(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
6. Mai 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/049515 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 67/00 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/064350

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2009 (30.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08168021.7 31. Oktober 2008 (31.10.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ROHDE, Wolfgang** [DE/DE]; Fritz-Ober-Strasse 21, 67346 Speyer (DE). **WLOKA, Veronika** [DE/DE]; Gontardstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ION EXCHANGER MOULDED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung : IONENTAUSCHER-FORMKOERPER UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

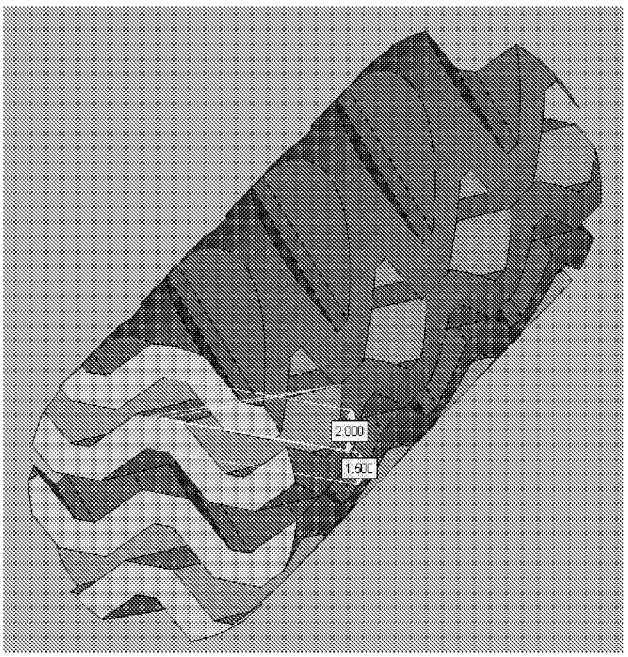


Fig. 1

(57) Abstract: The production of organic polymer moulded bodies with ion exchanger or ion adsorber properties is carried out by means of a powder-based rapid prototyping method, according to which a powdery organic polymer starting material or starting material mixture is applied to a base in a thin layer and mixed with a binding agent and optionally required auxiliary agents in selected areas of said layer, or irradiated or treated in another way, such that the powder is bound to these areas, both inside the layer and also to adjacent layers, and said process is repeated until the desired form of the moulded body is completely reproduced in the formed powder bed. The powder which is not bound by the binding agent is then removed such that the bound powder remains in the desired form, the starting material already comprising the ion exchanger or ion adsorber properties or, following the moulding, a corresponding functionalisation of the moulded body is carried out.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/049515 A2

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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)*

Die Herstellung von organischen Polymer-Formkörpern mit lonentauscher- oder Adsorbereigenschaften erfolgt mittels eines pulverbasierten Rapid-Prototyping- Verfahrens, bei dem ein pulverförmiges organisches Polymer-Ausgangsmaterial oder Ausgangsmaterialgemisch in einer dünnen Schicht auf eine Unterlage aufgetragen und anschließend an ausgewählten Stellen dieser Schicht mit einem Bindemittel und eventuell erforderlichen Hilfsmitteln versetzt wird, oder bestrahlt oder auf andere Art behandelt wird, so dass das Pulver an diesen Stellen verbunden wird, wodurch das Pulver sowohl innerhalb der Schicht als auch mit den angrenzenden Schichten verbunden wird, und dieser Vorgang so oft wiederholt wird, dass die gewünschte Form des Formkörpers vollständig in dem gebildeten Pulverbett abgebildet ist, und nachfolgend das nicht durch das Bindemittel verbundene Pulver entfernt wird, so dass das verbundene Pulver in der gewünschten Form zurückbleibt, wobei das Ausgangsmaterial bereits die lonentauscher- oder Adsorbereigenschaften aufweist oder nach der Formgebung eine entsprechende Funktionalisierung des Formkörpers erfolgt.

Ionentauscher-Formkörper und Verfahren zu ihrer Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von organischen Polymer-Formkörpern mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, derartige Formkörper und ihre Verwendung in heterogen katalysierten chemischen Reaktionen oder als Adsorber zum Adsorbieren von Ionen oder chemischen Verbindungen.

Ionen(aus)tauscher sind Stoffe, die befähigt sind, Ionen, die an sie gebunden sind, gegen äquivalente Mengen anderer Ionen aus einer sie umgebenden Lösung auszutauschen. Dabei erfolgt ein Austausch zwischen Ionen gleichsinniger Ladung. Adsorberharze besitzen im Gegensatz zu den Ionenaustauscherharzen einen nichtionischen, jedoch je nach Aufbau mehr oder weniger polaren Charakter und adsorbieren nicht-stöchiometrisch sowohl Anionen, Kationen als auch ungeladene Verbindungen.

Typischerweise handelt es sich bei Ionenaustauscher- und Adsorberharzen um gelförmige oder makroretikulare, sphärische, poröse Kunstharze auf Styrol- oder Acrylharzbasis. In der Regel wird eine dreidimensionale Vernetzung, typischerweise durch Mitverwendung von Divinylbenzol, erreicht. Damit sind die Austauscherharze in der Wärme nicht verformbar, frei von Weichmachern, und die Abgabe von löslichen Anteilen ist praktisch ausgeschaltet.

Die heute gebräuchlichsten Ionenaustauscher sind Polystyrolharze, die mit Divinylbenzol (DVB) vernetzt sind und dadurch einen hohen hochmolekularen dreidimensionalen Aufbau zeigen und meist in kugeliger Form vorliegen.

Durch Sulfonierung des vernetzten Polystyrolharzes, z. B. mit Oleum, entsteht ein stark saurer Kationenaustauscher. Zur Herstellung von schwach sauren Kationenaustauschern werden anstelle des Styrols Acrylsäure-Derivate mit Divinylbenzol vernetzt. Auch Anionenaustauscher können stark basisch oder schwach basisch sein. Austauscherharze mit quaternärer Ammoniumgruppe zeigen einen stark basischen Charakter, während Harze mit tertiären Aminogruppen schwach-basische Eigenschaften aufweisen. Die Ionentauscher werden typischerweise als Feststoffkugeln eingesetzt, wobei Durchflussreaktoren mit ihnen in Form eines Festbetts gepackt werden können.

Damit sind die Geometrien der Ionentauscher- und Adsorberharze sehr stark eingeschränkt, und sie können nur in beschränktem Umfang an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden, beispielsweise bezüglich des Durchflusswiderstandes, der Oberfläche usw.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von organischen Polymer-Formkörpern mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, das die Herstellung einer Vielzahl von Formkörpergeometrien in einfacher Weise erlaubt und damit die Anpassung der Ionentauscher und Adsorber an die jeweilige Anwendung.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organischen Polymer-Formkörpern mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften mittels eines pulverbasierten Rapid-Prototyping-Verfahrens, bei dem ein pulverförmiges organisches Polymer-Ausgangsmaterial oder Ausgangsmaterialgemisch in einer dünnen Schicht auf eine Unterlage aufgetragen und anschließend an ausgewählten Stellen dieser Schicht mit einem Bindemittel und eventuell erforderlichen Hilfsmitteln versetzt wird, oder bestrahlt oder auf andere Art behandelt wird, so dass das Pulver an diesen Stellen verbunden wird, wodurch das Pulver sowohl innerhalb der Schicht als auch mit den angrenzenden Schichten verbunden wird, und dieser Vorgang so oft wiederholt wird, dass die gewünschte Form des Formkörpers vollständig in dem gebildeten Pulverbett abgebildet ist, und nachfolgend das nicht durch das Bindemittel verbundene Pulver entfernt wird, so dass das verbundene Pulver in der gewünschten Form zurückbleibt, wobei das Ausgangsmaterial bereits die Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften aufweist oder nach der Formgebung eine entsprechende Funktionalisierung des Formkörpers erfolgt.

Die Ionen(aus)tauscher oder Adsorber können dabei für eine Vielzahl von sauer oder basisch heterogen katalysierten Reaktionen als Katalysator dienen oder zur Reinigung oder Stofftrennung chemischer Gemische, z. B. zur Abwasseraufbereitung oder in der Analytik oder als Guard Bed.

Aufgrund der Vielfalt der Adsorberanwendungen bzw. heterogen katalysierten Reaktionen kommen verschiedene Bauformen in Betracht, welche für die jeweilige Anwendung einen optimalen Stoff- und Wärmetransport gewährleisten sollen. In Schüttungen liegt der Katalysator/Adsorber ungeordnet im Reaktor vor, in einer Packung ausgerichtet und geordnet in den Reaktor eingebaut. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung von Katalysatoren in Form von Granulaten, Strängen, Tabletten, Ringen oder Split, welche als Schüttung in den Reaktor eingebracht werden. Nachteilig bei dieser Art der Verwendung ist jedoch, dass die beschriebenen Schüttungen in der Regel zu einem starken Druckverlust im Reaktor führen. Außerdem kann es leicht zur Bildung von Kanälen sowie zur Ausbildung von Zonen mit stagnierender Gas- und/oder Flüssigkeitsbewegung kommen, so dass der Katalysator nur sehr ungleichmäßig belastet wird. Daneben kann auch der erforderliche Aus- und Einbau der Formkörper aufwändig sein, beispielsweise bei Rohrbündelreaktoren mit einer großen Anzahl an Rohren.

Für bestimmte Anwendungen können Katalysatoren/Adsorber auch in Form von Monolithen mit durchgehenden Kanälen, Waben- oder Rippenstruktur eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in DE-A-2709003 beschrieben sind. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung organischer Polymerformkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften in beliebiger geeigneter Geometrie. Die Herstellung erfolgt dabei durch das Rapid-Prototyping-Verfahren, welches nachstehend erläutert ist.

Fertigungsverfahren „Rapid Prototyping"

Dem Fachmann ist unter dem Begriff „Rapid Prototyping" (RP) ein Fertigungsverfahren für Musterbauteile bekannt, mit dem auch sehr detailreiche Werkstücke nahezu beliebiger Geometrie aus vorhandenen CAD-Daten möglichst ohne manuelle Umwege oder Formen direkt und schnell hergestellt werden können. Das Prinzip des Rapid Prototyping beruht auf dem schichtweisen Aufbau von Bauteilen unter Nutzung physikalischer und/oder chemischer Effekte. Dabei haben sich zahlreiche Verfahren wie z. B. das Selective Laser Sintering (SLS) oder die Stereolithographie (SLA) etabliert. Die Verfahren an sich unterscheiden sich in Bezug auf das Material, mit welchem die Schichten aufgebaut werden (Polymere, Harze, Papierbahnen, Pulver etc.) und die Methode, mit welcher diese Materialien verbunden werden (Laser, Heizung, Binder oder Bindersysteme etc.). Die Verfahren sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben.

Eines der Rapid Prototyping Verfahren ist in EP-A0431 924 beschrieben und umfasst den schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Bauteilen aus Pulver und Bindemittel. Nicht gebundenes Pulver wird am Ende entfernt und es bleibt das Werkstück in der gewünschten Geometrie zurück.

Aus WO 2004/112988 ist bekannt, dass auch mehr als ein pulverförmiges Ausgangsmaterial verwendet werden kann, und US 2005/0017394 offenbart die Verwendung von Aktivierungsmitteln, welche die Aushärtung des Binders induzieren.

Die Aufgabe wird somit erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Formkörpern, welche hinsichtlich ihrer Geometrie für die jeweiligen Strömungs- und Reaktionsbedingungen im Reaktor bzw. Adsorberbett usw. optimiert sind. Entsprechend den erforderlichen Reaktionsbedingungen können die Reaktoreinbauten für die Anwendung maßgeschneidert hergestellt werden, wie es mit herkömmlichen Techniken nicht möglich ist. Der Vorteil der Rapid-Prototyping-Technologie gegenüber dieser konventionellen Fertigungstechniken besteht darin, dass theoretisch jede beliebige Geometrie, auch komplexe Bauteile beispielsweise mit Hohlräumen oder Mikrokanälen, mittels eines CAD-Datensatzes computergesteuert in das entsprechende dreidimensionale Bauteil ohne vorherige Abformung in Gussformen, ohne Ausschneiden, Ausfräsen, Schleifen etc. umgesetzt werden kann. Auf diese Weise ist die Herstellung von Reaktoreinbauten

möglich, die aufgrund ihrer optimierten Geometrie Vorteile für den Stoff- und Wärmetransport bei chemischen Reaktionen gegenüber herkömmlicher Reaktoreinbauten bieten. Diese Prozessintensivierung bringt höhere Ausbeuten, Umsätze und Selektivitäten sowie eine sichere Reaktionsführung mit sich und kann durch verringerte Apparategrößen oder gesenkte Katalysatormengen zu Kosteneinsparungen für bestehende oder neue Verfahren in der chemischen Industrie führen.

Erfindungsgemäß werden organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften hergestellt. Dabei handelt es sich in der Regel um gelförmige oder makroretikulare poröse Kunstharze. Typischerweise basieren die pulverförmigen Ausgangsmaterialien auf, gegebenenfalls vernetztem, Polystyrol, Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylsäuren. Typischerweise basieren die Kunstharze auf Styrol- oder Acrylharzen. In der Regel wird eine dreidimensionale Vernetzung oder Verknüpfung durch vernetzende Monomere, insbesondere Divinylbenzol, erreicht. Damit sind die Austauscherharze in der Wärme nicht verformbar und gleichzeitig frei von Weichmachern. Die Abgabe von löslichen Anteilen ist praktisch ausgeschaltet. Es können aber auch unvernetzte Polymere eingesetzt werden, die sich nachträglich durch Einbringen geeigneter Vernetzer oder durch Bestrahlung z. B. mit Elektronenstrahlung im fertigen Formkörper vernetzen lassen. Vernetzer können bereits in das Polymer eingearbeitet sein und nach der Formgebung zum Aushärten gebracht werden. So lassen sich z. B. Silane als Vernetzer in das Polymer einbringen.

Geeignete Molekulargewichte und die Herstellung der Polymerharze, insbesondere Polystyrolharze oder Polyacrylharze, ist dem Fachmann bekannt. Die im erfindungsgemäß eingesetzten Rapid-Prototyping-Verfahren eingesetzten Harze unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht von den typischen Ionenaustauscher- oder Adsorberharzen.

Pulverform

In dem erfindungsgemäß zu verwendenden Rapid-Prototyping-Verfahren werden pulverförmige Ausgangsmaterialien eingesetzt, die mit oder ohne Bindemittel eingesetzt werden können. Die weiteren Ausführungen gelten für beide Varianten. Es können sowohl monodisperse wie auch polydisperse Pulver eingesetzt werden. Dabei können mit feineren Teilchen naturgemäß dünnere Schichten realisiert werden, wodurch für den Aufbau eines gewünschten Formkörpers eine größere Anzahl von Schichten und damit eine höhere räumliche Auflösung möglich ist als mit gröberen Teilchen. Bevorzugt werden Pulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von etwa 0,5 μm bis etwa 450 μm, besonders bevorzugt von etwa 1 μm bis etwa 300 μm und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 μm. Das einzusetzende Pulver kann, wenn dies erforderlich ist, auch gezielt vorbehandelt werden, z. B. durch mindestens einen der Schritte

Kompaktieren, Mischen, Granulieren, Sieben, Agglomerieren oder Mahlen auf eine bestimmte Teilchengrößenfraktion oder durch Einbringen von Additiven, wie Vernetzern, Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion beim Binden, z. B. durch Plasma-Behandlung, Corona-Behandlung, Säurebehandlung (HNO_3, H_2SO_4), Ozon, UV etc. oder auch Einbringen von Rußen zur besseren Aufnahme von IR-Strahlung. Geeignete Polymermaterialien sind beispielsweise in WO 2005/010087, WO 03/106148, EP-A-0 995 763 und US 7,049.363 beschrieben.

Herstellung

Das erfindungsgemäß zu verwendende Rapid-Prototyping-Verfahren besteht bekanntermaßen aus den folgenden Schritten, die so oft zu wiederholen sind, bis der gewünschte Formkörper vollständig aus den einzelnen Schichten aufgebaut ist. Ein pulverförmiges Ausgangsmaterial oder Ausgangsmaterialgemisch wird in einer dünnen Schicht auf eine Unterlage aufgetragen und anschließend an ausgewählten Stellen dieser Schicht mit einem Bindemittel und eventuell erforderlichen Hilfsmitteln versetzt, oder bestrahlt oder auf andere Art behandelt, so dass das Pulver an diesen Stellen verbunden wird, wodurch das Pulver sowohl innerhalb der Schicht als auch mit den angrenzenden Schichten verbunden wird. Nachdem dieser Vorgang so oft wiederholt wurde, dass die gewünschte Form des Werkstücks vollständig in dem gebildeten Pulverbett abgebildet ist, wird das nicht durch das Bindemittel verbundene Pulver entfernt, und es bleibt das verbundene Pulver in der gewünschten Form zurück.

Zur Anwendung können insbesondere das SoluPor®-Verfahren oder das PolyPor®-Verfahren kommen. Beim SoluPor®-Verfahren werden die Polymerpartikel an den gewünschten Stellen rein physikalisch verklebt. Das Lösemittel wird nach dem schichtweisen Aufbau der Form wieder ausgetrieben. Beim PolyPor®-Verfahren werden die Polymerpartikel an den gewünschten Stellen von einem Reaktivlöser angelöst, der anschließend durch einen freigesetzten Initiator polymerisiert. Das Restmonomer wird ausgetrieben.

Bindemittel und Hilfsmittel

Als Bindemittel kann generell jedes Material verwendet werden, welches geeignet ist, benachbarte Partikel des pulverförmigen Ausgangsmaterials fest miteinander zu verbinden. Bevorzugt sind hierbei organische Materialien, besonders solche, die sich vernetzen lassen oder auf andere Art und Weise eine kovalente Bindung miteinander eingehen können, beispielsweise Phenolharze, Polyisocyanate, Polyurethane, Epoxyharze, Furanharze, Harnstoff-Aldehyd-Kondensate, Furfurylalkohol, Acrylsäure- und Acrylatdispersionen, polymere Alkohole, Peroxide, Kohlenhydrate, Zucker, Zuckeralkohole, Proteine, Stärke, Carboxymethylcellulose, Xanthan, Gelatine, Polyethylenglycol, Poly-

vinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Mischungen davon. Die Bindemittel werden flüssig entweder in gelöster oder dispergierter Form eingesetzt, wobei sowohl organische Lösungsmittel (z. B. Toluol) als auch Wasser verwendet werden können. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Bindemittel ein Lösungsmittel, das das Polymer-Ausgangsmaterial zumindest oberflächlich anlöst und damit eine Verbindung zwischen den Pulverteilchen herstellt. Die angelösten Polymerteilchen verkleben miteinander, so dass eine feste Verbindung entsteht. Gemäß einer anderen Ausführungsform enthält das pulverförmige Ausgangsmaterial eine reaktionsfähige Verbindung, die mit einer aufgetragenen Aktivatorverbindung zur Reaktion gebracht wird und damit eine Verbindung der Polymer-Ausgangsmaterialien herstellt. Die reaktionsfähige Verbindung kann beispielsweise ein Monomer sein, das auch in der Struktur des Polymer-Ausgangsmaterials enthalten ist. Es kann sich damit beispielsweise um Styrol, Acrylate oder Acrylsäure handeln.

Die Anwendung der Bindemittel erfolgt beispielsweise über eine Düse, einen Druckkopf oder eine andere Apparatur, die eine genaue Platzierung möglichst kleiner Tropfen des Bindemittels auf der Pulverschicht erlaubt. Das Verhältnis von Pulvermenge zu Bindemittelmenge variiert in Abhängigkeit von den verwendeten Substanzen und liegt in der Regel im Bereich von etwa 40 : 60 bis etwa 99 : 1 Gewichtsteilen, bevorzugt im Bereich von etwa 70 : 30 bis etwa 99 : 1 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt im Bereich von etwa 85 : 15 bis etwa 98 : 2 Gewichtsteilen.

Des Weiteren können gegebenenfalls ein oder mehrere Hilfsmittel zum Einsatz kommen, die beispielsweise einen Einfluss auf die Vernetzung der Bindemittel haben können oder als Härter dienen. Die Hilfsmittel können separat appliziert werden, sie können aber gegebenenfalls auch dem Pulverbett und/oder dem Bindemittel bzw. der Bindemittel-Lösung zugesetzt werden. Zudem kann die Bindung durch Strahlungsbehandlung, z. B. im UV- oder IR-Bereich, verbessert werden, siehe auch die vorstehende Beschreibung der Oberflächenbehandlung.

An die Formgebung kann sich noch eine Wärmebehandlung anschließen, um eine bessere Vernetzung oder Umsetzung der Bindemittel zu erhalten. Das polymere Ausgangsmaterial kann erfindungsgemäß vor oder nach der Formgebung mit sauren Gruppen, basischen Gruppen oder chelatisierenden Gruppen funktionalisiert werden. Die Funktionalisierung erfolgt dabei in gleicher Weise, wie sie bei der Herstellung von Ionenaustauscher- oder Adsorberharzen erfolgt. Damit ist es möglich, fertige Ionenaustauscherharzpulver oder Adsorberharzpulver im Rapid-Prototyping-Verfahren einzusetzen, oder zunächst noch nicht funktionalisierte Harze werden eingesetzt, und die hergestellten Formkörper werden nachfolgend funktionalisiert.

Stark saure Ionentauscher basieren typischerweise auf Polystyrol und werden mit Schwefelsäure (Oleum) sulfoniert, so dass im Formkörper Sulfonsäuregruppen an der Phenylgruppe gebunden, vorliegen. Auch die Umsetzung mit Perfluorsulfonsäure ist möglich, vergleiche Applied Catalysis A: General 221 (2001) 45 - 62. Schwächer saure Ionentauscher basieren typischerweise auf Polyacrylaten, die freie Carboxylgruppen aufweisen. Diese können durch basische Hydrolyse der Estergruppen erhalten werden. Ferner können auch Phenol-Formaldehyd-Gele eingesetzt werden.

Basische Ionentauscher können in stark basische und schwach basische Ionentauscherharze unterschieden werden, je nach vorhandenen Festionen. Austauscherharze mit quaternärer Ammoniumgruppe zeigen einen stark basischen Charakter, während die Harze mit tertiären Aminogruppen schwach basische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise geeignete basische Gruppen sind $-N^+(CH_3)_2(CH_2OH)$, $-N^+(CH_3)_3$, $-N(R)_2$ mit R = Alkyl wie $-N(CH_3)_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$. Basische Ionentauscher können z. B. ausgehend von Polystyrol durch Umsetzung mit Methyl-Chlormethyl-ether und nachfolgende Umsetzung der erhaltenen $-CH_2Cl$-Gruppen mit sekundären oder tertiären Alkylaminen erhalten werden. Es ist auch möglich, in den Ionentauschern Thioharnstoffgruppen oder Metallionen bindende oder chelatisierende Gruppen vorzusehen. Allgemein wird mit den aktiven Zentren das Polymer modifiziert, und so werden die Adsorptions- oder Ionentauschereigenschaften eingestellt.

Die organischen Polymere weisen vorzugsweise Oberflächen im Bereich von 5 bis 200 m^2/g, besonders bevorzugt 10 bis 100 m^2/g, insbesondere 20 bis 70 m^2/g auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt vorzugsweise 2 bis 200 nm, insbesondere 10 bis 100 nm. Bei einer Funktionalisierung liegen vorzugsweise 0,1 bis 15 eq/kg, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 eq/kg, insbesondere 1 bis 7 eq/kg, speziell 2 bis 6 eq/kg an funktionellen oder ionischen Gruppen vor.

Durch den Funktionalisierungsgrad wird unter anderem die Gesamtkapazität der Ionentauscherharze bestimmt.

Geometrie der Formkörper

Die Geometrie der Formkörper richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsgebiets und kann aufgrund der Flexibilität des pulverbasierten Rapid-Prototyping-Verfahrens in weiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise können die organischen Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorber-Eigenschaften einen oder mehrere durch den Formkörper verlaufende und nach außen offene Kanäle aufweisen. Durch diese Kanäle kann beispielsweise ein Ionentauschermedium strömen. Bevorzugt weist ein derartiger Formkörper zwei bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50 Kanäle auf. Die Kanäle durchziehen den Formkörper und sind an der Eintritts- und Austrittsstelle offen.

Der organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorber-Eigenschaften kann alternativ oder zusätzlich ein Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen, das mindestens doppelt so groß, bevorzugt mindestens dreimal so groß ist wie das Oberflächen/Volumen-Verhältnis einer Kugel mit gleichem Volumen. Bisher wurden organische Ionentauscher in der Regel in Kugelform eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Formkörper erlauben einen wesentlich verbesserten Ionenaustausch durch Erhöhung der für den Austausch zur Verfügung stehenden Oberfläche.

Die organischen Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften können auch die Form eines Monolithen aufweisen, der von einem fluiden Medium durchströmt werden kann, wobei die Monolithen Kanäle aufweisen, die in einem Winkel im Bereich von 0 ° bis 70 °, bevorzugt 30 ° bis 60 ° gegen die Hauptströmungsrichtung geneigt sind. Die Monolithen können dabei zusätzlich die angegebene Anzahl an Kanälen und das angegebene Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen.

Bevorzugt ist eine Form anzustreben, bei deren Verwendung als Adsorber oder Katalysator in heterogen katalysierten chemischen Reaktionen es zu einer möglichst hohen Quervermischung sowie zu einem möglichst geringen Druckverlust im Reaktor, außerdem zu einer nur geringen Rückvermischung entgegen der Strömungsrichtung und zu einem ausreichend großen Massen- und Wärmetransport kommt, einschließlich des Wärmetransports nach außen. Vorteilhafte Formen können sich beispielsweise an der aus der Destillationstechnik bekannten Packungen in Kreuzkanalstrukturen orientieren, die dem Fachmann bekannt sind und von Herstellern wie Montz, Sulzer oder Kühni angeboten werden. Die Kanäle können eine beliebige Querschnittsform aufweisen, wobei quadratische, rechteckige oder runde Querschnittsformen bevorzugt sind.

Die Packungen können bevorzugt als Mehrkanalpackungen ausgeführt sein, die Kanäle aufweisen, in denen bevorzugt die chemische Reaktion stattfindet, und zusätzlich Kanäle beinhalten, in denen bevorzugt der konvektive Wärmetransport stattfindet. Die Kanäle für den Wärmetransport sind bevorzugt stärker geneigt und weisen bevorzugt einen hydraulischen Durchmesser auf, der um den Faktor 2 – 10 größer ist als der Durchmesser der Kanäle für die Katalyse.

Aber auch monolithische Strukturen mit vorteilhaft angeordneten Löchern und/oder Öffnungen, welche die einzelnen Kanäle miteinander verbinden und somit eine Quervermischung intensivieren, haben gegenüber den existierenden Formen entscheidende Vorteile.

Einbau der Formkörper in Reaktoren, Adsorptionsbetten, Reinigungsbetten

Die erfindungsgemäß verwendeten Formkörper werden als Reaktoreinbauten verwendet. Dabei können sie in unausgerichteter Form als Schüttung oder in räumlich ausgerichteter Form, beispielsweise als Packung in einem kolonnenförmigen Reaktor vorliegen, wie es prinzipiell von Monolithen bekannt ist. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Formkörper bis an den Rand des (kolonnenförmigen) Reaktors reichen. Der Einbau der strukturierten Katalysatoren in den Reaktor kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. in einen Rohr(bündel)reaktor durch Anordnen der zylinderförmigen Bauteile übereinander, wobei nicht notwendigerweise alle Katalysatorteile die gleiche Form, Struktur, Funktionalisierung etc. aufweisen müssen, sondern auch vertikale/longitudinale Segmentierungen möglich sind. Außerdem kann der Einbau auch segmentiert in der Querrichtung erfolgen (wie z. B. bei Tortenstückchen durch 4 Viertel-Zylinder oder durch eine Anzahl von sechseckigen, honigwabenähnlichen Bauteilen, die man nebeneinander anordnet).

Jedes Packungselement kann aus einer Mehrzahl von longitudinal ausgerichteten Lagen aufgebaut sein, wobei jede Lage dicht angeordnete Kanäle enthält, die Kanäle benachbarter Lagen sich kreuzen und die Kanäle innerhalb eines Packungselements seitliche Wände aufweisen, die für die Fluide durchlässig oder undurchlässig sind.

Die Packungen werden bevorzugt zur Unterdrückung der Randgängigkeit entweder a) mit einer Randabdichtung ausgestattet, um eine gleichmäßige Durchströmung über den gesamten Packungsquerschnitt zu gewährleisten, oder b) besitzen bevorzugt eine Struktur, die keine höhere Porosität am Rand aufweist.

Die Erfindung betrifft auch entsprechende Packungselemente.

Beispiele für Geometrie

Geeignete Formen bzw. Strukturen der erfindungsgemäß eingesetzten Formkörper sind beispielsweise in folgenden Schriften von den Firmen Montz und Sulzer beschrieben. Beispielsweise sind die Strukturen zu nennen, die in WO 2006/056419, WO 2005/037429, WO 2005/037428, EP-A-1 362 636, WO 01/52980 bzw. EP-B-1 251 958, DE-A-38 18 917, DE-A-32 22 892, DE-A-29 21 270, DE-A-29 21 269, CA-A-10 28 903, CN-A-1 550 258, GB-A-1 186 647, WO 97/02880, EP-A-1 477 224, EP-A-1 308 204, EP-A-1 254 705, EP-A-1 145 761, US 6,409,378, EP-A-1 029 588, EP-A-1 022 057 und WO 98/55221 beschrieben sind. Ein weiterer geeigneter Formkörper liegt in Form einer Kreuzkanalpackung vor, wobei die Packung aus vertikalen Lagen zusammengesetzt ist, die aus gewellten oder plissierten, Strömungskanäle bildenden Metalloxiden bestehen, die Strömungskanäle benachbarter Lagen sich offen kreuzen und der Winkel zwischen den sich kreuzenden Kanälen kleiner als rund 100 °

ist. Eine derartige Kreuzkanalpackung ist beispielsweise in der EP-A-1 477 224 beschrieben, siehe auch die dortige Winkeldefinition.

Beispiele der als Formkörper verwendbarer Packungen sind Sulzer Gewebepackungen BX, Sulzer Lamellenpackungen Mellapak, Hochleistungspackungen wie Mellapak Plus, Strukturpackungen von Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) und Kühni (Rombopak) sowie Packungen von Emitec (www.emitec.com).

Die Formkörper können beispielsweise die Form der Packungstypen A3, B1, BSH, C1 und M von Montz aufweisen. Dabei sind die Packungskörper aus gewellten Bahnen (Lamellen) zusammengesetzt. Die Wellen verlaufen geneigt zur Vertikalen und bilden mit den benachbarten Lamellen sich kreuzende Strömungskanäle.

Monolithgrößen können frei gewählt werden. Typische bevorzugte Monolithgrößen liegen im Bereich von 0,5 bis 20 cm, insbesondere 1 bis 10 cm. Es ist auch möglich, größere Monolithe aus Monolithsegmenten herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind insbesondere dann bevorzugt anwendbar, wenn die von bekannten Ionentauschern verfügbaren Kugeln zu klein sind, zu große Druckverluste oder Bypässe auftreten.

Anwendungen

Die erfindungsgemäß hergestellten Ionen(aus)tauscher oder Adsorber können bei einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Zum einen können sie als Adsorber für eine Vielzahl unterschiedlicher Ionen und chemischen Verbindungen eingesetzt werden. Es können dabei alle in wässrigen oder organischen flüssigen Systemen enthaltenen Metallionen gebunden werden, beispielsweise Alkali- oder Erdalkali-Metallionen oder Schwermetallionen, aber auch Metallionen, Ammoniumionen oder Anionen. Die Adsorberharze können dabei zur Reinigung von Abwässern eingesetzt werden. Die Geometrie wird dabei so gewählt, dass eine optimale Adsorption der Metallionen aus der durchströmenden Lösung bei einem optimalen Durchsatz erreicht wird. Die Adsorptionseigenschaften können sich dabei mit dem pH-Wert ändern.

Die Ionentauscher können auch zur Verminderung der Wasserhärte eingesetzt werden. Anionentauscher können eingesetzt werden, um unerwünschte Anionen aus flüssigen Systemen zu entfernen, beispielsweise Sulfate, Nitrate, Halogenide wie Chloride oder Iodide.

Eine Spurenanreicherung ist mit Hilfe chelatisierender Ionentauscher möglich. Der Gesamtsalzgehalt von Lösungen und Wässern kann bestimmt werden, störende Kationen

oder Anionen können mit Kationen- bzw. Anionentauschern entfernt werden, und eine chromatographische Trennung ist möglich. Zudem können die Formkörper zum Aufschluss von schwer löslichen Verbindungen eingesetzt werden.

Nach dem Ionenaustausch wird der Formkörper typischerweise gewaschen und regeneriert oder eluiert, um für weitere Anwendungen einsetzbar zu sein.

Bevorzugte Anwendungsgebiete sind die Wasseraufbereitung wie Wasserenthärtung, Entsalzung, Teilentsalzung, die Trennung seltener Erden, die Trennung von Aminosäuren und der Einsatz in der Analytik. Auch die Abtrennung hochmolekularer organischer Verbindungen oder Farbstoffe ist bevorzugt. Weitere bevorzugte Anwendungsgebiete sind die Reinigung und Gewinnung von Antibiotika, Vitaminen und Alkaloiden, die Reinigung von Enzymen und die Adsorption von Farbstoffen. Auch die Isolierung und Bestimmung von Säuren und Alkalien sowie die Entfernung störender Kationen und Anionen ist ein bevorzugtes Anwendungsgebiet.

Ein Hauptanwendungsgebiet der Ionentauscher ist die Katalyse.

Die Verwendung von Mineralsäuren wie Salz- oder Schwefelsäure und Laugen, wie Natronlauge und Kalilauge für die Katalyse von Veresterungen, Verseifungen, Kondensationen, Umlagerungen, Hydrolysen, Polymerisationen, Dehydratisierungen oder Cyclisierungen ist seit langem bekannt. Durch die erfindungsgemäßen Formkörper stehen Produkte zur Verfügung, die als Träger austauschfähiger Gegenionen ebenso wie Mineralsäuren oder Alkalilaugen katalytisch wirksame Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthalten und ebenfalls eine unmittelbare katalytische Wirkung zeigen. So können für sauer katalysierte Reaktionen anstelle von Mineralsäuren stark saure Kationentauscher in der H^+-Form verwendet werden. Im Falle von basenkatalysierten Reaktionen können stark basische Ionentauscher in der OH^--Form eingesetzt werden.

Die als Formkörper vorliegenden Katalysatoren weisen gegenüber homogenen Säure- oder Base-Katalysatoren viele Vorteile auf: Sie können leicht vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden, da sie als Formkörper vorliegen. Sie können in den meisten Fällen ohne Regenerierung sofort wieder verwendet werden. Eine Selektivität bezüglich großer oder kleiner Moleküle ist möglich. Ihr Einsatz in der kontinuierlichen Reaktionsführung ist möglich. Sie verhindern das Einschleppen von Fremdionen in das Reaktionsprodukt. Sie vermeiden störende Sekundär- oder Nebenreaktionen, so dass sich die Produktreinheit erhöht.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formkörper als Katalysatoren in Veresterungen, Verseifungen, Wasserabspaltungen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Aldolkondensationen, Polymerisationen, Di- und Oligomerisierungen, Alkylie-

rungen, Dealkylierungen und Transalkylierungen, Cyanhydrin-Synthesen, Acetatbildungen, Acylierungen, Nitrierungen, Epoxidierungen, Zuckerinversionen, Umlagerungen, Isomerisierungen, Veretherungen, Vernetzungen eingesetzt. Dabei folgt die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur von maximal 180 °C, insbesondere maximal 150 °C.

Geeignete Umsetzungen sind auch in Applied Catalysis A: General 221 (2001), 45 - 62, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können auch als Guard Bed eingesetzt werden, um aus Fluiden unerwünschte Verunreinigungen zu entfernen.

Herstellung

Die Herstellung der Formkörper erfolgt wie eingangs für das Rapid Prototyping beschrieben. Es kann auf die eingangs zitierte Literatur verwiesen werden, ferner auf Gebhardt, Rapid Prototyping, Werkzeuge für die schnelle Produktentstehung, Carl Hansa Verlag München, 2000, J. G. Heinrich.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper werden Polymerpulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von etwa 0,5 µm bis etwa 450 µm, besonders bevorzugt von etwa 1 µm bis etwa 300 µm und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 µm eingesetzt. Das Pulver kann, wie beschrieben, zusätzlich einen oder mehrere Aktivatoren enthalten.

Wie beschrieben kann die Verbindung zwischen den Polymerpulverteilchen durch Behandlung mit einem Lösungsmittel, durch Bestrahlen oder durch Applizieren einer reaktionsfähigen Verbindung erfolgen, die als Aktivatorverbindung aufgetragen wird und damit eine Verbindung der Polymerteilchen herstellt.

Die Funktionalisierung der erhaltenen Harzformkörper kann sowohl im Ausgangspulver wie auch im Formkörper erfolgen. Dabei wird beispielsweise eine Sulfonierung, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt. Entsprechend wird das Polymer vor oder nach der Formgebung mit sauren Gruppen, basischen Gruppen oder chelatisierenden Gruppen funktionalisiert.

Die Erfindung betrifft auch nach dem beschriebenen Verfahren herstellbare organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften.

Die organischen Formkörper werden bevorzugt als Reaktoreinbauten in heterogen katalysierten chemischen Reaktionen oder als Adsorber zum Adsorbieren von Ionen oder chemischen Verbindungen eingesetzt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch zu limitieren.

Beispiele

Beispiel 1:

Es wird eine dreidimensional strukturierte Form „Kreuzkanalstruktur" gemäß Figur 1 aus Polystyrolkugeln hergestellt. Die Länge der Polymer-Formkörper beträgt 50 mm, der Durchmesser 14 mm. Die Formgebung erfolgt als dreidimensionales Drucken auf der ProMetal RCT S15 (ProMetal RCT GmbH, 86167 Augsburg). Nach dem Druck wird der Grünling von unverbundenen Polystyrolkugeln freigeblasen. Der Polystyrol-Formkörper wird anschließend mit Oleum behandelt, wodurch ein stark saurer Ionentauscher erhalten wird.

Beispiel 2:

Es wird eine dreidimensional strukturierte Form „Kreuzkanalstruktur" gemäß Figur 2 aus Polystyrol hergestellt. Die Länge beträgt 100 mm, der Durchmesser 80 mm.
Die Formgebung mittels Rapid Prototyping erfolgt auf der ProMetal RCT S15 (ProMetal RCT GmbH, 86167 Augsburg). Nach dem anschließenden Freiblasen wird zur Herstellung eines stark sauren Ionentauschers der Polystyrol-Formkörper mit Oleum behandelt.

Beispiel 3:

Es wird eine dreidimensional strukturierte Form „Kreuzkanalstruktur" gemäß Figur 1 aus Polymethylmethacrylat-Kugeln (=PMMA) hergestellt. Die Länge der Polymer-Formkörper beträgt 50 mm, der Durchmesser 14 mm. Die Formgebung erfolgt als dreidimensionales Drucken auf der ProMetal RCT S15 (ProMetal RCT GmbH, 86167 Augsburg). Nach dem Druck wird der Grünling von unverbundenen PMMA-Kugeln freigeblasen. Der PMMA-Formkörper wird anschließend mit Natriumhydroxid-Lösung behandelt, wodurch ein schwach saurer Ionentauscher erhalten wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Polymer-Formkörpern mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften mittels eines pulverbasierten Rapid-Prototyping-Verfahrens, bei dem ein pulverförmiges organisches Polymer-Ausgangsmaterial oder -Ausgangsmaterialgemisch in einer dünnen Schicht auf eine Unterlage aufgetragen und anschließend an ausgewählten Stellen dieser Schicht mit einem Bindemittel und eventuell erforderlichen Hilfsmitteln versetzt wird, oder bestrahlt oder auf andere Art behandelt wird, so dass das Pulver an diesen Stellen verbunden wird, wodurch das Pulver sowohl innerhalb der Schicht als auch mit den angrenzenden Schichten verbunden wird, und dieser Vorgang so oft wiederholt wird, dass die gewünschte Form des Formkörpers vollständig in dem gebildeten Pulverbett abgebildet ist, und nachfolgend das nicht durch das Bindemittel verbundene Pulver entfernt wird, so dass das verbundene Pulver in der gewünschten Form zurückbleibt, wobei das Ausgangsmaterial bereits die Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften aufweist oder nach der Formgebung eine entsprechende Funktionalisierung des Formkörpers erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Lösungsmittel ist, das das Polymer-Ausgangsmaterial zumindest oberflächlich anlöst und damit eine Verbindung zwischen den Pulverteilchen herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Bestrahlen das Polymer-Ausgangsmaterial zumindest oberflächlich erweicht wird und damit eine Verbindung zwischen den Pulverteilchen hergestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-Ausgangsmaterial eine reaktionsfähige Verbindung enthält, die mit einer aufgetragenen Aktivatorverbindung zur Reaktion gebracht wird und damit eine Verbindung zwischen den Pulverteilchen des Polymer-Ausgangsmaterials herstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktionsfähige Verbindung ein Monomer ist, dass auch in der Struktur des Polymer-Ausgangsmaterials enthalten ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-Ausgangsmaterial auf, gegebenenfalls vor oder nach der Formgebung vernetztem, Polystyrol, Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylsäuren basiert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-Ausgangsmaterial vor oder nach der Formgebung mit sauren Gruppen, basischen Gruppen oder chelatisierenden Gruppen funktionalisiert wird.

8. Organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, die einen oder mehrere durch den Formkörper verlaufende und nach außen offene Kanäle aufweisen.

10. Organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, die ein Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen, das mindestens doppelt so groß ist wie das Oberflächen/Volumen-Verhältnis einer Kugel mit gleichem Volumen.

11. Organische Polymer-Formkörper mit Ionentauscher- oder Adsorbereigenschaften, die die Form eines Monolithen aufweisen, der von einem fluiden Medium durchströmt werden kann, wobei die Monolithen Kanäle aufweisen, die von einem Reaktionsmedium durchströmt werden, wobei die Kanäle in einem Winkel im Bereich von 0 ° bis 70 °, bevorzugt 30 ° bis 60 ° gegen die Hauptströmungsrichtung geneigt sind.

12. Verwendung von organischen Formkörpern mit Ionentauscher- oder Adsorber-Eigenschaften nach einem der Ansprüche 9 bis 11 oder, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, als Reaktoreinbauten in heterogen katalysierten chemischen Reaktionen oder als Adsorber zum Adsorbieren von Ionen oder chemischen Verbindungen.

13. Verwendung nach Anspruch 12 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder Formkörper nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper Kanäle aufweisen, die von einem Reaktionsmedium durchströmt werden, wobei die Kanäle in einem Winkel im Bereich von 0 ° bis 70 °, bevorzugt 30 ° bis 60 ° gegen die Hauptströmungsrichtung geneigt sind.

14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein kolonnenförmiger Reaktor, der die Formkörper als Packungen oder Schüttung enthält, von einem Reaktionsmedium durchströmt wird, wobei die Packung aus einem Element besteht oder aus einer Mehrzahl von Elementen, die in longitudinaler Richtung angeordnete Packungsabschnitte bilden, jedes Packungs- oder Schüttungselement aus einer Mehrzahl von longitudinal ausgerichteten Lagen aufgebaut ist, jede Lage dicht angeordnete Kanäle enthält, die Kanäle benachbarter Lagen sich kreuzen und die Kanäle innerhalb eines Packungs- oder Schüttungselements seitliche Wände aufweisen, die für die Fluide durchlässig oder undurchlässig sind.

15. Packungselement, wie es in Anspruch 14 definiert ist.

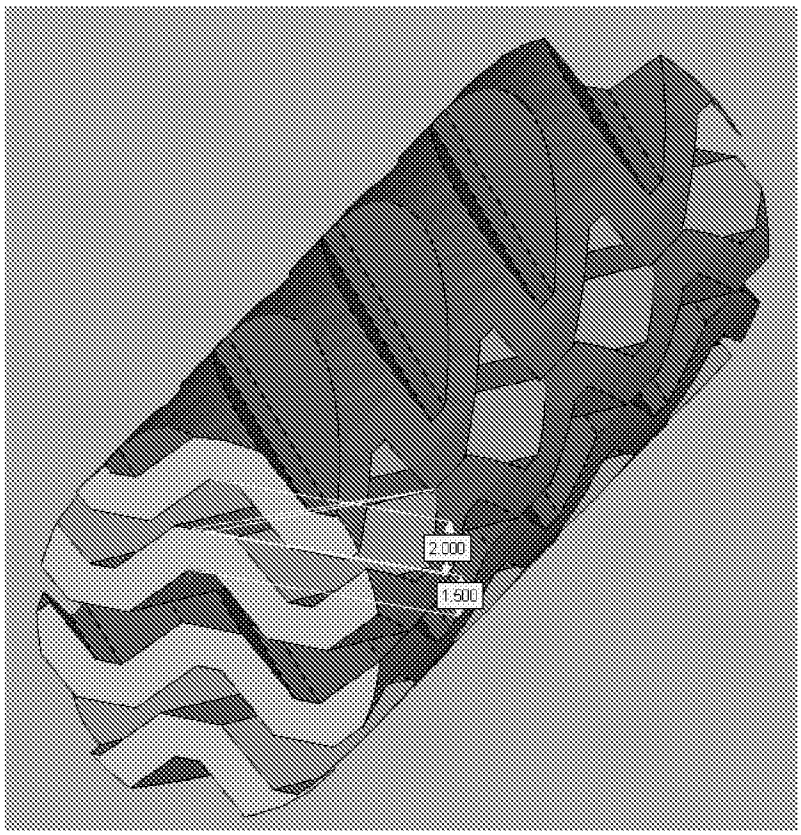


Fig. 1

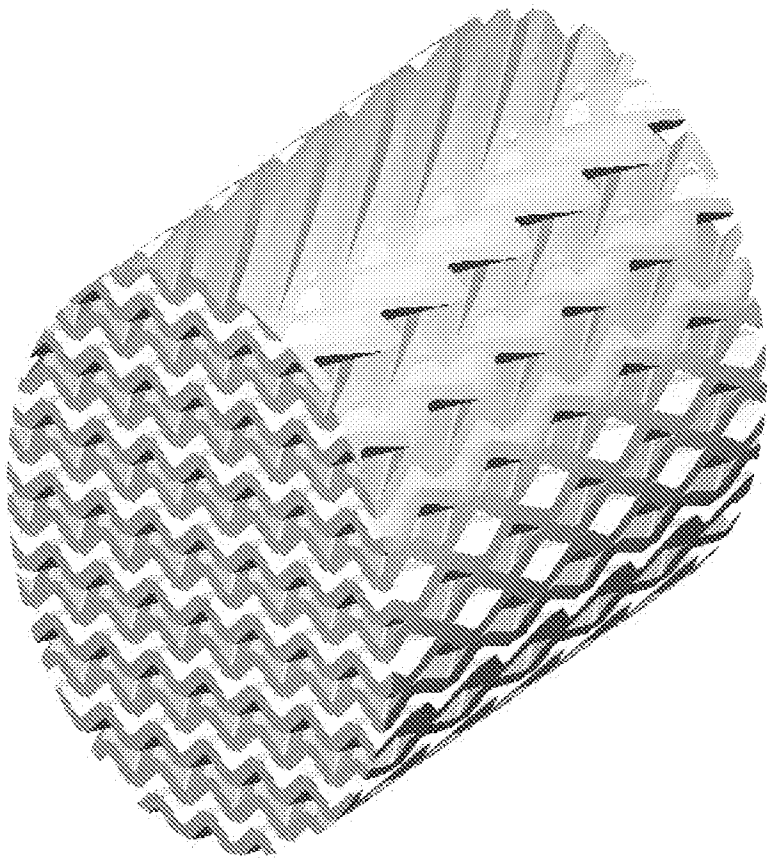


Fig. 2