



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 55413

(13) C2

(51) 7 C07C51/215,51/25,53/08,B01J23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТА КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 98126734
(22) 16 05 1997
(24) 15 04 2003
(86) PCT/EP97/02522, 16 05 1997
(31) 196 20 542 5
(32) 22 05 1996
(33) DE
(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р
(72) Борхерт Хольгер, DE, Дінгердіссен Уве, DE,
Вайгуні Єнс, DE
(73) ЦЕЛАНЕЗЕ КЕМІКАЛЗ ЮРОП ГМБХ, DE
(56) EP 0407091, B1, 16 03 1994
RU 2036888, C1, 09 06 1995
(57) 1 Спосіб селективного одержання оцтової
кислоти із суміші газоподібного етану, етилену або
їх сумішей, а також кисню, при підвищеній темпе-
ратурі та тиску, шляхом взаємодії з каталізатором,
що містить елементи Мо і Re, при цьому ка-
талітично активні елементи присутні у формі ок-
сидів, який відрізняється тим, що процес про-
водять на каталізаторі, який додатково містить Pd,
де елементи каталізатора присутні у такому грам-
атомному співвідношенні а b c d e в комбінації з
киснем
 $Mo_aPd_bRe_cX_dY_e$,
де символи X, Y мають такі значення
X - один або декілька елементів, вибраних з групи
Cr, Mn, Nb, V, Ta, Ti, V та W,
Y - один або декілька елементів, вибраних з групи
Bi, Ce, Co, Cu, Te, Fe, Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr,
Ba, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl та U,
індекси a, b, c, d та e позначають грам-атомне
співвідношення відповідних елементів, причому
 $a=1, b>0, c>0, d=0,05-2, e\leq 3$
2 Спосіб згідно з п 1, який відрізняється тим, що
реакцію проводять при температурі від 200 до
500°C
3 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-2, який
відрізняється тим, що реакцію проводять при
тиску в межах від 1 до 50 бар
4 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-3, який

2

відрізняється тим, що використовують ка-
талізатор, в якому $b=0,0001-0,5$
5 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-4, який відрі-
зняється тим, що в реакцію подають етан, зміша-
ний з щонайменше одним газом, зокрема, азотом,
метаном, діоксидом вуглецю, монооксидом вугле-
цю, етиленом та/або водяною парою
6 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-5, який відрі-
зняється тим, що використовують каталізатор,
який містить щонайменше один із таких складів
 $Mo_{1,0}Pd_{0,01}Re_{0,7}V_{0,7}Nb_{0,2}Sb_{0,1}Ca_{0,05}$,
 $Mo_{1,0}Pd_{0,02}Re_{0,7}V_{0,7}Nb_{0,2}Sb_{0,1}Ca_{0,05}$,
 $Mo_{1,0}Pd_{0,02}Re_{0,5}V_{0,5}Nb_{0,5}Sb_{0,1}$,
 $Mo_{1,0}Pd_{0,02}Re_{0,7}V_{0,5}Te_{0,5}$,
 $Mo_{1,0}Pd_{0,02}Re_{0,7}V_{0,7}Nb_{0,2}Sb_{0,1}Ca_{0,05}$,
 $Mo_{1,0}Pd_{0,02}Re_{0,7}W_{0,2}V_{0,7}Nb_{0,2}Sb_{0,1}$
7 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-6, який відрі-
зняється тим, що процес проводять із забезпечен-
ням селективності окислення етану та/або етилену
до оцтової кислоти > 75 % при конверсії етану > 3
%
8 Спосіб згідно з будь-яким із пп 1-7, який
відрізняється тим, що використовують ка-
талізатор на носії
9 Каталізатор для селективного окислення етану
та/або етилену до оцтової кислоти, що містить
елементи Мо і Re, причому каталітично активні
елементи присутні у формі оксидів, який відрізня-
ється тим, що додатково містить Pd, де елементи
каталізатора присутні в такому грам-атомному
співвідношенні а b c d e в комбінації з киснем
 $Mo_aPd_bRe_cX_dY_e$,
де символи X, Y мають такі значення
X - один або декілька елементів, вибраних з групи
Cr, Mn, Nb, V, Ta, Ti, V та W,
Y - один або декілька елементів, вибраних з групи
Bi, Ce, Co, Cu, Te, Fe, Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr,
Ba, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl та U,
індекси a, b, c, d та e позначають грам-атомне
співвідношення відповідних елементів, причому
 $a=1, b>0, c>0, d=0,05-2, e\leq 3$

Винахід стосується виробництва оцтової кис-
лоти, більш конкретно способу селективного одер-
жання оцтової кислоти, шляхом каталітичного
газофазного окислення етану та/або етилену, і

каталізатору для селективного окислення етану
і/або етилену в оцтову кислоту

Окисне дегідровання етану до етилену в газо-
вій фазі при температурах понад 500°C відоме із

(13) C2

(11) 55413

(19) UA

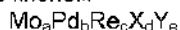
патентів США 4 250 346, 4 524 236 і 4 568 790

Відомий спосіб селективного одержання оцтової кислоти шляхом взаємодії етану, етилену або їх сумішей, а також кисню, при підвищеній температурі і тиску з каталізатором, що містить елементи A, X та Y. При цьому A означає $\text{Mo}_a\text{Re}_b\text{W}_c$, X означає Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V та/або W, а Y означає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti та/або U (див. патент EP 0407091, кл. C07C 5/48, 1991 р.)

Максимальна селективність, що може бути досягнута при використанні описаного каталізатора при окисненні етану до оцтової кислоти, становить 78%. Як побічні продукти одержують діоксид вуглецю, монооксид вуглецю та етилен.

Задачею даного винаходу є розробка способу селективного одержання оцтової кислоти, що дозволяє досягти більш високої селективності окислення етану і/або етилену в оцтову кислоту, і каталізатору, що дозволяє більш ефективно селективно окислення етану і/або етилену в оцтову кислоту.

Поставлена задача вирішується в способі селективного одержання оцтової кислоти із газоподібної суміші, що складається із етану, етилену або їх сумішей, а також кисню, при підвищеній температурі і тиску, шляхом взаємодії з каталізатором, який містить елементи Mo і Re, при цьому каталітично активні елементи присутні у формі оксидів, який відрізняється тим, що процес проводять на каталізаторі, що додатково містить Pd, причому елементи каталізатору присутні у наступному грам-атомному співвідношенні a b c d e в комбінації з киснем



де, символи X, Y мають такі значення

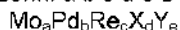
X = Cr, Mn, Nb, B, Ta, Ti, V та/або W,

Y = Bi, Ce, Co, Cu, Fe, Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti та/або U,

індекси a, b, c, d та e позначають грам-атомне співвідношення відповідних елементів, причому

$$a = 1, b > 0, c > 0, d = 0,05 - 2, e < 3$$

Поставлена задача також вирішується каталізатором для селективного окислення етану і/або етилену в оцтову кислоту, який містить елементи Mo і Re, при цьому каталітично активні елементи присутні у формі оксидів, за рахунок того, що додатково містить Pd, причому елементи каталізатору присутні у наступному грам-атомному співвідношенні a b c d e в комбінації з киснем



де, символи X, Y мають такі значення

X = Cr, Mn, Nb, B, Ta, Ti, V та/або W,

Y = Bi, Ce, Co, Cu, Fe, Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti та/або U,

індекси a, b, c, d та e позначають грам-атомне співвідношення відповідних елементів, причому

$$a = 1, b > 0, c > 0, d = 0,05 - 2, e < 3$$

Індекси грам-атомного співвідношення мають значення в таких діапазонах

$$a = 1, b = 0,0001 - 0,5, c = 0,25 - 1,0, d = 0,1 - 1,0, e < 1,0$$

Вміст паладію, що перевищує верхню межу діапазону, у винайденому способі сприяє утворенню вуглекислого газу.

Подальше підвищення вмісту паладію в ката-

лізаторі слід уникати також тому, що він невиправдано збільшує ціну каталізатора. На відміну від цього, при вмісті паладію нижче нижньої межі вказаного діапазону сприяє утворенню етилену.

Вміст ренію нижче наведеної нижньої межі діапазону також веде до переважного утворення етилену за рахунок селективності щодо оцтової кислоти. Вміст ренію, більший від верхньої межі діапазону, не дає поліпшення каталітичних властивостей і веде лише до непотрібного подорожчання каталізатора.

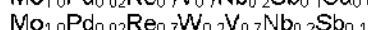
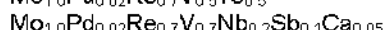
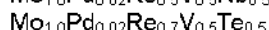
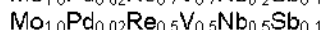
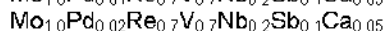
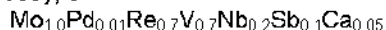
Використовуваний згідно з даним винаходом каталізатор, якому каталітично активні елементи присутні у формі оксидів, крім елементів молибдену, паладію та ренію містить також ванадій, ніобій, сурму та кальцій. Грам-атомні співвідношення a b c d¹ d² e¹ e² елементів Mo Pd Re V Nb Sb Ca мають переважно такі значення

$$a(\text{Mo}) = 1, b(\text{Pd}) = 0,0001 - 0,5, \text{зокрема } 0,001 - 0,05,$$

$$c(\text{Re}) = 0,25 - 1,0, d^1(\text{V}) = 0,2 - 1,0, d^2(\text{Nb}) = 0,1 - 0,5,$$

$$e^1(\text{Sb}) = \leq 0,5, e^2(\text{Ca}) = \leq 0,2,$$

Прикладами каталізаторних систем, переважно застосовуваних для здійснення винайденого способу, є



Використовувани згідно з винаходом каталізатори можуть бути виготовлені звичайними способами. Для цього використовують суспендування, зокрема, водного розчину, що містить вихідні складові у відповідній кількості.

Вихідними матеріалами окремих складових для виготовлення винайденого каталізатора поряд із оксидами є також переважно розчинні у воді речовини, такі як солі амонію, нітрати, сульфати, галогеніди, гідроксиди та солі органічних кислот, які шляхом нагрівання можуть бути перетворені у відповідні оксиди. Для змішування складових приготують і змішують водні розчини або суспензії солей металів.

Стосовно молибдену рекомендується - зважаючи на комерційну придатність - в якості вихідних сполук використовувати відповідні молибдати, наприклад, молибдат амонію.

Як сполуки паладію використовують, наприклад, хлорид, сульфат, тетраамінітрат, а також ацетонілацетонат паладію(II).

В якості вихідних сполук ренію можуть бути названі, наприклад, перренієва кислота, перренат амонію, а також хлориди ренію(III) та ренію(V).

Потім одержану реакційну суміш перемішують від 5 хвилин до 5 годин при температурі 50 - 100°C. Після цього воду видаляють і одержаний каталізатор сушать при температурі 50 - 150°C, зокрема, 80 - 120°C.

При необхідності висушений і переведений в порошокподібний стан каталізатор кальцинують при температурі від 100°C до 800°C, зокрема, 200 - 500°C, в присутності азоту, кисню або кисневмісного газу. Тривалість реакції становить 2 - 24 год.

Катализатор може бути нанесений на носій. Придатними є звичайні матеріали-носії, такі як пористий діоксид кремнію, прожарений діоксид кремнію, кизельгур, силікагель, пористий або не пористий оксид алюмінію, оксид титану, діоксид цирконію, діоксид торію, оксид лантану, оксид магнію, оксид кальцію, оксид барію, оксид олова, діоксид церію, оксид цинку, оксид бору, боронітрид, борокарбід, борофосфат, фосфат цирконію, силікат алюмінію, нітрид кремнію або карбід кремнію, а також скляні або металеві сітки.

Переважають матеріали-носії мають питому площу поверхні меншу, ніж $100\text{ м}^2/\text{г}$. Переважними матеріалами-носіями є діоксид кремнію та оксид алюмінію з меншою питомою площею поверхні. Катализатор може бути використаний після формування у вигляді однаково або неоднаково сформованих часток або ж у вигляді порошку як гетерогенний катализатор окислення.

Реакція може бути проведена у псевдозрідженому шарі або в реакторі з нерухомим катализатором.

Для використання у псевдозрідженому шарі катализатор подрібнюють до розмірів часток в діапазоні від 10 до 200 мкм.

Газоподібна суміш містить етан та/або етилен, які подають до реактора у вигляді чистих газів або в суміші з одним або кількома іншими газами. В якості допоміжних газів або газів-носіїв можуть бути використані, наприклад, азот, метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, повітря та/або водяна пара. Газом, що містить молекулярний кисень, може бути повітря або газ, багатший чи бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря, наприклад, кисень. Доцільною є подача водяної пари до етану та газу, що містить молекулярний кисень, оскільки при цьому покращується селективність щодо оцтової кислоти. Об'ємна частка водяної пари лежить в діапазоні від 5 до 30%, переважно від 10 до 20%. Нижчий вміст водяної пари веде до втрати селективності щодо оцтової кислоти, тоді як більш високі концентрації водяної пари необґрунтовано збільшували б вартість виробництва оцтової кислоти. Додавання кисню або газу, що містить молекулярний кисень, залежить від межі вибуху за даних умов реакції. Доцільним є більший вміст кисню, оскільки при цьому збільшується досяжний ступінь перетворення етану I, таким чином, вихід оцтової кислоти. Максимальна концентрація кисню обмежена межею вибуху. Доцільне відношення кількості етану до кількості кисню лежить в діапазоні від 1:1 до 10:1, переважно від 2:1 до 8:1.

Реакцію проводять при температурах від 200 до 500°C, переважно від 200 до 400°C. Тиск може бути атмосферним або більшим атмосферного, наприклад, в діапазоні від 1 до 50 бар, переважно від 1 до 30 бар.

Як вказувалось вище, реакція може бути проведена в реакторі з твердим катализатором або у псевдозрідженому шарі. Доцільним є змішування етану спочатку з інертним газом, таким як азот чи водяна пара, до подачі кисню чи газу, що містить молекулярний кисень. Перед введенням в контакт з катализатором змішані гази в зоні попереднього нагрівання нагрівають до температури реакції. Із

реакторного газу шляхом конденсації відділяють оцтову кислоту. Решту газів повертають на вхід реактора, де додають кисень чи газ, що містить молекулярний кисень, а також етан та/або етилен.

При використанні катализатора згідно з винаходом селективність при окисленні етану та/або етилену до оцтової кислоти становить понад 75 молярних процентів, переважно понад 80%, зокрема понад 85%, при ступені перетворення етану понад 3%, переважно понад 4%, зокрема понад 5%, тобто винайденим способом простим чином може бути досягнутий більший порівняно з рівнем техніки вихід оцтової кислоти при одночасному зменшенні виходу небажаних побічних продуктів.

Винахід ілюструється наступними прикладами. Вказані в них каталітичні склади приведені у відносних атомних співвідношеннях.

Приклади

Приготування катализатора

Катализатор (I)

Був приготовлений катализатор, що містить елементи (у формі оксиду) в наведеному нижче складі:

$\text{Mo}_{1.00}\text{Re}_{0.67}\text{V}_{0.70}\text{Nb}_{0.19}\text{Sb}_{0.08}\text{Ca}_{0.05}\text{Pd}_{0.01}$

Розчин 1

10,0 г перренату амонію, 0,12 г ацетату паладію і 9,7 г молібдату амонію в 50 мл води

Розчин 2

4,5 г метаванадату амонію в 50 мл води

Розчин 3

6,5 г оксалату ніобію, 1,34 г оксалату сурми, 0,58 г нітрату кальцію в 180 мл води

Розчини окремо перемішували протягом 15 хвилин при температурі 70°C. Потім третій розчин додавали до другого. Об'єднані суміші перемішували протягом 15 хвилин при температурі 70°C перед додаванням їх до першого розчину. Одержану суміш перемішували протягом 15 хвилин при температурі 70°C. Потім воду видаляли на гарячій плиті до одержання густої пасту. Пасту сушили протягом ночі при температурі 120°C. Тверду речовину подрібнювали (фракція 0,35 - 2 мм), а потім протягом 5 годин кальцинували в статичному повітрі при температурі 300°C. Після цього катализатор просіювали до одержання фракції 0,35 - 1 мм.

Катализатор (II). Був приготовлений катализатор, що містить елементи в наведеному нижче складі (в комбінації з киснем).

$\text{Mo}_{1.00}\text{Re}_{0.67}\text{V}_{0.70}\text{Nb}_{0.19}\text{Sb}_{0.08}\text{Ca}_{0.05}\text{Pd}_{0.02}$

Катализатор готували аналогічно прикладу (I) з тією відмінністю, що замість 0,12 г ацетату паладію використовували 0,24 г.

Порівняльний приклад

Катализатор (III)

Для порівняння згідно з європейським патентом EP 0 407 091 був приготовлений катализатор такого складу:

$\text{Mo}_{1.00}\text{Re}_{0.67}\text{V}_{0.70}\text{Nb}_{0.19}\text{Sb}_{0.08}\text{Ca}_{0.05}$

Катализатор готували аналогічно прикладу (I) з тією відмінністю, що не використовували ацетат паладію.

Наведений в таблиці 2 опис до європейського патенту EP-B-0 407 091 ступінь перетворення 14,3% не може бути досягнутий навіть при повному перетворенні кисню. При вказаних селективності і складі вхідного газу перетворення може ста-

новити максимум 5,9%. При виконанні цього розрахунку припускалося, що поряд з оцтовою кислотою і етиленом утворюється лише монооксид вуглецю. В разі ж, коли замість монооксиду вуглецю утворюється також діоксид вуглецю, максимально досяжний ступінь перетворення етану становить лише 5,5%. Слід припустити, що при проведенні досліду етан конденсувався у встановленій після реактора низькотемпературній ловушці, що й призвело до хибного розрахункового високого ступеню перетворення. Для порівняння каталітичних властивостей цього каталізатора з винайденим обидва каталізатори тестувалися за однакових умов реакції (див. порівняльний приклад).

Методика тестування каталізаторів

10мл каталізатора закладали в стальний реактор з внутрішнім діаметром 10мм. Каталізатор нагрівали потоком повітря до температури 250°C. В бажану суміш етан, кисень, азот в зоні випарювання додавали воду, де вона випаровувалась і змішувалась із газами. Температуру реакції вимірювали за допомогою термоелемента в шарі каталізатора. Склад реакційного газу аналізували безпосередньо за шляхом газової хроматографії.

В прикладах параметри визначалися таким чином:

$$\text{Ступінь перетворення етану (\%)} = 100 \times \frac{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{Селективність щодо етилену (\%)} = 100 \times \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{Селективність щодо оцтової кислоти (\%)} = 100 \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

де прийнято такі позначення:

[] = концентрації в молярних процентах,

[C₂H₆] = концентрація не перетвореного етану

Час реакції визначений як

t (s) = насипний об'єм каталізатора (мл) / об'ємний потік газу через реактор (мл/с)

Проведення реакції

Реакцію проводили при температурі 280°C і тискові 15 бар. Реакційний газ складався із таких об'ємних часток: 40% етану, 8% кисню, 32% азоту та 20% водяної пари. Результати зведені в таблиці.

Таблиця

Каталізатор	Час реакції, (с)	Ступінь перетворення етану, (%)	Селективність щодо оцтової кислоти, (%)	Селективність щодо етилену, (%)	Селективність щодо CO + CO ₂ , (%)
(I)	30	3	91	0	9
(II)	30	4	91	0	9
(II)	60	8	90	2	8
(III)	30	5	61	29	10

У порівнянні з каталізатором (III) при застосуванні каталізаторів (I) і (II) досягається більш висока селективність щодо оцтової кислоти без підвищення селективності щодо CO + CO₂. Завдяки

цьому, збільшується вихід оцтової кислоти відносно кількості каталізатора і підведеного потоку етану.