

Цей винахід стосується каталізатора окиснення етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або окиснення етилену до оцтової кислоти, а також способу одержання оцтової кислоти і/або етилену з використанням цього каталізатора. Каталізатори, що включають молібден, ванадій і ніобій у сполученні з киснем і які призначені для застосування в процесах одержання оцтової кислоти шляхом окиснення етану і етилену, у даній галузі техніки відомі, наприклад, із US4250346.

У US4250346 описано окисне дегідрування етану до етилену під час проведення газозафазової реакції з відносно високими степенем перетворення, селективністю і продуктивністю за температури нижче, ніж 500°C, із застосуванням у функції каталізатора суміші з молібдену, X і Z у співвідношенні $\text{Mo}_a\text{X}_b\text{Z}_c$, де X означає Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V і/або W, бажано Mn, Nb, V і/або W, Z означає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і/або U, бажано Sb, Ce і/або U, а дорівнює 1, b знаходиться в діапазоні 0,05-1,0 і c дорівнює 0-2, бажано 0,05-1,0, за умови, що спільне значення c для Co, Ni і/або Fe не досягає 0,5.

Заявка WO99/20592, зареєстрована на фірму Celanese, стосується способу селективного одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їхніх сумішей і кисню за високої температури у присутності каталізатора формули $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Z}_d$, в якій X означає один або декілька з таких елементів: Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W; Z означає один або декілька з таких елементів: B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і U; а дорівнює 1, b знаходиться в діапазоні 0,0001-0,01, c дорівнює 0,4-1, а d - 0,005-1.

DE19630832 A1 стосується аналогічної каталітичної суміші, де a дорівнює 1, b > 0, c > 0, а d знаходиться в діапазоні 0-2. У бажаному варіанті a дорівнює 1, b знаходиться в діапазоні 0,0001-0,5, c дорівнює 0,1-1,0, а d - 0-1,0.

Щоб каталізатори за публікаціями WO99/20592 і DE19630832 діяли, необхідна присутність паладію.

Заявка WO98/47850 стосується способу одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їхніх сумішей і каталізатору формули $\text{W}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{Z}_d$ в якій X означає один або декілька з таких елементів: Pd, Pt, Ag і Au; Y означає один або декілька з таких елементів: V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni і Bi; Z означає один або декілька з таких елементів: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As і Te, а дорівнює 1, b > 0, c > 0, а d знаходиться в діапазоні 0-2.

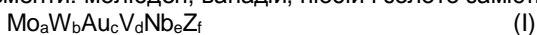
Згідно з WO98/47850, каталізатор не містить молібдену.

Заявка WO99/51339 стосується каталітичної суміші для селективного окиснення етану і/або етилену до оцтової кислоти, причому ця суміш одержується шляхом сполучення з киснем таких елементів: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Ag}_c\text{Ir}_d\text{X}_e\text{Z}_f$, де X означає елементи Nb і V, Z означає один або декілька з елементів, вибраних із групи, що включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Cu, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re і Pd, а, b, c, d, e і f указують на такі грам-атомні співвідношення елементів, за якими $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ і $a+b=1$, $0 < (c+d) \leq 0,1$, $0 < e \leq 2$ і $0 \leq f \leq 2$.

Проте, все це не вирішує проблеми, яка полягає в необхідності мати каталізатор для окиснення етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або окиснення етилену до оцтової кислоти і розробці способу одержання оцтової кислоти і/або етилену із застосуванням такого каталізатора.

Під час створення даного винаходу було встановлено, що, якщо одержати каталізатори окиснення, які включають молібден, ванадій і ніобій у сполученні з киснем і замість паладію в функції основного компонента використовувати в них золото, вищезгадану проблему можна вирішити як у відношенні каталізатора окиснення, так і способу, який здійснюється із його застосуванням.

Таким чином, за цим винаходом пропонується каталітична суміш для окиснення етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або для окиснення етилену до оцтової кислоти, яка сполучається з киснем і включає такі елементи: молібден, ванадій, ніобій і золото замість паладію за емпіричною формулою:



де Z означає один або декілька елементів, вибраних із групи, що включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re, Te, La і Pd, а, b, c, d, e і f указують на такі грам-атомні співвідношення елементів, за якими:

$$0 < a \leq 1; 0 \leq b < 1 \text{ і } a+b=1$$

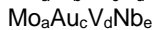
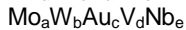
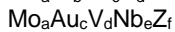
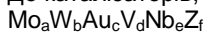
$$10^{-5} < c \leq 0,02,$$

$$0 < d \leq 2,$$

$$0 < e \leq 1 \text{ і}$$

$$0 \leq f \leq 2.$$

До каталізаторів, що відповідають формулі (I), відносяться такі:



Прикладами придатних каталізаторів, що відповідають формулі (I), включають: $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Au}_{0,01}\text{O}_y$, $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,213}\text{Nb}_{0,138}\text{Au}_{0,007}\text{O}_y$, $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,232}\text{Nb}_{0,139}\text{Au}_{0,007}\text{O}_y$ і $\text{Mo}_{1,000}\text{V}_{0,426}\text{Nb}_{0,115}\text{Au}_{0,0008}\text{O}_y$, де y означає число, що відповідає валентностям елементів суміші для кисню.

Бажано, щоб $a > 0,01$, $d > 0,1$, $e > 0,01$, $e \leq 0,5$, $f \geq 0,01$, $f \leq 0,5$.

У бажаному варіанті значення Z вибирають із групи, що включає Bi, Ca, Ce, Cu, K, P, Sb, La і Te.

Перевага каталітичних сумішей за даним винаходом полягає в тому, що вони здатні проявляти більш високу активність і селективність у процесі перетворення етану і/або етилену на оцтову кислоту і/або етилен.

Каталітичні суміші можна виготовити за будь-яким із методів, які звичайно застосовують під час приготування каталізаторів. Придатний каталізатор можна виготовити із розчину розчинних сполук і/або

комплексів і/або сполук кожного з металів. У найкращому варіанті, цей розчин являє собою водяну систему, значення рН якої знаходяться в інтервалі 1-12, бажано 2-8, за температури 20-100°C.

Зазвичай суміші сполук, що включають вищезгадані елементи, готують шляхом розчинення достатніх кількостей розчинних сполук і диспергування всіх нерозчинних сполук таким чином, щоб забезпечити бажане грам-атомне співвідношення між елементами в каталітичній суміші. Після цього з каталітичної суміші можна видалити розчинник. Каталізатор можна кальцинувати, витримуючи його за температури 200-550°C (доцільно на повітрі або в кисні) протягом періоду часу від 1хв до 24год. При цьому бажано, щоб потік повітря або кисню був не дуже потужним.

Можна використовувати каталізатор без носія або на носії. До придатних носіїв належать діоксид кремнію, оксид алюмінію, діоксид цирконію, діоксид титану, карбід кремнію і суміш двох або більше з цих матеріалів.

Докладніше придатний метод одержання каталітичної суміші наведено, наприклад, у EP-A 0166438.

Каталізатор може використовуватися у формі нерухомого або псевдозрідженого шару.

У цьому винаході пропонується також спосіб одержання етилену і/або оцтової кислоти з газоподібної суміші, що включає етан і/або етилен, який здійснюється шляхом уведення цієї газоподібної суміші у контакт із газом з умістом молекулярного кисню, що відбувається за підвищеної температури у присутності наведеної в цьому описі каталітичної суміші.

Етан окиснюють до етилену і/або оцтової кислоти і/або етилен окиснюють до оцтової кислоти. У кращому варіанті, етан і, можливо, етилен окиснюють до суміші, яка включає етилен і оцтову кислоту і, як із додаванням або зменшенням кількості оцтової кислоти і/або етилену, так і без вживання цих заходів, може використовуватися у процесі одержання вінілацетату реакцією з газом, що містить молекулярний кисень.

Вихідний газ включає етан і/або етилен, бажано етан.

Етан і/або етилен можуть використовуватися практично без домішок або як суміш з одним або кількома з таких матеріалів, як азот, метан, діоксид вуглецю і вода у формі пари, які можуть міститися у великих кількостях, наприклад, більших, ніж 50б.%, або з одним або кількома з таких матеріалів, як водень, монооксид вуглецю, C3/C4алкени і інші алкени, які повинні міститися у невеликій кількості, наприклад, меншій, ніж 50б.%. Молекулярним кисневмісним газом може бути повітря або газ, які відрізняються вмістом молекулярного кисню від звичайного повітря, наприклад, кисень. Придатним газом вважається, наприклад, кисень, розведений відповідним розріджувачем, наприклад, азотом.

Крім етану і/або етилену і газу, що містить молекулярний кисень, у бажаному варіанті варто використовувати воду(пару), завдяки чому можна підвищити селективність до оцтової кислоти. Температура може знаходитися в інтервалі 200-500°C, бажано 200-400°C.

Придатний тиск може дорівнювати атмосферному або перевищувати його, наприклад, в діапазоні 1-50бар, бажано 1-30бар.

У кращому варіанті, перед використанням каталітичної суміші у способі за даним винаходом її кальцинують. Кальцинування можна здійснювати, витримуючи суміш за придатної температури в інтервалі 250-500°C в присутності кисневмісного газу, наприклад, повітря.

Робочі умови і іншу інформацію щодо здійснення цього винаходу можна знайти у згаданих вище публікаціях, наприклад, у US 4250346.

Нижче запропонований спосіб проілюстровано на прикладах.

Одержання каталізатора

Приклади за даним винаходом Прикладі ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,213}\text{Nb}_{0,138}\text{Au}_{0,007}\text{O}_y$)

Розчин готували, розчиняючи 12,71г молібдату амонію, 2,11г ванадату амонію, 2,43г хлориду ніобію, 0,36г хлораурату амонію і 2,03г щавлевої кислоти в 200мл води, нагрітої до 70°C, протягом 15хв із наступним упарюванням досуха протягом 2год. Отриманий "пиріг" каталізатора подрібнювали, а потім кальцинували у нерухомому повітрі в сушильній шафі за температури 350°C протягом 5год. Склад каталізатора, визначений за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу, який, як було встановлено, включав сліди платини, срібла, іридію, родію і рутенію, відповідав такій емпіричній формулі:

Приклад 2 ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,232}\text{Nb}_{0,139}\text{Au}_{0,007}\text{O}_y$)

Розчин готували, розчиняючи 12,71г молібдату амонію, 2,11г ванадату амонію, 2,43г хлориду ніобію, 0,36г хлораурату амонію і 2,03г щавлевої кислоти в 200мл води, нагрітої до 70°C, протягом 15хв із наступним упарюванням досуха протягом 2год. Отриманий "пиріг" каталізатора подрібнювали, а потім кальцинували у нерухомому повітрі в сушильній шафі за температури 350°C протягом 5год. Склад каталізатора, визначений за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу, який, як було встановлено, включав сліди платини, срібла, іридію, родію і рутенію, відповідав такій емпіричній формулі:

Приклад 3 ($\text{Mo}_{1,000}\text{V}_{0,426}\text{Nb}_{0,115}\text{Au}_{0,0008}\text{O}_y$)

Розчин готували, розчиняючи 12,92г молібдату амонію, 3,65г ванадату амонію, 2,27г хлориду ніобію, 0,0214г хлораурату амонію і 2,43г щавлевої кислоти в 200мл води, нагрітої до 70°C, протягом 15хв із наступним упарюванням досуха протягом 2год. Отриманий "пиріг" каталізатора подрібнювали, а потім кальцинували у нерухомому повітрі в сушильній шафі за температури 400°C протягом 5год. Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, такій формулі:

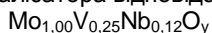
$\text{Mo}_{1,000}\text{V}_{0,426}\text{Nb}_{0,115}\text{Au}_{0,0008}\text{O}_y$

Приклади, що не відповідають даному винаходові

Порівняльний приклад А ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_y$)

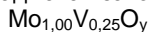
Розчин А готували, розчиняючи 12,71г молібдату амонію в 50мл води, нагрітої до 70°C. Другий розчин Б готували розчиненням 2,11г ванадату амонію в 70мл води, нагрітої до 70°C. Інший розчин В готували,

розчинюючи 2,43г хлориду ніобію і 2,02г щавлевої кислоти в 50мл води, нагрітої до 70°C. Далі цей розчин В додавали у розчин Б і утворену суміш витримували за температури 70°C протягом 15 хв. Потім додавали розчин А і кінцеву суміш витримували за температури 70°C протягом 15хв, після чого її упарювали досуха протягом не більш, ніж 2год. Отриманий "пиріг" каталізатора подрібнювали, потім кальцинували у нерухомому повітрі в сушильній шафі за температури 350°C протягом 5год. Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, такій формулі:



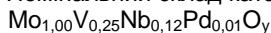
Порівняльний приклад Б ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{O}_y$)

Діяли аналогічно порівняльному прикладу А, за винятком того, що розчин В не готували. Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, такій формулі:



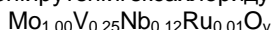
Порівняльний приклад В ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_y$)

Діяли аналогічно порівняльному прикладу А, за винятком того, що в розчин А додавали 0,23г ацетату Pd. Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, формулі:



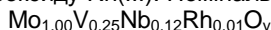
Порівняльний приклад Г ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Ru}_{0,01}\text{O}_y$)

Діяли аналогічно порівняльному прикладу А, за винятком того, що в розчин А додавали 0,36г амонійрутенійгексахлориду. Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, такій формулі:



Порівняльний приклад Д ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Rh}_{0,01}\text{O}_y$)

Діяли аналогічно порівняльному прикладу А, за винятком того, що в розчин А додавали 0,15г гідроксиду Rh(III). Номінальний склад каталізатора відповідав, таким чином, такій формулі:



У реактор із нерухомим шаром, виконаний зі сплаву хастеллой марки С276, із внутрішнім діаметром 12мм і довжиною 40см зазвичай завантажували 5-мілілітрові порції каталізатора. Для фіксації каталізатора в центральній частині реактора використовували скляні кульки. У такий спосіб над каталізатором скляні кульки забезпечували змішування газоподібних і рідких реагентів і створювали зону їхнього попереднього нагрівання. Далі, з метою перевірки на наявність витіку, цей експериментальний прилад випробували з використанням гелію під тиском 21бар. Після цього каталізатори активували, нагріваючи їх зі швидкістю 5°C/хв до моменту утворення реакційного тиску у гелієвій атмосфері протягом 16год. для повного розкладу каталітичних попередників.

Потім у прикладах 1 і 2 та порівняльних прикладах у реактор вводили необхідні потоки етану, 20%-вого кисню в гелії і води таким чином, щоб одержати на вході такий склад: 42об.% етану, 6,6об.% кисню, 25об.% гелію і 26,4об.% води(у формі пари). Загальна витрата потоків вихідних матеріалів підтримувалася на такому рівні, що середньогодинна швидкість подачі газу(СШПГ) дорівнювала приблизно 3000/год. Під час випробування каталізатора прикладу 3 експлуатаційні характеристики визначалися подачею меншої кількості води у вихідних матеріалах, ніж у прикладах 1 і 2, а етилен вводили у вихідну суміш таким чином, щоб вихідний матеріал на вході мав такий склад: 52об.% етану, 5об.% етилену, 6,6об.% кисню, 10об.% води, решта гелій.

Після встановлення балансу протягом 30хв із відхідного потоку відбирали проби газу для калібрування газового хроматографа(ГХ, модель Unicam 4400) на етан, кисень і гелій. Далі температуру реактора підвищували доти, поки не досягали 75-100%-вого перетворення кисню, що відбувалося, коли вміст кисню у відхідному потоці не досягав 2,2об.%.

Через 30 хвилин, які було витрачено на встановлення балансу, в умовах стаціонарного режиму протягом проміжку часу, як правило, у 4-5год., оцінювали каталізатор. Під час експерименту витратоміром вимірювали об'єм відхідного газу. Рідкі продукти збирали і по завершенні експерименту зважували. Склад газоподібних і рідких продуктів визначали за результатами аналізу за допомогою ГХ(моделі Unicam 4400 і 4200, що постачаються відповідно термокондуктометричним і полум'яно-іонізаційним детекторами(ТКД і ПІД)).

Усі дані про витрати і склад потоків вихідних матеріалів і продуктів зведені в таблицю, а наведені нижче параметри розраховували за такими формулами, де АсОН - оцтова кислота:

ОПР (об'ємна продуктивність),% = (г АсОН)/л каталітичного шару/год.;

ступінь перетворення:

етану = (число молей етану на вході - число молей етану на виході)/ число молей етану на вході x 100;

кисню = (число молей кисню на вході - число молей кисню на виході)/число молей кисню на вході x 100;

селективність:

до АсОН (С, мол.%) = (число молей АсОН x 2 на виході) / (число молей перетвореного етану x 2) x 100;

до етилену (С, мол.%) = (число молей етилену x 2 на виході) / (число молей перетвореного етану x 2) x 100;

до СО (С, мол.%) = (число молей СО x 2 на виході)/(число молей перетвореного етану x 2) x 100;

до СО₂ (С, мол.%) = (число молей СО₂ x 2 на виході)/(число молей перетвореного етану x 2) x 100;

до СО_x = селективність до СО (С, мол.%) + селективність до СО₂ (С, мол.%).

Як правило, масовий і вуглецевий баланси залишалися стабільними і дорівнювали установленим 100±5%.

У таблицях 1 і 2 порівнюються робочі характеристики вищенаведених каталізаторів. Кожний каталізатор оцінювали у стандартних умовах, що наведено у таблицях, за винятком температури, яку з

метою спростити порівняння варіювали таким чином, щоб досягти 70-90%-вого перетворення кисню,

Таблиця 1

| Експеримент | Темп, шару, °C | Перетвор. етану, % | Перетвор. кисню, % | Сел. до C ₂ H ₄ , С, мол.% | Сел. до CO _x , С, мол.% | Сел. до AcOH, С, мол.% | ОПР за AcOH, г/л кат./год. |
|---|----------------|--------------------|--------------------|--|------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| А | 326 | 3,2 | 82,4 | 41,9 | 16,2 | 41,3 | 82 |
| Б | 314 | 4,8 | 79,4 | 15,1 | 67,0 | 17,8 | 20 |
| В | 253 | 3,9 | 76,8 | 0,0 | 36,9 | 62,9 | 82* |
| Г | 293 | 5,0 | 71,8 | 43,7 | 16,5 | 39,8 | 70 |
| Д | 304 | 5,7 | 87,5 | 43,1 | 15,5 | 40,3 | 89 |
| приклад 1 | 275 | 7,4 | 88,7 | 38,1 | 9,1 | 48,6 | 136 |
| приклад 1 | 285 | 9,2 | 100,0 | 37,8 | 8,5 | 51,5 | 177 |
| приклад 1 | 295 | 10,0 | 100,0 | 34,6 | 8,8 | 54,9 | 203 |
| приклад 2 | 303 | 7,1 | 73,3 | 38,1 | 6,3 | 54,6 | 142 |
| приклад 2 | 313 | 7,8 | 80,0 | 38,4 | 6,1 | 54,8 | 158 |
| приклад 2 | 323 | 8,8 | 92,7 | 40,8 | 7,2 | 51,1 | 165 |
| Вихідний матеріал: 42об.% етану, 6,6об.% кисню, 25об.% води, решта – Не | | | | | | | |
| Умови: СШПГ = 2970/год.; 21 бар | | | | | | | |

Таблиця 2

| Експеримент | Темп, шару, °C | Перетвор. етану, % | Перетвор. кисню, % | Сел. до C ₂ H ₄ , С, мол.% | Сел. до CO _x , С, мол.% | Сел. до AcOH, С, мол.% | ОПР за AcOH, г/л кат./год. |
|--|----------------|--------------------|--------------------|--|------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| приклад 3 | 300 | 11,3 | 71,7 | 55,8 | 4,8 | 39,3 | 198 |
| Вихідний матеріал: 52об.% етану, 5об.% етилену; 6,6об.% кисню, 10об.% води, решта - Не | | | | | | | |
| Умови: 9бар; СШПГ = 3200/год. | | | | | | | |

Наведені в таблицях результати свідчать про наявність очевидного промоторного ефекту золота в оксидних каталізаторах на основі Mo-V-Nb. Вони також свідчать про те, що на робочі характеристики каталізаторів за даним винаходом, які промотує золото, впливають як молярні співвідношення між молібденом, ванадієм і ніобієм і вміст золота, так і реакційні умови.