

(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
17. Dezember 2009 (17.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/149809 A1

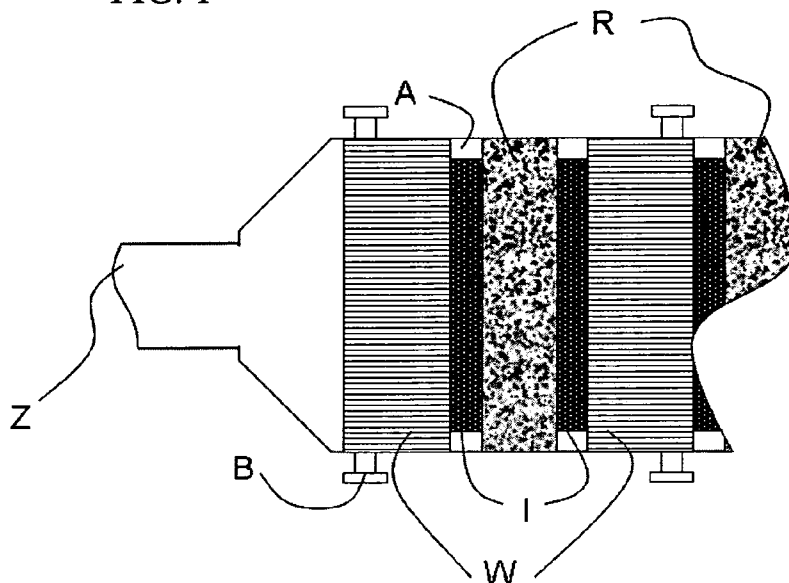
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 57/145 (2006.01) *C07C 45/38* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003498
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2009 (16.05.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 025 887.3 29. Mai 2008 (29.05.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HIZALER HOFFMANN, Evin** [TR/DE]; Em Parkveedel 23c, 50733 Köln (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **SCHELLEN, Ralph** [DE/DE]; Hardenbergstrasse 9, 41539 Dormagen (DE). **SCHUBERT, Stephan** [DE/DE]; Von-Diergardt-Strasse 29, 51375 Leverkusen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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, 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, 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, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FORMALDEHYDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMALDEHYD

FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formaldehyde by catalytic gas phase oxidation of methanol with oxygen, the reaction being carried out under adiabatic conditions on 10 to 60 catalyst beds that are arranged in series. The invention further relates to a reactor system for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Gasphasenoxidation von Methanol mit Sauerstoff, worin die Umsetzung an 10 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten unter adiabaten Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.

WO 2009/149809 A1



Veröffentlicht:

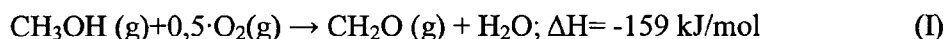
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Gasphasenoxidation von Methanol mit Sauerstoff, worin die Umsetzung in 10 bis 60 hintereinander geschalteten Reaktionszonen unter adiabaten Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.

Formaldehyd wird allgemein unter katalytischem Einfluss von Metalloxiden aus gasförmigen Methanol und Sauerstoff in einer exothermen, katalytischen Reaktion gemäß Formel (I) hergestellt:



Das mittels der Reaktion nach Formel (I) hergestellte Formaldehyd bildet einen wesentlichen Ausgangsstoff für viele andere Synthesen in der chemischen Industrie. Insbesondere findet Formaldehyd Anwendung bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmaka und bei der Textilveredelung.

Die Abfuhr und Verwendung der Reaktionswärme ist ein wichtiger Punkt bei der Durchführung der Formaldehyd-Synthese. Ein unkontrollierter Temperaturanstieg, kann zu einer dauerhaften Schädigung des Katalysators führen. Außerdem existiert bei hohen Temperaturen die Möglichkeit von Nebenreaktionen unter Bildung mehr oder weniger großer Mengen unter anderem an Kohlenmonoxid, welche die nächste Oxidationsstufe des Formaldehyd darstellt. Es ist daher vorteilhaft die Temperatur der Katalysatoren im Laufe des Verfahrens kontrolliert auf einem Niveau zu halten, das einen schnellen Umsatz unter Minimierung der Nebenreaktionen und/oder Katalysatorinaktivierung ermöglicht.

Die EP 1 551 544 (B1) offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren, mittels dessen die Reaktion gemäß Formel (I) unter pseudo-isothermen Bedingungen ausgeführt werden kann. Das Verfahren und die Vorrichtung sind dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Reaktionszonen innerhalb der Vorrichtung existieren, wobei die Reaktionszonen Wärmeaustauschmittel und Katalysator umfassen. Weiterhin wird zur Steuerung von Selektivität und Umsatz des Verfahrens jede Reaktionszone mit einem Prozessgas unterschiedlicher Zusammensetzung beschickt und bei einer unterschiedlichen Temperatur betrieben, die über die jeweilige Reaktionszone als pseudo-isotherm betrachtet wird. Die Prozessgase werden in verschiedenen Anteilen aufgeteilt und auch teilweise innerhalb des

Reaktors im Kreis geführt. Nur Teile des Prozessgases werden aus der Vorrichtung abgezogen. Die Vorrichtung und das hierin durchgeführte Verfahren sind nachteilig, da der apparative Aufwand für die Aufteilung der Prozessgase in Teilströme, deren kontrollierte Aufgabe in die einzelnen Reaktionszonen und die pseudo-isotherme Fahrweise in diesen sehr hoch ist. Weiter sind die drei offenbarten Reaktionszonen durch die Kreisführung der Prozessgase in dem Reaktor nicht als getrennt von einander zu betrachten, so dass eine genaue Abstimmung von Temperatur und Prozessgaszusammensetzung in den einzelnen Reaktionszonen nur durch aufwändige Regelmechanismen möglich ist, da sich ein stabiler Betriebspunkt zunächst einstellen und hiernach fortlaufend kontrolliert werden muss.

10 In US 2,504,402 wird eine Vorrichtung und ein Verfahren offenbart, in dem die Reaktion gemäß Formel (I) in mehreren aufeinanderfolgenden adiabaten Reaktionszonen ausgeführt wird, wobei sich jeweils zwischen den einzelnen adiabaten Reaktionszonen eine Wärmeaustauschzone befindet. Zusätzlich wird Methanol jeweils vor einer jeden Reaktionszone und/oder Wärmeaustauschzone aufgegeben, wobei die Reaktionszonen
15 jeweils so betrieben werden, dass im Prozessgas hinter der Reaktionszone kein Methanol mehr vorhanden ist. Die Verfahrensweise ist nachteilig, weil jede Reaktionszone einen quantitativen Umsatz bedingt. Dies kann entweder bedeuten, dass die einzelne Menge an Methanol, die in eine Reaktionszone aufgegeben wird, sehr gering ist, womit die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens sehr gering wäre, oder dass größere Mengen an Methanol in
20 eine jeweilige Reaktionszone aufgegeben werden, womit die zu erwartenden Temperaturen der adiabaten betriebenen Reaktionszonen sehr hoch und damit die Katalysatorstandzeit in diesen niedrig sein sollte.

Weitere etablierten Verfahren nutzen mehr als eine Reaktionszone nach denen Wärmeaustauscher installiert sind, um das Produktgasgemisch nach der exothermen
25 Reaktion wieder zu kühlen. Hierdurch kann die Reaktionswärme auf höheren Temperaturniveaus gewonnen werden, sowie ein erhöhter Umsatz erzielt werden.

In EP 1 251 951 (B1) wird eine Vorrichtung und die Möglichkeit der Durchführung chemischer Reaktionen in der Vorrichtung offenbart, wobei die Vorrichtung durch eine Kaskade aus miteinander in Kontakt stehenden Reaktionszonen und Wärmetauscher-
30 vorrichtungen gekennzeichnet ist, die stoffschlüssig miteinander im Verbund angeordnet sind. Das hierin durchzuführende Verfahren ist also gekennzeichnet durch den Kontakt der verschiedenen Reaktionszonen mit einer jeweiligen Wärmetauschervorrichtung in Form

einer Kaskade. Eine Offenbarung hinsichtlich der Verwendbarkeit der Vorrichtung und des Verfahrens zur Synthese von Formaldehyd aus gasförmigem Sauerstoff und Methanol findet nicht statt. Es bleibt also unklar, wie ausgehend von der Offenbarung der EP 1 251 951 (B1) eine solche Reaktion mittels der Vorrichtung und des darin ausgeführten

5 Verfahrens durchgerührt werden soll. Weiter muss aus Gründen der Einheitlichkeit davon ausgegangen werden, dass das in der EP 1 251 951 (B1) offenbarte Verfahren in einer Vorrichtung gleich oder ähnlich der Offenbarung bezüglich der Vorrichtung ausgeführt wird. Hieraus resultiert, dass durch den offenbarungsgemäßen großflächigen Kontakt der Wärmeaustauschzonen mit den Reaktionszonen eine signifikante Menge an Wärme durch

10 Wärmeleitung zwischen den Reaktionszonen und den benachbarten Wärmeaustauschzonen stattfindet. Die Offenbarung hinsichtlich des oszillierenden Temperaturprofils kann also nur so verstanden werden, dass die hier festgestellten Temperaturspitzen stärker ausfallen würden, wenn dieser Kontakt nicht bestehen würde. Ein weiteres Indiz hierfür ist der exponentielle Anstieg der offenbarten Temperaturprofile zwischen den einzelnen

15 Temperaturspitzen. Diese deuten an, dass eine gewisse Wärmesenke mit merklicher, aber begrenzter Kapazität in jeder Reaktionszone vorhanden ist, die den Temperaturanstieg in derselben reduzieren kann. Es kann nie ausgeschlossen werden, dass eine gewisse Abfuhr von Wärme (z.B. durch Strahlung) stattfindet. Allerdings würde sich bei einer Reduktion der möglichen Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone ein linearer oder in seiner Steigung

20 degressiver Temperaturverlauf andeuten, da keine Nachdosierung von Edukten vorgesehen ist und somit nach exothermer Abreaktion die Reaktion immer langsamer und sich somit die erzeugte Wärmetönung verringern würde. Somit offenbart die EP 1 251 951 (B1) mehrstufige Verfahren in Kaskaden von Reaktionszonen, aus denen Wärme in undefinierter Menge durch Wärmeleitung abgeführt wird. Demnach ist das offenbarte Verfahren

25 dahingehend nachteilig, als dass eine genaue Temperaturkontrolle der Prozessgase der Reaktion nicht möglich ist.

In EP 0 820 345 (B1) wird ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Gasphasenoxidation von Methanol mit Sauerstoff und eine Vorrichtung in der diese durchgeführt werden kann, offenbart, dass eine Mehrzahl von adiabaten Reaktions-

30 zonen umfasst. Die offenbarte Mehrzahl wird nicht eingegrenzt. Aus den Abbildungen und Ausführungsbeispielen wird jedoch offenbart, dass eine maximale Anzahl von fünf adiabaten Reaktionszonen vorhanden sein kann. Es wird weiter offenbart, dass sich zwischen den adiabaten Reaktionszonen Wärmeaustauschzonen befinden können.

Allerdings sind diese Wärmeaustauschzonen miteinander in der Art verbunden, als dass sie über ein einziges Wärmeaustauschmittels miteinander in Verbindung stehen.

Die Offenbarung der EP 0 820 345 (B1) ist nachteilig, da mit der geringen Anzahl an adiabaten Reaktionszonen und den zentralen Wärmeaustauschzonen eine genaue Kontrolle und/oder Steuerung des Temperaturprofils über die Reaktionszonen nicht möglich ist. Ursächlich hierfür ist, dass eine komplexe Verschaltung der Reaktionszonen mit den Wärmeaustauschzonen erzwungen wird, die wiederum zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Reaktionszonen führt. Die gegenseitige Beeinflussung ist insbesondere bei der exothermen Reaktion gemäß Formel (I) besonders nachteilig, da bei einer adiabaten Temperaturerhöhung in einer der maximal fünf Reaktionszonen, die über das vorherkalkulierte Maß hinausgeht, das Kühlmittel der nachfolgenden Wärmeaustauschzone stärker erhitzt wird. Dies wiederum führt zu einer geringeren Kühlwirkung in der nachfolgenden Wärmeaustauschzone, so dass eine überproportionale Erhitzung der übernächsten Reaktionszone befürchtet werden muss.

Ausgehend vom Stand der Technik wäre es daher vorteilhaft, ein Verfahren bereitzustellen, das in einfachen Reaktionsvorrichtungen durchgeführt werden kann und das eine genaue, einfache Temperaturkontrolle ermöglicht, so dass es hohe Umsätze bei möglichst hohen Reinheiten des Produktes erlaubt. Solche einfachen Reaktionsvorrichtungen wären leicht in einen technischen Maßstab zu übertragen und sind in allen Größen preiswert und robust.

Für die katalytische Gasphasenoxidation von Methanol mit Sauerstoff zu Formaldehyd wurden wie gerade dargestellt bisher weder geeignete Reaktoren beschrieben, noch werden geeignete Verfahren aufgezeigt, die diese erlauben.

Es besteht daher die Aufgabe, ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methanol und Sauerstoff zu Formaldehyd bereitzustellen, das unter genauer Temperaturkontrolle in einfachen Reaktionsvorrichtungen durchführbar ist und das hierdurch hohe Umsätze bei hohen Reinheiten des Produktes erlaubt, wobei die Reaktionswärme entweder zu Gunsten der Reaktion oder in anderer Weise genutzt werden kann.

Es wurde überraschend gefunden, dass ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol und Sauerstoff in Gegenwart heterogener Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 10 bis 60 hintereinander geschalteten Reaktionszonen mit adiabaten Bedingungen umfasst, diese Aufgabe zu lösen vermag.

Methanol bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein Prozessgas, das in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt wird und das im Wesentlichen Methanol umfasst. Im Wesentlichen bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung einen Anteil von mehr als 90 Gew.-%. Demzufolge wird Methanol, das in flüssiger Phase vorliegt zunächst verdampft, bevor es dem Verfahren zugeführt wird.

Sauerstoff bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein Prozessgas, das in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt wird und das im Wesentlichen Sauerstoff umfasst. Bevorzugt ist Sauerstoff Umgebungsluft und umfasst daher einen Anteil von etwa 20 Vol.-% Sauerstoff.

Neben den Wesentlichen Komponenten der Prozessgase Methanol und Sauerstoff, können diese auch noch NebenkompONENTEN umfassen. Nicht abschließende Beispiele für NebenkompONENTEN, die in den Prozessgasen enthalten sein können sind etwa Stickstoff, Dimethylether, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser.

Allgemein werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Prozessgase als Gasgemische verstanden, die Sauerstoff und/oder Methanol und/oder Formaldehyd und/oder NebenkompONENTEN umfassen. Im Wesentlichen umfassen Prozessgase aber Sauerstoff und/oder Methanol und/oder Formaldehyd.

Erfindungsgemäß bedeutet die Durchführung des Verfahrens unter adiabaten Bedingungen, dass der Reaktionszone von außen im Wesentlichen weder aktiv Wärme zugeführt noch Wärme entzogen wird. Es ist allgemein bekannt, dass eine vollständige Isolation gegen Wärmezufuhr- oder Abfuhr nur durch vollständige Evakuierung unter Ausschluss der Möglichkeit des Wärmeübergangs durch Strahlung möglich ist. Daher bezeichnet adiabat im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung, dass keine Maßnahmen zur Wärmezufuhr- oder Abfuhr ergriffen werden.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann aber z.B. durch Isolation mittels allgemein bekannter Isolationsmittel, wie z.B. Polystyrol-Dämmstoffen, oder auch durch genügend große Abstände zu Wärmesenken oder Wärmequellen, wobei das Isolationsmittel Luft ist, ein Wärmeübergang vermindert werden.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen adiabaten Fahrweise der 10 bis 60 hintereinander geschalteten Reaktionszonen gegenüber einer nicht adiabaten Fahrweise besteht darin, dass

in den Reaktionszonen keine Mittel zur Wärmeabfuhr bereitgestellt werden müssen, was eine erhebliche Vereinfachung der Konstruktion mit sich bringt. Dadurch ergeben sich insbesondere Vereinfachungen bei der Fertigung des Reaktors sowie bei der Skalierbarkeit des Verfahrens und eine Steigerung der Reaktionsumsätze. Außerdem kann die Wärme, die
5 im Zuge des exothermen Reaktionsfortschrittes erzeugt wird in der einzelnen Reaktionszone zur Steigerung des Umsatzes in kontrollierter Weise genutzt werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit der sehr genauen Temperaturkontrolle, durch die enge Staffelung von adiabaten Reaktionszonen. Es kann somit in jeder Reaktionszone eine im Reaktionsfortschritt vorteilhafte Temperatur
10 eingestellt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind üblicherweise Katalysatoren, die aus einem Material bestehen, das neben seiner katalytischen Aktivität für die Reaktion gemäß Formel (I) durch ausreichende chemische Resistenz gegenüber Sauerstoff unter den Bedingungen des Verfahrens, sowie durch eine hohe spezifische
15 Oberfläche gekennzeichnet ist. Katalysatormaterialien, die durch eine solche chemische Resistenz gegenüber Sauerstoff unter den Bedingungen des Verfahrens gekennzeichnet sind, sind zum Beispiel Katalysatoren, die Eisen und Molybdän umfassen.

Spezifische Oberfläche bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Fläche des Katalysatormaterials, die vom Prozessgas erreicht werden kann bezogen auf
20 die eingesetzte Masse an Katalysatormaterial.

Eine hohe spezifische Oberfläche ist eine spezifische Oberfläche von mindestens $1 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von mindestens $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren befinden sich jeweils in den Reaktionszonen und können in allen an sich bekannten Erscheinungsformen, z.B. Festbett, Fließbett, Wirbelbett
25 vorliegen.

Bevorzugt sind die Erscheinungsformen Festbett und Fließbett.

Die Festbettanordnung umfasst eine Katalysatorschüttung im eigentlichen Sinn, d. h. losen, geträgerten oder ungeträgerten Katalysator in beliebiger Form sowie in Form von geeigneten Packungen. Der Begriff der Katalysatorschüttung, wie er hier verwendet wird,
30 umfasst auch zusammenhängende Bereiche geeigneter Packungen auf einem Träger-

material oder strukturierte Katalysatorträger. Dies wären z.B. zu beschichtende keramische Wabenträger mit vergleichsweise hohen geometrischen Oberflächen oder gewellte Schichten aus Metalldrahtgewebe, auf denen beispielsweise Katalysatorgranulat immobilisiert ist. Als eine Sonderform der Packung wird im Zusammenhang mit der
5 vorliegenden Erfindung das Vorliegen des Katalysators in monolithischer Form betrachtet.

Wird eine Festbettanordnung des Katalysators verwendet, so liegt der Katalysator bevorzugt in Schüttungen von Partikeln mit mittleren Partikelgrößen von 1 bis 10 mm, bevorzugt 1,5 bis 8 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 5 mm vor.

Besonders bevorzugt ist bei Festbettanordnung ein monolithischer Katalysator, der Eisen
10 und Molybdän umfasst.

Wird ein Katalysator in monolithischer Form in den Reaktionszonen verwendet, so ist in einer bevorzugten Weiterentwicklung der Erfindung der in monolithischer Form vorliegende Katalysator mit Kanälen versehen, durch die die Prozessgase strömen. Üblicherweise haben die Kanäle einen Durchmesser von 0,1 bis 3 mm, bevorzugt einen
15 Durchmesser von 0,2 bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 mm.

Ein monolithischer Katalysator mit Kanälen der angegebenen Durchmesser ist besonders vorteilhaft, da hierdurch ein Explosionsschutz gewährleistet werden kann. Dies geschieht durch die Aufnahme der Enthalpie durch die Wandung des Monolithen und damit wird eine weitere Ausbreitung von Flammen unterdrückt.

20 Wird eine Fließbettanordnung des Katalysators verwendet, so liegt der Katalysator bevorzugt in losen Schüttungen von Partikeln vor, wie diese zuvor auch für die Festbettanordnung beschrieben worden sind.

Schüttungen von solchen Partikeln sind vorteilhaft, weil die Größe der Partikel eine hohe spezifische Oberfläche des Katalysatormaterials gegenüber den Prozessgasen Sauerstoff
25 und Methanol besitzen und damit eine hohe Umsatzrate erreicht werden kann. Es kann also die Stofftransportlimitierung der Reaktion durch Diffusion gering gehalten werden. Zugleich sind die Partikel damit aber noch nicht so klein, dass es zu überproportional erhöhten Druckverlusten bei Durchströmung des Festbettes kommt. Die Bereiche der in der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, umfassend eine Reaktion in einem Festbett,
30 angegebenen Partikelgrößen sind somit ein Optimum zwischen dem erreichbaren Umsatz

aus der Reaktion gemäß Formel (I) und dem erzeugten Druckverlust bei Durchführung des Verfahrens. Druckverlust ist in direkter Weise mit der notwendigen Energie in Form von Kompressorleistung gekoppelt, so dass eine überproportionale Erhöhung desselben in einer unwirtschaftlichen Betriebsweise des Verfahrens resultieren würde.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Umsatz in 12 bis 50, besonders bevorzugt 15 bis 30 hintereinander geschalteten Reaktionszonen.

Eine bevorzugte weitere Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das aus mindestens einer Reaktionszone austretende Prozessgas anschließend durch
10 wenigstens eine dieser Reaktionszone nachgeschalteten Wärmeaustauschzone geleitet wird.

In einer besonders bevorzugten weiteren Ausführungsform des Verfahrens befindet sich nach jeder Reaktionszone wenigstens eine, bevorzugt genau eine Wärmeaustauschzone, durch die das aus der Reaktionszone austretende Prozessgas geleitet wird.

- Die Reaktionszonen können dabei entweder in einem Reaktor angeordnet oder in mehreren
15 Reaktoren aufgeteilt angeordnet werden. Die Anordnung der Reaktionszonen in einem Reaktor führt zu einer Verringerung der Anzahl der verwendeten Apparaturen.

Die einzelnen Reaktionszonen und Wärmeaustauschzonen können auch zusammen in einem Reaktor oder in beliebigen Kombinationen von jeweils Reaktionszonen mit Wärmeaustauschzonen in mehreren Reaktoren aufgeteilt angeordnet werden.

- 20 Liegen Reaktionszonen und Wärmeaustauschzonen in einem Reaktor vor, so befindet sich in einer alternativen Ausführungsform der Erfindung zwischen diesen eine Wärmeisulationszone, um den adiabaten Betrieb der Reaktionszone erhalten zu können.

- Zusätzlich können einzelne der in Reihe geschalteten Reaktionszonen unabhängig voneinander auch durch eine oder mehrere parallel geschaltete Reaktionszonen ersetzt oder
25 ergänzt werden. Die Verwendung von parallel geschalteten Reaktionszonen erlaubt insbesondere deren Austausch bzw. Ergänzung bei laufendem kontinuierlichen Gesamtbetrieb des Verfahrens.

Parallele und hintereinander geschaltete Reaktionszonen können insbesondere auch miteinander kombiniert sein. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren aber ausschließlich hintereinander geschaltete Reaktionszonen auf.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendeten Reaktoren können aus
5 einfachen Behältern mit einer oder mehreren Reaktionszonen bestehen, wie sie z.B. in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Vol B4, Seite 95-104, Seite 210-216) beschrieben werden, wobei jeweils zwischen den einzelnen Reaktionszonen und/oder Wärmeaustauschzonen Wärmeisolationszonen zusätzlich vorgesehen sein können.

10 In einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens, befindet sich also zwischen einer Reaktionszone und einer Wärmeaustauschzone mindestens eine Wärmeisolationszone. Bevorzugt befindet sich um jede Reaktionszone eine Wärmeisolationszone.

Die Katalysatoren bzw. die Festbetten daraus werden in an sich bekannter Weise auf oder zwischen gasdurchlässigen Wandungen umfassend die Reaktionszone des Reaktors
15 angebracht. Insbesondere bei dünnen Festbetten können in Strömungsrichtung vor den Katalysatorbetten technische Vorrichtungen zur gleichmäßigen Gasverteilung angebracht werden. Dies können Lochplatten, Glockenböden, Ventilböden oder andere Einbauten sein, die durch Erzeugung eines geringen, aber gleichmäßigen Druckverlusts einen gleichförmigen Eintritt des Prozessgases in das Festbett bewirken.

20 Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise ein Stoffmengenüberschuss von zwischen 0 und 500 % Sauerstoff bezogen auf den Stoffmengenstrom Methanol vor Eintritt in die erste Reaktionszone verwendet. Durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Sauerstoff pro Methanol kann zum einen die Reaktion beschleunigt und somit die Raumzeitausbeute (Produzierte Formaldehydmenge
25 pro Masse Katalysatormaterial) gesteigert werden. Zum anderen wird hierdurch eine Zusammensetzung des Prozessgases erzielt, die von der für eine Explosion kritischen Grenzzusammensetzung weiter entfernt ist.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt die Eingangstemperatur des in die erste Reaktionszone eintretenden Prozessgases von 10 bis
30 330°C, bevorzugt von 50 bis 310°C, besonders bevorzugt von 100 bis 290°C.

In noch einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt der absolute Druck am Eingang der ersten Reaktionszone zwischen 1 und 4 bar, bevorzugt zwischen 1,1 und 3 bar, besonders bevorzugt zwischen 1,2 und 2,5 bar.

5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt die Verweilzeit des Prozessgases in einer Reaktionszone zwischen 0,1 und 50 s, bevorzugt zwischen 0,2 und 20 s, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 s.

Das Methanol und der Sauerstoff werden bevorzugt nur vor der ersten Reaktionszone zugeführt. Dies hat den Vorteil, dass das gesamte Prozessgas für die Aufnahme und Abfuhr der Reaktionswärme in allen Reaktionszonen genutzt werden kann. Außerdem kann durch
10 eine solche Verfahrensweise die Raum-Zeit-Ausbeute gesteigert werden, bzw. die notwendige Katalysatormasse verringert werden. Es ist aber auch möglich vor einer oder mehreren der nach der ersten Reaktionszone folgenden Reaktionszonen nach Bedarf Methanol und/oder Sauerstoff in das Prozessgas einzudosieren. Über die Zufuhr von Gas zwischen den Reaktionszonen kann zusätzlich die Temperatur des Umsatzes gesteuert
15 werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Prozessgas nach mindestens einer der verwendeten Reaktionszonen, besonders bevorzugt nach jedem der verwendeten Katalysatorbetten abgekühlt. Dazu leitet man das Prozessgas nach Austritt aus einer Reaktionszone durch eine oder mehrere der oben genannten
20 Wärmeaustauschzonen, die sich hinter den jeweiligen Reaktionszonen befinden. Diese können als Wärmeaustauschzonen in Form der dem Fachmann bekannten Wärmetauscher, wie z.B. Rohrbündel-, Platten-, Ringnut-, Spiral-, Rippenrohr-, Mikrowärmetauscher ausgeführt sein. Bevorzugt sind die Wärmetauscher mikrostrukturierte Wärmetauscher.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird beim Abkühlen des Prozessgases
25 in den Wärmeaustauschzonen durch den Wärmetauscher Dampf erzeugt.

Innerhalb dieser weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt in den Wärmetauschern, die die Wärmeaustauschzonen beinhalten, auf der Seite des Kühlmediums eine Verdampfung, bevorzugt Teilverdampfung auszuführen.

Teilverdampfung bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine
30 Verdampfung, bei der ein Gas-/Flüssigkeitsgemisch eines Stoffes als Kühlmedium

verwendet wird und bei der auch nach Wärmeübergang in dem Wärmetauscher noch ein Gas-/Flüssigkeitsgemisch eines Stoffes vorliegt.

Das Ausführen einer Verdampfung ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch der erzielbare Wärmeübergangskoeffizient von/zu Prozessgasen auf/von Kühl-/Heizmedium besonders
5 hoch wird und somit eine effiziente Kühlung erreicht werden kann.

Das Ausführen einer Teilverdampfung ist besonders vorteilhaft, weil die Aufnahme / Abgabe von Wärme durch das Kühlmedium hierdurch nicht mehr in einer Temperaturänderung des Kühlmediums resultiert, sondern lediglich das Gas-/Flüssig Gleichgewicht verschoben wird. Das hat zur Folge, dass über die gesamte Wärmeaustauschzone das
10 Prozessgas gegenüber einer konstanten Temperatur gekühlt wird. Dies wiederum verhindert sicher das Auftreten von Temperaturprofilen in der Strömung der Prozessgase, wodurch die Kontrolle über die Reaktionstemperaturen in den Reaktionszonen verbessert wird und insbesondere das Ausbilden von lokalen Überhitzungen durch Temperaturprofile verhindert wird.

15 In einer alternativen Ausführungsform kann anstelle einer Verdampfung/Teilverdampfung auch eine Mischzone vor dem Eingang einer Reaktionszone vorgesehen werden, um die gegebenenfalls bei der Abkühlung entstehenden Temperaturprofile in der Strömung der Prozessgase durch Vermischung quer zur hauptsächlichen Strömungsrichtung zu vereinheitlichen.

20 In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die nacheinander geschalteten Reaktionszonen bei von Reaktionszone zu Reaktionszone steigender oder sinkender Durchschnittstemperatur betrieben. Dies bedeutet, dass man innerhalb einer Folge von Reaktionszonen die Temperatur von Reaktionszone zu Reaktionszone sowohl ansteigen als auch absinken lassen kann. Dies kann beispielsweise über die Steuerung der
25 zwischen die Reaktionszone geschalteten Wärmeaustauschzonen eingestellt werden. Weitere Möglichkeiten der Einstellung der Durchschnittstemperatur werden im Folgenden beschrieben.

Die Dicke der durchströmten Reaktionszonen kann gleich oder verschieden gewählt werden und ergibt sich nach dem Fachmann allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten aus
30 der oben beschriebenen Verweilzeit und den jeweils im Verfahren durchgesetzten Prozessgasmengen. Die erfindungsgemäß mit dem Verfahren durchsetzbaren Massen-

ströme an Produktgas (Formaldehyd), aus denen sich auch die einzusetzenden Prozessgasmengen ergeben, liegen üblicherweise zwischen 0,01 und 25 t/h, bevorzugt zwischen 0,1 und 20 t/h, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 t/h.

Die maximale Austrittstemperatur des Prozessgases aus den Reaktionszonen liegt
5 üblicherweise in einem Bereich von 260°C bis 400°C, bevorzugt von 280°C bis 380°C, besonders bevorzugt von 300°C bis 350°C. Die Steuerung der Temperatur in den Reaktionszonen erfolgt bevorzugt durch mindestens eine der folgenden Maßnahmen: Dimensionierung der adiabaten Reaktionszone, Steuerung der Wärmeabfuhr zwischen den Reaktionszonen, Zusatz von Gas zwischen den Reaktionszonen, molares Verhältnis der
10 Edukte / Überschuss an verwendetem Sauerstoff, Zusatz von Inertgasen, insbesondere Stickstoff, Kohlendioxid, vor und/oder zwischen den Reaktionszonen.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren in den erfindungsgemäßen Reaktionszonen kann gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform werden in jeder Reaktionszone die gleichen Katalysatoren verwendet. Man kann aber auch vorteilhaft
15 verschiedene Katalysatoren in den einzelnen Reaktionszonen verwenden. So kann insbesondere in der ersten Reaktionszone, wenn die Konzentration der Reaktionsedukte noch hoch ist, ein weniger aktiver Katalysator verwendet werden und in den weiteren Reaktionszonen die Aktivität des Katalysators von Reaktionszone zu Reaktionszone gesteigert werden. Die Steuerung der Katalysatoraktivität kann auch durch Verdünnung mit Inert-
20 materialien bzw. Trägermaterial erfolgen. Ebenfalls vorteilhaft ist die Verwendung eines Katalysators in der ersten und/oder zweiten Reaktionszone, der besonders stabil gegen eine Desaktivierung bei den Temperaturen des Verfahrens in diesen Reaktionszonen ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können pro 1 kg Katalysator 0,1 kg/h bis 10 kg/h, bevorzugt 0,5 kg/h bis 8 kg/h, besonders bevorzugt 1 kg/h bis 5 kg/h Formaldehyd
25 hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch hohe Raumzeitausbeuten aus, verbunden mit einer Verringerung der Apparategrößen sowie einer Vereinfachung der Apparaturen bzw. Reaktoren. Diese überraschend hohe Raum-Zeit-Ausbeute wird durch das Zusammenspiel der erfindungsgemäßen und bevorzugten Ausführungsformen des
30 neuen Verfahrens ermöglicht. Insbesondere das Zusammenspiel von gestaffelten, adiabaten Reaktionszonen mit dazwischen befindlichen Wärmeaustauschzonen und den definierten

Verweilzeiten ermöglicht eine genaue Steuerung des Verfahrens und die daraus resultierenden hohen Raum-Zeit-Ausbeuten, sowie eine Verringerung der gebildeten Nebenprodukte, wie zum Beispiel Dimethylether, Dimethoxymethan und Kohlenmonoxid.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktorsystem zur Umsetzung von Methanol und Sauerstoff zu Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass es Zuleitungen (Z) für ein Prozessgas umfassend Methanol und Sauerstoff oder für mindestens zwei Prozessgase, von denen mindestens eines Methanol und mindestens eines Sauerstoff umfasst und 10 bis 60 hintereinander geschaltete Reaktionszonen (R) in Form von Festbetten eines heterogenen Katalysators umfasst, wobei sich zwischen den Reaktionszonen Wärmeisolationszonen (I) in Form von Isolationsmaterial und zwischen diesen Wärmeaustauschzonen (W) in Form von Plattenwärmetauschern befinden, die mit den Reaktionszonen über Zu- und Ableitungen für die Prozessgase verbunden sind und die Zu- und Ableitungen für ein Kühlmedium umfassen.

Das Reaktorsystem kann auch 12 bis 50, bevorzugt 15 bis 30 Reaktionszonen in Form von Festbetten umfassen.

Das Isolationsmaterial der Wärmeisolationszonen ist bevorzugt ein Material mit einem Wärmeleitkoeffizient λ kleiner oder gleich $0,08 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$. Besonders bevorzugt sind etwa Polystyrol, Polyurethane, Glaswolle oder Luft.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der Abbildungen erläutert, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

FIG 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktorsystems, wobei in der Abbildungen die folgenden Bezugszeichen verwendet werden:

Z:	Zuleitung(en)
R:	Reaktionszone(n)
I:	Wärmeisolationszone(n)
W:	Wärmeaustauschzone(n)

FIG 2 zeigt Reaktortemperatur (T), Methanol-Umsatz (U) und Formaldehyd-Selektivität (Y) über einer Anzahl von 23 Reaktionszonen (S) mit nachgeschalteten Wärmeaustauschzonen (gemäß Beispiel 1).

FIG 3 zeigt Reaktortemperatur (T), Methanol-Umsatz (U) und Formaldehyd-Selektivität
5 (Y) über einer Anzahl von 16 Reaktionszonen (S) mit nachgeschalteten Wärmeaustauschzonen (gemäß Beispiel 2).

Die vorliegende Erfindung wird weiterhin anhand der nachfolgenden Beispiele 1 und 2 näher erläutert, ohne sie hierauf zu beschränken.

Beispiele**Beispiel 1:**

In diesem Beispiel strömt das Prozessgas über insgesamt 23 Katalysatorfestbetten aus Eisen und Molybdän, also durch 23 Reaktionszonen. Jeweils nach einer Reaktionszone befindet sich eine Wärmeaustauschzone, in der das Prozessgas gekühlt wurde, bevor es in die nächste Reaktionszone eintritt. Die eingangs der ersten Reaktionszone verwendeten Prozessgase sind Methanol und Luft, wobei der Volumenstrom der Luft so eingestellt ist, dass ein Überschuss von 400 % des Sauerstoff bezogen auf Methanol eingangs der ersten Reaktionszone vorliegt. Der absolute Eingangsdruck des Prozessgases direkt vor der ersten Reaktionszone beträgt 1,1 bar. Die Länge der Katalysatorfestbetten, also der Reaktionszonen, beträgt stets 0,1 m. Die Aktivität des verwendeten Katalysators verändert sich von Reaktionszone zu Reaktionszone (vgl. Tabelle 1) (Die Aktivität der letzten Reaktionszone wurde auf 100% normiert). Es erfolgt keine Nachdosierung von Prozessgasen vor den einzelnen Katalysatorstufen. Die Verweilzeit in der gesamten Anlage beträgt 1,2 Sekunden.

Tabelle 1: Aktivität des Katalysators in den Reaktionszonen gemäß Beispiel 1

Reaktionszone [#]	Aktivität [%]
1	2,3%
2	2,5%
3	2,6%
4	2,8%
5	3,0%
6	3,2%
7	3,5%
8	3,8%
9	4,1%
10	4,5%
11	5,0%
12	5,5%
13	6,2%
14	7,0%
15	8,0%

- 16 -

16	9,3%
17	11,1%
18	13,6%
19	17,3%
20	23,1%
21	33,9%
22	57,2%
23	100,0%

Die Ergebnisse sind in Fig.2 gezeigt. Hierbei sind auf der x-Achse die einzelnen Reaktionszonen aufgeführt, so dass ein räumlicher Verlauf der Entwicklungen im Verfahren sichtbar wird. Auf der linken y-Achse ist die Temperatur des Prozessgases angegeben. Der Temperaturverlauf über die einzelnen Reaktionszonen hinweg ist als dicke, durchgezogene Linie dargestellt. Auf der rechten y-Achse ist der Gesamtumsatz an Methanol, sowie die Selektivität von Formaldehyd angegeben. Der Verlauf des Umsatzes über die einzelnen Reaktionszonen hinweg ist als dicke gestrichelte Linie dargestellt. Der Verlauf der Selektivität, als dünne durchgezogene Linie.

Man erkennt, dass die Eingangstemperatur des Prozessgases vor der ersten Reaktionszone etwa 285°C beträgt. Durch die exotherme Reaktion zu Formaldehyd unter adiabaten Bedingungen steigt die Temperatur in der ersten Reaktionszone auf etwa 300°C, bevor das Prozessgas in der nachgeschalteten Wärmeaustauschzone wieder abgekühlt wird. Die Eingangstemperatur vor der nächsten Reaktionszone beträgt etwa 285°C. Durch exotherme adiabate Reaktion steigt sie wieder auf etwa 300°C. Die Abfolge aus Erwärmung und Kühlung setzt sich weiter fort. Die Eingangstemperaturen des Prozessgases vor den einzelnen Reaktionszonen ändert sich im Verfahrensverlauf im Wesentlichen nicht. Dieses ist vorteilhaft, da im Reaktionsverlauf damit im Mittel konstant um eine Temperatur gearbeitet wird, die eine optimale Selektivität an Formaldehyd ermöglicht.

Ein Verfahren nach dieser speziellen Ausführungsform erfordert den angegebenen Mehraufwand an Reaktions- und Wärmeaustauschzonen, was aber durch die Gleichartigkeit der Bauteile wirtschaftlich keine linearen Auswirkungen hat.

Es wird ein Umsatz an Methanol von 99 mol-% erhalten. Die Selektivität wird konstant zu 95,5 mol-% erhalten. Die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Masse Katalysator beträgt $2,67 \text{ kg}_{\text{Formaldehyd}}/\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h}$.

Beispiel 2:

- 5 In diesem Beispiel strömt das Prozessgas durch insgesamt 16 Reaktionszonen, also über 16 Katalysatorfestbetten aus Eisen und Molybdän. Jeweils nach einer Reaktionszone befindet sich eine Wärmeaustauschzone, in der das Prozessgas gekühlt wird, bevor es in die nächste Reaktionszone eintritt. Die eingangs verwendeten Prozessgase sind, wie auch der Eingangsdruck vor der ersten Reaktionszone, identisch zu jenem aus Beispiel 1. Die Länge
- 10 der Katalysatorstufen, also der Reaktionszonen, ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die Aktivität des Katalysators beträgt in der ersten Reaktionszone 100% in allen weiteren ist durch Verdünnung mit katalytisch inaktivem Material eine Aktivität von 5,7% eingestellt. Damit erreicht man nach der ersten Reaktionszone ein Oszillieren, in einem Temperaturfenster zwischen 280°C und 320°C , auf das sich das Verfahren einschwingt. Es erfolgt keine
- 15 Nachdosierung von Gas vor den einzelnen Katalysatorstufen. Die Verweilzeit in der gesamten Anlage beträgt 1,1 Sekunden.

Tabelle 2: Länge der Reaktionszonen gemäß Beispiel 2

Reaktionszone [#]	Länge [m]
1-2	0.1
3	0.11
4	0.12
5	0.13
6	0.14
7	0.15
8	0.16
9	0.17
10	0.18
11	0.19
12	0.2
13	0.21
14	0.22
15	0.23

- 18 -

16	0.24
----	------

Die Ergebnisse sind in Fig.3 gezeigt. Hierbei sind auf der x-Achse die einzelnen Reaktionszonen aufgeführt, so dass ein räumlicher Verlauf der Entwicklungen im Verfahren sichtbar wird. Auf der linken y-Achse ist die Temperatur des Prozessgases angegeben. Der Temperaturverlauf über die einzelnen Reaktionszonen hinweg ist als dicke, durchgezogene Linie dargestellt. Auf der rechten y-Achse ist der Gesamtumsatz an Methanol, sowie die Selektivität von Formaldehyd angegeben. Der Verlauf des Umsatzes über die einzelnen Reaktionszonen hinweg ist als dicke gestrichelte Linie dargestellt. Der Verlauf der Selektivität, als dünne durchgezogene Linie.

Man erkennt, dass die Eingangstemperatur des Prozessgases vor der ersten Reaktionszone etwa 175°C beträgt. Durch Nutzung der Reaktionsenthalpie der späteren Reaktionszonen in der ersten Wärmeaustauschzone und durch die exotherme Reaktion zu Formaldehyd unter adiabaten Bedingungen steigt die Temperatur vor Eintritt in die zweite Reaktionszone auf etwa 320°C, bevor das Prozessgas in der nachgeschalteten Wärmeaustauschzone wieder abgekühlt wird. Die Eingangstemperatur vor der nächsten Reaktionszone beträgt wieder etwa 280°C. Durch exotherme adiabate Reaktion steigt sie wieder auf etwa 320°C. Die Abfolge aus Erwärmung und Kühlung setzt sich weiter fort. Die Eingangstemperaturen des Prozessgases vor den einzelnen Reaktionszonen steigen mit zunehmender Reaktionszonenanzahl und pendeln sich um einen Mittelwert von etwa 320°C ein.

Ein weiteres Merkmal des Betriebs der Reaktionszonen unter adiabaten Bedingungen wird in Fig. 3 mitgezeigt. Betrachtet man insbesondere die Form des Temperaturverlaufes innerhalb der Reaktionszonen 10 bis 16 und die Form deren Temperaturverlaufes, so erkennt man, dass die Steigung des Temperaturanstiegs über der Reaktionszone abnimmt. Hierdurch erkennt man die wesentliche Eigenschaft des Verfahrens, dass keine signifikante Wärmesenke in den Reaktionszonen vorhanden ist.

Es wird ein Umsatz von 99,0 % des eingangs der ersten Reaktionszone eingesetzten Methanols, errechnet aus der verbleibenden Masse ausgangs der letzten Reaktionszone, erhalten. Die Selektivität beträgt bezüglich Formaldehyd etwa 95,8 %. Die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Masse Katalysator beträgt 2,66 kg_{Formaldehyd}/kg_{Kat}h.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol und Sauerstoff in Gegenwart heterogener Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 10 bis 60 hintereinander geschaltete Reaktionszonen mit adiabaten Bedingungen umfasst.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Umsatz in 12 bis 50, bevorzugt 15 bis 30 hintereinander geschalteten Reaktionszonen geschieht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Eingangstemperatur des in die erste Reaktionszone eintretenden Prozessgases 10 bis 330°C, bevorzugt von 50 bis 310°C, besonders bevorzugt von 100 bis 290°C beträgt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der absolute Druck am Eingang der ersten Reaktionszone zwischen 1 und 4 bar, bevorzugt zwischen 1,1 und 3 bar, besonders bevorzugt zwischen 1,2 und 2,5 bar beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verweilzeit des Prozessgases in allen Reaktionszonen zusammen zwischen 0,1 und 50 s, bevorzugt zwischen 0,2 und 20 s, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 s beträgt.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoren Eisen und Molybän umfassen.
7. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoren in Festbettanordnung vorliegen.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoren als Monolithen vorliegen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoren in Fließbettanordnung vorliegen.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoren in Schüttungen von Partikeln mit mittleren Partikelgrößen von 1 bis 10 mm, bevorzugt 1,5 bis 8 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 5 mm vorliegen.

11. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich nach mindestens einer Reaktionszone wenigstens eine Wärmeaustauschzone befindet, durch die das Prozessgas geleitet wird.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich nach jeder Reaktionszone wenigstens eine, bevorzugt eine Wärmeaustauschzone befindet, durch die das Prozessgas geleitet wird.
13. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich zwischen einer Reaktionszone und einer Wärmeaustauschzone mindestens eine Wärmeisolationszone befindet.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich um jede Reaktionszone eine Wärmeisolationszone befindet.
- 15 15. Reaktorsystem zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es Zuleitungen (Z) für ein Prozessgas umfassend Methanol und Sauerstoff oder für mindestens zwei Prozessgase, von denen mindestens eines Methanol und mindestens eines Sauerstoff umfasst und 10 bis 60 hintereinander geschaltete Reaktionszonen (R) in Form von Festbetten eines heterogenen Katalysators umfasst, wobei sich zwischen den Reaktionszonen Wärmeisolationszonen (I) in Form von Isolationsmaterial und zwischen diesen Wärmeaustauschzonen (W) in Form von Plattenwärmetauschern befinden, die mit 20 den Reaktionszonen über Zu- und Ableitungen für die Prozessgase verbunden sind und die Zu- und Ableitungen für ein Kühlmedium umfassen.

- 1/2 -

Abbildungen:

FIG. 1

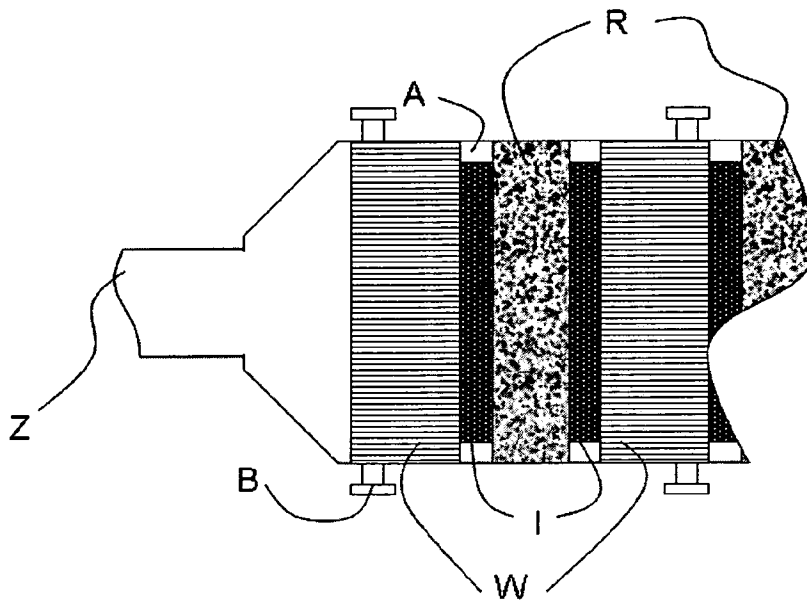


FIG. 2

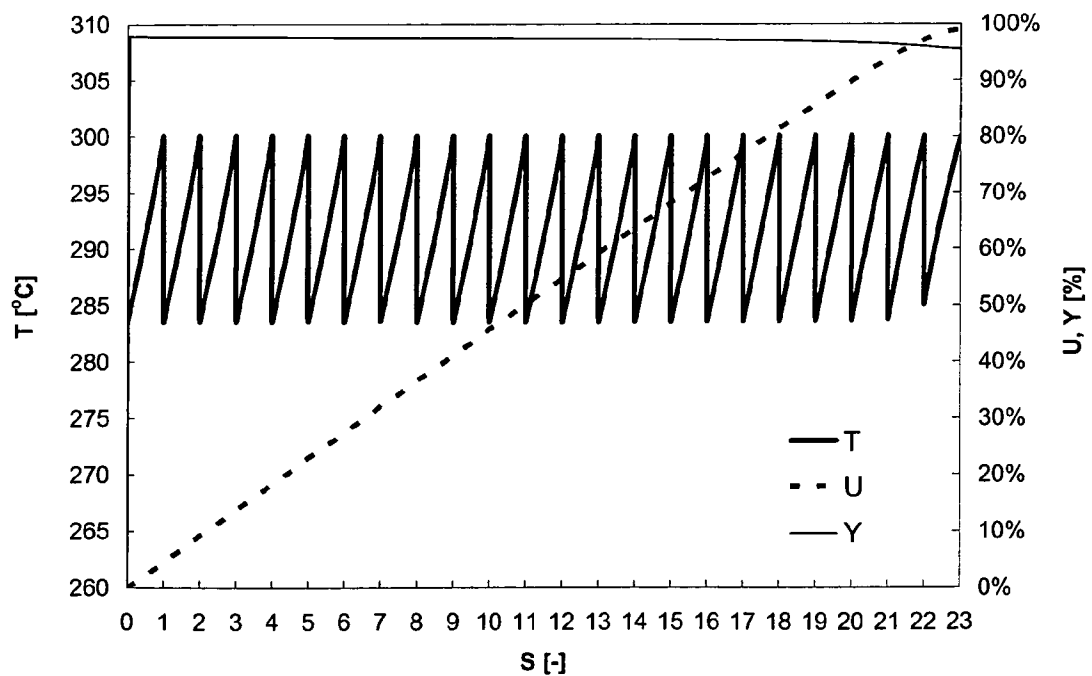
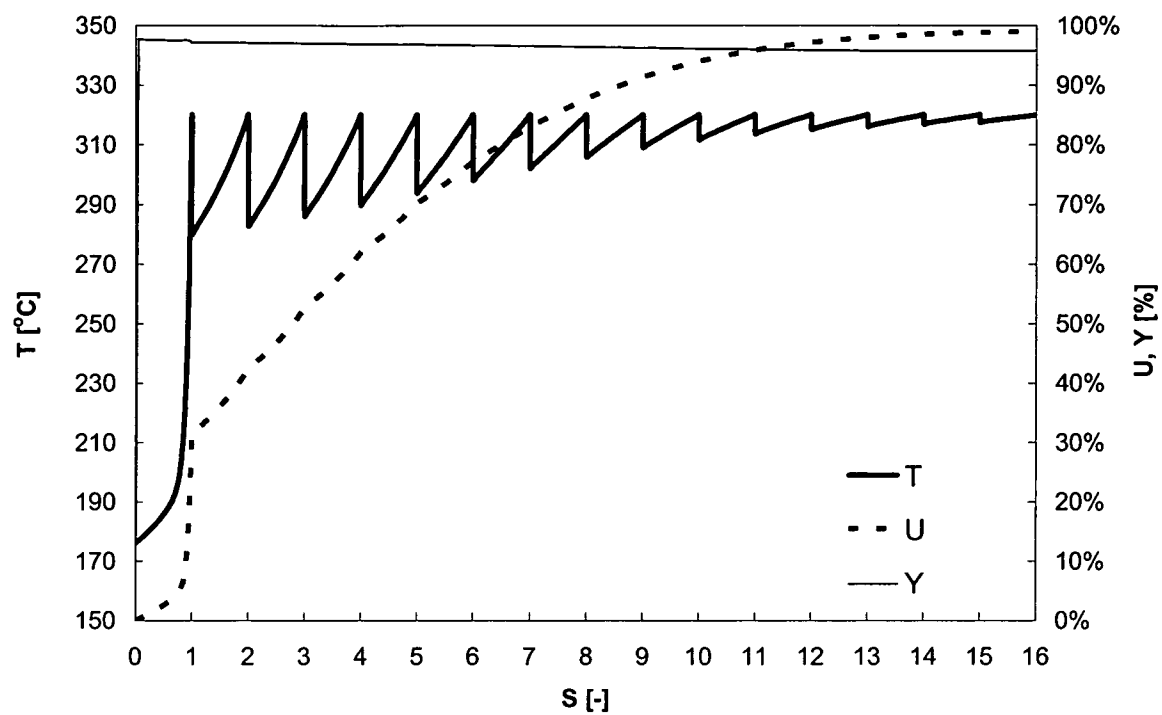


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/003498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C57/145 C07C45/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 504 402 A (EDMUND FIELD) 18 April 1950 (1950-04-18) cited in the application column 4, lines 54-69 column 6, lines 33-37	1-15
Y	WO 96/32190 A (FLORIAL HOLDINGS LTD [IE]; SIOLI GIANCARLO [IT]) 17 October 1996 (1996-10-17) cited in the application	1-14
X	figure 2 page 10, line 16 - page 11, line 18	15
Y	WO 2007/134771 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [DE]; S) 29 November 2007 (2007-11-29)	1-14
X	claims 12,21 page 2, line 33 - page 3, line 5	15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

05/11/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/003498

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/54806 A (MEGGITT UK LTD [GB]; JOHNSTON ANTHONY [AU]; LEVY WILLIAM [FR]) 2 August 2001 (2001-08-02) cited in the application page 16, lines 24-27 claim 8 page 7, lines 1-5 -----	15
X	ELVERS, HAWKINS, RUSSEY: "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry" 1992, VCH PUB , XP002551481 cited in the application pages 95-104 pages 210-216 pages 214-215 -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003498

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2504402	A	18-04-1950	NONE	
WO 9632190	A	17-10-1996	AR 001603 A1	26-11-1997
			AT 194925 T	15-08-2000
			AU 715869 B2	10-02-2000
			AU 5686796 A	30-10-1996
			BR 9604918 A	25-04-2000
			CN 1184437 A	10-06-1998
			DE 69609496 D1	31-08-2000
			DE 69609496 T2	29-03-2001
			DK 820345 T3	27-11-2000
			EP 0820345 A1	28-01-1998
			ES 2150124 T3	16-11-2000
			GR 3034690 T3	31-01-2001
			HU 9802255 A2	28-01-1999
			PL 322760 A1	16-02-1998
			RO 117677 B1	28-06-2002
			RU 2156160 C2	20-09-2000
			TR 970072 A1	21-02-1997
			US 5986146 A	16-11-1999
			ZA 9602803 A	29-07-1996
WO 2007134771	A	29-11-2007	DE 102007020140 A1	29-11-2007
			EP 2027063 A1	25-02-2009
			KR 20090014216 A	06-02-2009
			US 2007274901 A1	29-11-2007
WO 0154806	A	02-08-2001	AT 285842 T	15-01-2005
			AU 2864201 A	07-08-2001
			DE 60108071 D1	03-02-2005
			DE 60108071 T2	02-06-2005
			EP 1251951 A1	30-10-2002
			ES 2234848 T3	01-07-2005
			JP 2003520673 T	08-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003498

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C57/145 C07C45/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 504 402 A (EDMUND FIELD) 18. April 1950 (1950-04-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeilen 54-69 Spalte 6, Zeilen 33-37 -----	1-15
Y	WO 96/32190 A (FLORIAL HOLDINGS LTD [IE]; SIOLI GIANCARLO [IT]) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) in der Anmeldung erwähnt	1-14
X	Abbildung 2 Seite 10, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 18 -----	15
Y	WO 2007/134771 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [DE]; S) 29. November 2007 (2007-11-29)	1-14
X	Ansprüche 12,21 Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 5 ----- -/-	15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, Gerhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003498

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/54806 A (MEGGITT UK LTD [GB]; JOHNSTON ANTHONY [AU]; LEVY WILLIAM [FR]) 2. August 2001 (2001-08-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 16, Zeilen 24-27 Anspruch 8 Seite 7, Zeilen 1-5 -----	15
X	ELVERS, HAWKINS, RUSSEY: "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry" 1992, VCH PUB , XP002551481 in der Anmeldung erwähnt Seiten 95-104 Seiten 210-216 Seiten 214-215 -----	15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2504402	A	18-04-1950	KEINE	
WO 9632190	A	17-10-1996	AR 001603 A1	26-11-1997
			AT 194925 T	15-08-2000
			AU 715869 B2	10-02-2000
			AU 5686796 A	30-10-1996
			BR 9604918 A	25-04-2000
			CN 1184437 A	10-06-1998
			DE 69609496 D1	31-08-2000
			DE 69609496 T2	29-03-2001
			DK 820345 T3	27-11-2000
			EP 0820345 A1	28-01-1998
			ES 2150124 T3	16-11-2000
			GR 3034690 T3	31-01-2001
			HU 9802255 A2	28-01-1999
			PL 322760 A1	16-02-1998
			RO 117677 B1	28-06-2002
			RU 2156160 C2	20-09-2000
			TR 970072 A1	21-02-1997
			US 5986146 A	16-11-1999
			ZA 9602803 A	29-07-1996
WO 2007134771	A	29-11-2007	DE 102007020140 A1	29-11-2007
			EP 2027063 A1	25-02-2009
			KR 20090014216 A	06-02-2009
			US 2007274901 A1	29-11-2007
WO 0154806	A	02-08-2001	AT 285842 T	15-01-2005
			AU 2864201 A	07-08-2001
			DE 60108071 D1	03-02-2005
			DE 60108071 T2	02-06-2005
			EP 1251951 A1	30-10-2002
			ES 2234848 T3	01-07-2005
			JP 2003520673 T	08-07-2003