

(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
4. März 2010 (04.03.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/023053 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 45/35 (2006.01) C07C 5/333 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) C07C 57/055 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/059782

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2009 (29.07.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 044 946.6
29. August 2008 (29.08.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE];
Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZANTHOFF, Horst-
Werner [DE/DE]; Luxemburger Allee 93, 45481 Mül-
heim an der Ruhr (DE). BRAUSCH, Nicole [DE/DE];
Tellstraße 58, 45657 Recklinghausen (DE). KUPPIN-
GER, Franz-Felix [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Str. 37a,
45768 Marl (DE). SAUER, Jörg [DE/DE]; Von-dem-Bu-
sche-Str. 34, 48249 Dülmen (DE). SABBAGH, Andreas
[DE/DE]; Schwester-Jovita-Str. 16, 64625 Bensheim
(DE). FRÜHLING, Dennis [DE/DE]; Nordring 68,
45894 Gelsenkirchen (DE). WEBER, Markus [DE/DE];

Lütkestraße 43, 46240 Bottrop (DE). BECKER, Oliver
[DE/DE]; Alte Str. 63, 45772 Marl (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,
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:

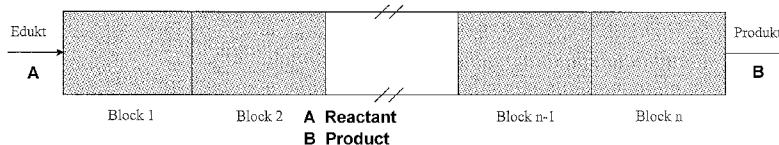
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF FOAM BODIES IN OXIDATION REACTORS FOR PREPARING UNSATURATED ALDEHYDES OR
CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung : EINSATZ VON SCHAUMKÖRPERN IN OXIDATIONS-REAKTOREN ZUR HERSTELLUNG UNGE-
SÄTTIGTER ALDEHYDE ODER CARBONSÄUREN

Fig. 1



(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing unsaturated aldehydes or unsaturated carboxylic acids by heterogeneous catalytic gas phase oxidation of unsaturated or saturated hydrocarbons, comprising the process steps of: i) providing a gas mixture at least comprising a saturated hydrocarbon and catalytically dehydrogenating the at least one saturated hydrocarbon in the gas phase to obtain a gas mixture comprising an unsaturated hydrocarbon in a dehydrogenation reactor having a dehydrogenation catalyst material; or ii) providing a gas mixture at least comprising oxygen and at least one unsaturated hydrocarbon; iii) catalytically oxidizing the unsaturated hydrocarbon obtained in process step i) or provided in process step ii) in the gas phase to obtain a gas mixture comprising an unsaturated aldehyde in a first oxidation reactor having a first oxidation catalyst material; iv) optionally catalytically oxidizing the unsaturated aldehyde obtained in process step iii) in the gas phase to obtain a gas mixture comprising an unsaturated carboxylic acid in a second oxidation reactor having a second oxidation catalyst material; wherein at least one of the reactors selected from the dehydrogenation reactor, the first oxidation reactor and the second oxidation reactor comprises at least one foam body. The invention further relates to a process for preparing a polymer based on an unsaturated carboxylic acid, to an apparatus for preparing unsaturated carboxylic acids or a polymer based on unsaturated carboxylic acids, and to the use of an apparatus.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/023053 A2



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von ungesättigten oder gesättigten Kohlenwasserstoffen, beinhaltend die Verfahrensschritte: i) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend einen gesättigten Kohlenwasserstoff und katalytische Gasphasendehydrierung des mindestens einen gesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenen Gasgemisches in einem ein Dehydrier-Katalysatormaterial aufweisenden Dehydrier-Reaktor; oder ii) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend Sauerstoff und mindestens einen ungesättigten Kohlenwasserstoff; iii) katalytische Gasphasenoxidation des in Verfahrensschritt i) erhaltenen oder des in Verfahrensschritt ii) bereitgestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Aldehyd enthaltenen Gasgemisches in einem ersten, ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor; iv) gegebenenfalls katalytische Gasphasenoxidation des im Verfahrensschritt iii) erhaltenen, ungesättigten Aldehyds unter Erhalt eines eine ungesättigte Carbonsäure enthaltenen Gasgemisches in einem zweiten, ein zweite Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor; wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor und dem zweiten Oxidations-Reaktor mindestens einen Schaumkörper beinhaltet. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines auf einer ungesättigten Carbonsäure basierenden Polymers, eine Vorrichtung zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren oder eines auf ungesättigten Carbonsäuren basierenden Polymers sowie die Verwendung einer Vorrichtung.

**EINSATZ VON SCHAUMKÖRPERN
IN OXIDATIONS-REAKTOREN ZUR HERSTELLUNG
UNGESÄTTIGTER ALDEHYDE ODER CARBONSÄUREN**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ein Verfahren zur Herstellung eines auf einer ungesättigten Carbonsäure basierenden
10 Polymers, eine Vorrichtung der Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren oder eines auf ungesättigten Carbonsäuren basierenden Polymers sowie die Verwendung einer Vorrichtung.

Acrylsäure ist als ein Partialoxidaionsprodukt des Propens ein bedeutendes Mo-
15 nomer, das als solches zur Herstellung superabsorbierender Polymerisate oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von beispielsweise Klebstoffen Verwendung findet (vgl. z. B. WO-A-02/055469 und WO-A-03/078378). Acrolein ist ein bedeutendes Zwischenprodukt, beispielsweise für die Herstellung von Glutardialdehyd, Methionin, Folsäure und Acrylsäure.

20

Methacrylsäure und Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat und Butylmethacrylat, werden ebenfalls in einer großen Anwendungsvielfalt verwendet. Typische Endanwendungen beinhalten Acrylkunststoffbahnen bzw. -folien, Preßharze, Polyvinylchlorid-Modifizierungsmittel, Verarbeitungshilfsstoffe, Acryllacke, Fußbodenpflegemittel, Versiegelungs- bzw. Dichtmittel, Autogetriebeflüs-
25 sigkeiten, Kurbelgehäuseöl-Modifizierungsmittel, Kraftfahrzeugbeschichtungen, Ionenaustauscherharze, Zement- bzw. Klebstoffmodifizierungsmittel, Wasserbehandlungspolymere, elektronische Haftmittel, Metallbeschichtungen und Acrylfasern.

Die bekannten, großtechnischen Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure (beispielsweise nach DE-A-19 62 431) durch Gasphasenoxidation von Propen bzw. Isobuten werden in der Regel in Rohrbündelreakto-
5 ren durchgeführt, die eine große Anzahl (teilweise mehr als 30.000) zwischen Rohrböden eingeschweißte Reaktionsrohre aufweisen. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck gearbeitet. Die Reaktionsrohre sind mit dem heterogenen Oxidations-Katalysator in Form einer Festbettschüttung gefüllt und werden vom Reaktionsgemisch
10 durchströmt. Bei den Festbettschüttungen handelt es sich vorzugsweise um zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformte, auf Metallmischoxiden basierende Katalysatormassen oder aber um sogenannte Schalenkatalysatoren, die durch das Beschichten von vorgeformten, inerten Trägerkörpern mit einer katalytisch aktiven Masse erhalten wurden.

15

Die Zielsetzung einer jeden zweistufigen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bzw. von Isobuten zu Methacrylsäure oder auch einer Umsetzung von Propan bzw. Isobutan zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure über eine Dehydrierung, gefolgt von einer zweistufigen Festbettgasphasenoxidation oder aber über
20 eine Direktoxidation des Propans bzw. Isobutans besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure (RZA_{AS} bzw. RZA_{MAS}) zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je Stunde und Gesamtvolumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Gesamtmenge an Acrylsäure bzw. an Methacrylsäure). Es besteht deshalb generelles Interesse daran, eine solche zweistufige Festbettgasphasenoxidati-
25 on von Propen zu Acrylsäure bzw. von Isobuten zu Methacrylsäure einerseits unter einer möglichst hohen Belastung der ersten Festbettkatalysatorschüttung mit Propen bzw. Isobuten (darunter wird die Menge an Propen bzw. Isobuten in Normlitern (= NI; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propen- bzw. Iso-

buten-Menge bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) und andererseits unter einer möglichst hohen Belastung der zweiten Festbettkatalysatorschüttung mit Acrolein bzw. Methacrolein
5 (darunter wird die Menge an Acrolein bzw. Methacrolein in Normlitern (= NI, das Volumen in Liter, das die entsprechende Acrolein- bzw. Methacrolein-Menge bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den beim einmaligen Durchgang des Reak-
10 tionsgasausgangsgemisches durch die beiden Festbettkatalysatorschüttungen erfolgenden Umsatz an Propen bzw. Isobuten und Acrolein bzw. Methacrolein sowie die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der damit einhergehenden Acryl- bzw. Methacrylsäure-Bildung (bezogen auf umgesetztes Propen bzw. Isobuten) nennenswert zu beeinträchtigen.

15

Die Realisierung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß sowohl die Festbettgasphasenoxidation von Propen bzw. Isobuten zu Acrolein bzw. Methacrolein als auch die Festbettgasphasenoxidation von Acrolein bzw. Methacrolein zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure einerseits stark exotherm ver-
20 läuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird. Mit zunehmender Propen- bzw. Isobuten-Belastung bzw. mit zunehmender Acrolein- bzw. Methacrolein-Belastung der jeweiligen Festbettkatalysatorschüttung muss, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im Wesentlichen gleichbleibenden Propen- bzw. Isobuten-Umsatzes und eines im
25 Wesentlichen gleichbleibenden Acrolein- bzw. Methacrolein-Umsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung abnimmt (siehe zum Beispiel auch EP-A-450 596).

Um die Selektivität der Wertproduktbildung zu verbessern, ist es daher erforderlich, die bei der Umsetzung des Propens bzw. des Isobutents sowie die bei der Umsetzung des Acroleins bzw. Methacroleins freiwerdende Reaktionswärme effektiv abzuführen. In den eingangs beschriebenen Rohrbündelreaktoren wird daher auf der Mantelseite des Rohrbündelreaktors um die Reaktionsrohre wenigstens ein Wärmeaustauschmittel geführt, bei dem es sich beispielsweise um eine Salzsämelze handelt.

Die vorstehend beschriebenen Rohrbündelreaktoren des Standes der Technik weisen jedoch zahlreiche Nachteile auf.

Zum einen kann trotz des Einsatzes von Wärmeaustauschmitteln die freigesetzte Reaktionswärme in den Katalysatorfestbettschüttungen nur begrenzt abgeführt werden, was insbesondere auf die schlechte Wärmeabfuhr der Festbettschüttungen selbst zurückzuführen ist. Diese schlechte Wärmeabfuhr der Festbettschüttungen limitiert derzeit die Rohrdurchmesser auf ca. 2,5 bis 3 cm, was den Einsatz von teilweise mehr als 30.000 Reaktionsrohren erforderlich macht, um eine zufriedenstellende Raum-Zeit-Ausbeute sicherzustellen. Diese hohe Zahl an Reaktionsrohren bedingt jedoch aufgrund der großen Zahl an Schweißverbindungen hohe Investitionskosten. Auch bedingt diese hohe Anzahl an Reaktionsrohren sehr komplexe Katalysator-Füllprozeduren, bei denen sichergestellt werden muss, dass in jedem der Reaktionsrohre die gleiche Katalysatormenge und eine vergleichbare Schüttdichte eingebracht wird. Dieses ist wichtig, da anderenfalls der Druckverlust nicht in allen Reaktionsrohren gleich ist. Ein gleichmäßiger Druckverlust in den Reaktionsrohren ist mitentscheidend für die Sicherstellung eines gleichmäßigen Eduktumsatzes und die Minimierung der Nebenproduktbildung.

Weiterhin kommt es trotz des Einsatzes des Wärmeabfuhrmittels auch bei Rohrdurchmessern von lediglich 2,5 bis 3 cm noch immer zur Ausbildung eines Tem-

peraturprofil von teilweise mehr als 90°C in axialer Richtung des Reaktors. Dabei kommt es in den Reaktionsrohren zu sogenannten „Hot-Spots“ (das sind Bereiche mit besonders hoher Wärmeentwicklung), welche insbesondere auch die Lebensdauer der Katalysatoren in diesen Bereichen zeitlich beschränkt. Die Differenz
5 zwischen der Temperatur des Wärmeaustauschmittels und des Katalysators im *Hot-Spot* nimmt mit zunehmendem Durchsatz zu. Auch kann die Bildung dieser Heisspunkttemperaturen zu einer Abnahme der Selektivität bei der Produktumsetzung führen. Zur Verbesserung der Selektivität, mit der die Zielprodukte gebildet werden, wird daher im Stand der Technik vorgeschlagen, die heterogen katalysierte
10 te partielle Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure oder von Methacrolein zu Methacrylsäure, die Dehydrierung von Propan bzw. Isobutan zu Propen bzw. Isobuten, die Oxidation von Propen bzw. Isobuten zu Acrolein bzw. Methacrolein oder aber die Direktoxidation des Propans bzw. Isobutans zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als Mehrzonenfahrweise (z. B. Zweizonenfahrweise) in einem Mehrzonenrohrbündelreaktor (z. B. in einem Zweizonenrohrbündelreaktor)
15 ausführen. In diesem Fall werden im Reaktionsrohrumgebungsraum mehrere (z. B. zwei) voneinander im Wesentlichen räumlich getrennte flüssige Wärmeaustauschmittel (die normalerweise von derselben Sorte sind) geführt (diese können z. B. durch im Reaktionsrohrumgebungsraum eingezogene und für die Reaktionsrohre entsprechende Durchtrittsöffnungen aufweisende Trennrohrböden separiert
20 sein).

Weiterhin besteht ein Nachteil herkömmlicher Rohrbündelreaktoren darin, dass Schwankungen in der Temperatur des Wärmeaustauschmittels sich sehr stark und
25 unmittelbar auf die Temperatur im Reaktionsbereich der Reaktionsrohre auswirken, was leicht zu einem Durchgehen der Reaktoren führen kann. Auch weisen herkömmliche Rohrbündelreaktoren den Nachteil auf, dass die Hauptreaktion in den vorstehend beschriebenen *Hot-Spot*-Bereichen stattfindet, während im hinteren Reaktorteil (dieser macht etwa 2/3 der Gesamtlänge des Reaktors aus) die

Temperatur für eine Reaktion meist zu niedrig ist. Mithin ist im hinteren Reaktorteil viel Katalysatormasse und Verweilzeit notwendig, um einen ausreichenden Umsatz sicherzustellen.

- 5 Schließlich führen die in den aus dem Stand der Technik bekannten Rohrbündelreaktoren eingesetzten Katalysator-Festbettschüttungen häufig zu einem starken Druckverlust, was eine Anpassung der Verdichterleistung erforderlich macht.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile im Zusammenhang mit der Direktoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen, mit der katalytischen Dehydrierung und nachfolgenden katalytischen Gasphasenoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie der katalytischen Gasphasenoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder ungesättigten Aldehyden ergebenden Nachteile zu überwin-
15 den.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzugeben, bei dem Rohrbündelreaktoren mit ei-
20 nem im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Reaktionsrohren deutlich größeren Durchmesser eingesetzt werden können, wobei dennoch eine Raum-Zeit-Ausbeute an (Meth)Acrylsäure erzielt werden kann, die vergleichbar mit der Raum-Zeit-Ausbeute der aus dem Stand der Technik bekannten Rohrbündelreaktoren ist. Auch sollte das Verfahren im Vergleich zu den aus dem Stand
25 der Technik bekannten Verfahren deutlich sicherer betrieben werden können. Insbesondere der Bildung von *Hot Spots* oder die Gefahr des Durchgehens des Reaktors sollte deutlich geringer sein als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzugeben, welches im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit höherem Durchsatz betrieben werden kann.

Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzugeben, bei dem ohne Einbußen hinsichtlich der Selektivität und/oder des Umsatzes auf eine Mehrzonenfahrweise gegebenenfalls verzichtet werden kann.

Der vorliegenden Erfindung lag darüber hinaus die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzugeben, bei dem bei gleicher Verdichterleistung wie in den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ein höherer Durchsatz erzielt werden kann. Weiterhin soll dieses Verfahren auch den Einsatz von mit Sauerstoff angereicherter Luft oder von reinem Sauerstoff in den Oxidationsschritten ermöglichen.

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren anzugeben, mittels der sich die vorstehend beschriebenen Verfahrensvorteile erzielen lassen und welche im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen mit geringen Investitionskosten bereitgestellt werden kann. Außerdem soll sich diese Vorrichtung deutlich einfacher mit dem Katalysator befüllen lassen.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, beinhaltend die Verfahrensschritte:

- i) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend einen gesättigten Kohlenwasserstoff und katalytische Gasphasendehydrierung des mindestens einen gesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenen Gasgemisches in einem ein Dehydrier-Katalysatormaterial aufweisenden Dehydrier-Reaktor; oder
- ii) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend Sauerstoff und mindestens einen ungesättigten Kohlenwasserstoff;
- iii) katalytische Gasphasenoxidation des in Verfahrensschritt i) erhaltenen oder des in Verfahrensschritt ii) bereitgestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Aldehyd enthaltenen Gasgemisches in einem ersten, ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor;
- iv) gegebenenfalls katalytische Gasphasenoxidation des im Verfahrensschritt iii) erhaltenen, ungesättigten Aldehyds unter Erhalt eines eine ungesättigte Carbonsäure enthaltenen Gasgemisches in einem zweiten, ein zweites Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor;

wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor und dem zweiten Oxidations-Reaktor mindestens einen, vorzugsweise offenzelligen, Schaumkörper beinhaltet. Der Schaumkörper

kann entweder zur Mehrheit aus keramischen oder metallischen Material oder auch einer Mischung aus keramischen und metallischen Material bestehen, wobei entweder keramisches oder metallisches Material bevorzugt ist. Gleiches gilt auch für die erfindungsgemäßen Verfahren.

5

Neben offenzelligen Schäumen sind dem Fachmann geschlossenzellige Schäume bekannt. Bei geschlossenzelligen Schaum sind die Wände zwischen der überwiegenden Zahl, oftmals mehr als 80 % oder im wesentlichen jede, der einzelnen Zellen im Schaumkörper komplett geschlossen. Bei offenzelligem Schaum sind die

10 Zellwände der meisten Zellen, oftmals mehr als 50 % oder im wesentlichen jeder, im Schaumkörper nicht geschlossen. Diese Schaumstoffe können daher Flüssigkeiten oder Gase besser aufnehmen oder leiten als geschlossenzellige Schäume, weil die meisten, oftmals mehr als 50 % der Zellen im Schaumkörper miteinander verbunden sind.

15

Völlig überraschend, dafür aber nicht minder vorteilhaft, wurde festgestellt, dass durch den Einsatz von bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpern in den Dehydrier und/oder Oxidations-Reaktoren größere Durchsätze bei gleichen Reaktordimensionen erzielt werden können und

20 dass sich zudem die Lebensdauer der eingesetzten Katalysatoren deutlich erhöhen lässt. Die durch den Einsatz von bevorzugt offenzelligen Schaumkörpern in den Dehydrier- und/oder Oxidations-Reaktoren resultierenden, niedrigeren Heisspunkttemperaturen ermöglichen zudem größere Rohrdurchmesser und mithin geringe Investivkosten. Weiterhin kann durch den Einsatz von bevorzugt offenzelligen

25 Schaumkörpern in den Oxidations-Reaktoren auf den Einsatz von Katalysatorschüttungen unterschiedlicher Aktivität in axialer Richtung, auf den Einsatz von verschiedenen Kühlkreisen oder auf den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormaterialien verzichtet werden, um einen stabilen Betrieb im Reaktor zu gewährleisten. Weiterhin ist der Einsatz von bevorzugt offenzelligen Schaumkörpern

pern in den Dehydrier- und/oder Oxidations-Reaktoren mit einem im Vergleich zu herkömmlichen Festbettschüttungen geringeren Druckverlust verbunden, so dass sich im Vergleich zu herkömmlichen Rohrbündelreaktoren höhere Durchsätze bei gleicher Verdichterleistung erzielen lassen.

5

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der gesättigte Kohlenwasserstoff auch in einer Direktoxidation zur ungesättigten Carbonsäure umgesetzt werden (so dass die Verfahrensschritte i), iii) und iv) zeitgleich in ein und demselben Reaktor ablaufen). Der Begriff „Direktoxidation“ soll
10 dabei zum Ausdruck bringen, dass es beim Durchgang des den gesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenden Reaktionsgasgemisches durch das Katalysatorbett jeweils unmittelbar zur Ausbildung der ungesättigten Carbonsäure kommt. Das Katalysatorbett ist demnach nicht so beschaffen, dass beim Durchströmen des den gesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenden Reaktionsgasgemisches durch das
15 Katalysatorbett in dessen in Strömungsrichtung ersten Längsabschnitten zunächst hauptsächlich isolierbare Zwischenprodukte, wie zum Beispiel ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder ungesättigte Aldehyde, gebildet werden, aus denen erst in den sich in Strömungsrichtung anschließenden weiteren Längsabschnitten des Katalysatorbetts die ungesättigte Carbonsäure entstehen würde. Vielmehr sind
20 wenigstens einzelne im Katalysatorbett mitverwendeten Katalysatormaterialien befähigt, jeweils alle der verschiedenen auf dem Reaktionsweg vom gesättigten Kohlenwasserstoff zur ungesättigten Carbonsäure zurückzulegenden Reaktionsschritte zu katalysieren, so dass am jeweiligen der so befähigten Katalysatormaterialien beispielsweise unmittelbar eine Acrylsäurebildung aus Propan oder eine
25 Methacrylsäurebildung aus Isobutan erfolgen kann bzw. erfolgt. In diesem Falle wird daher nur ein einziger Oxidations-Reaktor eingesetzt und das Dehydrier-Katalysatormaterial, das erste Oxidations-Katalysatormaterial und das zweite Oxidations-Katalysatormaterial sind entweder identisch oder liegen zumindest gemeinsam, gegebenenfalls als Gemisch, in diesem einen Reaktor vor oder es wird

ein Katalysatormaterial verwendet, welches in der Lage ist, alle der vorstehend genannten Reaktionsschritte zu katalysieren oder über einen anderen Reaktionsweg zum Zielprodukt (ungesättigte Carbonsäure) umzusetzen.

- 5 Gemäß einer ersten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren die Verfahrensschritte ii), iii) und iv). Bei dieser Ausführungsform handelt es sich bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff um Pro-
pen, bei dem ungesättigten Aldehyd um Acrolein und bei der ungesättigten Car-
bonsäure um Acrylsäure. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform ist es
10 insbesondere bevorzugt, dass der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-
Reaktor, der zweite Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der erste O-
xidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor, der
erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor oder der Dehydrier-
Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidationsreaktor mindes-
15 tens einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen
Schaumkörper beinhaltet.

- Gemäß einer zweiten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens umfasst das Verfahren ebenfalls die Verfahrensschritte ii), iii) und iv). Bei
20 dieser Ausführungsform handelt es sich bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff
um Isobuten, bei dem ungesättigten Aldehyd um Methacrolein und bei der unge-
sättigten Carbonsäure um Methacrylsäure. Im Zusammenhang mit dieser Ausfüh-
rungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass der Dehydrier-Reaktor, der erste
Oxidations-Reaktor, der zweite Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und
25 der erste Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der zweite Oxidations-
Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor oder der
Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidationsreak-
tor mindestens einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder
keramischen Schaumkörper beinhaltet.

Gemäß einer dritten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren die Verfahrensschritte i), ii), iii) und iv). Bei dieser Ausführungsform handelt es sich bei dem gesättigten Kohlenwasserstoff um Propan, bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff um Propen, bei dem ungesättigten Aldehyd um Acrolein und bei der ungesättigten Carbonsäure um Acrylsäure. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor, der zweite Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der erste Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor oder der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidationsreaktor mindestens einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper beinhaltet. Zu beachten ist, dass gemäß einer besonderen Ausgestaltung dieser dritten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens das Propen bzw. das Isobutan auch durch eine Direktoxidation zu Acrylsäure bzw. zu Methacrylsäure umgesetzt werden kann.

Gemäß einer vierten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren die Verfahrensschritte i), ii), iii) und iv). Bei dieser Ausführungsform handelt es sich bei dem gesättigten Kohlenwasserstoff um Isobutan, bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff um Isobuten, bei dem ungesättigten Aldehyd um Methacrolein und bei der ungesättigten Carbonsäure um Methacrylsäure. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor, der zweite Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der erste Oxidations-Reaktor, der Dehydrier-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor oder der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidationsreaktor mindestens einen bevorzugt

offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper beinhaltet. Auch hier ist zu beachten, dass gemäß einer besonderen Ausgestaltung dieser vierten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens das Isobuten auch durch eine Direktoxidation zu Methacrylsäure umgesetzt werden
5 kann.

Im Verfahrensschritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls zunächst ein Gasgemisch mindestens beinhaltend einen gesättigten Kohlenwasserstoff bereitgestellt und der in diesem Gasgemisch enthaltene Kohlenwasserstoff
10 durch katalytische Gasphasenoxidation unter Erhalt eines einen ungesättigten Kohlenwasserstoffs enthaltenen Gasgemisches in einem ein Dehydrier-Katalysatormaterial aufweisenden Dehydrier-Reaktor dehydriert und mithin oxidiert. Bei diesem gesättigten Kohlenwasserstoff handelt es sich vorzugsweise um Propan oder um Isobutan (siehe die vorstehend beschriebene, dritte bzw. vierte
15 besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens).

Verfahren zur Herstellung von Acrolein oder Acrylsäure aus Propan, bei denen man in einer ersten Reaktionszone Propan heterogen katalysiert partiell zu Propen dehydriert und nachfolgend das gebildete Propen zu Acrolein, oder zu Acrylsäure,
20 oder zu deren Gemisch oxidiert, sind unter anderem aus DE-A-33 13 573, EP-A-0 117146, US-A-3,161,670, DE-A-10 2004 032 129, EP-A-0 731 077, DE-A-10 2005 049 699, DE-A-10 2005 052 923, WO-A-01/96271, WO-A-03/011804, WO-A-03/076370, WO-A-01/96270, DE-A-10 2005 009 891, DE-A-10 2005 013 039, DE-A-10 2005 022 798, DE-A-10 2005 009 885, DE-A-
25 10 2005 010 111 und DE-A-102 455 85 bekannt. Ebenfalls sind Verfahren bekannt, bei denen man in einer ersten Reaktionszone Isobutan heterogen partiell zu Isobuten dehydriert und nachfolgend das gebildete Isobuten zu Methacrolein, oder zu Methacrylsäure, oder zu deren Gemisch oxidiert (siehe zum Beispiel DE-A-33 13 573).

Grundsätzlich kann dabei die Dehydrierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von Sauerstoff als exotherme Oxidehydrierung (der dem Dehydrieren entrissene Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff unmittelbar zu Wasser) oder
5 aber als endotherme Dehydrierung in Abwesenheit von Sauerstoff (beim Dehydrieren entsteht molekularer Wasserstoff) durchgeführt werden.

Als Dehydrier-Katalysatormaterialien kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik bekannten Dehydrier-Katalysatorenmaterialien in Betracht. Sie lassen
10 sich grob in zwei Gruppen unterteilen. Solche, die oxidischer Natur sind (zum Beispiel Chromoxid und/oder Aluminiumoxid) und in solche, die aus wenigstens einem auf einem, in der Regel oxidischen, Träger abgeschiedenen, in der Regel vergleichsweise edlen, Metall (zum Beispiel Platin) bestehen. Unter anderem können damit alle Dehydrier-Katalysatormaterialien eingesetzt werden, die in der
15 WO-A-01/96270, der EP-A-0 731 077, der DE-A-102 11 275, der DE-A 101 31 297, der WO-A-99/46039, der US 4,788,371, der EP-A-0 705 136, der WO-A-99/29420, der US 4,220,091, der US 5,430,220, der US 5,877,369 der EP-A-0 117 146, der DE-A-199 37 196, der DE-A-199 37 105, der US-A-3,670,044, der US 6,566,573, der US 4,788,371 der WO-A-94/29021 oder der DE-A-
20 199 37 107 beschrieben werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Dehydrier-Katalysatorenmaterialien auf Platin- oder auf Platin-Zinn-Basis, die auf geeigneten Trägermaterialien, wie beispielsweise den bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper, aufgebracht werden können.

25

Zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan oder Isobuten im Verfahrensschritt i) kommen darüber hinaus alle im Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Verfahrensvarianten in Betracht. Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von für geeignete Dehydrierverfahren enthält auch Catalytica® Stu-

dies Division, „*Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes*“, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A..

- 5 Im Verfahrensschritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Gasgemisch mindestens beinhaltend Sauerstoff und mindestens ein ungesättigten Kohlenwasserstoff bereitgestellt, wobei es sich bei diesem ungesättigten Kohlenwasserstoff vorzugsweise um Propen oder Isobuten handelt. Neben dem ungesättigten Kohlenwasserstoff und dem Sauerstoff kann dieses Gasgemisch weiterhin Inertgase, wie etwa Stickstoff, sowie Wasserdampf enthalten. Die genaue Zusammensetzung derartiger, bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten eingesetzter Ausgangs-Gasgemische ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt. Im Falle eines Einsatzes von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff wird beispielsweise auf die WO-A-03/051809 verwiesen, in der die genaue Zusammensetzung eines Propen beinhaltenden Gasgemisches, welches in einer zweistufigen Oxidationsreaktion zugeführt werden kann, beschrieben ist.

- Im Verfahrensschritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Verfahrensschritt i) erhaltene oder der in Verfahrensschritt ii) bereitgestellte ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Gasphase unter Erhalt eines einen ungesättigten Aldehyd enthaltenen Gasgemisches in einem ersten, ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor oxidiert, während gegebenenfalls in Verfahrensschritt iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens der im Verfahrensschritt iii) erhaltene, ungesättigte Aldehyd in der Gasphase unter Erhalt eines eine ungesättigte Carbonsäure enthaltenen Gasgemisches in einem zweiten, ein zweites Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor oxidiert wird. Die hierzu in den einzelnen Reaktionsstufen vorteilhafterweise eingesetzten Katalysatormaterialien und die vorteilhaften Druck- und Temperaturbe-

dingungen sind im Falle der zweistufigen Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ebenfalls der WO-A-03/051809 zu entnehmen. Weitere geeignete Katalysatormaterialien insbesondere für die Umsetzung von Propen zu Acrolein und von Acrolein zu Acrylsäure und auch die bevorzugten Druck- und Temperaturbedingungen für diese Umsetzungen können darüber hinaus auch der WO-A-2006/002708 entnommen werden.

Besonders bevorzugt ist es, dass als Katalysatormaterial für die katalytische Oxidationsreaktion von Propen zu Acrolein Mo-basierte Katalysatormaterialien, noch mehr bevorzugt Mo-Bi-basierte Katalysatormaterialien verwendet werden, wobei Mo-Fe-Bi-basierte Katalysatormaterialien am meisten bevorzugt sind. Als Nebenkomponten derartiger Katalysatorsysteme kommen weiterhin insbesondere Co/Ni, Sb, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Zn, Sn, As, Pb, Pd und verschiedene andere, meist Übergangsmetalle in Betracht. Weiterhin können diese Katalysatormassen beispielsweise zur Regulierung der Katalysatoraktivität auch mit Inert-Zusätzen dotiert sein, wobei hier beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 und Mischungen bzw. Verbindungen davon zur Anwendung kommen können. Für die katalytische Oxidation des Isobutans zum Methacrolein werden vorzugsweise ebenfalls die vorstehend beschriebenen Katalysatormaterialien eingesetzt.

20

In der Stufe der katalytischen Oxidationsreaktion vom Acrolein zu Acrylsäure werden besonders bevorzugt Mo-basierte Katalysatormaterialien, noch mehr bevorzugt Mo-V-basierte Katalysatormaterialien verwendet, wobei hier Mo-Cu-V-basierte oder Mo-W-V-basierte Katalysatormaterialien am meisten bevorzugt sind. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Katalysatormaterialien vom Mischoxid-Typ sind. Als Nebenkomponten dieser Katalysatorsysteme kommen insbesondere weitere Übergangsmetalle in Betracht. Weiterhin können auch diese Katalysatormaterialien beispielsweise zur Regulierung der Katalysatoraktivität mit Inert-Zusätzen dotiert sein, wobei hier ebenfalls Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 und Mischun-

25

gen bzw. Verbindungen davon zur Anwendung kommen können. Für die katalytische Oxidation des Methacroleins zur Methacrylsäure werden vorzugsweise neben den vorstehend beschriebenen Katalysatormaterialien auch auf Mo-V-P-basierende Katalysatormaterialien eingesetzt.

5

Sofern, wie eingangs beschrieben, das Propan bzw. das Isobutan durch eine Direktoxidation zu Acrylsäure bzw. zu Methacrylsäure umgesetzt wird, so können als Katalysatormaterialien solche der Zusammensetzung Mo-V-Te-(Nebenkomponenten)-O eingesetzt werden, wobei als Nebenkomponenten insbesondere Nb eingesetzt werden kann. Auch diese Katalysatormaterialien können
10 beispielsweise zur Regulierung der Katalysatoraktivität mit Inert-Zusätzen dotiert sein, wobei hier beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 und Mischungen bzw. Verbindungen davon zur Anwendung kommen können.

- 15 Die Belastung an ungesättigtem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise die Propen- bzw. Isobuten-Belastung, in dem erfindungsgemäßen Verfahren (also die Menge an ungesättigtem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise an Propen bzw. Isobuten in Litern, die pro Liter Reaktorvolumen und pro Stunde in den ersten Oxidations-Reaktor eingebracht wird) liegt vorzugsweise bei mindestens 150/h, besonders
20 bevorzugt bei mindestens 200/h, darüber hinaus bevorzugt mindestens 250/h und am meisten bevorzugt mindestens 300/h.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren beinhaltet nun mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor (in dem die Umsetzung des
25 gesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise des Propans oder des Isobutans, zum ungesättigten Kohlenwasserstoff, vorzugsweise zu Propen oder Isobuten, erfolgt), dem ersten Oxidations-Reaktor (in dem die Umsetzung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise des Propens oder des Isobutens, zum ungesättigten Aldehyd, vorzugsweise zu Acrolein bzw. Methacrolein erfolgt), dem zwei-

ten Oxidations-Reaktor (in dem die Umsetzung des ungesättigten Aldehyds, vorzugsweise des Acroleins oder Methacroleins, zur ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure erfolgt) oder dem Reaktor zur Direktoxidation (in dem die Umsetzung des gesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise des Propans oder des Isobutans, zur ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure erfolgt) mindestens einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper.

Erfindungsgemäß sind dabei folgende Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar:

- nur der Dehydrier-Reaktor beinhaltet einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- nur der erste Oxidations-Reaktor beinhaltet einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- nur der zweite Oxidations-Reaktor beinhaltet einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- der Dehydrier-Reaktor und der erste Oxidations-Reaktor beinhalten einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- der Dehydrier-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor beinhalten einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor beinhalten einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;
- der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor und der zweite Oxidations-Reaktor beinhalten einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper;

- der Reaktor zur Direktoxidation beinhaltet einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper.

- Als bevorzugt offenzellige, metallische oder keramische Schaumkörper kommen
- 5 dabei alle dem Fachmann bekannten bevorzugt offenzelligen, metallischen oder keramischen Schaumkörper in Betracht, welche unter den Druck- und Temperaturbedingungen im Dehydrier-Reaktor und/oder im ersten Oxidations-Reaktor und oder dem zweiten Oxidations-Reaktor eingesetzt werden können.
- 10 Als bevorzugt offenzellige metallische Schäume kommen beispielsweise Aluminiumschäume oder Schäume aus Stahl, Edelstahl oder Kupfer in Betracht. Die Herstellung solcher Schwämme aus Metallen ist beispielsweise in der US 3,087,807 oder in der DE-A-40 18 360 beschrieben. Auch die bevorzugt offenzelligen keramischen Schäume bestehen vorzugsweise aus einer dreidimensio-
- 15 nal vernetzten Keramikstruktur aus vielen miteinander verbundenen Keramikstegen und zwischen den Stegen liegenden offenen Zellen. Die Art der Keramik, aus der die Stege aufgebaut sind, lässt sich variieren und bestimmt wesentliche Eigenschaften des Schaumes. Bevorzugt offenzellige Schaumkeramiken werden hauptsächlich durch Abformungsverfahren hergestellt, bei dem eine bevorzugt offenzellige Gerüststruktur, z. B. aus Polymerschaum oder Kohlenstoffschäum, mit Keramik beschichtet wird und das ursprüngliche Substrat entweder während oder
- 20 nach der Keramikausbildung entfernt wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der US 3,090,094 beschrieben. Vorzugsweise basieren die keramischen Schaumkörper auf Mischoxiden oder Carbiden. Als Material für erfindungsgemäß verwendbare keramische Schaumkörper finden beispielsweise Materialien wie
- 25 Cordierit, Steatit, Duranit[®], Siliziumcarbid oder oxidisch gebundenes Siliziumcarbid oder Schaumkörper aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxiden, Aluminosilikaten oder Aluminaten Verwendung. Als Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung eines bevorzugt offenzelligen, auf Siliziumcarbit basierenden, keramischen

Schaumes sei das in der WO-A-02/020426 beschriebene Verfahren genannt. Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die metallischen oder keramischen Schaumkörper eine Zellweite in einem Bereich von 1 bis 90 ppi („*pores per inch*“), besonders bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 80 ppi und am meisten
5 bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 40 ppi aufweisen.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper nicht mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-
10 Katalysatormaterial oder dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial belegt, sondern sind zusätzlich zu entsprechenden Festbettschüttungen in den jeweiligen Reaktoren enthalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jedoch mindestens ein Teil der Oberfläche des bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpers mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial, dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial (je nachdem, ob sich der Schaumkörper im Dehydrier-Reaktor, im ersten Oxidations-Reaktor oder im zweiten Oxidations-
20 Reaktor befindet) oder dem für die Durchführung einer Direktoxidation geeigneten Katalysatormaterial belegt. Der bevorzugt offenzellige, metallische oder keramische Schaumkörper dient in diesem Fall als Trägermaterial für das im jeweiligen Reaktor (Dehydrier-Reaktor, erster Oxidations-Reaktor bzw. zweiter Oxidations-Reaktor) eingesetzte Katalysatormaterial. Weiterhin ist jedoch auch eine
25 Ausführungsform denkbar, bei welcher der bevorzugt offenzellige Schaumkörper selbst aus einem Material mit entsprechender katalytischer Aktivität besteht, in dem er beispielsweise aus diesem geformt wurde.

Das Belegen des bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpers mit dem Dehydrier-Katalysator, dem ersten Oxidations-Katalysator oder dem zweiten Oxidations-Katalysator (also beispielsweise mit dem Mo-basierten Katalysatormaterial, besonders bevorzugt dem Mo-Bi-basierten Katalysatormaterial und am meisten bevorzugt mit dem Mo-Fe-Bi-basierten Katalysatormaterial der ersten Oxidationsstufe bzw. mit dem Mo-basierten Katalysatormaterial, besonders bevorzugt dem Mo-V-basierten Katalysatormaterial und am meisten bevorzugt mit dem Mo-Cu-V-basierten, dem Mo-W-V-basierten oder dem Mo-V-P-basierten Katalysatormaterial der zweiten Oxidationsstufe) erfolgt vorzugsweise durch das Aufbringen einer Lösung oder einer Suspension des Katalysatormaterials auf die Oberfläche seiner inneren Hohlräume, gefolgt von einer Trocknung mit anschließender Kalzinierung bei höheren Temperaturen zur Verfestigung und endgültigen Oberflächengestaltung des aufgetragenen Katalysatormaterials.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren ist der mit dem Katalysator zumindest teilweise belegte bevorzugt offenzellige, vorzugsweise metallische oder keramische Schaumkörper demnach erhältlich durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte:

- A1) Herstellung einer Lösung oder einer Suspension aus dem vorzugsweise pulverförmigen Katalysatormaterial, einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch sowie gegebenenfalls weiteren Additiven;
- A2) In Kontakt bringen mindestens eines Teils der Oberfläche des bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpers mit der Lösung bzw. der Suspension;
- A3) gegebenenfalls Austragen eines Überschusses an Lösung bzw. Suspension;

A4) gegebenenfalls Trocknen des bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpers;

A5) Kalzinieren des Katalysatormaterials.

- 5 Im Verfahrensschritt A1) wird zunächst eine Lösung bzw. Suspension des vorzugsweise pulverförmigen Katalysatormaterials in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, beispielsweise Wasser, ein- oder mehrwertige, Alkohole oder Mischungen daraus, hergestellt, gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven, wie anorganischen oder organischen Bindern, Tensiden, katalytischen
- 10 Aktivkomponenten, Porenbildnern, Rheologiehilfsmitteln, Inert-Materialien zur Regulierung der Katalysator-Aktivität, Haftvermittlern, Entschäumen, Dispergierhilfsmitteln und anderen Zusatzstoffen. Im Verfahrensschritt A2) wird dann mindestens ein Teil der Oberfläche des bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörpers mit der Lösung bzw. Suspension
- 15 in Kontakt gebracht. Dieses kann beispielsweise dadurch geschehen, dass der Schaumkörper durch einen Tauch-, Saug-, Streich- oder Pumpprozess mit der Lösung bzw. Suspension befüllt wird. Im Stand der Technik sind Verfahren beschrieben, bei denen nur die exakt berechnete und in dem Schaumkörper zu verbleibende Menge an Lösung bzw. Suspension in den Schaumkörper eingebracht
- 20 wird und diese Menge möglichst gleichmäßig auf die äußeren und inneren Oberflächen des Schaumkörpers verteilt wird. Andere Verfahren geben einen Überschuss in den Schaumkörper (z. B. Flutung des Schaumkörpers) ein und führen einen anschließenden Entleerungsvorgang durch, mit dem überschüssige Lösung bzw. Suspension gemäß dem Verfahrensschritt A3) ausgetragen wird. Oft wird
- 25 zur Entleerung ein Ausblasen mittels eines Luftstromes durchgeführt, wobei das Entleeren auch mittels Rotation des Schaumkörpers oder durch Absaugen möglich ist. In Verfahrensschritt A4) wird dann der bevorzugt offenzellige, vorzugsweise metallische oder keramische Schaumkörper getrocknet, wobei diese Trocknung vorzugsweise bei Temperaturen in einem Bereich von 50 bis 200°C, besonders

bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 150°C erfolgt. Denkbar ist dabei, die Verfahrensschritte A1) bis A3), insbesondere auch die Verfahrensschritte A1) bis A4) mehrfach hintereinander durchzuführen, um auf diese Weise beispielsweise die Dicke der aufgetragenen Schicht aus dem Katalysatormaterial variieren zu können.

Im Verfahrensschritt A5) wird das auf der Oberfläche des Schaumkörpers befindliche Katalysatormaterial dann kalziniert, wobei dieses Kalzinieren vorzugsweise durch Erhitzen des mit dem Katalysatormaterial belegten Schaumkörpers auf Temperaturen in einem Bereich von 250 bis 750°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 300 bis 600°C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 350 bis 500°C erfolgt. Vorzugsweise erfolgt das Kalzinieren durch Hindurchleiten eines Gasstroms, beispielsweise von N₂ und/oder Luft.

Gemäß einer weiteren, besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei mindestens einem der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder demjenigen Reaktor, in dem eine Direktoxidation durchgeführt wird, um einen Rohrbündelreaktor umfassend mindestens zwei Reaktionsrohre, wobei das Dehydrier-Katalysatormaterial, das erste Oxidations-Katalysatormaterial, das zweite Oxidations-Katalysatormaterial oder das die Direktoxidation katalysierende Material und der bevorzugt offenzellige Schaumkörper bzw. der mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial, dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial bzw. dem die Direktoxidation katalysierenden Material belegte bevorzugt offenzellige Schaumkörper bzw. der aus dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial, dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial bzw. dem die Direktoxidation katalysierenden Material geformte, bevorzugt offenzellige Schaumkörper im Inneren der Reaktionsrohre lokalisiert ist/sind. Solche Rohrbündelreaktoren umfassen ein in

- der Reaktorhülle angeordnetes, aus einer Vielzahl paralleler Reaktorrohre aufgebautes Rohrbündel. Die Reaktorrohre sind mit ihren offenen Enden in einem oberen und einem unteren Rohrboden abdichtend befestigt und münden in jeweils eine obere und eine untere Reaktorhaube. Über die Reaktorhauben wird das Edukt beziehungsweise das die Reaktorrohre verlassende Produktgemisch zu- beziehungsweise abgeführt. Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können mindestens zwei, drei, vier, fünf oder noch mehr solcher Rohrbündelreaktoren parallel zueinander betrieben werden.
- 10 In dem Raum zwischen dem oberen und dem unteren Rohrboden, der durch Umlenkbleche unterteilt sein kann, zirkuliert ein Wärmeträger, welcher im Gleich-, Gegenstrom oder Querstrom geführt werden kann. In der Reaktorhülle sind entsprechende Zu- und Abführungen für das Wärmeträgermedium angeordnet, durch die das Wärmeträgermedium mittels Pumpen im Kreislauf geführt wird, und wo-
15 bei mittels außenliegender Wärmetauscher eine Solltemperatur eingestellt wird. Die Reaktorhülle kann in zwei oder mehr unabhängige Temperierzonen unterteilt sein, die jeweils mit voneinander unabhängig zirkulierenden Wärmeträgermedien betrieben werden. Die Trennung der einzelnen Zonen voneinander erfolgt durch Rohrböden, welche horizontal im Rohrbündelreaktor angeordnet sind und durch
20 welche die Reaktorrohre geführt werden.

Die einzelnen Rohre des Rohrbündelreaktors weisen dabei vorzugsweise einen Durchmesser von mehr als 3 cm, besonders bevorzugt mehr als 5 cm und noch mehr bevorzugt mehr als 10 cm auf.

25

Weiterhin ist es neben der vorstehend beschriebenen, besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auch denkbar, Wandreaktoren oder Plattenreaktoren einzusetzen. In Wandreaktoren wird ein Reaktionsgemisch zwischen jeweils zwei katalytisch beschichteten parallel angeordneten plattenförmigen

Wandelementen hindurchgeleitet, wobei das Katalysatormaterial (Dehydrier-Katalysatormaterial, erstes Oxidations-Katalysatormaterial, zweites Oxidations-Katalysatormaterial bzw. die Direktoxidation katalysierendes Material) und der Schaumkörper, der mit dem Katalysatormaterial belegte Schaumkörper oder der

5 aus diesem Katalysatormaterial geformte in dem Reaktionsraum zwischen zwei benachbarten Platten lokalisiert ist. Üblicherweise besteht ein solcher Reaktor aus einer Reihe von Wandelementen. Aufgrund des geringen Wandelementabstandes wird ein hohes Wand- zu Volumenverhältnis erzielt, welches eine hohe Wärmeabfuhrate und eine Fahrweise mit unter normalen Bedingungen explosionsfähigen

10 Reaktionsgemischen erlaubt. Die hohe Wärmeabfuhrate ermöglicht eine sehr gute Temperaturkontrolle unter Vermeidung von „hot spots“ bei stark exothermen Reaktionen. Wandreaktoren können daher auf einem höheren Temperaturniveau als bei polytroper Fahrweise betrieben werden. Daraus resultierend können in katalytischen Wandreaktoren höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Durch

15 den guten Wärmetransport können auch besonders aktive Katalysatormaterialien eingesetzt werden, deren Wärmeentwicklung in konventionellen Reaktoren nicht kontrolliert werden kann.

Weiterhin ist es grundsätzlich möglich, dass in den jeweiligen Reaktoren das jeweilige Katalysatormaterial (Dehydrier-Katalysatormaterial, erstes Oxidations-Katalysatormaterial, zweites Oxidations-Katalysatormaterial oder das eine Direktoxidation katalysierende Katalysatormaterial) sowohl auf den Oberflächen des

20 Reaktors (im Falle eines Rohrbündelreaktors auf den Innenflächen der Reaktionsrohe und im Falle eines Wandreaktors in üblicherweise auf den plattenförmigen Wandelementen) als auch auf den Oberflächen des bevorzugt offenzelligen, metallischen oder keramischen Schaumkörpers aufgebracht ist.

25

Weiterhin ist es gemäß einer besonderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, dass in mindestens einem der Reaktoren ausgewählt aus dem De-

hydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder demjenigen Reaktor, in dem eine Direktoxidation durchgeführt wird, vorzugsweise jedoch in dem ersten Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder dem ersten und dem zweiten Oxidations-Reaktor mindestens zwei

5 voneinander trennbare, mit dem Katalysatormaterial belegte metallische oder keramische Schaumkörper bzw. aus dem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper vorhanden sind. Dabei können die Schaumkörper beispielsweise in Form von Füllkörpern, welche etwa die Gestalt von Kugeln oder Ringen aufweisen können, vorliegen, welche in ihren Größenverhältnissen vorzugsweise so ausgelegt sind,

10 dass eine möglichst dichte Packung erreicht werden kann. Solche Füllkörper sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Durchmesser aufweisen, der höchstens 50 %, besonders bevorzugt höchstens 40 % und am meisten bevorzugt höchstens 30 %, vorzugsweise jedoch mindestens 5 % und noch mehr bevorzugt mindestens 10 % des Durchmessers des Reaktors (im Falle eines Rohrbündelreak-

15 tors des Durchmessers der jeweiligen Reaktionsrohre und im Falle eines Wandreaktors des Abstandes zwischen zwei benachbarten Platten) beträgt. Neben einer Füllkörperform können die Schaumkörper auch in Form von Blöcken, beispielsweise in Form von Zylindern, gegebenenfalls auch Hohlzylindern, eingesetzt werden. Solche Blöcke sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie einen

20 Durchmesser aufweisen, der mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 75 %, noch mehr bevorzugt mindestens 90 % und am meisten bevorzugt mindestens 95 % des Durchmessers des Reaktors (im Falle eines Rohrbündelreaktors des Durchmessers der jeweiligen Reaktionsrohre und im Falle eines Wandreaktors des Abstandes zwischen zwei benachbarten Platten) beträgt.

25

Die Anzahl der in den Reaktoren vorhandenen, voneinander trennbaren Schaumkörper hängt von der Form dieser Schaumkörper ab. Gemäß einer ersten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Schaumkörper als Füllkörper in Form einer Festbettschüttung in den Reaktor bzw. die

Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors eingebracht werden, werden vorzugsweise 500 bis 20.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 15.000 und am meisten bevorzugt 2.000 bis 10.000 voneinander trennbare, vorzugsweise mit Katalysatormaterial belegte oder aus Katalysatormaterial geformte Schaumkörper pro Reaktor eingesetzt. Gemäß einer zweiten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Schaumkörper nicht in Form einer Festbettschüttung, sondern in Form von Schaumkörper-Blöcken in den Reaktor bzw. die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors eingebracht werden, werden vorzugsweise 1 bis 500, besonders bevorzugt 2 bis 100 und am meisten bevorzugt 3 bis 50 voneinander trennbare, vorzugsweise mit Katalysatormaterial belegte oder aus Katalysatormaterial geformte Schaumkörper-Blöcke pro Reaktor eingesetzt.

Im Zusammenhang mit der vorstehend beschriebenen besonderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es sich weiterhin als vorteilhaft erweisen, wenn sich die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem jeweiligen Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper eines Reaktors durch ihre Katalysator-Aktivität, angegeben in der Aktivität pro Volumeneinheit des Katalysators, unterscheiden. Dabei kann es sich insbesondere im Dehydrier-Reaktor, im ersten Oxidations-Reaktor, im zweiten Oxidations-Reaktor, im Dehydrier-Reaktor und im ersten Oxidations-Reaktor, im Dehydrier-Reaktor und im zweiten Oxidations-Reaktor, im ersten Oxidations-Reaktor und im zweiten Oxidations-Reaktor, im Dehydrier-Reaktor, im ersten und im zweiten Oxidations-Reaktor oder in demjenigen Reaktor, in dem eine Direktoxidation durchgeführt wird, als vorteilhaft erweisen, wenn die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper derart innerhalb des Reaktors angeordnet sind, dass die katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors in der Richtung vom Edukt-Einlass (also vom Einlass des gesättigten Kohlenwasserstoffs im Falle des Dehydrier-Reaktors oder des zur Direktoxidation eingesetzten

Reaktors, vom Einlass des ungesättigten Kohlenwasserstoffs im Falle des ersten Oxidations-Reaktors oder vom Einlass des ungesättigten Aldehyds im Falle des zweiten Oxidations-Reaktors) zum Produkt-Auslass (also zum Auslass für den ungesättigten Kohlenwasserstoff im Falle des Dehydrier-Reaktors oder für die
5 ungesättigte Carbonsäure im Falle eines zur Direktoxidation eingesetzten Reaktors, zum Auslass für den ungesättigten Aldehyd im Falle des ersten Oxidations-Reaktors oder zum Auslass der ungesättigten Carbonsäure im Falle des zweiten Oxidations-Reaktors) zunimmt.

10 Die Variation in der Katalysator-Aktivität der jeweiligen Schaumkörper innerhalb eines Reaktors kann dabei beispielsweise durch folgende Maßnahmen, die gegebenenfalls auch miteinander kombiniert werden können, erzielt werden: Anpassung der Katalysator-Dichte und/oder der Katalysator-Masse in den einzelnen Schaumkörpern (beispielsweise durch den Einsatz von Schaumkörpern mit unter-
15 schiedlicher ppi-Zahl), Wahl von Katalysatormaterialien unterschiedlicher Aktivität, unterschiedliche Dotierung des Katalysatormaterials mit Inertstoffen, Auftragen des Katalysatormaterials in unterschiedlicher Dichte und/oder Masse (in dem im Verfahrensschritt A1) Suspensionen mit unterschiedlicher Konzentration hinsichtlich des Katalysatormaterials hergestellt werden oder beispielsweise die Ver-
20 fahrensschritte A1) bis A3), insbesondere auch die Verfahrensschritte A1) bis A4) mehrfach hintereinander durchgeführt werden).

Weiterhin kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, in den jeweiligen Reaktoren mit dem Katalysatormaterial beschichtete oder aus Katalysatormaterial geformte,
25 bevorzugt offenzellige Schaumkörper oder aber bevorzugt offenzellige, aus Katalysatormaterial geformte Schaumkörper mit herkömmlichen Festbettschüttungen (also Katalysatoren, welche keine bevorzugt offenzelligen Schaumkörper beinhalten) zu kombinieren. Solche herkömmlichen Festbettschüttungen können beispielsweise aus zu Füllkörpern, beispielsweise Kugeln oder Ringen, geformten

Katalysatormaterialien oder aus nicht katalytisch aktiven Füllkörpern, welche mit dem Katalysatormaterial beschichtet im sind, bestehen. Eine solche Kombination kann innerhalb eines Reaktionsrohres eines Rohrbündelreaktors oder innerhalb eines Plattenzwischenraumes eines Wandreaktors realisiert werden oder be-
5 spielsweise auch dadurch, dass zwei Reaktoren, beispielsweise zwei Rohrbündelreaktoren oder zwei Wandreaktoren hintereinander angeordnet werden, wobei im ersten Reaktor beispielsweise der mit dem Katalysatormaterial belegte oder der aus dem Katalysatormaterial geformte, bevorzugt offenzellige Schaumkörper und im zweiten Reaktor eine herkömmliche Katalysator-Festbettschüttung vorgesehen
10 ist.

In diesem Zusammenhang ist es insbesondere bevorzugt, dass im Falle eines Reaktors mit der Länge L , wobei der Punkt L_0 der Edukt-Einlass und der Punkt $L_{\max}$ der Produkt-Auslass des Reaktors ist,

15

- der mit dem Katalysatormaterial beschichtete, bevorzugt offenzellige Schaumkörper oder aber der bevorzugt offenzellige, aus Katalysatormaterial geformte Schaumkörper in einen Bereich des Reaktors (im Falle eines Rohrbündelreaktors in einen Bereich eines jeden Reaktionsrohres und im
20 Falle eines Wandreaktors in einen Bereich zwischen jeweils zwei benachbarten Platten) eingebracht wird, der von L_0 bis höchstens $0,9 \times L_{\max}$, besonders bevorzugt von L_0 bis höchstens $0,8 \times L_{\max}$ und am meisten bevorzugt von L_0 bis höchstens $0,7 \times L_{\max}$ reicht, und
- 25 - die herkömmlichen Festbettschüttungen in einen Bereich eines jeden Reaktionsrohres (im Falle eines Rohrbündelreaktors in einen Bereich eines jeden Reaktionsrohres und im Falle eines Wandreaktors in einen Bereich zwischen jeweils zwei benachbarten Platten) eingebracht wird, der von mindes-

tens $0,5 \times L_{\max}$ bis $L_{\max}$, besonders bevorzugt mindestens $0,6 \times L_{\max}$ bis $L_{\max}$ und am meisten bevorzugt von mindestens $0,7 \times L_{\max}$ bis $L_{\max}$ reicht.

Die Schaumkörper werden demnach besonders bevorzugt im Bereich der vorderen
5 $2/3$ des Reaktors eingebracht, gefolgt von einer herkömmlichen Festbettschüttung.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet weiterhin ein Verfahren zur Herstellung aufgereinigter, ungesättigter Carbonsäuren, vorzugsweise zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, beinhaltend die Ver-
10 fahrensschritte:

(I) Herstellung eines eine ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, beinhaltenden Gasgemisches durch das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren;
15

(II) Absorption der ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, in einem Lösungsmittel unter Erhalt einer eine ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, beinhaltenden Lösung;
20

(III) Abtrennung der ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, aus der die ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise die Acrylsäure oder die Methacrylsäure beinhaltenden Lösung mittels
25 Destillation, Extraktion, Kristallisation oder einer Kombination dieser Abtrennverfahren.

Als Lösungsmittel im Verfahrensschritt II) kommen Wasser oder eine organische Verbindung mit einem Siedepunkt in einem Bereich von 50 bis 250°C, vorzugs-

weise in einem Bereich von 70 bis 180°C und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 105 bis 150°C oder Wasser und diese organische Verbindung in Betracht. Als derartige organische Verbindung kommen insbesondere Aromaten und darüber hinaus bevorzugt alkylierte Aromaten in Betracht. Üblicherweise wird das
5 als Quenchmittel wirkende Lösungsmittel mit dem Monomergas in einer geeigneten Kolonne, vorzugsweise im Gegenstrom, in Kontakt gebracht.

Es ist in diesem Zusammenhang insbesondere bevorzugt, dass die im Verfahrensschritt II) erhaltene Lösung (Quenchphase) die ungesättigte Carbonsäure, vorzugsweise die Acrylsäure oder die Methacrylsäure, in einer Menge in einem Bereich von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 35 bis 85 Gew.-%, und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 45 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Quenchphase, beinhaltet. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Aufarbeitung der Quenchphase bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der
15 ungesättigten Carbonsäure erfolgt. Im Falle von Acrylsäure besteht eine hierfür geeignete Maßnahme darin, dass ein entsprechend kaltes Quenchmittel mit einer Temperatur von unter 40°C eingesetzt wird. Die so temperierte Quenchphase kann dann einer Extraktion oder Kristallisation oder beides zur Aufarbeitung gemäß Verfahrensschritt III) zugeführt werden, wobei die Temperaturen im Falle
20 der Acrylsäure vorzugsweise in einem Bereich von -40 bis 40°C, vorzugsweise in einem Bereich von -20 bis 39°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von -10 bis 35°C liegen.

Im Verfahrensschritt III) wird sodann die Quenchphase aufgearbeitet. Für den
25 Fall, dass das Quenchmittel zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, aus Wasser besteht, ist es bevorzugt, dass das mit der ungesättigten Carbonsäure, beispielsweise mit Acrylsäure befrachtete wässrige Quenchmittel in einem weiteren Schritt mit einem Trennmittel, das vorzugsweise nicht mit Wasser gut löslich ist, aufgearbeitet wird. Die carbonsäurereichste Phase wird entweder

einer Destillation oder einer Kristallisation oder beidem, vorzugsweise zunächst einer Kristallisation, unterzogen. Die Kristallisation kann sowohl als Schicht- als auch als Suspensionskristallisation durchgeführt werden. Geeignete Schichtkristallisationsvorrichtungen sind kommerziell von der Sulzer AG zu erhalten. Geeignete Suspensionskristallisationsverfahren bedienen sich in der Regel eines Kristallerzeugers gefolgt von einer Waschkolonne. Derartige Vorrichtungen und Verfahren sind von der Niro Prozesstechnologie BV kommerziell zu erhalten. Als Extraktions/Trennmittel kommt im Fall von Acrylsäure als ungesättigte Carbonsäure insbesondere eine aromatische Verbindung, darüber hinaus bevorzugt ein Alkylaromat und weiterhin bevorzugt Toluol in Betracht. Sollte eine organische Verbindung als Trennmittel eingesetzt werden, so kann diese mit Acrylsäure befrachtete organische Verbindung ebenfalls sowohl einer Destillation als auch einer Kristallisation oder einer Kombination von beiden unterzogen werden. Eine hierfür geeignete Kristallisation ist in EP-A-1 015 410 offenbart.

15

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines auf ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise auf Acrylsäure oder Methacrylsäure basierenden Polymers, beinhaltend die Verfahrensschritte:

20

(α 1) Herstellung eines aufgereinigten ungesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise von Acrylsäure oder Methacrylsäure, durch das vorstehend beschriebene Verfahren;

25

(α 2) radikalische Polymerisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise der Acrylsäure oder der Methacrylsäure.

Diese radikalische Polymerisation gemäß Verfahrensschritt (α 2) erfolgt vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösungspolymerisation oder einer Emulsions- oder

Suspensionspolymerisation, bei der der ungesättigte Kohlenwasserstoff in vorzugsweise teilneutralisierter Form in Gegenwart von Vernetzter unter Erhalt eines Polymergels vorzugsweise radikalisch polymerisiert wird. Das so erhaltene Polymergel wird anschließend, sofern es durch Lösungspolymerisation erhalten wurde, zerkleinert und sodann getrocknet. Im Falle eines Einsatzes von Acrylsäure als ungesättigte Carbonsäure können auf diese Weise wasserabsorbierende Polymergebilde erhalten werden, die sich insbesondere als Superabsorber zum Einsatz in Hygieneartikeln, wie beispielsweise Windeln, eignen. Weitere Einzelheiten zur Herstellung derartiger wasserabsorbierender Polymergebilde durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure können unter anderem dem 3. Kapitel in „*Modern Superabsorbent Polymer Technology*“, F. L. Buchholz und A. T. Graham (Herausgeber), Wiley-VCH, New York, 1998, entnommen werden.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet weiterhin eine Vorrichtung der Herstellung von aufgereinigten, ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise von Acrylsäure oder Methacrylsäure, umfassend als Vorrichtungsbestandteile:

(β1) gegebenenfalls einen Reaktor zur Direktoxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe, aufweisend ein Katalysatormaterial, welches die Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe zu ungesättigten Carbonsäuren katalysiert;

(β2) gegebenenfalls einen Dehydrier-Reaktor aufweisend ein Dehydrier-Katalysatormaterial;

(β3) gegebenenfalls einen gegebenenfalls mit dem Dehydrier-Reaktor (β2) fluidleitend verbundenen ersten Oxidations-Reaktor aufweisend ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial;

- ($\beta 4$) gegebenenfalls einen mit dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) fluidleitend in Verbindung stehenden zweiten Oxidationsreaktor aufweisend ein zweites Oxidations-Katalysatormaterial;
- 5 ($\beta 5$) eine mit dem zweiten Oxidations-Reaktor Reaktor ($\beta 1$) oder ($\beta 3$) fluidleitend in Verbindung stehende Quenchvorrichtung;
- ($\beta 6$) eine mit der Quenchvorrichtung ($\beta 5$) fluidleitend in Verbindung stehende Aufreinigungseinheit;
- 10 wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation ($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$), vorzugsweise der erste Oxidationsreaktor ($\beta 3$), der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 4$) oder der erste und der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und ($\beta 4$), mindestens einen bevorzugt offenzelligen, vorzugsweise metallischen oder keramischen Schaumkörper beinhaltet.
- 15

Als Dehydrier- bzw. erste oder zweite Oxidations-Katalysatormaterialien, als Katalysatormaterialien für eine Direktoxidation sowie als Dehydrier- bzw. erste oder zweite Oxidations-Reaktoren und als Reaktor für eine Direktoxidation kommen

20 dabei grundsätzlich diejenigen Katalysatormaterialien bzw. Reaktoren in Betracht, die bereits eingangs im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure als bevorzugte Katalysatormaterialien bzw. Reaktoren genannt wurden. Auch als bevorzugt offenzellige, metallische oder keramische Schaumkörper kommen grundsätzlich ebenfalls diejenigen

25 bevorzugt offenzelligen Schaumkörper in Betracht, die eingangs im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure als bevorzugte bevorzugt offenzellige Schaumkörper genannt wurden.

Auch im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es besonders bevorzugt, dass mindestens ein Teil der Oberfläche des bevorzugt offenzelligen, metallischen oder keramischen Schaumkörpers mit dem Dehydrier-
5 Katalysatormaterial, mit dem ersten oder zweiten Oxidations-Katalysatormaterial oder dem Katalysatormaterial für eine Direktoxidation belegt ist. Vorzugsweise ist dieser mit dem Katalysatormaterial belegte bevorzugt offenzellige Schaumkörper erhältlich durch das eingangs beschriebene Beschichtungsverfahren umfassend die Verfahrensschritte A1) bis A5).

10

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung handelt es sich bei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus Reaktor zur Direktoxidation ($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$), vorzugsweise jedoch bei
15 dem ersten Oxidationsreaktor ($\beta 3$), dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$) oder dem ersten und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und ($\beta 4$) um einen Rohr-bündelreaktor umfassend mindestens zwei Reaktionsrohre ist, wobei das Dehydrier-Katalysatormaterial, das erste oder zweite Oxidations-Katalysatormaterial bzw. das Katalysatormaterial zur Direktoxidation und der bevorzugt offenzellige
20 Schaumkörper bzw. der mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten oder dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial oder dem Katalysatormaterial zur Direktoxidation belegte bevorzugt offenzellige Schaumkörper im Inneren der Reaktionsrohre lokalisiert ist/sind.

25 Auch kann es im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung vorteilhaft sein, wenn mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation ($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$), vorzugsweise jedoch der erste Oxidationsreaktor ($\beta 3$), der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 4$) oder der erste

und der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) und ($\beta 4$) mindestens zwei voneinander trennbare, mit dem Katalysatormaterial belegte bevorzugt offenzellige Schaumkörper aufweist, wobei sich mindestens zwei Schaumkörper eines Reaktors, wie bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren, durch ihre Katalysator-Aktivität, angegeben in der Aktivität pro Volumeneinheit des Katalysators, unterscheiden, wobei diese unterschiedliche Katalysator-Aktivität der voneinander trennbaren Schaumkörper vorzugsweise durch die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren beschriebenen Maßnahmen realisiert werden kann. In diesem Zusammenhang kann es weiterhin vorteilhaft sein, wenn die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten Schaumkörper derart innerhalb der Reaktoren angeordnet sind, dass die katalytische Aktivität pro Volumenelement in der Richtung vom Edukt-Einlass (also vom Einlass des gesättigten Kohlenwasserstoffs im Falle des Dehydrier-Reaktors ($\beta 2$) oder des zur Direktoxidation eingesetzten Reaktors ($\beta 1$), vom Einlass des ungesättigten Kohlenwasserstoffs im Falle des ersten Oxidations-Reaktors ($\beta 3$) oder vom Einlass des ungesättigten Aldehyds im Falle des zweiten Oxidations-Reaktors ($\beta 4$)) zum Produkt-Auslass (also zum Auslass für den ungesättigten Kohlenwasserstoff im Falle des Dehydrier-Reaktors ($\beta 2$) oder für die ungesättigte Carbonsäure im Falle eines zur Direktoxidation eingesetzten Reaktors ($\beta 1$), zum Auslass für den ungesättigten Aldehyd im Falle des ersten Oxidations-Reaktors ($\beta 3$) oder zum Auslass der ungesättigten Carbonsäure im Falle des zweiten Oxidations-Reaktors($\beta 4$)) zunimmt.

25

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung beinhaltet diese zusätzlich eine mit der Aufreinigungseinheit ($\beta 6$) fluidleitend in Verbindung stehende Polymerisationseinheit ($\beta 7$).

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure. Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet insbesondere die Verwendung der vorstehend beschriebenen, zusätzlich die Polymerisationseinheit (β 7) beinhaltenden Vorrichtung in dem vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines auf ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise auf Acrylsäure oder Methacrylsäure, basierenden Polymers.

10

Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Figuren und Beispiele näher erläutert.

Es zeigt die Figur 1 beispielhaft eine erfindungsgemäße Anordnung von mit Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern in Form von voneinander trennbaren Blöcken (Blöcke 1 bis n, wobei nur die Blöcke 1, 2, n-1 und n gezeigt sind und n einen Wert von bis zu 500 annehmen kann) innerhalb eines Reaktors. Gezeigt ist ein einzelnes Reaktionsrohr, welches beispielsweise Bestandteil eines Rohrbündelreaktors sein kann. In Figur 1 weisen die einzelnen Blöcke 1 bis n im Wesentlichen die gleiche katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors auf.

Es zeigt die Figur 2 beispielhaft ebenfalls eine erfindungsgemäße Anordnung von mit Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern in Form von voneinander trennbaren Blöcken (Blöcke 1 bis n, wobei wiederum wobei nur die Blöcke 1, 2, n-1 und n gezeigt sind und n einen Wert von bis zu 500 annehmen kann) innerhalb eines Reaktors. Im Gegensatz zur Figur 1 nimmt die katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors in der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zu (angedeutet durch die zunehmende Punktdichte innerhalb der Blöcke 1 bis n in Figur 2).

Es zeigt die Figur 3 beispielhaft eine erfindungsgemäße Anordnung von mit Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern in Form einer Füllkörperschüttung aus kugelförmigen, mit dem Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern innerhalb
5 eines Reaktors, wobei die einzelnen Schaumkörper im Wesentlichen die gleiche katalytische Aktivität pro Volumenelement aufweisen.

Es zeigt die Figur 4 beispielhaft eine weitere, erfindungsgemäße Anordnung von mit Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern in Form einer Füllkörperschüttung aus kugelförmigen, mit dem Katalysatormaterial belegten Schaumkörpern
10 innerhalb eines Reaktors, wobei gemäß dieser Anordnung Schaumkörper mit unterschiedlicher katalytische Aktivität pro Volumenelement (Füllkörpertyp 1 bis n, wobei nur die Füllkörpertypen 1, 2, n-1 und n gezeigt sind und n auch hier einen Wert von bis zu 500 annehmen kann) eingesetzt werden. Gemäß dieser Ausführungsform nimmt die katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors in
15 der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zu (angedeutet durch die zunehmende Punktdichte innerhalb der einzelnen, kugelförmigen Füllkörper in Figur 4).

Es zeigt die Figur 5 eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der innerhalb eines Reaktors, beispielsweise innerhalb eines Reaktionsrohres eines Rohrbündelreaktors, sowohl mit Katalysatormaterial belegte Schaumkörper (in der Figur 5 in Form der Schaumkörper-Blöcke 1 bis n, wobei
20 wiederum wobei nur die Blöcke 1, 2, n-1 und n gezeigt sind und n einen Wert von bis zu 500 annehmen kann) als auch eine herkömmlichen Festbettschüttung eingesetzt werden. Der Schaumkörper ist dabei im Bereich der vorderen zwei Drittel des Reaktionsrohres angeordnet, während die herkömmliche Festbettschüttung im hinteren Drittel des Reaktors lokalisiert ist. Auch bei dieser Ausführungsform kann die katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors in dem mit dem
25

Schaumkörper belegten Bereich in der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zunehmen (in Figur 5 nicht gezeigt).

Es zeigt die Figur 6 eine besondere Ausgestaltung der in Figur 5 beschriebenen Vorgehensweise, wobei mit Katalysatormaterial belegte Schaumkörper (in der Figur 6 in Form der Schaumkörper-Blöcke 1 bis n, wobei wiederum wobei nur die Blöcke 1, 2, n-1 und n gezeigt sind und n einen Wert von bis zu 500 annehmen kann) und eine herkömmliche Festbettschüttung nicht innerhalb des gleichen Reaktors, sondern in Form von zwei hintereinander liegenden Reaktoren miteinander kombiniert werden. Auch bei dieser Ausführungsform kann die katalytische Aktivität pro Volumenelement des Reaktors in dem mit dem Schaumkörper belegten Bereich (Reaktor 1) in der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zunehmen (in Figur 6 nicht gezeigt).

15 BEISPIEL

4.81 g eines Katalysator-Pulvers (Mo-V-W-Cu) werden zusammen mit 1.79 g Bindemittel (Acti-Gel) eingewogen. Dazu werden 54 ml Wasser gegeben. Die Komponenten werden gerührt, bis sich eine homogene Suspension ergibt. Die Herstellung des Katalysator-Pulvers erfolgte nach der in Kunert et al., Appl. Catal., A 269 (2004), Seiten 53-61 beschriebenen Vorgehensweise.

Ein gereinigter Edelstahl-Schaum-Träger (63.2 mm × 20.0 mm; 20 ppi; Masse: 13.41g) wird in die erhaltene Suspension eingetaucht (dip-coating), so dass dieser vollständig mit der Suspension bedeckt ist. Die Dauer des Beschichtungsvorganges beträgt 5 Minuten. Suspension und Träger werden während dieser Zeit stets gegeneinander bewegt.

Nach dem Beschichtungsvorgang wird der Schwamm von überschüssiger Restsuspension durch ein Heißluftgebläse befreit und 180 min bei 120°C im Luftstrom getrocknet. Anschließend erfolgt ein 5-stündiges Kalzinieren bei 390°C im Kalzinierofen.

5

Der auf diese Weise erhaltene, mit dem Katalysatormaterial belegte Schaumkörper wird in einem Verfahren gemäß Beispiel 1 der WO-A-03/051809 in der ersten und der zweiten Oxidationsstufe zur Herstellung von Acrylsäure aus Propen eingesetzt.

10

Dabei zeigt sich, dass im Vergleich zu einer herkömmlichen Festbettschüttung die Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmeübertragungsmittel und dem Katalysatormaterial deutlich geringer war.

ANSPRÜCHE

1. Ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Carbonsäuren durch heterogene, katalytische Gasphasenoxidation von ungesättigten oder gesättigten Kohlenwasserstoffen, beinhaltend die Verfahrensschritte:
- 5
- i) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend einen gesättigten Kohlenwasserstoff und katalytische Gasphasendehydrierung des mindestens einen gesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenen Gasgemisches in einem ein Dehydrier-Katalysatormaterial aufweisenden Dehydrier-Reaktor; oder
- 10
- ii) Bereitstellung eines Gasgemisches mindestens beinhaltend Sauerstoff und mindestens einen ungesättigten Kohlenwasserstoff;
- 15
- iii) katalytische Gasphasenoxidation des in Verfahrensschritt i) erhaltenen oder des in Verfahrensschritt ii) bereitgestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffs unter Erhalt eines einen ungesättigten Aldehyd enthaltenen Gasgemisches in einem ersten, ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor;
- 20
- iv) gegebenenfalls katalytische Gasphasenoxidation des im Verfahrensschritt iii) erhaltenen, ungesättigten Aldehyds unter Erhalt eines eine ungesättigte Carbonsäure enthaltenen Gasgemisches in einem zweiten, ein zweites Oxidations-Katalysatormaterial aufweisenden Oxidations-Reaktor;
- 25
- wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor und dem zweiten Oxidations-Reaktor mindestens einen Schaumkörper beinhaltet.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schaumkörper offenzellig ist.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren die Verfahrensschritte ii), iii) und iv) umfasst, der ungesättigte Kohlenwasserstoff
5 Propen, der ungesättigte Aldehyd Acrolein und die ungesättigte Carbonsäure Acrylsäure ist.
4. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren die Verfahrensschritte ii), iii) und iv) umfasst, der ungesättigte Kohlenwasserstoff
10 Isobuten, der ungesättigte Aldehyd Methacrolein und die ungesättigte Carbonsäure Methacrylsäure ist.
5. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren die Verfahrensschritte i), ii), iii) und iv) umfasst, der gesättigte Kohlenwasserstoff
15 Propan, der ungesättigte Kohlenwasserstoff Propen, der ungesättigte Aldehyd Acrolein und die ungesättigte Carbonsäure Acrylsäure ist.
6. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren die Verfahrensschritte i), ii), iii) und iv) umfasst, der gesättigte Kohlenwasserstoff
20 Isobutan, der ungesättigte Kohlenwasserstoff Isobuten, der ungesättigte Aldehyd Methacrolein und die ungesättigte Carbonsäure Methacrylsäure ist.
7. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Belastung an ungesättigtem Kohlenwasserstoff bei mindestens 150/h liegt.
25
8. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Dehydrier-Reaktor den Schaumkörper beinhaltet.

9. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der erste Oxidations-Reaktor den Schaumkörper beinhaltet.
10. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der zweite Oxidations-Reaktor den Schaumkörper beinhaltet.
11. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der erste und der zweite Oxidations-Reaktor den Schaumkörper beinhalten.
12. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche Schaumkörpers mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial, dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial oder einem Katalysatormaterial, welches die Direktoxidation eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zu einer ungesättigten Carbonsäure katalysiert, belegt ist.
13. Das Verfahren nach Anspruch 12, wobei der mit dem Katalysatormaterial belegte Schaumkörper erhältlich ist durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte;
- A1) Herstellung einer Suspension aus dem Katalysatormaterial, einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch sowie gegebenenfalls weiteren Additiven;
- A2) In Kontakt bringen mindestens eines Teils der Oberfläche des Schaumkörpers mit der Suspension;
- A3) gegebenenfalls Austragen eines Überschusses an Suspension;
- A4) gegebenenfalls Trocknen des Schaumkörpers;
- A5) Kalzinieren des Katalysatormaterials.

14. Das Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Schaumkörper durch eine Zellweite in einem Bereich von 1 bis 90 ppi gekennzeichnet ist.
- 5 15. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schaumkörper selbst aus einem Material mit katalytischer Aktivität geformt ist.
- 10 16. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder einem Reaktor zur Direktoxidation gesättigter Kohlenwasserstoff zu ungesättigten Carbonsäuren ein Rohrbündelreaktor umfassend mindestens zwei Reaktionsrohre ist, wobei der Dehydrier-Katalysator, der erste Oxidations-Katalysator, der zweite Oxidations-Katalysator bzw. das Katalysatormaterial, welches die Direktoxidation eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zu einer ungesättigten Carbonsäure katalysiert, und der Schaumkörper bzw. der mit dem Dehydrier-Katalysator, dem ersten Oxidations-Katalysator, dem zweiten Oxidations-Katalysator bzw. dem Katalysatormaterial, welches die Direktoxidation eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zu einer ungesättigten Carbonsäure katalysiert, belegte oder aus diesem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper im Inneren der Reaktionsrohre lokalisiert ist/sind.
- 15 20 25 17. Das Verfahren nach Anspruch 16, wobei mindestens zwei Rohrbündelreaktoren parallel zueinander betrieben werden.
18. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten

- Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder einem Reaktor zur Direktoxidation gesättigter Kohlenwasserstoff zu ungesättigten Carbonsäuren ein Wandreaktor ist, wobei der Dehydrier-Katalysator, der erste Oxidations-Katalysator, der zweite Oxidations-Katalysator bzw. das Katalysatormaterial, welches die Direktoxidation eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zu einer ungesättigten Carbonsäure katalysiert, und der Schaumkörper bzw. der mit dem Dehydrier-Katalysator, dem ersten Oxidations-Katalysator, dem zweiten Oxidations-Katalysator bzw. dem Katalysatormaterial, welches die Direktoxidation eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zu einer ungesättigten Carbonsäure katalysiert, belegte oder aus diesem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper in dem Reaktionsraum zwischen zwei benachbarten Platten lokalisiert ist.
19. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in mindestens einem der Reaktoren ausgewählt aus dem Dehydrier-Reaktor, dem ersten Oxidations-Reaktor, dem zweiten Oxidations-Reaktor oder einem Reaktor zur Direktoxidation gesättigter Kohlenwasserstoff zu ungesättigten Carbonsäuren mindestens zwei voneinander trennbare, mit dem Katalysatormaterial belegte oder aus diesem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper vorhanden sind.
20. Das Verfahren nach Anspruch 19, wobei die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper als Füllkörper in einer Festbett-schüttung oder als Schaumkörper-Blöcke vorliegen.
21. Das Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, wobei sich mindestens zwei der voneinander trennbaren Schaumkörper eines Reaktors durch ihre katalytische Aktivität unterscheiden.

22. Das Verfahren nach Anspruch 21, wobei der Dehydrier-Reaktor, der erste Oxidations-Reaktor, der zweite Oxidations-Reaktor oder der Reaktor zur Direktoxidation die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper beinhaltet/beinhalten und wobei die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper derart innerhalb des Dehydrier-Reaktors, des ersten Oxidations-Reaktors, des zweiten Oxidations-Reaktors oder des Reaktors zur Direktoxidation angeordnet sind, dass die katalytische Aktivität pro Volumenelement in der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zunimmt.
23. Ein Verfahren zur Herstellung aufgereinigter, ungesättigter Carbonsäuren, beinhaltend die Verfahrensschritte:
- (I) Herstellung eines eine ungesättigte Carbonsäure beinhaltenden Gasgemisches durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22;
 - (II) Absorption der ungesättigten Carbonsäure in einem Lösungsmittel unter Erhalt einer eine ungesättigte Carbonsäure beinhaltenden Lösung;
 - (III) Abtrennung der ungesättigten Carbonsäure aus der die ungesättigte Carbonsäure beinhaltenden Lösung mittels Destillation, Extraktion, Kristallisation oder einer Kombination dieser Abtrennverfahren.
24. Ein Verfahren zur Herstellung eines auf einer ungesättigten Carbonsäure basierenden Polymers, beinhaltend die Verfahrensschritte:
- (α1) Herstellung einer aufgereinigten, ungesättigten Carbonsäure durch ein Verfahren nach Anspruch 23;

(α 2) radikalische Polymerisation der ungesättigten Carbonsäure.

25. Eine Vorrichtung der Herstellung einer aufgereinigten, ungesättigten Carbonsäure, umfassend als Vorrichtungsbestandteile:

5 (β1) gegebenenfalls einen Reaktor zur Direktoxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe, aufweisend ein Katalysatormaterial, welches die Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe zu ungesättigten Carbonsäuren katalysiert;

10 (β2) gegebenenfalls einen Dehydrier-Reaktor aufweisend ein Dehydrier-Katalysatormaterial;

(β3) gegebenenfalls einen gegebenenfalls mit dem Dehydrier-Reaktor (β2) fluidleitend verbundenen ersten Oxidations-Reaktor aufweisend ein erstes Oxidations-Katalysatormaterial;

15 (β4) gegebenenfalls einen mit dem ersten Oxidations-Reaktor (β3) fluidleitend in Verbindung stehenden zweiten Oxidationsreaktor aufweisend ein zweites Oxidations-Katalysatormaterial;

(β5) eine mit dem zweiten Oxidations-Reaktor (β4) fluidleitend in Verbindung stehende Quenchvorrichtung;

20 (β6) eine mit der Quenchvorrichtung (β5) fluidleitend in Verbindung stehende Aufreinigungseinheit;

wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation (β1), dem Dehydrier-Reaktor (β2), dem ersten Oxidations-Reaktor (β3) und dem zweiten Oxidations-Reaktor (β4) mindestens einen Schaumkörper beinhaltet.

25

26. Die Vorrichtung nach Anspruch 25, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Schaumkörpers mit dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial, dem zweiten Oxidations-

Katalysatormaterial oder dem Katalysatormaterial zur Direktoxidation belegt ist.

27. Die Vorrichtung nach Anspruch 26, wobei der mit dem Katalysator belegte Schaumkörper erhältlich ist durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte;
- 5
- A1) Herstellung einer Lösung oder Suspension aus dem Katalysatormaterial, einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch sowie gegebenenfalls weiteren Additiven;
- 10
- A2) In Kontakt bringen mindestens eines Teils der Oberfläche des Schaumkörpers mit der Lösung bzw. der Suspension;
- A3) gegebenenfalls Austragen eines Überschusses an Lösung bzw. Suspension;
- A4) gegebenenfalls Trocknen des bevorzugt Schaumkörpers;
- 15
- A5) Kalzinieren des Katalysatormaterials.
28. Die Vorrichtung nach Anspruch 25, wobei der Schaumkörper selbst aus einem Material mit katalytischer Aktivität geformt ist.
- 20
29. Die Vorrichtung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei mindestens einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation ($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) oder dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$) ein Rohrbündelreaktor umfassend mindestens zwei Reaktionsrohre ist, wobei das Katalysatormaterial zur Direktoxidation, das Dehydrier-Katalysatormaterial, das erste Oxidations-Katalysatormaterial bzw. das zweite Oxidations-Katalysatormaterial und der Schaumkörper, der mit dem Katalysatormaterial zur Direktoxidation, dem Dehydrier-Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial bzw. dem zweiten Oxidations-
- 25

Katalysatormaterial belegte Schaumkörper oder aber der aus diesem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper im Inneren der Reaktionsrohre lokalisiert ist/sind.

- 5 30. Die Vorrichtung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei mindestens
einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation
($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$)
und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$) ein Wandreaktor ist, wobei
das Katalysatormaterial zur Direktoxidation, das Dehydrier-
10 Katalysatormaterial, das erste Oxidations-Katalysatormaterial bzw. das
zweite Oxidations-Katalysatormaterial und der Schaumkörper, der mit
dem Katalysatormaterial zur Direktoxidation, dem Dehydrier-
Katalysatormaterial, dem ersten Oxidations-Katalysatormaterial bzw.
dem zweiten Oxidations-Katalysatormaterial belegte Schaumkörper oder
15 aber der aus diesem Katalysatormaterial geformte Schaumkörper in dem
Reaktionsraum zwischen zwei benachbarten Platten lokalisiert ist.
31. Die Vorrichtung nach einem der Ansprüche 25 bis 30, wobei mindestens
einer der Reaktoren ausgewählt aus dem Reaktor zur Direktoxidation
20 ($\beta 1$), dem Dehydrier-Reaktor ($\beta 2$), dem ersten Oxidations-Reaktor ($\beta 3$)
und dem zweiten Oxidations-Reaktor ($\beta 4$), vorzugsweise jedoch der erste
Oxidationsreaktor ($\beta 2$), der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 3$) oder der ers-
te und der zweite Oxidations-Reaktor ($\beta 2$) und ($\beta 3$) mindestens zwei vo-
neinander trennbare, mit dem Katalysatormaterial belegte oder aus dem
25 Katalysatormaterial geformte Schaumkörper aufweist, wobei sich min-
destens zwei Schaumkörper eines Reaktors durch ihre Katalysator-
Aktivität unterscheiden.

32. Die Vorrichtung nach Anspruch 31, wobei die mindestens zwei voneinander trennbaren, mit dem Katalysatormaterial belegten oder aus dem Katalysatormaterial geformten Schaumkörper derart innerhalb der Reaktoren angeordnet sind, dass die katalytische Aktivität pro Volumenelement in der Richtung vom Edukt-Einlass zum Produkt-Auslass zunimmt.
- 5
33. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 25 bis 32, wobei die Vorrichtung zusätzlich
- (β7) eine mit der Aufreinigungseinheit (β6) fluidleitend in Verbindung
- 10 stehende Polymerisationseinheit
- beinhaltet.
34. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 25 bis 33 in einem Verfahren zur Herstellung einer ungesättigten Carbonsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 20 eingesetzt wird.
- 15
35. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 33 in einem Verfahren zur Herstellung von auf ungesättigten Carbonsäuren basierenden Polymeren nach Anspruch 22 eingesetzt wird.

Fig. 1/6

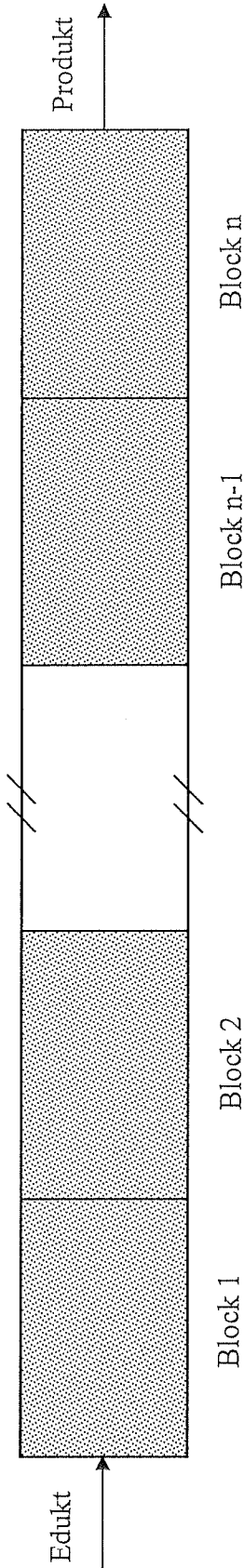


Fig. 2/6

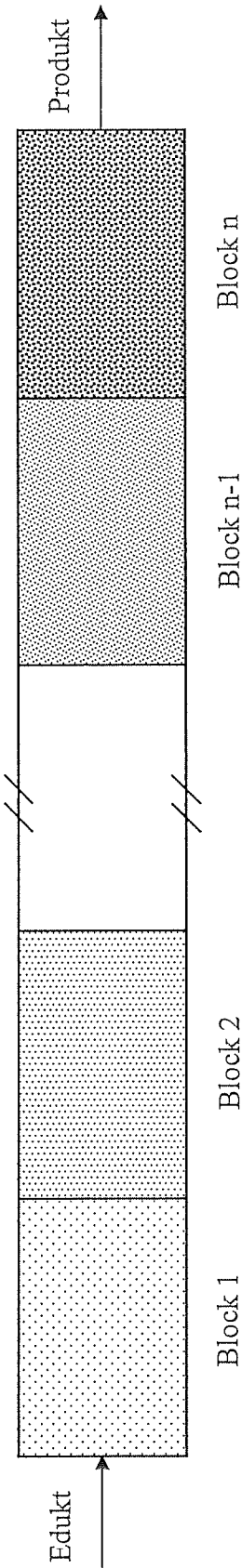


Fig. 3/6

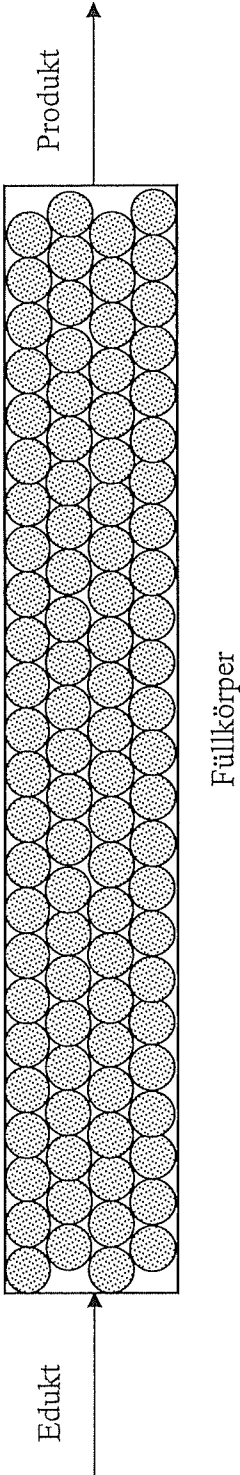


Fig. 4/6

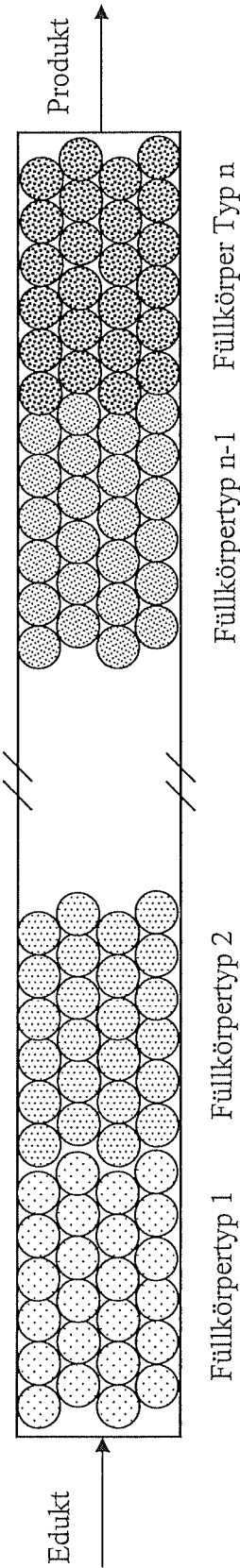


Fig. 5/6

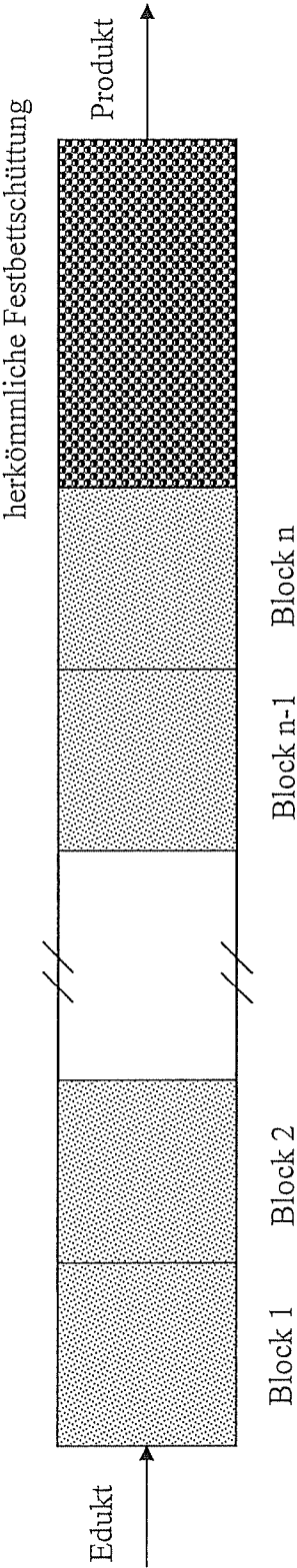


Fig. 6/6

