



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 951 T2 2005.12.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 299 181 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 951.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/06622**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 951 578.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/002219**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.7: **B01J 8/04**

B01J 8/06, C07C 45/38, C07C 47/04

(30) Unionspriorität:

00113909 30.06.2000 EP

(73) Patentinhaber:

Casale Chemicals SA, Lugano-Besso, CH

(74) Vertreter:

HUBER & SCHÜSSLER, 81825 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

SIOLI, Giancarlo, I-22010 Cernobbio, IT

(54) Bezeichnung: **GERÄT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMALDEHYD**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] In ihrem allgemeinen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd im industriellen Maßstab.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren der oben angeführten Art zur Formaldehydproduktion durch katalytische Oxidation von Methanol.

[0003] Genauer gesagt umfasst ein solches Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxidation von Methanol zwei Schritte.

[0004] Der erste Schritt betrifft das Zuführen eines Methanol und Sauerstoff umfassenden Gasstroms zu einem ersten katalytischen Oxidationsbett mit einer vorbestimmten Zuführströmungsrate.

[0005] Nach der Oxidation wird ein Strom von gasförmigen Reaktionsprodukten am Auslass des ersten katalytischen Betts erhalten, der auch unreaktiertes Methanol umfasst.

[0006] Der zweite Schritt betrifft das Zuführen des gasförmigen Produktstroms zu einem zweiten katalytischen Oxidationsbett.

Stand der Technik

[0007] Es ist bekannt, dass die Oxidationsreaktion von Methanol zu Formaldehyd unter Zuführung eines Stroms von gasförmigen Reaktanten, die Sauerstoff und Methanol umfassen, bei einer vorbestimmten Strömungsrate in einem katalytischen Bett durchgeführt wird.

[0008] Eine solche vorbestimmte Strömungsrate ermöglicht es, die teilweise Umwandlung der Reaktanten zu Produkten entsprechend den Verweilzeiten, der Temperatur und der Katalysatorart des katalytischen Betts zu erhalten.

[0009] Es ist zu berücksichtigen, dass die Methanolreaktion zu Formaldehyd exotherm ist und daher Wärme freigesetzt wird, wenn die Reaktion voranschreitet.

[0010] Wenn die Reaktion katalytisch ist, wird diese in dem oben erwähnten katalytischen Bett durchgeführt, wobei das Bett vom pseudoisothermischen Typ ist.

[0011] Unter dem Ausdruck „pseudoisothermisches katalytisches Bett“ versteht man ein katalytisches Bett, bei dem die Temperatur mittels Wärmeableitung durch eine Wärmetauschoberfläche in einem relativ engen Wertebereich gehalten wird.

[0012] Ein solches katalytisches Bett besteht aus Röhren, in deren Inneres der Katalysator eingeführt wird, wobei solche Röhren parallel zueinander angeordnet sind und ein Röhrenbündel bilden.

[0013] Die mit Katalysator gefüllten Röhren werden von den gasförmigen Reaktanten durchquert und sind außen von einem Fluid umgeben, das zur kontinuierlichen Wärmeableitung dienen soll, was aber nicht ausreicht, damit eine wirksame Reaktion unter isothermischen Bedingungen stattfinden kann.

[0014] Neben der kontinuierlichen Wärmeableitung ist es dank der geeigneten, vorbestimmten linearen Strömungsrate von solchen Reaktanten in den Röhren so, dass es möglich ist, die Reaktion unter pseudoisothermischen Bedingungen durchzuführen, um so zu versuchen, eine unkontrollierte Bildung von Kohlenoxiden und anderen Nebenprodukten, die für Formaldehyd schädlich sind, zu verhindern.

[0015] Aus diesem Grund werden die gasförmigen Reaktanten in einem solchen Röhrenbündel bei einer vorbestimmten linearen Zuflussrate gemäß der erforderlichen Verweilzeit strömen gelassen.

[0016] Unter dem Ausdruck „Verweilzeit“ wird die minimale Zeit verstanden, die der Gasstrom benötigt, um das katalytische Bett zu durchqueren, was notwendig ist, um die gewünschte Reaktionsumsetzungsausbeute zu erhalten. Unter dem Begriff „lineare Zuflussrate“ versteht man die Strömungsrate der Reaktanten, die in einer einzelnen Durchquerungsrichtung im Hinblick auf das katalytische Bett mit Bezug auf die gut definierten Gastemperatur- und Druckbedingungen gemessen wird.

[0017] Ein Nachteil, auf den man am Anfang trifft, wenn eine solche Oxidation durchgeführt wird, ist das Vorhandensein von unreaktiertem Methanol in den gasförmigen Reaktionsprodukten, das insbesondere für einige Formaldehydanwendungen unerwünscht ist.

[0018] Um die Menge an einem solchen unreaktierten Methanol zu reduzieren, wurde im britischen Patent UK 1 463 175 vorgeschlagen, einen zweiten katalytischen Oxidationsschritt mit dem Methanol selbst durchzuführen.

[0019] Für eine solche zusätzliche Oxidation, die dem ersten Bett nachgeschaltet ist, wird ein zweites katalytisches Bett verwendet, dem die gasförmigen Reaktionsprodukte mit einer reduzierten Strömungsrate (0,5–0,25-fach) im Hinblick auf die Zuführströmungsrate für das erste katalytische Bett zugeführt werden.

[0020] Eine solche Strömungsratenreduktion wird durch eine größere, quer verlaufende Zone des zwei-

ten Betts im Hinblick auf das erste katalytische Bett erhalten.

[0021] Weiterhin tritt bei einem solchen zweiten Bett keine Wärmeableitung auf, so dass der Betrieb auf adiabatischem Weg erfolgt.

[0022] Wenn die Wärme nicht abgeleitet wird, bewirkt die zusätzliche Wärme, die mittels dieser zweiten Oxidation erzeugt wird, einen zusätzlichen Temperaturanstieg in einem solchen Bett, d.h. einen Anstieg, der in engen Grenzen gehalten werden muss, damit der Katalysator selbst nicht beschädigt wird, wobei ein solcher Modus operandi nur in Gegenwart von Methanol in niedriger Konzentration möglich ist.

[0023] Tatsächlich wird der Ausdruck „heiße Stellen“ dazu verwendet, das Phänomen eines inhomogenen Temperaturanstiegs in Bezug auf das erste katalytische Bett anzuzeigen, der nur beschränkte Zonen des ersten katalytischen Betts betrifft.

[0024] Der größere Umfang der Zone bewirkt ein Abfallen der linearen Zuflussrate zwischen dem ersten und dem zweiten Bett, was die Verweilzeit der Produkte im katalytischen Bett verlängert.

[0025] Dies ist für die Zwecke der Temperaturregelung, der Beendigung der Reaktion und der Lebensdauer des Katalysators nachteilig.

[0026] Weiterhin weist manchmal das Gas, das die Reaktorröhren, in denen die erste Oxidation auftritt, verlässt, von Bereich zu Bereich eine im Wesentlichen fehlende Homogenität im Hinblick auf die Strömungsrate und die Temperatur auf, was im zweiten Bett die Phänomene der örtlich begrenzten „heißen Stellen“ bewirkt.

[0027] Daher ist es wie beim zuvor erwähnten Modus operandi nicht möglich, die Temperatur in dem zweiten katalytischen Bett kritisch zu regeln, und ist es unmöglich, den Rest von den Endprodukten zu entfernen. Ein so aufgebautes, zweites katalytisches Bett ist daher wenig wirksam bei der vollständigen Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd.

[0028] Die US-A-4 450 301 offenbart ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd.

Zusammenfassung der Erfindung

[0029] Das technische Problem, das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol mit einem hohen Umwandlungsgrad zur Verfügung zu stellen, das die mit Bezug auf den Stand der Technik erwähnten Nachteile überwindet.

[0030] Gemäß der Erfindung wird dieses Problem

durch ein Verfahren gelöst, das die folgenden Schritte umfasst:

- Zuführen eines Methanol und Sauerstoff umfassenden Gasstroms zu einem ersten katalytischen Oxidationsbett in einer vorbestimmten linearen Zuflussrate, wobei am Auslass des ersten katalytischen Betts ein Strom von gasförmigen, unreaktiertes Methanol umfassenden Reaktionsprodukten erhalten wird;
- Zuführen des Stroms von gasförmigen Produkten zu einem zweiten katalytischen Oxidationsbett;

dadurch gekennzeichnet, dass:

der Strom von gasförmigen Reaktionsprodukten, der unreaktiertes Methanol umfasst, dem zweiten katalytischen Bett mit einer linearen Zuflussrate zugeführt wird, die im Wesentlichen gleich der vorbestimmten Zuführungsrate für das erste katalytische Bett ist.

[0031] Wenn die Methanolkonzentration relativ hoch ist, ist es bei einer entsprechenden starken Wärmeerzeugung vorgesehen, einen Wärmetauscher zu verwenden, der zwischen den zwei katalytischen Betten angeordnet ist, wodurch eine adäquate Temperaturregelung des dem zweiten Bett zugeführten Gases garantiert wird.

[0032] Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, die darauf abzielt, die Reaktion zu vervollständigen, und die die Merkmale der Ansprüche 5 bis 8 aufweist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0033] Die vorliegende Erfindung wird weiter mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, die nur als ein hinweisendes und nicht beschränkendes Beispiel angeben werden, worin:

[0034] [Fig. 1](#) schematisch eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt,

[0035] [Fig. 2](#) schematisch einen Reaktor gemäß einer alternativen Ausführungsform der Vorrichtung der [Fig. 1](#) zeigt;

[0036] [Fig. 3](#) bis [Fig. 5](#) weitere alternative Ausführungsformen der Vorrichtung gemäß der Erfindung zeigen;

[0037] [Fig. 6](#) schematisch einen Reaktor gemäß einer alternativen Ausführungsform zeigt;

[0038] [Fig. 7](#) schematisch einen Reaktor gemäß einer weiteren alternativen Ausführungsform zeigt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0039] Mit Bezug auf die [Fig. 1](#) wird eine Vorrichtung zum Durchführen eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt, bei der ein Strom von gasförmigen, Methanol und Sauerstoff umfassenden Reaktanten durch eine Öffnung **3** in einen ersten Reaktor **1** eingeführt wird.

[0040] Ein solcher Reaktor **1** von im Wesentlichen zylindrischer Form ist von der Bauart, die in ihrem Inneren ein pseudoisothermisches katalytisches Bett **2** aufweist, das aus einer Mehrzahl von Röhren besteht, die mit einem Fe-Mo-Katalysator gefüllt sind und wiederum ein Röhrenbündel bilden.

[0041] Die Einlassseite eines solchen katalytischen Betts wird mit **2a** und die Auslassseite mit **2b** bezeichnet.

[0042] Ein solches katalytisches Bett **2** ist durch eine Durchquerungszone von vorbestimmtem Umfang gekennzeichnet, wobei ein solcher Umfang so bestimmt wird, dass die geeignete lineare Zuflussrate zum Durchführen der Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd erhalten wird.

[0043] Wie hier verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Durchquerungszone“ auf die innere Zone eines Kanals bzw. eines katalytischen Betts.

[0044] Eine solche Zone wird senkrecht zur Strömungsrichtung im Kanal bzw. im katalytischen Bett gemessen.

[0045] Der Reaktor **1** ist weiter mit einer Öffnung **4** versehen, mit der ein Kanal **8** verbunden ist, der gemäß der gezeigten Ausführungsform zu einem Wärmetauscher **10** führt.

[0046] Ein solcher Kanal **8** ist durch die jeweiligen Enden über die Öffnung **4** mit dem Reaktor **1** und über die Öffnung **9** mit einem Reaktor **5** verbunden.

[0047] Der Kanal **8** wird durch eine Durchquerungszone von vorbestimmtem Umfang gekennzeichnet.

[0048] Ein solcher Kanal weist mindestens eine Zone mit einer quer verlaufenden Zone auf, die durch einen reduzierten Umfang im Hinblick auf die quer verlaufende Zone des katalytischen Betts **2** gekennzeichnet ist.

[0049] Der Reaktor **5** von zylindrischer Form ist an seinen Enden mit einer Öffnung **9** bzw. einer Öffnung **7** versehen.

[0050] Im Reaktor **5** ist ein zylindrisches katalytisches Bett **6** vom adiabatischen Typ vorgesehen.

[0051] Ein solches katalytisches Bett **6** wird durch eine Durchquerungszone von vorbestimmtem Umfang gekennzeichnet, wobei ein solcher Umfang im Hinblick auf den Umfang der Durchquerungszone des ersten katalytischen Betts **2** reduziert ist.

[0052] Der Strom von gasförmigen Reaktanten wird durch die Öffnung **3** dem Reaktor **1** bei einer Temperatur von 180°C–200°C und bei einer vorbestimmten Strömungsrate zugeführt, so dass die lineare Zuflussrate in den katalytischen Röhren, die mit Bezug auf die Temperatur von 0°C und bei atmosphärischem Druck berechnet ist, in der Größenordnung von 1,2–1,6 m/s liegt.

[0053] Eine solche vorbestimmte Strömungsrate garantiert eine permanente Reaktion, wodurch gleichzeitig eine zufrieden stellende Regelung der Oxidationstemperatur ermöglicht wird.

[0054] Ein solcher Strom wird einer katalytischen Oxidation im Bett **2** unterworfen, wohingegen die Reaktionswärme auf ein geeignetes diathermisches Fluid übertragen wird, das außerhalb der katalytischen Röhren zirkuliert.

[0055] Durch eine solche Kühltechnik wird der Gasstrom in einem Temperaturbereich gehalten, der allerdings an der Stelle, an der die Erwärmung des Betts am größten ist, 380–420°C erreicht.

[0056] Wie hier verwendet, betrifft der Begriff „diathermisches Fluid“ ein Fluid für den Wärmeaustausch bei hohen Temperaturen, das unter diesen Bedingungen sogar in seinem physikalischen Zustand Änderungen unterliegen kann.

[0057] Die gasförmigen Reaktionsprodukte treten an der Auslassseite **2b** des katalytischen Betts **2** aus.

[0058] Direkt nachgeschaltet zu dem Auslass der Röhren steigt die Zone des Reaktors **1** im Wesentlichen an, woraus sich eine drastische Reduzierung der linearen Zuflussrate des Gases ergibt.

[0059] Solche gekühlten Produkte umfassen noch immer unreakiertes Methanol. Aus diesem Grund werden sie einem zweiten katalytischen Bett **6** zugeführt und weiter mittels einer zusätzlichen Oxidation reagiert, wie aus der folgenden Beschreibung deutlich wird.

[0060] Um die Methanolfremung unter Vermeidung von unerwünschten Temperaturspitzen gemäß der vorliegenden Erfindung kritisch zu regeln, werden die gasförmigen Reaktionsprodukte gemäß dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wie hier gezeigt, in geeigneter Weise heruntergekühlt, bevor sie dem katalytischen Bett **6** zugeführt werden.

[0061] Ein solches weiteres Kühlen tritt am Auslass des Reaktors **1** mit dem Wärmetauscher **10** auf, und die gasförmigen Produkte werden auf eine Temperatur gekühlt, die zwischen 200 und 300°C liegt.

[0062] Eine solche Kühlung, die in dieser Ausführungsform der Erfindung gezeigt ist, ist sowieso nur notwendig, wenn der prozentuale Anteil von unreaktiertem, in den gasförmigen Produkten am Auslass des katalytischen Betts **2** vorhandenen Methanol größer als ein Wert ist, der einigen Prozentpunkten von dessen Einlasskonzentration zum Reaktor **1** entspricht.

[0063] Die gasförmigen Reaktionsprodukte, die teilweise im katalytischen Bett **2** umgewandelt und nach Ihrer Durchquerung des Wärmetauschers **10** gekühlt werden, werden durch den Kanal **8** in einen zweiten Reaktor **5** eingeführt, der ein zweites katalytisches Bett **6** umfasst, wobei die Reaktion durch eine zweite katalytische Oxidation vervollständigt wird, die das unreaktierte Methanol in Formaldehyd überführt.

[0064] Die gasförmigen Reaktionsprodukte durchqueren das Bett **6** in einer Richtung, die parallel (axialer Strom) zu dessen Hauptachse verläuft.

[0065] In der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung wird der zuvor genannte Umfang der Durchquerungszone des katalytischen Betts **6** im Hinblick auf denjenigen reduziert, der dem Bett **2** direkt nachgeschaltet ist, um so eine lineare Zuflussrate der gasförmigen Produkte in dem Bett **6** sicherzustellen, die im Wesentlichen derjenigen im katalytischen Bett **2** ähnlich ist.

[0066] Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden, sobald das unreaktierte Methanol zu Formaldehyd umgewandelt wurde, durch die Öffnung **7** des zweiten Reaktors **5** abgeleitet. Es handelt sich dabei um Produkte, die Formaldehyd umfassen, und praktisch frei von Methanol sind.

[0067] Wie oben erwähnt kann, wenn die Methanolprozentage, die in dem gasförmigen, in das Bett gelangenden Produktstrom enthalten sind, sehr beschränkt sind, die Reaktion im katalytischen Bett **6** vervollständigt werden, ohne dass der Tauscher **10** verwendet wird.

[0068] In dem zuvor erwähnten Fall erreicht die Temperatur der gasförmigen Produkte als Folge der Oxidation im zweiten Bett **6** nicht die hohen Werte, weil aufgrund der geringen reagierenden Methanolvermenge die erzeugte Wärmemenge auch gering ist und so der Temperaturanstieg ohne eine Intervention von außen in akzeptablen Grenzen bleibt.

[0069] Bei diesem Beispiel werden die gasförmigen Reaktionsprodukte in einer nicht gezeigten Ausführungsform der Erfindung, sobald sie das katalytische Bett **2** durchquert haben, durch den Kanal **8** direkt in das katalytische Bett **6** geführt, wo die Reaktion abgeschlossen wird, ohne dass der Wärmetauscher **10** verwendet wird.

[0070] Sollte das Methanol in signifikanten, aber begrenzten Konzentrationen und nicht nur in Spuren vorhanden sein, ist es möglich, die Anwendung des Tauschers **10** zu vermeiden, da die lineare Zuflussrate der Produkte im katalytischen Bett **6** im Wesentlichen ähnlich der im katalytischen Bett **2** ist, und die notwendige Regelung der Temperaturverteilung garantiert.

[0071] Ein solcher Strömungsratenwert wird durch die bestimmte Größeneinteilung der Durchquerungszone des Betts **6** erhalten, die einen reduzierten Umfang im Hinblick auf die dem Bett **2** direkt nachgeschaltete hat.

[0072] Ein solcher reduzierter Umfang der Zone bewirkt einen Anstieg der Strömungsrate, wodurch das Erzielen des Zustands garantiert wird, der im katalytischen Bett **6** für einen korrekten Abschluss der Oxidationsreaktion erforderlich ist.

[0073] Daher ist es günstig, die neuen katalytischen Betten vom adiabatischen Typ so zu realisieren, dass sie durch eine größere Zuflussrate im Hinblick auf die des Standes der Technik gekennzeichnet sind, wodurch die thermische Belastung verteilt wird, die manchmal als „heiße Stelle“ lokalisiert wird, der der Katalysator ausgesetzt ist und die im Laufe der Zeit dessen Wirksamkeit reduzieren kann.

[0074] Die Verweilzeit und die lineare Zuflussrate werden eigentlich gemäß der Kinetik der Reaktion selbst, der Strömungsrate der gasförmigen Produkte und der quer verlaufenden Zone des katalytischen Betts geregelt.

[0075] Nun soll die Menge an Energieverbrauch, die für den Erhalt der erforderlichen Strömungsrate benötigt wird, bewertet werden; eine solche Energie wird gebraucht, um den Druckabfall auszugleichen, der während des Durchquerens des katalytischen Betts **6** bewirkt wird, und es kann vom Gesichtspunkt des Energieausgleichs aus gesehen als nicht nützlich empfunden werden, bei zu hohen Strömungsraten zu arbeiten.

[0076] Im Hinblick auf die zuvor genannten Gründe ist es bei der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, angemessene Strömungsraten zu erzielen, die sowohl zum Erhöhen der Reaktionsausbeute als auch zum Erhalten eines eingeschränkten Energieverbrauchs und einer längeren Katalysator-Lebensdauer nützlich sind.

[0077] Mit Bezug auf die [Fig. 2](#) wird eine alternative Ausführungsform der Erfindung gezeigt, wobei der Reaktor **5**, in dem die zweite Reaktion stattfindet, ein katalytisches Bett **2** umfasst, das von gasförmigen Reaktionsprodukten in einer Richtung senkrecht zu dessen Achse (radialer Strom anstatt axialer Strom) durchquert wird.

[0078] Eine solche Ausführungsform beinhaltet in vorteilhafter Weise aufgrund der geringeren Druckabfälle, die durch eine solche alternative Ausführungsform erhalten werden, bei gleicher Ausbeute eine Senkung der Betriebskosten, wie nachfolgend berichtet.

[0079] Ein solches zylindrisches Bett **2** ist durch eine verringerte Dicke der katalytischen Schicht im Hinblick auf analoge Arten von axialen katalytischen Betten gekennzeichnet.

[0080] Die reduzierte Dicke des Betts **2** begünstigt das Durchqueren der gasförmigen Reaktionsprodukte, wodurch der Energieverbrauch verringert wird.

[0081] Ein solches katalytisches Bett **2** ist so aufgebaut, dass eine zylindrische innere Kammer **34** begrenzt wird.

[0082] Ein ringförmiger Spalt **12** trennt die äußere Seitenwand **13** des Betts **2** von der gasdurchlässigen Wand **20**, die sich im Reaktor **5** befindet.

[0083] Die Öffnungen **9** und **7** stellen den Einlass bzw. Auslass der gasförmigen Produkte sicher, die den Reaktor **5** durchqueren.

[0084] Die katalytische Schicht, die das katalytische Bett **2** bildet, ist auf den Seiten durch gasdurchlässige Wände **18** und **19**, in seinem oberen Teil durch die Schicht **11**, die durch Granulatmaterial gebildet wird, das nicht an der Reaktion teilnimmt, und in seinem unteren Teil durch den Bettboden **16** begrenzt, wobei ein solcher Boden für Gase undurchlässig ist.

[0085] Das Bett **2** wird in einen Käfigaufbau eingesetzt, der außen durch die zuvor erwähnte Wand **20** und innen durch die Wand **17** begrenzt ist, die auch perforiert ist; die ganze Anordnung wird mit dem Boden **16** auf Mitteln **14** getragen, die auf den Innenseiten des Reaktors angeordnet sind.

[0086] Mit Bezug auf die [Fig. 2](#) strömen die gasförmigen Reaktionsprodukte, die vom ersten Reaktor **1** kommen und Sauerstoff, Methanol und Formaldehyd enthalten, durch die zuvor erwähnte Einlassöffnung **9** in einen Bereich **13**, der die Gase im Reaktor verteilen soll, so dass sie in den ringförmigen Spalt **12** befördert werden.

[0087] Von einem solchen ringförmigen Spalt errei-

chen die gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem radialen Strömungsmuster das katalytische Bett **2** durch die gasdurchlässige Wand **20** und den zylindrischen Spalt, der zwischen den durchlässigen Wänden **20** und **19** vorgesehen ist.

[0088] Die überführten und methanolfreien gasförmigen Produkte erreichen die Zylinderkammer **15** durch die durchlässigen Wände **17** und **18** und verlassen schließlich den Reaktor durch die Öffnung **7**.

[0089] Wenn sie den Reaktor verlassen, sind diese Produkte im Wesentlichen frei von unreaktiertem gasförmigem Methanol.

[0090] Um eine wirkungsvolle Regelung der Einlastemperatur des Gases in das zweite katalytische Bett sicherzustellen, wenn die Vorrichtung in Betrieb ist, können Anordnungen mit Bezug auf die [Fig. 3](#), [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) verwendet werden.

[0091] Daher wird zum Beispiel mit Bezug auf die [Fig. 3](#) die Regelung durch eine Vorrichtung bewerkstelligt, die durch Messen der Temperatur der gasförmigen Produkte am Auslass **9** des Reaktors **5** so arbeitet, dass der Kühlmittelstrom, der durch den Wärmetauscher **10** durch die Rohre **21** und **22** strömt, angepasst wird.

[0092] Mit Bezug auf die [Fig. 4](#) wird die Temperaturregelung mit einer Vorrichtung durchgeführt, die die Temperatur in der Öffnung **9** für den Gaseinlass des Reaktors **5** misst, indem der Dampfdruck eines Kessels **23**, der für die Wärmewiedergewinnung verwendet wird, geregelt wird.

[0093] Ein solcher Kessel verwendet die durch die gasförmigen Reaktionsprodukte in dem Tauscher **10** freigesetzte Wärme, um Dampf bei einer Temperatur zu erzeugen, die durch die Regelung des Kesseldrucks bestimmt wird.

[0094] Die Regelvorrichtung arbeitet so, dass der Druck des Kessels **23** durch die Drosselleitung **24** direkt angepasst wird.

[0095] Schließlich wird mit Bezug auf die [Fig. 5](#) die Temperaturregelung mit einer Vorrichtung erreicht, gemäß der ein erster Teil der gasförmigen, zu kühlenden Produkte, die vom Reaktor **1** kommen, den Tauscher **10** durchquert und ein zweiter Teil außerhalb des Tauschers **10** im Kanal **25** strömen gelassen wird, um direkt im Reaktor zugesetzt zu werden, und zwar in einer Menge, die durch die Vorrichtung für die Temperaturregelung bestimmt wird.

[0096] Die Vorrichtung steuert gerade einen solchen Teil des Stroms, dass eine Temperaturregelung durchgeführt wird.

[0097] Die so konzipierte Erfindung kann mit allen alternativen Ausführungsformen, die unter dasselbe Erfindungskonzept fallen, modifiziert oder geändert werden; so wird zum Beispiel und mit Bezug auf die [Fig. 6](#) ein Reaktor gemäß der Erfindung gezeigt, der mit einem Kanal **31** zum Zuführen eines zusätzlichen, Sauerstoff enthaltenden Gasstroms ausgestattet ist.

[0098] Die Anforderung, eine alternative Ausführungsform mit einer solchen Anordnung zur Verfügung zu stellen, hat ihren Grund in der Notwendigkeit, die Reaktion von Methanol und Sauerstoff mit einer Sauerstoffmenge sicherzustellen, die sowohl für die Reaktionsstöchiometrie als auch die Beibehaltung des Oxidationszustands, der durch die Katalysatorpartikel erforderlich ist, angemessen ist.

[0099] Anders als die vorhergehenden Vorrichtungen hat die gemäß dieser Ausführungsform erhaltene einen zusätzlichen Kanal **31**, der im Kanal **8** eingesetzt wird, wobei ein solcher Kanal die Auslassöffnung **4** des Reaktors **1** und den Tauscher **10** verbindet.

[0100] Durch einen solchen Kanal **31** wird ein Sauerstoff enthaltender Gasstrom dem Strom der gasförmigen Produkte zugesetzt, die aus der Öffnung **4** des ersten Reaktors **1** kommen.

[0101] Um eine optimale Mischung zwischen dem zusätzlichen Sauerstoffstrom und dem aus dem ersten Reaktor kommenden zu erzielen, ist eine Mischeinrichtung **32** nach dem Tauscher **10** vorgesehen, die wirksam arbeitet, wenn die gasförmigen Produkte bereits gekühlt sind.

[0102] Es ist zu berücksichtigen, dass eine solche alternative Ausführungsform nicht nur eine wirksame Regelung des Oxidationszustands der Katalysatoren, die für deren Aktivität wichtig sind, durchführt und eine Sauerstoffzufuhr für die Methanoloxidationsreaktion sicherstellt, sondern es auch ermöglicht, eine vorläufige Kühlung der gasförmigen Produkte, die aus dem Reaktor **1** kommen, durchzuführen.

[0103] Mit Bezug auf die [Fig. 7](#) wird eine Ausführungsform der Erfindung gezeigt, die alternativ zu der von [Fig. 6](#) ist und in einem einzelnen Reaktor **40** durchgeführt wird, der mit einem ersten katalytischen Bett **2** und einem zweiten katalytischen Bett **6** ausgestattet ist, die über einen Umfangsreduzierer **41** der Durchquerungszone in Fluidverbindung stehen. Der Reduzierer **41** ist äquivalent und hat dieselbe Funktion wie der Kanal **8**, der in den vorherigen Figuren gezeigt ist.

[0104] Ein Kanal **31** zum Zuführen eines zusätzlichen, Sauerstoff enthaltenden Gasstroms ist mit einem solchen Reduzierer **41** verbunden.

[0105] Bei einer solchen Ausführungsform sind ein Wärmetauscher **10** und ein Mischer **32** vorgesehen, die beide in einem solchen einzelnen Reaktor **40** angeordnet sind.

[0106] Schließlich ist in einem solchen Reaktor **40** ein katalytisches Bett **6** mit reduzierter Durchquerungszone im Hinblick auf die Zone, die dem katalytischen Bett **2** direkt nachgeschaltet ist, vorgesehen.

[0107] Ein solches Bett **6** ist von der Art, wie mit Bezug auf die [Fig. 2](#) gezeigt.

[0108] Das Zuführen eines solchen Reaktors **40** tritt auf dieselbe Weise auf, wie in den vorherigen Ausführungsformen des Reaktors offenbart ist.

[0109] Der Vorteil, der mit einer solchen Ausführungsform erzielt wird, ist der, dass eine reduzierte Gesamtgröße für die Vorrichtung erhalten wird.

[0110] Einige nicht einschränkende Beispiele zur Ausführung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend angeführt.

Bezugsbeispiele

Beispiel 1

[0111] Ein Reaktor gemäß dem Stand der Technik wird mit 6000 katalytischen Röhren mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einem katalytischen Bett von 800 mm Höhe gebildet und umfasst eine obere Schicht mit katalytischen Partikeln, die sich auf einer Schicht von katalytischen, darunter angeordneten Ringen befindet.

[0112] Der Reaktor wird mit 8500 Nm³/h Gas gespeist, wodurch eine Strömungsrate erzielt wird, die gleich 1,25 Nm/s ist.

[0113] Ein solches Gas enthält 7 Vol.-% Methanol und 10 Vol.-% Sauerstoff. Die Einlasstemperatur beträgt 200°C und das diathermische Fluid, das die Röhren außen umgibt, wird bei einer Temperatur von 270°C gehalten.

[0114] Die bessere erzielte Ausbeute ist 92,3 % reagierte Methanol zu Formaldehyd, während die Methanolkonzentration in dem Gas, das den Reaktor verlässt, 0,25 ist.

[0115] Das Gas, das dann in Wasser absorbiert wird, um 1840 kg/h einer 40 %igen Formaldehydlösung zu erhalten, enthält 1,5–1,6 % nicht umgewandeltes Methanol.

[0116] Derselbe Reaktor ist mit einem zweiten katalytischen Bett vom adiabatischen Typ ausgestattet, der durch eine zusätzliche katalytische Schicht gebil-

det ist, die durch denselben Typ von ringförmigem Katalysator gebildet wird, der in die katalytischen, darüber angeordneten Röhren eingeführt ist.

[0117] Das Gesamtbettvolumen beträgt 360 Liter mit einer Dicke von 70 – 80 mm. Die Betriebsbedingungen sind ähnlich den bereits für den ersten Reaktor beschrieben.

[0118] Die lineare Zuflussrate dieses Betts ist gleich 0,5 m/s und beträgt damit 40 der Zuflussrate des davor liegenden, pseudoisothermischen Betts.

[0119] Die gasförmigen Reaktionsprodukte, die aus den Röhren kommen, haben eine Temperatur von 293°C und erreichen durch das Durchqueren des adiabatischen katalytischen Betts Temperaturen im Bereich von 296°C bis 305°C.

[0120] Die Methanolkonzentration im Gas, das aus dem Reaktor abgeleitet wird, ist 0,16 und die erhaltene Formaldehydlösung enthält 1,1 Gew.-% nicht umgewandeltes Methanol.

[0121] Die reduzierte Methanolkonzentration in der Formaldehydlösung, die mit der Zugabe der adiabatischen Katalysatorschicht ohne Variieren der Betriebsbedingungen erhalten wird, zeigt die Vorteile bezüglich der Zugabe einer zusätzlichen katalytischen Schicht, obwohl nur ein kleiner Anstieg der Menge an reagiertem Methanol erhalten wird.

[0122] Wenn die Methanolkonzentration im Betriebsgas von 7 auf 8 Vol.-% steigt, ist die praktische Grenze durch die Temperaturspitzen in den Röhren des röhrenförmigen Reaktors gegeben. Der Methanolgehalt in den reagierten Gasen, die aus dem katalytischen Bett kommen, erreicht einen höheren Wert als 0,56 %, d.h. mehr als das Doppelte des vorherigen Falls. Das adiabatische katalytische Bett kann eine solche Menge auf einen Wert unter 0,27 % reduzieren. Obwohl das zugeführte Methanol aufgrund einer geringeren Reaktionsselektivität um 14,3 erhöht wird, ist der Produktionsanstieg in der 40 %igen Formaldehydlösung gerade 11–12 % und der Gehalt an Restmethanol beträgt 1,6 Gew.-%.

[0123] Der Temperaturanstieg in dem adiabatischen Bett ist 40–25°C und nicht homogen über das Bett verteilt, bei dem heiße Stellen zu finden sind, die sogar 400°C erreichen. Solche Stellen sind wegen einer möglichen Änderung des Oxidationsprozesses gefährlich und bewirken eine ernste Schädigung der Katalysatoraktivität.

Beispiel 2

[0124] Ein erster Reaktor vom pseudoisothermischen Typ wurde ohne Variieren der Betriebsbedin-

gungen von Beispiel 1 verwendet. Das aus dem primären Reaktor kommende Gas, das bei einer Temperatur von 305°C zur Verfügung steht, wird gemäß der Erfindung auf 260°C gekühlt, bevor es in einen sekundären Reaktor vom adiabatischen Typ eingeführt wird. Die Kühlung findet in einem Kessel statt, der gesättigten Dampf bei 12 bar erzeugt.

[0125] Das adiabatische katalytische Bett hat einen Durchmesser von 1500 mm und eine Dicke von 320 mm, um die bevorzugte lineare Zuflussrate der Erfindung zu erreichen, die gleich 1,35 Nm/s ist.

[0126] Nach dem Durchqueren des katalytischen Betts wird ein gleichmäßig verteilter Temperaturanstieg entsprechend einer Endtemperatur von 290–310°C angetroffen, der daher frei von inhomogenen Werten ist. Der Druckabfall für das Durchqueren des zweiten Reaktors ist 0,08 bar.

[0127] Die Konzentration von reagiertem Methanol in dem behandelten Gas ist 0,16 Vol.-%, wodurch das Gesamtniveau von reagiertem Methanol auf 98,7 % gebracht wird.

[0128] In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, die in der [Fig. 2](#) gezeigt ist, ist der sekundäre Reaktor so aufgebaut, dass das Gas ihn in radialer Richtung kreuzt.

[0129] Der Korb enthält 660 kg Katalysator desselben Typs wie für Beispiel 1. Das katalytische Bett mit einem jeweiligen Außen- und Innendurchmesser, der gleich 1200 bzw. 600 mm ist, wird zwischen zwei zylindrischen vertikalen Wänden begrenzt, die aus rostfreiem Stahl mit einem Netzüberzug **8** hergestellt sind.

[0130] Das Bett wird von einer horizontalen Bodenplatte des Korbs gehalten, die aus rostfreiem Stahlblech besteht. Das Prozessgas wird durch die obere Öffnung in den sekundären Reaktor eingeführt, um um die perforierte zylindrische Oberfläche außerhalb des Netzüberzugs verteilt zu werden, der den Katalysator enthält und mit dem Überzeug eine geschlossene Verteilerkammer mit einer Breite von 10 mm bildet.

[0131] Nach dem Durchqueren des katalytischen Betts in radialer Richtung nach innen erreicht das Gas die Sammelkammer, die von dem Überzug und einer weiteren perforierten Wand begrenzt wird, um so in eine zentrale Kammer des Korbs zu gelangen, von der es durch eine Öffnung am Boden abgeleitet wird.

[0132] Die Temperatur steigt um etwa 45°C, die in der Innenfläche des Korbs in einem Bereich von 3 bis 4°C verteilt sind, und misst am Ausgang 305°C.

[0133] Die Methanolkonzentration ist vernachlässigbar und zeigt so seine vollständige Umwandlung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxidation von Methanol, umfassend die Schritte:

– Zuführen eines Methanol und Sauerstoff umfassenden Gasstroms zu einem ersten katalytischen Oxidationsbett (2) in einer vorbestimmten linearen Zuflussrate, wobei am Auslass des ersten katalytischen Betts (2) ein Strom von gasförmigen Reaktionsprodukten, der unreaktiertes Methanol umfasst, erhalten wird;

– Zuführen des Stroms von gasförmigen Produkten zu einem zweiten katalytischen Oxidationsbett (6);

dadurch gekennzeichnet, dass:

der Strom von gasförmigen Reaktionsprodukten, der unreaktiertes Methanol umfasst, dem zweiten katalytischen Bett (6) mit einer linearen Zuflussrate zugeführt wird, die im Wesentlichen gleich der vorbestimmten Zuführflussrate für das erste katalytische Bett (2) ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmigen Reaktionsprodukte, die dem zweiten katalytischen Bett zugeführt werden, eine Temperatur aufweisen, die in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 300°C geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturbereich zwischen 210 und 260°C liegt.

4. Vorrichtung zur Herstellung von Formaldehyd mittels katalytischer Oxidation von Methanol, umfassend:

– ein erstes katalytisches Bett (2) mit einer Durchquerungszone von vorbestimmter Amplitude;

– ein zweites katalytisches Bett (6) mit einer Durchquerungszone von vorbestimmter Amplitude;

– mindestens einen Kanal (8, 41) mit einer Durchquerungszone von vorbestimmter Amplitude in Fluidverbindung zwischen dem ersten (2) und zweiten (6) katalytischen Bett;

dadurch gekennzeichnet, dass:

das zweite katalytische Bett (8) eine Durchquerungszone von reduzierter Amplitude im Hinblick auf die Amplitude der Durchquerungszone des ersten katalytischen Betts (2) aufweist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und zweite katalytische Bett (2, 6) in demselben Reaktor gehalten werden bzw. dass sich das erste und zweite katalytische Bett (2, 6) wechselseitig durch den Reaktor in Fluidverbindung befinden.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch ge-

kennzeichnet, dass das erste und zweite katalytische Bett (2, 6) in jeweiligen Reaktoren (1, 5) durch den mindestens einen Kanal (8) wechselseitig in Fluidverbindung gehalten werden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wärmetauscher (10) in dem Kanal (8) untergebracht ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Kanal (8, 41) mindestens einen Abschnitt mit einer Durchquerungszone von reduzierter Amplitude im Hinblick auf die Amplitude der Durchquerungszone des ersten katalytischen Betts (2) hat.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

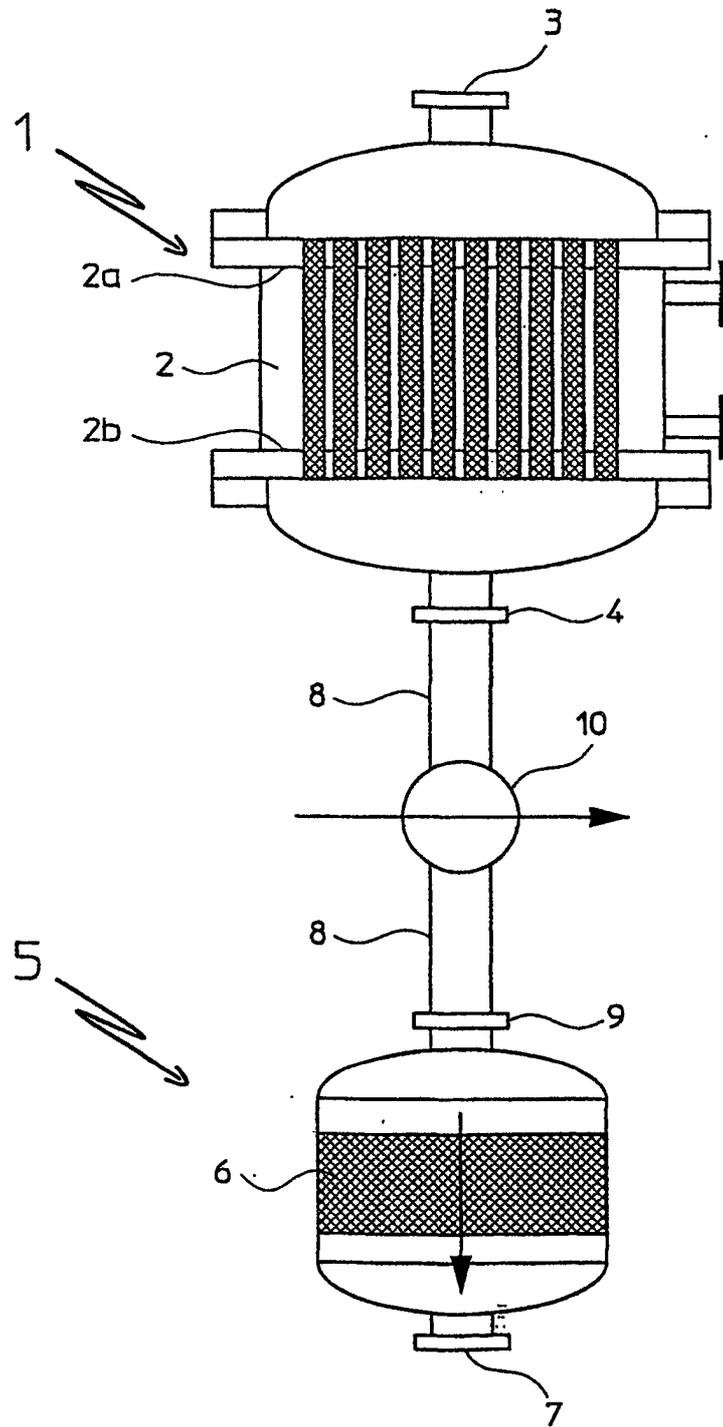


Fig.1

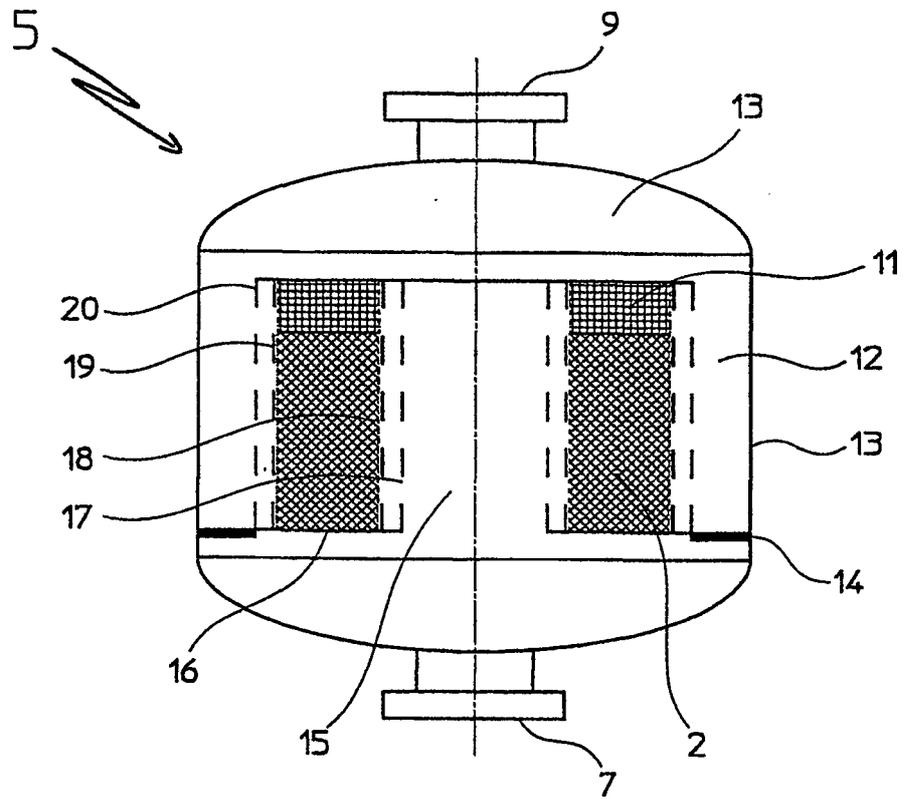


Fig.2

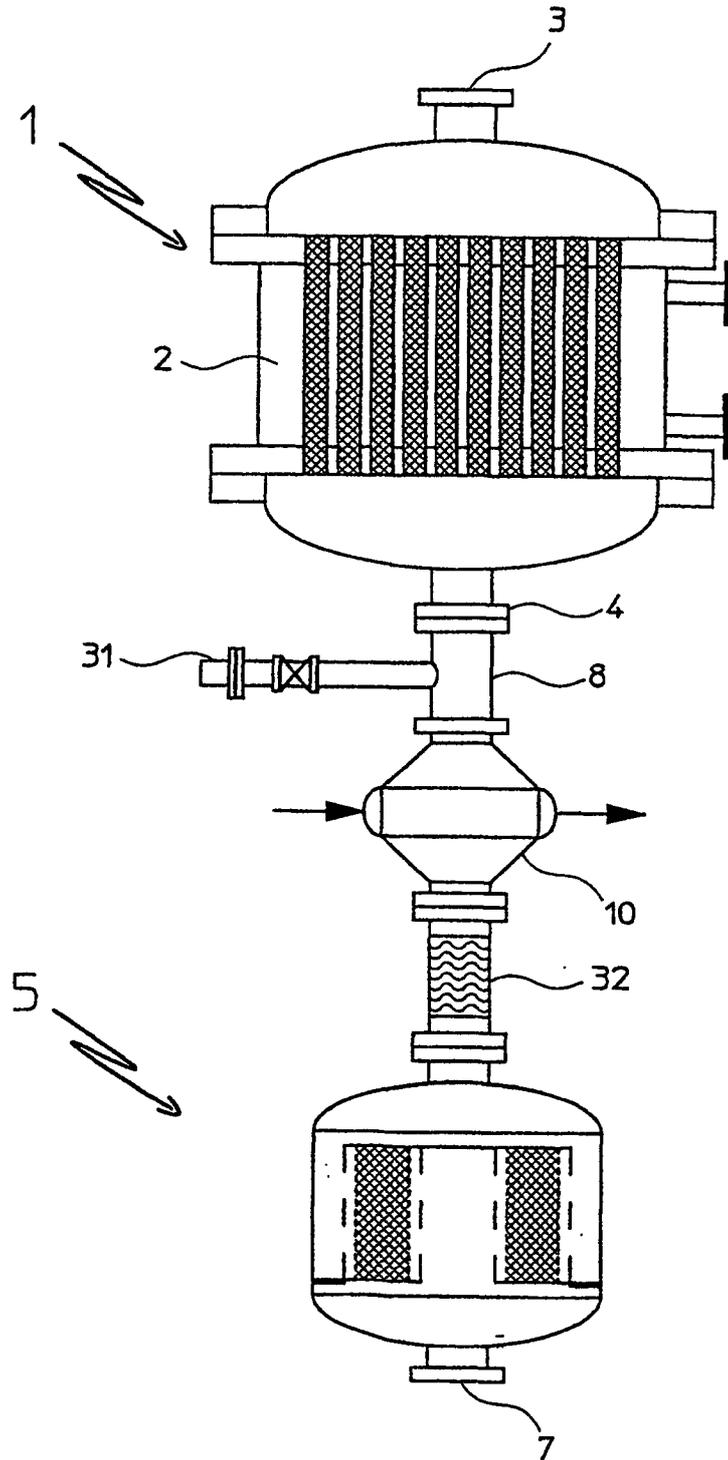


Fig.6

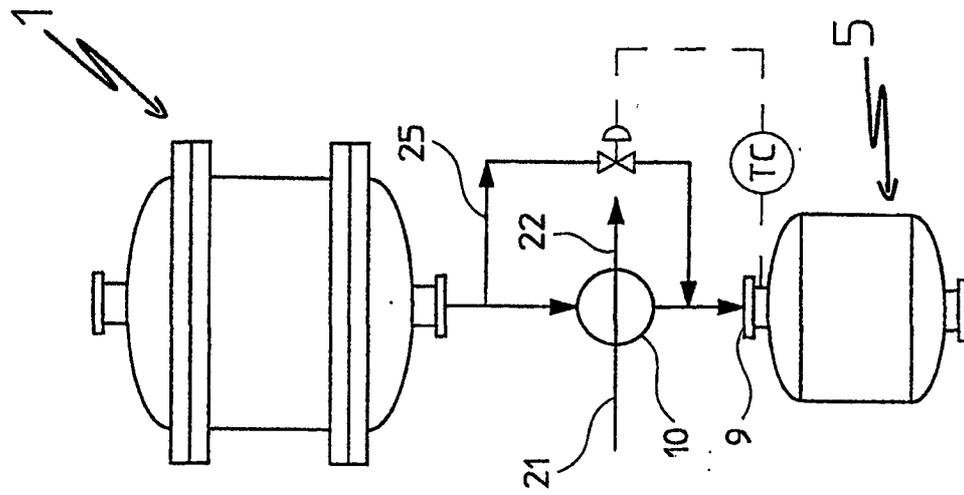


Fig.3

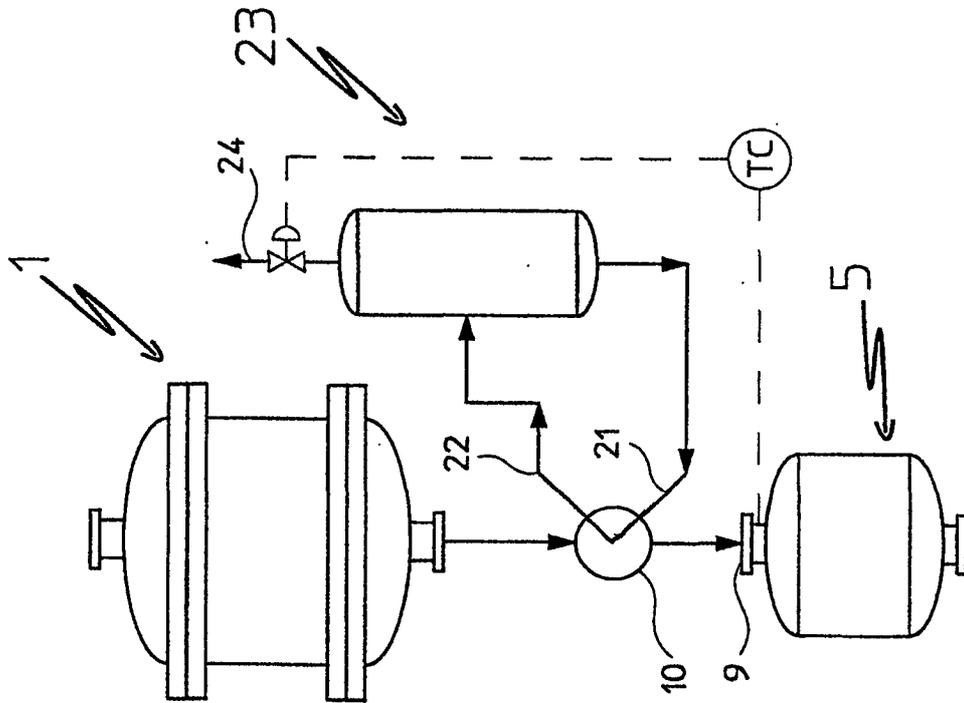


Fig.4

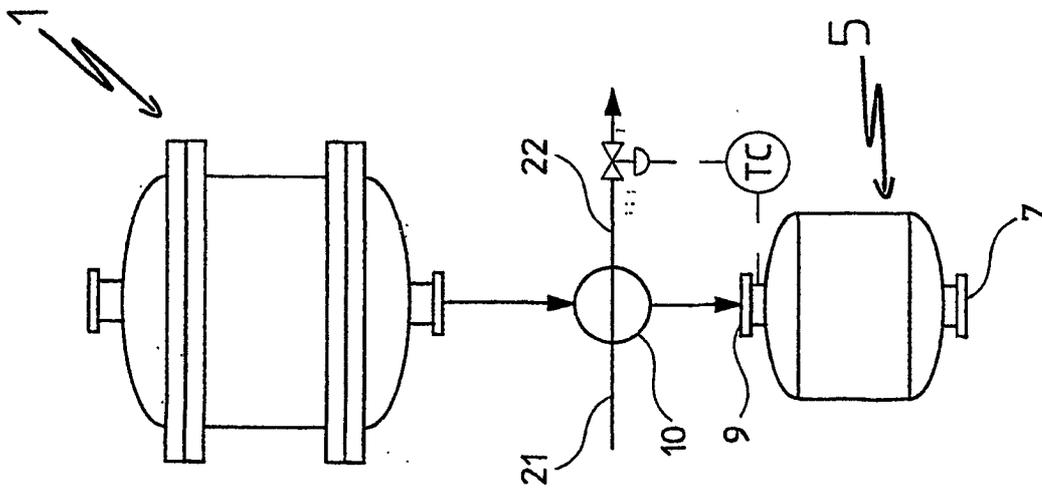


Fig.5

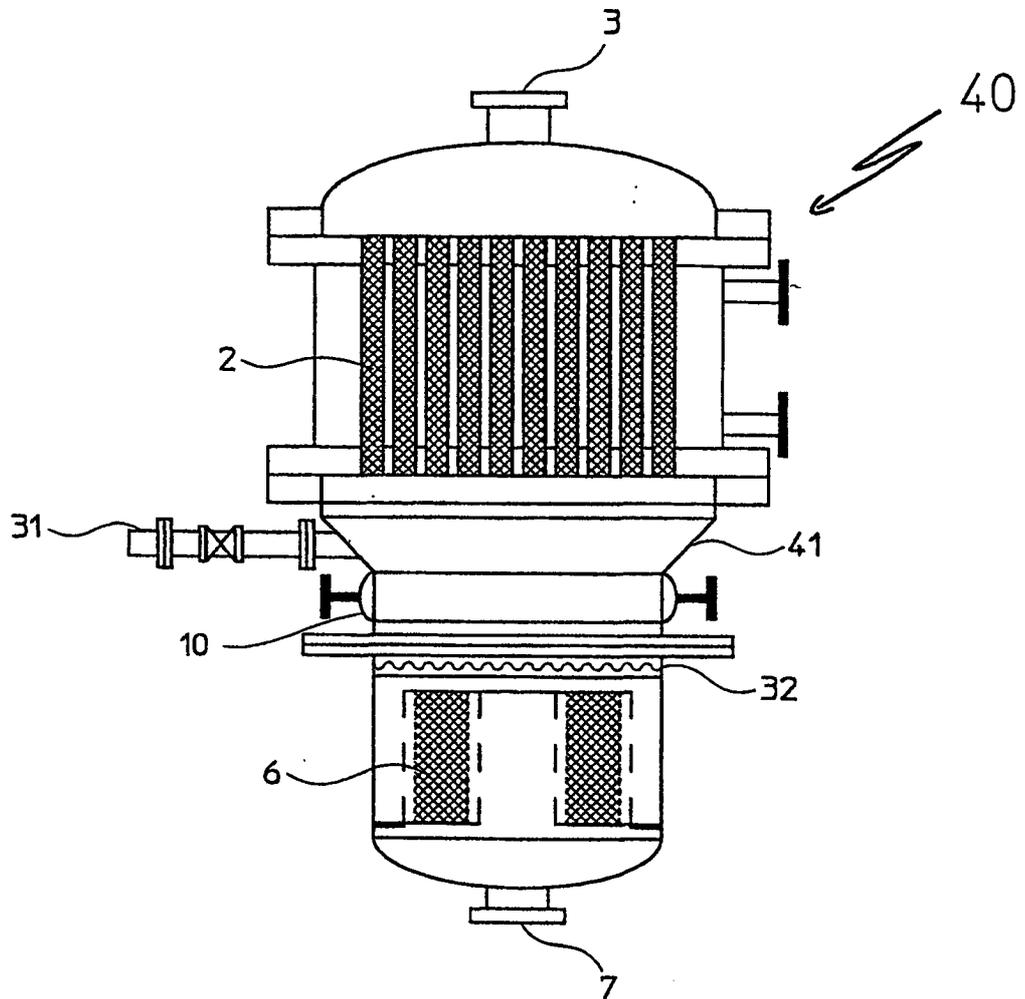


Fig.7