



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 004 204.5**

(22) Anmeldetag: **12.11.2022**

(43) Offenlegungstag: **23.05.2024**

(51) Int Cl.: **C07D 307/60** (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 27/16 (2006.01)

B01J 27/198 (2006.01)

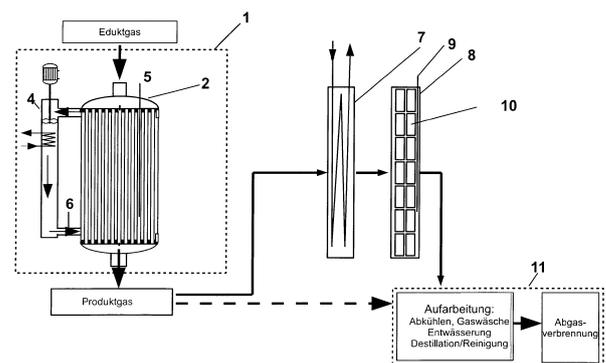
(71) Anmelder:
Eberle, Hans-Jürgen, 81477 München, DE

(72) Erfinder:
**Eberle, Hans-Jürgen, 81477 München, DE; Jung,
Herbert, 81675 München, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Vefahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) durch katalytische partielle Gasphasenoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten C4-Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt wird, wobei der erste Reaktor ein gekühlter, vorwiegend isotherm betriebenes Reaktorsystem 1 (Hauptreaktor) ist und in dem mindestens 90 % der Gesamtumsetzung an C4-Kohlenwasserstoffen stattfindet. Das den ersten Reaktor verlassende Produktgasgemisch wird anschließend über eine Temperiereinheit 7 zu einem zweiten, vorwiegend adiabatisch betriebenen Reaktorsystem 8 (Nachreaktor) geleitet, der mit einem räumlich strukturierten VPO-Katalysator 9 beladen ist und in dem ein Teil der noch im Produktgas vorhandenen C4-Kohlenwasserstoffe (Rest-C4-KW) zu weiterem MSA umgesetzt sowie ein Teil der im Hauptreaktor gebildeten Nebenprodukte abgebaut werden, unter der Maßgabe, dass die im Nachreaktor 8 auftretende Maximaltemperatur des Reaktionsgases stets unterhalb des im Hauptreaktor auftretenden Temperaturmaximums liegt.



Beschreibung

[0001] Mit einer jährlichen weltweit erzeugten Menge von weit über 2 Mio. t ist Maleinsäureanhydrid (MSA) ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Polymeren, Lösungsmitteln, Farbstoffen etc. (F. Trifiro, R.K. Grasselli, Topics in Catalysis 57 (14), 1188 - 1195). Die Herstellung von MSA erfolgt zum allergrößten Teil über eine Gasphasenoxidation von gesättigten und ungesättigten C4-Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasgemischen, beispielsweise Luft, und ist seit vielen Jahren bekannt. Die Oxidation kann in verschiedenen Reaktortypen (Festbett-, Fluidizedbett- oder Transportbettreaktor) erfolgen (Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2017, elektronische Ausgabe, Kapitel Maleic and Fumaric Acid). Der am häufigsten eingesetzte Reaktortyp für die MSA-Synthese ist ein Salzbad gekühlter Festbettreaktor, bestehend aus einer Vielzahl an Reaktionsrohren (Rohrbündelreaktor), die mit einer Schüttung von Katalysatorformkörpern befüllt sind. Bei den eingesetzten Katalysatoren handelt es sich meistens um Vollkontakte auf Basis von Vanadylpyrophosphat $(VO)_2P_2O_7$, den sogenannten VPO-Katalysatoren.

[0002] Die Isolierung des MSA erfolgt über Abkühlung des den Reaktor verlassenden Reaktionsgasgemisches und einer sich anschließenden Gaswäsche, in der Regel mit einem organischen Lösungsmittel, das sich durch eine gute Löslichkeit für Maleinsäureanhydrid auszeichnet (z.B. Dibutylphthalat, WO 2012/081043 A1) oder mit Wasser unter Bildung von Maleinsäure, gefolgt von weiteren Teilschritten wie Aufkonzentrierung, Entwässerung, Dehydratisierung und Destillation. Im Destillationschritt werden auch die bei der Oxidationsreaktion gebildeten Nebenprodukte, hier sind hauptsächlich die Essig- und Acrylsäure zu nennen, abgetrennt. Besonders unerwünscht ist die Acrylsäure, die einerseits in den Aufarbeitungsschritten zu polymeren Ablagerungen und damit zu Problemen führen kann, andererseits auch die Hitzestabilität des Reinsäure, ein wichtiges Qualitätsmerkmal, in hohem Maße negativ beeinflusst. Das vom Zielprodukt MSA befreite restliche Reaktionsgas, hauptsächlich bestehend aus CO/CO_2 , restlichem Sauerstoff und Inertgas (z.B. Stickstoff) sowie nicht umgesetzte C4-Kohlenwasserstoffe, wird bei den meisten derzeitigen MSA-Produktionsanlagen einer Abgasverbrennung zur thermischen Verwertung zugeführt.

[0003] Die Herstellung der VPO-Katalysatormasse erfolgt in der Regel in 3 Schritten, der Synthese der Precursor-Verbindung $VO(HPO_4) \cdot 0,5 H_2O$, der Formgebung und eines Calcinierschrittes zur Umwandlung der Precursor-Verbindung in die eigentliche katalytisch aktive VPO-Verbindung. All diese Schritte haben Einfluß auf die Endperformance des Katalysators. Zur Steuerung der katalytischen

Eigenschaften werden die meisten VPO-Katalysatoren zusätzlich noch mit Promotorverbindungen dotiert, die prinzipiell zu jedem Zeitpunkt der Herstellung zugegeben werden können. Neuere Untersuchungen belegen auch die wichtige Rolle der Porosität, Mikroporen wie Makroporen auf die Aktivität und Selektivität des MSA-Katalysators (Y. Dong, F.J. Keil, O. Korup, F. Rosowski, R.Horn, Chem. Eng. Science 142 (2016) S. 299 - 309)

[0004] Die Synthese der Precursor-Verbindung erfolgt bevorzugt nach der sogenannten organischen Route durch die Umsetzung von V_2O_5 mit einem Reduktionsmittel und H_3PO_4 in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise i-Butanol, wobei letzteres gleichzeitig als Reduktionsmittel dient (US 4132670). Auch die Zugabe von H_3PO_3 als zusätzliches Reduktionsmittel und P-Quelle ist beschrieben (US 4382876). Ferner können bei der Precursor-Herstellung noch Schleppmittel zur leichteren Entfernung von Wasser wie beispielsweise Cyclohexan und sogenannte Strukturbildner aus den Gruppen der Alkohole, organische Amin- oder Phosphorverbindungen (EP 1117482 B1) zugegeben werden.

[0005] Die Formgebung erfolgt in der Regel über einen Extrusionsprozess oder Tablettierung der getrockneten Precursor-Verbindung. Die Dimensionierung der Formkörper wird dabei an die Geometrie der im Festbettreaktor befindlichen Reaktionsrohre angepasst, um den auftretenden Druckverlust zu minimieren bzw. zu optimieren. Typische Rohrdurchmesser der in den Festbettreaktoren angeordneten Reaktionsrohre liegen bei 21 - 25 mm, die Rohre sind in der Regel 3 - 6 m lang. Bei den Formkörpern handelt es sich in der Regel um sogenannte Vollkontakte, d.h. sie bestehen fast ausschließlich aus Katalysatormasse, und werden in Form von Zylindern, Hohlzylindern (US 4,283,307; WO 01/68245), Trilobes (EP 0593646) sowie anderen Sonderformen wie z.B. Hohlzylinder mit vier Ecken (WO 2012/069481 A1) oder Hohlzylinder mit zwei und mehr durchgehenden Innenbohrungen (WO 2010/072723 A2) eingesetzt. Auch ist es üblich, der Katalysatormasse vor dem Formgebungsschritt noch Extrusions- oder Tablettierungshilfsmittel und Porenbildner zu zugeben. Die Dimensionen der zylindrischen Formkörper haben eine Höhe zwischen 3 und 10 mm und einen Durchmesser von 3 - 10 mm. Die Durchmesser der innen liegenden Zylinderhohlräumen (Innenbohrungen) liegen bei 0,5 bis 5 mm.

[0006] Der dritte Schritt, die Calciniierung der getrockneten Precursorverbindung zur eigentlich aktiven VPO-Katalysatormasse, dem Vanadylpyrophosphat, ist die Abspaltung des Hydratwassers. Die Calciniierung kann diskontinuierlich, beispielsweise in einem Schachtofen oder Hordenofen sowie

kontinuierlich in einem Drehrohr- oder Bandcalcinerofen oder direkt im MSA-Reaktor durchgeführt werden. Die in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich Aufheizrate, Zusammensetzung der Gasatmosphäre, der Haltezeiten und Abkühlraten. Ziel ist es, durch die Calcinerbedingungen den für den Katalysator bevorzugten Oxidationsgrad des Vanadiums einzustellen. In der Regel werden Werte von + 4,0 bis +4,3 eingestellt (EP 1117482 B1, US 5137860, WO2010/072723 A2).

[0007] Auch sind sogenannte MSA-Schalenkatalysatoren beschrieben, die über ein Beschichten von inerten Trägermaterialien mit der Precursor-Verbindung, dem Hemihydrat $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (EP 0756519 B1), oder nach der EP 0917909 B1 über eine Beschichtung von inertem Trägermaterial mit einer bereits katalytisch aktiven VPO-Masse hergestellt werden. Bei beiden Varianten wird die Geometrie des Katalysatorformkörpers über das inerte Trägermaterial bestimmt.

[0008] Zur Steuerung der katalytischen Eigenschaften werden die meisten VPO-Katalysatoren zusätzlich mit Promotorverbindungen dotiert. Prinzipiell können diese zu jedem Zeitpunkt der Herstellung zugegeben werden. Meistens erfolgen diese bei der Naßpräparation der Precursor-Verbindung. Sie werden beispielsweise in Form löslicher Promotorverbindungen wie Acetate, Acetylacetonate, Oxalate, Oxide etc. eingebracht. Als Promotorelemente sind u.a. Co, Mo, Zn, Fe, Li, Ni, Zr, Ce, Bi, Cr beschrieben. Die V/Promotorelement-Verhältnisse liegen zwischen 1:0,2 bis 0,001 (US 4132670, EP 0458541).

[0009] Die Umsetzung der C4-Kohlenwasserstoffe mit Luft bzw. sauerstoffhaltigen Gasgemischen im Festbettreaktor wird bei Temperaturen in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators zwischen 380 und 430 °C durchgeführt. Die üblichen Gasgeschwindigkeiten (GHSV) liegen zwischen 1500 und 2000 h^{-1} , die C4-KW-Konzentrationen liegen zwischen 1,5 und 2,2 Vol.-%. Aus Gründen der Katalysatorstabilität im Hinblick auf Performance und auch Lebensdauer ist es Stand der Technik, dass dem Eduktgas unter den Reaktionsbedingungen flüchtige P-Verbindungen wie beispielsweise Trimethylphosphat im Bereich von 2 - 20 ppm sowie Wasserdampf zugegeben werden (US 5185455). Bedingt durch die hohe Wärmetönungen der Zielreaktion und wie auch der nicht unerheblichen Nebenreaktion, der Totaloxidation zu CO/CO_2 , kommt es trotz der Wärmeabfuhr durch das Salzbad zur Ausbildung eines Temperaturprofils im Katalysatorbett, wobei das Temperaturmaximum (Hot-Spot) innerhalb des ersten Drittels des Katalysatorbettes auftritt. Die Hot-Spot-Temperaturen können dabei je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatorperformance zwischen 20 und 60 °C über der entsprechenden Salzbadtemperatur liegen,

d.h. es können Temperaturen zwischen 400 und 460 °C erreicht werden. Temperaturen ab 440 °C führen dabei zu einer signifikanten Verringerung der MSA-Selektivität (Carsten Becker, (2002) Dissertation: Katalytische Wandreaktor-Konzepte für MSA-Synthese und Methanol-Dampfreformierung, Kapitel 8, Universität Stuttgart). Unter Umständen kann es je nach Aktivität des Katalysators zum Durchgehen der Reaktion kommen. Es existiert daher eine vom Katalysator abhängige maximale Temperatur, die nicht überschritten werden sollte.

[0010] Die Temperatursensitivität limitiert in den üblich verwendeten Vielrohrreaktoren den Umsatz der eingesetzten C4-KW auf ca. 85 % und damit auch die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens. Eine Einschränkung, die trotz der Entwicklung und Einführung neuer verbesserter VPO-Katalysatoren nur in geringem Maße beseitigt werden konnte. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, den signifikant hohen C4-Verlust über Prozess- bzw. Verfahrensänderungen zu verringern. Eine Verringerung des besonders störenden Nebenproduktes Acrylsäure, kann ebenfalls zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des MSA-Verfahrens beitragen.

Stand der Technik

[0011] In der US 3904652 wird vorgeschlagen, in einer Art Kreisprozess das C4-haltige Wäscher-Abgas wieder in den Reaktor und damit den nicht verbrauchten C4-KW-Anteil in die Gasphasenoxidation zurück zuführen. In der US 6194587 B1 wird ein Verfahren beansprucht, bei dem mindestens 2 isotherm betriebene Festbettreaktoren hintereinander geschaltet sind, wobei das im ersten Reaktor gebildete MSA über eine Gaswäsche aus dem Reaktionsgas größtenteils entfernt bzw. isoliert wird. Das den Gaswäscher verlassende Gasgemisch wird dann erneut mit C4-Feed und ggf. Sauerstoff beladen und dann im 2. Reaktor erneut zu MSA umgesetzt. Eine solche Kaskade kann auch aus drei oder mehreren Reaktoren bestehen.

[0012] Eine weitere Verfahrensvariante besteht in der Auftrennung des Kühlkreislaufes im Festbettreaktor in zwei oder mehrere Kühlsegmente, einem sogenannten 2- oder Mehr-Zonenreaktor, wobei durch die Reaktionsführung der MSA-Synthese mit zwei oder mehr getrennten Kühlkreisläufen gegenüber der Standardfahrweise eine Ausbeutesteigerung erreicht werden soll (WO 01/68626 A1, EP 3360611 A1). Dieses Reaktionsprinzip kann noch in der Weise optimiert werden, in dem in jeder Zone ein auf den Reaktionsverlauf optimierter (in Form und Zusammensetzung) VPO-Katalysator eingesetzt wird. So wird in Patentschriften die Verwendung zweischichtiger VPO-Katalysatorsysteme beschrieben, bei denen jeweils die 2. Katalysator-

schicht mit Wolfram (EP 3771490 B1) bzw. Molybdän (US 5929256) dotiert ist. Solche Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass die Bildung des störenden Nebenproduktes, die Acrylsäure, verringert werden kann. In der US 6120654 wird eine optimierte Destillationsvariante beschrieben, mit der die Abtrennung der Acrylsäure verbessert wird, wodurch eine deutliche Erhöhung der Farbstabilität des MSA erzielt werden soll.

Aufgabenstellung

[0013] Letztendlich haben sich all diese Verfahrensvarianten so gut wie nicht durchsetzen können. Alle genannten Vorschläge erfordern hohe zusätzliche Investitionen (z.B. komplexere Reaktoren, zusätzliche isotherm betriebene Reaktoren und größere Gebläse) und einen beträchtlichen höheren Energieaufwand (Aufheizenergie, höhere Druckverluste). Ferner können bereits vorhandene MSA-Anlagen nur unter hohem Aufwand umgerüstet werden.

[0014] Es bestand daher die Aufgabe, eine Prozessvariante zu finden, mit der sich

- eine höhere MSA-Ausbeute durch einen gesteigerten C4-Umsatz realisieren lässt,
- die Konzentration an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere die Acrylsäure reduziert werden kann,
- größere Investitionen, z.B. in Form eines zusätzlichen Salzbadreaktors, vermieden werden, und
- sich in bereits vorhandene MSA-Anlagen integrieren lässt.

Gegenstand der Erfindung

[0015] Die Lösung der Aufgabe ist in **Fig. 1** dargestellt und besteht in

a) dem Einbau mindestens einer zusätzlichen, vorwiegend adiabatisch betriebenen Reaktions-einheit (8) zwischen der vorwiegend isotherm betriebenen Reaktionseinheit 1 (Hauptreaktor) und dem Aufarbeitungsteil 11, wobei der Hauptumsatz an C4-KW in der isotherm betriebenen Reaktionseinheit 1 erfolgt und mindestens 90 % des Gesamtumsatzes, bevorzugt mindestens 95 %, besonders bevorzugt mindestens 98 % betragen soll und der vorwiegend adiabatisch betriebenen Nachreaktor 8 maximal 10 %, bevorzugt maximal 5 %, besonders bevorzugt maximal 2 % zum Gesamt C4-Umsatz beitragen soll, wobei

b) der Umsatz an C4-KW im Nachreaktor 8 durch die Temperierung des den Hauptreaktor verlassenden Gesamtgastroms in einer dem Nachreaktor 8 vorgeschalteten Temperierein-

heit 7 in der Weise gesteuert wird, dass die im Nachreaktor 8 auftretende Maximaltemperatur des Reaktionsgases nicht höher als die im Hauptreaktor maximal auftretenden Gastemperatur (Hot-Spot Temperatur) ist, und

c) dass der im Nachreaktor 8 angeordnete VPO-Katalysator 10 in seiner Gesamtheit eine räumlich strukturierte Geometrie aufweist.

[0016] In dem nachfolgenden Beispiel soll die Erfindung näher erläutert werden. Das Beispiel stellt keine Beschränkung im Sinne der vorliegenden Erfindung dar. Die Erfindung kann jegliche, dem Fachmann geläufige Ausführungsform umfassen.

Beispiel: Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0017] **Fig. 2** zeigt schematisch das Verfahrensprinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens. Danach wird das Eduktgas, bestehend aus C4-KW/Luft, durch einen mit einem Salzbadkühler 4 gekühltem, vorwiegend isotherm betriebenen Rohrbündelreaktor 2 bei Temperaturen zwischen 380 und 420° C geleitet. Die Reaktionsrohre 3 haben einen Durchmesser von 21 - 25 mm und eine Länge von ca. 6 m, und sind mit einem partikulären, ringförmigen, über die organische Route hergestellten und dotierten VPO-Katalysator befüllt. Die Konzentration an C4-KW im Eduktgas liegen in der Regel zwischen 1,4 und 2 Vol-%, die Gasgeschwindigkeiten (GHSV) zwischen 1400 und 2000 h⁻¹. Das Eduktgas wird vor dem Eintritt in den Hauptreaktor noch auf einen konstanten Feuchtegehalt konditioniert (2 - 3 Vol.-% Wasser) und nach dem Anfahrprozess eine Phosphorverbindung wie Trimethylphosphat (2 - 20 ppm) zugegeben.

[0018] Bedingt durch die hohe Wärmetönung der Zielreaktion und der nicht unerheblichen Nebenreaktion, der Totaloxidation zu CO/CO₂, kommt es trotz der Wärmeabfuhr durch das Salzbad innerhalb des ersten Drittels des Katalysatorbettes zur Ausbildung eines Temperaturprofils. Die Höhe und Lage des Temperaturverlaufes, sowie die Maximaltemperatur im Katalysatorbett (Hot-Spot) wird über mehrere gleichmäßig über den Reaktorquerschnitt verteilte Multithermolemente 5, die zentrisch in entsprechend ausgewählten Reaktionsrohren positioniert sind, erfasst und zur Steuerung des Reaktors (C4-CKW-Konzentration/Umsatz/Temperatur) herangezogen. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die maximal erlaubte Differenz zwischen Temperaturmaximum im Katalysatorbett ($T_{\text{Hot-Spot}}$) und der Salzbadtemperatur (T_{Salzbad} , gemessen am Zulauf der Salzschnmelze 6 in den Reaktor) kleiner 60° C beträgt.

[0019] Das den Hauptreaktor verlassende Produktgas, hauptsächlich bestehend aus O₂/N₂/CO/-

CO₂/MSA/H₂O und restlichem nicht umgesetzten C4-KW, wird nun anstatt zum weiteren Aufarbeitungsprozess 11, durch eine nachgeschaltete, überwiegend adiabatisch betriebene Reaktoreinheit, den Nachreaktor 8 geleitet. Dem Nachreaktor ist eine separate Gastemperiereinheit 7, z.B. in Form eines Rippenrohr-Wärmeaustauschers, vorgeschaltet, in der das Produktgas aus dem Hauptreaktor vor Eintritt in den eigentlichen Nachreaktor abgekühlt/temperiert werden kann. Der adiabatisch betriebene Nachreaktor ist mit wabenförmigen, Mo dotierten VPO-Katalysatoren 10 beladen, die durch Beschichten von keramischen Cordieritwaben mit einem nach der organischen Route hergestellten, VPO-Katalysatormaterial, wie beispielsweise in EP 0917909 B1 beschrieben, über einen Tauchprozess hergestellt werden können. Die Menge an aktiver VPO-Katalysatormasse pro Wabe kann je nach gewünschter Aktivität zwischen 50 und 400g/l Wabe betragen, bevorzugt werden 80 - 150 g/l Wabe. Die Zelldichten (cells per square inch, cpsi) der Waben liegen zwischen 50 und 400 cpsi, bevorzugt sind Zelldichten von 100 - 200 cpsi. Die wabenförmigen VPO-Katalysatoren werden im Nachreaktor lagenweise, üblich sind 1 - 4 Lagen, bevorzugt 2 - 3 Lagen, so angeordnet, dass das Produktgas möglichst gleichmäßig über die gesamte Anströmfläche verteilt wird. Vorteilhaft wird zwischen den Lagen ein Abstand eingehalten, der eine Durchmischung des Gasstromes vor Eintritt in die nachfolgende Katalysatorlage gestattet. Die Gesamtmenge an VPO-Katalysatorwaben wird so gewählt, dass eine Raumgeschwindigkeit von 10.000 bis 30.000 h⁻¹ resultiert, bevorzugt sind Raumgeschwindigkeiten von 15.000 - 20.000 h⁻¹.

[0020] Die Katalysatorkonfiguration wie Katalysatormenge, Anzahl der Katalysatorlagen, Zelldichten etc. werden dabei so gewählt, dass der zusätzliche auftretende Druckverlust des Nachreaktors durch das vorhandene Gebläse abgedeckt werden kann und die Bedingungen im Hauptreaktor nicht negativ beeinflusst werden. Der Nachreaktor wird so betrieben, dass der Anteil des im Nachreaktor erzielten C4-Umsatzes maximal 10 % des Gesamtumsatzes, bevorzugt maximal 5 %, besonders bevorzugt maximal 2 % des Gesamtumsatzes entspricht. Die Steuerung des Umsatzes im Nachreaktor erfolgt über die Temperierung/Abkühlung des den Hauptreaktor verlassenden Produktgases in der Gaskühlereinheit 7. Dabei ist zu beachten, dass die maximal im Nachreaktor auftretenden Gastemperaturen, erfasst mit repräsentativ verteilten Thermoelementen 9, nicht höher als die im Hauptreaktor maximal auftretenden Gastemperaturen (Hot-Spot) liegen. Zu Beginn der Anfahrphase des Nachreaktors ist es empfehlenswert eine stärkere Abkühlung des Produktgasstromes vorzunehmen, um eine unerwünschte Überoxidation des Zielproduktes (zu CO₂) und die damit verbundene Überschreitung der Temperaturgrenzen zu vermeiden. Durch eine langsame T-Erhöhung

kann unter Beibehaltung eines stabilen Betriebszustandes der gewünschte zusätzliche Umsatz des restlichen C4-KW-Anteils zu MSA sowie der Abbau von unerwünschten Nebenprodukten wie Acrylsäure erzielt werden. Die Weiterverarbeitung/Isolierung des MSA erfolgt nach dem Stand der Technik durch Abkühlung des den Nachreaktor verlassenden Reaktionsgasgemisches mit den üblichen, je nach Auslegung der Anlage vorhandenen Teilschritten wie Gaswäsche, Aufkonzentrierung, Entwässerung, Dehydratisierung und Destillation sowie einer thermischen Verwertung des Abgases im Aufarbeitungsteil 11.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren führt selbst bei einer geringen MSA-Ausbeuteverbesserung von ca. 1 % zu einer merklichen Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und es lässt sich ohne größeren Investitionsbedarf in vorhandene MSA-Anlagen integrieren. Bei einer in der Industrie üblichen Anlagengröße von 50.000 jato entspricht eine Mehrausbeute von 1 Gew.-% MSA bereits ca. 500 t Zielprodukt/a. Die durch den Mehrumsatz von etwa 1 % C4-KW erwartete Reaktionswärme sollte je nach Selektivität des monolithischen VPO-Katalysator zu einer Temperaturerhöhung des Reaktionsgases von etwa 10 - 15 °C führen und damit auch im adiabatisch geführten Nachreaktor gut beherrschbar sein. Durch den Einsatz von gezielt dotierten VPO-Katalysatoren im Nachreaktor, lassen sich unerwünschte Nebenprodukte, wie z.B. die Acrylsäure, deutlich reduzieren, wodurch der Destillationsaufwand minimiert und damit die Wirtschaftlichkeit ebenfalls verbessert werden kann.

Bezugszeichenliste

1	Vorwiegend isotherm betriebene Reaktoreinheit
2	Rohrbündelreaktor
3	mit partikulärem VPO-Katalystor befüllte Reaktionsrohre
4	Salzbadkühler mit Pumpe
5	Reaktionsrohr mit zentriertem Thermoelement
6	Zulauf der gekühlten Salzsäure zum Rohrbündelreaktor
7	Temperiereinheit (Gaskühler)
8	vorwiegend adiabatisch betriebene Reaktoreinheit (Nachreaktor)
9	Thermoelement Nachreaktor
10	räumlich strukturierter VPO-Katalysator (Waben)
11	Aufarbeitungsteil

ZITATE ENTHALTEN 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

- WO 2012081043 A1 [0002]
- US 4132670 [0004, 0008]
- US 4382876 [0004]
- EP 1117482 B1 [0004, 0006]
- US 4283307 [0005]
- WO 0168245 [0005]
- EP 0593646 [0005]
- WO 2012069481 A1 [0005]
- WO 2010072723 A2 [0005, 0006]
- US 5137860 [0006]
- EP 0756519 B1 [0007]
- EP 0917909 B1 [0007, 0019]
- EP 0458541 [0008]
- US 5185455 [0009]
- US 3904652 [0011]
- US 6194587 B1 [0011]
- WO 0168626 A1 [0012]
- EP 3360611 A1 [0012]
- EP 3771490 B1 [0012]
- US 5929256 [0012]
- US 6120654 [0012]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- F. Trifiro, R.K. Grasselli, Topics in Catalysis 57 (14), 1188 - 1195 [0001]
- Y. Dong, F.J. Keil, O. Korup, F. Rosowski, R.Horn, Chem. Eng. Science 142 (2016) S. 299 - 309 [0003]

Patentansprüche

1. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) durch eine katalytische partielle Gasphasenoxidationsreaktion von gesättigten und/oder ungesättigten C4-Kohlenwasserstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasphasenoxidation in einer Kombination einer vorwiegend isotherm geführten Reaktoreinheit 1, dem Hauptreaktor, und einer nachgeschalteten überwiegend adiabatisch betriebenen Reaktoreinheit 8, dem Nachreaktor, durchgeführt wird, wobei im Hauptreaktor mindestens 90 % der Gesamt C4-Umsetzung stattfindet und der vorwiegend adiabatisch betriebene Nachreaktor mit einem räumlich strukturierten VPO-Katalysator 9 beladen ist, in dem eine teilweise weitere Umsetzung der noch im Gasstrom aus dem Hauptreaktor enthaltenen C4-Kohlenwasserstoffe (Rest-C4-KW) zu weiterem MSA erfolgt.

2. Verfahren zur Herstellung von MSA nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil an C4-KW-Gesamtumsatz im vorwiegend adiabatisch geführten Nachreaktor 8 maximal 10 %, bevorzugt maximal 5 %, besonders bevorzugt maximal 2 % beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen der vorwiegend isotherm geführten Reaktoreinheit 1 und dem adiabatisch betriebenen Nachreaktor 8 eine Temperiereinheit 7 zwischengeschaltet ist, mit der die Eintrittstemperatur des Gasstromes in den Nachreaktor in der Weise geregelt wird, dass die im Nachreaktor maximal auftretende Reaktionstemperatur stets tiefer als die in der vorwiegend isotherm geführten Reaktoreinheit 1 maximal auftretenden Gastemperatur (Hot-Spot-Temperatur) ist.

4. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1-3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperiereinheit 7 und der vorwiegend adiabatisch betriebene Nachreaktor 8 in einer gemeinsamen Apparatur zusammen gefasst sind.

5. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1-4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei der vorwiegend isotherm geführten Reaktionseinheit 1 um einen mit einem Salzbadkühler 4 versehenen Rohrbündelreaktor 2 handelt, dessen Rohre 3 mit partikulären VPO-Katalysatoren befüllt sind und die VPO-Katalysatormasse einen oder mehrere Dotierstoffe aus der Gruppe Li, Fe, Mo, W, Cr, Co, Ni, Ce, Zr, Zn, Bi enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1-5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem im adiabatisch geführten Nachreak-

tor verwendeten räumlich strukturierten VPO-Katalysator 10 um einen monolithischen VPO-Trägerkatalysator handelt, bestehend aus einem monolithischem Trägermaterial, bevorzugt in Wabenform, das mit dotierter VPO-Katalysatormasse beschichtet ist.

7. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1-6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial des im Nachreaktor eingesetzten VPO-Trägerkatalysators 10, aus einem oder mehreren Materialien aus der Gruppe umfassend Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate, Metalle oder Metalllegierungen besteht.

8. Verfahren zur Herstellung von MSA nach den Ansprüchen 1-7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die im adiabatisch geführten Nachreaktor angeordneten VPO-Trägerkatalysatoren 10 eine VPO-Katalysatormasse von 50 - 200 g/l Katalysatorträger aufweisen.

9. Verfahren zur Herstellung von MSA nach der Ansprüchen 1-8, **dadurch gekennzeichnet**, dass im adiabatisch geführten Nachreaktor 8 monolithische VPO-Trägerkatalysatoren 10 mit einer Zelldichte von 100 - 400 cpsi (cells per square inch) verwendet werden und in einer oder mehreren Lagen angeordnet sind.

10. Verfahren zur Herstellung von MSA nach der Ansprüchen 1-9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasphasenoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten C4-Kohlenwasserstoffen in einer Kombination eines isotherm geführten, mit partikulärem VPO-Katalysator befüllten Rohrbündelreaktors 2 und einem adiabatisch betriebenen, mit VPO-Wabekatalysatoren beladenen Nachreaktors 8 sowie einer zwischengeschalteten Gaskühlung 7 durchgeführt wird, wobei die aktive Masse der in einer oder mehreren Lagen angeordneten VPO-Wabekatalysatoren 10 einen oder mehrere Dotierstoffe aus der Gruppe Li, Fe, Mo, W, Cr, Co, Ni, Ce, Zr, Zn, Bi, bevorzugt einen oder mehrere aus der Gruppe Mo, W, Cr, und die Zusammensetzung der katalytisch aktiven Masse von Lage zu Lage gleich oder unterschiedlich sind.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

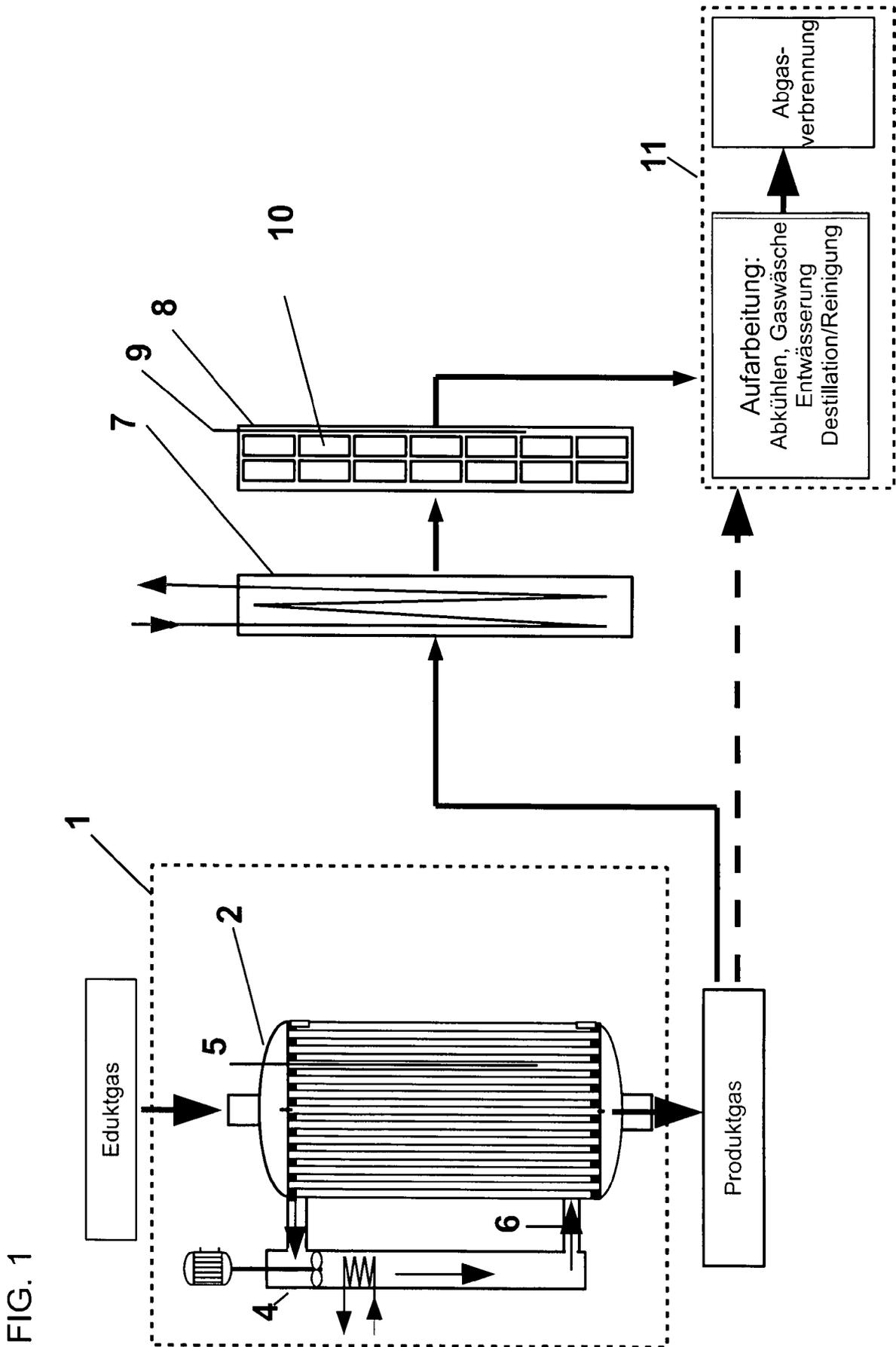


FIG. 2

