



(10) **DE 10 2015 222 196 A1** 2016.05.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 222 196.2**

(22) Anmeldetag: **11.11.2015**

(43) Offenlegungstag: **19.05.2016**

(51) Int Cl.: **C07C 57/04 (2006.01)**

C07C 51/00 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

Altmann, Andreas, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 80331 München, DE

(72) Erfinder:

**Hartmann, Marco, Dr., 76751 Jockgrim, DE;
Schulz, Lukas, 68161 Mannheim, DE; Wörlz,
Nicolai Tonio, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Liu,
Yong, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Brüggemann,
Till Christian, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE;
Lejkowski, Michael, Dr., 69151 Neckargemünd,
DE; Lieberknecht, Johannes, 67117 Limburgerhof,
DE**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

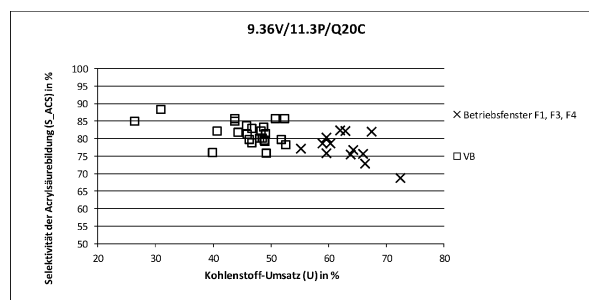
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure, umfassend

(i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1, 1:1 liegt, und das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt;

(ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure, bei dem eine definierte Kombination von Parameterbereichen zur Optimierung von Selektivität der Acrylsäurebildung und Umsatz eingesetzt wird.

[0002] Acrylsäure als bedeutendes Monomer zur Herstellung von Homo- und Copolymeren wird typischerweise durch eine heterogen katalysierte zweistufige Partialoxidation ausgehend von Propen mit Acrolein als Zwischenprodukt gewonnen.

[0003] Alternativ ist die Herstellung von Acrylsäure in einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion durch eine Kondensation von Formaldehyd und Essigsäure möglich. Bei einer solchen Aldolkondensation spielen verschiedene Parameter wie das Verhältnis von Edukten zu Produkten, das Verhältnis von Edukten untereinander, die Temperatur, bei welcher die Edukte zur Reaktion gebracht werden oder die Wahl des Katalysators eine wichtige Rolle.

[0004] Bislang wurden diverse Katalysatoren beschrieben, welche jeweils bei sehr spezifischen Bedingungen effektiv die notwendige Aldolkondensation zwischen Formaldehyd und Essigsäure katalysieren. Zwar werden für einzelne Parameter, beispielsweise die Temperatur, Bereiche vorgegeben, in denen die Aldolkondensation zu Acrylsäure durchgeführt werden kann, allerdings werden die einzelnen Parameter isoliert voneinander betrachtet.

[0005] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Erfindung war es daher, ein neues, insbesondere im großindustriellen Maßstab vorteilhaft durchführbares Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure mittels Aldolkondensation von Formaldehyd und Essigsäure bereitzustellen, bei welchem verschiedenste Katalysatoren eingesetzt werden können.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein solches Verfahren dadurch realisiert werden kann, dass definierte Parameterbereiche miteinander kombiniert werden, wodurch ein so genanntes Betriebsfenster aufgespannt wird.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure, umfassend

(i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt,

das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegt, und

das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt;

(ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure.

[0008] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff auch als „O₂/TOC“ bezeichnet.

[0009] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es ermöglicht, bei Reaktionsführung in den Bereichen der drei genannten Parameter (Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff) eine höhere Selektivität hinsichtlich der Acrylsäurebildung zu erreichen.

[0010] Die Kombination der Bereiche für die drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; wird auch als Betriebsfenster bezeichnet.

[0011] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0012] Bevorzugt liegt das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1 Die Raumgeschwindigkeit GHSV ist im Rahmen dieser Erfindung definiert als der Gesamtvolumenstrom des Stoffstroms S1, in m³/h, pro Katalysatorvolumen, in m³ unter Normbedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 0°C und 1,013 barabsolutem Druck. Das Katalysatorvolumen ist definiert als Schüttvolumen, d. h. das mit Katalysator befüllte Volumen des Reaktors. Bevorzugt liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 6500 h⁻¹.

[0013] Die Temperatur in der Reaktionszone ist im Rahmen dieser Erfindung definiert als die Temperatur, bei der der Stoffstrom S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator in Kontakt gebracht wird. Bevorzugt liegt die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 400°C.

[0014] Weiter bevorzugt umfasst das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eine Kombination der sechs Parameterbereiche Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1; Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 6500 h⁻¹; und Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 400°C.

[0015] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure daher

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegt; das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 6500 h⁻¹ liegt; und Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 400°C liegt.

Betriebsfenster 1

[0016] In einer ersten bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0017] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1.

[0018] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (O₂/TOC) im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1.

[0019] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung wird die Kombination der Bereiche für drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; auch als Betriebsfenster 1 bezeichnet.

[0020] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1 liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu

Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt; das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt.

[0021] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung, d. h. auch das Betriebsfenster 1, zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0022] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1.

[0023] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹.

[0024] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Temperatur in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 360 bis 380°C.

[0025] In dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1 liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt; das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

[0026] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser ersten bevorzugten Ausgestaltung weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1 liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt; das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

Betriebsfenster 2

[0027] In einer zweiten bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 15 bis 18 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0028] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1.

[0029] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (O₂/TOC) im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1.

[0030] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung wird die Kombination der Bereiche für drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; auch als Betriebsfenster 2 bezeichnet.

[0031] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 15 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt.

[0032] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung, d. h. auch das Betriebsfenster 2, zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0033] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung liegt das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1.

[0034] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹.

[0035] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Temperatur in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 350 bis 390°C.

[0036] In dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 15 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt; und liegt die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 390°C.

[0037] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser zweiten bevorzugten Ausgestaltung weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 15 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 390°C liegt.

Betriebsfenster 3

[0038] In einer dritten bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0039] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1.

[0040] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (O₂/TOC) im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1.

[0041] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung wird die Kombination der Bereiche für drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; auch als Betriebsfenster 3 bezeichnet.

[0042] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt.

[0043] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung, d. h. auch das Betriebsfenster 3, zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0044] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung liegt das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1.

[0045] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹.

[0046] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Temperatur in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 380 bis 400°C.

[0047] In dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.

[0048] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser dritten bevorzugten Ausgestaltung weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.

Betriebsfenster 4

[0049] In einer vierten bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0050] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1.

[0051] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (O_2/TOC) im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1.

[0052] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung wird die Kombination der Bereiche für drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; auch als Betriebsfenster 4 bezeichnet.

[0053] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt.

[0054] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung, d. h. auch das Betriebsfenster 4, zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0055] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung liegt das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1.

[0056] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 800 bis 1600 h^{-1} .

[0057] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung liegt die Temperatur in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 350 bis 360°C.

[0058] In dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h^{-1} liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 360°C liegt.

[0059] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser vierten bevorzugten Ausgestaltung weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1 liegt; die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 360°C liegt.

Betriebsfenster 5

[0060] In einer fünften bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0061] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform liegt im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd weiter bevorzugt im Bereich von 0,66:1 bis 1,1:1.

[0062] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform liegt das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (O₂/TOC) im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1.

[0063] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform wird die Kombination der Bereiche für drei Parameter im Stoffstrom S1: Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd; Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd; molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff; auch als Betriebsfenster 5 bezeichnet.

[0064] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser fünften bevorzugten Ausführungsform bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,66:1 bis 1,1:1 liegt; und im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt.

[0065] Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in dieser fünften bevorzugten Ausführungsform, d. h. auch das Betriebsfenster 5, zusätzlich mindestens einen weiteren Parameterbereich, weiter bevorzugt mindestens zwei, weiter bevorzugt drei Parameterbereiche, wobei die Parameter ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1; Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone; Temperatur in der Reaktionszone.

[0066] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 0,79:1.

[0067] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform liegt die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹.

[0068] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform liegt die Temperatur in der Reaktionszone weiter bevorzugt im Bereich von 360 bis 380°C.

[0069] In dieser fünften bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,66:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 0,79:1 liegt; die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

[0070] Daher betrifft die vorliegende Erfindung in dieser fünften bevorzugten Ausführungsform weiter bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure umfassend

- (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser,
- (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure,

wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt; im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,66:1 bis 1,1:1 liegt; im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt; das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 0,79:1 liegt; die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt; und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

Stoffstrom S1

[0071] Der gemäß (i) bereitgestellte gasförmige Stoffstrom S1 enthält Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser. Grundsätzlich ist denkbar, dass der Stoffstrom S1 aus Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser besteht.

[0072] Als Quelle für die Essigsäure kommt grundsätzlich jede geeignete Quelle in Betracht, die zumindest anteilig Essigsäure enthält. Hierbei kann es sich um dem Verfahren frisch zugeführte Essigsäure handeln. Ebenso kann es sich um Essigsäure handeln, die im oben beschriebenen Verfahren nicht umgesetzt wurde und die, beispielsweise nach Abtrennung aus dem Produktstrom in einem oder mehreren Aufarbeitungsschritten, in das Verfahren zurückgeführt wird. Eine Kombination aus dem Verfahren frisch zugeführter Essigsäure und in das Verfahren zurückgeführter Essigsäure ist ebenfalls möglich. Ebenso ist es möglich, Essigsäure-Adukte wie beispielsweise Essigsäureanhydrid einzusetzen.

[0073] Als Quelle für das Formaldehyd kommt ebenso grundsätzlich jede geeignete Quelle in Betracht, die zumindest anteilig Formaldehyd enthält. Hierbei kann es sich um dem Verfahren frisch zugeführtes Formaldehyd handeln. Ebenso kann es sich um Formaldehyd handeln, das im oben beschriebenen Verfahren nicht umgesetzt wurde und das, beispielsweise nach Abtrennung aus dem Produktstrom in einem oder mehreren Aufarbeitungsschritten, in das Verfahren zurückgeführt wird. Eine Kombination aus dem Verfahren frisch zugeführten Formaldehyd und in das Verfahren zurückgeführten Formaldehyd ist ebenfalls möglich. Beispielsweise kann als Quelle für das Formaldehyd eine wässrige Formaldehyd-Lösung (Formalin) dienen. Ebenso kann eine Formaldehyd-Quelle verwendet werden, die Formaldehyd liefert, wie etwa Trioxan oder Paraformaldehyd. Bevorzugt dient als Quelle für das Formaldehyd eine wässrige Formaldehyd-Lösung. Bevorzugt weist die wässrige Formaldehyd-Lösung einen Formaldehydgehalt im Bereich von 20 bis 85 Gewichts-%, bevorzugt von 30 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% auf.

[0074] Bevorzugt enthält der Stoffstrom S1 zusätzlich Inertgas.

[0075] Bevorzugt liegt der Gehalt des Stoffstroms S1 an Inertgas im Bereich von 0,1 bis 85,0 Volumen-%, bevorzugt im Bereich von 40 bis 75 Volumen-%, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1.

[0076] Inertgas sollen im Rahmen gemäß der vorliegenden Erfindung sämtliche unter den jeweils gewählten Verfahrensbedingungen gasförmigen Materialien sein, die in der Stufe (i) inert sind. Inert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich das gasförmige Material im einfachen Durchgang durch die Reaktionszone zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 2 mol-%, besonders bevorzugt zu weniger als 1 mol-% umsetzt. Ungeachtet dieser Definition sollen Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Propionsäure, Ameisensäure, Methanol, Essigsäuremethylester, Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat und Acrylsäure nicht unter dem Begriff Inertgas subsummiert werden. Dabei bezeichnet der Begriff „Inertgas“, wie er in diesem Kontext gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sowohl ein einzelnes Gas als auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Gasen. Beispielsweise kommen als Inertgase Helium, Neon, Argon, Krypton, Radon, Xenon, Stickstoff, Schwefelhexafluorid und Gasgemische aus zwei oder mehr davon in Betracht.

[0077] Bevorzugt enthält das Inertgas in Stoffstrom S1 Stickstoff. Bevorzugt bestehen mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Inertgases aus Stickstoff.

[0078] Grundsätzlich ist der Stoffstrom S1 hinsichtlich seines Gehalts an Formaldehyd, Essigsäure, Wasser, Sauerstoff und Inertgas keinen besonderen Beschränkungen unterworfen, sofern die Verhältnisse gemäß (i) eingehalten werden.

[0079] Bevorzugt bestehen mindestens 65 Volumen-%, bevorzugt mindestens 80 Volumen-% des Stoffstroms S1 gemäß (i) aus Formaldehyd, Essigsäure, Wasser, Sauerstoff und Inertgas.

[0080] Bevorzugt enthält der Stoffstrom S1 gemäß (i) zusätzlich eine oder mehr der Verbindungen Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, und Propionsäure, Ameisensäure, Methanol, Essigsäuremethylester, Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat und Acrylsäure.

Aldolkondensationskatalysator

[0081] Unter dem Begriff „Aldolkondensationskatalysator“ wird vorliegend jeder Katalysator verstanden, der eine Aldolkondensation der beiden Verbindungen Formaldehyd und Essigsäure zu Acrylsäure zu katalysieren vermag.

[0082] Grundsätzlich kommen erfindungsgemäß sämtliche geeigneten Aldolkondensationskatalysatoren in Betracht. Beispielsweise sind etwa als Vollkatalysator oder geträgert eingesetzte Alkali- oder Alkalierde-Metalloxide, Vanadinoxid enthaltende Mischoxide, Alumosilikate oder Zeolithe zu nennen. Bevorzugt enthält der Aldolkondensationskatalysator Vanadium und gegebenenfalls Phosphor und gegebenenfalls Sauerstoff, sowie gegebenenfalls Wolfram.

[0083] In einer bevorzugten Ausgestaltung enthält der Aldolkondensationskatalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff, weiter bevorzugt ein Vanadium-Phosphoroxid.

[0084] Weiter bevorzugt enthält der Aldolkondensationskatalysator gemäß (ii) ein Vanadium-Phosphoroxid $V_xP_yO_z$, wobei das x:y Gewichtsverhältnis bevorzugt im Bereich von 1:0,5 bis 1:5, weiter bevorzugt von 1:0,7 bis 1:4, besonders bevorzugt von 1:0,8 bis 1:3 liegt und das x:z Gewichtsverhältnis bevorzugt im Bereich von 1:0,1 bis 1:10, weiter bevorzugt im Bereich von 1:0,5 bis 1:9, besonders bevorzugt im Bereich von 1:0,8 bis 1:8 liegt.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung enthält der Aldolkondensationskatalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff und zusätzlich Wolfram. Weiter bevorzugt in dieser Ausgestaltung enthält der Aldolkondensationskatalysator eine oxidische Zusammensetzung, enthaltend Vanadium, Wolfram, Phosphor, Sauerstoff und gegebenenfalls Zinn, wobei in der oxidischen Zusammensetzung das molare Verhältnis von Phosphor zur Summe aus Vanadium, Wolfram und gegebenenfalls Zinn im Bereich von 1,4:1 bis 2,4:1 liegt.

[0086] Der Aldolkondensationskatalysator kann als Vollkatalysator oder geträgert auf einem oder mehreren Stoffen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 und Mischungen aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt als geträgerter Katalysator eingesetzt werden.

[0087] Der Aldolkondensationskatalysator kann beispielsweise als Granulat oder Stränge in Form von Zylindern, Kugeln, Hohlzylindern, in Sternenform, in Tablettenform oder als Gemisch davon vorliegen. Bevorzugt liegt der Aldolkondensationskatalysator in Strängen vor, wobei die Stränge in ihrem Querschnitt rechteckig, dreieckig, hexagonal, quadratisch, polygon, oval oder kreisförmig geformt sind. Besonders bevorzugt wird ein Aldolkondensationskatalysator in Strängen mit rundem Querschnitt eingesetzt, wobei der Durchmesser der runden Querschnittsfläche im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 80 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 30 mm und die Länge der Stränge im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 80 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 70 mm liegt.

[0088] Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator gemäß (ii) Gemäß Stufe (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Stoffstrom S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure in Kontakt gebracht.

[0089] Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator gemäß (ii) kontinuierlich.

[0090] Das Inkontaktbringen gemäß (ii) erfolgt bevorzugt in mindestens einem, bevorzugt in mindestens zwei Reaktoren, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren, die bevorzugt alternierend betrieben werden, wobei die Reaktoren bevorzugt Festbett-Reaktoren sind. Bei der alternierenden Fahrweise ist stets mindestens ein Reaktor im Betrieb. Die Festbettreaktoren sind zum Beispiel als Rohrbündelreaktoren oder Thermoplatenreaktoren ausgestaltet. Im Fall eines Rohrbündelreaktors befindet sich das katalytisch wirksame Festbett vorteilhaft in den von fluidem Wärmeträger umströmten Kontaktrohren.

[0091] Die Katalysatorbelastung, die Katalysatorbelastung definiert ist als Masse an Stoffstrom S1 in kg pro Stunde und pro Masse an Aldolkondensationskatalysator in kg, wird hinsichtlich des Inkontaktbringens gemäß (ii) im Reaktor vorzugsweise so gewählt, dass ein ausgewogenes Verhältnis der Parameter Umsatz, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute, Reaktorgeometrie und Reaktordimension realisiert werden kann.

[0092] Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (ii) in einem Festbettreaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 0,01 bis 50 kg/(h·kg), bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 40 kg/(h·kg), weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 kg/(h·kg).

[0093] Das Inkontaktbringen gemäß (ii) im Reaktor ist hinsichtlich des Druckes keiner besonderen Beschränkungen unterworfen, sofern durch das Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator ein Stoffstrom S2 enthaltend Acrylsäure erhalten wird.

[0094] Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (ii) in einem Festbettreaktor bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,8 bar.

Stoffstrom S2

[0095] Das Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone gemäß (ii) führt zum Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure.

[0096] Grundsätzlich ist der gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S2 hinsichtlich seiner Temperatur keinen besonderen Beschränkungen unterworfen.

[0097] Bevorzugt weist der gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S2 eine Temperatur im Bereich von 200 bis 450°C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 400°C, weiter bevorzugt im Bereich von 300 bis 400°C auf.

[0098] Grundsätzlich ist es möglich, dass der gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S2 neben Acrylsäure mindestens eine weitere Komponente enthält. Der gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S2 enthält insbesondere Acrylsäure, Formaldehyd und Essigsäure.

[0099] Bevorzugt liegt in dem gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S2 das Verhältnis des Volumens von Acrylsäure zu der Summe der Volumina von Formaldehyd und Essigsäure im Bereich von 0,1:1 bis 2,0:1, bevorzugt im Bereich von 0,4:1 bis 1,2:1.

[0100] Wie oben im Detail beschrieben, wird durch die vorliegende Erfindung ein hochintegriertes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure bereitgestellt, bei welchem die Selektivität der Acrylsäurebildung und/oder die Ausbeute an Acrylsäure erhöht werden können. Durch Verfahrensführung im so genannten Betriebsfenster, welches durch eine Kombination von Parameterbereichen aufgespannt wird, wird ist es möglich, das Verfahren mit einem beliebigen Katalysator durchzuführen.

[0101] Dies verdeutlicht, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein außerordentlich fein justiertes, wohl aufeinander abgestimmtes Gesamtverfahren bereitgestellt wird, beginnend mit der Aldolkondensation von Formaldehyd und Essigsäure, und endend mit der Abtrennung des Acrylsäure enthaltenden Produktstroms, das sämtliche chemischen und energetischen Spezifika der Acrylsäureherstellung berücksichtigt und in allen Gesichtspunkten vorteilhaft ausgestaltet.

[0102] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsformen und Kombinationen von Ausführungsformen, die sich aus den entsprechenden Rückbezügen und Verweisen ergeben, näher illustriert:

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure, umfassend
 - (i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegt, und das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt;
 - (ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure.
2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1, liegt.
3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 6500 h⁻¹ liegt und definiert ist als der Gesamtvolumenstrom des Stoffstroms S1, in m³/h, pro Katalysatorvolumen, in m³ unter Normbedingungen (0°C; 1,013 bar Absolutdruck).
4. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei die Temperatur in der Reaktionszone, definiert ist als die Temperatur, bei der der Stoffstrom S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator in Kontakt gebracht wird, im Bereich von 350 bis 400°C liegt.
5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt.
6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.
7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt.
8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt.
9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.
10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt, das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt, die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.
11. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt.
12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 11, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 15 bis 18 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.
13. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 11 bis 12, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt.
14. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 11 bis 13, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt.
15. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 11 bis 14, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 390°C liegt.
16. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 15 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt, im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt, die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 390°C liegt.
17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt.
18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 17, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt.
19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 17 bis 18, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt.
20. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 17 bis 19, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.
21. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt,

im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1, 1:1 liegt, im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt, die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.

22. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1 liegt.

23. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 22, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.

24. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 22 bis 23, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt.

25. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 22 bis 24, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt.

26. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 22 bis 25, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 360°C liegt.

27. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1, 1:1 liegt, im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1 liegt, die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 350 bis 360°C liegt.

28. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 0,79:1 liegt.

29. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 28, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.

30. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 28 bis 29, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,66:1 bis 1,1:1 liegt.

31. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 28 bis 30, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt.

32. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4 oder 28 bis 31, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

33. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,66:1 bis 1, 1:1 liegt, im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,6:1 bis 0,79:1 liegt, die GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 1600 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

34. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 33, wobei der Stoffstrom S1 zusätzlich Inertgas enthält.

35. Verfahren gemäß Ausführungsform 34, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Inertgas im Bereich von 0,1 bis 85,0 Volumen-%, bevorzugt im Bereich von 40 bis 75 Volumen-%, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.

36. Verfahren gemäß Ausführungsform 34 oder 35, wobei das Inertgas in Stoffstrom S1 Stickstoff enthält, wobei bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Inertgases aus Stickstoff bestehen.

37. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 34 bis 36, wobei mindestens 65 Volumen-%, bevorzugt mindestens 80 Volumen-% des Stoffstroms S1 gemäß (i) aus Formaldehyd, Essigsäure, Wasser, Sauerstoff und Inertgas bestehen.

38. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 37, bevorzugt gemäß einer der Ausführungsformen 34 bis 37, wobei der Stoffstrom S1 gemäß (i) zusätzlich eine oder mehr der Verbindungen Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, und Propionsäure, Ameisensäure, Methanol, Essigsäuremethylester, Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat und Acrylsäure enthält.

39. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 38, wobei der Aldolkondensationskatalysator gemäß (ii) ein Vanadium-Phosphoroxid enthält, wobei das x:y Gewichtsverhältnis bevorzugt im Bereich von 1:0,5 bis 1:5, weiter bevorzugt im Bereich von 1:0,7 bis 1:4, besonders bevorzugt im Bereich von 1:0,8 bis 1:

3 liegt und das x:z Gewichtsverhältnis bevorzugt im Bereich von 1:0,1 bis 1:10, weiter bevorzugt im Bereich von 1:0,5 bis 1:9, besonders bevorzugt im Bereich von 1:0,8 bis 1:8 liegt.

40. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 38, wobei der Aldolkondensationskatalysator gemäß (ii) eine oxidische Zusammensetzung, enthaltend Vanadium, Wolfram, Phosphor, Sauerstoff und gegebenenfalls Zinn, wobei in der oxidischen Zusammensetzung das molare Verhältnis von Phosphor zur Summe aus Vanadium, Wolfram und gegebenenfalls Zinn im Bereich von 1,4:1 bis 2,4:1 liegt, enthält.

41. Verfahren gemäß Ausführungsform 39 oder 40, wobei der Aldolkondensationskatalysator als Vollkatalysator oder geträgert auf einem oder mehreren Stoffen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 und Mischungen aus zwei oder mehr davon, bevorzugt als geträgerter Katalysator eingesetzt wird.

42. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 42, wobei das Inkontaktbringen gemäß (ii) kontinuierlich erfolgt.

43. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 42, wobei das Inkontaktbringen gemäß (ii) in mindestens einem, bevorzugt in mindestens zwei Reaktoren, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren erfolgt, die bevorzugt alternierend betrieben werden, wobei die Reaktoren bevorzugt Festbett-Reaktoren sind.

44. Verfahren gemäß Ausführungsform 43, wobei das Inkontaktbringen gemäß (ii) in einem Festbettreaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 0,01 bis 50 kg/(h·kg), bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 40 kg/(h·kg), weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 kg/(h·kg) erfolgt, wobei die Katalysatorbelastung definiert ist als Masse an Stoffstrom S1 in kg pro Stunde und pro Masse an Aldolkondensationskatalysator in kg.

45. Verfahren gemäß Ausführungsform 43 oder 44, wobei das Inkontaktbringen gemäß (ii) in einem Festbettreaktor bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,8 bar erfolgt.

46. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 45, wobei der gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S2 eine Temperatur im Bereich von 200 bis 450°C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 400°C, weiter bevorzugt im Bereich von 300 bis 400°C aufweist.

47. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 46, wobei in dem gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S2 das Verhältnis des Volumens von Acrylsäure zu der Summe der Volumina von Formaldehyd und Essigsäure im Bereich von 0,1:1 bis 2,0:1, bevorzugt im Bereich von 0,4:1 bis 1,2:1 liegt.

Beschreibung der Abbildungen

[0103] Abb. 1 zeigt die Selektivität der Acrylsäurebildung in % (Ordinate, 50 bis 100%) gegenüber dem Kohlenstoff-Umsatz (U) in % (Abzisse, 20 bis 80%) für erfindungsgemäße Betriebsfenster gemäß Tabelle 7.

[0104] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter illustriert.

Beispiele

I. Analytik

I.1 Gaschromatographie

[0105] Zur Analytik des Produktstromes wurde ein online GCMS System 7890A der Firma Agilent verwendet.

[0106] Die Probenaufgabe erfolgte über ein 10 Port Ventil mit einer 500 µL Probenschleife bzw. 1000 µL Probenschleife

[0107] Die Analytik lässt sich wie folgt parametrisieren:

MS/FID:

FFAP 25 m × 0,32 mm × 0,5 µm, Trägergas He, Split 5:1 Säulenfluss 15 ml/min

TCD:

DB624 3 m × 0,25 mm × 1,4 µm

Volamine 60 m × 0,32 mm Trägergas He, Split 5:1 Säulenfluss 15 ml/min

TCD2:

RTX5 30 m × 0,32 mm × 1,0 µm

Select permanent gases/CO2 HR Trägergas He, Split 2:1 Säulenfluss: 30 ml/min

[0108] Das Temperaturprogramm wurde wie folgt gewählt:

- Halten bei 40°C für 2.5 min
- Heizen auf 105°C mit einer Heizrate von 20 K/min
- Heizen auf 225°C mit einer Heizrate von 40 K/Min
- Halten bei 225°C für 2,75 min

II. Chemikalien

Chemikalie	Anbieter	Reinheit
Vanadium(V)-oxid	Sigma Aldrich	> 99,6%
Oxalsäuredihydrat	Acros Organics	> 99%
Phosphorsäure	Acros Organics	> 85%
Ammoniummetawolframat	Sigma Aldrich	> 99%
Zinn(II)-oxalat	Merck	> 98%
Kaliumnitrat	Merck	> 99%
Lanthan(III)-nitrat hexahydrat	Sigma Aldrich	> 99%

III. Herstellung der Katalysatoren 1 bis 4 und 6 bis 19

III.1 Herstellung hochkonzentrierter Lösungen von V_2O_5 in wässriger Oxalsäure1,1 molare Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure

[0109] In einem 2 Liter Dreihalskolben wurden 800 ml wässrige Oxalsäure-Dihydrat Lösung vorgelegt. Unter Rühren wurden 1,1 mol V_2O_5 zu dieser Lösung gegeben und mittels Heizbad auf 80°C erwärmt und refluxiert. Zu der orange-braunen Suspension wurde nun portionsweise Oxalsäure-Dihydrat als Feststoff zugegeben und der Kolben wieder verschlossen. Eine Gas- und Schaumentwicklung konnte dabei beobachtet werden (Redoxreaktion zwischen V_2O_5 und Oxalsäure). Die Zugabe von Oxalsäure-Dihydrat wurde nun so oft wiederholt, bis die ursprüngliche Suspension zu einer tiefblauen Lösung geworden war. Hierzu war ca. die dreifache Stoffmenge an Oxalsäure-Dihydrat nötig (bezogen auf die Stoffmenge an V_2O_5). Das Vanadium lag nun als Lösung von Vanadyloxalat – $VO(C_2O_4)$ mit einer Stoffmengenkonzentration an Vanadium von 2,2 mol/l vor. Die so gewonnene Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und quantitativ (nachspülen mit vollentsalztem Wasser, VE Wasser) in einen 1 Liter Messkolben überführt. Es wurde mit VE Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

[0110] Die Masse des einzuwiegenden Vanadiumpentoxides (Sigma Aldrich Prod. Nr.: 221899) wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$m(V_2O_5) = \frac{2 \cdot M(V) \cdot c \cdot V}{wt\%}$$

M(V) = Molare Masse des V
 c = Konzentration der herzustellenden Lösung
 V = Ansatzvolumen
 Gew.-% = Vanadiumgehalt des V_2O_5 (Analysezertifikat des Herstellers)

$$m(V_2O_5) = \frac{2 \cdot 50,94 \text{ g/mol} \cdot 1,1 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L}}{0,562} = 199,41 \text{ g}$$

III.2 Allgemeines

[0111] Im Vorfeld wurde der Glühverlust (im Folgenden LOI) des Trägers bestimmt. Dadurch war der genaue Anteil oxydischer Komponenten bekannt und die Trägereinwaage konnte um diesen Wert korrigiert werden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Wunschbeladung mit Aktivkomponenten erreicht wurde. Der LOI des Trägers Q20C (CARIAct Q20C Silika von Fuji Silysia) lag bei 2,95%.

[0112] Die Tränkungen wurden auf 100% der Wasseraufnahme (im Folgenden 100% ICW) mit Mischlösungen von VE Wasser und Aktivkomponente durchgeführt.

[0113] Die Beladungen wurden bei geträgerten Katalysatoren in „Gew.-% auf Träger“ gegeben. Das heißt z. B. dass für einen Katalysator „9,36 V/11,3 P/Q20C“ für die Beladung mit Vanadium, dass 9,36 Gew.-% der eingesetzten Trägermasse als Vanadium auf den Träger geladen werden mussten.

III.4 Synthese

[0114] 31,18 g des Trägers Q20C wurden in eine Porzellanschale (18 cm Bodendurchmesser) eingewogen und auf einen Rüttler gegeben. Dieser wurde so eingestellt, dass die Probe in Bewegung gehalten wurde. Mittels einer 3 ml Einwegpipette wurde nun die Vanadium Tränklösung auf den Träger gleichmäßig aufgetropft und mit einem Spatel homogenisiert. Die Mischung verblieb nun für 30 Minuten auf dem Rüttler und wurde anschließend im Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet. Sobald die Probe trocken war, wurde diese wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0115] Als letztes wurde die Probe mit der Phosphortränklösung imprägniert (identisches Vorgehen) und ebenso getrocknet.

[0116] Für die weiteren Elemente Wolfram und ggf. Zinn war zu beachten, dass vorzugsweise stets Vanadium als erstes und Phosphor als letztes Element imprägniert wurden. Wurden also zusätzlich zu Vanadium und Phosphor weitere Elemente aufgebracht, wurde stets vorzugsweise Vanadium als erstes Element getränkt und anschließend getrocknet. Nach und nach wurden nun alle weiteren Elemente nach dieser Prozedur aufgebracht. Als finale Tränkung wurde stets Phosphor als Phosphorsäurelösung aufgebracht.

[0117] Es war auch möglich Co-Imprägnierungen durchzuführen. Hierzu wurden für den entsprechenden Schritt Tränklösungen mit mehreren Komponenten hergestellt und imprägniert.

[0118] Nach der finalen Trocknung wurden die Proben kalziniert. Hierzu wurden sie in einem Muffelofen (M 110 von Heraeus) im Luftstrom (1 l/min) mit einer Heizrampe von 1 K/min auf 260°C erhitzt und zwei Stunden auf 260°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden aus dem Muffelofen genommen und entstandene Feinanteile (< 315 µm) wurden durch händisches Sieben entfernt.

[0119] Üblicherweise wurden alle Komponenten als wässrige Lösungen der Nitrate eingesetzt. Eine Ausnahme hierzu bildete das Zinn(II)-oxalat, da es nur in halbkonzentrierter Salpetersäure gut löslich (1 mol/l) war. Wolfram wurde als Ammoniummetawolframat in wässriger Lösung eingesetzt.

Rechenbeispiel

[0120] Trägereinwaage, 101 korrigiert

$$31,18 \text{ g} - 31,18 \text{ g} \cdot 0,0295 = 30,260 \text{ g}$$

Wasseraufnahme des Trägers (100% ICW)

$$31,18 \text{ g} \cdot 1,04 \text{ ml/g} = 32,427 \text{ ml} \sim 32,43 \text{ ml}$$

Berechnung der Masse Vanadium

$$m_{(V)} = (m_{(\text{Träger})} - m_{(\text{Träger})} \cdot \text{LOI}) \cdot \text{Gew.-% auf Träger}_{(V)}$$

$$m_{(V)} = (31,18 \text{ g} - 31,18 \text{ g} \cdot 0,0295) \cdot 0,0936 = 2,832 \text{ g}$$

Berechnung des Volumens an VO(C₂O₄) Lösung

$$m_{(V)} = M_{(V)} \cdot c_{(V)} \cdot V_{(V)} \rightarrow V_{(V)} = m_{(V)} / (M_{(V)} \cdot c_{(V)})$$

$$V_{(V)} = 2,832 \text{ g} / (50,94 \text{ g/mol} \cdot 2,2 \text{ mol/l}) = 25,27 \text{ ml}$$

Berechnung der Masse Phosphor

$$m_{(P)} = (m_{(\text{Träger})} - m_{(\text{Träger})} \cdot \text{LOI}) \cdot \text{Gew.-% auf Träger}_{(P)}$$

$$m_{(P)} = (31,18 \text{ g} - 31,18 \text{ g} \cdot 0,0295) \cdot 0,113 = 3,419 \text{ g}$$

Berechnung des Volumens an H_3PO_4 Lösung

$$m_{(P)} = M_{(P)} \cdot c_{(P)} \cdot V_{(P)} \rightarrow V_{(P)} = m_{(P)} / (M_{(P)} \cdot c_{(P)})$$

$$V_{(P)} = 3,419 \text{ g} / (30,97 \text{ g/mol} \cdot 6 \text{ mol/l}) = 18,40 \text{ ml}$$

Ansetzen der Tränklösungen für 100% ICW
Tränklösung Vanadium

$$V_{(\text{H}_2\text{O-Gehalt})} = 31,18 \text{ g} \cdot 1,04 \text{ g/ml} - V_{(V)} = 35,43 \text{ ml} - 25,27 \text{ ml} = 10,16 \text{ ml}$$

Tränklösung Phosphor

$$V_{(\text{H}_2\text{O-Gehalt})} = 31,18 \text{ g} \cdot 1,04 \text{ g/ml} - V_{(P)} = 35,43 \text{ ml} - 18,40 \text{ ml} = 17,03 \text{ ml}$$

IV Herstellung Katalysator 5

[0121] Oxidischer Katalysator enthaltend Vanadium, Wolfram, Phosphor und Bismut auf Silica-Träger

[0122] 167,5 g Ammoniummetavanadat wurden zu 3 Litern einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Zitronensäure zugefügt. Die Mischung wurde auf 50°C erwärmt und gerührt, bis die Auflösung vollständig war. 116 g einer kolloidalen Silicasuspension (Ludox AS 40) wurden zugefügt, gefolgt von 227,8 g Ethylenglycol. Die Mischung wurde auf 80°C erwärmt und für 30 Minuten gerührt. 35,3 g Ammoniummetawolframat wurden in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst und tropfenweise zu der Mischung zugegeben. Anschließend wurde die Mischung für 15 Minuten bei 80°C gerührt. 347,2 g Bismutnitrathexahydrat wurden in 480 ml einer 10%igen Salpetersäurelösung gelöst. Die saure Bismutlösung wurde tropfenweise zu der vorherigen Mischung zugegeben und für 30 Minuten bei 80°C gerührt, dann auf 30°C unter konstantem Rühren abgekühlt. 1232 ml einer 2%igen Lösung von Methylcellulose wurden zugefügt und die Mischung dann weiter gerührt für 30 Minuten. Abschließend wurden 303,7 g einer 85%igen Phosphorsäurelösung zugegeben und die Mischung wurde für 30 Minuten gerührt. Die resultierende Mischung wurde für 48 h bei 80°C in einem Trockenofen getrocknet.

[0123] Aus Sicherheitsgründen wurde der resultierende Feststoff in einer Atmosphäre mit 3 Vol.-% O_2 /97% Vol.-% N_2 gemäß dem folgenden Temperaturprofil kalziniert:

- i) Erwärmen von Raumtemperatur auf 160°C mit einer Rate von 10°C pro Minute;
- ii) Heizen bei 160°C für 2 Stunden;
- iii) Erwärmen von 160°C auf 250°C mit einer Rate von 3°C pro Minute;
- iv) Heizen bei 250°C für 2 Stunden;
- v) Erwärmen von 250°C auf 300°C mit einer Rate von 3°C pro Minute;
- vi) Heizen bei 300°C für 6 Stunden;
- vii) Erwärmen von 300°C auf 450°C mit einer Rate von 3°C pro Minute
- viii) Heizen bei 450°C für 6 Stunden.

VI Katalysatorzusammensetzungen

[0124] Zusammensetzungen von Katalysatoren, die gemäß IV und V hergestellt wurden, sind in Tabelle 1 mit Gewichts-%-Angaben an Phosphor (P), Vanadium (V) und ggf. Wolfram (W), ggf. Kalium (K) und ggf. Lanthan (La) und ggf. dem Trägermaterial angegeben.

[0125] Tabelle 1: Übersicht Katalysatoren enthaltend Phosphor (P), Vanadium (V) und ggf. weitere Elemente (W, K, La), die für katalytische Untersuchungen eingesetzt wurden.

Nr.	Katalysator	Gehalt Vanadium [Gew.-%]	Gehalt Phosphor [Gew.-%]	Gehalt Wolfram [Gew.-%]	Weiteres Element [Gew.-%]	Siehe Tabelle
1	9.36V/11.3P@Q20C	9,36	11,3	--	--	7
2	11,15W+8.43V/12.42P@Q20C	8,43	12,42	11,15		8
3	11,61W+7.5V/12.42P@Q20C	7,5	12,42	11,61		9
4	7.5V + 8.93W + 0.576K + 11.53P @Q20C	7,5	11,53	8,93	K, 0,576	10
5	11.4V + 3.8W + 7Bi + 12.7P (Vollkatalysator)	11,4	12,7	3,8	Bi, 7	11
6	7.5V + 8.93W + 2.045La + 11.53P @Q20C	7,5	11,53	8,93	La, 2,045	12
7	8,12W+7.5V/11.3P@Q20C	7,5	11,3	8,12		13
8	8,93W+7.5V/11.3P@Q20C	7,5	11,3	8,93		14
9	9,74W+7.5V/11.3P@Q20C	7,5	11,3	9,74		15
10	11,61W+7.5V/11.3P@Q20C	7,5	11,3	9,74		16
11	8,93W+7.5V/11.53P@Q20C	7,5	11,53	8,93		17
12	11,61W+7.5V/12.42P@Q20C	7,5	12,42	11,61		18
13	11,15W+8.43V/12.42P@Q20C	8,43	12,42	11,15		19

@Q20C: geträgert auf Q20C

VII Parameter

[0126] Es wurden die folgenden Parameter betrachtet:

GHSV [h ⁻¹]	Gesamtvolumenstrom des Stoffstroms S1, in m ³ /h, pro Katalysatorvolumen, in m ³ unter Normbedingungen (0°C und 1,013 bar Absolutdruck);
Temperatur	Temperatur, bei der der Stoffstrom S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator in Kontakt gebracht wurde in °C;
FA	Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd in Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1;
ESS/FA	Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Stoffstrom S1;
FA/H ₂ O	Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1;
O ₂ /TOC	molares Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Stoffstrom S1.

VIII Parameterbereiche

[0127] Die unter VII genannten Parameter wurden für ausgewählte Bereiche untersucht, die Kombination der jeweiligen Bereiche für die sechs Parameter wird als "Betriebsfenster" (F) bezeichnet. Die insgesamt fünf Betriebsfenster sind in den nachfolgenden Tabellen 2 bis 6 gezeigt.

Tab. 2 Betriebsfenster 1 (F1)

	von	bis
GHSV	800	2600
Temperatur	360	380
FA	8	14

ESS/FA	0,9	1,1
FA/H2O	0,8	1,2
O2/TOC	0,02	0,15

Tab. 3 Betriebsfenster 2 (F2)

	von	bis
GHSV	800	1600
Temperatur	350	390
FA	15	18
ESS/FA	0,75	1,1
FA/H2O	0,8	1,2
O2/TOC	0,02	0,15

Tab. 4 Betriebsfenster 3 (F3)

	von	bis
GHSV	1600	6500
Temperatur	380	400
FA	8	18
ESS/FA	0,75	1,1
FA/H2O	0,8	1,2
O2/TOC	0,02	0,15

Tab. 5 Betriebsfenster 4 (F4)

	Von	bis
GHSV	800	1600
Temperatur	350	360
FA	8	14
ESS/FA	0,75	1,1
FA/H2O	0,6	1,2
O2/TOC	0,02	0,15

Tab. 6 Betriebsfenster 5 (F5)

	Von	bis
GHSV	800	1600
Temperatur	360	380
FA	8	14
ESS/FA	0,66	1,1
FA/H2O	0,6	0,79
O2/TOC	0,02	0,15

IX katalytische Untersuchungen/Einsatz der Katalysatoren in der Herstellung von Acrylsäure

[0128] Die katalytischen Testuntersuchungen wurden an pulverförmigen Proben durchgeführt, wobei hierzu eine Splittfraktion mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,315 bis 0,5 mm eingesetzt wurde. Zur Vorbereitung der Untersuchungen wurden die Proben in Rohrreaktoren zwischen zweier Inertpartikelschüttungen, die aus Quarzglas Splitt bestehen, positioniert, die beladenen Reaktoren wurden in die Katalyseapparatur, eine 16-fach Hochdurchsatz Screening Anlage, eingebaut und die darin enthaltenen Proben den Testprotokollen unterzogen.

[0129] Hierfür wurde ein Strom bestehend aus Formaldehyd, Essigsäure, Wasser und Argon auf 175°C erwärmt und damit verdampft. Das gasförmige Gemisch wurde sodann mit einem in Pulverform vorliegenden Aldolkondensationskatalysator bei 1,1 bar in Kontakt gebracht [Temperatur und GHSV wie in den Tabellen 7 bis 19 genannt]. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements in der isothermen Zone des Reaktors d. h. des Katalysatorbetts zum Anfang der Experimentierung gemessen und entsprach der Temperatur, bei der die Reaktionen durchgeführt wurden. Der Produktstrom wurde anschließend mit Stickstoff verdünnt, und die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch ermittelt.

[0130] Die Tabellen 7 bis 19 illustrieren die Erfindung. Katalytische Ergebnisse in erfindungsgemäßen Betriebsfenstern (F) und außerhalb davon (VB) wurden für unterschiedliche Katalysatoren gemäß III und IV im Hinblick auf Kohlenstoff-Umsatz (U) und Selektivität der Acrylsäurebildung [S(ACS)] verglichen.

[0131] Der Kohlenstoff-Umsatz (U) berechnete sich gemäß der folgenden Gleichung

$$U = 100 \cdot (NC_{\text{Summe}}^P / (NC_{\text{FA}}^E + NC_{\text{ES}}^E))$$

$$NC_{\text{Summe}}^P = (NC_{\text{FA}}^E + NC_{\text{ES}}^E) - (NC_{\text{FA}}^P + NC_{\text{ES}}^P)$$

NC_{FA}^E = Zahl der Kohlenstoffatome, die in Form einer Formaldehyd-Quelle im Stoffstrom enthalten sind

NC_{ES}^E = Zahl der Kohlenstoffatome, die in Form von Essigsäure im Stoffstrom enthalten sind

NC_{FA}^P = Zahl der Kohlenstoffatome, die in Form einer Formaldehyd-Quelle im Produktstoffstrom enthalten sind;

NC_{ES}^P = Zahl der Kohlenstoffatome, die in Form von Essigsäure im Produktstoffstrom enthalten sind.

[0132] Die Acrylsäure-Selektivität (S) berechnete sich gemäß der folgenden Formel:

$$S = 100 (NC_{\text{AS}}^P / NC_{\text{Summe}}^P)$$

[0133] Als negativer Einfluss wurde eine Senkung der Acrylsäure-Selektivität [S(ACS)] verstanden und/oder eine Senkung des Kohlenstoff-Umsatzes (U). Als positiver Einfluss wurde eine Erhöhung der Acrylsäure-Selektivität (S(ACS)) verstanden und/oder eine Erhöhung des Kohlenstoff-Umsatzes (U).

Tab. 7 Katalysator 1 (9.36 V/11.3 P/Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h ⁻¹]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F1	1,944	0,072	9	1	9	995	9	360	1	67,5	81,9
F1	2,592	0,072	15	1	12	995	12	360	0,8	63	82,1
F1	2,592	0,072	12	1	12	995	12	380	1	66	75,6
F1	2,592	0,072	15	1	12	995	12	360	0,8	72,5	68,6
F1	2,16	0,072	10	1	10	796	10	360	1	64,3	76,6
F1	1,944	0,072	11,3	1	9	995	9	380	0,8	66,4	72,8
F1	1,433	0,053	9	1	9	995	9	360	1	59,7	80,3
F1	2,592	0,072	15	1	12	995	12	360	0,8	60,4	78,5
F1	1,2	0,04	8,3	1	10	796	10	360	1,2	59,7	75,8
F1	1,2	0,04	10	1	10	796	10	360	1	55,3	77
F4	1,944	0,072	9	1	9	995	9	350	1	62,1	82,3
F4	0,96	0,04	8	1	8	796	8	355	1	59	78,6
F3	3,24	0,072	18,8	1	15	3617	15	380	0,8	63,9	75,4

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	2,592	0,072	12	1	12	995	12	340	1	52,4	85,6
VB	1,944	0,072	9	1	9	3617	9	360	1	50,8	85,6
VB	1,944	0,072	9	1	9	3617	9	350	1	51,8	79,6
VB	1,944	0,072	9	1	9	2894	9	350	1	52,6	78,2
VB	0,96	0,04	8	1	8	2894	8	355	1	48,8	83,2
VB	1,433	0,053	9	1	9	3617	9	360	1	49,1	81,4
VB	2,592	0,072	15	1	12	3617	12	360	0,8	48,3	82,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	48,5	80
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	48,9	79,4
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	49	79,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	48,1	80
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	995	15	340	0,8	45,8	83,5
VB	3,24	0,072	15	1	15	3617	15	360	1	43,8	85,6
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3617	12	340	0,6	49,2	75,8
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	3617	9	340	0,8	45,9	81,1
VB	2,592	0,072	15	1	12	3617	12	360	0,8	43,8	84,9
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,3	79,6
VB		0	15,2	1	9		9	370	0,6	46,3	79,6
VB	1,08	0,04	15,2	1	9	3617	9	350	0,6	44,4	81,7
VB	0,922	0,034	9	1	9	3617	9	360	1	40,7	82
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	3617	15	360	0,6	39,9	75,9
VB	2,592	0,072	12	1	12	3617	12	340	1	31	88,2
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	3617	15	340	0,8	26,4	84,8
VB	1,2	0,04	10	1	10	2894	10	360	1	46,7	82,8
VB	0,96	0,04	6,7	1	8	2894	8	360	1,2	46,7	78,8

[0134] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) bei vergleichbar guter Selektivität der Acrylsäurebildung. Die Ergebnisse aus Tabelle 7 sind graphisch in **Abb. 1** dargestellt.

Tab. 8 Katalysator 2 (11,15 W + 8.43 V/12.42 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F1	1,2	0,04	8,3	1	10	816	10	360	1,2	62,7	79,2
F1	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	360	1	69,3	83,6
F1	2,16	0,072	10	1	10	816	10	360	1	68	79,2
F1	1,433	0,053	9	1	9	1020	9	360	1	63,2	82,2
F1	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	380	1	66,2	77,6
F4	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	350	1	66,4	83,6
F4	0,96	0,04	8	1	8	816	8	355	1	61,7	81,2
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	65,8	83
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	73,5	70,4
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	64,3	80,3
F1	1,944	0,072	11,3	1	9	1020	9	380	0,8	67,5	75,2
F3	3,24	0,072	18,8	1	15	3789	15	380	0,8	66	78,3
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3789	12	380	0,6	59,7	78,9
VB	2,16	0,08	15,2	1	9	3032	9	360	0,6	58,8	77,4
VB	1,944	0,072	15,2	1	9	3789	9	360	0,6	50,1	80,8
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	1020	15	360	0,6	61,5	80,4
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,5	82
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,5	81,4
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52	82
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,4	81,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	49,6	81,5
VB		0	15,2	1	9		9	370	0,6	49,6	81,5
VB	1,2	0,04	10	1	10	3032	10	360	1	52,1	86,3
VB	0,96	0,04	6,7	1	8	3032	8	360	1,2	52,8	83,3
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3789	12	340	0,6	51,5	78,3
VB	1,08	0,04	15,2	1	9	3789	9	350	0,6	45	82,8
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	1020	9	340	0,8	62,5	78,8
VB	0,96	0,04	8	1	8	3032	8	355	1	53,8	86,7
VB	1,944	0,072	9	1	9	3789	9	350	1	54,2	83,7
VB	1,944	0,072	9	1	9	3789	9	360	1	51,6	87,6
VB	1,944	0,072	9	1	9	3032	9	350	1	54,9	82,2
VB	1,433	0,053	9	1	9	3789	9	360	1	52,8	84,9
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	3789	15	360	0,6	41,9	78,2

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	1007	12	340	0,6	64,9	79,8
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	1020	15	340	0,8	50,4	84,8
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	1007	15	360	0,6	57	82,8
VB	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	340	1	49	86,7
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,5	83,3
VB	2,592	0,072	15	1	12	3789	12	360	0,8	50,3	83,7
VB	2,592	0,072	15	1	12	3789	12	360	0,8	47,1	86,8
VB	3,24	0,072	15	1	15	3789	15	360	1	46,3	87,8
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3617	12	340	0,6	48,5	79,8
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,3	83,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,2	83
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	3789	9	340	0,8	48,4	83,2
VB	0,922	0,034	9	1	9	3789	9	360	1	46,4	85,8
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	45	83,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	44	82,2
VB	2,592	0,072	12	1	12	3789	12	340	1	32	90
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	3789	15	340	0,8	29,2	87,1

[0135] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) bei vergleichbar guter Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 9 Katalysator 3 (11,61 W + 7.5 V/12.42 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F1	1,2	0,04	8,3	1	10	816	10	360	1,2	62,7	79,2
F1	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	360	1	69,3	83,6
F1	2,16	0,072	10	1	10	816	10	360	1	68	79,2
F1	1,433	0,053	9	1	9	1020	9	360	1	63,2	82,2
F1	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	380	1	66,2	77,6
F4	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	350	1	66,4	83,6
F4	0,96	0,04	8	1	8	816	8	355	1	61,7	81,2
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	65,8	83
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	73,5	70,4
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	64,3	80,3
F1	1,944	0,072	11,3	1	9	1020	9	380	0,8	67,5	75,2
F3	3,24	0,072	18,8	1	15	3789	15	380	0,8	66	78,3
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3789	12	380	0,6	59,7	78,9
VB	2,16	0,08	15,2	1	9	3032	9	360	0,6	58,8	77,4
VB	1,944	0,072	15,2	1	9	3789	9	360	0,6	50,1	80,8
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	1020	15	360	0,6	61,5	80,4
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,5	82
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,5	81,4
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52	82
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	52,4	81,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4759	9	370	0,6	49,6	81,5
VB		0	15,2	1	9		9	370	0,6	49,6	81,5
VB	1,2	0,04	10	1	10	3032	10	360	1	52,1	86,3
VB	0,96	0,04	6,7	1	8	3032	8	360	1,2	52,8	83,3
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3789	12	340	0,6	51,5	78,3
VB	1,08	0,04	15,2	1	9	3789	9	350	0,6	45	82,8
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	3789	9	380	0,8	60,3	81,9
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	1020	9	340	0,8	62,5	78,8
VB	2,592	0,072	12	1	12	3789	12	380	1	58	82,9
VB	0,96	0,04	8	1	8	3032	8	355	1	53,8	86,7
VB	1,944	0,072	9	1	9	3789	9	350	1	54,2	83,7
VB	1,944	0,072	9	1	9	3789	9	360	1	51,6	87,6
VB	1,944	0,072	9	1	9	3032	9	350	1	54,9	82,2
VB	1,433	0,053	9	1	9	3789	9	360	1	52,8	84,9

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	3789	15	360	0,6	41,9	78,2
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	1007	12	340	0,6	64,9	79,8
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	1020	15	340	0,8	50,4	84,8
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	1007	15	360	0,6	57	82,8
VB	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	340	1	49	86,7
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,5	83,3
VB	2,592	0,072	15	1	12	3789	12	360	0,8	50,3	83,7
VB	2,592	0,072	15	1	12	3789	12	360	0,8	47,1	86,8
VB	3,24	0,072	15	1	15	3789	15	360	1	46,3	87,8
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3617	12	340	0,6	48,5	79,8
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,3	83,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	46,2	83
VB	1,944	0,072	11,3	1	9	3789	9	340	0,8	48,4	83,2
VB	0,922	0,034	9	1	9	3789	9	360	1	46,4	85,8
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	45	83,1
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4543	9	370	0,6	44	82,2
VB	2,592	0,072	12	1	12	3789	12	340	1	32	90
VB	3,24	0,072	18,8	1	15	3789	15	340	0,8	29,2	87,1

[0136] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf die Selektivität der Acrylsäurebildung bei vergleichbar gutem Kohlenstoff-Umsatz (U).

Tab. 10 Katalysator 4 (7.5 V + 8.93 W + 0.576 K + 11.53 P/Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F1	0,96	0,04	6,67	1	8	816	8	360	1,2	68,5	78,3
F1	1,2	0,04	8,33	1	10	816	10	360	1,2	63,7	81,3
F1	2,16	0,072	10	1	10	816	10	360	1	68,2	82,9
F1	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	360	1	65,2	86,8
F1	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	380	1	67,6	80,7
F1	1,433	0,053	9	1	9	1020	9	360	1	63	85,4
F4	0,96	0,04	8	1	8	816	8	355	1	63,4	84,7
F4	1,944	0,072	9	1	9	1020	9	350	1	60,8	85,6
F1	1,2	0,04	10	1	10	816	10	360	1	59,6	83
F1	0,922	0,034	9	1	9	1020	9	360	1	57,2	84,8
F1	1,944	0,072	11,25	1	9	1020	9	380	0,8	68,6	78,9
F3	3,24	0,072	18,75	1	15	3617	15	380	0,8	66	80
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	60,6	85,8
F1	2,592	0,072	15	1	12	1020	12	360	0,8	59,3	82,1
VB	1,944	0,072	15,2	1	9	3617	9	360	0,6	29,7	61,5
VB	3,24	0,072	25,3	1	15	959	15	360	0,6	35,6	58,2
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4346	9	370	0,6	31,2	68,9
VB		0	15,2	1	9		9	370	0,6	31,2	68,9
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4346	9	370	0,6	32,5	68,8
VB	2,16	0,08	15,2	1	9	2768	9	360	0,6	36,9	62,2
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4346	9	370	0,6	33,5	69,2
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4346	9	370	0,6	34,7	69,5
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	959	12	340	0,6	46,1	54
VB	1,44	0,04	10	1	12	2894	12	360	1,2	84,8	77,2
VB	1,38	0,051	15,2	1	9	4346	9	370	0,6	36,2	70,2
VB	2,16	0,072	10	1	10	2894	10	360	1	72	68,2
VB	2,592	0,072	20,3	1	12	3617	12	380	0,6	41,7	65,9
VB	1,2	0,04	10	1	10	2894	10	360	1	50	86,7
VB	0,96	0,04	6,67	1	8	2894	8	360	1,2	51,3	83,7
VB	1,96	0,05764706	1,39	15,2	12,5	1020	9	390	0,6	58,6	67,1
VB	0,9	0,04	0,75	15,2	6,75	1020	9	390	0,6	55,4	72,3
VB	1,944	0,072	11,25	1	9	1020	9	340	0,8	59	80,9
VB	1,96	0,04	1,25	23,64	17,5	1020	14	390	0,6	46,1	73,3

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	0,96	0,04	8	1	8	2894	8	355	1	51,4	87,2
VB	1,433	0,053	9	1	9	3617	9	360	1	50,6	84,8
VB	1,944	0,072	9	1	9	2894	9	350	1	51,9	81,8
VB	1,944	0,072	9	1	9	3617	9	350	1	51	83,2
VB	2,52	0,072	0,75	23,64	10,5	1020	14	390	0,6	64,9	75,1
VB	2,592	0,072	15	1	12	3617	12	360	0,8	45,6	86
VB	3,24	0,072	18,75	1	15	1020	15	340	0,8	44,7	87,2
VB	0,9	0,04	0,75	15,2	6,75	1020	9	390	0,6	59,0	63,9
VB	2,33	0,09456169	1,1	13	8,47	3789	7,7	350	0,6	34,4	83,1
VB	2,33	0,06881276	1,70	13	13,08	3789	7,7	350	0,6	29,7	84,7
VB	0,922	0,034	9	1	9	3617	9	360	1	44,6	85,8
VB	1,26	0,04	1,25	15,2	11,25	3789	9	350	0,6	33,1	84,3
VB	1,4	0,04	0,75	23,64	10,5	3789	14	350	0,6	30,0	80,0
VB	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	3789	9	350	0,6	39,1	80,1
VB	1,944	0,072	11,25	1	9	3617	9	340	0,8	43,5	84,8
VB	2,592	0,072	15	1	12	3617	12	360	0,8	39,6	88,7
VB	2,592	0,072	12	1	12	1020	12	340	1	37,5	89,9
VB	3,24	0,072	15	1	15	3617	15	360	1	37,6	89,5
VB	3,528	0,072	1,25	23,64	17,5	3789	14	350	0,6	38,4	79,6
VB	3,24	0,072	18,75	1	15	3617	15	340	0,8	23,8	88,0
VB	2,592	0,072	12	1	12	3617	12	340	1	21,5	93,3

[0137] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) bei vergleichbar guter bzw. gesteigerter Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 11 Katalysator 5 (11.4 V + 3.8 W + 7 Bi + 12.7 P; Vollkatalysator)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h ⁻¹]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	3	0,111	9	1	9	4681	9	320	1	16,1	84,7
VB	3	0,111	9	1	9	4681	9	350	1	33,1	85,3
VB	3	0,111	9	1	9	4681	9	370	1	40,2	82,9
VB	3	0,111	9	1	9	788	9	320	1	45,2	82,8
VB	3	0,111	9	1	9	1592	9	320	1	41,7	84
VB	3	0,067	15	1	15	4681	15	320	1	6,9	84
VB	3	0,067	15	1	15	4681	15	350	1	16,6	84
VB	3	0,067	15	1	15	1592	15	320	1	22,8	84
VB	3	0,067	15	1	15	4681	15	370	1	25	84,4
VB	3	0,067	15	1	15	788	15	320	1	25,8	83,5
VB	1,5	0,056	9	1	9	4681	9	320	1	12,1	77,9
VB	1,5	0,056	9	1	9	1530	9	320	1	21,6	75,4
VB	1,5	0,056	9	1	9	804	9	320	1	27,5	74
VB	1,5	0,056	9	1	9	4681	9	350	1	30,7	87,9
VB	1,5	0,033	15	1	15	4681	15	320	1	7,6	86,4
VB	1,5	0,033	15	1	15	4681	15	350	1	15,3	86,7
VB	1,5	0,033	15	1	15	1530	15	320	1	16,9	85
VB	1,5	0,033	15	1	15	804	15	320	1	24	86,6
VB	1,5	0,033	15	1	15	4681	15	370	1	25,5	87,5
VB	0,5	0,011	15	1	15	804	15	390	1	21,4	83,3
VB	0,5	0,011	15	1	15	4681	15	320	1	6,9	87,2
VB	0,5	0,011	15	1	15	4681	15	350	1	17	92,2
VB	0,5	0,011	15	1	15	4681	15	370	1	19,1	91,5
VB	0,5	0,011	15	1	15	1592	15	320	1	20,3	90,4
VB	0,5	0,011	15	1	15	788	15	320	1	22,5	89,6
VB	0,5	0,011	15	1	15	804	15	350	1	28,2	89,7
VB	0,5	0,011	15	1	15	1530	15	350	1	25,3	89,6
VB	0,5	0,011	15	1	15	788	15	370	1	25,6	87,4
VB	0,5	0,011	15	1	15	1592	15	370	1	24,2	87,9
VB	0,5	0,011	15	1	15	1530	15	390	1	20,1	84,1
VB	0,5	0,011	15	1	15	4681	15	390	1	19,1	85,3
VB	0,5	0,019	9	1	9	4681	9	320	1	7,9	75,5
VB	0,5	0,019	9	1	9	1592	9	320	1	13,5	73,4

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas ESS [%]	GHSV [h ⁻¹]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	0,5	0,019	9	1	9	788	9	320	1	15,6	74,3
VB	0,5	0,019	9	1	9	1530	9	390	1	27,5	80,7
VB	0,5	0,019	9	1	9	804	9	390	1	29,8	79,2
VB	0,5	0,019	9	1	9	4681	9	350	1	30	90
VB	0,5	0,019	9	1	9	4681	9	370	1	30,6	88,1
VB	0,5	0,019	9	1	9	4681	9	390	1	25,3	81,8
F2	1,5	0,033	15	1	15	804	15	370	1	44,4	86,5
F2	1,5	0,033	15	1	15	1530	15	370	1	40,5	87,1
F2	1,5	0,033	15	1	15	788	15	390	1	41,8	83,1
F2	1,5	0,033	15	1	15	788	15	350	1	39,4	87,5
F2	1,5	0,033	15	1	15	1592	15	390	1	40,7	83,4
F2	1,5	0,033	15	1	15	1592	15	350	1	31,5	87,8
F3	1,5	0,033	15	1	15	4681	15	390	1	33,1	85,5
F1	0,92	0,034	9	1	9	1047	9	360	1	50,3	86,3
F1	1,43	0,053	9	1	9	1047	9	360	1	58,5	85,4
F1	1,5	0,056	9	1	9	804	9	370	1	58,8	83,5
F1	1,5	0,056	9	1	9	1530	9	370	1	56,9	84,4
F3	1,5	0,056	9	1	9	4681	9	390	1	41,4	82,4
F4	1,5	0,056	9	1	9	788	9	350	1	58,8	85,4
F4	1,5	0,056	9	1	9	1592	9	350	1	51,9	86,2
F2	3	0,067	15	1	15	804	15	390	1	58,6	80,6
F2	3	0,067	15	1	15	788	15	370	1	54,6	83,2
F2	3	0,067	15	1	15	1530	15	390	1	56	81
F2	3	0,067	15	1	15	1592	15	370	1	44,1	84
F2	3	0,067	15	1	15	804	15	350	1	41,2	84,1
F4	1,94	0,072	9	1	9	1047	9	350	1	56,6	84,8

[0138] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) bei vergleichbar guter Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 12 Katalysator 6 (7.5 V + 8.93 W + 2.045 La + 11.53 P/Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F4	2,33	0,095	1,1	13	8,47	1020	7,7	350	0,6	57,5	84,1
F4	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	1020	9	350	0,6	58	83,9
F4	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	1020	9	350	0,6	59,5	81,6
F4	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	1020	9	350	0,6	68,3	79,8
F4	2,52	0,072	0,75	14	10,5	1020	14	350	1	61,6	84,3
F4	0,9	0,04	0,75	9	6,75	1020	9	350	1	59,1	84
F4	0,9	0,04	0,75	9	6,75	1020	9	350	1	58,1	83,1
F3	1,62	0,072	0,75	9	6,75	3789	9	390	1	65	76,1
F3	1,62	0,072	0,75	9	6,75	3789	9	390	1	56,5	76,2
F4	0,9	0,04	0,75	9	6,75	1020	9	350	1	61,5	86
F4	0,9	0,04	0,75	9	6,75	1020	9	350	1	59,2	84,7
F4	0,9	0,04	0,75	9	6,75	1020	9	350	1	58,9	84,6
VB	3,528	0,072	1,25	23,64	17,5	1020	14	350	0,6	51,4	80,9
VB	1,26	0,04	1,25	15,2	11,25	1020	9	350	0,6	52	85,4
VB	1,96	0,04	1,25	14	17,5	1020	14	350	1	49,7	87,1
VB	1,96	0,058	1,39	15,2	12,5	1020	9	390	0,6	58,6	67,1
VB	0,9	0,04	0,75	15,2	6,75	1020	9	390	0,6	55,4	72,3
VB	1,96	0,04	1,25	23,64	17,5	1020	14	390	0,6	46,1	73,3
VB	2,52	0,072	0,75	23,64	10,5	1020	14	390	0,6	64,9	75,1
VB	0,9	0,04	0,75	15,2	6,75	1020	9	390	0,6	59	63,9
VB	1,26	0,04	1,25	9	11,25	1020	9	390	1	42,4	62,1
VB	1,26	0,04	1,25	9	11,25	1020	9	390	1	40,7	65,6
VB	3,528	0,072	1,25	14	17,5	1020	14	390	1	52	71,3
VB	2,33	0,095	1,1	13	8,47	3789	7,7	350	0,6	34,4	83,1
VB	2,33	0,069	1,7	13	13,08	3789	7,7	350	0,6	29,7	84,7
VB	1,26	0,04	1,25	15,2	11,25	3789	9	350	0,6	33,1	84,3
VB	1,4	0,04	0,75	23,64	10,5	3789	14	350	0,6	30	80
VB	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	3789	9	350	0,6	39,1	80,1
VB	3,528	0,072	1,25	23,64	17,5	3789	14	350	0,6	38,4	79,6
VB	1,62	0,072	0,75	15,2	6,75	3789	9	350	0,6	48	79,8
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	45,8	88,5
VB	2,268	0,072	1,25	9	11,25	3789	9	350	1	43,5	87
VB	1,96	0,04	1,25	14	17,5	3789	14	350	1	35,6	89,4

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
VB	2,52	0,072	0,75	14	10,5	3789	14	350	1	56,6	68,9
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	46,2	87,4
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	46,4	87,2
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	49,2	86,6
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	46,8	86,6
VB	0,9	0,04	0,75	9	6,75	3789	9	350	1	46,6	85,5
VB	2,33	0,069	1,7	13	13,08	1020	7,7	350	0,6	46,9	85,2
VB	2,33	0,095	1,1	13	8,47	3789	7,7	390	0,6	45,7	80,2
VB	0,9	0,04	0,75	15,2	6,75	3789	9	390	0,6	54,3	76,5
VB	1,96	0,04	1,25	23,64	17,5	3789	14	390	0,6	42,9	79,7
VB	1,96	0,058	1,39	15,2	12,5	3789	9	390	0,6	43,7	77,2
VB	2,268	0,072	1,25	15,2	11,25	1020	9	390	0,6	61,6	73,7
VB	1,26	0,04	1,25	9	11,25	3789	9	390	1	32,6	73,2
VB	3,528	0,072	1,25	14	17,5	3789	14	390	1	49,6	76,6

[0139] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) bei vergleichbar guter Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 13 Katalysator 7 (8,12 W + 7.5 V/11.3 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	0,102	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	61,6	81,6
F5	1,38	0,051	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	58,2	84,7
F5	2,75	0,068	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	58,8	82,3
F5	2,75	0,087	0,67	22,8	9	1249	13,5	370	0,6	57,9	80,3
F5	1,38	0,034	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	51,8	83,8
F5	2,75	0,051	1,00	30,4	18	1249	18	370	0,6	51,2	81,3
VB	1,38	0,038	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	46,2	80
VB	1,38	0,034	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	390	0,6	44,8	71,3
VB	2,75	0,076	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	56	79

[0140] Für das erfindungsgemäße Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) sowie ein positiver Einfluss auf die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 14 Katalysator 8 (8,93 W + 7.5 V/11.3 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	0,102	1	15,2	9	1265	9	370	0,6	66,4	79,8
F5	1,38	0,051	1	15,2	9	1265	9	370	0,6	60,4	83,5
F5	2,75	0,068	1	22,8	13,5	1265	13,5	370	0,6	61,8	81,3
F5	2,75	0,087	0,667	22,8	9	1265	13,5	370	0,6	62,4	79,2
F5	1,38	0,044	0,667	22,8	9	1265	13,5	370	0,6	53,9	80,4
F5	1,38	0,034	1	22,8	13,5	1265	13,5	370	0,6	51	82
VB	2,75	0,051	1	30,4	18	1265	18	370	0,6	50,8	79,5
VB	1,38	0,038	1,5	15,2	13,5	1265	9	370	0,6	45,8	78,8
VB	1,38	0,034	1	22,8	13,5	1265	13,5	390	0,6	44,2	70,5
VB	2,75	0,076	1,5	15,2	13,5	1265	9	370	0,6	56,8	77,7

[0141] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) und die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 15 Katalysator 9 (9,74 W + 7.5 V/11.3 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	0,10	1	15,2	9	1281	9	370	0,6	65,9	80,4
F5	2,75	0,07	1	22,8	13,5	1281	13,5	370	0,6	62,1	81,9
F5	1,38	0,05	1	15,2	9	1281	9	370	0,6	60,2	83,9
F5	2,75	0,09	0,667	22,8	9	1281	13,5	370	0,6	62,3	79,7
F5	1,38	0,04	0,667	22,8	9	1281	13,5	370	0,6	54,1	81,1
F5	1,38	0,03	1	22,8	13,5	1281	13,5	370	0,6	51,3	82,7
VB	2,75	0,05	1	30,4	18	1281	18	370	0,6	51,1	80,3
VB	1,38	0,04	1,5	15,2	13,5	1281	9	370	0,6	45,7	79,3
VB	1,38	0,03	1	22,8	13,5	1281	13,5	390	0,6	43,4	71,2
VB	2,75	0,08	1,5	15,2	13,5	1281	9	370	0,6	57,1	78,4

[0142] Für das erfindungsgemäße Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) und die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 16 Katalysator 10 (11,61 W + 7.5V/11.3 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	0,061	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	66,9	80,5
F5	2,75	0,05	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	62,9	82
F5	2,75	0,051	0,67	22,8	9	1249	13,5	370	0,6	63,5	80
F5	1,38	0,062	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	60	83,7
F5	1,38	0,05	0,67	22,8	9	1249	13,5	370	0,6	54,4	81,2
F5	1,38	0,048	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	50,9	82,5
VB	2,75	0,029	1,00	30,4	18	1249	18	370	0,6	51,5	80,2
VB	1,38	0,055	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	45,3	79
VB	2,75	0,054	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	57,4	78,3

[0143] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) und die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 17 Katalysator 11 (8,93 W + 7.5 V/11.53 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	2,372	1,00	15,2	9	1234	9	370	0,6	64,1	81,6
F5	2,75	1,172	1,00	22,8	13,5	1234	13,5	370	0,6	61,3	82,6
F5	1,38	2,423	1,00	15,2	9	1234	9	370	0,6	59,6	84,7
F5	2,75	1,649	0,67	22,8	9	1234	13,5	370	0,6	60,4	80,7
F5	1,38	1,693	0,67	22,8	9	1234	13,5	370	0,6	54,6	82,2
F5	1,38	1,205	1,00	22,8	13,5	1234	13,5	370	0,6	51,5	83,3
VB	2,75	0,571	1,00	30,4	18	1234	18	370	0,6	51,3	80,8
VB	1,38	1,692	1,50	15,2	13,5	1234	9	370	0,6	45,6	79,4
VB	1,38	1,205	1,00	22,8	13,5	1234	13,5	390	0,6	42,5	71
VB	2,75	1,654	1,50	15,2	13,5	1234	9	370	0,6	57,3	79,2

[0144] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) und die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 18 Katalysator 12 (11,61 W + 7.5 V/12.42 P @ Q20C)

Betriebsfenster	Gas O2 [%]	O2/TOC	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	2,75	0,062	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	60,5	83,9
F5	2,75	0,051	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	59,5	84
F5	2,75	0,053	0,67	22,8	9	1249	13,5	370	0,6	58,1	82,5
F5	1,38	0,065	1,00	15,2	9	1249	9	370	0,6	55,7	85,9
F5	1,38	0,053	0,67	22,8	9	1249	13,5	370	0,6	55,2	84,3
F5	1,38	0,049	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	370	0,6	51,9	84,8
VB	2,75	0,031	1,00	30,4	18	1249	18	370	0,6	52,1	82,4
VB	1,38	0,057	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	45,4	80,4
VB	1,38	0,047	1,00	22,8	13,5	1249	13,5	390	0,6	41,7	72,4
VB	2,75	0,056	1,50	15,2	13,5	1249	9	370	0,6	56,6	80,4

[0145] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) sowie auf die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Tab. 19 Katalysator 13 (11,15 W + 8.43 V/12.42 P @ Q20C)

Betriebsfenster	O2/TOC	Gas H2O [%]	ESS/FA	Gas H2O [%]	Gas ESS [%]	GHSV [h-1]	Gas FA [%]	Temperatur [°C]	FA/H2O	Kohlenstoff-Umsatz (U) [%]	S(ACS) [%]
F5	0,063	15,2	1,00	15,2	9	1265	9	370	0,6	67	80,2
F5	0,052	22,8	1,00	22,8	13,5	1265	13,5	370	0,6	62,7	81,5
F5	0,064	15,2	1,00	15,2	9	1265	9	370	0,6	59,9	83,5
F5	0,048	22,8	1,00	22,8	13,5	1265	13,5	370	0,6	49,4	82
F5	2,962	22,8	0,67	15,2	9	1265	13,5	370	0,6	52	80,7
F5	0,052	22,8	0,67	15,2	9	1265	13,5	370	0,6	63,1	79,6
VB	0,056	15,2	1,50	15,2	13,5	1265	9	370	0,6	56,9	78,1
VB	0,057	15,2	1,50	15,2	13,5	1265	9	370	0,6	44,1	78,8
VB	0,031	30,4	1,00	30,4	18	1265	18	370	0,6	50,3	79,8

[0146] Für die erfindungsgemäßen Betriebsfenster zeigte sich einen positiver Einfluss auf den Kohlenstoff-Umsatz (U) und die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Formaldehyd und Essigsäure, umfassend

(i) Bereitstellen eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Essigsäure, Sauerstoff und Wasser, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegt, und das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt;

(ii) Inkontaktbringen des Stoffstroms S1 mit einem Aldolkondensationskatalysator in einer Reaktionszone unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend Acrylsäure.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,3:1, liegt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 6500 h⁻¹ liegt und definiert ist als der Gesamtvolumenstrom des Stoffstroms S1, in m³/h, pro Katalysatorvolumen, in m³ unter Normbedingungen (0°C; 1,013 bar Absolutdruck).

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Temperatur in der Reaktionszone, definiert ist als die Temperatur, bei der der Stoffstrom S1 mit dem Aldolkondensationskatalysator in Kontakt gebracht wird, im Bereich von 350 bis 400°C liegt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 14 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,9:1 bis 1,1:1 liegt, das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt, die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 800 bis 2600 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 360 bis 380°C liegt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 11, wobei die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 11 bis 12, wobei die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt des Stoffstroms S1 an Formaldehyd im Bereich von 8 bis 18 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Stoffstroms S1, liegt, im Stoffstrom S1 das Verhältnis der Volumina von Essigsäure zu Formaldehyd im Bereich von 0,75:1 bis 1,1:1 liegt, im Stoffstrom S1 das molare Verhältnis von Sauerstoff zur Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff im Bereich von 0,02:1 bis 0,15:1 liegt, das Verhältnis der Volumina von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S1 im Bereich von 0,8:1 bis 1,3:1 liegt, die Raumgeschwindigkeit GHSV in der Reaktionszone im Bereich von 1600 bis 6500 h⁻¹ liegt und die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich von 380 bis 400°C liegt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

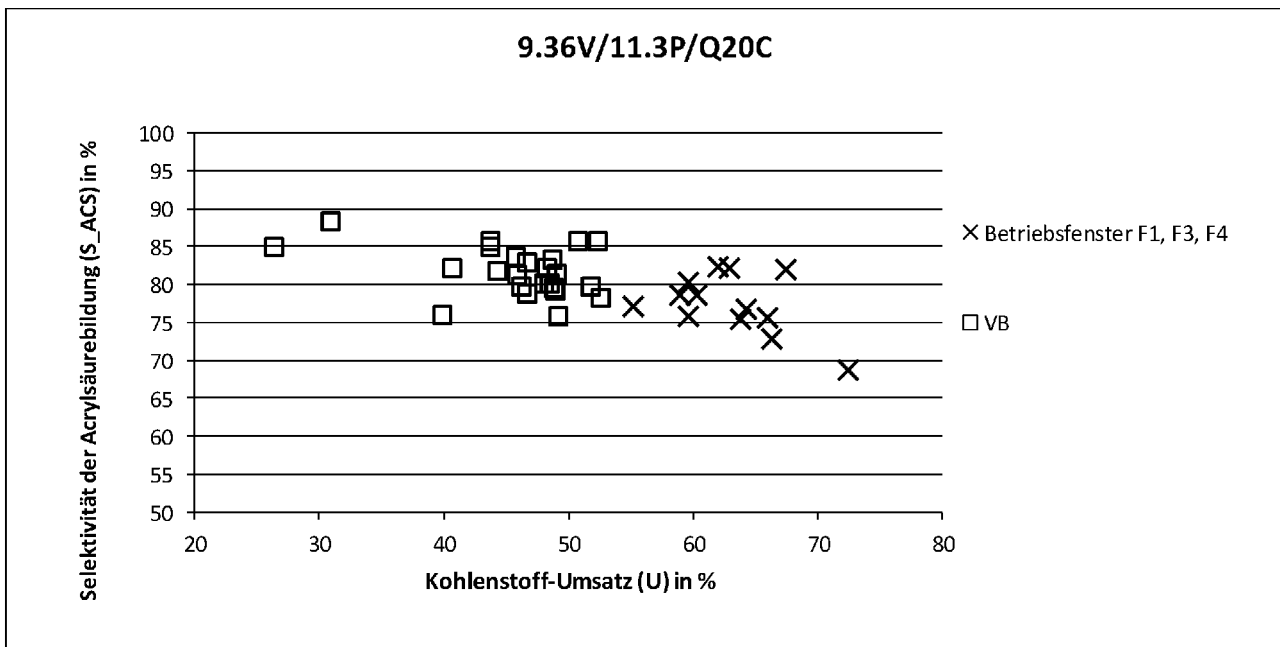


Abb. 1