

(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
22. März 2012 (22.03.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/035019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 51/373 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
C07C 51/377 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/065863

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2011 (13.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/383,358 16. September 2010 (16.09.2010) US
10 2010 040 923.5
16. September 2010 (16.09.2010) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERZOG, Stefanie
[DE/DE]; Schwarzwaldstr. 8, 68163 Mannheim (DE).
ALTWASSER, Stefan [DE/DE]; An der Altenbach 4,
67157 Wachenheim (DE). OTTENBACHER, Markus
[DE/DE]; Silbergasse 40, 69259 Wilhelmsfeld (DE).
HÜTTEN, Frank [DE/DE]; Werderstraße 31, 68165
Mannheim (DE). WENTINK, Annebart, Engbert [NL/
DE]; O 7,9, 68161 Mannheim (DE). SCHÄFER, Alex-
ander [DE/DE]; Maxburgstrasse 20, 67117 Limburgerhof
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigsha-
fen (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, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

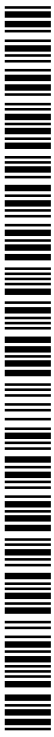
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID FROM ETHANOL AND FORMALDEHYDE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE AUS ETHANOL UND FORMALDEHYD

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acrylic acid from ethanol and formaldehyde, in which method the ethanol is partially oxidised to obtain acetic acid in a heterogeneously catalysed gas-phase reaction in a reaction zone A, a reaction gas entry mixture B that contains acetic acid and formaldehyde being produced with the product mixture A that has been obtained, and a formaldehyde source, said entry mixture B having a greater amount of acetic acid than of formaldehyde, and the formaldehyde contained in the reaction gas entry mixture B is heterogeneously catalysed with the acetic acid contained in reaction gas entry mixture B in a reaction zone B to obtain acrylic acid, and aldol condensed, and acetic acid that is still contained and not reacted in the product gas mixture B which has been obtained, besides the target product of acrylic acid, is separated from product gas mixture B, this separated acetic acid then being fed back into the production of the reaction gas entry mixture B.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd, bei dem man in einer Reaktionszone A das Ethanol in einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion zu Essigsäure partialoxidiert, mit dem dabei erhaltenen Produktgasgemisch A und einer Formaldehydquelle ein Essigsäure und Formaldehyd enthaltendes Reaktionsgaseingangsgemisch B erzeugt, das die Essigsäure gegenüber dem Formaldehyd im Überschuss aufweist, und das im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltene Formaldehyd mit im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltener Essigsäure in einer Reaktionszone B heterogen katalysiert zu Acrylsäure aldolkondensiert und aus dem dabei erhaltenen Produktgasgemisch B neben dem Zielprodukt Acrylsäure in selbigem noch enthaltene nicht umgesetzte Essigsäure abtrennt und die abgetrennte Essigsäure in die Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B rückführt.



WO 2012/035019 A1

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd

Beschreibung

- 5 Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd. Außerdem betrifft vorliegende Erfindung die Herstellung von Folgeprodukten aus so erzeugter Acrylsäure.

10 Derzeit erfolgt die großtechnische Herstellung von Acrylsäure im Wesentlichen ausschließlich durch heterogen katalysierte zweistufige Partialoxidation von Propylen (siehe beispielsweise DE-A 103 36 386).

15 Ein Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, dass sie eine vergleichsweise hohe Zielproduktselektivität bezogen auf umgesetztes Propylen aufweist, was bei Kreisfahrweise von im einfachen Durchgang nicht umgesetztem Propylen hohe Acrylsäureausbeuten aus dem eingesetzten Propylen ermöglicht. Darüber hinaus weist Propylen eine ausgesprochen wirtschaftliche Rückwärtsintegration zum fossilen Grundrohstoff Erdöl auf (d.h., Propylen ist zu vergleichsweise geringen Herstellkosten aus Erdöl zu erzeugen), was insgesamt eine kostengünstige Acrylsäureherstellung ermöglicht.

20 Angesichts der absehbaren Verknappung der fossilen Ressource Erdöl besteht zukünftig jedoch Bedarf an Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Rohstoffen, die auch ohne Rückwärtsintegration derselben zum fossilen Grundrohstoff Erdöl vergleichsweise wirtschaftlich durchführbar sind, und die gleichzeitig eine Rückwärtsintegration ihrer Rohstoffe zu Grundrohstoffen aufweisen, deren zeitliche Reichweite diejenige von Erdöl überragt.

25 Die WO 2005/093010 sieht das Propylen selbst als einen solchen Rohstoff. Sie schlägt vor, auch zukünftig an der zweistufigen heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propylen zu Acrylsäure festzuhalten, das dabei benötigte Propylen jedoch ausgehend von Methanol zu gewinnen. Der Vorteil einer solchen Verfahrensweise besteht darin, dass Methanol sowohl ausgehend von fossilen Grundrohstoffen wie Kohle (beispielsweise Braunkohle und Steinkohle; vgl. z.B. WO 2010/072424) und Erdgas (vgl. z.B. WO 2010/067945), die beide über eine größere zeitliche Reichweite wie Erdöl verfügen, als auch ausgehend von dem nachwachsenden Grundrohstoff Biomasse sowie auch unmittelbar aus dem in der Erdatmosphäre enthaltenen Kohlendioxid (jeweils gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasserdampf bzw. molekularem Wasserstoff) zugänglich ist (vgl. z.B. G.A. Olah et al., Beyond Oil and Gas; The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2009).

30
35
40 Nachteilig an der in der WO 2005/093010 vorgeschlagenen Verfahrensweise ist jedoch, dass die Selektivität der Propylenherzeugung ausgehend von Methanol mit den derzeit bekannten Herstellverfahren, bezogen auf umgesetztes Methanol, weniger als 70 mol-% beträgt, was nicht zu befriedigen vermag (neben Propylen- erfolgt z.B. auch Ethylen- und Butylenbildung).

Unter fossilen Grundrohstoffen sollen in dieser Schrift Grundrohstoffe verstanden werden, die wie z.B. Braunkohle, Steinkohle, Erdgas und Erdöl in geologischer Vorzeit aus Abbauprodukten von toten Pflanzen und toten Tieren entstanden sind.

5 Im Unterschied dazu sollen in dieser Schrift unter nachwachsenden Rohstoffen solche Rohstoffe verstanden werden, die aus frischer Biomasse, das heißt aus neu (in der Gegenwart) und in der Zukunft gewachsenem (neuzeitlichem) pflanzlichem und tierischem Material, gewonnen werden.

10 Es wurde auch schon vorgeschlagen (beispielsweise in der WO 2008/023040) Acrylsäure und deren Folgeprodukte ausgehend von dem nachwachsenden Rohstoff Glycerin herzustellen. Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise ist jedoch, dass Glycerin als nachwachsender Rohstoff im Wesentlichen nur als Koppelprodukt der Biodieselherstellung wirtschaftlich zugänglich ist. Dies ist insofern nachteilig, als die derzeitige Energiebilanz der Biodieselherstellung
15 nicht zu befriedigen vermag.

Weiterhin wird im Stand der Technik die Herstellung von Acrylsäure aus Propan vorgeschlagen (beispielsweise in der DE-A 102006024901), welches einen Rohbestandteil von Erdgas bildet. Nachteilig an einer solchen Herstellweise von Acrylsäure ist jedoch, zum einen die vergleichs-
20 weise hohe Reaktionsträgheit von Propan, sowie der Sachverhalt, dass Propan auch einen gut handhabbaren nachgefragten Energieträger bildet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile der Ver-
25 fahren des Standes der Technik nicht hat und ausgehend von den zu seiner Herstellung eingesetzten Rohstoffen insbesondere eine befriedigende Selektivität der Zielproduktbildung aufweist.

Demgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd
30 zur Verfügung gestellt.

Der Charme einer solchen Verfahrensweise besteht zum einen darin, dass Ethanol der nachhaltigste nachwachsende Rohstoff ist (Ethanol entsteht auf natürlichem Weg bei der Vergärung von Glucose enthaltender Biomasse; es kann aber auch von Stärke und Zellulose enthaltender
35 Biomasse ausgegangen werden, indem man einen enzymatischen oder einen sauren Umwandlungsprozess vorschaltet, welcher die Stärke- und Cellulose Typen in Glucose überführt; vgl. z.B. WO 2010/092819).

Grundsätzlich ist Ethanol aber auch durch Reaktion von Wasser mit Ethylen unter Zusatz von
40 Katalysatoren wie Schwefelsäure oder auf Stärke aufgebrauchte Phosphorsäure bei Temperaturen von etwa 300°C und Drücken von um die 70 bar großtechnisch zugänglich, mit dem Vorteil, dass Ethylen eine dichte Rückwärtsintegration zu fossilen Ressourcen wie Erdgas und Kohle

aufweist, die zeitlich eine größere Reichweite als Erdöl besitzen (z.B. Chemie Ingenieur Technik – CIT, Volume 82, Seite 201-213, Issue 3, Published Online am 9. Februar 2010, Wiley – VCH Verlag Weinheim, „Alternative Synthesewege zum Ethylen“, A. Behr, A. Kleyentreiber und H. Hertge).

5

Ein weiterer Vorzug der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist darin begründet, dass Formaldehyd durch partielle Oxidation von Methanol zugänglich ist (z.B. Catalysis Review 47, Seite 125 bis 174, 2004; die EP-A 2213370; WO 2010/022923; DE-A 2334981; DE-A 1618413; WO 2009/149809; DE-A 2145851; WO 2005/063375; WO 03/053556; WO 2010/034480; WO 10 2007/059974; DE-A 102008059701 und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 11, 1988 Seite 624 bis 627) und Methanol über Synthesegas (Gasgemische aus Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff) im Prinzip aus allen kohlenstoffhaltigen fossilen Grundstoffen und allen kohlenstoffhaltigen nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden kann (der erforderliche molekulare Wasserstoff kann wie im Fall des Methans (ein Verfahren zur Gewinnung von Methan aus Biogas bzw. Biomasse beschreibt beispielsweise die DE-A 102008060310 bzw. die EP-A 2220004) bereits im Kohlenstoffträger enthalten sein; alternativ steht als Wasserstoffquelle Wasser zur Verfügung, aus dem der molekulare Wasserstoff z.B. mittels Elektrolyse gewonnen werden kann; Sauerstoffquelle ist in der Regel Luft; vgl. z.B. WO 10-060236 und WO 10-060279). Als nachwachsender kohlenstoffhaltiger Rohstoff eignet sich z.B. Lignocellulose zur Synthesegaserzeugung (vgl. z.B. WO 10-062936). Auch kann zur Synthesegaserzeugung die Pyrolyse von Biomasse direkt mit einem Wasserdampfpreforming gekoppelt werden.

10

15

20

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd, das folgende Maßnahmen umfasst:

30

35

40

- durch eine erste Reaktionszone A, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Ethanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemisch A hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone A im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenes Ethanol heterogen katalysiert zu Essigsäure und Wasserdampf oxidiert, so dass ein Essigsäure, Wasserdampf, molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch A entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch A die Reaktionszone A verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone A strömenden Reaktionsgasegemisch A auf seinem Weg durch die Reaktionszone A wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,
- aus dem die Reaktionszone A verlassenden Strom an Produktgasgemisch A (ohne zuvor ein Abtrennverfahren an ihm durchzuführen) und wenigstens einem weiteren Stoffstrom, der wenigstens eine Formaldehydquelle enthält, wird ein Strom eines Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff, wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes

Verdünnungsgas und Formaldehyd enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt, in welchem die enthaltene molare Menge n_{HAc} an Essigsäure größer ist, als die in ihm enthaltene molare Menge n_{Fd} an Formaldehyd,

- 5 - durch eine zweite Reaktionszone B, die mit wenigstens einem Aldolkondensationskatalysator B beschickt ist, wird der Strom des Reaktionsgaseingangsgemischs B hindurchgeführt und beim Durchströmen der Reaktionszone B im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthal-
- 10 tenes Formaldehyd mit im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltener Essigsäure heterogen katalysiert zu Acrylsäure und H_2O kondensiert, so dass ein Acrylsäure, Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch B entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch B die Reaktionszone B verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone B strömenden Reaktionsgasgemisch B auf seinem Weg durch die Reaktionszone B wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,
- 15
- der die Reaktionszone B verlassende Strom an Produktgasgemisch B wird einer Trennzone T zugeführt und in der Trennzone T in wenigstens drei Stoffströme X, Y und Z aufgetrennt, wobei
- 20
- der im Stoffstrom X enthaltene Acrylsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen Y und Z zusammengenommen enthaltene Acrylsäurestrom,
- der im Stoffstrom Y enthaltene Essigsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen X und Z zusammengenommen enthaltene Essigsäurestrom,
- 25
- der im Stoffstrom Z enthaltene Strom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas größer ist, als der in den Stoffströmen X und Y zusammengenommen enthaltene Stoffstrom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas,
- 30

und

- 35 - der Stoffstrom Y wird in die Reaktionszone B rückgeführt und zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B mitverwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Reaktionszone A mit wenigstens einem wenigstens ein Vanadinoxid enthaltenden Oxidationskatalysator A beschickt.

- 40 Besonders bevorzugt ist die Reaktionszone A mit wenigstens einem wenigstens ein Vanadinoxid enthaltenden Oxidationskatalysator A beschickt, der neben dem wenigstens einen Vana-

dinoxid zusätzlich wenigstens ein Oxid aus der Gruppe der Oxide des Titans, des Aluminiums, des Zirkoniums und des Zinns enthält.

5 Ganz besonders bevorzugt ist die Reaktionszone A mit wenigstens einem wenigstens ein Vanadinoxid enthaltenden Oxidationskatalysator A beschickt, der neben dem wenigstens einen Vanadinoxid zusätzlich wenigstens ein Oxid des Titans enthält.

10 Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten die Oxidationskatalysatoren A das Vanadin in der Oxidationsstufe +5. D.h., die wenigstens ein Vanadinoxid enthaltenden Oxidationskatalysatoren A enthalten erfindungsgemäß zweckmäßig die Einheit (das Vanadinoxid) V_2O_5 (Vanadinpentoxid).

15 Im Unterschied dazu enthalten die vorgenannten Oxidationskatalysatoren A im Fall der Elemente Ti, Zr und Sn dieselben mit Vorteil in der Oxidationsstufe +4. D.h., die neben einem Vanadinoxid zusätzlich wenigstens ein Oxid aus der Gruppe Titanoxid, Zirkoniumoxid und Zinnoxid enthaltenden Oxidationskatalysatoren enthalten erfindungsgemäß zweckmäßig wenigstens eine Einheit (das Elementdioxid) aus der Gruppe TiO_2 , ZrO_2 und SnO_2 , wobei innerhalb dieser Gruppe die Einheit TiO_2 für die erfindungsgemäßen Zwecke ganz besonders vorteilhaft ist, insbesondere dann, wenn sie in der Anatas-Modifikation vorliegt.

20 Ganz generell werden als Oxidationskatalysatoren A wenigstens ein Vanadinoxid enthaltende Mischoxidkatalysatoren A erfindungsgemäß bevorzugt, wobei der Term „Mischoxid“ zum Ausdruck bringt, dass das katalytisch aktive Oxid wenigstens zwei voneinander verschiedene Metallelemente enthält.

25 Als wenigstens ein Vanadinoxid enthaltende Oxidationskatalysatoren A eignen sich erfindungsgemäß z.B. alle in der EP-A 294846 offenbarten Oxidationskatalysatoren. Das sind insbesondere diejenigen oxidischen Katalysatoren der EP-A 294846, die, lässt man den enthaltenen Sauerstoff außer Acht, die Stöchiometrie $Mo_xV_yZ_z$ aufweisen, worin Z abwesend sein oder für wenigstens ein bestimmtes Metallelement stehen kann.

30 Weitere erfindungsgemäß geeignete, wenigstens ein Vanadinoxid enthaltende Oxidationskatalysatoren A sind die in der US-A 5840971 offenbarten Mischoxidkatalysatoren, deren aktive Masse aus den Elementen Vanadin, Titan und Sauerstoff besteht.

35 Auch die in der DE-A 1642938 zur Verwendung für die Partialoxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid hergestellten Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Trägerkatalysatoren sind als Oxidationskatalysatoren A erfindungsgemäß geeignet.

40 Ganz besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren als wenigstens ein Vanadinoxid enthaltende Oxidationskatalysatoren A diejenigen, die in der prioritätsbegründenden EP Anm.Nr. 09178015.5 diesbezüglich empfohlen werden, eingesetzt.

Wenigstens ein Vanadinoxid enthaltende erfindungsgemäß geeignete Mischoxidkatalysatoren A sind beispielsweise nach dem in der US-A 4048112 beschriebenen Herstellverfahren erhältlich. Dabei wird von einem porösen Oxid wenigstens eines der Elemente Ti, Al, Zr und Sn ausgegangen. Dieses wird mit einer Lösung einer Vanadinverbindung getränkt. Nachfolgend wird das zur Herstellung der Lösung verwendete Lösungsmittel vorteilhaft weitgehend entfernt (in der Regel durch Einwirkung von Wärme und/oder reduziertem Druck) und der dabei resultierende Katalysatorvorläufer anschließend calciniert.

Dabei wird die Vanadinverbindung, in der Regel in molekularen Sauerstoff enthaltender Atmosphäre, zu Vanadinoxid zersetzt. Das zu tränkende poröse Oxid kann dabei eine beliebige geometrische Raumform aufweisen. Anwendungstechnisch zweckmäßig kommen für das erfindungsgemäße Verfahren vor allem Kugeln, Ringe (Hohlzylinder), extrudierte Stränglinge, tablettierte Pellets sowie monolithische Formen in Betracht. Vorteilhaft beträgt die Längsausdehnung der vorgenannten geometrischen Formkörper 1 oder 2 bis 10 mm (unter der Längsausdehnung eines Formkörpers wird in dieser Schrift generell die längste direkte Verbindungslinie zweier auf der Oberfläche des Formkörpers befindlicher Punkte verstanden). Für die zur Tränkung zu verwendende, wenigstens eine Vanadinverbindung gelöst enthaltende Lösung eignen sich als Vanadinverbindungen z.B. Vanadinpentoxid, Vanadylchlorid, Vanadylsulfat und Ammoniummetavanadat. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet, dem mit Vorteil als Lösungspromotoren Komplexbildner wie z.B. Oxalsäure zugesetzt sind. Die nach der Tränkung vorzunehmende Entfernung des Lösungsmittels sowie die durchzuführende Calcination können nahtlos ineinander übergehende oder auch überlappende Prozesse sein. Mit Vorteil wird jedoch zunächst das Lösungsmittel bei einer Temperatur von 100 bis 200°C entfernt. Nachfolgend wird dann bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, oder von 500 bis 700°C calciniert. Das Calcinieren kann in einer molekularen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre, z.B. an der Luft, oder unter Inertgas erfolgen. Die Calcinationsatmosphäre kann dabei über der zu calcinierenden Vorläufermasse stehen oder über und durch die Vorläufermasse fließen. Die Calcinationsdauer bewegt sich in der Regel im Bereich von 0,5 h bis 10 h. Mit höheren Calcinationstemperaturen gehen normalerweise kürzere Calcinationsdauern einher. Werden vergleichsweise niedrigere Calcinationstemperaturen angewendet, erstreckt sich die Calcination in der Regel über einen längeren Zeitraum.

Wahlweise kann die Prozedur von Tränkung-Trocknung-Calcination auch mehrfach wiederholt werden, um die gewünschte Beladung mit Vanadinoxid zu erreichen.

Im Fall von erfindungsgemäßen Vanadinoxid umfassenden Mischoxidkatalysatoren A entfallen erfindungsgemäß vorteilhaft ganz generell 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% oder 3 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse, auf die Einheit V_2O_5 .

Darüber hinaus entfallen im Fall von erfindungsgemäßen Vanadinoxid und Titanoxid umfassenden Mischoxidkatalysatoren A vorteilhaft 40 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-%

oder 60 bis 97 Gew.-%, besonders vorteilhaft 70 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse, auf die Einheit TiO₂.

- Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Vanadinoxid und Titandioxid enthaltenden Mischoxidkatalysatoren A beschreibt die US-A 3464930. Dabei wird feinteiliges Titandioxid zunächst mit einer Vanadinverbindung behandelt. Die resultierende Zusammensetzung kann dann sowohl vor als auch nach ihrer Calcination zur entsprechenden Katalysatorgeometrie geformt werden. Grundsätzlich kann die calcinierte Zusammensetzung aber auch in Pulverform als Katalysator für die relevante Partialoxidation eingesetzt werden. Die Formgebung kann z.B. so erfolgen, dass aus der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten (z.B. durch Tablettieren oder Extrudieren oder Strangpressen) zur gewünschten Katalysatorgeometrie Vollkatalysatoren oder Vollkatalysatorvorläufer hergestellt werden, wobei vorab der Formgebung wahlweise Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formgebungshilfsmittel sowie Verstärkungshilfsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Erfindungsgemäß geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind dabei (und ganz generell im Fall von Oxidationskatalysatoren A (insbesondere im Fall von entsprechenden Vollkatalysatoren A (sie bestehen nur aus Aktivmasse))) z.B. Vollzylinder und Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 1 oder von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm anwendungstechnisch zweckmäßig. Im Übrigen kann die Tablettierung vorteilhaft wie in den Schriften WO 2008/152079, WO 2008/087116, DE-A 102008040094, DE-A 102008040093 und WO 2010/000720 beschrieben vorgenommen werden. Auch sind alle in den vorgenannten Schriften aufgeführten Geometrien für erfindungsgemäße Oxidationskatalysatoren A geeignet.
- Die Behandlung des feinteiligen Titandioxids mit einer Vanadinverbindung kann z.B. mit einer schwerlöslichen Vanadinverbindung wie V₂O₅ unter hydrothermalen Bedingungen erfolgen. In der Regel wird sie aber mittels einer Vanadinverbindung gelösten Lösung (z.B. in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Formamid oder ein- und mehrwertige Alkohole)) vorgenommen. Als Vanadinverbindungen können dabei Vanadinpentoxid, Vanadylchlorid, Vanadylsulfat und Ammoniummetavanadat eingesetzt werden. Als Lösungspromotoren können der Lösung Komplexbildner wie z.B. Oxalsäure zugesetzt sein.

- Alternativ zum Vollkatalysator kann die Formgebung aber auch als Schalenkatalysator vorgenommen werden. Dabei wird mit der erzeugten pulverförmigen Aktivmasse oder mit der pulverförmigen noch nicht calcinierten Vorläufermasse unter Mitverwendung eines flüssigen Bindemittels die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers beschichtet (wird mit nicht calcinierter Vorläufermasse beschichtet, erfolgt die Calcination nach der Beschichtung und in der Regel Trocknung). Inerte Trägerformkörper unterscheiden sich von der katalytischen Aktivmasse (dazu Synonym wird in dieser Schrift ganz allgemein auch „katalytisch aktive Masse“ verwendet) normalerweise dadurch, dass sie eine wesentlich geringere spezifische Oberfläche aufweisen. In der Regel beträgt ihre spezifische Oberfläche weniger als 3 m²/g Trägerformkörper. An dieser Stelle sei festgehalten, dass sich alle Angaben in dieser Schrift zu spezifischen Oberflächen auf

Bestimmungen nach DIN 66131 (Bestimmungen der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption (N₂) nach Brunauer-Emmet-Teller (BET)) beziehen.

5 Als Materialien für vorgenannte inerte Trägerformkörper eignen sich beispielsweise Quarz, Kieselglas, gesinterte Kieselsäure, Sinter- oder Schmelztonerde, Porzellan, Sinter- oder Schmelzsilikate wie Aluminiumsilicat, Magnesiumsilicat, Zinksilicat, Zirkonsilicat und insbesondere Steatit (z.B. Steatit C 220 der Fa. CeramTec). Die Geometrie der inerten Trägerformkörper kann grundsätzlich unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerformkörper wie z.B. Kugeln oder Hohlzylinder erfindungsgemäß bevorzugt sind. Anwendungstechnisch zweckmäßig
10 trägt die Längsausdehnung der vorgenannten inerten Trägerformkörper für die erfindungsgemäßen Zwecke 1 bis 10 mm.

Die Beschichtung der inerten Trägerformkörper mit dem jeweiligen feinteiligen Pulver wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, z.B. In einer Dragiertrommel. Das
15 flüssige Bindemittel wird anwendungstechnisch zweckmäßig auf die inerten Trägerformkörper versprüht und die mit dem Bindemittel befeuchtete Oberfläche der in der Dragiertrommel bewegten Trägerformkörper mit dem jeweiligen Pulver bestäubt (vgl. z.B. EP-A 714 700). Anschließend wird die Haftflüssigkeit in der Regel wenigstens teilweise aus dem beschichteten Trägerformkörper entfernt (z.B. durch ein Durchleiten von heißem Gas durch die beschichteten Trägerformkörper, wie es die WO 2006/094766 beschreibt). Grundsätzlich können aber auch alle anderen in der EP-A 714700 als Stand der Technik gewürdigten Aufbringungsverfahren zur Herstellung der relevanten Schalenkatalysatoren angewendet werden. Als flüssige Bindemittel
20 kommen z.B. Wasser und wässrige Lösungen (z.B. von Glyzerin in Wasser) in Betracht. Beispielsweise kann die Beschichtung der Trägerformkörper auch dadurch vorgenommen werden, dass man eine Suspension der aufzubringenden pulverförmigen Masse in flüssigem Bindemittel (z.B. Wasser) auf die Oberfläche der inerten Trägerformkörper aufsprüht (in der Regel unter Einwirkung von Wärme und einem trocknenden Schleppegas). Grundsätzlich kann die Beschichtung auch in einer Wirbelschicht- oder Pulverbeschichtungsanlage vorgenommen werden.

30 Die Schichtdicke der auf die Oberfläche des inerten Trägerformkörpers aufgebrachten Aktivmasse wird anwendungstechnisch zweckmäßig im Bereich von 10 bis 2000 µm, oder 10 bis 500 µm, oder 100 bis 500 µm, oder 200 bis 300 µm liegend gewählt. Erfindungsgemäß geeignete Schalenkatalysatoren der beschriebenen Art zur Beschickung der Reaktionszone A sind unter anderem diejenigen, deren inerte Trägerformkörper ein Hohlzylinder mit einer Länge im Bereich
35 von 3 bis 6 mm, einem Außendurchmesser im Bereich von 4 bis 8 mm und einer Wanddicke im Bereich von 1 bis 2 mm ist. Darüber hinaus eignen sich für die erfindungsgemäßen Zwecke in der Reaktionszone A alle in der DE-A 102010028328 und in der DE-A 102010023312 sowie alle in der EP-A 714700 offenbarten Ringgeometrien für mögliche inerte Trägerformkörper von ringförmigen Oxidationsschalenkatalysatoren A.

40

Weitere Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß geeigneten, Vanadinoxid und Titandioxid enthaltenden Mischoxidkatalysatoren A offenbaren die US-A 4228038 und die US-A

3954857. Grundlage der Verfahrensweise der US-A 4228038 ist eine Behandlung von Titandioxid mit Wasser und Vanadinoxchlorid, bis der gewünschte Vanadinegehalt erreicht ist. Grundlage der Verfahrensweise der US-A 3954857 ist die zu einer Fällungsreaktion führende Neutralisation einer salzsauren Lösung von Vanadinpentoxid und Titan-tetrachlorid. Aus den bei den
5 beiden Herstellweisen resultierenden oxidischen Aktivmassen oder aus deren Vorläufermassen können wie vorstehend beschrieben für die Reaktionszone A geeignete Voll- und Schalenkatalysatoren hergestellt werden.

Eine weitere erfindungsgemäß geeignete Verfahrensweise zur Herstellung von Vanadinoxid und
10 Titandioxid enthaltenden Mischoxidaktivmassen für Oxidationskatalysatoren A offenbart die US 4448897. Grundlage dieser Herstellweise ist das Mischen eines Vanadylalkoxids mit einem Titanalkoxid in einer wässrigen Lösung und nachfolgendes Trocknen sowie Calcinieren des sich dabei ausbildenden Präzipitats. Die Formgebung zu Voll- oder Schalenkatalysatoren kann ausgehend vom entsprechenden Aktivmassenpulver bzw. dessen Vorläufermassenpulver in der
15 bereits (vorstehend) beschriebenen Art und Weise erfolgen. Schließlich sei noch festgehalten, dass auch die in der WO 2008/110468 und in der DE-A 19649426 offenbarten Vanadinoxid enthaltenden Katalysatoren als Oxidationskatalysatoren A für die Reaktionszone A des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind. Des Weiteren sind inerte Trägerformkörper für die Schalenoxidationskatalysatoren A (im Unterschied zu Trägerkatalysatoren A) vorzugsweise nicht porös
20 bzw. arm an Poren. Bei Trägerkatalysatoren A ist die Aktivmasse in das Porengefüge der Trägerformkörper eingebracht.

Neben den bereits genannten Oxiden können die Aktivmassen von erfindungsgemäß geeigneten Oxidationskatalysatoren A zusätzlich (zu den bereits genannten Elementoxiden) noch ein
25 oder mehrere Oxide der Metalle aus der Gruppe Bor, Silizium, Hafnium, Niob, Wolfram, Lanthan, Cer, Molybdän, Chrom, Antimon, Alkalimetall und Erdalkalimetall, sowie der Elemente der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems und sonstiger Übergangsmetalle enthalten. In vielen Fällen liegt der Gesamtgehalt der vorgenannten Oxide, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivmasse, bei 1 bis 15 Gew.-%. Erfindungsgemäß wesentlich umfasst der Begriff des Elementoxids auch Metallate. Dies sind negativ geladene Anionen, die lediglich aus dem Metall und
30 Sauerstoff aufgebaut sind.

Der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs A an Ethanol wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel 0,3 bis 20 Vol.-%, anwendungstechnisch bevorzugt 0,5 bis 15 Vol.-%,
35 besonders bevorzugt 0,75 bis 10 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Vol.-% betragen.

Die im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene molare Menge n_{O_2} an molekularem Sauerstoff wird beim erfindungsgemäßen Verfahren anwendungstechnisch zweckmäßig so bemessen, dass sie größer ist, als die im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene molare Menge
40 n_{Et} an Ethanol. In der Regel wird das Verhältnis $n_{O_2} : n_{Et}$ beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 1,3, besser wenigstens 1,5, vorzugsweise wenigstens 1,75 und besonders bevor-

zugt wenigstens 2 betragen. Im Normalfall wird das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ jedoch nicht mehr als 10, und meist nicht mehr als 5 betragen.

5 Vorstehende Verhältnisse sind für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere dann wesentlich, wenn sie sich auf $n_{\text{O}}^* : n_{\text{Et}}^*$ beziehen, wobei n_{O}^* die der Reaktionszone A in einem Zeitraum t insgesamt zugeführte molare Menge an molekularem Sauerstoff und n_{Et}^* die der Reaktionszone A im selben Zeitraum t als Bestandteil des Reaktionsgaseingangsgemischs A insgesamt zugeführte molare Menge an Ethanol ist.

10 Ein Überschuss an molekularem Sauerstoff gegenüber dem Reaktanden Ethanol über die Reaktionszone A betrachtet erweist sich für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl für die Standzeit der Katalysatorbeschickung der Reaktionszone A als auch für die Standzeit der Katalysatorbeschickung der Reaktionszone B als vorteilhaft, da dieser überschüssige molekulare Sauerstoff beim erfindungsgemäßen Verfahren in das Reaktionsgaseingangsgemisch B hineingetragen wird.

15 Als ein inertes Verdünnungsgas soll in dieser Schrift ein Reaktionsgaseingangsgemischbestandteil verstanden werden, der sich unter den Bedingungen in der jeweiligen der beiden Reaktionszonen A, B als inert verhält und – jeder inerte Reaktionsgasbestandteil für sich betrachtet – in der jeweiligen Reaktionszone zu mehr als 95 mol-%, vorzugsweise zu mehr als 97, oder zu mehr als 98, oder zu mehr als 99 mol-% chemisch unverändert erhalten bleibt. Vorgenannte Definition gilt in entsprechender Weise auch für inerte Verdünnungsgase im Reaktionsgaseingangsgemisch C und mit Bezug auf die Reaktionszone C, die im weiteren Verlauf dieser Schrift eingeführt werden.

25 Beispiele für inerte Verdünnungsgase sowohl für die Reaktionszone A als auch die Reaktionszone B und C sind H_2O , CO_2 , N_2 und Edelgase wie Ar sowie Gemische aus den vorgenannten Gasen. Den inerten Verdünnungsgasen wächst unter anderem die Aufgabe zu, in der Reaktionszone A frei werdende Reaktionswärme aufzunehmen, und dadurch die sogenannte Heißpunkttemperatur in der Reaktionszone A zu begrenzen sowie das Zündverhalten des Reaktionsgasgemischs A günstig zu gestalten. Unter der Heißpunkttemperatur wird dabei die höchste Temperatur des Reaktionsgasgemischs A auf seinem Weg durch die Reaktionszone A verstanden.

35 Wasserdampf nimmt als inertes Verdünnungsgas in den beiden Reaktionszonen A und B im Vergleich mit anderen möglichen inerten Verdünnungsgasen eine Sonderrolle ein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Beisein von Wasserdampf im Reaktionsgaseingangsgemisch A in der Reaktionszone A die Desorption des gewünschten Partialoxidationsprodukts von der Katalysatoroberfläche erleichtert, was sich positiv auf die Selektivität der Essigsäurebildung auswirkt.

40 Außerdem weist Wasserdampf im Vergleich mit z.B. N_2 und Edelgasen eine erhöhte molare Wärmekapazität auf.

Erfindungsgemäß vorteilhaft kann das Reaktionsgaseingangsgemisch A daher 1 bis 40 Vol.-% H₂O enthalten. Da ein Beisein von Wasserdampf in der Reaktionszone B die gewünschte Aldolkondensation in der Regel jedoch in gewissem Umfang mindert und außerdem den erforderlichen Energieaufwand zur Abtrennung eines Acrylsäure angereichert enthaltenden Stoffstroms X aus dem Produktgasgemisch B in der Trennzone T erhöht (Acrylsäure weist eine erhöhte Affinität zu H₂O auf), sind Wasserdampfgehalte von 1 bis 20 Vol.-% im Reaktionsgaseingangsgemisch A erfindungsgemäß bevorzugt. Dabei wird auch der Tatsache Rechnung getragen, dass sowohl in der Reaktionszone A als auch in der Reaktionszone B H₂O als Nebenprodukt gebildet wird. Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft wird der Wasserdampfgehalt im Reaktionsgaseingangsgemisch A auf 5 bis 15 Vol.-% bzw. auf 7,5 bis 12,5 Vol.-% bemessen.

Als von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wird beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl in der Reaktionszone A als auch in der Reaktionszone B vorzugsweise molekularer Stickstoff eingesetzt. Dies ist nicht zuletzt insofern günstig, als molekularer Stickstoff in Luft als natürlicher Begleiter von molekularem Sauerstoff auftritt, was Luft zu einer bevorzugten Quelle des in der Reaktionszone A benötigten molekularen Sauerstoffs macht. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß aber auch reiner molekularer Sauerstoff, oder mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft, oder ein sonstiges Gasgemisch aus molekularem Sauerstoff und inertem Verdünnungsgas als Sauerstoffquelle verwendet werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft entfallen wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-%, häufig wenigstens 95 Vol.-% und manchmal 100 Vol.-% des im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenen, von Wasserdampf verschiedenen inertem Verdünnungsgases auf molekularem Stickstoff. Das gleiche trifft auch für die Inertgasverhältnisse im Reaktionsgaseingangsgemisch B zu. In der Regel enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch A neben einem von Wasserdampf verschiedenen inertem Verdünnungsgas zusätzlich noch Wasserdampf als inertes Verdünnungsgas. Normalerweise wird der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs A an von Wasserdampf verschiedenen inertem Verdünnungsgasen wenigstens 5 Vol.-%, in der Regel jedoch nicht mehr als 95 Vol.-% betragen. Typische Gehalte an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas im Reaktionsgaseingangsgemisch A betragen 10 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 50 bis 90 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 90 Vol.-%, oder 70 bis 90 Vol.-%, vor allem 75 bis 85 Vol.-%.

Damit kann der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs A an molekularem Stickstoff wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 10 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 20 oder wenigstens 30 Vol.-% bzw. wenigstens 40 Vol.-%, in der Regel jedoch nicht mehr als 95 Vol.-% betragen. Typische Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs A an molekularem Stickstoff können 10 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 50 bis 90 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 90 Vol.-%, oder 70 bis 90 Vol.-%, vor allem 75 bis 85 Vol.-% betragen.

Der Siedepunkt der von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgase (bezogen auf einen Druck von 10^5 Pa = 1 bar) liegt normalerweise deutlich unterhalb desjenigen von Wasserdampf (bezogen auf denselben Druck), weshalb der Stoffstrom Z beim erfindungsgemäßen Verfahren die von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgase (z.B. N_2 und CO_2) in der Regel angereichert enthält.

Als eine Quelle für von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas ist es daher anwendungstechnisch zweckmäßig, auch einen Teilstrom des Stoffstroms Z in die Reaktionszone A zur Gestaltung des Reaktionsgaseingangsgemischs A rückzuführen (Kreisgasfahrweise). Anwendungstechnisch vorteilhaft wird man die Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T so durchführen, dass der Stoffstrom Z auch einen angemessenen Anteil an Wasserdampf aufweist und daher bei einer Anwendung der vorstehend beschriebenen Kreisgasfahrweise auch als Quelle für im Reaktionsgaseingangsgemisch A (bzw. C) vorteilhaft mitverwendeten Wasserdampf fungieren kann. Selbstverständlich können Teilströme des Stoffstroms Z nicht nur in die Reaktionszone A sondern auch in die Reaktionszone B (sowie C) rückgeführt werden.

Die Temperatur des Reaktionsgasgemischs A (der Begriff des Reaktionsgasgemischs A umfasst in vorliegender Anmeldung alle in der Reaktionszone A auftretenden Gasgemische, die zwischen dem Reaktionsgaseingangsgemisch A und dem Produktgasgemisch A liegen; in völliger Entsprechung dazu umfasst der Begriff des Reaktionsgasgemischs B alle in der Reaktionszone B auftretenden Gasgemische, die zwischen dem Reaktionsgaseingangsgemisch B und dem Produktgasgemisch B liegen) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb der Reaktionszone A normalerweise im Bereich von 100°C bis 450°C , vorzugsweise im Bereich von 150°C bis 400°C und besonders bevorzugt im Bereich von 150°C bis 350°C bzw. 150°C bis 300°C liegen. Selbstredend kann der vorgenannte Temperaturbereich aber auch 200°C bis 300°C betragen. Der Begriff der Temperatur des Reaktionsgasgemischs A (in dieser Schrift auch als Reaktionstemperatur in der Reaktionszone A bezeichnet) meint dabei in erster Linie diejenige Temperatur, die das Reaktionsgasgemisch A ab Erreichen eines Umsatzes des im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenen Ethanol von wenigstens 5 mol-% bis zum Erreichen des entsprechenden Endumsatzes des Ethanol innerhalb der Reaktionszone A aufweist.

Erfindungsgemäß vorteilhaft liegt die Temperatur des Reaktionsgasgemischs A über die gesamte Reaktionszone A in den vorgenannten Temperaturbereichen. Mit Vorteil wird auch das Reaktionsgaseingangsgemisch A der Reaktionszone A bereits mit einer im Bereich von 100°C bis 350°C liegenden Temperatur zugeführt. Häufig befindet sich jedoch am Eingang in die Reaktionszone A in Strömungsrichtung vorab der eigentlichen katalytisch aktiven Katalysatorbeschickung der Reaktionszone A eine Beschickung der Reaktionszone A mit festem inertem Material oder von mit derartigem inertem Material hoch verdünnter katalytisch aktiver Katalysatorbeschickung. Beim Durchströmen einer solchen Vorabbeschickung der Reaktionszone A kann die Temperatur des der Reaktionszone A zugeführten Reaktionsgaseingangsgemischs A vergleichsweise einfach auf den Wert eingestellt werden, mit dem das Reaktionsgasgemisch A in

die eigentliche katalytisch aktive Katalysatorbeschickung der Reaktionszone A eintreten soll. Grundsätzlich kann die Beschickung der Reaktionszone A mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A als Wirbelbett ausgeführt sein. Anwendungstechnisch vorteilhaft ist die Beschickung der Reaktionszone A mit Oxidationskatalysator A jedoch als Festbett ausgeführt.

5

Prinzipiell kann das Reaktionsgasgemisch A durch die Reaktionszone A sowohl hindurchgedrückt als auch hindurchgesaugt werden. Dem entsprechend kann der Arbeitsdruck (= absoluter Druck) innerhalb der Reaktionszone A sowohl $\geq 10^5$ Pa als auch $< 10^5$ Pa betragen. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der Arbeitsdruck in der Reaktionszone A $\geq 10^5$ Pa betragen.

10

In der Regel wird der Arbeitsdruck in der Reaktionszone A im Bereich von $1,2 \cdot 10^5$ Pa bis $50 \cdot 10^5$ Pa, vorzugsweise im Bereich von $1,5 \cdot 10^5$ bis $20 \cdot 10^5$ Pa und besonders bevorzugt im Bereich von $2 \cdot 10^5$ bis 10^6 Pa bzw. im Bereich von $2 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^5$ Pa liegen.

15

Die Ausführung der Reaktionszone A kann anwendungstechnisch zweckmäßig in einem sogenannten „Wärmeaustauscherreaktor“ vorgenommen werden. Dieser weist wenigstens einen Primärraum und wenigstens einen Sekundärraum auf, die beide durch eine Trennwand voneinander getrennt sind. In dem wenigstens einen Primärraum wird die Katalysatorbeschickung platziert, die wenigstens einen Oxidationskatalysator A umfasst und vom Reaktionsgasgemisch A durchströmt wird. Gleichzeitig wird der Sekundärraum von einem fluiden Wärmeträger durchströmt und durch die Trennwand hindurch findet zwischen den beiden Räumen der Wärmeaustausch statt, der den Zweck verfolgt, die Temperatur des Reaktionsgasgemischs A auf dessen Weg durch das Katalysatorbett zu kontrollieren und zu steuern (die Reaktionszone A zu temperieren).

20

25

Beispielhaft seien als erfindungsgemäß geeignete Wärmeaustauscherreaktoren für die Realisierung der Reaktionszone A der Rohrbündelreaktor (wie er z.B. in der EP-A 700714 und dem in jener Schrift zitierten Stand der Technik offenbart ist) und der Thermoplattenreaktor (wie er z.B. in den Schriften EP-A 1651344, DE-A 10361456, DE-A 102004017150 und dem in diesen Schriften gewürdigten Stand der Technik offenbart ist) genannt. Im Fall des Rohrbündelreaktors befindet sich das vom Reaktionsgasgemisch A durchströmte Katalysatorbett vorzugsweise in dessen Rohren (den Primäräumen) und durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum (den Sekundärraum) wird wenigstens ein Wärmeträger geführt. Als Wärmeträger kommen für die Wärmeaustauscherreaktoren beispielsweise Salzschnmelzen, Wärmeträgeröle, ionische Flüssigkeiten und Wasserdampf in Betracht. Im Allgemeinen enthalten großtechnisch eingesetzte Rohrbündelreaktoren wenigstens dreitausend bis zu mehreren zehntausend parallel geschalteter Reaktionsrohre (Reaktorrohre). Selbstverständlich kann die Ausführung der Reaktionszone A aber auch in einem Wirbelbettreaktor oder in einem Mikroreaktor verwirklicht werden.

30

35

40

Herkömmliche Reaktoren und Mikroreaktoren unterscheiden sich durch ihre charakteristische Dimension und insbesondere durch die charakteristische Dimension des das Katalysatorbett, das vom Reaktionsgasgemisch durchströmt wird, beherbergenden Reaktionsraums.

Die erfindungsgemäße Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure verläuft in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird das Ethanol zu Acetaldehyd partial oxidiert und im zweiten (sich an den ersten anschließenden) Schritt wird der Acetaldehyd zu Essigsäure partial-oxidiert.

5

In überraschender Weise wurde nun gefunden, dass es für die Zielproduktbildung in der Reaktionszone A vorteilhaft ist, für den zweiten Reaktionsschritt Oxidationskatalysatoren A einzusetzen, deren Aktivmassen neben einem Vanadinoxid noch ein Molybdänoxid enthalten. D.h., für den zweiten Schritt der Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure werden erfindungsgemäß vorteilhaft Multimetalloxidkatalysatoren A verwendet, deren Aktivmassen neben Sauerstoff noch wenigstens die Elemente Mo und V enthalten.

10

Oxidationskatalysatoren dieses Typs sind aus der Literatur als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannt. In überraschender Weise wurde nun gefunden, dass sich alle Multimetalloxidkatalysatoren der vorgenannten Art, die aus dem Stand der Technik als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannt sind, auch vorteilhaft als Oxidationskatalysatoren für den zweiten Schritt der Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure, die Partialoxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure, in der Reaktionszone A eignen.

15

20

Solche Mo und V enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen, einschließlich der sie umfassenden Katalysatoren, können beispielsweise den Schriften US-A 3775474, US-A 3954855, US-A 3893951, US-A 4339355, EP-A 614872, EP-A 1041062, WO 03/055835 und WO 03/057653 entnommen werden.

25

Insbesondere eignen sich für den zweiten Schritt in der Reaktionszone A der vorliegenden Erfindung aber auch die Mo und V enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen, einschließlich der sie umfassenden Katalysatoren, wie sie in den Schriften DE-A 10325487, DE-A 10325488, EP-A 427508, DE-A 2909671, DE-C 3151805, DE-AS 2626887, DE-A 4302991, EP-A 700893, EP-A 714700, DE-A 19736105, DE-A 19927624, DE-A 102010028328 und DE-A 10360057 offenbart sind. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714700, der DE-A 19736105, der DE-A 19927624, der DE-A 10360057 sowie der DE-A 102010028328.

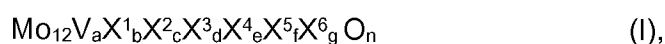
30

Für den relevanten zweiten Reaktionsschritt in der Reaktionszone A besonders gut geeignet sind dabei diejenigen Oxidationskatalysatoren A, deren Aktivmasse wenigstens ein Multimetalloxid ist, das neben V und Mo zusätzlich wenigstens eines der Elemente W, Nb, Ta, Cr und Ce sowie wenigstens eines der Elemente Cu, Ni, Co, Fe, Mn und Zn enthält.

35

Unter diesen eignen sich zur Katalyse des zweiten Schrittes der Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure vor allem Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I,

40



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5 X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 X^3 = Sb und/oder Bi,
 X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,
 X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
 X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
10 a = 1 bis 6,
b = 0,2 bis 4,
c = 0,5 bis 1,8
d = 0 bis 40
e = 0 bis 2,
15 f = 0 bis 4,
g = 0 bis 40, und
n = der stöchiometrische Koeffizient des Elementes Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in I bestimmt wird.

20

In erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen weisen die Variablen der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung auf:

- 25 X^1 = W, Nb und/oder Cr,
 X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Fe,
 X^3 = Sb,
 X^4 = Na und/oder K,
 X^5 = Ca, Sr und/oder Ba,
30 X^6 = Si, Al und/oder Ti,
a = 1,5 bis 5,
b = 0,5 bis 2,
c = 0,5 bis 3,
d = 0 bis 2,
35 e = 0 bis 0,2,
f = 0 bis 1,
g = 0 bis 1, und
n = der stöchiometrische Koeffizient des Elementes Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in I bestimmt wird.

40

Die V und Mo enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt als Vollkatalysatoren zur Katalyse der Partialoxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure eingesetzt werden. Hinsichtlich der dabei erfindungsgemäß geeigneten Katalysatorgeometrien gelten die zu den möglichen Geometrien von Vollkatalysator-Oxidationskatalysatoren A in dieser Schrift bereits gemachten Aussagen in entsprechender Weise.

Erfindungsgemäß bevorzugt kommen die beschriebenen, V und Mo enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen jedoch in Form von Schalenkatalysatoren (d.h., auf die äußere Oberfläche von vorgeformten inerten Katalysatorträgern (Trägerformkörpern) aufgebracht) bei der Katalyse des relevanten zweiten Reaktionsschrittes zur Anwendung. Hinsichtlich der dabei erfindungsgemäß geeigneten Geometrien der Trägerformkörper gelten die im Zusammenhang mit Schalenkatalysator-Oxidationskatalysatoren A in dieser Schrift bereits gemachten Aussagen in entsprechender Weise. Bevorzugte Geometrien der Trägerformkörper sind auch hier Kugeln und Ringe, deren Längsausdehnung 1 bis 10 mm, häufig 2 bis 8 mm oder 3 bis 6 mm betragen kann. Erfindungsgemäß günstige Ringgeometrien sind hohlzylindrische Trägerformkörper mit einer Länge von 2 bis 10 mm, einem Außendurchmesser von 4 bis 10 mm und einer Wanddicke von 1 bis 4 mm. Bevorzugt haben die hohlzylindrischen Trägerformkörper eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Als beispielhafte Geometrie sei die Ringgeometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) genannt. Die Dicke der bei den vorgenannten Schalenkatalysatoren auf die Trägerformkörper aufgetragenen Schale aus katalytisch aktiver Oxidmasse liegt anwendungstechnisch zweckmäßig in der Regel bei 10 bis 1000 µm. Bevorzugt beträgt diese Schalendicke 10 bis 500 µm, besonders bevorzugt 100 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt 200 bis 300 µm. Mit Vorteil ist die Schalendicke über einen einzelnen Schalenkatalysator betrachtet möglichst einheitlich. Bei der Herstellung einer größeren Produktionscharge der Schalenkatalysatoren ist die Schalendicke über mehrere Schalenkatalysatorformkörper betrachtet ebenfalls möglichst einheitlich. Als Materialien für die inerten Trägerformkörper kommen die bereits in dieser Schrift genannten Inertmaterialien in Betracht. Als solche möglichen inerten Materialien seien nochmals genannt Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid (ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Inertmaterial für Trägerformkörper ist Steatit des Typs C 220 der Fa. CeramTec). Trägerformkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit (z.B. Hohlzylinder mit Splittauflage, wie sie in Research Disclosure Database Number 532036 (August 2008 published) beschrieben sind) sind zur Herstellung der Schalenkatalysatorformkörper bevorzugt. Ansonsten sind die Trägerformkörper vorzugsweise möglichst unporös.

Zur Herstellung der Schalenkatalysatorformkörper kann zunächst die katalytisch aktive Oxidmasse der allgemeinen Formel I als solche hergestellt werden. Dies erfolgt üblicherweise dadurch, dass man von Quellen der elementaren Konstituenten der katalytisch aktiven Oxidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch (eine Vorläufermasse) erzeugt und dieses bei Temperaturen von

- 350 bis 600°C calciniert (thermisch behandelt). Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (oder ein anderes Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H₂, NH₃, CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase jeweils für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Höhe der Calcinationstemperatur ab. Ein erfindungsgemäß gut geeignetes Calcinationsverfahren beschreibt z.B. die WO 95/11081.
- 10 Als Quellen für die elementaren Konstituenten der katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel I kommen (wie generell bei Oxidationskatalysatoren A) insbesondere solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen (Quellen) kann in trockener oder in nasser
- 15 Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt.
- 20 Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird.
- 25 Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene flüssige (z.B. wässrige) Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozess vorzugsweise durch Sprühtrocknung der flüssigen (z.B. wässrigen) Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Der trocknende Gasstrom ist anwendungstechnisch zweckmäßig Luft oder molekularer Stickstoff.
- 30 Die nach dem Calcinieren erhaltene katalytisch aktive Oxidmasse wird anschließend z.B. durch Mahlen in ein feinteiliges Pulver überführt, das dann normalerweise mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die äußere Oberfläche des Trägerformkörpers aufgebracht werden kann. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerformkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven O-
- 35 xidmasse wird dabei selbstredend wie im Stand der Technik beschrieben (vgl. z.B. EP-A 714700) an die gewünschte Schalendicke angepasst.
- 40 Beispielsweise werden die Trägerformkörper mit dem flüssigen Bindemittel durch z.B. Besprühen kontrolliert befeuchtet und die so befeuchteten Trägerformkörper mit der feinteiligen katalytisch aktiven Oxidmasse bestäubt (vgl. z.B. EP-A 714 700 und DE-A102010023312). Anschließend wird die Haftflüssigkeit aus dem mit aktiver Oxidmasse beschichteten befeuchteten Trägerformkörper wenigstens teilweise entfernt (z.B. durchleiten von heißem Gas; vgl. WO

2006/094766). Es können aber auch alle anderen in der EP-A 714700 als Stand der Technik gewürdigten Aufbringungsverfahren zur Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren mit Multimetalloxid-I-Aktivmassen angewendet werden. Als flüssige Bindemittel kommen z.B. Wasser und wässrige Lösungen in Betracht.

5

Grundsätzlich kann zur Herstellung erfindungsgemäßer Schalenkatalysatoren aber auch so vorgegangen werden, dass man auf die Oberfläche des Trägerkörpers zunächst feinteilige Vorläufermasse aufbringt, und die Calcination der Vorläufermasse zur katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel I erst nachträglich, d.h., bereits auf der Oberfläche des Trägerformkörpers befindlich, durchführt.

10

Als Elementquellen kommen für die Herstellung katalytisch aktiver Oxidmassen der allgemeinen Formel I neben den Elementoxiden ganz generell vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und Hydroxide in Betracht. Als Mo-Quelle wird anwendungstechnisch zweckmäßig Ammoniumheptamolybdattetrahydrat verwendet. Bevorzugte Vanadinquelle ist Ammoniummetavanadat und im Fall einer Mitverwendung des Elementes W ist Ammoniumparawolframatheptahydrat die bevorzugte Elementquelle. Als Quellen für den elementaren Konstituenten Cu kommen für die Herstellung katalytisch aktiver Oxidmassen der allgemeinen Formel I insbesondere Kupfer(II)sulfatpentahydrat, Kupfer(II)nitrathydrat (Cu-Gehalt = 21,6 Gew.-%) und Kupfer(II)acetatmonohydrat in Betracht, unter welchen die letztere bevorzugt ist. Das Verfahren der thermischen Behandlung der Vorläufermasse einer katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel I wird man erfindungsgemäß vorteilhaft gemäß der in der DE-A 10360057 beschriebenen und beispielhaft ausgeführten Verfahrensweise durchführen. Im Fall von ringförmigen Trägerformkörpern ist das bevorzugte Aufbringungsverfahren von katalytisch aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel I auf deren Oberfläche das in der EP-A 714700 beschriebene Verfahren. Eine wässrige Lösung aus 75 Gew.-% Wasser und 25 Gew.-% Glycerin ist dann das bevorzugte Bindemittel. Im Übrigen kann wie in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 der DE-A 10360057 beschrieben vorgegangen werden. Im Fall von kugelförmigen Trägerformkörpern ist Wasser das bevorzugte Bindemittel.

15

20

25

30

Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Reaktionszone A für den zweiten Schritt der heterogen katalysierten Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure wenigstens ein Oxidationskatalysator A eingesetzt, dessen Aktivmasse ein Multimetalloxid ist (z.B. ein solches der allgemeinen Formel I), das neben Sauerstoff noch wenigstens die Elemente Mo und V enthält, wird erfindungsgemäß vorteilhaft für den ersten Schritt der Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure wenigstens ein Oxidationskatalysator A eingesetzt, dessen Aktivmasse ein Mischoxid ist, das neben Sauerstoff und V noch wenigstens eines der Elemente Ti (bevorzugt), Zr und Al (und in der Regel kein Mo) enthält (d.h., wenigstens ein Oxidationskatalysator A, der neben einem Vanadinoxid (bevorzugt V_2O_5) noch wenigstens ein Oxid von Ti (bevorzugt; vorzugsweise TiO_2), Zr und Al umfasst).

35

40

Eine solche Beschickung der Reaktionszone A mit Oxidationskatalysator A ist erfindungsgemäß insofern vorteilhaft, als sie bei hohen, auf einen Einmaldurchgang des Reaktionsgasgemischs A durch die Reaktionszone A bezogenen Umsätzen des Ethanolts besonders hohe Zielproduktselektivitäten an Essigsäure gewährleistet.

5

D.h., erfindungsgemäß vorteilhaft umfasst die Beschickung der Reaktionszone A mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A zwei in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemischs A räumlich aufeinanderfolgende (in der genannten numerischen Reihenfolge) Abschnitte 1 und 2 (zwischen beiden kann sich wahlweise ein lediglich mit inerten Formkörpern beschickter Abschnitt befinden, was erfindungsgemäß jedoch weniger bevorzugt ist).

10

Die Aktivmasse des wenigstens einen Oxidationskatalysators A des Abschnitts 1 (im Abschnitt 1), die hier auch als katalytisch aktive Masse 1 bezeichnet wird, ist dabei wenigstens ein Mischoxid, das neben Sauerstoff und V noch wenigstens eines der Elemente Ti (bevorzugt), Zr und Al (und in der Regel kein Mo) enthält, während die Aktivmasse des wenigstens einen Oxidationskatalysators A des Abschnitts 2 (im Abschnitt 2), die hier auch als katalytisch aktive Masse 2 bezeichnet wird (und von der katalytisch aktiven Masse 1 verschieden ist), wenigstens ein die Elemente V und Mo enthaltendes Mischoxid ist (vorzugsweise ein solches der allgemeinen Formel I). D.h., der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 1 (der in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemischs A erste Abschnitt) enthält neben einem Vanadinoxid (bevorzugt V_2O_5) noch wenigstens ein Oxid von Ti (bevorzugt; vorzugsweise TiO_2), Zr und Al (und in der Regel kein Oxid des Mo), während der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 2 neben einem Vanadinoxid noch wenigstens ein Molybdänoxid enthält.

15

20

25

Besonders bevorzugt enthält die Aktivmasse des wenigstens einen Oxidationskatalysators A des Abschnitts 1 oder besteht diese Aktivmasse aus 1 bis 50 Gew.-% V_2O_5 und 50 bis 99 Gew.-% TiO_2 , vorteilhaft 3 bis 40 Gew.-% V_2O_5 und 60 bis 97 Gew.-% TiO_2 sowie ganz besonders vorteilhaft 5 bis 30 Gew.-% V_2O_5 und 70 bis 95 Gew.-% TiO_2 . Vorzugsweise liegt das TiO_2 in den vorgenannten Fällen in der Anatas-Modifikation vor.

30

Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die Temperierung des Abschnitts 1 unabhängig von der Temperierung des Abschnitts 2. Anwendungstechnisch vorteilhaft erfolgt die Temperierung der Abschnitte 1 und 2 so, dass die über die Länge des (katalytisch aktiven) Abschnitts 1 arithmetisch gemittelte Temperatur des Reaktionsgasgemischs A (das ist die Temperatur \bar{T}^1 , die in dieser Schrift auch als über die Länge des Abschnitts 1 arithmetisch gemittelte Reaktionstemperatur im Abschnitt 1 bezeichnet wird) 150 bis 250°C und vorzugsweise 170 bis 220°C beträgt, während die über die Länge des (katalytisch aktiven) Abschnitts 2 arithmetisch gemittelte Temperatur des Reaktionsgasgemischs A (das ist die Temperatur \bar{T}^2 , die in dieser Schrift auch als über die Länge des Abschnitts 2 gemittelte Reaktionstemperatur des Abschnitts 2 bezeichnet wird) anwendungstechnisch zweckmäßig 180 bis 260°C, bevorzugt 200 bis 240°C und besonders vorteilhaft 210 bis 230°C ist.

35

40

Mit Vorteil ist dabei \bar{T}^2 wenigstens 5°C , vorzugsweise wenigstens 10°C , besonders bevorzugt wenigstens 15°C oder wenigstens 20°C sowie ganz besonders bevorzugt wenigstens 25°C oder wenigstens 30°C größer als \bar{T}^1 . In der Regel ist \bar{T}^2 jedoch nicht mehr als 80°C und häufig nicht mehr als 60°C größer als \bar{T}^1 .

5

Die Länge der beiden Beschickungsabschnitte 1 und 2 wird erfindungsgemäß normalerweise so bemessen, dass der auf einen einmaligen Durchgang des Reaktionsgasgemischs A durch den Abschnitt 1 erzielte Umsatz an Ethanol wenigstens 90 mol-%, regelmäßig sogar wenigstens 95 mol-% und der im Abschnitt 2 erzielte Umsatz an Acetaldehyd gleichfalls wenigstens 90 mol-% und regelmäßig sogar wenigstens 95 mol-% beträgt. Der auf einen einmaligen Durchgang des Reaktionsgasgemischs A durch die Abschnitte 1 und 2 erzielte Umsatz an Ethanol liegt regelmäßig bei ≥ 97 mol-%, vielfach bei ≥ 98 mol-% und häufig bei ≥ 99 mol-%. Die Selektivität der damit einhergehenden Essigsäurebildung beträgt normalerweise ≥ 85 mol-%, häufig ≥ 86 mol-% oder ≥ 87 mol-% und vielfach sogar ≥ 88 mol-% oder ≥ 90 mol-%.

15

Die Realisierung der beiden Abschnitte 1 und 2 der Reaktionszone A ist in einfacher Weise z.B. in zwei hintereinandergeschalteten Wärmeaustauscherreaktoren (z.B. zwei Rohrbündelreaktoren) möglich, deren jeweilige Sekundärräume jeweils von einem eigenständigen fluiden Wärmeträger durchströmt werden. Der wenigstens eine Primärraum des in Strömungsrichtung ersten der beiden Reaktoren beherbergt den Abschnitt 1, während der wenigstens eine Primärraum des in Strömungsrichtung zweiten der beiden Reaktoren den Abschnitt 2 beherbergt.

20

Die Verwirklichung der beiden Abschnitte 1 und 2 der Reaktionszone A kann z.B. aber auch in einem sogenannten Zweizonenreaktor erfolgen, wie ihn exemplarisch die DE-A 2830765 offenbart. Die beiden Abschnitte 1 und 2 sind dabei räumlich aufeinanderfolgend im selben Primärraum untergebracht und der an den Primärraum grenzende Sekundärraum ist in zwei Teilräume unterteilt, von denen sich der eine über den Abschnitt 1 und der andere über den Abschnitt 2 erstreckt und die beide eigenständig von unterschiedliche Eintrittstemperaturen aufweisenden Wärmeträgern durchströmt werden. Zweizonenreaktoren betreffen auch die Schriften DE-A 10313210, DE-A 10313209, DE-A 19948523, DE-A 19948523, DE-A 19948241, DE-A 10313208 und WO 2007/082827. Erfindungsgemäß bevorzugt kommen Zweizonen-Rohrbündelreaktoren zur Anwendung.

25

30

Werden die beiden Abschnitte 1 und 2 in einem Zweizonenreaktor realisiert, muss bereits das Reaktionsgaseingangsgemisch A alle für die Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure erforderlichen Bestandteile im für die Reaktion erforderlichen Umfang aufweisen (umfassen). Erfolgt die Verwirklichung in zwei hintereinander geschalteten Wärmeaustauscherreaktoren, kann dem Reaktionsgasgemisch A zwischen den beiden Reaktoren noch z.B. molekularer Sauerstoff und/oder Inertgas zudosiert werden.

35

40

Erfindungsgemäß vorteilhaft weisen Oxidationskatalysatoren A, deren Aktivmasse wenigstens ein Vanadinoxid enthält (auch solche der allgemeinen Formel I), bei einer Verwendung für die

heterogen katalysierte Partialoxidation von Ethanol zu Essigsäure auch dann eine voll befriedigende Standzeit auf, wenn zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs A Bioethanol eingesetzt wird, d.h., Ethanol, das aus dem nachwachsenden Grundrohstoff Biomasse gewonnen wird. Bioethanol enthält herstellungsbedingt als Verunreinigung in der Regel wenigstens

5 eine chemische Verbindung, die das Element Schwefel chemisch gebunden aufweist. Bezogen auf das Gewicht des in Bioethanol enthaltenen Ethanol und ausgedrückt über das Gewicht des in solchen Schwefelverbindungen enthaltenen Schwefel, beträgt der Gehalt von Bioethanol an solchen schwefelhaltigen Verbindungen in der Regel ≥ 1 Gew.ppm, häufig ≥ 2 Gew.ppm oder ≥ 3 Gew.ppm. In der Regel liegt der vorgenannte Schwefelgehalt von Bioethanol bei ≤ 200

10 Gew.ppm, oder bei ≤ 150 Gew.ppm bzw. teilweise bei ≤ 100 Gew.ppm.

Als solche Schwefel enthaltenden Verunreinigungen kommen z.B. Dimethylsulfat und Dimethylsulfoxid in Betracht. Die Bestimmung des Gehalts an Schwefelverbindungen kann gaschromatographisch erfolgen. Bemerkenswerterweise sind Oxidationskatalysatoren A, deren Aktivmasse

15 wenigstens ein Vanadinoxid enthält, gegenüber derartigen Schwefelverbindungen als Bestandteil des Reaktionsgaseingangsgemischs A offensichtlich weitgehend resistent, so dass entsprechende, auf den Ethanolgehalt des Reaktionsgaseingangsgasgemischs A bezogene Gehalte an Schwefelverbindungen im Reaktionsgaseingangsgemisch A beim erfindungsgemäßen Verfahren toleriert werden können. Selbstverständlich kommt für das erfindungsgemäße Verfahren als

20 Ethanolquelle aber auch Bioethanol in Betracht, dessen entsprechend bemessener Gehalt an Schwefelverbindungen auf Werte < 1 Gew.ppm abgesenkt worden ist.

Beispielsweise kann für das erfindungsgemäße Verfahren Bioethanol eingesetzt werden, das der nachfolgenden Spezifikation genügt:

25

Ethanol	> 99,8 Vol.-%	DIN 12803
Wasser	< 1500 ppm	DIN EN ISO 12937
Methanol	< 100 ppm	GC
Summe an C ₃ - bis C ₅ -Alkoholen	< 1500 ppm	GC
30 Ester, berechnet als Ethylacetat	< 250 ppm	GC
Aldehyde, berechnet als Acetaldehyd	< 250 ppm	GC
Aceton	< 10 ppm	GC
Neutralisationszahl	< 0,028 mg KOH/g	ASTM D 1613-03
Säurezahl, berechnet als Essigsäure	< 50 ppm	ASTM D 1613
35 Chlor enthaltende Verbindungen als Cl	< 0,5 ppm	ASTM 4929 B
Schwefel enthaltende Verbindungen als S	< 1 ppm	DIN EN ISO 11885 (E22)
Eisen enthaltende Bestandteile als Fe	< 0,1 ppm	DIN EN ISO 11885 (E22)
Stickstoff enthaltende Verbindungen als N	0 ppm	ASTM D 1614-03

40 Erfindungsgemäß wesentlich ist, das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltener, in entsprechenden Verunreinigungen chemisch gebunden befindlicher Schwefel beim erfindungsgemäßen Verfahren als Bestandteil des Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B

hineingetragen wird. Dabei überrascht, das die in der Reaktionszone B erfindungsgemäß einzusetzenden Aldolkondensationskatalysatoren, insbesondere die erfindungsgemäß bevorzugten, eine in vollem Umfang befriedigende Toleranz gegenüber Schwefel chemisch gebunden aufweisenden Verbindungen aufweisen.

5

Zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs A wird als Rohstoff eingesetztes Bioethanol als solches in die Dampfphase überführt und in das Reaktionsgaseingangsgemisch A eingebracht. Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren auf diese Weise auch wässrige Bioethanollösungen eingesetzt werden. Grundsätzlich kann für das erfindungsgemäße Verfahren als Ethanolquelle auch bei der Bioethanolerzeugung anfallende, das Bioethanol gelöst enthaltende wässrige Maische eingesetzt werden. Selbige wird einer Filtration unterworfen und darin enthaltene Feststoffe abfiltriert. Das Filtrat wird in die Dampfphase überführt und der Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs A zugeführt.

10

15

Im Übrigen kann die Belastung des in der Reaktionszone A befindlichen, wenigstens einen Oxidationskatalysator A umfassenden Katalysatorfestbetts mit im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenem Ethanol beim erfindungsgemäßen Verfahren z.B. 20 bis 500, vorzugsweise 30 bis 100 und besonders bevorzugt 50 bis 100 NI/h betragen. Der Begriff der Belastung wird dabei so wie in der DE-A 19927624 definiert verwendet.

20

Als Quelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch B benötigte Formaldehyd kommen für das erfindungsgemäße Verfahren verschiedene Rohstoffe in Betracht. Eine mögliche Quelle sind wässrige Lösungen des Formaldehyds (vgl. z.B. DE-A 102008059701), die z.B. mit einem Formaldehydgehalt von 35 bis 50 Gew.-% als Formalin im Handel bezogen werden können (z.B. Formaldehyd 49-2015 der BASF SE). Üblicherweise enthält Formalin als Stabilisator noch geringe Mengen an Methanol. Diese können, bezogen auf das Gewicht des Formalins, 0,5 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 5 Gew.-% und bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% betragen. In die Dampfphase überführt, kann das Formalin unmittelbar zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B verwendet werden. Nachteilig an der Formaldehydquelle Formalin ist jedoch, dass sie neben Formaldehyd auch Wasser enthält, was sich ungünstig auf die Lage des Reaktionsgleichgewichts in der Reaktionszone B auswirkt.

25

30

35

40

Als eine alternative Formaldehydquelle kommt Trioxan in Betracht. Trioxan ist eine heterocyclische Verbindung aus der Stoffgruppe der Acetale, die durch Trimerisierung von Formaldehyd entsteht. Sie ist bei Normaldruck (10^5 Pa) und 25°C fest, schmilzt bei 62°C und siedet bei 115°C . Beim Erhitzen auf 150 bis 200°C depolymerisiert es wieder zu monomerem Formaldehyd. Da die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone B normalerweise oberhalb von 250°C liegt, ist Trioxan somit eine erfindungsgemäß günstige Formaldehydquelle zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B. Da sich Trioxan auch vergleichsweise gut in Wasser und in Alkoholen wie Methanol löst, können für das erfindungsgemäße Verfahren auch entsprechende Trioxanlösungen als erfindungsgemäß geeignete Formaldehydquelle verwendet werden. Ein Beisein von 0,25 bis 0,50 Gew.-% Schwefelsäure in Trioxanlösungen begünstigt die Rückspal-

tung zu Formaldehyd. Alternativ kann das Trioxan auch in einem flüssigen, hauptsächlich aus Essigsäure bestehenden Stoffstrom Y gelöst und die resultierende Lösung zu Zwecken der Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemisch B verdampft sowie das darin enthaltene Trioxan bei der erhöhten Temperatur in Formaldehyd rückgespalten werden.

5

Weiterhin kann als Formaldehydquelle für das erfindungsgemäße Verfahren Paraformaldehyd eingesetzt werden. Paraformaldehyd ist das kurzkettige Polymer des Formaldehyds, dessen Polymerisationsgrad in typischer Weise 8 bis 100 beträgt. Es handelt sich um ein weißes Pulver, das bei niedrigen pH-Werten oder unter Erhitzen wieder in Formaldehyd aufgespalten wird.

10

Beim Erhitzen von Paraformaldehyd in Wasser zerfällt es, und man erhält eine wässrige Formaldehydlösung, die ebenfalls eine erfindungsgemäß geeignete Quelle ist. Manchmal wird sie als wässrige „Paraformaldehydlösung“ bezeichnet, um sie von wässrigen Formaldehydlösungen, die durch Verdünnen von Formalin erzeugt werden, begrifflich abzugrenzen. Tatsächlich ist Paraformaldehyd als solches in Wasser jedoch im Wesentlichen nicht löslich.

15

Eine weitere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Formaldehydquelle ist Methylal (Dimethoxymethan). Es handelt sich um ein Reaktionsprodukt von Formaldehyd mit Methanol, das bei Normaldruck auf 25°C eine farblose Flüssigkeit bildet. In wässrigen Säuren wird es hydrolysiert und es entsteht wieder Formaldehyd und Methanol. In die Dampfphase überführt, eignet es sich zur Herstellung von Reaktionsgaseingangsgemisch B.

20

Auch können die in Chemie Ingenieur Technik-CIT, Volume 66, Issue 4, pages 498 bis 502, Published Online 2004 offenbarten Verfahren der kontinuierlichen Dosierung von Formaldehyd angewendet werden.

25

Großtechnisch wird Formaldehyd durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Methanol hergestellt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formaldehydquelle zur Bildung des Reaktionsgaseingangsgemischs B ist daher das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd, wahlweise nachdem eine Teil- oder die Gesamtmenge von darin enthaltenem, eventuell nicht umgesetztem Methanol abgetrennt worden ist.

30

Aus dem die Reaktionszone A verlassenden Strom an Produktgasgemisch A und der in die Dampfphase überführten Formaldehydquelle als wenigstens einem weiteren Stoffstrom sowie dem Stoffstrom Y und wahlweise weiteren Stoffströmen wie z.B. zusätzlichem Wasserdampf oder zusätzlichem von Wasserdampf verschiedenem Inertgas (= inertes Verdünnungsgas) kann das Reaktionsgaseingangsgemisch B erzeugt werden.

35

Die Temperatur des Reaktionsgasgemischs B wird beim erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb der Reaktionszone B normalerweise im Bereich von 260 bis 400°C, vorzugsweise im Be-

40

reich von 270 bis 390°C, besonders bevorzugt im Bereich 280 bis 380°C, mit Vorteil im Bereich 300 bis 370°C und mit besonderem Vorteil im Bereich von 300 bis 340°C liegen.

5 Der Begriff der Temperatur des Reaktionsgasgemischs B (in dieser Schrift auch als Reaktions-
temperatur in der Reaktionszone B bezeichnet) meint dabei in erster Linie diejenige Temperatur,
die das Reaktionsgasgemisch B ab Erreichen eines Umsatzes des im Reaktionsgaseingangsgemisch B
10 enthaltenen Formaldehyds von wenigstens 5 mol-% bis zum Erreichen des entsprechenden
Endumsatzes des Formaldehyds innerhalb der Reaktionszone B aufweist. Erfindungsgemäß
vorteilhaft liegt die Temperatur des Reaktionsgasgemischs B über die gesamte Reakti-
onszone B in den vorgenannten Temperaturbereichen. Mit Vorteil wird das Reaktionsgasein-
gangsgemisch B der Reaktionszone B bereits mit einer im Bereich von 260 bis 400°C liegenden
15 Temperatur zugeführt. Häufig befindet sich jedoch am Eingang in die Reaktionszone B in Strömungsrichtung
vorab der eigentlichen katalytisch aktiven Katalysatorbeschickung der Reakti-
onszone B eine Beschickung der Reaktionszone B mit festem inertem Material oder von mit
derartigem inertem Material hoch verdünnter katalytisch aktiver Katalysatorbeschickung. Beim
Durchströmen einer solchen Vorabbeschickung der Reaktionszone B kann die Temperatur des
20 der Reaktionszone B zugeführten Reaktionsgaseingangsgemischs B vergleichsweise einfach
auf den Wert eingestellt werden, mit dem das Reaktionsgasgemisch B in die eigentliche kataly-
tisch aktive Katalysatorbeschickung der Reaktionszone B eintreten soll. In der Regel ist die
Temperatur des die Reaktionszone A verlassenden Produktgasgemischs A von dieser Tempe-
ratur verschieden. Vor diesem Hintergrund kann der Strom des Produktgasgemischs A auf sei-
nem Weg aus der Reaktionszone A in die Reaktionszone B einen indirekten Wärmeaustauscher
25 durchströmen, um seine Temperatur an die für das Reaktionsgaseingangsgemisch B vorgese-
hene Eintrittstemperatur in die Reaktionszone B anzunähern, oder es auf diese Temperatur zu
bringen.

Grundsätzlich kann die Beschickung der Reaktionszone B mit wenigstens einem Aldolkonden-
sationskatalysator B als Wirbelbett ausgeführt sein. Anwendungstechnisch vorteilhaft ist die
Beschickung der Reaktionszone B mit Aldolkondensationskatalysator B jedoch als Festbett aus-
30 geführt.

Bezüglich des in der Reaktionszone B herrschenden Arbeitsdrucks gilt das über den in der Re-
aktionszone A herrschenden Arbeitsdruck bereits Gesagte in entsprechender Weise. In der Re-
35 gel ist der Arbeitsdruck in der Reaktionszone B aufgrund des beim Durchströmen des Reakti-
onsgasgemischs A durch die Reaktionszone A eintretenden Druckverlusts geringer als der Ar-
beitsdruck in der Reaktionszone A. Auch kann die Ausführung der Reaktionszone B in entspre-
chenden Wärmeaustauscherreaktoren wie die Reaktionszone A erfolgen, wobei die gleichen
Vorzugsregeln gültig sind.

40 Der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an Formaldehyd wird beim erfindungsgemä-
ßen Verfahren in der Regel 0,5 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Vol.-% und besonders
bevorzugt 1 bis 5 Vol.-% betragen.

Das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ aus im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltener molarer Menge an Essigsäure (n_{HAc}) zu in ihm enthaltener molarer Menge an Formaldehyd (n_{Fd}) ist beim erfindungsgemäßen Verfahren größer als 1 und kann bis zu 10 betragen (unter n_{Fd} wird dabei die
5 Summe aus im Reaktionsgaseingangsgemisch B monomer (bevorzugt) und oligomer sowie polymer vorliegenden Formaldehydeinheiten verstanden, da sich eine weitergehende Rückspaltung zu monomerem Formaldehyd auch erst beim Strömen des Reaktionsgasgemischs B durch die Katalysatorbeschickung der Reaktionszone B einstellen kann). Erfindungsgemäß vorteilhaft beträgt das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ im Reaktionsgaseingangsgemisch B 1,1 bis 5 und besonders
10 bevorzugt 1,5 bis 3,5. Häufig wird sich der Essigsäuregehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B im Bereich von 1 oder von 1,5 bis 20 Vol.-%, mit Vorteil im Bereich von 2 bis 15 Vol.-% und besonders vorteilhaft im Bereich von 3 bis 10 Vol.-% bewegen. Der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an molekularem Sauerstoff bewegt sich beim erfindungsgemäßen Verfahren anwendungstechnisch zweckmäßig im Bereich von 0,5 bis 5 Vol.-%, vorzugsweise im
15 Bereich von 1 bis 5 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 2 oder von 3 bis 5 Vol.-%. Ein Beisein von molekularem Sauerstoff im Reaktionsgaseingangsgemisch B wirkt sich vorteilhaft auf die Standzeit der Katalysatorbeschickung der Reaktionszone B aus. Ist der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasgemischs B jedoch zu hoch, kommt es in der Reaktionszone B zu unerwünschter Kohlenoxidbildung.

20

Der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B sollte beim erfindungsgemäßen Verfahren 30 Vol.-% nicht überschreiten, da ein Beisein von Wasserdampf im Reaktionsgasgemisch B sich auf die Gleichgewichtslage der Aldolkondensation ungünstig auswirkt. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs
25 B daher 25 Vol.-% und vorzugsweise 20 Vol.-% in der Regel nicht überschreiten. In der Regel wird der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B wenigstens 1,5 oder wenigstens 2 Vol.-% betragen. Mit Vorteil beträgt der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 5 bis 15 Vol.-% und unter Berücksichtigung seiner Wirkung und Entstehung in der Reaktionszone A vor allem 10 bis 15 Vol.-%. Der Volumenanteil an von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgasen im Reaktionsgaseingangsgemisch B wird normalerweise
30 wenigstens 30 Vol.-% betragen. Bevorzugt beträgt der vorgenannte Inertgasanteil wenigstens 40 Vol.-% bzw. wenigstens 50 Vol.-%. In der Regel wird der Anteil an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas im Reaktionsgaseingangsgemisch B 95 Vol.-% bzw. meist 90 Vol.-% nicht überschreiten. Anwendungstechnisch besonders vorteilhaft enthält das
35 Reaktionsgaseingangsgemisch B 60 bis 90 Vol.-%, besonders vorteilhaft 70 bis 80 Vol.-% an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas. Erfindungsgemäß bevorzugtes von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas ist auch im Reaktionsgaseingangsgemisch B molekularer Stickstoff (N_2).

40 Damit kann der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an molekularem Stickstoff wenigstens 30 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 40 Vol.-% oder wenigstens 50 Vol.-% betragen. In der Regel enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch B nicht mehr als 95 Vol.-% und meist nicht

mehr als 90 Vol.-% an molekularem Stickstoff. Vorteilhaft enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch B 60 bis 90 Vol.-%, besonders vorteilhaft 70 bis 80 Vol.-% an molekularem Stickstoff.

5 Als Katalysatoren kommen zur Beschickung der Reaktionszone B z.B. diejenigen in Betracht, die in I & EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, Vol. 5, No. 1, March 1966, Seite 50 bis 53 offenbart sind. Diese Gruppe an basischen Katalysatoren umfasst zum einen Zeolithe (aluminosilicates) mit anionischer Gerüstladung, an deren innerer und äußerer Oberfläche sich
10 wenigstens eine Kationensorte aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalitionen befindet (vorzugsweise Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und/oder Mg^{2+}), um die negative Gerüstladung auszugleichen (zu neutralisieren). Sie umfasst aber auch auf inerte Träger (z.B. amorphes Siliziumdioxid (Silicagel)) aufgebracht
15 Hydroxid aus der Gruppe bestehend aus den Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden und Aluminiumhydroxid (vorzugsweise KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Zur Beschickung der Reaktionszone B eignen sich aber auch die sauren Katalysatoren, die in
15 der EP-A 164614 offenbart werden.

Dabei handelt es sich um Katalysatoren, die

20 - als Bestandteil a) wenigstens ein Oxid von wenigstens einem der Elemente Si, Al, Ti, Zr, Cd, Sn, Ga, Y und La und/oder Zeolith,

und

25 - als Bestandteil b) wenigstens ein Oxid ausgewählt aus Boroxid und Phosphoroxid,

sowie wahlweise

30 - als Bestandteil c) ein oder mehr als ein Oxid von wenigstens einem der Elemente V, Cr, Co, Ni, Mo und Pb und/oder eine oder mehr als eine Heteropolysäure mit wenigstens einem Polyatom ausgewählt aus V, Mo und W

umfassen. Als Boroxid wird dabei B_2O_3 und als Phosphoroxid P_2O_5 bevorzugt.

35 Bevorzugt werden dabei Katalysatoren, deren Boroxidgehalt (gerechnet als B_2O_3 (bezogen auf die enthaltene Menge an B)) 1 bis 50 Gew.-% beträgt. Erfindungsgemäß günstige Katalysatoren sind aber auch solche, deren Phosphoroxidgehalt (gerechnet als P_2O_5 (bezogen auf die enthaltene Menge an P)) 1 bis 50 Gew.-% beträgt. Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als Aldolkondensationskatalysatoren B aber auch solche der vorgenannten Katalysatoren in Betracht, deren Gesamtgehalt an Phosphoroxid (gerechnet als P_2O_5) und an Boroxid (gerechnet
40 als B_2O_3) 1 bis 50 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise betragen vorgenannte Gehalte an Phosphoroxid und/oder Boroxid 5 bis 30 Gew.-%.

Des Weiteren handelt es sich beim Bestandteil a) bevorzugt um wenigstens ein Oxid von wenigstens einem der Elemente Si, Al, Ti und Zr.

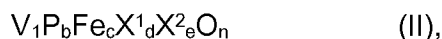
- 5 Erfindungsgemäß besonders günstig sind die Kombinationen Titanoxid als Bestandteil a) sowie Bor- und Phosphoroxid als Bestandteil b), bzw. Siliziumdioxid-Aluminiumoxid als Bestandteil a) sowie Boroxid als Bestandteil b), bzw. Aluminiumoxid als Bestandteil a) sowie Boroxid oder Phosphoroxid als Bestandteil b). Umfassen die vorstehend ausgeführten Katalysatoren zusätzlich eine Heteropolysäure, so enthält diese bevorzugt wenigstens eines der Elemente P, B und Si als Heteroatom. Umfassen die vorgenannten Katalysatoren einen Bestandteil c), so beläuft sich dessen Menge normalerweise auf 0,01 bis 10 mmol pro Gramm Katalysator und vielfach auf 0,03 bis 5 mmol pro Gramm Katalysator. Dabei ist es günstig, wenn die Katalysatoren als Bestandteil c) sowohl wenigstens eines der Oxide als auch wenigstens eine der Heteropolysäuren aufweisen.
- 10
- 15 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird die Reaktionszone B jedoch mit Aldolkondensationskatalysatoren B beschickt, deren Aktivmasse ein Vanadin-Phosphoroxid und/oder ein mit von Vanadin und Phosphor verschiedenen Elementen dotiertes Vanadin-Phosphoroxid ist (zusammengefasst in der Literatur auch als V-P-O-Katalysatoren bezeichnet).
- 20 Derartige Katalysatoren sind in der Literatur vorbeschrieben und werden dort insbesondere als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen (insbesondere n-Butan, n-Butene und/oder Benzol) zu Maleinsäureanhydrid empfohlen.
- 25 Überraschenderweise eignen sich diese aus dem Stand der Technik für vorgenannte Partialoxidationen bekannten Katalysatoren grundsätzlich als Aldolkondensationskatalysatoren B zur Beschickung der Reaktionszone B. Sie zeichnen sich durch besonders hohe Selektivitäten der Zielproduktbildung (der Acrylsäurebildung) aus (bei gleichzeitig hohen Formaldehydumsätzen)
- 30 Demgemäß können als Aldolkondensationskatalysatoren B beim erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise alle diejenigen eingesetzt werden, die in den Schriften US-A 5,275,996, US-A 5,641,722, US-A 5,137,860, US-A 5,095,125, DE-69702728 T2, WO 2007/012620, WO 2010/072721, WO 2001/68245, US-A 4,933,312, WO 2003/078310, Journal of Catalysis 107, Seite 201-208 (1987), DE-A 102008040094, WO 97/12674, „Neuartige Vanadium (IV)-
- 35 phosphate für die Partialoxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen-Synthesen, Kristallstrukturen, Redox-Verhalten und katalytische Eigenschaften, Dissertation von Dipl.Chem. Ernst Benser, 2007, Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn“, WO 2010/072723, „Untersuchung von V-P-O-Katalysatoren für die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure, Dissertation von Dipl.Chem. Thomas Quandt, 1999, Ruhr-Universität Bochum“, WO 2010/000720, WO
- 40 2008/152079, WO 2008/087116, DE-A 102008040093, DE-A 102005035978 und DE-A 102007005602 sowie in dem in diesen Schriften gewürdigten Stand der Technik offenbart sind.

Im besonderen gilt dies für alle beispielhaften Ausführungsformen des vorstehenden Standes der Technik, insbesondere diejenigen der WO 2007/012620.

Das Phosphor/Vanadin-Atomverhältnis in den undotierten oder dotierten Vanadin-
 5 Phosphoroxiden beträgt erfindungsgemäß vorteilhaft 0,9 bis 2,0, bevorzugt 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 1,1. Die arithmetisch mittlere Oxidationsstufe des Vanadins beträgt in ihnen vorzugsweise +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt 4,0 bis 4,3. Ferner besitzen diese Aktivmassen vorteilhaft eine spezifische BET-
 10 Oberfläche von ≥ 15 m²/g, bevorzugt von ≥ 15 bis 50 m²/g und ganz besonders bevorzugt von ≥ 15 bis 40 m²/g. Sie weisen vorteilhaft ein Poren Gesamtvolumen von $\geq 0,1$ ml/g, bevorzugt von 0,15 bis 0,5 ml/g und ganz besonders bevorzugt von 0,15 bis 0,4 ml/g auf. Angaben zu Poren-
 gesamt volumina beziehen sich in dieser Schrift auf Bestimmungen mit der Methode der Quecksilberporosimetrie in Anwendung des Messgerätes Auto Pore 9220 der Fa. Micromeritics GmbH, DE-4040 Neuss (Bandbreite 30 Å bis 0,3 mm). Wie bereits ausgeführt, können die Vanadin-
 15 Phosphoroxid-Aktivmassen mit von Vanadin und Phosphor verschiedenen Promotorelementen dotiert sein. Als derartige Promotorelemente kommen die von P und V verschiedenen Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems in Betracht. Dotierte Vanadin-Phosphoroxide offenbaren beispielsweise die WO 97/12674, die WO 95/26817, die US-A 5,137,860, die US-A 5,296,436, die US-A 5,158,923, die US-A 4,795,818 und die WO 2007/012620.

20 Erfindungsgemäß bevorzugte Promotoren sind die Elemente Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Molybdän, Zink, Hafnium, Zirkon, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Eisen, Bor, Silizium, Zinn, Niob, Kobalt und Wismut, unter denen neben Eisen insbesondere Niob, Molybdän, Zink und Wismut bevorzugt sind. Die Vanadin-Phosphoroxid-Aktivmassen können eines oder mehrere Promotorelemente enthalten. Der Gesamtgehalt an Promotoren in der katalytischen Aktivmasse beträgt, auf deren Gewicht bezogen, in der Regel nicht mehr als 5 Gew.-% (das einzelne Promotorelement jeweils als elektrisch neutrales Oxid gerechnet, in welchem das Promotorelement die gleiche Ladungszahl (Oxidationszahl) wie in der Aktivmasse aufweist).

30 Als Aktivmassen für Aldolkondensationskatalysatoren B zur Beschickung der Reaktionszone B kommen somit insbesondere Multielementoxidaktivmassen der allgemeinen Formel II,



35 in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

- X¹ = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn und/oder Nb, vorzugsweise Nb, Mo, Zn und/oder Hf,
 40 X² = Li, K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,
 b = 0,9 bis 2,0, vorzugsweise 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 1,1,

c = ≥ 0 bis 0,1,

d = ≥ 0 bis 0,1,

e = ≥ 0 bis 0,1, und

5 n = der stöchiometrische Koeffizient des Elementes Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in II bestimmt wird,

in Betracht.

10 Unabhängig von den stöchiometrischen Koeffizienten d, e und b beträgt der stöchiometrische Koeffizient c erfindungsgemäß vorteilhaft in Aktivmassen der allgemeinen Formel II 0,005 bis 0,1, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 und besonders vorteilhaft 0,005 bis 0,02.

15 Die Aldolkondensationskatalysatoren B können die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel II beispielsweise in reiner, unverdünnter Form oder mit einem oxidischen, im Wesentlichen inerten, Verdünnungsmaterial verdünnt als sogenannte Vollkatalysatoren enthalten. Als erfindungsgemäß geeignete inerte Verdünnungsmaterialien seien z.B. feinteiliges Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Unverdünnte Vollkatalysatoren sind erfindungsgemäß bevorzugt. Die Vollkatalysatoren können
20 grundsätzlich jedwede Form aufweisen. Bevorzugte Vollkatalysatorformkörper sind Kugeln, Vollzylinder, Hohlzylinder und Trilobe, deren Längsausdehnung in allen Fällen vorteilhaft 1 bis 10 mm beträgt.

25 Im Fall von Vollkatalysatorformkörpern erfolgt die Formgebung vorteilhaft mit Vorläuferpulver, das erst nach der Formgebung calciniert wird. Die Formgebung erfolgt üblicherweise unter Zusatz von Formgebungshilfsmitteln wie z.B. Graphit (Gleitmittel) oder mineralischen Fasern (Verstärkungshilfsmittel). Geeignete Formgebungsverfahren sind die Tablettierung, das Strangpressen und das Extrudieren.

30 Der äußere Durchmesser von zylindrischen Vollkatalysatoren beträgt anwendungstechnisch zweckmäßig 3 bis 10 mm, bevorzugt 4 bis 8 mm und vor allem 5 bis 7 mm. Ihre Höhe beträgt vorteilhaft 1 bis 10 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm und vor allem 3 bis 5 mm. Im Fall von Hohlzylindern gilt dasselbe. Zusätzlich beträgt der Innendurchmesser der von oben nach unten hindurchlaufenden Öffnung vorteilhaft 1 bis 8 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm und ganz besonders bevorzugt
35 2 bis 4 mm. Eine Wanddicke von 1 bis 3 mm ist bei Hohlzylindern anwendungstechnisch zweckmäßig. Selbstverständlich können die dotierten oder undotierten Vanadin-Phosphoroxid-Aktivmassen auch in Pulverform oder als Schalenkatalysatoren mit einer auf die Oberfläche von inerten Trägerformkörpern aufgebrachtten Aktivmassenschale als Aldolkondensationskatalysatoren B in der Reaktionszone B zum Einsatz kommen. Die Herstellung der Schalenkatalysatoren, die Schalendicke und die Geometrie der inerten Trägerformkörper kann dabei wie im Fall
40 der Schalenkatalysatoren für die Reaktionszone A beschrieben gewählt werden.

Im Übrigen kann die Herstellung von dotierten oder undotierten Vanadin-Phosphoroxid-Aktivmassen sowie von aus selbigen gefertigten Vollkatalysatoren wie in den Schriften des Standes der Technik beschrieben erfolgen, auf die in dieser Patentanmeldung Bezug genommen wird.

5

Dies sind insbesondere die Schriften WO 2007/012620, WO 2010/07273, WO 2010/000720 und WO 2010/000764.

Beispielsweise kann wie folgt vorgegangen werden:

10

a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadinverbindung (z.B. V_2O_5) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z.B. iso-Butanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt auf 100 bis 120°C;

15

b) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf vorteilhaft 40 bis 90°C;

c) Wahlweise Zugabe von Dotierelemente enthaltenden Verbindungen wie z.B. Eisen(III)phosphat;

20

d) Erneutes Erwärmen auf 75 bis 205°C, bevorzugt 100 bis 120°C;

e) Isolierung der gebildeten festen V, P, O und z.B. Fe enthaltenden Vorläufermasse (z.B. durch Filtrieren);

25

f) Trocknung und/oder thermische Vorbehandlung der Vorläufermasse (wahlweise bis zur beginnenden Vorformierung durch Wasserabspaltung aus der Vorläufermasse);

30

g) Zugabe von Formgebungshilfsmittel wie z.B. feinteiligem Graphit bzw. mineralischen Fasern und anschließend Formgebung zum Vollkatalysatorvorläuferformkörper durch z.B. Tablettieren;

35

h) Daran anschließend thermische Behandlung der gebildeten Katalysatorvorläuferformkörper durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält (z.B. wie in der WO 2003/078310 auf Seite 20, Zeile 16 bis Seite 21, Zeile 35 beschrieben). Die Temperatur der thermischen Behandlung überschreitet in der Regel 250°C, vielfach 300°C oder 350°C, jedoch normalerweise nicht 600°C, vorzugsweise nicht 550°C und ganz besonders bevorzugt nicht 500°C.

40

Die Belastung der Katalysatorbeschickung der Reaktionszone B mit im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltenem Formaldehyd kann erfindungsgemäß z.B. 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis

50 und besonders bevorzugt 3 bis 30 oder 4 bis 10 NI/l·h betragen. Der Begriff der Belastung wird dabei so wie in der DE-A 19927624 definiert verwendet. Sowohl in der Reaktionszone A als auch in der Reaktionszone B kann das jeweilige Katalysatorfestbett (auch im Fall einer Abschnitt 1/Abschnitt 2 Aufteilung in der Reaktionszone A) nur aus Aktivmasse aufweisenden Katalysatoren als auch aus einem Gemisch aus Aktivmasse aufweisenden Katalysatoren und inerten Formkörpern bestehen.

Insbesondere bei Verwendung von V-P-O-Katalysatoren als Aldolkondensationskatalysatoren in der Reaktionszone B, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs B durch die Reaktionszone B, wenigstens 95 mol-%, meist wenigstens 98 mol-% des im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltenen Formaldehyds umgesetzt. Die Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Formaldehyd, beträgt dabei in der Regel ≥ 95 mol-%, häufig ≥ 98 mol-%.

15 Zur Ausführung der Reaktionszone B eignen sich erfindungsgemäß diejenigen Wärmeaustauscherreaktoren, die bereits zur Verwirklichung der Reaktionszone A empfohlen wurden.

Wie bereits erwähnt, wird Formaldehyd großtechnisch durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Methanol hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formaldehydquelle zur Bildung des Reaktionsgaseingangsgemischs B ist daher das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd.

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfasst das erfindungsgemäße Verfahren daher eine weitere, eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist und umfasst vorteilhaft die folgenden zusätzlichen Maßnahmen:

- durch eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Methanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs C hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone C im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenes Methanol heterogen katalysiert zu Formaldehyd und Wasserdampf oxidiert, so dass ein Formaldehyd, Wasserdampf sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch C entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch C die Reaktionszone C verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone C strömenden Reaktionsgaseingangsgemisch C auf seinem Weg durch die Reaktionszone C wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann.

40 Der die Reaktionszone C verlassende, Formaldehyd enthaltende Strom an Produktgasgemisch C kann dann als solcher (d.h., ohne zuvor an ihm ein Abtrennverfahren durchzuführen) verwendet werden, um das Reaktionsgaseingangsgemisch B zu erzeugen. In der Regel wird man zu

diesem Zweck das Produktgasgemisch C beim Verlassen der Reaktionszone C zunächst abkühlen (abschrecken), um unerwünschte Folgereaktionen im Produktgasgemisch C vorab seiner Einbringung in das Reaktionsgaseingangsgemisch B zu mindern. In typischer Weise wird es möglichst rasch auf Temperaturen von 150 bis 350°C, bzw. 200 bis 250°C abgekühlt.

5

Wahlweise kann aus dem Produktgasgemisch C aber auch in einer Trennzone T* zunächst eine Teil- oder die Gesamtmenge von darin gegebenenfalls noch enthaltenem, in der Reaktionszone C nicht umgesetztem, Methanol abgetrennt, und anschließend das dabei verbleibende, Formaldehyd enthaltende Produktgasgemisch C* (das im Rahmen der Abtrennung den

10

flüssigen Aggregatzustand durchlaufen kann) zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B verwendet werden. Anwendungstechnisch vorteilhaft wird man die Abtrennung rektifikativ vornehmen. Zu diesem Zweck kann das Produktgasgemisch C, wahlweise nach zuvor erfolgter direkter oder indirekter Abkühlung, der entsprechenden mit Kühlkreisen versehenen Rektifikationskolonne gasförmig zugeführt werden. Selbstverständlich können aber aus dem

15

Produktgasgemisch C heraus zunächst diejenigen Bestandteile, deren Siedepunkt bei Normaldruck (10^5 Pa) kleiner oder gleich groß wie der Siedepunkt von Formaldehyd ist, in die flüssige Phase überführt (z.B. durch Kondensation) und die Rektifikation aus der flüssigen Phase heraus vorgenommen werden. In der Regel geht mit einer solchen Methanolabtrennung auch eine

20

Abtrennung von im Produktgasgemisch C enthaltenem Wasserdampf einher. Zum Zweck der vorstehend erwähnten Direktkühlung kann z.B. der Rektifikationskolonne aus deren Sumpfbereich entnommene und gegebenenfalls durch indirekten Wärmeaustausch zusätzlich abgekühlte Flüssigphase eingesetzt werden, die über entsprechende Düsen in feinteilige Tröpfchen versprüht wird, die die erforderliche große Wärmeaustauscherfläche für das heiße Produktgasgemisch C zur Verfügung stellen. Das abgetrennte Methanol wird man erfindungsgemäß zweckmäßig

25

in die Reaktionszone C rückführen und zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C mitverwenden (vgl. DE-A 1618413). Eine Abtrennung von Methanol vom Produktgasgemisch C vorab dessen Verwendung zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B wird in der Regel dann vorgenommen, wenn die Reaktionszone C so gestaltet wird, dass der resultierende Umsatz an Methanol in der Reaktionszone C, bezogen auf einen Einmaldurchgang

30

des Produktgasgemischs C durch die Reaktionszone C, nicht mehr als 90 mol-% beträgt. Selbstverständlich kann eine solche Methanolabtrennung aber auch bei entsprechenden Methanolumsätzen von nicht mehr als 95 mol-% angewendet werden. Beispielsweise kann eine solche Methanolabtrennung wie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11, 5th Ed., VCH Weinheim auf Seite 626 ff beschrieben vorgenommen werden.

35

Die zur Beschickung der Reaktionszone C besonders geeigneten Oxidationskatalysatoren C lassen sich im Wesentlichen in zwei Gruppen aufteilen.

40

Die erste der beiden Gruppen umfasst die sogenannten Silberkontakte (Silberkatalysatoren), die als Aktivmasse elementares Silber aufweisen, dessen Reinheit vorzugsweise $\geq 99,7$ Gew.-% vorteilhaft $\geq 99,8$ Gew.-%, vorzugsweise $\geq 99,9$ Gew.-% und ganz besonders bevorzugt $\geq 99,99$ Gew.-% beträgt. Die zugehörigen Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gas-

phasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd an diesen „Silberkontakten“ werden im Stand der Technik als Silberverfahren bezeichnet (vgl. z.B. „A. Nagy, G. Mestl: High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts, Appl. Catal. 188 (1999), S. 337 bis 353“, „H. Schubert, U. Tegtmayr, R. Schlögl: On the mechanism of the selective oxidation of methanol over elemental silver, Catalyst Letters, 28 (1994), S. 383 bis 395“, „L. Lefferts, Factors controlling the selectivity of silver catalysts for methanol oxidation, Dissertation, Universität Twente (1987)“ und die DE-A 2334981).

Erfindungsgemäß vorteilhafte Silber-Oxidationskatalysatoren C zur Beschickung der Reaktionszone C sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11, 5th Ed., VCH, Weinheim, S. 619 bis 652, oder in Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, 4th Ed., Wiley & Sons, New York, S. 929 bis 949, in der DE-AS 1231229, in der DE-AS 1294360, in der DE-A 1903197 und in der BE-Patentschrift 683130 offenbart. Üblicherweise handelt es sich um durch Elektrolyse wässriger Silbersalzlösungen abgeschiedene Kristalle (deren Form auch rund sein kann) von elementarem Silber (vorzugsweise der oben genannten Reinheit), die auf einer perforierten Unterlage (z.B. eine Lochplatte, ein Sieb oder ein Maschennetzwerk (vorzugsweise ebenfalls aus Silber gefertigt)) als Katalysatorfestbett aufgeschüttet werden (typische Schütthöhen betragen 10 bis 50 mm, häufig 15 bis 30 mm). Der Gesamtgehalt an im katalytisch aktiven Silber von Ag verschiedenen elementar vorliegenden Metallen (z.B. Cu, Pd, Pb, Bi, Fe, Pt und Au) beträgt vorteilhaft ≤ 2000 Gew.ppm, besser ≤ 1000 Gew.ppm, vorzugsweise ≤ 100 Gew.ppm und besonders bevorzugt ≤ 50 Gew.ppm oder ≤ 30 Gew.ppm. Die Längsausdehnung der Silberkristalle liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 5 mm und nimmt vorzugsweise in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemischs C zu. Vorzugsweise wird das Silberfestbett als ein Zweischichtenbett ausgeführt, wobei die untere Schicht z.B. 15 bis 40 mm, vorzugsweise 20 bis 30 mm stark ist und zu wenigstens 50 Gew.-% aus Silberkristallen der Korngröße 1 bis 4 mm, vorzugsweise 1 bis 2,5 mm besteht. Die obere Schicht kann z.B. über eine Stärke (Schichtdicke) von 0,75 bis 3 mm, vorzugsweise 1 bis 2 mm verfügen und aus Kristallen mit Korngrößen (Längsausdehnungen) von 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,75 mm bestehen. Die Anströmung mit Reaktionsgaseingangsgemisch C erfolgt in diesem Fall von oben nach unten.

Um einem die Performance des Katalysatorfestbetts mindernden Zusammensintern der Silberkristalle mit zunehmender Betriebsdauer (bei vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen) entgegenzuwirken, empfiehlt die WO 2010/022923 die Silberkristalle mit einer dünnen porösen Schicht aus oxidischem Material wenigstens eines der Elemente Al, Si, Zr und Ti zu überziehen (die Schichtdicke kann 0,3 bis 10 μm , vorzugsweise 1,0 bis 5,0 μm , besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 μm und am besten etwa 3 μm betragen), und auf diese Weise eine Verlängerung der Standzeit des Katalysatorfestbetts zu erreichen.

Der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol beträgt beim Silberverfahren normalerweise wenigstens 5 Vol.-%, meist wenigstens 10 Vol.-% und kann sich auf bis zu 60

Vol.-% erstrecken. Vorzugsweise beträgt der vorgenannte Methanolgehalt beim Silberverfahren 15 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 20 bis 40 bzw. bis 30 Vol.-%.

5 Darüber hinaus beträgt das Verhältnis der im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenen molaren Menge an molekularem Sauerstoff (n_O) zur im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenen molaren Menge an Methanol (n_{Me}), $n_O : n_{Me}$, beim Silberverfahren normalerweise weniger als 1 (< 1), vorzugsweise $\leq 0,8$. Besonders bevorzugt wird es 0,2 bis 0,6 und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 oder 0,4 bis 0,5 betragen. In der Regel wird $n_O : n_{Me}$ beim Silberverfahren nicht weniger als 0,1 betragen.

10 Das zu den inerten Verdünnungsgasen für die Reaktionszone A Gesagte, gilt beim Silberverfahren im Wesentlichen auch für die Reaktionszone C. Beispiele für beim Silberverfahren im Reaktionsgaseingangsgemisch C verwendbare inerte Verdünnungsgase sind H_2O , CO_2 , N_2 und Edelgase wie Ar sowie Gemische aus den vorgenannten Gasen.

15 Als von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wird beim Silberverfahren auch für das Reaktionsgaseingangsgemisch C molekularer Stickstoff bevorzugt. Dessen Vorteilhaftigkeit beruht nicht zuletzt darauf, dass molekularer Stickstoff in Luft als natürlicher Begleiter von molekularem Sauerstoff auftritt, was Luft zu einer bevorzugten Quelle des in der Reaktionszone C benötigten molekularen Sauerstoffs macht. Selbstverständlich kann beim Silberverfahren erfindungsgemäß aber auch reiner molekularer Sauerstoff, oder mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft, oder ein sonstiges Gemisch aus molekularem Sauerstoff und inertem Verdünnungsgas als Sauerstoffquelle verwendet werden.

20 In typischer Weise enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch C beim Silberverfahren 20 bis 80 Vol.-%, oder 30 bis 70 Vol.-%, oder 40 bis 60 Vol.-% an inertem Verdünnungsgas. Selbiges kann völlig frei von Wasserdampf sein. D.h., das Reaktionsgaseingangsgemisch C kann beim Silberverfahren 20 bis 80 Vol.-%, oder 30 bis 70 Vol.-%, oder 40 bis 60 Vol.-% an molekularem Stickstoff enthalten. Aus ähnlichen Gründen wie im Reaktionsgaseingangsgemisch A wird aber
30 beim Silberverfahren auch im Reaktionsgaseingangsgemisch C in der Regel Wasserdampf als inertes Verdünnungsgas mitverwendet.

Grundsätzlich kann das Reaktionsgaseingangsgemisch C beim Silberverfahren > 0 bis 50 Vol.-% an H_2O enthalten. Aus vergleichbaren Gründen wie im Fall des Reaktionsgaseingangsgemischs A ist es jedoch erfindungsgemäß vorteilhaft, den H_2O -Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C beim Silberverfahren vergleichsweise zu beschränken.
35

D.h., vorzugsweise enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch C beim Silberverfahren ≥ 5 bis 45 Vol.-% an H_2O , mit Vorteil ≥ 10 bis 40 Vol.-% und besonders vorteilhaft 15 bis 35 Vol.-%, oder 20 bis 30 Vol.-% an H_2O . Als Inertgasquelle kann beim Silberverfahren auch für das Reaktionsgaseingangsgemisch C der in der Trennzone T anfallende Stoffstrom Z verwendet werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird daher beim Silberverfahren ein Teilstrom des Stoff-
40

stroms Z zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C in die Reaktionszone C rückgeführt.

5 D.h., erfindungsgemäß geeignete Reaktionsgaseingangsgemische C können beim Silberverfahren z.B. 10 bis 50 Vol.-% H₂O und 20 bis 60 Vol.-% an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas (z.B. N₂, oder N₂+CO₂, oder N₂+Edelgas (z.B. Ar), oder N₂+CO₂+Edelgas (z.B. Ar) enthalten.

10 Selbstverständlich können Reaktionsgaseingangsgemische C beim Silberverfahren auch 10 bis 40 Vol.-% H₂O und 30 bis 60 Vol.-% an von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgasen (z.B. die vorgenannten) enthalten.

15 Natürlich kann das Reaktionsgaseingangsgemisch C beim Silberverfahren aber auch 20 bis 40 Vol.-% H₂O und 30 bis 50 Vol.-% an von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgasen (z.B. die vorgenannten) enthalten.

20 Prinzipiell kann beim Silberverfahren das Reaktionsgasgemisch C durch die Reaktionszone C sowohl hindurchgedrückt als auch hindurchgesaugt werden. Dem entsprechend kann der Arbeitsdruck beim Silberverfahren innerhalb der Reaktionszone C sowohl $\geq 10^5$ Pa als auch $< 10^5$ Pa betragen. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der Arbeitsdruck beim Silberverfahren in der Reaktionszone C 10^3 bis 10^6 Pa, vorzugsweise 10^4 bis $5 \cdot 10^5$ Pa, besonders bevorzugt 10^4 bis $2 \cdot 10^5$ Pa und besonders bevorzugt $0,5 \cdot 10^5$ Pa bis $1,8 \cdot 10^5$ Pa betragen.

25 Die Temperatur des Reaktionsgasgemischs C (der Begriff des Reaktionsgasgemischs C umfasst in vorliegender Anmeldung alle in der Reaktionszone C auftretenden Gasgemische, die zwischen dem Reaktionsgaseingangsgemisch C und dem Produktgasgemisch C liegen) wird beim Silberverfahren innerhalb der Reaktionszone C normalerweise im Bereich von 400 bis 800°C, vorzugsweise im Bereich von 450 bis 800°C und besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 800°C liegen. Der Begriff der Temperatur des Reaktionsgasgemischs C (in dieser

30 Schrift auch als Reaktionstemperatur in der Reaktionszone C bezeichnet) meint dabei in erster Linie diejenige Temperatur, die das Reaktionsgasgemisch C ab Erreichen eines Umsatzes des im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenen Methanols von wenigstens 5 mol-% bis zum Erreichen des entsprechenden Endumsatzes des Methanols innerhalb der Reaktionszone C aufweist.

35 Erfindungsgemäß vorteilhaft liegt die Temperatur des Reaktionsgaseingangsgemischs C beim Silberverfahren über die gesamte Reaktionszone C in den vorgenannten Temperaturbereichen.

40 Mit Vorteil wird beim Silberverfahren auch das Reaktionsgaseingangsgemisch C der Reaktionszone C bereits mit einer im vorgenannten Bereich liegenden Temperatur zugeführt. Häufig befindet sich beim Silberverfahren am Eingang in die Reaktionszone C in Strömungsrichtung vorab der eigentlichen katalytisch aktiven Katalysatorbeschickung (die auch mit inerten Formkör-

pern verdünnt sein kann) eine Beschickung der Reaktionszone C mit festem inertem Material oder von mit derartigem inertem Material hoch verdünnter katalytisch aktiver Katalysatorbeschickung. Beim Durchströmen einer solchen Vorabbeschickung der Reaktionszone C kann die Temperatur des der Reaktionszone C beim Silberverfahren zugeführten Reaktionsgasein-

5 gangsgemischs C vergleichsweise einfach auf den Wert eingestellt werden, mit dem das Reaktionsgaseingemisch C beim Silberverfahren in die eigentliche katalytisch aktive Katalysatorbeschickung der Reaktionszone C eintreten soll.

Wird die Temperatur des Reaktionsgaseingemischs C beim Silberverfahren innerhalb der Reaktionszone C auf Werte von 450 bis 650°C, vorzugsweise 500 bis 600°C begrenzt, wird der Umsatz an Methanol in der Regel ≤ 90 mol-%, häufig ≤ 85 mol-% oder ≤ 80 mol-% betragen, während die Selektivität der Formaldehydbildung bei Werten ≥ 90 mol-%, vielfach ≥ 93 mol-% oder ≥ 95 mol-% liegt. In diesem Fall (bei dem der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingemischs vorzugsweise < 10 Vol.-% beträgt) ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, vom Produktgaseingemisch C vorab seiner Verwendung zur Erzeugung des Reaktionsgaseingemischs B wenigstens eine Teilmenge an nicht umgesetztem Methanol abzutrennen und in die Erzeugung des Reaktionsgaseingemischs C rückzuführen.

10

15

Erfindungsgemäß vorteilhaft wird die Temperatur des Reaktionsgaseingemischs C beim Silberverfahren innerhalb der Reaktionszone C daher 550 bis 800°C, vorzugsweise 600 bis 750°C und besonders bevorzugt 650 bis 750°C betragen.

20

Gleichzeitig wird der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingemischs C beim Silberverfahren vorteilhaft auf Werte ≥ 10 Vol.-%, vorzugsweise ≥ 15 Vol.-% und besonders vorteilhaft ≥ 20 Vol.-% eingestellt. Sowohl die erhöhte Temperatur als auch der erhöhte Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingemischs C wirken sich beim Silberverfahren vorteilhaft auf den Methanolumsatz (bezogen auf einen Einmaldurchgang des Reaktionsgaseingemischs C durch die Reaktionszone C) aus. In der Regel wird dieser Umsatz > 90 mol-%, vielfach ≥ 92 mol-%, oder ≥ 95 mol-% und häufig sogar ≥ 97 mol-% (vgl. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 11, 5th Ed., VCH Weinheim auf Seite 625 ff) betragen (die trotz der vergleichsweise geringen Verhältnisse $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ im Reaktionsgaseingemisch C beim Silberverfahren zu erreichenden hohen Methanolumsätze sind vor allem darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Temperatur des Reaktionsgaseingemischs C in der Reaktionszone C die exotherme Partialoxidation $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ zunehmend von der endothermen Dehydrierung $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2$ begleitet wird). Auf diese Weise können beim Silberverfahren regelmäßig auf einen Einmaldurchgang des Reaktionsgaseingemischs C durch die Reaktionszone C sowie die dabei umgesetzte molare Menge an Methanol bezogene Ausbeuten an Formaldehyd von ≥ 85 mol-%, meist ≥ 87 mol-% und vielfach ≥ 89 mol-% erzielt werden. Im Übrigen kann man das Silberverfahren wie in den diesbezüglich bereits erwähnten Schriften des Standes der Technik oder wie in den Schriften US-A 4080383, US-A 3994977, US-A 3987107, US-A 4584412 und US-A 4343954 beschrieben durchführen. Selbstverständlich kann beim beschriebenen Silberverfahren nicht nur vergleichsweise reines Methanol als Rohstoff (Quelle)

25

30

35

40

eingesetzt werden. Erfindungsgemäß diesbezüglich geeignete Methanol-Rohstoffe sind auch wässrige Methanollösungen und technisches Methanol, die nach entsprechendem Verdampfen zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C verwendet werden können.

- 5 Zur Ausführung des Silberverfahrens eignen sich in der Reaktionszone C neben den im vorgenannten Stand der Technik empfohlenen Reaktoren unter anderem auch diejenigen Wärmeaustauscherreaktoren, die bereits zur Verwirklichung der Reaktionszone A empfohlen wurden. Die Belastung des mit Silberkristallen beschickten Reaktors mit im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenem Methanol wird in der Regel $(0,5 \text{ bis } 6) \cdot 10^3 \text{ kg Methanol pro m}^2$ des Reaktorquerschnitts bzw. des Querschnitts des Katalysatorfestbetts betragen.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd jedoch nach dem FORMOX-Verfahren durchgeführt.

- 15 Im Unterschied zum Silberverfahren wird das FORMOX-Verfahren an Oxidationskatalysatoren C durchgeführt, deren Aktivmasse ein Mischoxid ist, das wenigstens ein Übergangsmetall im oxidierten Zustand aufweist (vgl. z.B. WO 03/053556 und die EP-A 2213370). Der Begriff „Übergangsmetalle“ meint dabei die chemischen Elemente des Periodensystems mit den Ordnungszahlen von 21 bis 30, von 39 bis 48 und von 57 bis 80.

- 20 Erfindungsgemäß bevorzugt enthalten vorgenannte Mischoxidaktivmassen wenigstens eines der Übergangsmetalle Mo und V in oxidiertem Zustand. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den vorgenannten Aktivmassen um wenigstens die Elemente Fe und Mo im oxidierten Zustand aufweisende Mischoxide (vgl. z.B. US-A 3983073, US-A 25 3978136, US-A 3975302, US-A 3846341, US-A 3716497, US-A 4829042, EP-A 2213370 sowie WO 2005/063375, US 3408309, US-A 3198753, US-A 3152997, WO 2009/1489809, DE-A 2145851, WO 2010/034480, WO 2007/059974 und „Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts, Ana Paula Vieira Soares and Manuel Farinha Portela and Alain Kiennemann in *Catalysis Review* 47, pages 125 to 174 (2004)“ und den in diesen Schriften zitierten Stand der Technik).

- Ein weiterer Unterschied zwischen dem Silber- und dem FORMOX-Verfahren besteht darin, dass das Verhältnis der im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenen molaren Menge an molekularem Sauerstoff (n_{O}) zur im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenen molaren Menge an Methanol (n_{Me}), $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$, normalerweise wenigstens 1 oder größer als 1 (≥ 1), vorzugsweise $\geq 1,1$ ist. In der Regel wird das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ im Reaktionsgaseingangsgemisch C beim FORMOX-Verfahren jedoch nicht mehr als 5, häufig nicht mehr als 4 betragen. Erfindungsgemäß vorteilhafte Verhältnisse $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ betragen im Reaktionsgaseingangsgemisch C 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3. Darüber hinaus wird der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol beim FORMOX-Verfahren üblicherweise nicht mehr als 15 Vol.-%, meist nicht mehr als 11 Vol.-% betragen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gasgemische aus molekularem Stickstoff, molekularem Sauerstoff und Methanol mit einem Gehalt an moleku-

- larem Sauerstoff von nicht mehr als ca. 11 Vol-% molekularem Sauerstoff außerhalb des Explosionsbereichs liegen. Normalerweise wird der Methanolgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C beim FORMOX-Verfahren ≥ 2 Vol.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Vol.-% und besonders bevorzugt 6 bis 9 Vol.-% oder 5 bis 7 Vol.-% betragen. Gasgemische aus molekularem Stickstoff, molekularem Sauerstoff und Methanol, deren Methanolgehalt $\leq 6,7$ Vol.-% beträgt, liegen unabhängig von ihrem Gehalt an molekularem Sauerstoff außerhalb des Explosionsbereichs, weshalb in diesem Konzentrationsbereich besonders hohe Verhältnisse $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ im Reaktionsgaseingangsgemisch C angewendet werden können.
- 10 Das FORMOX-Verfahren unterscheidet sich aber auch dadurch vom Silberverfahren, dass die mit diesem Verfahren, bezogen auf einen Einmaldurchgang des Reaktionsgaseingangs C durch die Reaktionszone C, erzielten Methanolumsätze im Wesentlichen unabhängig vom im Reaktionsgaseingangsgemisch C mitverwendeten inerten Verdünnungsgas regelmäßig > 90 mol-%, üblicherweise ≥ 92 mol-%, meist ≥ 95 mol-% und vielfach sogar ≥ 97 mol-% bzw. ≥ 98 mol-%, bzw. ≥ 99 mol-% betragen. Die damit einhergehenden Selektivitäten der Formaldehydbildung betragen regelmäßig ≥ 90 mol-%, meist ≥ 92 mol-% und vielfach ≥ 94 mol-% und häufig sogar ≥ 96 mol-%.
- 20 Als inerte Verdünnungsgase im Reaktionsgaseingangsgemisch C kommen erfindungsgemäß für das FORMOX-Verfahren in der Reaktionszone C ebenfalls Gase wie H_2O , N_2 , CO_2 und Edelgase wie Ar sowie Gemische aus vorgenannten Gasen in Betracht. Bevorzugtes von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas ist auch beim FORMOX-Verfahren im Reaktionsgaseingangsgemisch C molekularer Stickstoff.
- 25 Der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an inertem Verdünnungsgas (die Definition eines inerten Verdünnungsgases für die Reaktionszone C ist analog jener für die Reaktionszonen A und B) kann beim FORMOX-Verfahren 70 bis 95 Vol.-%, häufig 70 bis 90 Vol.-% und vorteilhaft 70 bis 85 Vol.-% betragen. D.h., der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an molekularem Stickstoff kann bei Anwendung des FORMOX-Verfahrens im Reaktionsgaseingangsgemisch C 70 bis 95 Vol.-%, oder 70 bis 90 Vol.-%, oder 70 bis 85 Vol.-% betragen. Erfindungsgemäß vorteilhaft kann das Reaktionsgaseingangsgemisch C beim FORMOX-Verfahren frei von Wasserdampf sein. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das Reaktionsgaseingangsgemisch C bei Anwendung eines FORMOX-Verfahrens in der Reaktionszone C aus ähnlichen Gründen wie im Fall des Reaktionsgaseingangsgemischs A einen geringen Wasserdampfgehalt aufweisen. In der Regel beträgt der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C beim FORMOX-Verfahren in der Reaktionszone C $\geq 0,1$ Vol.-% und ≤ 20 Vol.-% bzw. ≤ 10 Vol.-%, vorteilhaft $\geq 0,2$ Vol.-% und ≤ 7 Vol.-%, vorzugsweise $\geq 0,5$ und ≤ 5 Vol.-%.
- 35
- 40 Ein weiterer Vorteil der Anwendung eines FORMOX-Verfahrens in der Reaktionszone C liegt erfindungsgemäß darin begründet, dass sich die beschriebenen hohen Methanolumsätze bei

wesentlich niedrigeren Reaktionstemperaturen im Vergleich zur Anwendung eines Silberverfahrens einstellen.

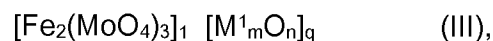
5 Die Temperatur des Reaktionsgasgemischs C wird beim FORMOX-Verfahren in der Reaktionszone C normalerweise im Bereich von 250 bis 500°C, vorzugsweise im Bereich von 300 bis 450°C und häufig im Bereich von 270 bis 400°C liegen. Die Begriffsbedeutung der „Temperatur des Reaktionsgasgemischs C“ entspricht beim FORMOX-Verfahren dabei derjenigen, die in dieser Schrift bereits beim Silberverfahren gegeben wurde.

10 Erfindungsgemäß vorteilhaft liegt die Temperatur des Reaktionsgasgemischs C (in dieser Schrift auch als Reaktionstemperatur in der Reaktionszone C bezeichnet) beim FORMOX-Verfahren über die gesamte Reaktionszone C in den vorgenannten Temperaturbereichen. Mit Vorteil wird auch beim FORMOX-Verfahren das Reaktionsgaseingangsgemisch C der Reaktionszone C bereits mit einer im vorgenannten Bereich liegenden Temperatur zugeführt. Häufig
15 befindet sich beim FORMOX-Verfahren am Eingang in die Reaktionszone C in Strömungsrichtung vorab der eigentlichen katalytisch aktiven Katalysatorbeschickung (die auch mit inerten Formkörpern verdünnt sein kann) eine Beschickung der Reaktionszone C mit festem inertem Material oder von mit derartigem inertem Material hochverdünnter katalytisch aktiver Katalysatorbeschickung. Beim Durchströmen einer solchen Vorabbeschickung der Reaktionszone C
20 kann die Temperatur des der Reaktionszone C beim FORMOX-Verfahren zugeführten Reaktionsgaseingangsgemischs C vergleichsweise einfach auf den Wert eingestellt werden, mit dem das Reaktionsgasgemisch C beim FORMOX-Verfahren in die eigentliche katalytisch aktive Katalysatorbeschickung der Reaktionszone C eintreten soll.

25 Hinsichtlich des Arbeitsdrucks in der Reaktionszone C gilt für das FORMOX-Verfahren das beim Silberverfahren Gesagte in entsprechender Weise.

Für das FORMOX-Verfahren besonders geeignete Mischoxidaktivmassen sind solche der allgemeinen Formel III,

30



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

35 M^1 = Mo und/oder Fe, oder
Mo und/oder Fe sowie bezogen auf die molare Gesamtmenge aus Mo und Fe eine molare Gesamtmenge von bis zu 10 mol-% (z.B. 0,01 bis 10 mol-%, oder 0,1 bis 10 mol-%), vorzugsweise nicht mehr als 5 mol-%,
von einem oder mehr als einem Element aus der Gruppe bestehend aus Ti, Sb, Sn,
40 Ni, Cr, Ce, Al, Ca, Mg, V, Nb, Ag, Mn, Cu, Co, Si, Na, K, Tl, Zr, W, Ir, Ta, As, P und B,

q = 0 bis 5, oder 0,5 bis 3, oder 1 bis 2,

m = 1 bis 3, und
n = 1 bis 6,

5 mit der Maßgabe, dass der Inhalt beider eckiger Klammern elektrisch neutral ist, d.h., keine elektrische Ladung aufweist.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten Mischoxidaktivmassen III weniger als 50 mol-%, besonders bevorzugt weniger als 20 mol-% und besonders bevorzugt weniger als 10 mol-% des in der Mischoxidaktivmasse III enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +2, und die jeweils restliche
10 Menge des in ihnen enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +3. Ganz besonders bevorzugt enthält die Mischoxidaktivmasse III das gesamte in ihr enthaltene Fe in der Oxidationsstufe +3.

Das Verhältnis $n_{\text{Mo}} : n_{\text{Fe}}$ von in einer Mischoxidaktivmasse III enthaltener molarer Menge an Mo (n_{Mo}) zu in derselben Mischoxidaktivmasse enthaltener molarer Menge an Fe (n_{Fe}) beträgt vorzugsweise 1:1 bis 5:1.
15

Ferner ist es erfindungsgemäß vorteilhaft wenn $M^1 = \text{Mo}$ und $m = 1$ sowie $n = 3$ ist. Erfindungsgemäß vorteilhafte Mischoxidaktivmassen sind auch dann gegeben, wenn $M^1 = \text{Fe}$ und $m = 2$ sowie $n = 3$ ist.
20

Erfindungsgemäß günstige Mischoxidaktivmassen III sind ferner solche, deren Stöchiometrie so beschaffen ist, dass sie sich formal als ein Gemisch aus MoO_3 und Fe_2O_3 betrachten (darstellen) lassen und der MoO_3 -Gehalt des Gemischs 65 bis 95 Gew.-% und der Fe_2O_3 -Gehalt des Gemischs 5 bis 35 Gew.-% beträgt.
25

Die Herstellung von Mischoxidaktivmassen III kann wie in den angeführten Schriften des Standes der Technik beschrieben erfolgen.

In der Regel wird man dabei so vorgehen, dass man aus Quellen der katalytisch aktiven Oxidmasse III ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, der Stöchiometrie der gewünschten Oxidmasse III entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch (eine Vorläufermasse) erzeugt und dieses bei Temperaturen von 300 bis 600°C, vorzugsweise 400 bis 550°C calciniert (thermisch behandelt). Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (oder ein anderes Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie
30 auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. ein Gemisch aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie NH_3 und CO) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer wird in der Regel einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Höhe der Calcinationstemperatur ab.
35

Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Mischoxidaktivmassen III kommen insbesondere solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen (Quellen) kann in trockene-
40

- ner oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form von wässrigen Suspensionen und/oder Lösungen miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird.
- 5
- 10 Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Bevorzugt werden aus den Ausgangsverbindungen wenigstens zwei wässrige Lösungen hergestellt, von denen wenigstens eine eine saure Lösung und wenigstens eine eine ammoniakalische (basische) Lösung ist.
- 15 Beim Zusammengeben der wässrigen Lösungen kommt es in der Regel zu Fällungsreaktionen, bei denen sich Vorläuferverbindungen der Multimetalloxidaktivmasse III ausbilden.
- Anschließend wird die erhaltene wässrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozess beispielsweise durch Sprühtrocknung erfolgen kann.
- 20 Die nach dem Calcinieren der Trockenmasse erhaltene katalytisch aktive Oxidmasse kann in feinteiliger Form als solche, oder mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf eine äußere Oberfläche eines Trägerformkörpers aufgebracht als Schalenkatalysator zur Beschickung der Reaktionszone C für das FORMOX-Verfahren verwendet werden. Die Schalenkatalysatorherstellung kann aber auch so erfolgen, dass mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels feinteiliges Vorläuferpulver auf die äußere Oberfläche von Trägerformkörpern aufgebracht wird und die Calcination der Vorläufersubstanz erst nach erfolgter Aufbringung und Trocknung erfolgt.
- 25
- 30 Die Multimetalloxidaktivmassen III können aber auch in reiner, unverdünnter Form oder mit einem oxidischen, im Wesentlichen inerten, Verdünnungsmaterial verdünnt als sogenannte Vollkatalysatoren in der Reaktionszone C zum Einsatz kommen (dies ist erfindungsgemäß bevorzugt). Als erfindungsgemäß geeignete inerte Verdünnungsmaterialien seien z.B. feinteiliges Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Unverdünnte Vollkatalysatoren sind erfindungsgemäß bevorzugt.
- 35
- 40 Im Fall von Vollkatalysatorformkörpern erfolgt die Formgebung vorteilhaft mit Vorläuferpulver, das erst nach der Formgebung calciniert wird. Die Formgebung erfolgt üblicherweise unter Zusatz von Formgebungshilfsmittel wie z.B. Graphit (Gleitmittel) oder mineralischen Fasern (Verstärkungshilfsmittel). Geeignete Formgebungsverfahren sind das Tablettieren, das Strangpressen und das Extrudieren. Selbstverständlich kann die Formgebung aber auch z.B. mit einem Gemisch aus Aktivmassenpulver und Vorläuferpulver durchgeführt werden, dem vorab der Formgebung wiederum Formgebungshilfsmittel sowie wahlweise inerte Verdünnungspulver zugesetzt werden. Nach der Formgebung wird wieder calciniert. Grundsätzlich kann die Form-

gebung zu Vollkatalysatoren auch nur mit bereits vorgefertigtem Aktivmassenpulver sowie wahlweise den genannten Hilfsmitteln durchgeführt werden. Diese Verfahrensweise ist weniger vorteilhaft. Nach der Formgebung wird auch hier in der Regel nochmals calciniert.

- 5 Eine günstige Mo-Quelle ist z.B. Ammoniumheptamolybdattetrahydrat $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vorteilhafte Eisenquellen sind z.B. Eisen-III-nitrat $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$, Eisen-(III)-chlorid $[\text{FeCl}_3]$ oder Hydrate des Eisen-(III)-nitrats wie z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

10 Hinsichtlich der erfindungsgemäß geeigneten Geometrien und Materialien der Trägerformkörper sowie den Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren der Mischoxidaktivmassen III gelten die im Zusammenhang mit Schalenkatalysator-Oxidationskatalysatoren A in dieser Schrift bereits gemachten Aussagen in entsprechender Weise. Bevorzugte Geometrien der Trägerformkörper sind auch hier Kugeln und Ringe, deren Längsausdehnung 1 bis 10 mm, häufig 2 bis 8 mm oder 3 bis 6 mm beträgt. Erfindungsgemäß günstige Ringgeometrien haben
15 hohlzylindrische Trägerformkörper mit einer Länge von 2 bis 10 mm, einem Außendurchmesser von 4 bis 10 mm und einer Wanddicke von 1 bis 4 mm. Bevorzugt haben die hohlzylindrischen Trägerformkörper eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm.

20 Die Dicke der bei den vorgenannten Schalenkatalysatoren auf die Trägerformkörper aufgetragenen Schale aus katalytisch aktiver Oxidmasse liegt auch im Fall der Mischoxidaktivmassen III anwendungstechnisch zweckmäßig in der Regel bei 10 bis 1000 μm . Bevorzugt beträgt die Schalendicke 10 bis 500 μm , besonders bevorzugt 100 bis 500 μm und ganz besonders bevorzugt 200 bis 300 μm .

25 Bevorzugte Vollkatalysatorformkörper umfassend Mischoxidaktivmassen III sind Vollzylinder, Hohlzylinder und Trilobe. Der äußere Durchmesser von zylindrischen Vollkatalysatoren beträgt anwendungstechnisch zweckmäßig 3 bis 10 mm, bevorzugt 4 bis 8 mm und vor allem 5 bis 7 mm. Ihre Höhe beträgt vorteilhaft 1 bis 10 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm und vor allem 3 bis 5 mm.

30 Im Fall von Hohlzylindern gilt dasselbe. Zusätzlich beträgt der Innendurchmesser der von oben nach unten hindurchlaufenden Öffnung vorteilhaft 1 bis 8 mm, bevorzugt 2 bis 6 mm und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beträgt die Wanddicke von Hohlzylindern 1 bis 3 mm.

35 Mischoxidaktivmassen-III-Oxidationskatalysatoren C können in der Reaktionszone C aber auch als Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen. In diesem Fall wird von vergleichsweise porösen Trägerformkörpern ausgegangen, die z.B. nacheinander mit den wenigstens zwei Lösungen der Vorläuferverbindungen getränkt werden. Die beschriebene Fällungsreaktion erfolgt in den Poren des Trägerformkörpers und die sich dabei in diesen ausbildenden Vorläuferverbindungen können nachfolgend durch Calcination in die gewünschte Mischoxidaktivmasse-III überführt werden. Alternativ kann auch mit einer alle erforderlichen Quellen gelösten Lösung getränkt, getrocknet und nachfolgend calciniert werden (vgl. z.B. DE-A 2442311). Im Übr-

40

gen kann zur Herstellung von Mischoxidaktivmasse-III-Oxidationskatalysatoren wie in den Schriften des Standes der Technik, auf die in dieser Anmeldung diesbezüglich Bezug genommen wird, vorgegangen werden.

- 5 Dies sind insbesondere die Schriften US-A 3716497, die US-A 3846341, die EP-A 199359, die DE-A 2145851, die US-A 3983073, die DE-A 2533209, die EP-A 2213370 und Catalysis Review, 47, pages 125-174 (2004).

10 Selbstverständlich kann auch beim FORMOX-Verfahren nicht nur vergleichsweise reines Methanol zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C eingesetzt werden. Erfindungsgemäß diesbezüglich geeignete Methanol-Rohstoffe sind auch wässrige Methanollösungen sowie technisches Methanol, die nach entsprechendem Verdampfen zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C verwendet werden können.

- 15 Auch kann die Reaktionszone C mit einem Katalysatorfestbett beschickt werden, das FORMOX-Oxidationskatalysatoren C in mit inerten Formkörpern verdünnter Form aufweist.

20 Die Belastung des in der Reaktionszone C befindlichen Katalysatorfestbetts mit Reaktionsgaseingangsgemisch C wird bei einem erfindungsgemäß angewandten FORMOX-Verfahren in der Regel 3500 NI/l·h bis 75000 NI/l·h, vorzugsweise 25000 NI/l·h bis 35000 NI/l·h betragen. Der Begriff der Belastung wird dabei so wie in der DE-A 19927624 definiert verwendet.

25 Zur Ausführung des FORMOX-Verfahrens eignen sich in der Reaktionszone C insbesondere auch die Wärmeaustauscherreaktoren, die bereits zur Verwirklichung der Reaktionszone A empfohlen wurden (vgl. z.B. WO 2005/063375).

30 Erfindungsgemäß sind insbesondere solche Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure vorteilhaft, bei denen zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B als Formaldehydquelle die Reaktionszone C verlassendes Produktgasgemisch C verwendet wird, welches das Produkt eines in der Reaktionszone C durchgeführten FORMOX-Verfahrens ist. Dies auch deshalb, weil ein solches Produktgasgemisch C im Unterschied zu einem Produktgasgemisch C nach dem Silberverfahren frei von molekularem Wasserstoff ist.

35 D.h., das Produktgasgemisch C einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem FORMOX-Verfahren ist (ohne es zuvor einem Abtrennverfahren zu unterwerfen, ohne zuvor ein Abtrennverfahren an ihm durchzuführen) die ideale Formaldehydquelle für im Reaktionsgaseingangsgemisch B benötigtes Formaldehyd.

40 Häufig fällt das Produktgasgemisch C beim FORMOX-Verfahren mit einer Temperatur an, mit der es ohne weitere thermische Vorabbehandlung zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B eingesetzt werden kann. Vielfach ist die Temperatur des die Reaktionszone C verlassenden Produktgasgemischs C sowohl beim Silberverfahren als auch beim FORMOX-

Verfahren aber von derjenigen Temperatur verschieden, mit der es zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B eingesetzt werden soll. Vor diesem Hintergrund kann der Strom des Produktgasegemischs C auf seinem Weg aus der Reaktionszone C in die Reaktionszone B einen indirekten Wärmeaustauscher durchströmen, um seine Temperatur an die für die zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B vorgesehene Zumischtemperatur anzupassen.

Grundsätzlich kann die Beschickung der Reaktionszone C mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C als Wirbelbett ausgeführt sein. Anwendungstechnisch vorteilhaft ist die Beschickung der Reaktionszone C mit Oxidationskatalysator C jedoch als Festbett ausgeführt.

Der Vollständigkeit halber sei noch ergänzt, dass auch bei einer Anwendung des FORMOX-Verfahrens in der Reaktionszone C der beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Trennzone T erzeugte Stoffstrom Z eine geeignete Inertgasquelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch C benötigte Inertgas bildet und anwendungstechnisch zweckmäßig ein Teilstrom des Stoffstroms Z zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C in die Reaktionszone C rückgeführt wird.

Die Auftrennung des die Reaktionszone B verlassenden, die gebildete Acrylsäure, nicht umgesetzte Essigsäure, wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas, molekularen Sauerstoff, sowie Wasserdampf enthaltenden Produktgasegemischs B in einer Trennzone T in die wenigstens drei Stoffströme X, Y und Z, kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Beispielsweise kann die Auftrennung durch fraktionierende Kondensation erfolgen, wie es in den Schriften DE-A 102007004960, DE-A 10 2007055086, DE-A 10243625, DE-A 10235847 und DE-A 19924532 empfohlen wird. Bei dieser Verfahrensweise wird die Temperatur des Produktgasegemischs B gegebenenfalls zunächst durch direkte und/oder indirekte Kühlung verringert und das Produktgasegemisch B anschließend in eine mit trennwirksamen Einbauten (z.B. Stoffaustauschböden) ausgerüstete und wahlweise mit Kühlkreisen versehene Kondensationskolonne geleitet und innerhalb der Kondensationskolonne in sich selbst aufsteigend fraktionierend kondensiert. Durch entsprechende Wahl der Anzahl der theoretischen Trennstufen (theoretischen Böden) in der Kondensationskolonne, können die Stoffströme X, Y und Z als voneinander getrennte Fraktionen mit dem jeweils gewünschten Anreicherungsgrad aus der Kondensationskolonne herausgeführt werden.

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der Stoffstrom X in der Regel mit einem Acrylsäuregehalt von ≥ 90 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 95 Gew.-% abgetrennt und aus der Kondensationskolonne herausgeführt. Bei erhöhtem Reinheitsbedarf kann der Stoffstrom X anwendungstechnisch vorteilhaft durch Kristallisation (vorzugsweise Suspensionskristallisation) weitergereinigt werden (vgl. die vorgenannten Schriften des Standes der Technik und die WO 01/77056). Selbstverständlich kann der aus der Kondensationskolonne herausgeführte Stoffstrom X auch rektifikativ weitergereinigt werden. Auf beiden Wegen können so mit vergleichsweise geringem Aufwand

Acrylsäurereinheiten $\geq 99,9$ Gew.-% erreicht werden, die zur Herstellung wasserabsorbierender Harze durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure und/oder deren Natriumsalz umfassenden Monomergemischen geeignet sind.

- 5 Die Herstellung der wasserabsorbierenden Harze kann z.B. wie in den Schriften WO 2008/116840, DE-A 102005062929, DE-A 102004057874, DE-A 102004057868, DE-A 102004004496 und DE-A 19854575 beschrieben erfolgen.

10 In entsprechender Weise wird auch der Stoffstrom Y normalerweise mit einem Essigsäuregehalt ≥ 90 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 95 Gew.-% aus der Kondensationskolonne herausgeführt. Der so abgetrennte Stoffstrom Y kann als solcher zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B rückgeführt werden. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, vorab der Rückführung des wie beschrieben abgetrennten Stoffstroms Y in die Reaktionszone B dessen Essigsäuregehalt rektifikativ und/oder kristallisativ weiter anzureichern (z.B. 15 auf Essigsäuregehalte ≥ 99 Gew.-%), oder durch eine Erhöhung der Anzahl der theoretischen Trennstufen in der Kondensationskolonne den Stoffstrom Y in selbiger unmittelbar mit einer solchen erhöhten Reinheit abzutrennen. Der Stoffstrom Z verlässt die Kondensationskolonne normalerweise über Kopf.

20 Alternativ kann auch wie in den Schriften DE-A 102009027401 und DE-A 10336386 empfohlen verfahren werden. Nach gegebenenfalls zuvor erfolgter direkter und/oder indirekter Abkühlung wird das Produktgasgemisch B bei dieser Verfahrensweise in einer vorteilhaft mit trennwirksamen Einbauten ausgestatteten Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einem bei Normaldruck (10^5 Pa) höher als Acrylsäure siedenden organischen Lösungsmittel (als solche kommen beispielsweise die in der DE-A 102009027401 und in der DE-A 10336386 genannten organischen 25 Lösungsmittel in Betracht) geführt und die im Produktgasgemisch B enthaltene Essigsäure und Acrylsäure in das organische Lösungsmittel absorbiert, während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt. Vom die Essigsäure und Acrylsäure enthaltenden Absorbat können Stoffströme X und Y durch entsprechende Wahl der Anzahl der theoretischen Trennstufen (der theoretischen Böden) in an sich bekannter Weise durch Rektifikation (fraktionierende 30 Destillation) in einer Rektifikationskolonne mit dem jeweils gewünschten Anreicherungsgrad abgetrennt werden. In der Regel wird dieser Anreicherungsgrad an Acrylsäure bzw. Essigsäure wenigstens 90 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 95 Gew.-% betragen. Eine nachfolgende kristallisative Weiterreinigung des abgetrennten Stoffstroms X (z.B. wie in der WO 01/77056 35 offenbart) führt mit vergleichsweise geringem Aufwand zu Acrylsäurereinheiten $\geq 99,9$ Gew.-%, die zur Herstellung wasserabsorbierender Harze durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure und/oder deren Natriumsalz umfassenden Monomergemischen geeignet sind. Der wie beschrieben rektifikativ abgetrennte Stoffstrom Y kann als solcher oder nach gegebenenfalls erfolgter kristallisativer und/oder rektifiktiver Weiterreinigung (z.B. auf Essigsäuregehalte ≥ 99 40 Gew.-%) zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B rückgeführt werden. Durch entsprechende Erhöhung der Anzahl der theoretischen Trennstufen kann

der Stoffstrom Y auch unmittelbar mit einem solchen Anreicherungsgrad vom Absorbat rektifikativ abgetrennt werden.

5 Anstelle ein organisches Absorptionsmittel zu verwenden, können der Lehre der EP-A 551111 oder der EP-A 778255 folgend die im Produktgasgemisch B enthaltene Acrylsäure sowie Essigsäure aus selbigem in einer Absorptionskolonne auch in ein wässriges Absorptionsmittel aufgenommen werden, während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt. Nachfolgende rektifikative Auftrennung des wässrigen Absorbats, unter optionalem Einbezug eines azeotropen Schleppmittels, ergibt die gewünschten Stoffströme X und Y.

10

Die Überführung der im Reaktionsgasgemisch B enthaltenen Essigsäure und Acrylsäure in die kondensierte Phase, unter Verbleib eines gasförmigen Stoffstroms Z, kann auch z.B. durch einstufige Kondensation derjenigen im Reaktionsgasgemisch B enthaltenen Bestandteile, deren Siedepunkt bei Normaldruck nicht oberhalb desjenigen von Essigsäure liegt, erfolgen. Nachfolgend kann das Acrylsäure und Essigsäure enthaltende Kondensat wieder im jeweils erwünschten Anreicherungsgrad in wenigstens einen Stoffstrom Y und wenigstens einen Stoffstrom X aufgetrennt werden.

15

20 Anwendungstechnisch zweckmäßig werden beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 90 mol-%, vorzugsweise wenigstens 95 mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 98 mol-% oder wenigstens 99 mol-% der im Produktgasgemisch B enthaltenen Essigsäure zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B rückgeführt.

25 Anstelle dass sich an das erfindungsgemäße Verfahren ein Verfahren anschließt, bei dem im Stoffstrom X enthaltene Acrylsäure oder ein Gemisch aus im Stoffstrom X enthaltener Acrylsäure und einem oder mehreren von Acrylsäure verschiedenen, wenigstens einfach ethylenisch ungesättigten Monomeren zu Polymerisaten polymerisiert werden (z.B. radikalisch; die Polymerisation kann z.B. eine Lösungspolymerisation oder eine wässrige Emulsionspolymerisation oder eine Suspensionspolymerisation sein), kann sich an das erfindungsgemäße Verfahren auch ein Verfahren anschließen, bei dem im Stoffstrom X enthaltene Acrylsäure mit wenigstens
30 einem, z.B. 1- bis 8 C-Atome aufweisenden, Alkohol (z.B. ein solches Alkanol wie Methanol, Ethanol, n-Butanol, tert.-Butanol und 2-Ethylhexanol) zum entsprechenden Acrylsäureester (Acrylat) verestert wird. An das Verfahren der Acrylsäureesterherstellung kann sich dann wieder ein Verfahren anschließen, bei dem der hergestellte Acrylsäureester oder ein Gemisch aus dem hergestellten Acrylsäureester und einem oder mehreren von dem hergestellten Acrylsäureester
35 verschiedenen, wenigstens einfach ethylenisch ungesättigten Monomeren zu Polymerisaten polymerisiert werden (z.B. radikalisch; die Polymerisation kann z.B. eine Lösungspolymerisation oder eine wässrige Emulsionspolymerisation oder eine Suspensionspolymerisation sein).

40 Der guten Ordnung halber sei noch festgehalten, dass einer Deaktivierung der verschiedenen Katalysatoren in den verschiedenen Reaktionszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch entgegenwirken kann, dass man die Reaktionstemperatur in der jeweiligen Reaktionszone entsprechend erhöht (um den auf einen Einmaldurchgang des Reaktionsgasgemischs durch

die Katalysatorbeschickung bezogenen Reaktandenumsatz stabil zu halten). Auch können die oxidischen Aktivmassen der Reaktionszonen A, B und C in entsprechender Weise wie für vergleichbare oxidische Katalysatoren in der WO 2005/042459 beschrieben durch Überleiten eines oxidierend wirkenden Sauerstoff enthaltenden Gases bei erhöhter Temperatur regeneriert werden.

Ein sicherer Betrieb, insbesondere in den Reaktionszonen A und C, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren durch eine analoge Anwendung der in der WO 2004/007405 beschriebenen Verfahrensweise gewährleistet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht zum einen durch seine breite und zeitlich weitreichende Rohstoffbasis. Zum anderen handelt es sich um ein Verfahren, das im Unterschied zu den Verfahren des Standes der Technik unter Beibehalt der Verfahrensweise einen gleitenden Übergang von „fossiler Acrylsäure“ zu „nachwachsender Acrylsäure“ ermöglicht.

Unter „fossiler Acrylsäure“ wird dabei Acrylsäure verstanden, für die das Verhältnis aus der in dieser Acrylsäure enthaltenen molaren Menge an ^{14}C -Atomkernen zu der in derselben Acrylsäure enthaltenen molaren Menge an ^{12}C -Atomkernen, $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$, verschwindend ist.

Unter „nachwachsender Acrylsäure“ wird dabei Acrylsäure verstanden, für die das Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ dem im CO_2 in der Atmosphäre auf der Erde vorliegenden Verhältnis V^* von $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ entspricht, wobei die Bestimmung des Verhältnisses $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ nach der von Willard Frank Libby entwickelten Verfahrensweise erfolgt (<http://de.wikipedia.org/wiki/Radikohlenstoffdatierung>).

In entsprechender Weise werden in dieser Schrift die Begriffe „nachwachsender Kohlenstoff“ und „fossiler Kohlenstoff“ verwendet.

Das von Libby entwickelte Verfahren beruht darauf, dass im Vergleich zu den beiden Kohlenstoffatomkernen ^{12}C und ^{13}C , der dritte natürlich vorkommende Kohlenstoffkern ^{14}C nicht stabil ist und deswegen auch Radiokohlenstoff genannt wird (Halbwertszeit = ca. 5700 Jahre).

In den oberen Schichten der Erdatmosphäre wird ^{14}C durch Kernreaktion ständig neu gebildet. Gleichzeitig zerfällt ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5700 Jahren durch β -Zerfall. Zwischen ständiger Neubildung und ständigem Zerfall bildet sich in der Atmosphäre auf der Erde ein Gleichgewicht aus, so dass der Anteil der ^{14}C -Kerne am Kohlenstoff in der Atmosphäre auf der Erde über große Zeiträume konstant ist, in der Atmosphäre auf der Erde ein stabiles Verhältnis V^* vorliegt.

Der in der Atmosphäre erzeugte Radiokohlenstoff verbindet sich mit dem Luftsauerstoff zu CO_2 , der durch die Photosynthese anschließend in die Biosphäre gelangt. Da Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Menschen) bei ihrem Stoffwechsel auf diese Weise ständig Kohlenstoff mit der sie um-

gebenden Atmosphäre austauschen, stellt sich in lebenden Organismen dasselbe Verteilungsverhältnis der drei Kohlenstoff-Isotope und damit dasselbe Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ ein, wie es in der sie umgebenden Atmosphäre vorliegt.

- 5 Wird dieser Austausch zum Zeitpunkt des Todes des Lebewesens unterbrochen, ändert sich das Verhältnis zwischen ^{14}C und ^{12}C im abgestorbenen Organismus, weil die zerfallenden ^{14}C -Atomkerne nicht mehr durch neue ersetzt werden (der im abgestorbenen Organismus enthaltene Kohlenstoff wird fossil).
- 10 Liegt der Tod des Organismus (Lebewesens) mehr als 50000 Jahre zurück, liegt dessen ^{14}C -Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze. Heutige und zukünftige biologische („nachwachsende“) Rohstoffe und aus diesen hergestellte Chemikalien weisen die jeweils aktuelle ^{14}C -Konzentration im CO_2 der Atmosphäre auf der Erde auf (dieses $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ Verhältnis = V^*). Fossile Kohlenstoffquellen wie Kohle, Erdöl oder Erdgas lagern jedoch schon mehrere Millionen
- 15 Jahre „tot“ in der Erde, weshalb sie, ebenso wie aus ihnen erzeugte Chemikalien, kein ^{14}C mehr enthalten.

Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren fossiles Ethanol (aus fossilen Rohstoffen erzeugtes Ethanol) und nachwachsendes Formaldehyd (aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugtes Formaldehyd) eingesetzt, wird eine Acrylsäure erzeugt, deren Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$ lediglich $(1/3) \times V^*$ ist.

20

Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren dagegen aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugtes Ethanol und aus fossilen Rohstoffen erzeugtes Formaldehyd eingesetzt, wird eine Acrylsäure erzeugt, deren Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C} = (2/3) \times V^*$ ist.

25

Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl fossiles (nachwachsendes) Ethanol als auch fossiles (nachwachsendes) Formaldehyd eingesetzt, wird eine Acrylsäure erzeugt, deren Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C} = 0 (= V^*)$ ist.

30

Bezieht man zusätzlich die Möglichkeit des Abmischens von nachwachsenden und fossilen Ausgangsstoffen (Rohstoffen) beim erfindungsgemäßen Verfahren mit ein, vermag der Hersteller von Acrylsäure bei Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise somit ohne Änderung des Herstellverfahrens (d.h., mit ein- und derselben Produktionsanlage) dem Kundenwunsch entsprechend (z.B. dem Hersteller von Superabsorbent (= wasserabsorbierende Harze)) den diesem zu liefernden „nachwachsenden Grad“ der Acrylsäure (das vom Kunden für die zu liefernde Acrylsäure gewünschte Verhältnis $n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$) nach Belieben einzustellen.

35

Durch Veresterung einer Acrylsäure, für die $V = V^*$ gilt, mit Biomethanol oder Bioethanol, können Acrylsäureester erhalten werden, deren $n^{14}\text{C}$ zu $n^{12}\text{C}$ -Verhältnis ebenfalls V^* ist.

40

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht darin, dass weder das Zielprodukt der Reaktionszone A noch das Zielprodukt der Reaktionszone C einer Abtrennung aus dem Produktgasgemisch A bzw. C bedürfen, um zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B herangezogen werden zu können. Dies gewährleistet für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl eine hohe Ökonomie als auch eine effiziente Energiebilanz. Darüber hinaus wird bei einer Kondensation von Essigsäure mit Formaldehyd weder Glyoxal noch Pro-
5 Pionsäure als Nebenprodukt gebildet, wie es bei einer heterogen katalysierten Partialoxidation von Propylen, Propan, Acrolein, Propionaldehyd und/oder Glyzerin zu Acrylsäure zwingend der Fall ist.

10

Darüber hinaus gewährleistet das erfindungsgemäße Verfahren eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei gleichzeitig hoher, auf die umgesetzten Edukte bezogener Zielproduktselektivität.

15

Damit umfasst die vorliegende Anmeldung insbesondere die nachfolgenden erfindungsgemäßen Ausführungsformen:

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd, das folgende Maßnahmen umfasst:

20

- durch eine erste Reaktionszone A, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Ethanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs A hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone A im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenes Ethanol heterogen katalysiert zu Essigsäure und Wasserdampf oxidiert, so dass ein Essigsäure, Wasserdampf, molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch A entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch A die Reaktionszone A verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone A strömenden Reaktionsgasgemisch A auf seinem Weg durch die Reaktionszone A wahlweise
25 weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,

30

- aus dem die Reaktionszone A verlassenden Strom an Produktgasgemisch A und wenigstens einem weiteren Stoffstrom, der wenigstens eine Formaldehydquelle enthält, wird ein Strom eines Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff, wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas und Formaldehyd enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt, in welchem die enthaltene molare Menge n_{HAc} an Essigsäure größer ist, als die in ihm enthaltene molare Menge n_{Fd} an Formaldehyd,

35

40

- durch eine zweite Reaktionszone B, die mit wenigstens einem Aldolkondensationskatalysator B beschickt ist, wird der Strom des Reaktionsgaseingangsgemischs B hindurchgeführt und beim Durchströmen der Reaktionszone B im Reaktionsgaseingangsgemisch B

- 5 enthaltenes Formaldehyd mit im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltener Essigsäure heterogen katalysiert zu Acrylsäure und H₂O kondensiert, so dass ein Acrylsäure, Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch B entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch B die Reaktionszone B verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone B strömenden Reaktionsgasgemisch B auf seinem Weg durch die Reaktionszone B wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,
- 10 - der die Reaktionszone B verlassende Strom an Produktgasgemisch B wird einer Trennzone T zugeführt und in der Trennzone T in wenigstens drei Stoffströme X, Y und Z aufgetrennt, wobei
- 15 - der im Stoffstrom X enthaltene Acrylsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen Y und Z zusammengenommen enthaltene Acrylsäurestrom,
- der im Stoffstrom Y enthaltene Essigsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen X und Z zusammengenommen enthaltene Essigsäurestrom,
- 20 - der im Stoffstrom Z enthaltene Strom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas größer ist, als der in den Stoffströmen X und Y zusammengenommen enthaltene Stoffstrom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas,
- 25 und
- der Stoffstrom Y wird in die Reaktionszone B rückgeführt und zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B mitverwendet.
- 30 2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A eine katalytisch aktive Masse aufweist, die wenigstens ein Vanadinoxid enthält.
- 35 3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A eine katalytisch aktive Masse aufweist, die wenigstens ein Vanadinoxid und zusätzlich wenigstens ein Oxid aus der Gruppe der Oxide des Titans des Aluminiums, des Zirkoniums und des Zinns enthält.
- 40 4. Verfahren gemäß Ausführungsform 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Vanadinoxid das Vanadin in der Oxidationsstufe +5 enthält.

5. Verfahren gemäß Ausführungsform 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Vanadinoxid das Vanadin in der Oxidationsstufe +5 und das wenigstens eine Oxid aus der Gruppe der Oxide des Titans, des Zirkoniums und des Zinns das Element aus der Gruppe Titan, Zirkonium und Zinn in der Oxidationsstufe +4 enthält.
- 5
6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse als wenigstens ein Vanadinoxid V_2O_5 enthält.
7. Verfahren gemäß Ausführungsform 6, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 0,1 bis 60 Gew.-% V_2O_5 enthält.
- 10
8. Verfahren gemäß Ausführungsform 6, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 1 bis 50 Gew.-% V_2O_5 enthält.
- 15
9. Verfahren gemäß Ausführungsform 6, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 3 bis 40 Gew.-% V_2O_5 enthält.
10. Verfahren gemäß Ausführungsform 6, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 5 bis 30 Gew.-% V_2O_5 enthält.
- 20
11. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse TiO_2 enthält.
12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 40 bis 99,9 Gew.-% TiO_2 enthält.
- 25
13. Verfahren gemäß Ausführungsform 8, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 50 bis 99 Gew.-% TiO_2 enthält.
- 30
14. Verfahren gemäß Ausführungsform 9, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 60 bis 97 Gew.-% TiO_2 enthält.
15. Verfahren gemäß Ausführungsform 10, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse zu 70 bis 95 Gew.-% TiO_2 enthält.
- 35
16. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse aus V_2O_5 als wenigstens einem Vanadinoxid und aus TiO_2 besteht.
- 40
17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge des TiO_2 in der Anatas-Modifikation vorliegt.

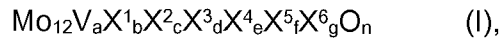
18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 100 Gew.-% des TiO_2 in der Anatas-Modifikation vorliegt.
19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A ein Vollkatalysator ist.
20. Verfahren gemäß Ausführungsform 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Vollkatalysator eine Kugel, ein Ring oder ein Vollzylinder ist.
21. Verfahren gemäß Ausführungsform 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Vollkatalysators 1 bis 10 mm beträgt.
22. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A ein Schalenkatalysator ist, der die katalytisch aktive Masse als Schale auf die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers aufgebracht aufweist.
23. Verfahren gemäß Ausführungsform 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper eine Kugel oder ein Ring ist.
24. Verfahren gemäß Ausführungsform 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Trägerformkörpers 1 bis 10 mm beträgt.
25. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerformkörper aus Steatit besteht.
26. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schale aus katalytisch aktiver Masse 10 bis 2000 μm , oder 10 bis 500 μm , oder 100 bis 500 μm , oder 200 bis 300 μm beträgt.
27. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschickung der Reaktionszone A mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A zwei in Strömungsrichtung des Reaktionsgaseingangsgemischs A in ihrer genannten numerischen Abfolge räumlich aufeinanderfolgende Abschnitte 1 und 2 umfasst, die mit voneinander verschiedenen Oxidationskatalysatoren A beschickt sind, wobei
- der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 1 eine katalytisch aktive Masse 1 aufweist, die wenigstens ein Vanadinoxid sowie wenigstens ein Oxid aus der Gruppe der Oxide des Titans, des Aluminiums, des Zirkoniums und des Zinns enthält, und
 - der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 2 eine katalytisch aktive Masse 2 aufweist, die ein Multimetalloxid ist, das neben V und Mo zusätzlich wenigstens

eines der Elemente W, Mo, Ta, Cr und Ce sowie wenigstens eines der Elemente Cu, Ni, Co, Fe, Mn und Zn enthält.

- 5 28. Verfahren gemäß Ausführungsform 27, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 1 zu 1 bis 50 Gew.-% V_2O_5 als das wenigstens eine Vanadinoxid und zu 50 bis 99 Gew.-% TiO_2 als Oxid des Titans (vorzugsweise in der Anatas-Modifikation) enthält oder daraus besteht.
- 10 29. Verfahren gemäß Ausführungsform 27, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 1 zu 3 bis 40 Gew.-% V_2O_5 als das wenigstens eine Vanadinoxid und zu 60 bis 97 Gew.-% TiO_2 als Oxid des Titans (vorzugsweise in der Anatas-Modifikation) enthält oder daraus besteht.
- 15 30. Verfahren gemäß Ausführungsform 27, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 1 zu 5 bis 30 Gew.-% V_2O_5 als das wenigstens eine Vanadinoxid und zu 70 bis 95 Gew.-% TiO_2 als Oxid des Titans (vorzugsweise in der Anatas-Modifikation) enthält oder daraus besteht.
- 20 31. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 1 ein Vollkatalysator ist.
- 25 32. Verfahren gemäß Ausführungsform 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie des Vollkatalysators ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kugel, Ring und Vollzylinder, sowie eine Längsausdehnung im Bereich von 1 bis 10 mm aufweist.
- 30 33. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 1 ein Schalenkatalysator ist, der die katalytisch aktive Masse 1 als Schale auf die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers aufgebracht aufweist.
- 35 34. Verfahren gemäß Ausführungsform 33, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper eine Kugel oder ein Ring ist.
- 36 35. Verfahren gemäß Ausführungsform 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Trägerformkörpers 1 bis 10 mm beträgt.
- 37 36. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerkörper aus Steatit besteht.
- 40 37. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schale aus katalytisch aktiver Masse 1 10 bis 2000 μm , oder 10 bis 500 μm , oder 100 bis 500 μm , oder 200 bis 300 μm beträgt.

38. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 1 kein Mo aufweist.

5 39. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 2 wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I,



10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

X^3 = Sb und/oder Bi,

15 X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,

X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,

a = 1 bis 6,

b = 0,2 bis 4,

20 c = 0,5 bis 1,8

d = 0 bis 40,

e = 0 bis 2,

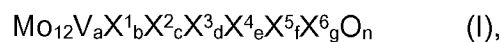
f = 0 bis 4,

g = 0 bis 40, und

25 n = der stöchiometrische Koeffizient des Elements Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in I bestimmt wird,

ist.

30 40. Verfahren gemäß einer der Ausführungsform 27 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 2 wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



35 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = W, Nb und/oder Cr,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Fe,

X^3 = Sb,

40 X^4 = Na und/oder K,

X^5 = Ca, Sr und/oder Ba,

X^6 = Si, Al und/oder Ti,

- a = 1,5 bis 5,
b = 0,5 bis 2,
c = 0,5 bis 3,
d = 0 bis 2,
5 e = 0 bis 0,2
f = 0 bis 1
g = 0 bis 1, und
n = der stöchiometrische Koeffizient des Elements Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in I bestimmt wird,
10 ist.
41. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 2 ein Schalenkatalysator ist,
15 der die katalytisch aktive Masse 2 als Schale auf die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers aufgebracht aufweist.
42. Verfahren gemäß Ausführungsform 41, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper eine Kugel oder ein Ring ist.
20
43. Verfahren gemäß Ausführungsform 41 oder 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Trägerformkörpers 1 bis 10 mm beträgt.
44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 41 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerformkörper aus Steatit besteht.
25
45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 41 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schale aus katalytisch aktiver Masse 2 10 bis 2000 μm , oder 10 bis 500 μm , oder 100 bis 500 μm , oder 200 bis 300 μm beträgt.
30
46. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszone A, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A beschickt ist, mit einem Katalysatorfestbett beschickt ist.
- 35 47. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone A im Bereich von 100 bis 450°C liegt.
48. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone A im Bereich von 100 bis 350°C liegt.
40
49. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass die über die Länge des Abschnitts 1 arithmetisch gemittelte Reaktionstemperatur \bar{T}^1 150

bis 250°C und die über die Länge des Abschnitts 2 arithmetisch gemittelte Reaktionstemperatur \bar{T}^2 180 bis 260°C beträgt.

- 5 50. Verfahren gemäß Ausführungsform 49, dadurch gekennzeichnet, dass \bar{T}^2 wenigstens 5°C größer ist als \bar{T}^1 .
51. Verfahren gemäß Ausführungsform 49, dadurch gekennzeichnet, dass \bar{T}^2 wenigstens 10°C größer ist als \bar{T}^1 .
- 10 52. Verfahren gemäß Ausführungsform 49, dadurch gekennzeichnet, dass \bar{T}^2 wenigstens 20°C größer ist als \bar{T}^1 .
53. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 49 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass \bar{T}^2 nicht mehr als 80°C größer ist als \bar{T}^1 .
- 15 54. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 46 und 49 bis 53, dadurch gekennzeichnet, dass das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol beim Hindurchführen durch den Abschnitt 1 zu wenigstens 90 mol-% umgesetzt wird.
- 20 55. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 46 und 49 bis 53, dadurch gekennzeichnet, dass das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol beim Hindurchführen durch den Abschnitt 1 zu wenigstens 95 mol-% umgesetzt wird.
- 25 56. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 46 und 49 bis 55, dadurch gekennzeichnet, dass das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol beim Hindurchführen durch die Abschnitte 1 und 2 zu wenigstens 97 mol-% umgesetzt wird.
- 30 57. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 46 und 49 bis 56, dadurch gekennzeichnet, dass das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol beim Hindurchführen durch die Abschnitte 1 und 2 zu wenigstens 99 mol-% umgesetzt wird.
58. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 0,3 bis 20 Vol-% Ethanol enthält.
- 35 59. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 0,5 bis 15 Vol-% Ethanol enthält.
- 40 60. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 0,75 bis 10 Vol-% oder 1 bis 5 Vol-% Ethanol enthält.

61. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 60, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A den molekularen Sauerstoff in einer molaren Menge n_{O} und das Ethanol in einer molaren Menge n_{Et} enthält und das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ wenigstens 1,3 beträgt.
- 5
62. Verfahren gemäß Ausführungsform 61, dadurch gekennzeichnet dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ wenigstens 1,5 beträgt.
63. Verfahren gemäß Ausführungsform 61, dadurch gekennzeichnet dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ wenigstens 1,75 beträgt.
- 10
64. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 61 bis 63, dadurch gekennzeichnet dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ nicht mehr als 10 beträgt.
- 15
65. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 61 bis 63, dadurch gekennzeichnet dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Et}}$ nicht mehr als 5 beträgt.
66. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 1 bis 40 Vol-% H_2O enthält.
- 20
67. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 1 bis 20 Vol-% H_2O enthält.
68. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 5 bis 15 Vol-% H_2O enthält.
- 25
69. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 7,5 bis 12,5 Vol-% H_2O enthält.
- 30
70. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 80 Vol.-% des im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenen, von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgases molekularer Stickstoff ist.
- 35
71. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90 Vol.-% des im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenen, von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgases molekularer Stickstoff ist.
- 40
72. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 95 Vol.-% des im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenen, von Wasserdampf verschiedenen inerten Verdünnungsgases molekularer Stickstoff ist.

73. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wenigstens 10 Vol-% molekularen Stickstoff enthält.
- 5 74. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wenigstens 30 Vol-% molekularen Stickstoff enthält.
- 10 75. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wenigstens 40 Vol-% molekularen Stickstoff enthält.
- 15 76. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas nicht mehr als 90% Vol-% molekularen Stickstoff enthält.
- 20 77. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 76, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in der Reaktionszone A $1,2 \cdot 10^5$ Pa bis $50 \cdot 10^5$ Pa beträgt.
- 25 78. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 77, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol Bioethanol eingesetzt wird.
- 30 79. Verfahren gemäß Ausführungsform 78, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A, bezogen auf das Gewicht des darin enthaltenen Ethanols, wenigstens 1 Gew.-ppm einer das Element Schwefel enthaltenden chemischen Verbindung, gerechnet als die Menge des enthaltenen Schwefel, aufweist.
- 35 80. Verfahren gemäß Ausführungsform 78, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A, bezogen auf das Gewicht des darin enthaltenen Ethanols, 2 bis 200 Gew.-ppm einer das Element Schwefel enthaltenden chemischen Verbindung, gerechnet als die Menge des enthaltenen Schwefel, aufweist.
- 40 81. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 78, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A, bezogen auf das Gewicht des enthaltenen Ethanols, 0 bis < 1 Gew.-ppm einer das Element Schwefel enthaltenden chemischen Verbindung, gerechnet als die Menge des enthaltenen Schwefel, aufweist.
82. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 78 bis 81, dadurch gekennzeichnet, dass die Quelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol eine wässrige Lösung von Bioethanol ist.

83. Verfahren gemäß Ausführungsform 82, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltene Ethanol das Filtrat einer bei der Bioethanolherzeugung anfallenden, das Bioethanol gelöst enthaltenden wässrigen Maische eingesetzt wird.
- 5
84. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 83, dadurch gekennzeichnet, dass als Formaldehydquelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltene Formaldehyd wenigstens eine der Quellen Trioxan, Paraformaldehyd, Formalin, Methylal, wässrige Paraformaldehydlösung, wässrige Formaldehydlösung und das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd, aus welchem wahlweise darin gegebenenfalls enthaltenes nicht umgesetztes Methanol abgetrennt worden ist, eingesetzt wird.
- 10
85. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 84, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone B 260 bis 400°C beträgt.
- 15
86. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 84, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone B 280 bis 380°C beträgt.
- 20
87. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 84, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone B 300 bis 370°C beträgt.
88. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in der Reaktionszone B $1,2 \cdot 10^5$ Pa bis $50 \cdot 10^5$ Pa beträgt.
- 25
89. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 88, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an Formaldehyd 0,5 bis 10 Vol-% beträgt.
- 30
90. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 88, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an Formaldehyd 0,5 bis 7 Vol-% beträgt.
- 35
91. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 88, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an Formaldehyd 1 bis 5 Vol-% beträgt.
- 40
92. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 91, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch B die Essigsäure in einer molaren Menge n_{HAc} und das Formaldehyd in einer molaren Menge n_{Fd} enthält und das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ größer als 1 und ≤ 10 ist.

93. Verfahren gemäß Ausführungsform 92, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ 1,1 bis 5 beträgt.
- 5 94. Verfahren gemäß Ausführungsform 92, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ 1,5 bis 3,5 beträgt.
95. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 94, dadurch gekennzeichnet, dass der Essigsäuregehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 1,5 bis 20 Vol.-% beträgt.
- 10 96. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 94, dadurch gekennzeichnet, dass der Essigsäuregehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 2 bis 15 Vol.-% beträgt.
97. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 94, dadurch gekennzeichnet, dass der Essigsäuregehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 3 bis 10 Vol.-% beträgt.
- 15 98. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 97, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an molekularem Sauerstoff 0,5 bis 5 Vol.-% beträgt.
- 20 99. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 97, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an molekularem Sauerstoff 2 bis 5 Vol.-% beträgt.
- 25 100. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 99, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 30 Vol.-% nicht überschreitet und 1,5 Vol.-% nicht unterschreitet.
- 30 101. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 99, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 20 Vol.-% nicht überschreitet und 2 Vol.-% nicht unterschreitet.
- 35 102. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 99, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 5 bis 15 Vol.-% oder 10 bis 15 Vol.-% beträgt.
- 40 103. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 102, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas wenigstens 30 Vol.-% oder wenigstens 40 Vol.-% beträgt.
104. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 102, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas wenigstens 50 Vol.-% beträgt.

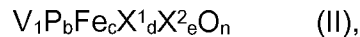
- 5 105. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 104, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch B als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wenigstens 30 Vol.-% oder wenigstens 40 Vol.-% N₂ enthält.
106. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 104, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch B als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas wenigstens 50 Vol.-% N₂ enthält.
- 10 107. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldolkondensationskatalysator B ein Zeolith mit anionischer Gerüstladung ist, an dessen innerer und äußerer Oberfläche sich wenigstens eine Kationensorte aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalitionen befindet, um die negative Gerüstladung zu neutralisieren.
- 15 108. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldolkondensationskatalysator B auf amorphes Siliziumdioxid aufgebracht Hydroxid aus der Gruppe bestehend aus den Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden und Aluminiumhydroxid ist.
- 20 109. Verfahren gemäß der Ausführungsform 108, dadurch gekennzeichnet, dass das auf das amorphe Siliziumdioxid aufgebrachte Hydroxid KOH, NaOH, Ca(OH)₂ oder Mg(OH)₂ ist.
- 25 110. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Alkolkondensationskatalysator B ein Katalysator ist, der
- als Bestandteil a) wenigstens ein Oxid von wenigstens einem der Elemente Si, Al, Ti, Zr, Cd, Sn, Ga, Y und La und/oder Zeolith, und
 - 30 - als Bestandteil b) wenigstens ein Oxid ausgewählt aus Boroxid und Phosphoroxid sowie wahlweise
 - als Bestandteil c) ein oder mehr als ein Oxid von wenigstens einem der Elemente V, Cr, Co, Ni, Mo und Pb und/oder mehr als eine Heteropolysäure mit wenigstens einem Polyatom ausgewählt aus V, Mo und W
- 35 umfasst.
- 40 111. Verfahren gemäß Ausführungsform 110, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldokondenstionskatalysator B 1 bis 50 Gew.-% Boroxid, oder 1 bis 50 Gew.-% Phosphoroxid, oder 1 bis 50 Gew.-% Boroxid und Phosphoroxid aufweist, wobei das Boroxid, bezogen auf die enthaltene Menge an B, stets als B₂O₃ und das Phosphoroxid, bezogen auf die enthaltene Menge an P, stets als P₂O₅ gerechnet wird.

112. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldokondensationskatalysator B eine katalytisch aktive Masse aufweist, die ein Vanadin- Phosphoroxid oder ein mit von Vanadin und Phosphor verschiedenen Elementen dotiertes Vanadin-Phosphoroxid ist.

5

113. Verfahren gemäß Ausführungsform 112, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse eine Multielementoxidaktivmasse der allgemeinen Formel II,

10



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn und/oder Nb,

15

X^2 = Li, K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,

b = 0,9 bis 2,0

c = ≥ 0 bis 0,1,

d = ≥ 0 bis 0,1,

e = ≥ 0 bis 0,1, und

20

n = der stöchiometrische Koeffizient des Elements Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in II bestimmt wird,

ist.

25

114. Verfahren gemäß Ausführungsform 113, dadurch gekennzeichnet, dass $X^1 = Nb, Mo, Zn$ und/oder Hf ist.

115. Verfahren gemäß Ausführungsform 113 oder 114, dadurch gekennzeichnet, dass b 0,9 bis 1,5 ist.

30

116. Verfahren gemäß Ausführungsform 113 oder 114, dadurch gekennzeichnet, dass b 0,9 bis 1,2 ist.

35

117. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 113 bis 116, dadurch gekennzeichnet, dass $X^1 = Mo$ ist.

118. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 113 bis 117, dadurch gekennzeichnet, dass c 0,005 bis 0,1 ist.

40

119. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 113 bis 117, dadurch gekennzeichnet, dass c 0,005 bis 0,05 oder 0,005 bis 0,02 ist.

- 5 120. Verfahren gemäß Ausführungsform 112, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_p : n_v$ von der in der katalytisch aktiven Masse enthaltenen molaren Menge n_p an Phosphor zu der in der katalytisch aktiven Masse enthaltenen molaren Menge n_v an V 0,09 bis 2,0, vorzugsweise 0,9 bis 1,5 und besonders bevorzugt 0,9 bis 1,2 beträgt.
- 10 121. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 oder 120, dadurch gekennzeichnet, dass die in der katalytisch aktiven Masse enthaltenen, von Vanadin und Phosphor verschiedenen Elemente ein oder mehr als ein Element aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Molybdän, Zink, Hafnium, Zirkon, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Eisen, Bor, Silizium, Zinn, Niob, Kobalt und Wismut sind.
- 15 122. Verfahren gemäß Ausführungsform 121, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an von Vanadin und Phosphor verschiedenen Elementen in der katalytisch aktiven Masse, bezogen auf deren Gewicht, nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt, wobei das jeweilige von Vanadin und Phosphor verschiedene Element als elektrisch neutrales Oxid gerechnet wird, in welchem das Element die gleiche Ladungszahl wie in der Aktivmasse aufweist.
- 20 123. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 122, dadurch gekennzeichnet, dass die arithmetisch mittlere Oxidationsstufe des Vanadins in der katalytisch aktiven Masse +3,9 bis + 4,4 oder +4,0 bis +4,3 beträgt.
- 25 124. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 123, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Masse ≥ 15 bis 50 m²/g beträgt.
- 30 125. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das Porengesamtvolumen der katalytisch aktiven Masse 0,1 bis 0,5 ml/g beträgt.
- 35 126. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 125, dadurch gekennzeichnet, dass das Porengesamtvolumen der katalytisch aktiven Masse 0,15 bis 0,4 ml/g beträgt.
127. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 126, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator B ein Vollkatalysator oder ein Trägerkatalysator ist.
- 40 128. Verfahren gemäß der Ausführungsform 127, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie des Vollkatalysators ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kugel, Ring und Vollzylinder, sowie eine Längsausdehnung im Bereich von 1 bis 10 mm aufweist.
129. Verfahren gemäß der Ausführungsform 127, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie des Vollkatalysators ein Ring (ein Hohlzylinder) ist, mit einem Außendurchmesser im

Bereich von 3 bis 10 mm, einer Höhe von 1 bis 10 mm, einem Innendurchmesser von 1 bis 8 mm und einer Wanddicke von 1 bis 3 mm.

- 5 130. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 112 bis 126, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldokondensationskatalysator B ein Schalenkatalysator ist, der die katalytisch aktive Masse als Schale auf die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers aufgebracht aufweist.
- 10 131. Verfahren gemäß Ausführungsform 130, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper eine Kugel oder ein Ring ist.
132. Verfahren gemäß Ausführungsform 130 oder 131, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Trägerformkörpers 1 bis 10 mm beträgt.
- 15 133. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 130 bis 132, dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerformkörper aus Steatit ist.
- 20 134. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 130 bis 133, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schale aus Aktivmasse 10 bis 2000 μm , oder 10 bis 500 μm , oder 100 bis 500 μm , oder 200 bis 300 μm beträgt.
- 25 135. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 134, dadurch gekennzeichnet, dass es eine weitere, eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist, aufweist und die folgenden zusätzlichen Maßnahmen umfasst:
- 30 - durch eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Methanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs C hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone C im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenes Methanol heterogen katalysiert zu Formaldehyd und Wasserdampf oxidiert, so dass ein Formaldehyd, Wasserdampf sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch C entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch C die Reaktionszone C verlässt, wobei
- 35 dem durch die Reaktionszone C strömenden Reaktionsgasgemisch C auf seinem Weg durch die Reaktionszone C wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugefügt werden kann,
- 40 - wahlweise wird aus dem Produktgasgemisch C in einer Trennzone T* im Produktgasgemisch C gegebenenfalls noch enthaltenes nicht umgesetztes Methanol vom Produktgasgemisch C abgetrennt, wobei ein Formaldehyd enthaltendes Produktgasgemisch C* verbleibt, und

- das Produktgasgemisch C oder das Produktgasgemisch C* wird zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B geführt.
- 5 136. Verfahren gemäß Ausführungsform 135, dadurch gekennzeichnet, dass in der Trennzone T* abgetrenntes Methanol zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C in die Reaktionszone C rückgeführt wird.
- 10 137. Verfahren gemäß Ausführungsform 135 oder 136, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Methanols in der Trennzone T* rektifikativ erfolgt.
- 15 138. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 135 bis 137, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator C eine katalytisch aktive Masse aufweist, die wenigstens elementares Silber umfasst.
- 20 139. Verfahren gemäß der Ausführungsform 138, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinheit des elementaren Silbers $\geq 99,7$ Gew.-% beträgt.
- 25 140. Verfahren gemäß der Ausführungsform 138, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinheit des elementaren Silbers $\geq 99,9$ oder $\geq 99,99$ Gew.-% beträgt.
- 30 141. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 140, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator C Silberkristalle umfasst, deren Längsausdehnung im Bereich von 0,1 bis 5 mm liegt.
- 35 142. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberkristalle mit einer porösen Schicht aus oxidischem Material wenigstens eines der Elemente Al, Si, Zr und Ti überzogen sind, deren Dicke im Bereich 0,3 bis 10 μm liegt.
- 40 143. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 142, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol wenigstens 5 Vol.-% beträgt.
144. Verfahren gemäß Ausführungsform 143, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol nicht mehr als 60 Vol.-% beträgt.
145. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 142, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol 15 bis 50 Vol.-% beträgt.

146. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 142, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs C an Methanol 20 bis 40 Vol.-% oder 20 bis 30 Vol.-% beträgt.
- 5 147. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 146, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C den molekularen Sauerstoff in einer molaren Menge n_{O} und das Methanol in einer molaren Menge n_{Me} enthält und das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ kleiner als 1 ist.
- 10 148. Verfahren gemäß Ausführungsform 147, dadurch gekennzeichnet, dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ 0,1 bis 0,8 oder 0,2 bis 0,6 beträgt.
149. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 148, dadurch gekennzeichnet, dass $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ 0,3 bis 0,5 beträgt.
- 15 150. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 149, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C ≥ 0 bis 50 Vol.-% an H_2O enthält.
- 20 151. Verfahren gemäß Ausführungsform 150, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 15 bis 35 Vol.-% oder 20 bis 30 Vol.-% an H_2O enthält.
152. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 151, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas N_2 enthält.
- 25 153. Verfahren gemäß Ausführungsform 152, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 20 bis 80 Vol.-% N_2 enthält.
- 30 154. Verfahren gemäß Ausführungsform 152 oder 153, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 30 bis 70 Vol.-% N_2 enthält.
155. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 152 bis 154, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 40 bis 60 Vol.-% N_2 enthält.
- 35 156. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 155, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 400 bis 800°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 40 157. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 156, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 500 bis 800°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.

158. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 156, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 450 bis 650°C, oder von 500 bis 600°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 5 159. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 156, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 600 bis 750°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 10 160. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 138 bis 159, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einem Arbeitsdruck im Bereich von 10^3 bis 10^6 Pa oder von 10^4 bis $2 \cdot 10^5$ Pa zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 15 161. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 135 bis 137, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator C eine katalytisch aktive Masse aufweist, die ein Mischoxid ist, das wenigstens ein Übergangsmetall im oxidierten Zustand aufweist.
- 20 162. Verfahren gemäß Ausführungsform 161, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Übergangsmetall Mo und/oder V umfasst.
- 25 163. Verfahren gemäß Ausführungsform 161, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Übergangsmetall Mo und Fe umfasst.
164. Verfahren gemäß Ausführungsform 161, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse ein Mischoxid der allgemeinen Formel III,



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

30

M^1 = Mo und/oder Fe, oder
 Mo und/oder Fe sowie bezogen auf die molare Gesamtmenge aus Mo und Fe eine molare Gesamtmenge von bis zu 10 mol-% (z.B. 0,01 bis 10 mol-%, oder 0,1 bis 10 mol-%), vorzugsweise zu nicht mehr als 5 mol-%, eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ti, Sb, Sn, Ni, Cr, Ce, Al, Ca, Mg, V, Nb, Ag, Mn, Cu, Co, Si, Na, K, Tl, Zr, W, Ir, Ta, As, P und B,

35

q = 0 bis 5,

m = 1 bis 3,

40

n = 1 bis 6,

ist.

165. Verfahren gemäß Ausführungsform 164, dadurch gekennzeichnet, dass $q = 0,5$ bis 3 ist.
- 5 166. Verfahren gemäß Ausführungsform 164 oder 165, dadurch gekennzeichnet, dass $q = 1$ bis 2 ist.
167. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 166, dadurch gekennzeichnet, dass $M^1 = Mo$, $m = 1$ und $n = 3$ ist.
- 10 168. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 166, dadurch gekennzeichnet, dass $M^1 = Fe$, $m = 2$ und $n = 3$ ist.
169. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 168, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 50 mol-% des im Mischoxid III enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.
- 15 170. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 168, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 20 mol-% des im Mischoxid III enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.
- 20 171. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 168, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 10 mol-% des im Mischoxid III enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.
- 25 172. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 168, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des im Mischoxid III enthaltenen Fe in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.
- 30 173. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 172, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_{Mo} : n_{Fe}$, gebildet aus der im Mischoxid III enthaltenen molaren Menge an Mo und der in demselben Mischoxid III enthaltenen molaren Menge an Fe, 1:1 bis 5:1 beträgt.
- 35 174. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 164 bis 172, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse sich formal als ein Gemisch aus MoO_3 und Fe_2O_3 darstellen lässt, wobei der Gehalt des Gemischs an MoO_3 65 bis 95 Gew.-% und der Gehalt des Gemischs an Fe_2O_3 5 bis 35 Gew.-% beträgt.
- 40 175. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 174, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator C ein Vollkatalysator ist.

176. Verfahren gemäß Ausführungsform 175, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie des Vollkatalysators ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kugel, Ring und Vollzylinder.
- 5 177. Verfahren gemäß Ausführungsform 176, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Vollkatalysators 1 bis 10 mm beträgt.
178. Verfahren gemäß Ausführungsform 175, dadurch gekennzeichnet, dass der Vollkatalysator die Geometrie eines Rings mit einem Aussendurchmesser von 3 bis 10 mm, einer Höhe von 1 bis 10 mm und einem Innendurchmesser von 1 bis 8 mm aufweist.
- 10 179. Verfahren gemäß Ausführungsform 178, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring eine Wanddicke von 1 bis 3 mm aufweist.
- 15 180. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 174, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator C ein Schalenkatalysator ist, der das katalytisch aktive Mischoxid als Schale auf die Oberfläche eines inerten Trägerformkörpers aufgebracht aufweist.
- 20 181. Verfahren gemäß Ausführungsform 180, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerformkörper eine Kugel oder ein Ring ist.
182. Verfahren gemäß Ausführungsform 181, dadurch gekennzeichnet, dass die Längsausdehnung des Trägerformkörpers 1 bis 10 mm beträgt.
- 25 183. Verfahren gemäß Ausführungsform 180, dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerformkörper ein Ring mit einer Länge von 2 bis 10 mm, einem Außendurchmesser von 4 bis 10 mm und einer Wanddicke von 1 bis 4 mm ist.
- 30 184. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 180 bis 183 dadurch gekennzeichnet, dass der inerte Trägerformkörper aus Steatit ist.
185. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 180 bis 184, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus katalytisch aktivem Mischoxid eine Dicke von 10 bis 2000 μm , oder 35 10 bis 500 μm , oder 100 bis 500 μm , oder 200 bis 300 μm hat.
186. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 185, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C nicht mehr als 15 Vol.-% Methanol enthält.
- 40 187. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 185, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C nicht mehr als 11 Vol.-% Methanol enthält.

188. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 187, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 2 bis 10 Vol.-% Methanol enthält.
- 5 189. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 6 bis 9 Vol.-% Methanol enthält.
- 10 190. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 189, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C den molekularen Sauerstoff in einer molaren Menge n_{O} und das Methanol in einer molaren Menge n_{Me} enthält und das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ wenigstens 1 oder größer als 1 ist.
- 15 191. Verfahren gemäß Ausführungsform 190, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ 1,1 bis 5 beträgt.
- 20 192. Verfahren gemäß Ausführungsform 190 oder 191, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $n_{\text{O}} : n_{\text{Me}}$ 1,5 bis 3,5 beträgt.
- 25 193. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 192, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C als wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas N_2 enthält.
- 30 194. Verfahren gemäß Ausführungsform 193, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 70 bis 95 Vol.-% N_2 enthält.
- 35 195. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 194, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 0 bis 20 Vol.-% H_2O enthält.
196. Verfahren gemäß Ausführungsform 195, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 0,1 bis 10 Vol.-% H_2O enthält.
197. Verfahren gemäß Ausführungsform 195 oder 196, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 0,2 bis 7 Vol.-% H_2O enthält.
198. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 194 bis 196, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch C 0,5 bis 5 Vol.-% H_2O enthält.
- 40 199. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 198, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 250 bis 500°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.

200. Verfahren gemäß Ausführungsform 199, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 250 bis 400°C zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 5 201. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 161 bis 200, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol in der Reaktionszone C bei einem Arbeitsdruck im Bereich von 10^3 bis 10^6 Pa oder von 10^4 bis $2 \cdot 10^5$ Pa zu Formaldehyd und Wasser oxidiert wird.
- 10 202. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 201, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teilmenge des Stoffstroms Y zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs A in die Reaktionszone A rückgeführt wird.
- 15 203. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 135 bis 202, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teilmenge des Stoffstroms Y zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C in die Reaktionszone C rückgeführt wird.
- 20 204. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 203, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in eine mit trennwirksamen Einbauten ausgerüstete Kondensationskolonne geleitet und innerhalb der Kondensationskolonne fraktionierend kondensiert wird und die Stoffströme X, Y und Z als voneinander getrennte Fraktionen aus der Kondensationskolonne herausgeführt werden.
- 25 205. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 203, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in einer mit trennwirksamen Einbauten ausgestatteten Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einem bei Normaldruck höher als Acrylsäure siedenden organischen Lösungsmittel geführt und die im Produktgasgemisch B enthaltene Essigsäure und Acrylsäure unter Erhalt eines Absorbats in das Lösungsmittel absorbiert wird, während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt, und vom Absorbat anschließend die Stoffströme X und Y durch fraktionierende Destillation desselben in einer Rektifikationskolonne als getrennte Fraktionen abgetrennt werden.
- 30 35 206. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 203, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in einer mit trennwirksamen Einbauten ausgestatteten Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einer wässrigen Lösung als Absorptionsmittel geführt und die im Produktgasgemisch B enthaltene Essigsäure und Acrylsäure unter Erhalt eines Absorbats in das Lösungsmittel absorbiert wird während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt, und vom
- 40

Absorbat anschließend die Stoffströme X und Y durch fraktionierende Destillation desselben in einer Rektifikationskolonne als getrennte Fraktionen abgetrennt werden.

- 5 207. Acrylsäure, für die das Verhältnis V aus der in dieser Acrylsäure enthaltenen molaren Menge $n^{14}\text{C}$ an ^{14}C -Atomkernen zu der in derselben Acrylsäure enthaltenen molaren Menge $n^{12}\text{C}$ an ^{12}C -Atomkernen, $V = n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$, größer als 0 und kleiner als das entsprechende im Kohlendioxid der Atmosphäre auf der Erde vorliegende molare Verhältnis V^* von ^{14}C -Atomkernen zu ^{12}C -Atomkernen ist.
- 10 208. Acrylsäure gemäß Ausführungsform 207, dadurch gekennzeichnet, dass $V = (1/3) \cdot V^*$ ist.
209. Acrylsäure gemäß Ausführungsform 207, dadurch gekennzeichnet, dass $V = (2/3) \cdot V^*$ ist.
- 15 210. Wenigstens 1 kg Acrylsäure enthaltende flüssige Phase P, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltene Acrylsäure eine Acrylsäure gemäß einer der Ausführungsformen 207 bis 209 ist.

Beispiele

I) Herstellung verschiedener Katalysatoren

- 5 A) Herstellung eines Mischoxidkatalysators für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem FORMOX-Verfahren

10 In einer eine Temperatur von 60°C aufweisenden Mischung aus 800 ml Wasser und 250 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung wurden unter Aufrechterhaltung der 60°C 530 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) gelöst. Dabei wurde eine 60°C warme Lösung 1 erhalten.

15 In 1000 ml 60°C warmem Wasser wurden 808 g Eisen-(III)-nitratnonahydrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O) unter Beibehalt der 60°C gelöst. Dabei wurde eine 60°C warme Lösung 2 erhalten.

20 Innerhalb von 20 min wurde die Lösung 2 unter Beibehalt der 60°C kontinuierlich in die Lösung 1 eingerührt. Anschließend wurde noch 5 min bei 60°C nachgerührt. Die erhaltene wässrige Suspension wurde anschließend bei einer Eintrittstemperatur von 340°C und einer Austrittstemperatur von 110°C im Luftstrom innerhalb von 1,5 h sprühgetrocknet (Sprühturm vom Typ Mobile Minor 2000 (MM-I) der Firma Niro A/S, Gladsaxevej 305, 2860 Soborg, Dänemark, mit einem Zentrifugalzerstäuber vom Typ F01A und einem Zerstäuber-rad vom Typ SL24-50). Während der Sprühtrocknung wurde der jeweils noch nicht gesprühte Anteil der Suspension unter Beibehalt der 60°C weitergerührt.

25 Das so erhaltene Sprühpulver wurde, bezogen auf sein Gewicht, mit 1 Gew.-% Graphit TIMREX® T44 der Firma Timcal AG (vgl. WO 2008/087116) homogen vermischt (in einem Rhönradmischer; Raddurchmesser: 650 mm, Trommelvolumen: 5 l, Drehzahl: ca. 30 U/min, Mischdauer: 30 min). Das resultierende Gemisch wurde dann in einem Walzenkompaktor vom Typ RCC 100x20 der Fa. Powtec mit 2 gegenläufigen Stahlwalzen bei einem Pressdruck von 12 bar kompaktiert und anschließend durch ein Sieb mit quadratischen Maschen einer Maschenweite von 0,8 mm gedrückt. Das resultierende Kompaktat (es wies ein Schüttgewicht von 1050 g/l und eine im Wesentlichen einheitliche Körnung von ≥ 0,4 mm und ≤ 0,8 mm auf) wurde anschließend im vorgenannten Rhönradmischer bei einer Drehzahl von ca. 30 U/min innerhalb von 30 min mit, bezogen auf sein Gewicht, 3 Gew.-% desselben Graphits vermischt und anschließend wie in der DE-A 10 2008040093 beschrieben zu ringförmigen Vollkatalysatorvorläuferformkörpern der Geometrie 5 mm x 3 mm x 3 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) mit einer Seitendruckfestigkeit von 22 ± 5 N und einer Masse von 130 mg verdichtet (Füllhöhe: 7,5 – 9 mm; Presskraft: 3,0 – 3,5 kN; Kilian Rundläufer (9-fach-Tablettiermaschine) vom Typ S100 (Fa. Kilian, D-50735 Köln). Die Tablettierung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre.

30

35

40

Zur abschließenden thermischen Behandlung wurden die Katalysatorvorläuferformkörper gleichmäßig auf 4 nebeneinander angeordnete Gitternetze mit einer quadratischen Grundfläche von jeweils 150 mm x 150 mm (Schütthöhe: ca. 40 mm) aufgeteilt und in einem von Luft durchströmten Umluftofen (Firma Heraeus Instruments GmbH, D-63450 Hanau, Typ: K 750/2) wie folgt behandelt. Der Luftstrom betrug 100 NI/h und wies anfänglich eine Temperatur von 120°C auf. Die 120°C wurden zunächst für 10 h aufrechterhalten. Dann wurde die Temperatur innerhalb von 10 h im Wesentlichen linear auf 460°C erhöht und die 460°C anschließend für weitere 4 h aufrechterhalten. Danach wurde innerhalb von 5 h auf 25°C abgekühlt.

Es wurde so ein ringförmiger Vollkatalysator-Oxidationskatalysator C erhalten, dessen Mischoxidaktivmasse die Stöchiometrie $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ aufwies. Anschließend wurden die Vollkatalysatorringe durch ein Sieb mit quadratischen Maschen einer Maschenweite von 0,8 mm gedrückt. Der Siebdurchgang (splittförmiger Oxidationskatalysator C) wies eine im Wesentlichen einheitliche Körnung (Längsausdehnung) von $\geq 0,4$ mm und $\leq 0,8$ mm auf.

B) Herstellung eines Mischoxidkatalysators zur Beschickung des Abschnitts 1 einer Reaktionszone A für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Ethanol zu Essigsäure.

380 g Wasser wurden in einem 2 l-Becherglas vorgelegt und auf 55°C erwärmt. Dann wurden 220 g Oxalsäuredihydrat zugegeben und unter Beibehalt der 55°C unter Rühren aufgelöst. Nach vollständiger Auflösung des Oxalsäuredihydrats wurden 116 g feinteiliges V_2O_5 zugegeben, wobei sich ein tiefblauer Vanadin-Komplex bildete. Nach beendeter Zugabe des V_2O_5 wurde das Gemisch unter Rühren innerhalb von 20 min im Wesentlichen linear auf 80°C erwärmt. Diese Temperatur wurde unter Rühren für weitere 10 min aufrechterhalten. Danach wurde die gebildete wässrige Lösung innerhalb von 60 min im Wesentlichen linear auf 25°C abgekühlt.

Zu 135 ml der wie beschrieben hergestellten wässrigen Lösung wurden 97,5 g feinteiliges Titandioxid gegeben (Hersteller: Fa. Fuji; Typ: TA 100C; Anatas-Modifikation; spezifische Oberfläche (BET) : 20 m²/g; 2200 ppm Schwefel; 1600 ppm Niob; Partikelgrößenverteilung (1 g TiO_2 in 100 ml Wasser 10 min mit Magnetrührer verrühren, anschließend Bestimmung der Partikeldurchmesser-Verteilung mittels dynamischer Lichtstreuung in einem Mastersizer S der Fa. Malvern Instruments mit einer small volume Naßdispergiereinheit MS1) : $d_{10} = 0,6$ µm, $d_{50} = 1,1$ µm, $d_{90} = 2,1$ µm; d_x meint dabei, das X % des Partikelgesamtvolumens aus Partikeln mit diesem oder einem kleineren Durchmesser bestehen). Anschließend wurde das Gemisch 3 Minuten lang mit einem Ultra-Turax-Rührer der Fa. Janke & Kunkel GmbH und Co. KG – IKA Labortechnik (Schaft-Typ: S 50KR-G45 F fein, Schaftrohrdurchmesser: 25 mm, Statordurchmesser: 45 mm, Rotordurchmesser: 40 mm) bei 8000 U/min homogenisiert. Die resultierende wässrige Dispersion wurde zur Beschichtung von 150 g

Splitt aus Steatit C220 der Fa. CeramTec mit einer Längsausdehnung im Bereich von 1 mm bis 1,5 mm verwendet.

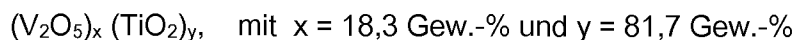
5 Zu diesem Zweck wurden die 150 g Steatit-Splitt in eine rotierende Dragiertrommel (mit einem Innenradius von 15 cm und einem Innenvolumen von 1800 cm³) als Beschichtungsanlage eingebracht. Die Drehzahl der Dragiertrommel betrug 200 U/min. Das Aufbringen der wässrigen Dispersion auf die Oberfläche des Steatit-Splitts erfolgte durch Aufsprühen der wässrigen Dispersion mit Hilfe einer Zweistoffzerstäubungsdüse.

10 Als Zerstäubungsmedium wurden 250 NI/h Druckluft (10 bar (ü)) eingesetzt, die eine Temperatur von 25 °C aufwies. Der Dispersionsstrom betrug 100 ml/h bei einer Temperatur der wässrigen Dispersion von 25°C. Die Zerstäubungsform war ein kreisförmiger Vollkegel (10° - 40°). Die Zerstäubungsart war Nebel, mit einer Tröpfchengröße <50 bis 150 µm. Der Durchmesser des Strömungsquerschnitts für die Dispersion betrug 1 mm. Die Innentemperatur der Beschichtungstrommel wurde beim Beschichtungsvorgang bei 120°C gehalten.

15 Nach beendetem Sprühvorgang wurde in der Dragiertrommel unter ansonsten unveränderten Bedingungen noch 30 min getrocknet. Nachfolgend wurden die beschichteten Trägerpartikel in eine Porzellanschale gegeben und in dieser befindlich in einem Muffelofen (1,5 l Innenvolumen) unter Luft (nicht strömend) calciniert. Dazu wurde die Temperatur im Calcinationsgut mit einer Aufheizrate von 3°C/min von 100°C auf 500°C erhöht und anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Abschließend wurde das Calcinationsgut innerhalb von 12 h im Muffelofen befindlich im Wesentlichen linear auf 25°C abgekühlt.

20

25 Es wurde so als Oxidationskatalysator A(1) ein Schalenkatalysator erhalten, dessen katalytisch aktive Mischoxidschale im Mittel die Stöchiometrie



aufwies.

30

C) Herstellung eines Mischoxidkatalysators zur Beschickung des Abschnitts 2 einer Reaktionszone A für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Ethanol zu Essigsäure

35

In 2700 g Wasser, das eine Temperatur von 25°C aufwies, wurden 127 g Kupfer-(II)-acetatmonohydrat unter Beibehalt dieser Temperatur zu einer Lösung 1 gelöst.

40

In 5500 g Wasser, das eine Temperatur von 95°C aufwies, wurden unter Beibehalt dieser Temperatur innerhalb von 5 min 860 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat gelöst. Anschließend wurden unter Beibehalt der 95°C 143 g Ammoniummetavanadat zugegeben und die resultierende Lösung bei 95°C weitere 30 min gerührt. Danach wurden 126 g Ammoniumparawolframatheptahydrat zugegeben und die resultierende Lösung bei 95°C wei-

tere 40 min. gerührt. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung 2 innerhalb von 10 min auf 80°C abgekühlt.

5 Die 25°C aufweisende Lösung 1 wurde dann innerhalb von 5 min. in die 80°C warme Lösung 2 unter Beibehalt der 80°C eingerührt. Die resultierende Lösung wurde anschließend bei einer Eintrittstemperatur von 350°C und einer Austrittstemperatur von 110°C innerhalb von 3 h im Luftstrom sprühgetrocknet (Sprühturm vom Typ Mobile Minor 2000 (MM-I) der Firma Niro A/S, Gladsaxevej 305, 2860 Soborg, Dänemark, mit einem Zentrifugalzerstäuber vom Typ F0 A1 und einem Zerstäuberrad vom Typ SL24-50). Während der Sprühtrocknung wurde der jeweils noch nicht gesprühte Anteil der Suspension unter Beibehalt der 80°C weitergerührt. Jeweils 1 kg des erhaltenen Sprühpulvers wurden mit 0,15 kg Wasser, das eine Temperatur von 25°C aufwies, verknetet (Knetter der Fa. Werner & Pfleiderer vom Typ ZS1-80; Knetdauer: ca. 2 Stunden; Knettemperatur: 30 bis 35°C). Anschließend wurde das Knetgut mit einer Schichtdicke von ca. 2 cm in einem mit einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch beschickten Umluftofen calciniert. Der Gehalt an molekularem Sauerstoff des Sauerstoff/Stickstoffgemischs wurde dabei so eingestellt, dass am Ausgang des Umluftofens der O₂-Gehalt 1,5 Vol.-% betrug. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst mit einer Aufheizrate von 10°C/min von 30°C auf 300°C aufgeheizt (jeweils Temperatur des Calcinationsguts) und anschließend während 6 h auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Calcinationsgut mit einer Aufheizrate von 10°C/min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur anschließend während 1 h aufrechterhalten. Anschließend wurde die Temperatur des Calcinationsgut im Wesentlichen linear innerhalb von 12 h auf 25°C abgekühlt. Die Ofenbeladung war für die Calcination 250 g/l (g Knetgut pro l Innenvolumen des Umluftofens). Der Eingangsvolumenstrom des Sauerstoff/Stickstoff-Gemischs betrug 80 NI/h und die Verweilzeit der Sauerstoff/Stickstoff-Beschickung (berechnet als Verhältnis aus dem Innenvolumen des Umluftofens und dem zugeführten Volumenstrom des mit einer Temperatur von 25°C zugeführten Sauerstoff/Stickstoff-Gemischs) war 135 sec. Das Innenvolumen des Umluftofens betrug 3 l.

30 Das resultierende katalytisch aktive Mischoxid hatte die Stöchiometrie Mo₁₂V₃W_{1,2}Cu_{1,6}O_n.

Die katalytisch aktive Oxidmasse wurde anschließend in einer Mühle ZM 200 der Fa. Retsch zu einem feinteiligen Pulver gemahlen, dessen Partikeldurchmesser (Längsausdehnung) im Wesentlichen im Bereich von 0,1 bis 50 µm lag (eine erfindungsgemäß günstige Durchmesser-Verteilung des feinteiligen Pulvers zeigt die Figur 2 der DE-A 102010023312). Mit diesem Aktivmassenpulver wurden in einer Drehtrommel in Analogie zum in der EP-A 714 700 beschriebenen Beschichtungsverfahren oberflächenraue Kugeln aus Steatit C220 der Fa. CeramTec mit einem Kugeldurchmesser von 2 bis 3 mm unter Zusatz von Wasser als Bindemittel beschichtet. Abschließend wurden die beschichteten Kugeln mit 110°C heißer Luft getrocknet. Der Aktivmassenanteil der so erzeugten kugelförmigen Schalenkatalysatoren A(2) wurde einheitlich auf 20 Gew.-% eingestellt. Der Restwassergehalt der Aktivmasse lag nach der Trocknung bei 0,2 Gew.-%.

- D) Herstellung eines Aldolkondensationskatalysators B, dessen Aktivmasse ein mit Fe(III) dotiertes Vanadin-Phosphoroxid ist

5 In einem mit molekularem Stickstoff (N_2 -Gehalt $\geq 99,99$ Vol.-%) und über Druckwasser von außen beheizbaren, ein Innenvolumen von 8 m^3 aufweisenden, auf seiner Innenoberfläche emaillierten und mit Strombrechern sowie einem Impellerrührer ausgestatteten Rührkessel wurden 4602 kg iso-Butanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impellerrührers wurde das iso-Butanol unter Rückfluss auf 90°C erhitzt. Unter Beibehalt dieser Temperatur wurde nun damit begonnen, über eine Förderschnecke 690 kg feinteiliges Vanadinpentoxid kontinuierlich zuzuführen. Nachdem innerhalb von 20 min 460 kg Vanadinpentoxid (V_2O_5) zugegeben waren, wurde unter Fortsetzung der Zufuhr von Vanadinpentoxid mit dem kontinuierlichen Zupumpen von 805 kg 105 gew.-%iger Phosphorsäure (vgl. DE-A 3520053) begonnen, wobei die Temperatur von 90°C beibehalten wurde (Pumprate = 160 kg/h).

Nach beendeter Zugabe der Phosphorsäure wurde das Gemisch unter Rühren und unter Rückfluss auf Temperaturen im Bereich von 100 bis 108°C erhitzt und während 14 Stunden in diesem Temperaturbereich gehalten. Anschließend wurde die erhaltene heiße Suspension innerhalb von 75 Minuten im Wesentlichen linear auf 60°C abgekühlt und $22,7 \text{ kg}$ Fe-(III)-Phosphat-Hydrat zugegeben (Fe-Gehalt: $29,9 \text{ Gew.-%}$; Lieferant: Firma Dr. Paul Lohmann; frei von Fe-(II)-Verunreinigungen). Dann wurde wieder unter Rückfluss auf Temperaturen von 100 bis 108°C erhitzt und die Suspension unter weiterem Rühren für 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die ca. 105°C heiße Suspension in eine zuvor mit Stickstoff inertisierte sowie auf 100°C beheizte Druckfilternutsche abgelassen und bei einem Druck oberhalb der Filternutsche von ca. $0,35 \text{ Mpa abs.}$ abfiltriert. Der anfallende Nutschkuchen wurde durch stetiges Einleiten von Stickstoff unter Rühren und bei 100°C innerhalb von einer Stunde trocken geblasen. Nach dem Trockenblasen wurde auf 155°C aufgeheizt und auf einen Druck von 15 kPa abs. (150 mbar abs.) evakuiert.

Unter diesen Bedingungen wurde die Trocknung bis zu einem Restgehalt an iso-Butanol von 2 Gew.-% in der getrockneten Vorläufermasse durchgeführt. Diese enthielt Fe und V im molaren Verhältnis Fe/V von $0,016$.

35 Anschließend wurde das Trockenpulver in einem geeigneten Drehrohr aus Edelstahl, das von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft (deren Eintrittstemperatur 150°C betrug) durchströmt wurde und innenliegende spiralförmige Wendeln aufwies, weiterbehandelt. Die Rohrlänge betrug $6,5 \text{ m}$, der Innendurchmesser $0,9 \text{ m}$ und die Drehrohrwanddicke war $2,5 \text{ cm}$. Die Drehzahl des Drehrohres betrug $0,4 \text{ U/min}$. Das Trockenpulver wurde dem Drehrohrinneren in einer Menge von 60 kg/h an dessen oberem Ende zugeführt. Die spiralförmigen Wendeln gewährleisteten eine gleichförmige Rieselbewegung (abwärts) des Trockenpulvers innerhalb des Dreh-

rohres. Die Drehrohrlänge war in fünf Heizzonen gleicher Länge aufgeteilt, die von außen temperiert wurden. Die auf der Außenwand des Drehrohres gemessenen Temperaturen der fünf Heizzonen betragen von oben nach unten 250°C, 300°C, 345°C, 345°C und 345°C.

5

400 g des das Drehrohr verlassenden Pulvers wurden, bezogen auf ihr Gewicht, mit 1 Gew.-% Graphit (Asbury 3160, Fa. Timcal Ltd., vgl. WO 2008/087116) homogen vermischt (in einem Rhönradmischer mit 650 mm Raddurchmesser, 5 l Trommelvolumen, Drehzahl: 30 U/min, Mischdauer: 30 min.). Das resultierende Gemisch wurde dann mit Hilfe eines Walzenkompaktors der Fa. Powtec mit 2 gegenläufigen Stahlwalzen bei einem Pressdruck von 9 bar kompaktiert und nachfolgend durch ein Sieb mit quadratischen Siebmaschen einer Weite von 1 mm gedrückt. Das resultierende Kompaktat wies ein Schüttgewicht von 1100 g/l und eine im Wesentlichen einheitliche Körnung von $\geq 0,7$ mm und $\leq 0,8$ mm auf. 30 ml Schüttvolumen des Granulats wurden in einen vertikalen Rohrofen gefüllt (Rohrinnendurchmesser: 26 mm; im Zentrum des Rohres von oben nach unten verlaufende Thermohülse mit einem Außendurchmesser von 4 mm zur Aufnahme eines Thermoelements). Durch den Rohrofen wurden 25 NI/h Luft mit einer Eintrittstemperatur von 160°C geführt. Mit einer Heizrate von 5°C/min. wurde die Temperatur des im Rohrofen befindlichen Calcinationsgutes von 25°C auf 250°C erhöht. Nach Erreichen der Temperatur von 250°C wurde die Temperatur des Calcinationsgutes mit einer Heizrate von 2°C/min auf 330°C angehoben. Diese Temperatur wurde über einen Zeitraum von 40 min. gehalten.

10

15

20

25

30

Dann wurde unter Beibehaltung eines Volumenstroms von 25 NI/h von einer Luftdurchströmung auf eine Durchströmung des Rohrofens mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% N₂ und 50 Vol.-% Wasserdampf umgestellt (dessen Eintrittstemperatur betrug 160°C) und die Temperatur des Calcinationsgutes mit einer Heizrate von 3°C/min auf 425°C angehoben. Diese Temperatur wurde über einen Zeitraum von 180min. gehalten. Dann wurde unter Beibehaltung des Volumenstroms von 25 NI/h wieder auf eine Luftdurchströmung umgestellt (die Eintrittstemperatur des Luftstroms war 25°C). Dann wurde die Temperatur des Calcinationsgutes innerhalb von 120 min. auf 25°C abgekühlt.

Die Stöchiometrie des wie beschrieben hergestellten, mit Fe (III) dotierten Vanadin-Phosphoroxid-Aldolkondensationsvollkatalysators B war $V_1P_{1,05}Fe_{0,016}O_n$.

35

II) Durchführung erfindungsgemäßer Verfahren A) bis D) zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd unter Verwendung der in I) hergestellten Katalysatoren (die Gehalte aller Reaktionsgaseingangsgemische und Edukte wurden gaschromatographisch bestimmt)

40

A) 1. Gestaltung der Reaktionszone A

Die Realisierung der Reaktionszone A erfolgte in einem Rohrreaktor A (Innendurchmesser: 12 mm; Wandstärke: 1,5 mm; Länge: 2000 mm; Material: Edelstahl, DIN Werkstoff 1.4541), der von außen abschnittsweise elektrisch beheizt werden konnte. Die Katalysatorbeschickung im Rohrreaktor A war wie folgt gestaltet:

5

- Abschnitt 1: 300 mm einer Vorschüttung aus Steatit-Splitt (1 bis 1,5 mm Längsausdehnung; Steatit C220 von CeramTec) am Reaktoreingang;
 59 mm eines homogenen Gemischs aus 3,3 ml des Oxidationskatalysators A(1) und 3,3 ml des für die Vorschüttung verwendeten Steatit-Splitts;
- Abschnitt 2: 15 mm mit 1,7 ml des Schalenkatalysators A(2); und
 300 mm einer Nachschüttung aus dem für die Vorschüttung verwendeten Steatit-Splitt.

Die Abschnitte 1 und 2 grenzten unmittelbar aneinander.

10

Die Temperatur des Rohrreaktors A wurde im Bereich des Abschnitts 1 auf 185°C und im Bereich des Abschnitts 2 auf 220°C eingestellt (jeweils die Außenwandtemperatur des Rohrreaktors A). 41,8 NI/h an Reaktionsgaseingangsgemisch A wurden der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 150°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor A betrug 2,0 bar abs..

15

Das Reaktionsgaseingangsgemisch A wies folgende Gehalte auf:

1,6	Vol.-%	Ethanol,
9,97	Vol.-%	Wasserdampf,
5,96	Vol.-%	O ₂ , und
20 82,47	Vol.-%	N ₂ .

Die letzten 1326 mm des Rohrreaktors A waren unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemisch A betrug ca. 5000 h⁻¹. Die Belastung mit Ethanol betrug 80 h⁻¹ (NI/l·h).

25

Das den Rohrreaktor A verlassende Produktgasgemisch A (41,9 NI/h) wies folgende Gehalte auf (online GC-Analytik):

11,65	Vol.-%	Wasser,
30 81,54	Vol.-%	N ₂ ,
4,12	Vol.-%	O ₂ ,
1,42	Vol.-%	Essigsäure,
0,05	Vol.-%	Acetaldehyd,

0,22 Vol.-% CO₂, und
< 0,01 Vol.-% Ethanol.

2. Gestaltung der Reaktionszone B

5

Die Realisierung der Reaktionszone B erfolgte in einem Rohrreaktor B (Innendurchmesser: 15 mm; Wandstärke: 1,2 mm; Länge: 2000 mm; Material: Edelstahl DIN Werkstoff 1.4541), der von außen elektrisch beheizt werden konnte. Die Katalysatorbeschickung im Rohrreaktor B war wie folgt gestaltet:

10

1000 mm einer Vorschüttung aus Steatit-Splitt (wie in der Reaktionszone A) am Reaktoreingang; und
753 mm mit 133 ml des Aldolkondensationsvollkatalysators B.

15

Aus den 41,9 NI/h des Produktgasgemischs A, 2,0 NI/h einer in die Dampfphase überführten wässrigen Lösung von Formaldehyd in Wasser und 1,3 NI/h einer in die Dampfphase überführten Essigsäure (die den Stoffstrom Y abbildete) wurden 45,1 NI/h des Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt.

20

Die Gehalte der verdampften Formaldehydlösung waren:

0,70 Vol.-% Methanol,
37,23 Vol.-% Formaldehyd und
62,06 Vol.-% Wasser.

25

Die Gehalte der verdampften Essigsäure waren:

99 Vol.-% Essigsäure.

30

Die Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs B waren:

0,03 Vol.-% Methanol,
1,64 Vol.-% Formaldehyd,
13,54 Vol.-% Wasser,
75,65 Vol.-% N₂,
3,82 Vol.-% O₂,
4,07 Vol.-% Essigsäure,
0,04 Vol.-% Acetaldehyd, und
0,20 Vol.-% CO₂.

40

Das Reaktionsgaseingangsgemisch B wurde der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 350°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor B be-

trug 1,5 bar abs.. Die Temperatur des Rohrreaktors B wurde auf der Länge seiner Festbettbeschickung auf 375°C eingestellt (Außenwandtemperatur des Rohrreaktors B). Die Restlänge des Rohrreaktors B war unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemischs B war 340 h⁻¹.

5

Das den Rohrreaktor B verlassende Produktgasgemisch B (45,1 NI/h) wies folgende Gehalte auf (online GC-Analytik):

	0,02	Vol.-%	Methanol,
10	0,02	Vol.-%	Formaldehyd,
	15,22	Vol.-%	Wasser,
	75,64	Vol.-%	N ₂ ,
	3,41	Vol.-%	O ₂ ,
	1,29	Vol.-%	Acrylsäure,
15	2,78	Vol.-%	Essigsäure,
	0,59	Vol.-%	CO ₂ , und
	0,01	Vol.-%	Methylacetat.

20

Bezogen auf die der Reaktionszone A zugeführt molare Menge an Ethanol betrug die erzielte Ausbeute an Acrylsäure 87,0 mol-%.

25

- B) Die Reaktionszone A und die Reaktionszone B waren wie in II)A) gestaltet und mit denselben Katalysatorbetten beschickt. Die Schüttungslänge des katalytisch aktiven Teils im Abschnitt 1 betrug jedoch 62 mm (homogenes Gemisch aus 3,5 ml Oxidationskatalysator A(1) und 3,5 ml Steatit-Splitt). Die Durchführung der heterogen katalysierten partiellen Oxidation von Ethanol zu Essigsäure wurde wie in II)A) durchgeführt, der Zuführstrom des Reaktionsgaseingangsgemischs A betrug jedoch 43,3 NI/h. Erhalten wurden 43,4 NI/h an Produktgasgemisch A. Die Zusammensetzung des Produktgasgemischs A entsprach jener in II)A). Die Belastung der Katalysatorbeschickung im Rohrreaktor A mit Reaktionsgaseingangsgemisch A betrug ca. 5000 h⁻¹.

30

35

Aus den 43,4 NI/h des Produktgasgemischs A, einem durch Verdampfen und Rückspalten von Trioxan erzeugten Formaldehydstrom von 0,7 NI/h und 1,0 NI/h einer in die Dampfphase überführten Essigsäure (die den Stoffstrom Y abbildete) wurden 45,1 NI/h des Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt.

Die Gehalte des Formaldehydstroms waren:

40

100 Vol.-% Formaldehyd.

Die Gehalte der verdampften Essigsäure waren:

99 Vol.-% Essigsäure.

Die Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs B waren:

5	1,48	Vol.-%	Formaldehyd,
	11,20	Vol.-%	Wasser,
	78,38	Vol.-%	N ₂ ,
	3,96	Vol.-%	O ₂ ,
	3,72	Vol.-%	Essigsäure,
10	0,05	Vol.-%	Acetaldehyd, und
	0,21	Vol.-%	CO ₂ .

Das Reaktionsgaseingangsgemisch B wurde der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 320°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor B betrug 1,5 bar abs.. Die Temperatur des Rohrreaktors B wurde auf der Länge seiner Festbetschüttung auf 340°C eingestellt (Außenwandtemperatur des Rohrreaktors B). Die Restlänge des Rohrreaktors B war unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemisch B war 340 h⁻¹ (NI/l·h).

Das den Rohrreaktor B verlassende Produktgasgemisch B (45,1 NI/h) wies folgende Gehalte auf (online GC-Analytik):

	0,02	Vol.-%	Formaldehyd,
	12,72	Vol.-%	Wasser,
25	78,37	Vol.-%	N ₂ ,
	3,76	Vol.-%	O ₂ ,
	1,35	Vol.-%	Acrylsäure,
	2,38	Vol.-%	Essigsäure, und
	0,39	Vol.-%	CO ₂ .

30

Bezogen auf die der Reaktionszone A zugeführte Menge an Ethanol betrug die erzielte Ausbeute an Acrylsäure 88 mol-%.

C) Die Reaktionszone A und die Reaktionszone B waren wie in II)A) gestaltet und mit denselben Katalysatorbetten beschickt. Die heterogen katalysierte partielle Oxidation von Ethanol zu Essigsäure wurde wie in II)A) durchgeführt, das Reaktionsgaseingangsgemisch A wies jedoch folgende Gehalte auf

40	3,00	Vol.-%	Ethanol,
	10,01	Vol.-%	Wasser,
	7,41	Vol.-%	O ₂ , und
	79,57	Vol.-%	N ₂ .

Das den Rohrreaktor A verlassende Produktgasgemisch A (41,9 NI/h) wies folgende Gehalte auf (online GC-Analytik):

5	0,01	Vol.-%	Ethanol,
	13,26	Vol.-%	Wasser,
	78,58	Vol.-%	N ₂ ,
	3,99	Vol.-%	O ₂ ,
	2,66	Vol.-%	Essigsäure,
10	0,09	Vol.-%	Acetaldehyd, und
	0,41	Vol.-%	CO ₂ .

Aus den 41,9 NI/h des Produktgasgemischs A, einem durch Verdampfen und Rückspalten von Trioxan erzeugten Formaldehydstrom von 1,2 NI/h und 2,0 NI/h einer in die Dampfphase überführten Essigsäure (die den Stoffstrom Y abbildete) wurden 45,1 NI/h des Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt.

Die Gehalte des Formaldehydstroms waren:

100 Vol.-% Formaldehyd.

Die Gehalte der verdampften Essigsäure waren:

99 Vol.-% Essigsäure.

Die Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs B waren:

	0,01	Vol.-%	Ethanol,
	2,69	Vol.-%	Formaldehyd,
	12,32	Vol.-%	Wasser,
30	73,01	Vol.-%	N ₂ ,
	3,70	Vol.-%	O ₂ ,
	6,80	Vol.-%	Essigsäure,
	0,08	Vol.-%	Acetaldehyd, und
	0,39	Vol.-%	CO ₂ .

Das Reaktionsgaseingangsgemisch B wurde der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 320°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor B betrug 1,5 bar abs.. Die Temperatur des Rohrreaktors B wurde auf der Länge seiner Festbettschüttung auf 340°C eingestellt (Außenwandtemperatur des Rohrreaktors B). Die Restlänge des Rohrreaktors B war unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemisch B war 340 h⁻¹.

Das den Rohrreaktor B verlassende Produktgasgemisch B (45,1 NI/h) wies folgende Gehalte auf:

5	0,03	Vol.-%	Formaldehyd,
	15,1	Vol.-%	Wasser,
	73,0	Vol.-%	N ₂ ,
	3,34	Vol.-%	O ₂ ,
	2,45	Vol.-%	Acrylsäure,
	4,36	Vol.-%	Essigsäure, und
10	0,71	Vol.-%	CO ₂ .

Bezogen auf die der Reaktionszone A zugeführte Menge an Ethanol betrug die erzielte Ausbeute an Acrylsäure 88 mol-%.

- 15 D) Die Reaktionszone A und die Reaktionszone B waren wie in II)A) gestaltet und mit denselben Katalysatorbetten beschickt. Die Schüttungslänge des katalytisch aktiven Teils im Abschnitt 1 betrug jedoch 43 mm (homogenes Gemisch aus 2,4 ml Oxidationskatalysator A(1) und 2,4 ml Steatit-Splitt) und die Schüttungslänge des katalytisch aktiven Teils im Abschnitt 2 betrug nur 11 mm (1,2 ml des Schalenkatalysators A(2)). Die heterogen katalysierte partielle Oxidation von Ethanol zu Essigsäure wurde wie in II)A) durchgeführt, das
- 20 Reaktionsgaseingangsgemisch A wies jedoch folgende Gehalte auf:

25	3,00	Vol.-%	Ethanol,
	10,01	Vol.-%	Wasser,
	7,41	Vol.-%	O ₂ , und
	79,57	Vol.-%	N ₂ .

Ferner betrug der Zuführstrom des Reaktionsgaseingangsgemischs A lediglich 30,6 NI/h. Das den Rohrreaktor A verlassende Produktgasgemisch A (30,6 NI/h) wies folgende Gehalte auf (online GC-Analytik):

30

35	0,01	Vol.-%	Ethanol,
	13,26	Vol.-%	Wasser,
	78,58	Vol.-%	N ₂ ,
	3,99	Vol.-%	O ₂ ,
	2,66	Vol.-%	Essigsäure,
	0,09	Vol.-%	Acetaldehyd, und
	0,41	Vol.-%	CO ₂ .

- 40 Aus den 30,6 NI/h des Produktgasgemischs A, 1,8 NI/h einer in die Dampfphase überführten Essigsäure (die den Stoffstrom Y abbildete) und 12,7 NI/h eines Formaldehyd enthaltenden Produktgasgemischs C, das durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxi-

ation von Methanol nach dem FORMOX-Verfahren in einer Reaktionszone C erzeugt wurde, wurden 45,1 NI/h des Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt.

Die Gehalte der verdampften Essigsäure waren:

5

99 Vol.-% Essigsäure.

Die Gehalte des Produktgasgemischs C waren:

10

0,07 Vol.-% Methanol,

8,03 Vol.-% Formaldehyd,

11,84 Vol.-% Wasser,

73,71 Vol.-% N₂,

4,83 Vol.-% O₂,

15

0,40 Vol.-% CO₂,

0,09 Vol.-% Ameisensäure, und

0,04 Vol.-% Dimethylether.

Die Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs B waren:

20

0,02 Vol.-% Methanol,

2,26 Vol.-% Formaldehyd,

12,34 Vol.-% Wasser,

74,10 Vol.-% N₂,

25

4,07 Vol.-% O₂,

5,73 Vol.-% Essigsäure,

0,06 Vol.-% Acetaldehyd,

0,39 Vol.-% CO₂,

0,02 Vol.-% Ameisensäure, und

30

0,01 Vol.-% Dimethylether.

Das Reaktionsgaseingangsgemisch B wurde der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 320°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor B betrug 1,5 bar abs.. Die Temperatur des Rohrreaktors B wurde auf der Länge seiner Festbettschüttung auf 340°C eingestellt (Außenwandtemperatur des Rohrreaktors B). Die Restlänge des Rohrreaktors B war unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemisch B war 340 h⁻¹.

35

Das den Rohrreaktor B verlassende Produktgasgemisch B (45,1 NI/h) wies folgende Gehalte auf:

40

	0,01	Vol.-%	Methanol,
	0,02	Vol.-%	Formaldehyd,
	14,66	Vol.-%	Wasser,
	74,09	Vol.-%	N ₂ ,
5	3,50	Vol.-%	O ₂ ,
	1,78	Vol.-%	Acrylsäure,
	3,96	Vol.-%	Essigsäure,
	0,93	Vol.-%	CO ₂ ,
	0,01	Vol.-%	Methylacetat,
10	0,02	Vol.-%	Ameisensäure, und
	0,01	Vol.-%	Dimethylether.

Bezogen auf die der Reaktionszone A zugeführte Menge an Ethanol betrug die erzielte Ausbeute an Acrylsäure 88 mol.-%.

15

Die Realisierung der Reaktionszone C erfolgte in einem Rohrreaktor C (Innendurchmesser: 8 mm; Wandstärke: 1 mm; Länge: 100 mm; Material: Edelstahl DIN Werkstoff 1.4541), der von außen elektrisch beheizt werden konnte. Die Katalysatorbeschickung im Rohrreaktor C war wie folgt gestaltet:

20

50 mm einer Vorschüttung aus Steatit-Splitt (wie in der Reaktionszone A) am Reaktoreingang; und

37 mm mit 1,87 ml des splittförmigen Oxidationskatalysators C.

25

Die Gehalte des Reaktionsgaseingangsgemischs C waren:

	9,15	Vol.-%	Methanol,
	3,04	Vol.-%	Wasser,
30	77,76	Vol.-%	N ₂ , und
	10,05	Vol.-%	O ₂ .

35

Das Reaktionsgaseingangsgemisch C (12,2 NI/h) wurde der Vorschüttung aus Steatit-Splitt mit einer Eintrittstemperatur von 265°C zugeführt. Der Druck am Eingang in den Rohrreaktor C betrug 2 bar abs.. Die Temperatur des Rohrreaktors C wurde auf der Länge seiner Festbettbeschickung auf 265°C eingestellt (Außenwandtemperatur des Rohrreaktors C). Die Restlänge des Rohrreaktors C war unbeheizt. Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Reaktionsgaseingangsgemisch C war 6500 h⁻¹.

40

US Provisional Patent Application No. 61/383358, eingereicht am 16. September 2010 ist in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis eingefügt. Im Hinblick auf die oben genannten Lehren sind zahlreiche Änderungen und Abweichungen von der vorliegenden Er-

findung möglich. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Erfindung, im Rahmen der beigefügten Ansprüche, anders als hierin spezifisch beschrieben, ausgeführt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Ethanol und Formaldehyd, das folgende Maßnahmen umfasst:

5

- durch eine erste Reaktionszone A, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Ethanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs A hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone A im Reaktionsgaseingangsgemisch A enthaltenes Ethanol heterogen katalysiert zu Essigsäure und Wasserdampf oxidiert, so dass ein Essigsäure, Wasserdampf, molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch A entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch A die Reaktionszone A verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone A strömenden Reaktionsgasgemisch A auf seinem Weg durch die Reaktionszone A wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,

10

15

20

- aus dem die Reaktionszone A verlassenden Strom an Produktgasgemisch A und wenigstens einem weiteren Stoffstrom, der wenigstens eine Formaldehydquelle enthält, wird ein Strom eines Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff, wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas und Formaldehyd enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs B erzeugt, in welchem die enthaltene molare Menge n_{HAC} an Essigsäure größer ist, als die in ihm enthaltene molare Menge n_{Fd} an Formaldehyd,

25

30

- durch eine zweite Reaktionszone B, die mit wenigstens einem Aldolkondensationskatalysator B beschickt ist, wird der Strom des Reaktionsgaseingangsgemischs B hindurchgeführt und beim Durchströmen der Reaktionszone B im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltenes Formaldehyd mit im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltener Essigsäure heterogen katalysiert zu Acrylsäure und H_2O kondensiert, so dass ein Acrylsäure, Essigsäure, Wasserdampf, molekularen Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch B entsteht und ein Strom an Produktgasgemisch B die Reaktionszone B verlässt, wobei dem durch die Reaktionszone B strömenden Reaktionsgasgemisch B auf seinem Weg durch die Reaktionszone B wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugeführt werden kann,

35

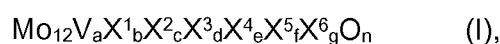
40

- der die Reaktionszone B verlassende Strom an Produktgasgemisch B wird einer Trennzone T zugeführt und in der Trennzone T in wenigstens drei Stoffströme X, Y und Z aufgetrennt, wobei

- der im Stoffstrom X enthaltene Acrylsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen Y und Z zusammengenommen enthaltene Acrylsäurestrom,
- der im Stoffstrom Y enthaltene Essigsäurestrom größer ist, als der in den Stoffströmen X und Z zusammengenommen enthaltene Essigsäurestrom,
- der im Stoffstrom Z enthaltene Strom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas größer ist, als der in den Stoffströmen X und Y zusammengenommen enthaltene Stoffstrom an von Wasserdampf verschiedenem inertem Verdünnungsgas,

und

- der Stoffstrom Y wird in die Reaktionszone B rückgeführt und zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs B mitverwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxidationskatalysator A eine katalytisch aktive Masse aufweist, die 0,1 bis 60 Gew.-% V_2O_5 und 40 bis 99,9 Gew.-% TiO_2 enthält.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschickung der Reaktionszone A mit wenigstens einem Oxidationskatalysator A zwei in Strömungsrichtung des Reaktionsgaseingangsgemischs A in ihrer genannten numerischen Abfolge räumlich aufeinanderfolgende Abschnitte 1 und 2 umfasst, die mit voneinander verschiedenen Oxidationskatalysatoren A beschickt sind, wobei
 - der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 1 eine katalytisch aktive Masse 1 aufweist, die wenigstens ein Vanadinoxid sowie wenigstens ein Oxid aus der Gruppe der Oxide des Titans, des Aluminiums, des Zirkoniums und des Zinns enthält, und
 - der wenigstens eine Oxidationskatalysator A des Abschnitts 2 eine katalytisch aktive Masse 2 aufweist, die ein Multimetalloxid ist, das neben V und Mo zusätzlich wenigstens eines der Elemente W, Mo, Ta, Cr und Ce sowie wenigstens eines der Elemente Cu, Ni, Co, Fe, Mn und Zn enthält.
 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse 2 wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I,



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5
10
15
20
25
30
35
40
- X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 X^3 = Sb und/oder Bi,
 X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,
 X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
 X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
a = 1 bis 6,
b = 0,2 bis 4,
c = 0,5 bis 1,8
d = 0 bis 40,
e = 0 bis 2,
f = 0 bis 4,
g = 0 bis 40, und
n = der stöchiometrische Koeffizient des Elements Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in I bestimmt wird,
ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 0,75 bis 10 Vol-% Ethanol enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A 1 bis 40 Vol-% H₂O enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch A, bezogen auf das Gewicht des darin enthaltenen Ethanols, wenigstens 1 Gew.-ppm einer das Element Schwefel enthaltenden chemischen Verbindung, gerechnet als die Menge des enthaltenen Schwefel, aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Formaldehydquelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch B enthaltene Formaldehyd wenigstens eine der Quellen Trioxan, Paraformaldehyd, Formalin, Methylal, wässrige Paraformaldehydlösung, wässrige Formaldehydlösung und das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd, aus welchem wahlweise darin gegebenenfalls enthaltenes nicht umgesetztes Methanol abgetrennt worden ist, eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B an Formaldehyd 0,5 bis 10 Vol-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch B die Essigsäure in einer molaren Menge n_{HAc} und das Formaldehyd in einer molaren Menge n_{Fd} enthält und das Verhältnis $n_{\text{HAc}} : n_{\text{Fd}}$ größer als 1 und ≤ 10 ist.

5

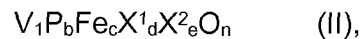
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Essigsäuregehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 1,5 bis 20 Vol.-% beträgt.

10

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs B 30 Vol.-% nicht überschreitet und 1,5 Vol.-% nicht unterschreitet.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Aldokondensationskatalysator B eine katalytisch aktive Masse aufweist, die eine Multielementoxidaktivmasse der allgemeinen Formel II,



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

20

X^1 = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn und/oder Nb,

X^2 = Li, K, Na, Rb, Cs und/oder Tl,

b = 0,9 bis 2,0

c = ≥ 0 bis 0,1,

25

d = ≥ 0 bis 0,1,

e = ≥ 0 bis 0,1, und

n = der stöchiometrische Koeffizient des Elements Sauerstoff, der durch die stöchiometrischen Koeffizienten der von Sauerstoff verschiedenen Elemente sowie deren Ladungszahl in II bestimmt wird,

30

ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine weitere, eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist, aufweist und die folgenden zusätzlichen Maßnahmen umfasst:

35

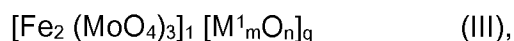
- durch eine dritte Reaktionszone C, die mit wenigstens einem Oxidationskatalysator C beschickt ist, wird ein Strom eines die Reaktanden Methanol und molekularer Sauerstoff sowie wenigstens ein von Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs C hindurch geführt und beim Durchströmen der Reaktionszone C im Reaktionsgaseingangsgemisch C enthaltenes Methanol heterogen katalysiert zu Formaldehyd und Wasserdampf oxidiert,

40

so dass ein Formaldehyd, Wasserdampf sowie wenigstens ein von Wasserdampf
 verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Produktgasgemisch C ent-
 steht und ein Strom an Produktgasgemisch C die Reaktionszone C verlässt, wobei
 dem durch die Reaktionszone C strömenden Reaktionsgasgemisch C auf seinem
 Weg durch die Reaktionszone C wahlweise weiterer molekularer Sauerstoff
 und/oder weiteres inertes Verdünnungsgas zugefügt werden kann,

- wahlweise wird aus dem Produktgasgemisch C in einer Trennzone T* im Produkt-
 gasgemisch C gegebenenfalls noch enthaltenes nicht umgesetzter Methanol vom
 Produktgasgemisch C abgetrennt, wobei ein Formaldehyd enthaltendes Produkt-
 gasgemisch C* verbleibt, und
- das Produktgasgemisch C oder das Produktgasgemisch C* wird zur Erzeugung des
 Reaktionsgaseingangsgemischs B in die Reaktionszone B geführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Oxida-
 tionskatalysator C eine katalytisch aktive Masse aufweist, die ein Mischoxid der allgemei-
 nen Formel III,



in der die Variablen folgende Bedeutung aufweisen:

M¹ = Mo und/oder Fe, oder
 Mo und/oder Fe sowie, bezogen auf die molare Gesamtmenge aus Mo und
 Fe, eine molare Gesamtmenge von bis zu 10 mol-% eines oder mehrere Ele-
 mente aus der Gruppe bestehend aus Ti, Sb, Sn, Ni, Cr, Ce, Al, Ca, Mg, V,
 Nb, Ag, Mn, Cu, Co, Si, Na, K, Tl, Zr, W, Ir, Ta, As, P und B,

q = 0 bis 5,
 m = 1 bis 3,
 n = 1 bis 6,

ist.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas-
 eingangsgemisch C 2 bis 15 Vol.-% Methanol enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Reak-
 tionsgaseingangsgemisch C 0 bis 20 Vol.-% H₂O enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teilmenge des Stoffstroms Y zur Erzeugung des Reaktionsgaseingangsgemischs C in die Reaktionszone C rückgeführt wird.
- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in eine mit trennwirksamen Einbauten ausgerüstete Kondensationskolonne geleitet und innerhalb der Kondensationskolonne fraktionierend kondensiert wird und die Stoffströme X, Y und Z als
10 voneinander getrennte Fraktionen aus der Kondensationskolonne herausgeführt werden.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in einer mit trennwirksamen Einbauten ausgestatteten Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einem bei Normaldruck höher als Acrylsäure siedenden organischen Lösungsmittel geführt und die im Produktgasgemisch B enthaltene Essigsäure und Acrylsäure unter Erhalt eines Absorbats in das Lösungsmittel absorbiert wird, während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt, und vom Absorbat anschließend die Stoffströme X und Y durch fraktionierende Destillation desselben in einer Rektifikationskolonne als getrennte Fraktionen
20 abgetrennt werden.
- 25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Auftrennung des Produktgasgemischs B in der Trennzone T das Produktgasgemisch B, wahlweise nach direkter und/oder indirekter Abkühlung desselben, in einer mit trennwirksamen Einbauten ausgestatteten Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einer wässrigen Lösung als Absorptionsmittel geführt und die im Produktgasgemisch B enthaltene Essigsäure und Acrylsäure unter Erhalt eines Absorbats in das Lösungsmittel absorbiert wird während ein Stoffstrom Z die Absorptionskolonne an deren Kopf verlässt, und vom Absorbat anschließend die Stoffströme X und Y durch fraktionierende Destillation desselben
30 in einer Rektifikationskolonne als getrennte Fraktionen abgetrennt werden.
- 35 22. Acrylsäure, für die das Verhältnis V aus der in dieser Acrylsäure enthaltenen molaren Menge $n^{14}\text{C}$ an ^{14}C -Atomkernen zu der in derselben Acrylsäure enthaltenen molaren Menge $n^{12}\text{C}$ an ^{12}C -Atomkernen, $V = n^{14}\text{C} : n^{12}\text{C}$, größer als 0 und kleiner als das entsprechende im Kohlendioxid der Atmosphäre auf der Erde vorliegende molare Verhältnis V^* von ^{14}C -Atomkernen zu ^{12}C -Atomkernen ist.
- 40 23. Acrylsäure nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass $V = (2/3) \cdot V^*$ ist.
24. Wenigstens 1 kg Acrylsäure enthaltende flüssige Phase P, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltene Acrylsäure eine Acrylsäure gemäß Anspruch 22 oder 23 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/065863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C51/373 C07C51/377 C07C57/04 ADD.		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAMORU AI: "Vapor-phase Aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on V205-P205 catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 107, 1987, pages 201-208, XP002667283,	22-24
Y	Seite 202, linke Spalte, Zeile 14-26, rechte Spalte Zeile 1-16;	1-21
Y	US 5 840 971 A (GUBELMANN-BONNEAU MICHEL [FR]) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 1-12	1-21
X	WO 2008/023039 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]; KUPPINGER FRANZ-FELIX [DE]; HENGSTERMA) 28 February 2008 (2008-02-28) claims 1-31	22-24
A		1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 17 January 2012		Date of mailing of the international search report 30/01/2012
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 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/065863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5840971	A	24-11-1998	CO 4410241 A1 09-01-1997
			FR 2716450 A1 25-08-1995
			US 5840971 A 24-11-1998
			ZA 9501331 A 23-10-1995

WO 2008023039	A1	28-02-2008	CN 101528658 A 09-09-2009
			DE 102006039203 A1 20-03-2008
			EP 2066611 A1 10-06-2009
			JP 2010501526 A 21-01-2010
			US 2011105791 A1 05-05-2011
			WO 2008023039 A1 28-02-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C51/373 C07C51/377 C07C57/04 ADD.		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAMORU AI: "Vapor-phase Aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on V205-P205 catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 107, 1987, Seiten 201-208, XP002667283,	22-24
Y	Seite 202, linke Spalte, Zeile 14-26, rechte Spalte Zeile 1-16; -----	1-21
Y	US 5 840 971 A (GUBELMANN-BONNEAU MICHEL [FR]) 24. November 1998 (1998-11-24) Ansprüche 1-12 -----	1-21
X	WO 2008/023039 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]; KUPPINGER FRANZ-FELIX [DE]; HENGSTERMA) 28. Februar 2008 (2008-02-28)	22-24
A	Ansprüche 1-31 -----	1-21
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. Januar 2012		30/01/2012
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 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5840971	A 24-11-1998	CO 4410241 A1 FR 2716450 A1 US 5840971 A ZA 9501331 A	09-01-1997 25-08-1995 24-11-1998 23-10-1995

WO 2008023039	A1 28-02-2008	CN 101528658 A DE 102006039203 A1 EP 2066611 A1 JP 2010501526 A US 2011105791 A1 WO 2008023039 A1	09-09-2009 20-03-2008 10-06-2009 21-01-2010 05-05-2011 28-02-2008
