

(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  
19. Mai 2011 (19.05.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/057911 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*B01J 19/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/066597

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. November 2010 (02.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09175466.3 10. November 2009 (10.11.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLBERT, Gerhard** [DE/DE]; Frankenweg 11, 69221 Dossenheim (DE).  
**BASSLER, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Villenstraße 43, 67433 Neustadt (DE). **STEINIGER, Michael** [DE/DE]; Wolfskeule 12, 67435 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: **Kern, Hedwig**; Ellwanger & Kern, Patentanwälte, Friedrichsplatz 9, 68165 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: TUBE BUNDLE REACTOR FOR PRODUCING MALEIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: ROHRBÜNDELREAKTOR ZUR HERSTELLUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a system for producing maleic acid anhydride by means of heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of an inlet flow, comprising hydrocarbons having at least (4) carbon atoms per molecule, comprising a reactor having a bundle of reaction tubes into which a solid catalyst is introduced, on which the exothermal reaction of the inlet flow with a gas flow containing oxygen takes place, and one or more pumps and one or more heat exchangers located outside of the reactor, by means of which a heat carrier made of a salt melt is carried, permeating the intermediate reaction space between the reaction tubes and absorbing reaction heat, the temperature of the salt melt being in the range of 350 to 480 °C, characterized in that the reaction tubes are made of an alloyed, heat-resistant steel comprising either at least 0.5 wt % chromium, or at least 0.25 wt % molybdenum, or at least 0.5 wt % chromium and at least 0.25 wt % molybdenum.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird eine Anlage zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalysierte Gasphasenoxidation eines Einsatzstromes, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit mindestens (4) Kohlenstoffatomen pro Moleküll, umfassend einen Reaktor mit einem Bündel von Reaktionsrohren, in die ein Feststoffkatalysator eingebracht ist, an dem die exotherme Umsetzung des Einsatzstromes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom stattfindet, sowie eine oder mehrere Pumpen und eine oder mehrere ausserhalb des Reaktors liegende Wärmetauscher, über die ein Wärmeträger, gebildet aus einer Salzschnmelze, geleitet wird, die den Reaktorzwischenraum zwischen den Reaktionsrohren durchströmt und die Reaktionswärme aufnimmt, wobei die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich zwischen 350 und 480 °C liegt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsrohre aus einem legierten warmfesten Stahl gefertigt sind, der entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdänenthält.



WO 2011/057911 A2

## Rohrbündelreaktor zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Anlage umfassend einen Rohrbündelreaktor zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid (im Folgenden abgekürzt als MSA bezeichnet) durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung an einem Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator.

MSA findet hauptsächlich Anwendung bei der Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen, die als Verbundwerkstoffe in der Bau- und Automobilindustrie eingesetzt werden. Darüber hinaus ist MSA ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von gamma-Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung von MSA durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff in einem Rohrbündelreaktor an einem Feststoffkatalysator ist allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1999 Electronic Release, Chapter "MALEIC AND FUMARIC ACID - Maleic Anhydride" beschrieben. Im Allgemeinen werden hierfür Benzol oder C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie 1,3-Butadien, n-Butene oder n-Butan eingesetzt.

Bevorzugt werden Feststoffkatalysatoren eingesetzt, die als Aktivmasse Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthalten.

30

Die Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren, welche im Folgenden als "VPO-Katalysatoren" bezeichnet werden, werden unpromotiert oder promotiert eingesetzt.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu MSA an derartigen VPO-Katalysatoren verläuft stark exotherm.

Üblicherweise werden diese Gasphasenreaktionen bei Reaktionstemperaturen zwischen 390°C und 500°C durchgeführt.

40

Reaktoren in denen sich diese stark exothermen heterogenkatalysierten Gasphasenreaktionen in technischem Maßstab durchführen lassen, sind beispielsweise in der EP 1 882 518 A2 beschrieben.

- 5 Dabei handelt es sich um Rohrbündelreaktoren, in denen die mit dem VPO-Katalysator gefüllten Reaktionsrohre vertikal zueinander angeordnet sind und die Außenseiten der Reaktionsrohre von einem Wärmeträger umspült werden.

10 Zur Temperatursteuerung der stark exothermen Gasphasenreaktion in den Reaktionsrohren werden Wärmeträgermedien eingesetzt, die beispielsweise aus flüssigen Salzschnmelzen bestehen. Besonders bewährt haben sich Mischungen aus Alkalinitraten und Alkalinitriten mit vorzugsweiser eutektischer Zusammensetzung von beispielsweise Kaliumnitrat, Natriumnitrit und Natriumnitrat.

15 Obwohl die Anwendung derartiger Salzschnmelzen bis zu Temperaturen von maximal 620°C denkbar wäre, wird die Temperatur der Salzschnmelze auf etwa 450°C bis 480°C begrenzt. Damit wird sowohl der thermischen Stabilität der Salzmischung, als auch den Anforderungen an die Reaktionsführung einer Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von MSA Rechnung getragen.

20

Aufgrund der in den MSA Herstellprozessen notwendigen Temperaturbereiche der Salzschnmelze von dauerhaft 350° bis 480°C, sind an die für den Bau des Rohrbündelreaktors und seine notwendigen Pheriphereapparate wie Wärmetauscher und Pumpen verwendeten Werkstoffe besondere Anforderungen zu stellen.

25

Bislang werden die Reaktionsrohre von Rohrbündelreaktoren, die zur Herstellung von MSA eingesetzt werden, aus warmfesten unlegierten Stählen gefertigt, d.h. aus Stählen, die nur Eisen und Kohlenstoff und daneben die üblichen Stahlbegleiter aus dem Stahl-Herstellungsprozess, insbesondere Phosphor, Schwefel und Silizium enthalten,  
30 nicht jedoch bewusst zugesetzte Legierungselemente. Als Werkstoffe für die Reaktionsrohre von Rohrbündelreaktoren zur Herstellung von MSA werden häufig die warmfesten unlegierten Stähle St 35.8 oder St 37.8 eingesetzt, die nach EN 10216-2 bzw. EN 10217-2 für Betriebstemperaturen von bis zu 480 °C zugelassen sind. Damit sollten diese Werkstoffe ohne Beeinträchtigung ihrer mechanischen Kennwerte bei den für die  
35 Salzschnmelze in MSA-Reaktoren üblichen Temperaturen im Bereich von ca. 350 bis 480 °C, bevorzugt von ca. 380 bis 440 °C, besonders bevorzugt von ca. 390 bis 430 °C, problemlos einsetzbar sein.

40 Im Betrieb von MSA-Reaktoren, deren Reaktionsrohre aus den obigen warmfesten unlegierten Stählen hergestellt werden, wurde jedoch eine temperatur- und zeitabhängige Schädigung beobachtet, die zu einer signifikanten Verschlechterung der Festig-

keitswerte, insbesondere der Kriechfestigkeit, führt, und die nicht auf eine Zeitstandschädigung zurückgeführt werden kann.

5 Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, eine Anlage zur Herstellung von MSA umfassend einen Rohrbündelreaktor, zur Verfügung zu stellen, die die obigen Nachteile nicht aufweist, und die sich insbesondere durch erhöhte Standfestigkeiten auszeichnet.

10 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Anlage zur Herstellung von MSA durch Gasphasenoxidation eines Einsatzstromes, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül, umfassend einen Reaktor mit einem Bündel von Reaktionsrohren, in die ein Feststoffkatalysator eingebracht ist, an dem die exotherme Umsetzung des Einsatzstromes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom stattfindet, sowie eine oder mehrere Pumpen und einen oder mehrere außerhalb des Reaktors  
15 liegende Wärmetauscher, über die ein Wärmeträger, gebildet aus einer Salzschnmelze, die den Reaktorzwischenraum zwischen den Reaktionsrohren durchströmt und die Reaktionswärme aufnimmt, wobei die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich zwischen 350 und 480°C liegt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsrohre aus einem legierten warmfesten Stahl gebildet sind, der entweder mindestens 0,5  
20 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält.

Es wurde für den genannten Temperaturbereich zwischen 350 und 480°C gefunden, dass durch Zusatz des Legierungselementes Chrom in einem Anteil von mindestens  
25 0,5 Gew.-%, d.h. in einem Anteil von 0,5 Gew.-% oder höher, und/oder durch Zusatz des Legierungselementes Molybdän in einem Anteil von mindestens 0,25 Gew.-%, d.h. in einem Anteil von 0,25 Gew.-% oder höher, die beobachtete signifikante, zeit- und temperaturabhängige Verschlechterung der mechanischen Kennwerte, insbesondere der Kriechfestigkeit, vermieden werden kann.

30 Sofern die Reaktionsrohre aus einem legierten warmfesten Stahl mit mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und / oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän gebildet sind, kann eine in der Regel ausreichende Standfestigkeit der Anlage insbesondere gewährleistet werden, sofern die übrigen Bauteile der Anlage, die mit dem Wärmeträger, gebildet aus  
35 Salzschnmelze die bevorzugt Alkalinitrate und Alkalinitrite enthält, in Berührung kommen, insbesondere die Rohrböden, in denen die Kontaktrohre befestigt, insbesondere eingeschweißt sind, sowie der eine oder die mehreren außerhalb des Reaktors liegenden Wärmetauscher aus einem warmfesten Stahl gebildet sind, der mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält. Geeignet ist hierfür beispielsweise der Werkstoff 16 Mo3.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform sind zusätzlich zu den Reaktionsrohren auch alle übrigen Bauteile der Anlage, die mit dem Wärmeträger, gebildet aus einer Salzschmelze in Berührung kommen, aus einem legierten warmfesten Stahl gefertigt, der entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält.

Die Temperatur der Salzschmelze, die den Reaktorzwischenraum zwischen den Reaktionsrohren durchströmt und die Reaktionswärme aufnimmt, liegt im Bereich zwischen 350 und 480 °C, bevorzugt im Bereich zwischen 380 und 440 °C, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 390 und 430 °C.

Der in den Reaktionsrohren eingebrachte Feststoffkatalysator, an dem die heterogenkatalysierte Gasphasenoxidation des Einsatzstromes, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül durch Umsetzung mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom stattfindet, enthält bevorzugt als Aktivmasse Vanadium, Phosphor und Sauerstoff (sogenannter VPO-Katalysator). Wird ein VPO-Katalysator eingesetzt, enthält der Einsatzstrom in der Regel eine flüchtige Phosphorverbindung.

Als Salzschmelze, die als Wärmeträger durch den Reaktorzwischenraum zwischen den Reaktionsrohren geleitet wird, wird bevorzugt eine Salzschmelze enthaltend Alkalinitrate und Alkalinitrite eingesetzt. Besonders bevorzugt kann eine Salzschmelze mit eutektischer Zusammensetzung, also beispielsweise enthaltend 53 Gew.-% Kaliumnitrat, 40 Gew.-% Natriumnitrit und zusätzlich 7 Gew.-% Natriumnitrat, eingesetzt werden.

In der erfindungsgemäßen Anlage können insbesondere auch druckstoßfeste Reaktoren ohne Berstscheiben eingesetzt werden.

Obwohl der Schädigungsmechanismus im Detail nicht bekannt ist, wurde gefunden, dass durch Einsatz eines legierten warmfesten Stahles, der entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthalten muss, die beobachtete signifikante Verschlechterung der mechanischen Kennwerte der Reaktionsrohre, die dazu führt, dass die zur MSA-Herstellung eingesetzten Rohrbündelreaktoren vorzeitig ausgetauscht werden müssen, vermieden werden kann.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten Ausbildung der Anlage zur Herstellung von MSA:

Sie ist anwendbar auf alle MSA-Anlagen, in denen MSA in einem Rohrbündelreaktor mit einem Bündel von Reaktionsrohren hergestellt wird, wobei in den Reaktionsrohren ein Feststoffkatalysator, bevorzugt ein VPO-Katalysator, eingebracht ist, über den ein

Einsatzstrom, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül und bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung und ein molekulares Sauerstoff enthaltender Gasstrom, im Gleichstrom oder im Gegenstrom relativ zur Strömungsrichtung der Salzschnmelze geleitet werden.

5

Durch den Mantelraum, d.h. den Zwischenraum zwischen den Reaktionsrohren, wird zur Abführung der Reaktionswärme der stark exothermen Reaktion ein Wärmeträger, gebildet aus einer Salzschnmelze, geleitet. Besonders bewährt haben sich dabei Mischungen aus Alkalinitraten und Alkalinitriten.

10

Die Salzschnmelze wird mittels einer oder mehrerer Pumpen durch den Mantelraum des Rohrbündelreaktors gefördert und über einen oder mehrere außenliegende Wärmetauscher, insbesondere Salzbadkühler, Dampfüberhitzer und Elektroaufheizer, geleitet.

15

Bei der erfindungsgemäßen Anlage sind bevorzugt sämtliche Bauteile der Anlage, die mit der Salzschnmelze in Berührung kommen, insbesondere die Reaktionsrohre, der Reaktormantel, die Rohrböden, in die die Reaktionsrohre eingeschweißt sind sowie die eine oder die mehreren Pumpen, die die Salzschnmelze fördern und der eine oder die mehreren außerhalb des Reaktors liegenden Wärmetauscher, über die die Salzschnmelze geleitet wird, insbesondere Salzbadkühler, Dampfüberhitzer und Elektroaufheizer, aus einem Werkstoff gebildet, der entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält.

20

25

Bevorzugt kann ein legierter warmfester Stahl eingesetzt werden, der zusätzlich entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän eines oder mehrere der weiteren Legierungselemente Titan, Niob und Vanadium, enthält.

30

Dabei handelt es sich beispielsweise bevorzugt um Werkstoffe, die der Norm EN 10217-2 für geschweißte Rohre aus warmfesten Stählen bzw. EN 10216-2 für nahtlose Rohre aus warmfesten Stählen entsprechend mit den Werkstoffkurznamen 16Mo3, 13CrMo4-5, 10CrMo9-10 oder X6CrNiTi18-10 und den entsprechenden EN-Werkstoffnummern 1.5415, 1.7335, 1.7380 bzw. 1.4541, bezeichnet werden.

35

Die Anlage kann bevorzugt einen Reaktor umfassen, dessen Raum/Zeit-Ausbeute durch eine mehrzonige Auslegung optimiert ist, d.h. einen Reaktor mit zwei oder mehreren aufeinander folgenden Reaktionszonen mit unterschiedlicher Aktivität des Katalysators und/oder unterschiedlicher Temperierung des aus der Salzschnmelze gebildeten Wärmeträgers.

40

Eine derartige Anlage ist beispielsweise aus DE-A 100 11 309 bekannt: Sie umfasst eine Rohrbündelreaktor-Einheit mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden gekühlten Reaktionszonen, wobei die Temperatur der ersten Reaktionszone 350 bis 450 °C und die Temperatur der zweiten und gegebenenfalls der weiteren Reaktionszonen 350 bis 5 480 °C beträgt, und wobei die Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und der kältesten Reaktionszone mindestens 2 °C beträgt.

Hierbei ist unter dem Begriff Rohrbündelreaktor-Einheit eine Einheit aus mindestens einem Rohrbündelreaktor zu verstehen.

10 Unter dem Begriff Reaktionszone ist ein Bereich innerhalb eines Rohrbündelreaktors zu verstehen, der Katalysator enthält, und innerhalb dessen die Temperatur auf einem einheitlichen Wert gehalten wird. Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Unter der ersten, zweiten bzw. weiteren Reaktionszone ist jeweils die in 15 Durchleitungsrichtung des Gases liegende, erste, zweite bzw. weitere Reaktionszone zu verstehen.

Als Kohlenwasserstoffe sind, wie im MSA-Verfahren üblich, aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, C<sub>4</sub>-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C<sub>5</sub>-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders 25 bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan, beispielsweise als reines n-Butan oder als Komponente in n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

30 Als Oxidationsmittel werden molekularen Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d.h. zum Beispiel aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt.

35 Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Reaktionsgas üblicherweise mengengeregelt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Bevorzugt werden Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-phosphate eingesetzt.. Die erforderliche Menge der Phosphorverbindung ist von verschiedenen Parametern, beispielsweise von der Art 40 und Menge des Katalysators oder beispielsweise von den Temperaturen in der Anlage

abhängig und für jedes System zu adaptieren. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen- ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Volumen-ppm.

- Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt all diejeni-  
5 gen in Betracht, deren Aktivmasse Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst. So können beispielsweise Katalysatoren eingesetzt werden, welche keine Promotoren enthalten, wie beispielsweise in US 5,275,996, US 5,641,722, US 5,137,860, US 5,095,125, US 4,933,312 oder EP-A-0 056 901 beschrieben.
- 10 Bezüglich des Einsatzes des Katalysators im erfindungsgemäßen Verfahren sind verschiedene Varianten möglich. Im einfachsten Fall werden alle Reaktionszonen der Rohrbündelreaktor-Einheit mit der gleichen Katalysatorschüttung befüllt. Unter Katalysatorschüttung ist Katalysatormaterial zu verstehen, welches pro Volumeneinheit im  
15 Mittel die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Aktivität besitzt. Eine Katalysatorschüttung kann sich zusammensetzen aus Formkörpern des gleichen Katalysators, aus Formkörpern einer Mischung verschiedener Katalysatoren oder auch aus Formkörpern (gleicher Katalysator oder Mischung verschiedener Katalysatoren), welche mit einem Inertmaterial durchmischt, d.h. "verdünnt" sind. In einer zweiten Variante werden in verschiedenen Reaktionszonen verschiedene Katalysatorschüttungen eingesetzt. So  
20 ist es gegebenenfalls vorteilhaft, in der ersten oder einer/mehrerer der vorderen Reaktionszonen eine weniger aktive Katalysatorschüttung einzusetzen und in einer/mehrerer der hinteren Reaktionszonen eine aktivere Katalysatorschüttung zu verwenden. Des Weiteren ist es auch möglich, innerhalb ein und derselben Reaktionszone verschiedene Katalysatorschüttungen einzusetzen. Auch bei dieser Variante ist es  
25 gegebenenfalls vorteilhaft, in der Nähe des Reaktoreingangs eine weniger aktive Katalysatorschüttung einzusetzen und in Durchleitungsrichtung dahinter eine aktivere Katalysatorschüttung zu verwenden.
- Die einzelnen Reaktionszonen können in einem Rohrbündelreaktor als sogenannten  
30 Mehrzonenrohrbündelreaktor als auch in mehreren, hintereinander geschalteten Rohrbündelreaktoren, welche ihrerseits wiederum eine oder mehrere Reaktionszonen enthalten können, realisiert werden. Unter dem Begriff Mehrzonenrohrbündelreaktor ist ein Rohrbündelreaktor zu verstehen, welcher mindestens zwei Kreisläufe für Wärmeträgermedien enthält und eine gezielte Einstellung unterschiedlicher Temperaturen der  
35 einzelnen Reaktionszonen ermöglicht.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele:

Bei- spiel*	Betrieb- stunden	Be- triebs- Temp. (Salz- bad) [°C]	Werkstoff Reaktions- rohr	Mindestwerte der mechani- schen Kenn- werte gem. DIN	Gefüge- befund
A (zum Ver- gleich)	ca. 76.000	400-435	St 37.8	nicht erfüllt	Schädi- gung
B (erfin- dungsge mäß)	ca. 50.000	400-435	16Mo3	erfüllt	schädi- gungsfrei
C (zum Ver- gleich)	ca. 47.000	400-435	St 37.8	nicht erfüllt	Schädi- gung
D (erfin- dungsge mäß)	ca. 68.000	400-435	1.4541	erfüllt	schädi- gungsfrei

Beschreibung der Beispiele:

5

Bei Routineuntersuchungen an Rohren aus dem Werkstoff St 37.8 aus einem MSA - Reaktor, der seit rund 76.000 h in Betrieb ist, wurde festgestellt, dass die mechanischen Kennwerte, ermittelt im Zugversuch, unterhalb den in der Norm geforderten Mindestwerte lagen. Gefügeuntersuchungen belegen, dass die Ursache dieses Festigkeitsverlustes eine temperaturbedingte mikrostrukturelle Veränderung des Werkstoffes war, die nicht auf eine Zeitstandschädigung zurückzuführen ist. Daraufhin wurden an verschiedenen Stellen des Reaktors Rohre gezogen und in gleicher Weise untersucht. Dabei konnte die beschriebene Werkstoffveränderung bei allen untersuchten Rohren nachgewiesen werden.

10

15

Aufgrund dieses Befundes wurden die Untersuchungen an Rohren auf andere Reaktoren ausgedehnt, die im selben Temperaturgebiet betrieben werden, jedoch Unterschiede in der Betriebszeit aufweisen. Ebenso wurden Pilot-Reaktoren in dem angegebenen Temperaturgebiet überprüft, die mit Rohren aus anderen Werkstoffen versehen sind. Dabei konnte einerseits festgestellt werden, dass der beschriebene Werkstoffeffekt nicht nur temperatur- sondern auch zeitabhängig ist und das hieraus eine zeitlich weiter fortschreitende Schädigung des Werkstoffs St 37.8 abzuleiten ist. Andererseits konnte festgestellt werden, dass die beschriebene nachteilige Werkstoffveränderung nur bei unlegierten Stählen in dem angegebenen Temperaturbereich auftritt, nicht je-

20

doch bei Stählen, die mindestens 0,5 Gew.-% und/oder mindestens 0,25 Gew.-% Mo enthalten. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen ist festzuhalten, dass unlegierte Stähle für die Verwendung in MSA-Reaktoren, bei den dort üblicherweise vorherrschenden Betriebstemperaturen von  $>400$  °C, nicht geeignet sind. Stahl-

5 Legierungen, die mindestens 0,5% Cr und/oder mindestens 0,25% Mo enthalten sind dagegen geeignet.

## Patentansprüche

- 5 1. Anlage zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalysierte Gasphasenoxidation eines Einsatzstromes, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfassend einen Reaktor mit einem Bündel von Reaktionsrohren, in die ein Feststoffkatalysator eingebracht ist, an dem die exotherme Umsetzung des Einsatzstromes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom stattfindet, sowie eine oder mehrere Pumpen und einen 10 oder mehrere außerhalb des Reaktors liegende Wärmetauscher, über die ein Wärmeträger, gebildet aus einer Salzschnmelze, geleitet wird, die den Reaktorzwischenraum zwischen den Reaktionsrohren durchströmt und die Reaktionswärme aufnimmt, wobei die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich zwischen 350 und 480 °C liegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsrohre aus einem legierten warmfesten Stahl gefertigt sind, der entweder mindestens 0,5 15 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält.
- 20 2. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Einsatzstrom eine flüchtige Phosphorverbindung enthält und dass der Feststoffkatalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthält.
3. Anlage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich zwischen 380°C und 440 °C liegt. 25
4. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzschnmelze Alkalinitrate und Alkalinitrite enthält.
- 30 5. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzschnmelze die eutektische Zusammensetzung eines Gemisches aus Kaliumnitrat, Natriumnitrit und Natriumnitrat aufweist, insbesondere dass die Salzschnmelze 53 Gew.-% Kaliumnitrat, 40 Gew.-% Natriumnitrit und 7 Gew.-% Natriumnitrat enthält.
- 35 6. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstoff n-Butan einsetzt.
- 40 7. Anlage nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als flüchtige Phosphorverbindung Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-phosphat einsetzt.

8. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den Reaktionsrohren auch alle übrigen Bauteile der Anlage, die mit der Salzschnmelze als Wärmeträger in Berührung kommen, aus einem legierten warmfesten Stahl gefertigt sind, der entweder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom oder mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän oder mindestens 0,5 Gew.-% Chrom und mindestens 0,25 Gew.-% Molybdän enthält.
9. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der legierte warmfeste Stahl zusätzlich eines oder mehrere der Legierungselemente Titan, Niob und Vanadium enthält.
10. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrbündelreaktor zwei oder mehrere aufeinanderfolgende Reaktionszonen mit unterschiedlicher Aktivität des Feststoffkatalysators und/oder unterschiedlicher Temperierung des Wärmeträgers, gebildet aus einer Salzschnmelze, aufweist.
11. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsrohre und gegebenenfalls auch zusätzlich zu den Reaktionsrohren alle übrigen Bauteile der Anlage, die mit der Salzschnmelze als Wärmeträger in Berührung kommen, aus einem der nachfolgend aufgeführten legierten warmfesten Stähle gefertigt sind: Werkstoffkurzname 16Mo3, entsprechend der EN-Werkstoffnummer 1.5415, Werkstoffkurzname 13 CrMo4-5 entsprechend der EN-Werkstoffnummer 1.7335 oder Werkstoffkurzname 10CrMo9-10 entsprechend der EN-Werkstoffnummer 1.7380, oder Werkstoffkurzname X6CrNiTi18-10, entsprechend der EN-Werkstoffnummer 1.4541.