen Betriebsdauer von anderen Wärmetauschern abgelöst werden. Bei dieser Methode kann die Kühlung fortgesetzt werden, ein Teil der Reaktionswärme zurückgewonnen und parallel dazu können die in einem der Wärmetauscher abgelagerten hochsiedenden Nebenprodukte entfernt werden. Als ein oben genanntes organisches Lösungsmittel kann ein Lösungsmittel, solange es in der Lage ist, die hochsiedenden Nebenprodukte aufzulösen, uneingeschränkt verwendet werden, und als Beispiele dazu können ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Toluol, Xylen etc. sowie ein alkalisches wässriges Lösungsmittel, wie z. B. die wässrige Lösung von Natriumhydroxid, verwendet werden.

Enthält der Produktgasstrom mehr als nur geringfügige Spuren Sauerstoff, so kann eine Verfahrensstufe zur Entfernung von Rest-Sauerstoff aus dem Produktgasstrom durchgeführt werden. Der Rest-Sauerstoff kann sich insoweit als störend auswirken, als er in nachgelagerten Verfahrensschritten eine Butadienperoxidbildung hervorrufen kann und als Initiator für Polymerisationsreaktionen wirken kann. Unstabilisiertes 1,3-Butadien kann in Gegenwart von Sauerstoff gefährliche Butadienperoxide bilden. Die Peroxide sind viskose Flüssigkeiten. Ihre Dichte ist höher als die von Butadien. Da sie außerdem nur wenig in flüssigem 1,3-Butadien löslich sind, setzen sie sich auf den Böden von Lagerbehältern ab. Trotz ihrer relativ geringen chemischen Reaktivität sind die Peroxide sehr instabile Verbindungen, die sich bei Temperaturen zwischen 85 und 110 °C spontan zersetzen können. Eine besondere Gefahr besteht in der hohen Schlagempfindlichkeit der Peroxide, die mit der Brisanz eines Sprengstoffes explodieren. Die Gefahr der Polymerbildung ist insbesondere bei der destillativen Abtrennung von Butadien gegeben und kann dort zu Ablagerungen von Polymeren (Bildung von so genanntem "Popcorn") in den Kolonnen führen. Vorzugsweise wird die Sauerstoffentfernung unmittelbar nach der oxidativen Dehydrierung durchgeführt. Im Allgemeinen wird hierzu eine katalytische Verbrennungsstufe durchgeführt, in der Sauerstoff mit in dieser Stufe zugesetztem Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird. Hierdurch wird eine Verringerung des Sauerstoffgehalts bis auf geringe Spuren erreicht.

Das Produktgas der O₂-Entfernungsstufe wird nun auf ein identisches Temperaturniveau gebracht wie es für den Bereich hinter dem ODH-Reaktor beschrieben worden ist. Die Abkühlung des verdichteten Gases erfolgt mit Wärmetauschern, die beispielsweise als Rohrbündel-, Spiral- oder Plattenwärmetauscher ausgeführt sein können. Die dabei abgeführte Wärme wird bevorzugt zur Wärmeintegration im Verfahren genutzt.

Anschließend können aus dem Produktgasstrom durch Abkühlung ein Großteil der hochsiedenden Nebenkomponenten und des Wassers abgetrennt werden. Diese Abtrennung erfolgt dabei vorzugsweise in einem Quench. Dieser Quench kann aus einer oder mehreren Stufen bestehen. Vorzugsweise wird ein Verfahren eingesetzt, bei dem das Produktgas direkt mit dem Kühlmedium in Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird. Das Kühlmedium ist nicht besonders eingeschränkt, aber vorzugsweise wird Wasser oder eine alkalische wässrige Lösung verwendet.

Bevorzugt ist ein zweistufiger Quench. Die Kühlungstemperatur des Produktgases unterscheidet sich je nach Art der Temperatur des aus dem Reaktorauslass erhaltenen Produktgases und des Kühlmediums. Im Allgemeinen kann das Produktgas je nach Vorliegen und Temperaturniveau eines Wärmetauschers vor dem Quencheingang eine Temperatur von 100-440 °C, bevorzugt 140-300 °C, insbesondere bevorzugt 170-240 °C erreichen. Der Produktgaseinlass in den Quench muss so ausgelegt sein, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen am und direkt vor dem Gaseinlass minimiert oder verhindert wird. Das Produktgas wird in der 1. Quenchstufe mit dem Kühlmedium in Kontakt gebracht. Hierbei kann das Kühlmedium durch eine Düse eingebracht werden, um eine möglichst effiziente Durchmischung mit dem Produktgas zu erreichen. Zum gleichen Zweck können in der Quenchstufe Einbauten, wie zum Beispiel weitere Düsen,

eingebraucht werden, durch die das Produktgas und das Kühlmedium gemeinsam passieren müssen. Der Kühlmittleinlass in den Quench muss so ausgelegt sein, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen im Bereich des Kühlmittleinlasses minimiert oder verhindert wird.

5 Im Allgemeinen wird das Produktgas in der ersten Quenchstufe auf 5–180 °C, vorzugsweise auf 30–130 °C und noch mehr bevorzugt auf 60–90 °C gekühlt. Die Temperatur des Kühlmittmediums am Einlass kann im Allgemeinen 25–200 °C, bevorzugt 40–120 °C, insbesondere bevorzugt 50–90 °C betragen. Der Druck in der ersten Quenchstufe ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01–4 bar (ü), bevorzugt 0.1–2 bar (ü) und besonders
10 bevorzugt 0.2–1 bar (ü). Wenn viel hochsiedende Nebenprodukte im Produktgas vorhanden sind, kommt es leicht zu Polymerisation unter den hochsiedenden Nebenprodukten oder zu Ablagerungen von festen Nebenprodukten, die durch hochsiedende Nebenprodukte in diesem Arbeitsschritt verursacht werden. Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium wird häufig zirkulierend eingesetzt, sodass es zu Blockaden durch feste Niederschläge kommen kann, wenn die
15 Herstellung von konjugierten Dienen kontinuierlich fortgesetzt wird. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums in Liter pro Stunde bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde kann im Allgemeinen 0.0001–5 l/g, bevorzugt 0.001–1 l/g und besonders bevorzugt 0.002–0.2 l/g betragen.

20 Die Einlösung von Nebenprodukten der ODH-Reaktion, zum Beispiel Essigsäure, MSA, etc. in einem Kühlmedium wie zum Beispiel Wasser gelingt bei erhöhtem pH-Wert besser als bei niedrigem pH-Wert. Da das Einlösen von Nebenprodukten wie den oben genannten pH-Wert von zum Beispiel Wasser erniedrigt, kann der pH-Wert durch Zugabe eines alkalischen Mediums konstant gehalten oder erhöht werden. Im Allgemeinen wird der pH-Wert im Sumpf der ersten
25 Quenchstufe zwischen 2–14, bevorzugt zwischen 3–13, besonders bevorzugt zwischen 4–12 gehalten. Je saurer der Wert, desto weniger alkalisches Medium muss zugeführt werden. Je basischer, desto besser gelingt die Einlösung einiger Nebenprodukte. Jedoch führen sehr hohe pH-Werte zum Einlösen von Nebenprodukten wie CO₂ und damit zu einem sehr hohen Verbrauch des alkalischen Mediums. Die Temperatur des Kühlmediums im Sumpf kann im Allgemeinen 27–210 °C, bevorzugt 45–130 °C, insbesondere bevorzugt 55–95 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden und die Umlaufmenge durch
30 Zugabe von unbeladenem Kühlmedium konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der ersten Quenchstufe ab. Wenn das Kühlmedium Wasser ist, ist die Zugabemenge in der ersten Quenchstufe im Allgemeinen geringer als die Ablaufmenge.

Der abgekühlte und an Nebenkomponenten abgereicherte Produktgasstrom kann nun einer zweiten Quenchstufe zugeführt werden. In dieser kann er nun erneut mit einem Kühlmedium in
40 Kontakt gebracht werden.

Im Allgemeinen wird das Produktgas bis zum Gasausgang der zweiten Quenchstufe auf 5–100 °C, vorzugsweise auf 15–85 °C und noch mehr bevorzugt auf 30–70 °C gekühlt. Das Kühl-

mittel kann im Gegenstrom zum Produktgas zugeführt werden. In diesem Fall kann die Temperatur des Kühlmittelmediums am Kühlmittleinlass 5-100 °C, bevorzugt 15-85 °C, insbesondere bevorzugt 30-70 °C betragen. Der Druck in der zweiten Quenchstufe ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01-4 bar (ü), bevorzugt 0,1-2 bar (ü) und besonders
5 bevorzugt 0,2-1 bar (ü). Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium wird häufig zirkulierend eingesetzt, sodass es zu Blockaden durch feste Niederschläge kommen kann, wenn die Herstellung von konjugierten Dienen kontinuierlich fortgesetzt wird. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums in Liter pro Stunde bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde kann im Allgemeinen 0,0001-5 l/g, bevorzugt 0,0001-1 l/g und besonders bevorzugt 0,002-0.2
10 l/g betragen.

Die Einlösung von Nebenprodukten der ODH-Reaktion, zum Beispiel Essigsäure, MSA, etc. in einem Kühlmedium wie zum Beispiel Wasser gelingt bei erhöhtem pH-Wert besser als bei niedrigem pH-Wert. Da das Einlösen von Nebenprodukten wie den oben genannten pH-Wert von
15 zum Beispiel Wasser erniedrigt, kann der pH-Wert durch Zugabe eines alkalischen Mediums konstant gehalten oder erhöht werden. Im Allgemeinen wird der pH-Wert im Sumpf der zweiten Quenchstufe zwischen 1-14, bevorzugt zwischen 2-12, besonders bevorzugt zwischen 3-11 gehalten. Je saurer der Wert, desto weniger alkalisches Medium muss zugeführt werden. Je basischer, desto besser gelingt die Einlösung einiger Nebenprodukte. Jedoch führen sehr hohe
20 pH-Werte zum Einlösen von Nebenprodukten wie CO₂ und damit zu einem sehr hohen Verbrauch des alkalischen Mediums. Die Temperatur des Kühlmediums im Sumpf kann im Allgemeinen 20-210 °C, bevorzugt 35-120 °C, insbesondere bevorzugt 45-85 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden und die Umlaufmenge durch
25 Zugabe von unbeladenem Kühlmedium konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der ersten Quenchstufe ab. Wenn das Kühlmedium Wasser ist, ist die Zugabemenge in der ersten Quenchstufe im Allgemeinen größer als die Ablaufmenge.

30 Um einen möglichst guten Kontakt von Produktgas und Kühlmedium zu erreichen können Einbauten in der zweiten Quenchstufe vorhanden sein. Solche Einbauten umfassen zum Beispiel Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

35 Die Umläufe der beiden Quenchstufen können sowohl voneinander getrennt als auch miteinander verbunden sein. Die gewünschte Temperatur der Umlaufströme kann über geeignete Wärmetauscher eingestellt werden.

40 Um den Mitris von flüssigen Bestandteilen aus dem Quench in die Abgasleitung zu minimieren, können geeignete bauliche Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einbau eines Demisters, getroffen werden. Weiterhin können hochsiedende Substanzen, welche im Quench nicht vom Produktgas abgetrennt werden durch weitere bauliche Maßnahmen, wie beispielsweise Gas-

waschen, aus dem Produktgas entfernt werden. Es wird ein Gasstrom erhalten, in welchem n-Butan, 1-Buten, 2-Butene, Butadien, gegebenenfalls Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, in geringen Mengen Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, iso-Butan, Kohlenstoffoxide und Inertgase verbleibt. Weiterhin können in diesem Produktgasstrom Spuren von hochsiedenden
5 Komponenten verbleiben, welche im Quench nicht quantitativ abgetrennt wurden.

Anschließend wird der Produktgasstrom aus dem Quench in mindestens einer ersten Kompressionsstufe komprimiert und nachfolgend abgekühlt, wobei mindestens ein Kondensatstrom enthaltend Wasser auskondensiert und ein Gasstrom enthaltend n-Butan, 1-Buten, 2-Butene, Butadien, gegebenenfalls Wasserstoff, Wasserdampf, in geringen Mengen Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, iso-Butan, Kohlenstoffoxide und Inertgase, gegebenenfalls Sauerstoff und Wasserstoff verbleibt. Die Kompression kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Insgesamt wird von einem Druck im Bereich von 1,0 bis 4,0 bar (absolut) auf einen Druck im Bereich von 3,5 bis 20
10 bar (absolut) komprimiert. Nach jeder Kompressionsstufe folgt eine Abkühlstufe, in der der Gasstrom auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60 °C abgekühlt wird. Der Kondensatstrom kann somit bei mehrstufiger Kompression auch mehrere Ströme umfassen. Der Kondensatstrom besteht im Allgemeinen zu mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% aus Wasser und enthält daneben in geringem Umfang Leichtsieder, C4-Kohlenwasserstoffe, Oxygenate und Kohlenstoffoxide.
15

Geeignete Verdichter sind beispielsweise Turbo-, Drehkolben- und Hubkolbenverdichter. Die Verdichter können beispielsweise mit einem Elektromotor, einem Expander oder einer Gas- oder Dampfturbine angetrieben werden. Typische Verdichtungsverhältnisse (Austrittsdruck : Eintrittsdruck) pro Verdichterstufe liegen je nach Bauart zwischen 1,5 und 3,0. Die Abkühlung
20 des verdichteten Gases erfolgt mit Wärmetauschern, die beispielsweise als Rohrbündel-, Spiral- oder Plattenwärmetauscher ausgeführt sein können. Als Kühlmittel kommen in den Wärmetauschern dabei Kühlwasser oder Wärmeträgeröle zum Einsatz. Daneben wird bevorzugt Luftkühlung unter Einsatz von Gebläsen eingesetzt.
25

Der Butadien, Butene, Butan, Inertgase und gegebenenfalls Kohlenstoffoxide, Sauerstoff, Wasserstoff sowie leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen) und geringe Mengen von Oxygenaten enthaltende Stoffstrom wird als Ausgangsstrom der weiteren
30 Aufbereitung zugeführt.

Die Abtrennung der leicht siedenden Nebenbestandteile aus dem Produktgasstrom kann durch übliche Trennverfahren wie Destillation, Membranverfahren, Absorption oder Adsorption erfolgen.
35

Zur Abtrennung von eventuell im Produktgasstrom enthaltenen Wasserstoffs kann das Produktgasmisch, gegebenenfalls nach erfolgter Kühlung, beispielsweise in einem Wärmetauscher, über eine in der Regel als Rohr ausgebildete Membran geleitet werden, die lediglich für molekularen Wasserstoff durchlässig ist. Der so abgetrennte molekulare Wasserstoff kann bei Bedarf
40 zumindest teilweise in einer Dehydrierung eingesetzt oder aber einer sonstigen Verwertung

zugeführt werden, beispielsweise zur Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen eingesetzt werden.

5 Das in dem Produktgasstrom enthaltene Kohlendioxid kann durch CO₂-Gaswäsche abgetrennt werden. Der Kohlendioxid-Gaswäsche kann eine gesonderte Verbrennungsstufe vorgeschaltet werden, in der Kohlenmonoxid selektiv zu Kohlendioxid oxidiert wird.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die nicht kondensierbaren oder leicht siedenden Gasbestandteile wie Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffoxide, die leicht siedenden Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen) und Inertgas wie gegebenenfalls Stickstoff in einem Absorptions-/Desorptions-Zyklus mittels eines hoch siedenden Absorptionsmittels abgetrennt, wobei ein C₄-Produktgasstrom erhalten wird, der im Wesentlichen aus den C₄-Kohlenwasserstoffen besteht. Im Allgemeinen besteht der C₄-Produktgasstrom zu mindestens 80 Vol.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Vol.-% aus den C₄-Kohlenwasserstoffen, im Wesentlichen n-Butan, 2-Buten und Butadien.

20 Dazu wird in einer Absorptionsstufe der Produktgasstrom nach vorheriger Wasserabtrennung mit einem inerten Absorptionsmittel in Kontakt gebracht und werden die C₄-Kohlenwasserstoffe in dem inerten Absorptionsmittel absorbiert, wobei mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenes Absorptionsmittel und ein die übrigen Gasbestandteile enthaltendes Abgas erhalten werden. In einer Desorptionsstufe werden die C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

25 Die Absorptionsstufe kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Absorptionskolonne durchgeführt werden. Die Absorption kann durch einfaches Durchleiten des Produktgasstroms durch das Absorptionsmittel erfolgen. Sie kann aber auch in Kolonnen oder in Rotationsabsorbern erfolgen. Dabei kann im Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom gearbeitet werden. Bevorzugt wird die Absorption im Gegenstrom durchgeführt. Geeignete Absorptionskolonnen sind z. B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebboden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 30 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht.

40 In einer Ausführungsform wird einer Absorptionskolonne im unteren Bereich der Butadien, Buten, Butan, und/oder Stickstoff und gegebenenfalls Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Kohlendioxid enthaltende Stoffstrom zugeführt. Im oberen Bereich der Absorptionskolonne wird der Lösungsmittel und ggf. Wasser enthaltende Stoffstrom aufgegeben.

In der Absorptionsstufe eingesetzte inerte Absorptionsmittel sind im Allgemeinen hochsiedende unpolare Lösungsmittel, in denen das abzutrennende C₄-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deut-

lich höhere Löslichkeit als die übrigen abzutrennenden Gasbestandteile aufweist. Geeignete Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C₈- bis C₁₈-Alkane, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie die Mittelölfraktionen aus der Paraffindestillation, Toluol oder Ether mit sperrigen Gruppen, oder Gemische dieser
5 Lösungsmittel, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Geeignete Absorptionsmittel sind weiterhin Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen C₁-C₈-Alkanolen, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Biphenyl und Diphenylether, deren Chlorderivate sowie Triarylalkene. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Gemisch aus Biphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, be-
10 spielsweise das im Handel erhältliche Diphyll[®]. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

Geeignete Absorptionsmittel sind Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane oder aus Raffinerie-
15 strömen gewonnene Fraktionen, die als Hauptkomponenten die genannten linearen Alkane enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel für die Absorption ein Alkangemisch wie Tetradekan (technischer C₁₄-C₁₇ Schnitt) eingesetzt.

20 Am Kopf der Absorptionskolonne wird ein Abgasstrom abgezogen, der im wesentlichen Inertgas, Kohlenstoffoxide, gegebenenfalls Butan, Butene, wie 2-Butene und Butadien, ggf. Sauerstoff, Wasserstoff und leicht siedende Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen) und Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom kann teilweise dem ODH-Reaktor oder dem O₂-Entfernungsreaktor zugeführt werden. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom des ODH-Reaktors auf den gewünschten C₄-Kohlenwasserstoffgehalt einstellen.

Der mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelstrom wird in eine Desorptionskolonne geleitet. Erfindungsgemäß sind alle dem Fachmann bekannten Kolonneneinbauten für diesen
30 Zweck geeignet. In einer Verfahrensvariante wird der Desorptionsschritt durch Entspannung und/oder Erhitzen des beladenen Lösungsmittels durchgeführt. Bevorzugte Verfahrensvariante ist die Zugabe von Stripddampf und/oder die Zufuhr von Frischdampf im Sumpf des Desorbers. Das von C₄-Kohlenwasserstoffen abgereicherte Lösungsmittel kann als Gemisch gemeinsam mit dem kondensierten Dampf (Wasser) einer Phasentrennung zugeführt werden, so dass das
35 Wasser vom Lösungsmittel abgeschieden wird. Alle dem Fachmann bekannten Apparate sind hierfür geeignet. Möglich ist zudem die Nutzung des vom Lösungsmittel abgetrennten Wassers zur Erzeugung des Stripddampfes.

Bevorzugt werden 70 bis 100 Gew.-% Lösungsmittel und 0 bis 30 Gew.-% Wasser, besonders
40 bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% Lösungsmittel und 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere 85 bis 95 Gew.-% Lösungsmittel und 5 bis 15 Gew.-% Wasser eingesetzt. Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel wird in die Absorptionsstufe zurückgeführt.

Die Abtrennung ist im Allgemeinen nicht ganz vollständig, so dass in dem C₄-Produktgasstrom - je nach Art der Abtrennung - noch geringe Mengen oder auch nur Spuren der weiteren Gasbestandteile, insbesondere der schwer siedenden Kohlenwasserstoffe, vorliegen können. Die durch die Abtrennung auch bewirkte Volumenstromverringerung entlastet die nachfolgenden
5 Verfahrensschritte.

Der im Wesentlichen aus n-Butan, Butenen, wie 2-Butenen und Butadien bestehende C₄-Produktgasstrom enthält im Allgemeinen 20 bis 80 Vol.-% Butadien, 20 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 10 Vol.-% 1-Buten, und 0 bis 50 Vol.-% 2-Butene, wobei die Gesamtmenge 100 Vol.-%
10 ergibt. Weiterhin können geringe Mengen an Iso-Butan enthalten sein.

Der C₄-Produktgasstrom kann anschließend durch eine Extraktivdestillation in einen im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehenden Strom und einen aus Butadien bestehenden Strom getrennt werden. Der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom kann
15 ganz oder teilweise dem C₄-Feed des ODH-Reaktors rückgeführt werden. Da die Buten-Isomere dieses Rückführstroms im Wesentlichen aus 2-Butenen bestehen und diese 2-Butene im Allgemeinen langsamer zu Butadien oxidativ dehydriert werden als 1-Buten, kann dieser Rückführstrom vor der Zuführung in den ODH-Reaktor einen katalytischen Isomerisierungsprozess durchlaufen. In diesem katalytischen Prozess kann die Isomerenverteilung entsprechend
20 der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isomerenverteilung eingestellt werden.

Die Extraktivdestillation kann beispielsweise, wie in „Erdöl und Kohle - Erdgas – Petrochemie“, Band 34 (8), Seiten 343 bis 346 oder „Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie“, Band 9, 4. Auflage 1975, Seiten 1 bis 18 beschrieben, durchgeführt werden. Hierzu wird der C₄-
25 Produktgasstrom mit einem Extraktionsmittel, vorzugsweise einem N-Methylpyrrolidon (NMP)/Wasser-Gemisch, in einer Extraktionszone in Kontakt gebracht. Die Extraktionszone ist im Allgemeinen in Form einer Waschkolonne ausgeführt, welche Böden, Füllkörper oder Packungen als Einbauten enthält. Diese weist im Allgemeinen 30 bis 70 theoretische Trennstufen auf, damit eine hinreichend gute Trennwirkung erzielt wird. Vorzugsweise weist die Waschkolonne im Kolonnenkopf eine Rückwaschzone auf. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Das Massenverhältnis Extraktionsmittel zu C₄-Produktgasstrom im Zulauf der Extraktionszone beträgt im Allgemeinen 10 : 1 bis 20 : 1. Die Extraktivdestillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von
30 100 bis 250 °C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 210 °C, einer Kopf-temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 70 °C und einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere im Bereich von 3 bis 8 bar betrieben. Die Extraktivdestillationskolonne weist vorzugsweise 5 bis 70 theoretische Trennstufen auf.

40 Geeignete Extraktionsmittel sind Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfural, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-

Methylpyrrolidon (NMP). Im Allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfural und insbesondere NMP.

- 5 Es können jedoch auch Mischungen dieser Extraktionsmittel untereinander, z.B. von NMP und Acetonitril, Mischungen dieser Extraktionsmittel mit Co-Lösungsmitteln und/oder tert.-Butylether, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden. Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorzugsweise mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser,
10 insbesondere mit 8,3 Gew.-% Wasser.

- Der Kopfproduktstrom der Extraktivdestillationskolonne enthält im Wesentlichen Butan und Butene und in geringen Mengen Butadien und wird gasförmig oder flüssig abgezogen. Im Allgemeinen enthält der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 50 bis 100
15 Vol.-% n-Butan, 0 bis 50 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 3 Vol.-% weitere Bestandteile wie Isobutan, Isobuten, Propan, Propen und C₅⁺-Kohlenwasserstoffe.

- Am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne wird ein das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und in geringen Anteilen Butene und Butan enthaltender Stoffstrom gewonnen, der einer Destillationskolonne zugeführt wird. In dieser wird über Kopf oder als Seitenabzug Butadien gewonnen werden. Am Sumpf der Destillationskolonne fällt ein Extraktionsmittel und Wasser enthaltender Stoffstrom an, wobei die Zusammensetzung des Extraktionsmittel und Wasser enthaltenden Stoffstroms der Zusammensetzung entspricht, wie sie der Extraktion zugegeben wird. Der Extraktionsmittel und Wasser enthaltende Stoffstrom wird bevorzugt in die Extraktivdestillation zurückgeleitet.
20
25

- Die Extraktionslösung wird in eine Desorptionszone überführt, wobei aus der Extraktionslösung das Butadien desorbiert wird. Die Desorptionszone kann beispielsweise in Form einer Waschkolonne ausgeführt sein, die 2 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 theoretische Stufen und gegebenenfalls eine Rückwaschzone mit beispielsweise 4 theoretischen Stufen aufweist. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Als Einbauten sind Packungen, Böden oder Füllkörper vorgesehen. Die Destillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 300 °C, insbesondere im Bereich
30 von 150 bis 200 °C und einer Kopftemperatur im Bereich von 0 bis 70 °C, insbesondere im Bereich von 10 bis 50 °C durchgeführt. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 bar. Im Allgemeinen herrscht in der Desorptionszone gegenüber der Extraktionszone verminderter Druck und/oder eine erhöhte Temperatur.

- 40 Der am Kolonnenkopf gewonnene Wertproduktstrom enthält im Allgemeinen 90 bis 100 Vol.-% Butadien, 0 bis 10 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 10 Vol.-% n-Butan und iso-Butan. Zur weiteren Aufreinigung des Butadiens kann eine weitere Destillation nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

5

Katalysatorsynthese:

Es wurden 2 Lösungen A und B hergestellt.

10 Lösung A:

In einem 10 l-Edelstahltopf wurden 3200g Wasser vorgelegt. Unter Rühren mittels eines Anker-
rührers wurden 5,2 g einer KOH Lösung (32 Gew. % KOH) zum vorgelegten Wasser zugege-
ben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Nun wurden 1066 g einer Ammoniumheptamolyb-
datlösung ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 54 Gew. % Mo) portionsweise über einen Zeitraum von 10 Mi-
15 nuten zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde noch 10 Minuten nachgerührt.

Lösung B:

In einem 5 l-Edelstahltopf wurden 1771 g einer Kobalt(II)nitratlösung (12,3 Gew.-% Co) vorge-
legt und unter Rühren (Ankerührer) auf 60 °C erhitzt. Nun wurden 645 g einer Ei-
20 sen(III)nitratlösung (13,7 Gew.-% Fe) über einen Zeitraum von 10 Minuten portionsweise unter
Aufrechterhaltung der Temperatur zugegeben. Die entstandene Lösung wurde 10 min nachge-
rührt. Nun wurden 619 g einer Bismutnitratlösung (10,7 Gew.-% Bi) unter Aufrechterhaltung der
Temperatur zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Nachrühren wurden 109 g Chrom(III)nitrat
portionsweise fest zugegeben und die entstandene dunkelrote Lösung 10 min weitergerührt.

25

Unter Beibehaltung der 60 °C wurde innerhalb von 15 min die Lösung B zur Lösung A mittels
Schlauchpumpe zu gepumpt. Während der Zugabe und danach wurde mittels eines Intensivmi-
schers (Ultra-Turrax) gerührt. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 5 min weitergerührt.

30 Die erhaltene Suspension wurde in einem Sprühturm der Fa. NIRO (Sprühkopf-Nr. FOA1,
Drehzahl 25000 U/min) über einen Zeitraum von 1,5 h sprühgetrocknet. Dabei wurde die Vor-
lagetemperatur bei 60 °C gehalten. Die Gaseingangstemperatur des Sprühturmes betrug
300°C, die Gasausgangstemperatur 110 °C. Das erhaltene Pulver hatte eine Partikelgröße (d_{50})
kleiner 40 µm.

35

Das erhaltene Pulver wurde mit 1 Gew.-% Graphit vermischt, zweimal mit 9 bar Pressdruck
kompaktiert und durch ein Sieb mit Maschenweite 0.8 mm zerkleinert. Der Split wurde wiede-
rum mit 2 Gew.-% Graphit vermengt und die Mischung mit einer Kilian S100
Tablettenpresse in Ringe 5 x 2 x 3 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge) ge-
40 presst.

Der erhaltene Katalysatorvorläufer wurde chargenweise (500 g) in einem Umluftofen der Firma Heraeus, DE (Typ K, 750/2 S, Innenvolumen 55 l) kalziniert. Folgendes Programm wurde dafür verwendet:

- Auheizen in 72 min auf 130 °C, 72 min halten
- 5 - Auheizen in 36 min auf 190 °C, 72 min halten
- Auheizen in 36 min auf 220 °C, 72 min halten
- Auheizen in 36 min auf 265 °C, 72 min halten
- Auheizen in 93 min auf 380 °C, 187 min halten
- Auheizen in 93 min auf 430 °C, 187 min halten
- 10 - Auheizen in 93 min auf 490 °C, 467 min halten

Nach der Kalzination wurde der Katalysator der berechneten Stöchiometrie $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_x$ erhalten.

Die kalzinierten Tabletten wurden zu einem Pulver vermahlen.

- 15
- Mit der Vorläufermasse wurden Trägerkörper (Steatitringe mit Abmessungen 7 x 4 x 3 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge) beschichtet. Dazu wurde der Träger in einer Dragiertrommel (2 l Innenvolumen, Neigungswinkel der Trommelmittelachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde in Rotation versetzt (25 U/min). Über eine mit Druckluft betriebenen Zerstäuberdüse wurden über ca. 30 min hinweg ca. 32 ml flüssiges Bindemittel (Mischung Glycerin : Wasser 1:3) auf den Träger gesprüht (Sprühluft 500 NI/h). Die Düse war dabei derart installiert, dass der Sprühkegel die in der Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Die feinpulvrige Vorläufermasse wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke, aber unterhalb des Sprühkegels lag. Die Pulverzugabe wurde dabei so dosiert, dass eine gleichmäßige Verteilung des Pulvers auf der Oberfläche entstand. Nach Abschluss der Beschichtung wurde der entstandene Schalenkatalysator aus Vorläufermasse und dem Trägerkörper in einem Trockenschrank bei 300 °C für 3 Stunden getrocknet.
- 20
- 25

30 Reaktor:

- In einem Miniplant-Reaktor wurden Dehydrierungsversuche durchgeführt. Der Miniplant-Reaktor war ein Salzbadreaktor mit einer Länge von 500 cm und einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Thermohülse mit einem Außendurchmesser von 6 mm. Das Reaktionsrohr war mit dem Katalysator beschickt. Auf einem Katalysatorstuhl saß eine 10 cm lange Nachschüttung bestehend aus 60 g Steatitringen der Geometrie 7 mm x 4 mm x 7 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge). Auf diese folgten 2710 g eines unverdünnten Schalenkatalysator (Schütthöhe 384 cm, 2552 ml Schüttvolumen im Reaktor) in Form von Hohlzylindern der Abmessungen 7 mm x 4 mm x 3 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge). An die Katalysatorschüttung schloss sich eine 85 cm lange Vorschüttung bestehend aus 487 g Steatitringen der Geometrie 7 mm x 4 mm x 7 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge) an.
- 35
- 40

Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem es umfließenden Salzbad mit einer Temperatur T_{Salzbad} von 390 °C temperiert. Als Reaktions-Ausgangsgasgemisch wurde ein Gemisch aus insgesamt 8 Vol.-% 1-, cis-2- und trans-2-Butenen, 2 Vol.-% Butane (n- und iso-Butan), 8,5 Vol.-% Sauerstoff, 12 Vol.-% Wasser und 69,5 Vol.-% Stickstoff eingesetzt. Die Be-

5

lastung des Reaktionsrohres betrug 5520 NI/h Gesamtgas. Die Salzbadtemperatur lag dabei konstant bei 390 °C. Die Hotspottemperatur lag im Durchschnitt bei circa 439 °C und befand sich im vorderen Drittel der Katalysatorschüttung. Die Temperatur am Ende der Schüttung lag im Durchschnitt bei circa 397 °C.

10 Eine Druckmessung erfolgte am Reaktoreingang (p_1) und am Reaktorausgang (p_2).

Im Produktgasstrom wurde gaschromatographisch die Ausbeute an 1,3-Butadien, bezogen auf alle Butene, sowie die Bildung von Styrol, Anthrachinon und Fluorenon in Vol.-% ebenfalls bezogen auf alle *Butene* bestimmt. Die Ausbeute der Komponente X berechnet sich wie folgt

15

$$Ausbeute(X) = \frac{[X]_{aus} \cdot \Delta_{Vol} - [X]_{ein}}{[Butene]_{ein}}$$

wobei $[X]_{ein}$ und $[X]_{aus}$ die Volumenkonzentrationen der Komponente X am Reaktoreingang bzw. -ausgang, Δ_{Vol} , den Volumenänderungsfaktor und $[Butene]_{ein}$ die Summe der Volumenkonzentrationen aller Butenisomere am Reaktoreingang darstellen.

20

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	P1 [bar]	P2 [bar]	Ausbeute Styrol [Vol.-%]	Ausbeute Anthrachinon [Vol.-%]	Ausbeute Fluorenon [Vol.-%]	Ausbeute Butadien [Vol.-%]
Versuch 1	1,295	0,560	0,059	0,0188	0,0748	76,432
Versuch 2	1,327	0,601	0,066	0,0208	0,0798	78,243
Zunahme gegenüber Versuch 1 (absolut bzw. in %)	0,032	0,041	11,2 %	10,1 %	6,5 %	2,3 %
Versuch 3	1,374	0,658	0,073	0,0228	0,0848	80,054
Zunahme (absolut bzw. in %) gegenüber Versuch 1	0,079	0,097	21,2 %	19,2 %	12,5 %	4,6 %

25

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, nimmt die Bildung der Koksvorläufer Styrol, Anthrachinon und Fluorenon oberhalb von 1,3 bar mit steigendem Druck deutlich zu. Der Anstieg (12,5 bis 21,2 %) ist überproportional, da die Ausbeute an Butadien nur mäßig zunimmt (4,6 %).

Patentansprüche

1. Katalysator, der erhältlich ist aus einem Katalysator-Vorläufer umfassend

5

ein katalytisch aktives, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltendes Multi-metalloxid der allgemeinen Formel (I)



10

in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

$X^1 = \text{W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd}$ und/oder Mg;

$X^2 = \text{Li, Na, K, Cs}$ und/oder Rb,

15

$a = 0,1$ bis 7, vorzugsweise 0,3 bis 1,5;

$b = 0$ bis 5, vorzugsweise 2 bis 4;

$c = 0$ bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;

$d = 0$ bis 10;

$e = 0$ bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2;

20

$f = 0$ bis 24, vorzugsweise 0,1 bis 2;

$g = 0$ bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1; und

$x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

25

dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Form eines Hohlzylinders aufweist, wobei der Innendurchmesser das 0,2 bis 0,8-fache des Außendurchmessers und die Länge das 0,5 bis 2,5-fache des Außendurchmessers ist, und dass der Katalysatorvorläufer keinen Porenbildner enthält.

30

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Vollmaterialkatalysator ist.

3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Schalenkatalysator mit einem Trägerkörper (a) und einer Schale (b) ist.

35

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (4 bis 10 mm) x (2 bis 8 mm) x (2 bis 10 mm) aufweist.

40

5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass er die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (6 bis 8 mm) x (3 bis 5 mm) x (2 bis 6 mm) aufweist.

6. Katalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerkörper (a) die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (4 bis 10 mm) x (2 bis 8 mm) x (2 bis 10 mm) aufweist.
- 5 7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerkörper (a) die Abmessungen Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge (6 bis 8 mm) x (3 bis 5 mm) x (2 bis 6 mm) aufweist.
- 10 8. Katalysator nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale (b) eine Schichtdicke D von 50 bis 600 µm aufweist.
- 15 9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxid die allgemeine Formel (Ia) aufweist:
- $$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Cr}_e\text{X}^1_f\text{X}^2_g\text{O}_y \quad (\text{Ia}),$$
- mit
- 20 $X^1 = \text{Si}$ und/oder Al ,
 $X^2 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ und/oder Rb ,
 $0,2 \leq a \leq 1$,
 $0,5 \leq b \leq 10$,
 $0 \leq c \leq 10$,
25 $0 \leq d \leq 10$,
 $2 \leq c + d \leq 10$
 $0 \leq e \leq 2$,
 $0 \leq f \leq 10$
 $0 \leq g \leq 0,5$
- 30 $y =$ eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (Ia) bestimmt wird.
10. Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, bei dem ein n-Butene enthaltendes Ausgangsgasgemisch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas gemischt und
35 in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 220 bis 490 °C mit einem in einem Katalysatorfestbett angeordneten Schalenkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Kontakt gebracht wird.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Festbettreaktor ein Festbettrohrreaktor oder Festbettrohrbündelreaktor ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten wird.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch aus der C₄-Fraktion eines Naphtha-Crackers erhalten wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wird.
- 20 16. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J37/03 B01J23/887 B01J35/00 B01J35/02 B01J35/10
 B01J37/02 C07C5/48
 ADD.
 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)
 B01J C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/124945 A2 (BASF SE [DE]; CZAJA ALEXANDER [DE]; KRAUS MARTIN [US]) 15 October 2009 (2009-10-15) page 5, lines 12-22; examples 2,7 -----	1-16
X	DE 44 42 346 A1 (BASF AG [DE]) 30 May 1996 (1996-05-30) page 2, lines 15-17; examples VS1, S1-S7; table 1 -----	1-9
X	US 4 438 217 A (TAKATA MASAHIRO [JP] ET AL MASHIRO TAKATA [JP] ET AL) 20 March 1984 (1984-03-20) example 5 -----	1-9
X	US 5 989 412 A (OKAGAMI AKIO [JP] ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) example 1 -----	1-9
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 7 April 2014	Date of mailing of the international search report 16/04/2014
---	--

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 Mattheis, Chris
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075453

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/063658 A1 (BASF AG [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]; SCHINDLER GOETZ-PETER [DE]; BRODHA) 14 July 2005 (2005-07-14) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/075453

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009124945 A2	15-10-2009	CA 2719157 A1	15-10-2009
		CN 101990460 A	23-03-2011
		EP 2265371 A2	29-12-2010
		JP 2011518659 A	30-06-2011
		TW 200950880 A	16-12-2009
		US 2011034330 A1	10-02-2011
		WO 2009124945 A2	15-10-2009
DE 4442346 A1	30-05-1996	CA 2163834 A1	30-05-1996
		CN 1131583 A	25-09-1996
		CZ 9503112 A3	16-07-1997
		DE 4442346 A1	30-05-1996
		DE 59503258 D1	24-09-1998
		EP 0714700 A2	05-06-1996
		ES 2119293 T3	01-10-1998
		JP 3834087 B2	18-10-2006
		JP H08252464 A	01-10-1996
		SG 33603 A1	18-10-1996
		US 5677261 A	14-10-1997
		US 5910608 A	08-06-1999
		US 6169214 B1	02-01-2001
US 4438217 A	20-03-1984	BR 8300020 A	30-08-1983
		CA 1190211 A1	09-07-1985
		DE 3300044 A1	14-07-1983
		FR 2519268 A1	08-07-1983
		GB 2114909 A	01-09-1983
		JP S6236739 B2	08-08-1987
		JP S58119346 A	15-07-1983
		US 4438217 A	20-03-1984
US 5989412 A	23-11-1999	DK 0847803 T3	03-03-2003
		EP 0847803 A1	17-06-1998
		US 5989412 A	23-11-1999
		WO 9737766 A1	16-10-1997
WO 2005063658 A1	14-07-2005	AT 466826 T	15-05-2010
		BR PI0418215 A	27-04-2007
		CN 1902148 A	24-01-2007
		DE 10361824 A1	28-07-2005
		EA 200601233 A1	27-02-2007
		EP 1708978 A1	11-10-2006
		ES 2344414 T3	26-08-2010
		KR 20070011280 A	24-01-2007
		MY 140092 A	30-11-2009
		TW I328000 B	01-08-2010
		US 2007167661 A1	19-07-2007
		WO 2005063658 A1	14-07-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/075453

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J37/03 B01J23/887 B01J35/00 B01J35/02 B01J35/10
 B01J37/02 C07C5/48
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J C07C

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/124945 A2 (BASF SE [DE]; CZAJA ALEXANDER [DE]; KRAUS MARTIN [US]) 15. Oktober 2009 (2009-10-15) Seite 5, Zeilen 12-22; Beispiele 2,7 -----	1-16
X	DE 44 42 346 A1 (BASF AG [DE]) 30. Mai 1996 (1996-05-30) Seite 2, Zeilen 15-17; Beispiele VS1, S1-S7; Tabelle 1 -----	1-9
X	US 4 438 217 A (TAKATA MASAHIRO [JP] ET AL MASHIRO TAKATA [JP] ET AL) 20. März 1984 (1984-03-20) Beispiel 5 -----	1-9
X	US 5 989 412 A (OKAGAMI AKIO [JP] ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Beispiel 1 -----	1-9
	-/--	

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. April 2014	16/04/2014

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 Mattheis, Chris
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/063658 A1 (BASF AG [DE]; JOHANN THORSTEN [DE]; SCHINDLER GOETZ-PETER [DE]; BRODHA) 14. Juli 2005 (2005-07-14) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/075453

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009124945 A2	15-10-2009	CA 2719157 A1	15-10-2009
		CN 101990460 A	23-03-2011
		EP 2265371 A2	29-12-2010
		JP 2011518659 A	30-06-2011
		TW 200950880 A	16-12-2009
		US 2011034330 A1	10-02-2011
		WO 2009124945 A2	15-10-2009
DE 4442346 A1	30-05-1996	CA 2163834 A1	30-05-1996
		CN 1131583 A	25-09-1996
		CZ 9503112 A3	16-07-1997
		DE 4442346 A1	30-05-1996
		DE 59503258 D1	24-09-1998
		EP 0714700 A2	05-06-1996
		ES 2119293 T3	01-10-1998
		JP 3834087 B2	18-10-2006
		JP H08252464 A	01-10-1996
		SG 33603 A1	18-10-1996
		US 5677261 A	14-10-1997
		US 5910608 A	08-06-1999
		US 6169214 B1	02-01-2001
		US 4438217 A	20-03-1984
CA 1190211 A1	09-07-1985		
DE 3300044 A1	14-07-1983		
FR 2519268 A1	08-07-1983		
GB 2114909 A	01-09-1983		
JP S6236739 B2	08-08-1987		
JP S58119346 A	15-07-1983		
US 4438217 A	20-03-1984		
US 5989412 A	23-11-1999	DK 0847803 T3	03-03-2003
		EP 0847803 A1	17-06-1998
		US 5989412 A	23-11-1999
		WO 9737766 A1	16-10-1997
WO 2005063658 A1	14-07-2005	AT 466826 T	15-05-2010
		BR PI0418215 A	27-04-2007
		CN 1902148 A	24-01-2007
		DE 10361824 A1	28-07-2005
		EA 200601233 A1	27-02-2007
		EP 1708978 A1	11-10-2006
		ES 2344414 T3	26-08-2010
		KR 20070011280 A	24-01-2007
		MY 140092 A	30-11-2009
		TW I328000 B	01-08-2010
		US 2007167661 A1	19-07-2007
		WO 2005063658 A1	14-07-2005