



(10) **DE 10 2010 052 126 A1** 2012.05.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 052 126.4**

(22) Anmeldetag: **22.11.2010**

(43) Offenlegungstag: **24.05.2012**

(51) Int Cl.: **B01J 35/02 (2006.01)**

B01J 19/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Süd-Chemie AG, 80333, München, DE

(74) Vertreter:

Stolmár Scheele & Partner, 80331, München, DE

(72) Erfinder:

**Reitzmann, Andreas, 83022, Rosenheim, DE;
Brandstädter, Willi Michael, 83607, Holzkirchen,
DE; Streifinger, Leopold, 83052, Bruckmühl, DE;
Estenfelder, Marvin, 85560, Ebersberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

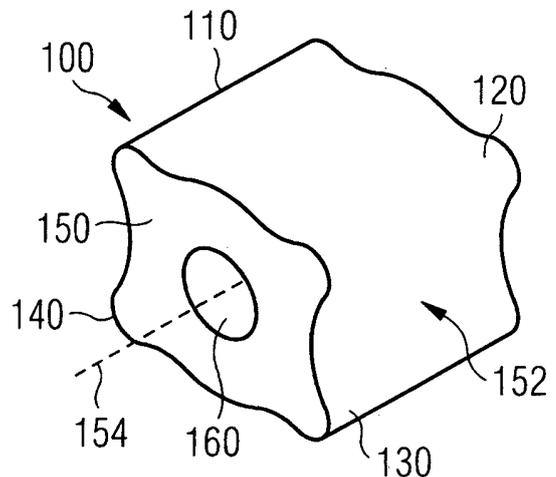
DE	39 30 533	C1
DE	39 35 073	A1
US	4 441 990	A
US	3 966 644	A
EP	0 579 234	A1
WO	2010/ 029 325	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Katalysatorformkörper für durchströmte Festbettreaktoren**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysatorformkörper zur katalytischen Umsetzung von organischen und anorganischen Komponenten in Festbettreaktoren, wobei der Katalysatorformkörper als Zylinder mit einer Grundfläche, einer Zylinderfläche, einer Zylinderachse und mindestens einer durchgehenden, parallel zur Zylinderachse verlaufenden Öffnung ausgebildet ist und die Grundfläche des Zylinders mindestens vier Ecken aufweist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysatorformkörper zur katalytischen Umsetzung von organischen und anorganischen Verbindungen in Festbettreaktoren.

[0002] Maleinsäureanhydrid ist ein chemisches Zwischenprodukt von erheblichem gewerblichem Interesse. Es wird beispielsweise bei der Herstellung von Alkyd- und Polyesterharzen allein oder auch in Kombination mit anderen Säuren eingesetzt. Darüber hinaus stellt es auch ein vielseitig einsetzbares Zwischenprodukt für die chemische Synthese dar, zum Beispiel für die Synthese von Gamma-Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche wiederum ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder zu Polymeren, wie beispielsweise Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon, weiterverarbeitet werden.

[0003] Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) erfolgt in der Regel durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff oder mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Vanadium-Phosphor-Oxid-Katalysators (VPO). Dabei werden verschiedene Oxidationskatalysatoren, verschiedene Katalysatorformkörper und verschiedene Verfahrensführungen angewandt. Im Allgemeinen enthalten die Oxidationskatalysatoren gemischte Oxide von Vanadium und Phosphor, wobei sich derartige Oxidationskatalysatoren mit Vanadium in einer Wertigkeit von +3,8 bis +4,8 als besonders geeignet für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen in einer geraden Kette erwiesen haben. Neben Vanadium, Phosphor und Sauerstoff können die VPO-Katalysatoren auch Promotoren wie beispielsweise Metalle enthalten, die im Oxidationskatalysator in Form ihrer Oxide vorliegen können.

[0004] Zur Herstellung von z. B. Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen werden Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Katalysatorformkörper mit einer voneinander verschiedenen Geometrie eingesetzt.

[0005] Die EP1261424 B1 betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen. Dieser Katalysator enthält eine katalytisch aktive Masse eines Vanadium-Phosphor-Mischoxids und weist eine im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur auf. Dabei ist der Hohlzylinder derart ausgebildet, dass das Verhältnis der Höhe zum Durchmesser der Durchgangsöffnung höchstens 1,5 beträgt und das Verhältnis der geometrischen Oberfläche zum geometrischen Volumen des Formkörpers mindestens 2 mm^{-1} beträgt.

[0006] Die EP0552287 B1 beschreibt einen Katalysatorformkörper zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid, wobei der Formkörper eine massive geometrische Form mit mindestens einem in der äußeren Oberfläche angeordneten Hohlraum umfasst. Der Formkörper ist dabei aus gemischten Oxiden von Vanadium und Phosphor gebildet und weist ein geometrisches Volumen von 30% bis 67% des geometrischen Volumens auf, das der Hohlraum freie massive Formkörper einnimmt, wobei das Verhältnis der geometrischen Oberfläche des Formkörpers zum geometrischen Volumen des Formkörpers mindestens 20 cm^{-1} beträgt.

[0007] WO2007051602 A1 betrifft einen Katalysatorformkörper zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid, enthaltend gemischte Oxide des Vanadiums und des Phosphors als Katalysatorkomponente. Um einen gattungsgemäßen Katalysatorformkörper derart weiterzubilden, dass er verbesserte Eigenschaften aufweist, wird vorgeschlagen, dass der den Katalysatorformkörper umhüllende geometrische Grundkörper ein Prisma mit einer ersten und einer zweiten Dreiecksfläche ist und der Katalysatorformkörper mit drei durchgehenden Öffnungen versehen ist, die sich von einer ersten Fläche des Formkörpers, welche die erste Dreiecksfläche des Prismas aufspannt, zu einer zweiten Fläche des Formkörpers, welche die zweite Dreiecksfläche des Prismas aufspannt, erstrecken.

[0008] WO0158590 A1 betrifft einen Pd/Ag-Trägerkatalysator, wobei der Formkörper eine trilobale Geometrie aufweist.

[0009] DE10011307 A1 beansprucht einen VPO-Hohlzylinder zur Herstellung von MSA mit besonderen geometrischen Abmessungen, die im Prinzip auf relativ flache Hohlzylinder mit vergleichsweise großem innerem Loch hinauslaufen.

[0010] In DE10211447 A1 wird ein VPO-Katalysator für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens 4 C-Atomen beansprucht, der im Wesentlichen eine hohlzylinderförmige Struktur aufweist und dessen Tablettendichte unterhalb eines nach einer empirischen Formel bestimmten Wertes liegt.

[0011] In EP1127618 A1 werden geformte Katalysatoren in Form von Hohlzylindern offenbart, bei denen die Stirnflächen sowohl zum Außenrand als auch zum Rand der Innenbohrung hin abgerundet sind.

[0012] In EP0004079 ist ein Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase beschrieben, der Edelmetalle der 8. Nebengruppe, Gold-, Alkali-, Erdalkali- und Cadmiumverbindungen auf einem Träger enthält, der einen sternförmigen Querschnitt aufweist.

[0013] DE3141942 C2 betrifft einen zylinderförmigen Katalysatorformkörper, der die Gestalt eines Kreiszyllinders mit mehreren Längsvertiefungen besitzt, die eine bestimmte Tiefe und Breite aufweisen.

[0014] EP220933 A1 beschreibt vierblattkleeförmige, katalytische Extrudate für Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen in Festbettreaktoren (Quadrulobes).

[0015] In EP1108470 B1 werden Katalysatoren mit einer aktiven Katalysatormasse auf inertem Träger in Form von Ringen beschrieben, die einen oder mehrere Kerben an der oberen und/oder unteren Flachseite des Ringes besitzen.

[0016] WO2009121626 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nanokristallinen Molybdänmischoxids, und die Verwendung des Molybdänmischoxids in einem Katalysator für chemische Umsetzungen, z. B. in einem geträgerten Katalysator zur Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure.

[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysatorformkörper zur katalytischen Umsetzung von organischen und anorganischen Verbindungen zu schaffen, welcher im Vergleich zum Stand der Technik verbessert ist und insbesondere katalytische Umsetzungen von organischen und anorganischen Verbindungen mit einer höheren Selektivität und mit einer höheren Produktivität erlaubt.

[0018] Schüttungen aus Katalysatorformkörpern führen typischerweise bei Durchströmung mit einem Fluid (Gas/Flüssigkeit) zu einem Druckverlust. Dadurch muss in fluiddurchströmten Festbettreaktoren ein gewisser Reaktoreingangsdruck aufgebracht werden, um die Reaktionsmischung durch Festbettreaktoren strömen zu lassen. Je höher der Druckverlust der Schüttung ist, desto höher muss der Reaktoreingangsdruck gewählt werden. Dies bedeutet, dass eine höhere Kompressorleistung aufgewendet werden muss, um das Fluid durch die Schüttung strömen zu lassen. Höhere Kompressorleistung bedeutet eine Erhöhung der Betriebskosten. Daher ist die Entwicklung von Formkörpern, die einen niedrigen Druckverlust aufweisen, sehr wünschenswert.

[0019] In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Katalysatorformkörper zur katalytischen Umsetzung von organischen und anorganischen Verbindungen in Festbettreaktoren bereitgestellt, wobei der Katalysatorformkörper als Zylinder mit einer Grundfläche, einer Zylinderfläche, einer Zylinderachse und mindestens einer durchgehenden, parallel zur Zylinderachse verlaufenden Öffnung ausgebildet ist und die Grundfläche des Zylinders mindestens vier Ecken aufweist. Die Ecken können als Abstandshalter zu benachbarten Formkörpern dienen.

[0020] Der Katalysatorformkörper gemäß hier beschriebener Ausführungsformen, hier auch Formkörper genannt, besitzt eine spezielle Geometrie, z. B. für Vollkatalysatoren, die, wenn eine Mehrzahl der Katalysatorformkörper als Schüttung in Rohrreaktoren eingebracht sind, zu einer Minimierung des Druckverlustes bei Durchströmung des Reaktors führen. Durch den geringeren Druckverlust sind mit Schüttungen aus den Katalysatorformkörpern gemäß Ausführungsformen bei gleichem Reaktoreingangsdruck höhere Strömungsgeschwindigkeiten und Raumgeschwindigkeiten ($GHSV = \text{Gesamt volumenstrom} / \text{Reaktorvolumen}$) realisierbar als mit Schüttungen aus Körpern mit höherem Druckverlust. Dadurch sind höhere Raum-Zeit-Ausbeuten ($\text{Volumenstrom Produkt} / \text{Reaktorvolumen}$) und Katalysatorproduktivitäten ($\text{Massenstrom Produkt} / \text{Katalysatormasse}$) an Wertprodukt erzielbar. Pro Energieaufwand (Druckenergie) kann unter Verwendung der Katalysatorformkörper von Ausführungsformen mehr Wertprodukt erzeugt werden als mit Ringen. Im Vergleich zu Ringen bzw. Hohlzylindern weisen die Katalysatorformkörper hier beschriebener Ausführungsformen überraschenderweise auch eine höhere mechanische Stabilität auf. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper, hier auch Formkörper genannt, wird im Folgenden am Beispiel der partiellen Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid in der Gasphase in Festbettreaktoren beschrieben, ist aber nicht darauf beschränkt. Die Formkörper können in allen durchströmten Festbettreaktoren eingesetzt werden, die Schüttungen aus Katalysatorformkörpern enthalten und für die katalysierte Umsetzung von organischen und anorganischen Komponenten in Gas und Flüssigphase verwendet werden.

[0021] Die Katalysatorformkörper hier beschriebener Ausführungsformen zeichnen sich durch eine erhöhte spezifische Aktivität pro g/Katalysator und eine erhöhte Selektivität aus. Dadurch kann wiederum eine erhöhte Produktivität erhalten werden. Der Begriff „Produktivität“ bedeutet den Massenstrom an beispielsweise MSA pro Katalysatormasse. Eine erhöhte Produktivität bedeutet, dass in einer bestehenden Produktionsanlage pro Zeiteinheit mehr Produkt, z. B. Maleinsäureanhydrid (MSA), synthetisiert werden kann.

[0022] Außerdem können für einen gegebenen maximalen Druckverlust einer Katalysatorschüttung nun mindestens 20% höhere Raumgeschwindigkeiten (GHSV = Volumenstrom/Katalysatorvolumen) angewandt werden, verglichen mit bekannten Formkörpergeometrien, wie z. B. Kugeln, massiven zylinderförmigen Tabletten oder Extrudaten. Ist z. B. mit einem der bisher bekannten Formkörpern maximal eine GHSV von 2500 h^{-1} möglich, so sind unter Verwendung der Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsformen Raumgeschwindigkeiten von mindestens 3000 h^{-1} bei gleichem Druckverlust erzielbar. Aufgrund des spezifisch geringeren Druckaufbaus ist es andererseits auch möglich, einen gegebenen Durchsatz, z. B. GHSV von 2500 h^{-1} mit einem geringeren Druckverlust als mit herkömmlichen Formkörpern zu realisieren. Dadurch muss eine geringere Gebläseleistung aufgewendet werden, was zu einer Einsparung von Energiekosten führt.

[0023] Ferner ermöglichen die Formkörper gemäß Ausführungsformen überraschenderweise eine Formgebung mit geringeren Press- und/oder Ausstoßkräften als z. B. ringförmige Formkörper. Dies vermindert den mechanischen Verschleiß der Werkzeuge, die zur Formung der Formkörper verwendet werden. Zur Erzeugung von Formkörpern. eingesetzte Werkzeuge, beispielsweise Tablettierwerkzeuge mit Stempeln und Matrizen, werden stark mechanisch belastet. Je höher die mechanische Belastung ist, desto stärker werden die Werkzeuge verschlissen, was zu einer Verkürzung der Werkzeuglebenszeit führt. Diese unerwünschten Effekte können mit erfindungsgemäßen Formkörpern vermieden werden.

[0024] Weiterhin ist überraschenderweise die Maximaltemperatur im Katalysatorbett (Hot Spot Temperatur) mit Katalysatorformkörpern von Ausführungsformen geringer als bei bekannten Katalysatorformkörpern. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Geometrie erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Katalysatorbetten eine verbesserte Wärmeabfuhr und Wärmeverteilung erreicht wird.

[0025] Ferner weisen die Katalysatorformkörper hier beschriebener Ausführungsformen eine hohe mechanische Stabilität auf, so dass beispielsweise beim Transport der Formkörper und Befüllen eines Rohrbündelreaktors mit den Katalysatorformkörpern eine Beschädigung der Formkörper im Wesentlichen ausbleibt. Darüber hinaus besitzen Katalysatorformkörper gemäß einiger Ausführungsformen abgerundete Begrenzungslinien. Dadurch wird ein einfacher und reproduzierbarer Befüllvorgang eines Reaktors ermöglicht mit einer geringen Ausbildung von Fülllücken.

[0026] Zudem besitzen Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsformen verhältnismäßig kurze Diffusionswege. Die kurzen Diffusionswege bewirken einen hohen Porennutzungsgrad, so dass eine geringere Katalysatormasse zur Erzielung eines gewünschten Kohlenwasserstoffumsatzes eingesetzt werden kann sowie eine höhere Selektivität beispielsweise von MSA, da die Totaloxidation von MSA zu CO und CO₂ unterdrückt wird.

[0027] Ferner besitzen Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsformen geringere Dichten bei mindestens gleicher Formkörperstabilität. Dies resultiert in höheren Porenvolumen und größeren Porendimensionen, was die Diffusion der Reaktanden und Produkte im Katalysatorkörper beschleunigt. Die verbesserte Diffusion führt zu höheren Porennutzungsgraden, so dass eine geringere Katalysatormasse zur Erzielung eines gewünschten Kohlenwasserstoffumsatzes eingesetzt werden kann sowie zu einer höheren Selektivität beispielsweise von MSA, da die Totaloxidation von MSA zu CO und CO₂ unterdrückt wird.

[0028] Bei dem Katalysatorformkörper kann gemäß einer Ausführungsform ein den Katalysatorformkörper umhüllender geometrischer Grundkörper ein Prisma sein, das eine Prismengrundfläche mit einer Länge und einer Breite aufweist, wobei die Länge größer ist als die Breite. Beispielsweise kann das Prisma ein Quader sein. In einer anderen Ausführungsform kann bei dem Katalysatorformkörper zwischen zwei benachbarten Ecken eine Vertiefung in der Zylinderfläche vorgesehen sein. Alternativ oder zusätzlich kann zwischen zwei benachbarten Ecken eine Erhebung in der Zylinderfläche vorgesehen sein. Der Katalysatorformkörper kann zwei entgegengesetzt angeordneten Vertiefungen und/oder zwei entgegengesetzt angeordneten Erhebungen umfassen. Die Erhebungen können auch als weitere Ecken des Katalysatorformkörpers verstanden werden.

[0029] Gemäß einer Ausführungsform weist der Katalysatorformkörper eine parallel zur Zylinderachse verlaufende Öffnung auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt der Katalysatorformkörper vier Ecken.

[0030] Bei dem Katalysatorformkörper hier beschriebenen Ausführungsformen kann mindestens ein Element ausgewählt aus den Ecken, der Vertiefung, den Vertiefungen, der Erhebung und den Erhebungen abgerundet sein. Die Ecken, die Vertiefung(en) und die Erhebung(en) sind in diesem Fall von Kreisbögen begrenzt. Abgerundete Ecken des Katalysatorformkörpers werden hier auch Loben genannt. Bekannte prismatisch ausgebildete Katalysatorformkörper weisen entlang ihrer Längskanten in der Regel eine verhältnismäßig geringe Stabilität auf, so dass es beispielsweise beim Befüllvorgang eines Reaktors mit den entsprechenden Katalysatorformkörpern zu Abplatzungen im Bereich der Längskanten kommen kann. Dies wird durch die abgerundeten Elemente des Katalysatorformkörpers hier beschriebener Ausführungsformen vermieden.

[0031] Entsprechend einer fertigungstechnisch einfach zu realisierenden und damit kostengünstigen Ausführungsform des Katalysatorformkörpers weisen die durchgehenden Öffnungen einen kreisförmigen oder ovalen Querschnitt auf.

[0032] Bei einer Ausführungsform sind die Ecken des Katalysatorformkörpers von Prismenecken der Prismengrundfläche des den Katalysatorformkörper umhüllenden geometrischen Grundkörpers umhüllt. Dabei können zwei Ecken die Länge der Prismengrundfläche definieren und/oder zwei Ecken die Breite der Prismengrundfläche definieren. Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die Erhebung oder Erhebungen zwischen Ecken vorgesehen sein, die die Länge definieren, und/oder die Vertiefung oder Vertiefungen zwischen Ecken vorgesehen sein, die die Breite definieren.

[0033] Beispielsweise bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen treten im Reaktorbett Druckverluste auf, welche sich nachteilig auf den Gasdurchsatz und damit auf die Produktkapazität auswirken bzw. eine erhöhte Leistung des Gebläses erfordern. Um den Druckverlust im Reaktor möglichst gering zu halten und um möglichst kurze Diffusionswege innerhalb des Katalysatorformkörpers zu erzielen, weisen die durchgehenden Öffnungen des Katalysatorformkörpers gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform einen Durchmesser von ungefähr 0,5 mm bis 3 mm, bevorzugt 1 mm bis 2,5 mm auf.

[0034] Um die Strömung des bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation des durch das Katalysatorbett tretenden Gasgemisches positiv zu beeinflussen, d. h. den Diffusionsweg bei gleichzeitig ausreichender Stabilität zu verkürzen, kann fertigungstechnisch bevorzugt vorgesehen werden, dass die durchgehenden Öffnungen den gleichen Durchmesser aufweisen. Gemäß einer alternativen Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass die durchgehenden Öffnungen einen voneinander verschiedenen Durchmesser aufweisen.

[0035] Ein Faktor, der die Füllichte von Katalysatorformkörpern in einem Reaktor mitbestimmt, ist die Geometrie der Katalysatorformkörper. Um Einfluss auf die Füllichte und um so Einfluss auf die Raumgeschwindigkeiten des durch das Katalysatorbett hindurchtretenden Gases zu nehmen, kann es gemäß einer weiteren Ausführungsform des Katalysatorformkörpers vorgesehen sein, dass mindestens zwei der mindestens vier abgerundeten Ecken, z. B. der Loben, den gleichen Außendurchmesser aufweisen. Gemäß einer alternativen Ausführungsform weisen mindestens zwei oder alle Loben bzw. Ecken den gleichen oder einen unterschiedlichen Außendurchmesser auf.

[0036] Ferner hängt die Füllichte eines mit Katalysatorformkörpern beladenen Reaktors von der Größe der entsprechenden Formkörper ab. Um geeignete Raumgeschwindigkeiten des Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation zu erhalten, weisen die Formkörper bevorzugt eine Höhe von ungefähr 2 bis 20 mm, insbesondere von 3 bis 10 mm, bevorzugt 3 bis 6 mm auf. Die Höhe ist die Abmessung des Katalysatorformkörpers parallel zur Zylinderachse.

[0037] Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind die Ecken des Katalysatorformkörpers abgerundet, besitzen jeweils einen Schwerpunkt, und/oder mindestens zwei der Ecken sind voneinander verschieden. Dabei kann der Schwerpunkt jeweils von der Zylinderachse ungefähr 1,5 bis 5 mm, bevorzugt 2,5 bis 4 mm, entfernt sein. Die abgerundeten Ecken können einen Durchmesser der Rundung im Bereich von ungefähr 1 bis 2 mm besitzen. Der Radius des von den abgerundeten Ecken jeweils gebildeten Kreisbogens kann im Bereich von ungefähr 0,5 bis 2,5 mm liegen. Der Radius des von den abgerundeten Erhebungen jeweils gebildeten Kreisbogens kann im Bereich von ungefähr 2 bis 3,5 mm liegen. Ferner kann der Radius des von den abgerundeten Vertiefungen jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich von ungefähr 1 bis 9 mm liegen.

[0038] Bei einer anderen Ausführungsform können die Ecken des Katalysatorformkörpers derart in der Grundfläche angeordnet sein, dass der Winkel zwischen der Senkrechten auf eine Gerade durch die Schwerpunkte zweier Ecken, die die Breite der Prismengrundfläche definieren, und einer Geraden durch den Schwerpunkt dieser Ecken und durch die Zylinderachse ungefähr 10° bis 75° , bevorzugt 25° bis 60° , beträgt.

[0039] Ferner kann in einer Ausführungsform des Katalysatorformkörpers der Außendurchmesser des Zylinders oder der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Vertiefungen ungefähr 3 bis 10 mm, bevorzugt 5 bis 8 mm, betragen. Der Durchmesser der Öffnung oder Öffnungen des Katalysatorformkörpers kann 0,5 bis 4 mm, bevorzugt 1 bis 3 mm betragen.

[0040] Wie oben erläutert, ist in Beispielen von Ausführungsformen der umhüllende geometrische Grundkörper ein Quader. In weiteren Ausführungsformen kann das Verhältnis des Volumens des erfindungsgemäßen Formkörpers zum Volumen des umgebenden Quaders größer als 80% ohne Berücksichtigung der Öffnung(en), d. h. einschließlich des Volumens der Öffnung(en), und größer 70% unter Berücksichtigung der Öffnung(en) sein, d. h. ausschließlich des Volumens der Öffnung(en).

[0041] Der erfindungsgemäße Formkörper hat in Ausführungsformen eine geometrische Oberfläche von ungefähr $0,15 \text{ cm}^2$ bis 5 cm^2 , vorzugsweise $0,5 \text{ cm}^2$ bis 4 cm^2 , besonders bevorzugt 1 cm^2 bis $3,5 \text{ cm}^2$, insbesondere $1,5 \text{ cm}^2$ bis 3 cm^2 .

[0042] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorformkörpers beträgt das Verhältnis der geometrischen Oberfläche des Formkörpers zum Volumen des Formkörpers ungefähr 1 bis $1,8 \text{ mm}^{-1}$, und vorzugsweise ist das Verhältnis der geometrischen Oberfläche des Formkörpers zu seinem Volumen mindestens $1,2 \text{ mm}^{-1}$ oder zwischen $1,2$ und $1,8 \text{ mm}^{-1}$, wobei als Volumen des Formkörpers das Volumen abzüglich des Volumens der Öffnung(en) herangezogen wurde, d. h. unter Berücksichtigung der Öffnung(en).

[0043] Entsprechend einer Ausführungsform des Katalysatorformkörpers ist die Schüttdichte des Katalysatorformkörpers kleiner als $0,75 \text{ kg/l}$, bevorzugt zwischen $0,45$ und $0,7 \text{ kg/l}$.

[0044] Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation als ein Beispiel wird in der Regel in sogenannten Rohrbündelreaktoren durchgeführt, in welchen in senkrecht ausgerichteten Rohren Katalysatorformkörper übereinandergeschichtet sind. Entsprechend muss ein Katalysatorformkörper dem Gewicht der über ihn liegenden Formkörper widerstehen können. Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des Formkörpers ist eine mittlere unidirektionale Seitendruckfestigkeit größer als 28 N, bevorzugt zwischen 30 und 60 N, und/oder eine andere mittlere unidirektionale Seitendruckfestigkeit, d. h. die Seitendruckfestigkeit in einer anderen Richtung, größer als 70 N, bevorzugt zwischen 80 und 240 N.

[0045] Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Katalysatorformkörpers kann ungefähr 10 bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 12 bis $80 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $15\text{--}50 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen. Die BET-Oberfläche wird nach der Einpunkt-Methode durch Adsorption von Stickstoff nach DIN 66132 bestimmt.

[0046] Weiter kann es bevorzugt sein, dass das integrale Porenvolumen (bestimmt gemäß DIN 66133 (Hg-Porosimetrie)) > 100 , bevorzugt $> 180 \text{ mm}^3/\text{g}$ beträgt. Die Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsformen können die katalytisch aktive Komponente(n), hier auch Katalysatorkomponente(n) genannt, beispielsweise in reiner, unverdünnter Form als sogenannter "Vollkatalysator" oder verdünnt mit einem bevorzugt oxidischen Trägermaterial als Trägerkatalysator oder als sogenannter geträgerter "Katalysator" enthalten.

[0047] Typischerweise werden in der sog. heterogenen Katalyse zwei Arten von (Feststoff)Katalysatoren unterschieden (J. Weitkamp und R. Gläser in: Winnacker/Küchler „Chemische Technik: Prozesse und Produkte“, Band 1, Kap. 5, Wiley-VCH, 2004):

Zum einen gibt es sogenannte „geträgerte Katalysatoren“, auch Coat- oder Beschichtungskatalysatoren genannt, unter denen man Feststoff-Katalysatoren versteht, die durch Beschichten eines (typischerweise nicht porösen) Trägerkörpers mit einer porösen Schicht enthaltend die eigentlich katalytisch aktive Spezies hergestellt werden.

[0048] Im Unterschied dazu wird bei den sog. „Trägerkatalysatoren“ durch Imprägnierverfahren die katalytisch aktive Spezies, z. B. Edelmetalle, wie Pd, Pt, Au, Ag etc., als Lösung einer (reduzierbaren) Verbindung dieser Spezies dispers auf einen porösen Träger, wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc. aufgebracht. Bei den durch das Imprägnierverfahren hergestellten Trägerkatalysatoren bestehen zumeist chemisch-physikalische

Wechselwirkungen zwischen Träger und aktiven Spezies, die entscheidenden Einfluss auf das katalytische Geschehen nehmen.

[0049] Bei den geträgerten Katalysatoren dient der Trägerkörper lediglich der Formgebung ("structural support"). Im Gegensatz zu Trägerkatalysatoren, bei denen die aktiven Elemente dispers in dem porösen Träger – gegebenenfalls auch in einer auf dem Träger angeordneten äußeren Schale (= Schalenkatalysator) – verteilt sind, ist beim geträgerten Katalysator der typischerweise nicht poröse Trägerkörper von einer die aktive Spezies enthaltenden Schicht umhüllt.

[0050] Geeignete Trägermaterialien für die geträgerten Katalysatoren sind beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumsilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Katalysatorkomponente im Katalysatorformkörper ungefähr 3 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorformkörpers. Im Falle eines geträgerten Katalysators beträgt der Gehalt der Katalysatorkomponente im Katalysatorformkörper 3–50 Gew.-%, bevorzugt 5–30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorformkörpers.

[0051] Der Katalysatorformkörper von Ausführungsformen kann als Vollkatalysator, als geträgerter Katalysator oder als Trägerkatalysator ausgebildet sein. Als katalytisch aktive Komponente kann der Katalysatorformkörper Oxide des Vanadiums und des Phosphors umfassen, z. B. für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan. Andere katalytisch aktive Komponenten des Katalysatorformkörpers können ein oder mehrere Metalle der Nebengruppen des Periodensystems, ein oder mehrere Metalloxide oder Metallmischoxide von Metallen der Nebengruppen des Periodensystems sein. Z. B. kann der Formkörper Bi, Mo, Fe, Ni, W, Sb, Co, Mg, Zn, Si, K, Cs, deren Oxide und/oder deren Mischoxide als katalytische aktive Komponenten umfassen, beispielsweise für die Umsetzung von Propen zu Acrolein. Der Formkörper kann auch Mo, V, W, Cu, Sb, deren Oxide und/oder deren Mischoxide als katalytisch aktive Komponenten umfassen, beispielsweise für die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure. Auch kann der Formkörper z. B. Mo, V, Te, Nb, Sb, enthalten für z. B. die Umsetzung von Propan zu Acrylsäure. Auch ein oder mehrere Edelmetalle, wie Pd, Pt, Au und/oder Ag können als katalytisch aktive Komponenten kann der Formkörper von Ausführungsformen umfassen, z. B. für die Herstellung von Vinylacetat aus Ethen in Gegenwart von Essigsäure.

[0052] Der Katalysatorformkörper kann in Ausführungsformen als weitere katalytisch aktive Komponente einen Promotor, der aus Metallen des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, enthalten.

[0053] Gemeiner bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorformkörpers enthält die Katalysatorkomponente Oxide des Vanadiums und des Phosphors und entspricht der allgemeinen Formel



worin M zumindest ein Promotor ist, x eine Zahl von 0,1 bis 3 darstellt, y eine den Wertigkeiten von V, P und M angepasste Zahl ist und z eine Zahl von 0 bis 1,5 darstellt.

[0054] Wie bereits vorstehend ausgeführt, kann der Promotor aus den Metallen ausgewählt sein. Vorzugsweise ist der Promotor ausgewählt aus Chrom, Nickel, Magnesium, Aluminium, Silizium, Wolfram, Niob, Antimon und/oder Cäsium.

[0055] Je nach Verfahrensführung kann es bevorzugt sein, noch andere Promotorelemente als die vorerwähnten einzusetzen. Bei entsprechender Verfahrensführung kann es daher bevorzugt sein, wenn der Promotor weiter ausgewählt ist aus Lithium, Zink, Eisen, Bismut, Tellurium, Silber, Molybdän und/oder Zirkonium.

[0056] Günstig ist es, wenn der Anteil des Promotors in Form eines Oxids oder in Form einer Verbindung, die in ein Oxid überführt werden kann, 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

[0057] Dem Katalysatorformkörper können auch Hilfsmittel zugesetzt sein, wie beispielsweise Tablettierhilfsmittel oder Porenbildner. Tablettierhilfsmittel werden im Allgemeinen zugesetzt, wenn die Formgebung des Katalysatorformkörpers über eine Tablettierung erfolgt. Tablettierhilfsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettierungseigenschaften des so genannten Katalysatorprecursorpulvers, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und/oder Rieselfähigkeit. Ein besonders geeignetes Tablettierungshilfsmittel ist beispielsweise Graphit. Die zugesetzten Tablettierungshilfsmittel können im aktivierten Katalysator verbleiben

und liegen in der Regel in einer Größenordnung von 1 bis 5 Gew.-% in dem Katalysatorformkörper vor bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorformkörpers.

[0058] Darüber hinaus kann der Katalysatorformkörper Porenbildner enthalten. Porenbildner sind Stoffe, welche zur gezielten Einstellung der Porenstruktur im Meso- und Makroporenbereich eingesetzt werden. Dabei handelt es sich in der Regel um Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche vor der Formgebung dem Katalysatorprecursorpulver zugesetzt werden und sich bei der anschließenden Aktivierung des Katalysatorformkörpers beispielsweise durch Kalzinieren zersetzen oder verdampfen und somit zum überwiegenden Teil aus dem entstehenden Formkörper austreten und dabei Poren erzeugen.

[0059] Der Katalysatorformkörper von Ausführungsformen kann verwendet werden für eine Partialoxidationsreaktion, für eine Partialoxidationsreaktion eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe, zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Kohlenwasserstoff, zur Herstellung von Vinylacetatmonomer durch Oxidation von Ethen in Gegenwart von Essigsäure, oder zur Oxidation von Propen oder Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure. Eine Ausführungsform betrifft die Verwendung des Katalysatorformkörpers gemäß vorstehender Ausführungsformen für Partialoxidationsreaktionen, für Partialoxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen oder zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Kohlenwasserstoffen. Bei einer derartigen Verwendung kann als Kohlenwasserstoff n-Butan eingesetzt werden. Im Folgenden wird eine Verwendung von Ausführungsformen zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Kohlenwasserstoffen beschrieben, ohne die Erfindung darauf einzuschränken.

[0060] Als Kohlenwasserstoffe können dabei nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen zum Einsatz kommen. Dabei ist es erforderlich, dass der Kohlenwasserstoff nicht weniger als 4 Kohlenstoffatome in einer geraden Kette oder in einem Ring enthält. Besonders geeignet ist der Kohlenwasserstoff n-Butan. Außer n-Butan sind auch Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane oder Gemische von beliebigen dieser Verbindungen mit oder ohne n-Butan geeignet, sofern sie mindestens 4 Kohlenstoffatome in gerader Kette enthalten.

[0061] Ungesättigte Kohlenwasserstoffe können ebenfalls für die Umwandlung in Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Butene (1-Buten und 2-Buten), 1,3-Butadien, die Pentene, die Hexene, die Heptene, die Octene, die Nonene, die Decene sowie Gemische beliebiger dieser Verbindungen mit der Maßgabe, dass sie mindestens 4 Kohlenstoffatome in gerader Kette enthalten. Ebenso geeignet sind substituierte und nicht substituierte Furane, z. B. Tetrahydrofuran, außerdem aromatische Verbindungen, beispielsweise Benzol und dessen Derivate.

[0062] Der Katalysatorformkörper gemäß hier beschriebener Ausführungsformen kann beispielsweise wie in der WO 97/12674 beschrieben hergestellt werden, wobei die Formgebung entsprechend der Geometrie der Ausführungsformen erfolgt.

[0063] Die wesentlichen Schritte einer möglichen Herstellung eines VPO-Katalysatorformkörpers unter Ausbildung eines Katalysatorprecursorpulvers, Formgebung und anschließender Aktivierung sind im Folgenden kurz als ein Beispiel erläutert:

- Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (beispielsweise V_2O_5) mit einem reduzierenden Lösungsmittel (beispielsweise Isobutanol) in Anwesenheit einer fünfwertigen Phosphorverbindung (beispielsweise o-Phosphorsäure oder einer anderen Phosphorsäure wie Pyrophosphorsäuren und/oder deren Gemische etc.) und ggf. eines Promotors. Die vorgenannte Reaktion kann ggf. in Gegenwart eines Trägermaterials durchgeführt werden, das beispielsweise pulverförmig vorliegt und in dem Lösungsmittel dispergiert wird.
- Gewinnung des gebildeten Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff-enthaltenden Katalysatorprecursors, beispielsweise mittels Filtration, Eindampfung, Dekantieren oder Zentrifugieren.
- Trocknung und ggf. Kalzinieren des Katalysatorprecursors. Dem getrockneten Katalysatorprecursor kann ggf. pulverförmiges Trägermaterial und/oder ein Porenbildner untergemischt werden. Die Trocknung kann beispielsweise im Vakuum unter Schutzgas oder unter Sauerstoffüberschuss erfolgen.
- Formgebung durch Überführung in die Geometrie gemäß hier beschriebener Ausführungsformen. Vor der Formgebung kann dem getrockneten Katalysatorprecursor ein Tablettierhilfsmittel zugesetzt werden.

– Aktivierung des Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff- und ggf. Promotor enthaltenden Katalysatorprecursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf bzw. Mischungen davon enthalten kann. Durch die Auswahl von Temperatur, Aufheizrate, Behandlungsdauer und Gasatmosphäre können die mechanischen und/oder katalytischen Eigenschaften des Katalysatorformkörpers bestimmt werden.

[0064] Der Katalysatorformkörper kann beispielsweise hergestellt werden, indem das getrocknete Katalysatorprecursorpulver zunächst mit einem Bindemittel oder mit einem Gleitmittel vermischt wird. Die Herstellung des Formkörpers erfolgt beispielsweise dann in einer Tablettenpresse mit einem Drehteller, an dessen Umfang mehrere Öffnungen mit einem entsprechenden Querschnitt, beispielsweise einem quadrulobalen Querschnitt, angeordnet sind. In diese Öffnung (Matrizen) wird die Mischung eingefüllt, die von unten von einem Stempel gehalten wird, durch den während der Drehung des Drehtellers bspw. drei Zapfen, die an den Stellen der zu erzeugenden Öffnungen liegen, nach oben geschoben werden. Bei der weiteren Drehung des Drehtellers greift von oben ein Stempel mit einem entsprechenden Querschnitt ein, der mit Öffnungen versehen ist, in welche die Zapfen beim Herunterdrücken des oberen Stempels eindringen. Die gepressten Formkörper werden bei der weiteren Drehung des Drehtellers nach dem Zurückziehen des unteren Stempels und dem Weiterschieben des oberen Stempels aus den Matrizen herausgedrückt. Der so entstandene Katalysatorformkörper wird danach aktiviert, z. B. durch Kalzinieren.

[0065] Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsformen, den Figuren und den Unteransprüchen.

[0066] Alle hier beschriebenen und sich nicht gegenseitig ausschließenden Merkmale von Ausführungsformen können miteinander kombiniert werden. Gleiche Elemente der Ausführungsformen sind in der folgenden Beschreibung mit den gleichen Bezugszeichen versehen. Die Abmessungen und Winkel hier beschriebener Ausführungsformen und Beispiele können zuzüglich üblicher Mess- und Fertigungs-Toleranzen verstanden werden. Elemente einer Ausführungsform können in den anderen Ausführungsformen genutzt werden ohne weitere Erwähnung. Ausführungsformen der Erfindung werden nun durch die nachfolgenden Beispiele anhand von Figuren genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Es zeigen:

[0067] [Fig. 1a](#) und [Fig. 1b](#) einen Katalysatorformkörper gemäß eines ersten Beispiels;

[0068] [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) einen Katalysatorformkörper gemäß eines zweiten Beispiels;

[0069] [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) Katalysatorformkörper gemäß eines dritten und vierten Beispiels; und

[0070] [Fig. 4](#) das Druckverhalten der ersten bis dritten Beispiele im Vergleich zu einem Vergleichsbeispiel.

[0071] In [Fig. 1a](#) und [Fig. 1b](#) ist ein Katalysatorformkörper **100** gemäß eines ersten Beispiels (Beispiel 1) einer Ausführungsform gezeigt. Der Katalysatorformkörper ist als Zylinder mit einer Grundfläche **150**, einer Zylinderfläche **152**, einer Zylinderachse **154** und mindestens einer durchgehenden, parallel zur Zylinderachse verlaufenden Öffnung **160** ausgebildet. Ein den Katalysatorformkörper **100** umhüllender geometrischer Grundkörper ist ein Prisma **10** mit einer sechseckigen Grundfläche **11**, wie in [Fig. 1b](#) dargestellt. Als ein alternativer, den Katalysatorformkörper umhüllender, geometrischer Formkörper kann ein Prisma mit einer viereckigen Grundfläche (nicht gezeigt) gewählt werden, z. B. ein Quader.

[0072] [Fig. 1a](#) zeigt eine perspektivische Ansicht des Katalysatorformkörpers **100**, während [Fig. 1b](#) eine Draufsicht auf die Grundfläche **150** des Katalysatorformkörpers sowie auf die Grundfläche **11** des Prismas **10** darstellt. Der Zylinder wie auch die Grundfläche **150** des Zylinders besitzt vier abgerundete Ecken **110**, **120**, **130** und **140**, d. h. Loben, die sich entlang des Zylinders parallel zur Zylinderachse erstrecken. Die Loben **110** und **120** bzw. **130** und **140** bilden miteinander jeweils eine lange Seite **156** der Grundfläche **150**. Die Loben **120** und **130** bzw. **140** und **110** bilden miteinander jeweils eine breite Seite **158** der Grundfläche **150**. Die Abmessungen der langen Seiten **156** sind größer als die Abmessungen der breiten Seiten **158**. Die Abmessung der langen Seite **156** beträgt 7,2 mm, die Abmessung der breiten Seite **158** beträgt 5,5 mm.

[0073] Die vier Loben **110**, **120**, **130**, **140** weisen jeweils den gleichen Außendurchmesser von 1,5 mm auf, d. h. der Radius des jeweils von den Loben gebildeten Kreisbogens beträgt 0,75 mm. Auf den langen Seiten **156** ist zwischen den Loben jeweils eine Erhebung **170** vorgesehen, während auf den breiten Seiten **158** zwischen den Loben Vertiefungen **172** vorhanden sind. Der Katalysatorformkörper **100** kann daher als Doppelalpha bezeichnet werden. Er ist als Ring bzw. Hohlzylinder ausgeführt, wobei die Loben als Abstandshalter dienen.

Der Außendurchmesser der Zylinder, d. h. der Abstand zwischen den Vertiefungen **172** beträgt 6 mm. Der Durchmesser der Öffnung **160** beträgt 2,4 mm.

[0074] Die Ecken **110** bis **140** besitzen jeweils einen Schwerpunkt **180**, wobei der Schwerpunkt jeweils von der Zylinderachse 3,5 mm entfernt ist.

[0075] Die Position der abgerundeten Ecken oder Loben **110** bis **140** definiert sich über einen Winkel. Die Ecken **110** bis **140** sind derart in der Grundfläche angeordnet, dass der Winkel zwischen der Senkrechten auf eine Gerade durch die Schwerpunkte der Ecken **120** und **130** bzw. **140** und **110**, die die Breite der Prismengrundfläche definieren, und einer Geraden durch den Schwerpunkt dieser Ecken und durch die Zylinderachse 35° beträgt.

[0076] Die Länge der Loben definiert sich über den Abstand von der Zylinderachse zum Schwerpunkt der Loben, die in diesem Beispiel 3,5 mm beträgt.

[0077] Die Radien der von den Erhebungen **170** gebildeten Kreisbögen betragen jeweils 6 mm und die Radien der von den Vertiefungen **172** gebildeten Kreisbögen betragen jeweils 3 mm. Die Radien der zwischen den Ecken **110** bis **140** und den Erhebungen **170** gebildeten Vertiefungen, d. h. deren Kreisbögen, betragen jeweils 1,8 mm. Die Erhebungen **170** können als zwei weitere Ecken des Katalysatorformkörpers **100** verstanden werden, die von den Ecken **110** bis **140** verschieden sind.

[0078] Die Höhe, d. h. die Länge parallel zur Zylinderachse **154**, des Katalysatorformkörpers **100** beträgt 6 mm. Die einhüllende geometrische Form ist das Prisma **10**, dessen Querschnitt länger als breit ist.

[0079] Die sechseckige Grundfläche des den Katalysatorformkörper **100** umhüllenden Prismas **10** wird im vorliegenden Beispiel durch die Ecken **110** bis **140** und die Erhebungen **170** aufgespannt. Alternativ kann, wie oben erwähnt, im Beispiel 1 das den Formkörper **100** umhüllende Prisma ein Quader mit einer rechteckigen Grundfläche sein, deren kurze Seite von den Erhebungen **170** und deren lange Seite von den Ecken **110** und **120** bzw. **130** und **140** definiert wird.

[0080] In [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) ist ein Katalysatorformkörper **200** gemäß eines zweiten Beispiels (Beispiel 2) einer Ausführungsform gezeigt. Der Formkörper **200** unterscheidet sich von dem Formkörper **100** in der Länge der Loben **210**, **220**, **230**, **240**, die in diesem Beispiel 3 mm beträgt.

[0081] [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) veranschaulichen als ein drittes und ein viertes Beispiel (Beispiele 3 und 4) einer Ausführungsform die Katalysatorformkörper **300** und **400**. Die Katalysatorformkörper **300** und **400** dieser Beispiele sind kleiner als die Formkörper **100** und **200** ausgeführt, mit folgenden Abmessungen: die Höhe, d. h. die Abmessung des Katalysatorformkörpers parallel zur Zylinderachse, beträgt 5,5 mm. Der Durchmesser der Öffnung **360** bzw. **460** beträgt 2,4 mm. Die Länge der Loben **310** bis **340** bzw. **410** bis **440** beträgt 3,5 mm. Die langen Seiten der Grundfläche haben eine Abmessung von 6,67 mm. Die breiten Seiten der Grundfläche besitzen eine Abmessung von 5,9 mm. Der Winkel zur Definition der Position der Loben beträgt jeweils 40° . Der Durchmesser der Loben **310** bis **340** und **410** bis **440** beträgt 1,4 mm. Die Vertiefungen **372** und **472** besitzen als Begrenzung Kreisbögen mit Radius 4 mm. Die Erhebungen **370** und **470** bilden Kreisbögen jeweils eines Radius von 2,75 mm. Die Radien der zwischen den Ecken **310** bis **340** und den Erhebungen **370** bzw. **470** gebildeten Vertiefungen betragen für das dritte Beispiel, Formkörper **300** ([Fig. 3a](#)), 2,5 mm und für das vierte Beispiel, Formkörper **400** ([Fig. 3b](#)), 1,5 mm.

[0082] Im den Beispielen 3 und 4 ist das den jeweiligen Formkörper **300** bzw. **400** umhüllende Prisma ein Quader mit einer rechteckigen Grundfläche (nicht gezeigt), die von den vier Ecken des jeweiligen Formkörpers aufgespannt wird.

[0083] Erfindungsgemäß kann der Radius des von den abgerundeten Ecken **110** bis **140**, **210** bis **240**, **310** bis **340** und **410** bis **440** jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich von 0,5 bis 2,5 mm liegen. Der Radius des von den abgerundeten Erhebungen **170**, **270**, **370** und **470** jeweils gebildeten Kreisbogens kann erfindungsgemäß im Bereich von 2 bis 3,5 mm liegen. Ferner kann erfindungsgemäß der Radius des von den abgerundeten Vertiefungen **172**, **272**, **372** und **472** jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich von 1 bis 9 mm liegen.

[0084] Ein Vergleichsbeispiel besteht aus einem Ring mit einem Durchmesser von 5,6 mm, einer Abmessung (Höhe) entlang der Ringachse von 5,6 mm und eines Lochdurchmessers von 2,4 mm.

[0085] Die Beispiele 1 bis 3 sowie das Vergleichsbeispiel bestanden aus Vanadium-Phosphor-Mischoxid (VPO, molares Verhältnis P/V = 1,07; Kohlenstoffgehalt des Formkörpers 4,2 Gew.-%; Oxidationszahl Vanadium VO_x 4,2; BET Oberfläche des Formkörpers 22 m²/g, gemessen nach DIN 66131). Zusätzliche Beispiele 1a, 2a, 3a, und ein Vergleichsbeispiel a waren entsprechend den Formkörpern der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels geformt und bestanden aus einem Al₂O₃/SiO₂ Mischoxid (Al₂O₃/SiO₂ = 90/10, Hersteller: Sasol, BET Oberfläche: 400 m²/g, Porenvolumen: 0,75 ml/g). Weitere, hier nicht näher beschriebene Beispiele waren Formkörper aus SiO₂, TiO₂ und ZrO₂, die wie die Formkörper der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels geformt waren.

[0086] Die auftretenden Presskräfte während der Tablettierung der Beispiele 1 bis 3 und des Vergleichsbeispiels in einer Rundläufertablettenpresse RoTabT Fa. Kg-pharma sind in Tabelle 1 wieder gegeben. Die in Tabelle 1 aufgeführten Press- und Ausstoßkräfte wurden an der Tablettenpresse abgelesen.

Tabelle 1

Probe	Ringe Vergleichsbeispiel	Doppelalphas groß I (100), Beispiel 1	Doppelalphas groß II (200), Beispiel 2	Doppelalphas klein I (300), Beispiel 3
Presskraft, kN	9,0–9,8	3,8–4,3	4,0–4,5	2,0–2,2
Ausstoßkraft, N	750–800	340–380	350–400	280–320

[0087] Wenn hohe Presskräfte aufgewendet werden müssen, um Katalysatorformkörper in Form von Tabletten mit geforderter Stabilität (Seitendruckfestigkeit) herstellen zu können, und hohe Ausstoßkräfte (= Reibung beim Auswurf der Tabletten) wirken, werden die Tablettierwerkzeuge, d. h. Stempel und Matrizen, stark mechanisch belastet. Je höher die mechanische Belastung ist, desto stärker werden die Werkzeuge verschlissen, was zu einer Verkürzung der Werkzeuglebenszeit führt. Bei den erfindungsgemäßen Formen treten geringere Press- und Ausstoßkräfte auf als bei den Ringen, insbesondere beim Formkörper **300**.

[0088] Das verbesserte Druckverlustverhalten von Schüttungen der Formkörper **100**, **200** und **300** im Vergleich zu einer Schüttung des Rings aus dem Vergleichsbeispiel zeigt sich in [Fig. 4](#). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und der Volumenstrom betrug 4 m³/h (Normbedingungen). Um das Druckverlustverhalten zu quantifizieren, wurde der Staudruck in einem 4 m langen Rohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm in Abhängigkeit von der Schütthöhe vermessen. In einer Testreihe wurden die Formkörper der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels aus dem Vanadium-Phosphor-Mischoxid (VPO) verwendet. Eine andere Testreihe betraf die Beispiele 1a, 2a, 3a, und das Vergleichsbeispiel a, die entsprechend den Formkörpern der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels geformt waren, jedoch aus dem Al₂O₃/SiO₂ Mischoxid bestanden.

[0089] In [Fig. 4](#) ist der resultierende Staudruck der Testreihe der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels als Funktion der Schüttungshöhe aufgetragen. Es ist aus [Fig. 4](#) ersichtlich, dass der Druckverlust bei Verwendung einer Schüttung des Beispiels 1, einer Schüttung des Beispiels 2 und einer Schüttung des Beispiels 3 deutlich geringer war als bei Verwendung einer Schüttung des Vergleichsbeispiels. Die Testreihe der Beispiele 1a, 2a, 3a, und des Vergleichsbeispiels a ist nicht in [Fig. 4](#) gezeigt, da sie zur mit der Testreihe der Beispielen 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels identischen Ergebnissen führte. Es zeigte sich also, dass es keinen Unterschied im Staudruckverhalten gibt, wenn Formkörper aus VPO oder Al₂O₃ hergestellt werden. Die eventuellen Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit spielen keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

[0090] Tabellen 2 und 3 zeigen die Ergebnisse der Performancemessungen bei zwei verschiedenen GHSVs. Die Länge der Schüttung betrug jeweils 5,5 m dem Reaktor mit einem Rohrinne Durchmesser von 21 mm. Als Reaktoreingangsdruck waren jeweils 2650 mbar (absolut) eingestellt. Für die Messungen der Tabelle 2 war eine GHSV von 1810 h⁻¹ und für die Messungen der Tabelle 3 war eine GHSV von 2015 h⁻¹ eingesetzt.

Tabelle 2:

Länge der Schüttung: 5,5 m; Rohrdurchmesser: 21 mm; Reaktoreingangsdruck: 2650 mbar (absolut); GHSV: 1810 h⁻¹

Bedingungen/Ergebnisse	Ringe Vergleichsbeispiel	Große Doppelalphas Beispiel 1	Große Doppelalphas Beispiel 2	Kleine Doppelalphas Beispiel 3
Salzbadtemperatur, °C	420	415	419	421
Hot Spot Temperatur, °C	457	443	453	449
Umsatz, mol%	85,5	86,5	85,0	85,5
Selektivität, mol%	68,5	67,1	68,9	71,0
Druckverlust, mbar	800	515	590	550
MA Produktivität, g _{MA} /(kg _{Kat} ·h)	115	128	118	147
Produktivität/Druckverlust, g _{MA} /(kg _{Kat} ·h·mbar)	0,144	0,249	0,198	0,267

Tabelle 3:

Länge der Schüttung: 5,5 m; Rohrdurchmesser: 21 mm, Reaktoreingangsdruck: 2650 mbar (absolut); GHSV: 2015 h⁻¹

Bedingungen/Ergebnisse	Ringe Vergleichsbeispiel	Große Doppelalphas Beispiel 1	Große Doppelalphas Beispiel 2	Kleine Doppelalphas Beispiel 3
Salzbadtemperatur, °C	421	416	419	423
Hot Spot Temperatur, °C	453	443	448	445
Umsatz, mol%	83	82	82	82
Selektivität, mol%	69,9	67,9	69,4	71,3
Druckverlust, mbar	990	650	740	690
MA Produktivität, g _{MA} /(kg _{Kat} ·h)	124	137	126	157
Produktivität/Druckverlust, g _{MA} /(kg _{Kat} ·h·mbar)	0,125	0,211	0,170	0,228

[0091] Wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist, werden bei vergleichbaren Umsätzen an Butan und vergleichbaren Salzbadtemperaturen höhere Produktivitäten mit den Katalysatorformkörpern **100**, **200** und **300** der Beispiele 1 bis 3 erreicht als mit den Ringgeometrien des Vergleichsbeispiels. Die durch die Katalysatorformen der Beispiele 1 bis 3 erreichte Verbesserung gegenüber dem Vergleichsbeispiel wird besonders deutlich gezeigt anhand des Quotient aus Produktivität und Druckverlust (= Produktivität pro Energieaufwand). Hierbei ergibt sich für den Quotienten folgende Reihenfolge: Beispiel 3 > Beispiel 1 > Beispiel 2 > Vergleichsbeispiel.

[0092] Weiterhin wird aus den Tabellen 2 und 3 deutlich, dass die Maximaltemperatur im Katalysatorbett (Hot Spot Temperatur) mit den Katalysatorformkörpern **100**, **200** und **300** der Beispiele 1 bis 3 gegenüber dem Vergleichsbeispiel geringer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit den Katalysatorformkörpern **100**, **200** und **300** der Beispiele 1 bis 3 eine verbesserte Wärmeabfuhr und eine verbesserte Wärmeverteilung im Katalysatorbett gegenüber dem Vergleichsbeispiel erreicht wird. Diese Effekte werden in den Tabellen 2 und 3 durch die Temperaturunterschiede zwischen dem Salzbad und der Hot Spot Temperatur der Beispiele 1 bis 3 dokumentiert, die im Vergleich zum Unterschied der Salzbadtemperatur zur Hot Spot Temperatur des Vergleichsbeispiels geringer sind.

Tabelle 4:

Charakteristische Daten der Doppelalphas im Vergleich zu Charakteristika verschiedener Ringe

Formkörper	Schüttdichte ¹⁾ kg/l	Tablettendichte ²⁾ kg/l	Mittlere Seitendruckfestigkeit, N
Doppelalphas (100) Beispiel 1	0,62	1,70	31, 223 ³⁾
Doppelalphas (200) Beispiel 2	0,69	1,71	34, 230 ³⁾
Doppelalphas (300) Beispiel 3	0,56	1,58	40, 106 ³⁾
Ringe Vergleichsbeispiel (∅ = 5,6 mm)	0,76	1,75	24

¹⁾ gemessen im Rohr mit Länge 1 m und Innendurchmesser 21 mm

²⁾ gemessen über Hg-Porosimetrie

³⁾ erster Bereich wenig stabile Seite, zweiter Bereich stabile Seite

[0093] In Tabelle 4 sind zusätzliche charakteristische Daten der Katalysatorformkörper **100**, **200** und **300** der Beispiele 1 bis 3 im Vergleich zu Daten von Ringen des Vergleichsbeispiels aufgeführt. Die Schüttdichte wurde im Rohr mit einer Länge von 1 m und einem Innendurchmesser von 21 mm angelehnt an DIN ISO 697 bestimmt. Unterschiede des verwendeten Messverfahrens zum Verfahren nach DIN ISO 697 waren das Messvolumen, erhalten durch die Länge von 1 m des Rohres und dem Innendurchmesser von 21 mm, und die Verwendung von Formkörpern statt Pulver. Die Tablettendichte wurde mittels Hg-Porosimetrie (Porotec, Pascal440 Series) gemessen, gemäß DIN 66133. Die Seitendruckfestigkeit wurde mit einem Tablettentester durchgeführt (Firma. Phramatron, Dr. Schleuniger, Model 6D), gemäß ASTM D4179-88a.

[0094] Es zeigt sich, dass die sogenannten Doppelalphas im Vergleich zu Ringen neben einem niedrigerem Druckverlustverhalten im Festbett eine geringere Schüttdichte, eine geringere Tablettendichte und eine höhere mechanische Stabilität, in der Raumrichtung der längeren Seite der Grundfläche sogar 5–10 mal höher, aufweisen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1261424 B1 [0005]
- EP 0552287 B1 [0006]
- WO 2007051602 A1 [0007]
- WO 0158590 A1 [0008]
- DE 10011307 A1 [0009]
- DE 10211447 A1 [0010]
- EP 1127618 A1 [0011]
- EP 0004079 [0012]
- DE 3141942 C2 [0013]
- EP 220933 A1 [0014]
- EP 1108470 B1 [0015]
- WO 2009121626 A1 [0016]
- WO 97/12674 [0062]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 66132 [0045]
- DIN 66133 [0046]
- J. Weitkamp und R. Gläser in: Winnacker/
Küchler „Chemische Technik: Prozesse und
Produkte“, Band 1, Kap. 5, Wiley-VCH, 2004
[0047]
- DIN 66131 [0085]
- DIN ISO 697 [0093]
- DIN ISO 697 [0093]
- DIN 66133 [0093]
- ASTM D4179-88a [0093]

Patentansprüche

1. Katalysatorformkörper zur katalytischen Umsetzung von organischen und anorganischen Verbindungen in Festbettreaktoren, wobei der Katalysatorformkörper (**100**; **200**; **300**; **400**) als Zylinder mit einer Grundfläche (**150**), einer Zylinderfläche (**152**), einer Zylinderachse (**154**) und mindestens einer durchgehenden, parallel zur Zylinderachse verlaufenden Öffnung (**160**) ausgebildet ist und die Grundfläche des Zylinders mindestens vier Ecken (**110**, **120**, **130**, **140**; **210**; **220**, **230**, **240**; **310**, **320**, **330**, **340**; **410**, **420**, **430**, **440**) aufweist.
2. Katalysatorformkörper nach Anspruch 1, wobei ein den Katalysatorformkörper umhüllender geometrischer Grundkörper ein Prisma (**10**) ist, das eine Prismengrundfläche mit einer Länge und einer Breite aufweist, wobei die Länge größer ist als die Breite.
3. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei zwischen zwei benachbarten Ecken eine Vertiefung (**172**) in der Zylinderfläche vorgesehen ist, und/oder zwischen zwei benachbarten Ecken eine Erhebung (**170**) in der Zylinderfläche vorgesehen ist.
4. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysatorformkörper eine parallel zur Zylinderachse verlaufende Öffnung (**160**) und/oder vier Ecken aufweist; und/oder wobei der Katalysatorformkörper zwei entgegengesetzt angeordnete Vertiefungen und/oder zwei entgegengesetzt angeordnete Erhebungen aufweist.
5. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysatorformkörper ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche des Katalysatorformkörpers zum Volumen des Katalysatorformkörpers von 1 bis $1,8 \text{ mm}^{-1}$ besitzt; und/oder wobei mindestens ein Element ausgewählt aus den Ecken, der Vertiefung, den Vertiefungen, der Erhebung und den Erhebungen abgerundet ist.
6. Katalysatorformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei das Prisma (**10**) ein Quader ist; und/oder wobei das Verhältnis des Volumens des Katalysatorformkörpers zum Volumen des umgebenden Quaders größer als 80% ohne Berücksichtigung der mindestens einen Öffnung und größer 70% unter Berücksichtigung der mindestens einen Öffnung ist; und/oder wobei die Ecken von Prismenecken der Prismengrundfläche umhüllt sind; und/oder wobei zwei Ecken die Länge der Prismengrundfläche definieren und/oder zwei Ecken die Breite der Prismengrundfläche definieren.
7. Katalysatorformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die Erhebung oder Erhebungen zwischen Ecken vorgesehen ist/sind, die die Länge definieren, und/oder die Vertiefung oder Vertiefungen zwischen Ecken vorgesehen ist/sind, die die Breite definieren.
8. Katalysatorformkörper nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Ecken abgerundet sind, jeweils einen Schwerpunkt (**180**) besitzen, und/oder mindestens zwei der Ecken voneinander verschieden sind; und/oder wobei der Schwerpunkt jeweils von der Zylinderachse 1,5 bis 5 mm, bevorzugt 2,5 bis 4 mm, entfernt ist; und/oder wobei die abgerundeten Ecken einen Durchmesser der Rundung im Bereich von 1 bis 2 mm besitzen; und/oder wobei der Radius des von den abgerundeten Ecken jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich 0,5 bis 2,5 mm liegt; und/oder wobei der Radius des von den abgerundeten Erhebungen jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich 2 bis 3, 5 mm liegt; und/oder wobei der Radius des von den abgerundeten Vertiefungen jeweils gebildeten Kreisbogens im Bereich 1 bis 9 mm liegt.
9. Katalysatorformkörper nach Anspruch 8, wobei die Ecken derart in der Grundfläche angeordnet sind, dass der Winkel zwischen der Senkrechten auf eine Gerade durch die Schwerpunkte zweier Ecken, die die Breite der Prismengrundfläche definieren, und einer Geraden durch den Schwerpunkt dieser Ecken und durch die Zylinderachse 10° bis 75° , bevorzugt 25° bis 60° , beträgt.
10. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Abmessung oder Höhe des Katalysatorformkörpers parallel zur Zylinderachse 2 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 6 mm beträgt; und/oder wobei die Länge der Prismengrundfläche 2 bis 10 mm, bevorzugt 4 bis 8 mm beträgt.

11. Katalysatorformkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 10, wobei der Außendurchmesser des Zylinders oder der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Vertiefungen 3 bis 10 mm, bevorzugt 5 bis 8 mm, beträgt; und/oder wobei der Durchmesser der Öffnung 0,5 bis 4 mm, bevorzugt 1 bis 3 mm beträgt.

12. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Schüttdichte des Katalysatorformkörpers kleiner als 0,75 kg/l ist; und/oder wobei eine mittlere unidirektionale Seitendruckfestigkeit größer als 28 N und/oder eine andere mittlere unidirektionale Seitendruckfestigkeit größer als 70 N ist.

13. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend mindestens ein Element ausgewählt aus gemischten Oxiden des Vanadiums und des Phosphors, ein oder mehrere Metalle der Nebengruppen des Periodensystems, ein Metalloxid oder ein Metallmischoxid von Metallen der Nebengruppen des Periodensystems, und ein oder mehrere Edelmetalle.

14. Katalysatorformkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend mindestens ein Element ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumsilikat, Zirkondioxid, und Titandioxid.

15. Verwendung eines Katalysatorformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für eine Partialoxidationsreaktion, für eine Partialoxidationsreaktion eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe, zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Kohlenwasserstoff oder n-Butan, zur Herstellung von Vinylacetatmonomer durch Oxidation von Ethen in Gegenwart von Essigsäure, oder zur Oxidation von Propen oder Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1a

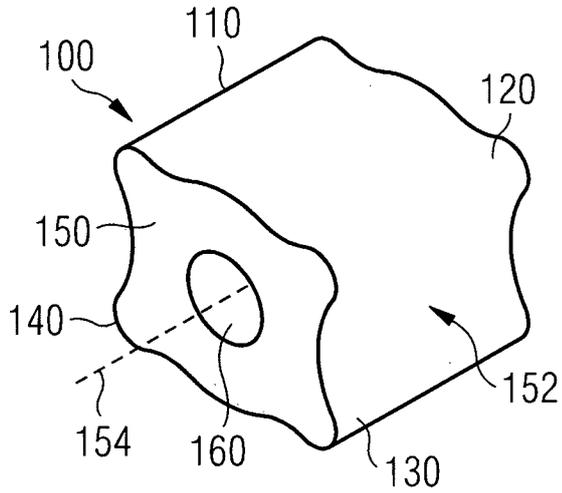


FIG 1b

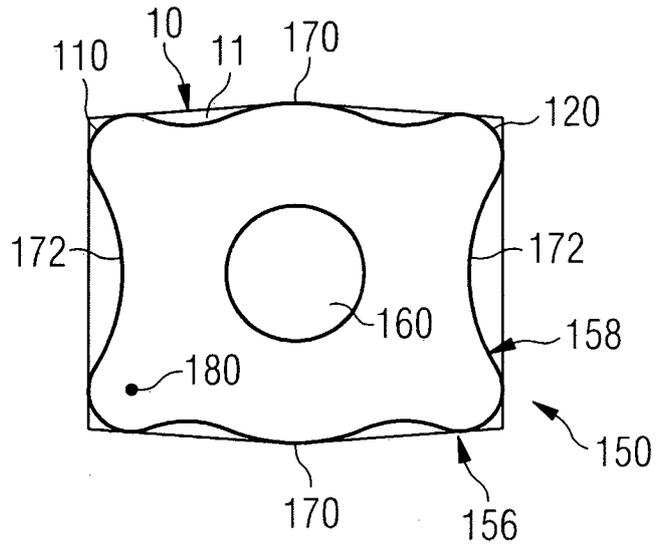


FIG 2a

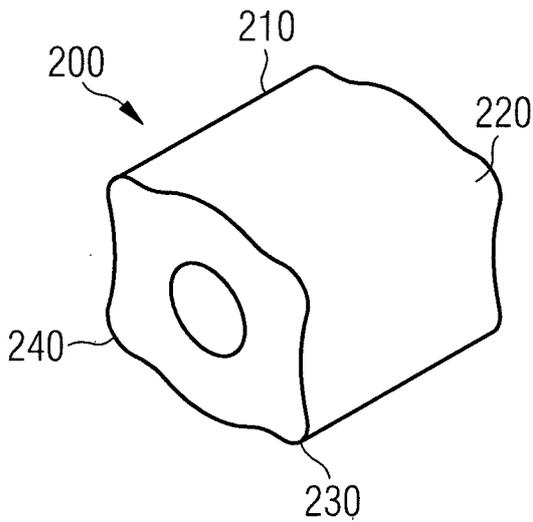


FIG 2b

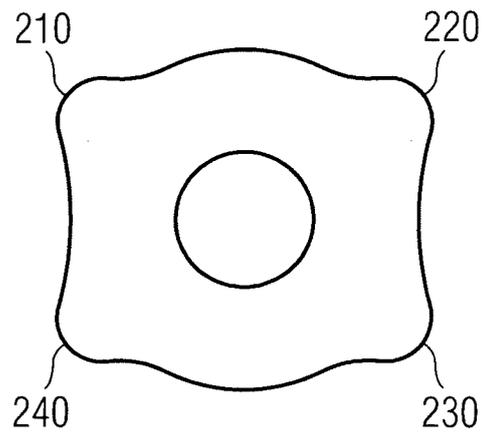


FIG 3a

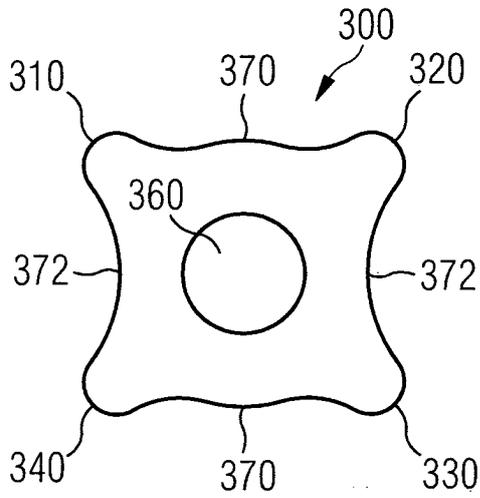


FIG 3b

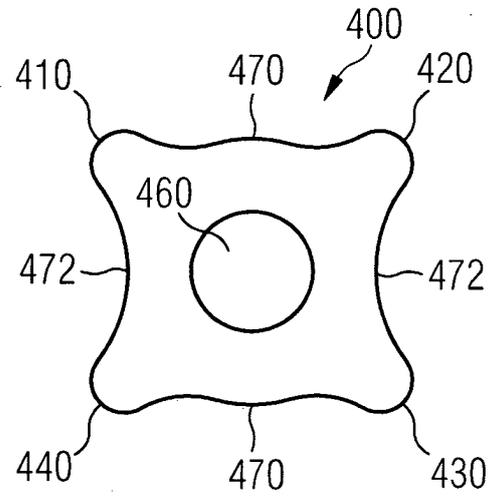


FIG 4

