

Даний винахід стосується способу одержання оцтової кислоти з етану і/або етилену та газу, що містить окислювач в псевдозрідженому шарі.

Способи одержання оцтової кислоти окислюванням етану і/або етилену добре відомі, наприклад з US 4250346, EP A-0407091, DE A-19620542, DE A-19630832 і EP A-0620205.

У US 4250346 описана окисна дегідрогенізація етану до етилену в ході проведення газозфазної реакції з відносно високими ступенем перетворення, селективністю і продуктивністю при температурі нижче від 500°C з використанням каталізатора на молібденовій основі.

В EP A-0407091 описано спосіб одержання з газоподібного етану і/або етилену продукту, що включає етилен і/або оцтову кислоту, введенням такого вихідного матеріалу й газу, що містить молекулярний кисень, при підвищеній температурі в контакт із каталітичною композицією, що включає кальцинований молібден/реній, для окисної дегідрогенізації етану.

У DE A-19620542 і DE A-19630832 описаний каталізатор селективного окислювання етану і/або етилену в оцтову кислоту, що включає молібден, паладій і реній.

Крім того, у заявці GB 9807142.6 (справа BP 8979) описане застосування каталізатора, що включає молібден, вольфрам, срібло й іридій, при окислюванні етану в оцтову кислоту.

Спосіб одержання оцтової кислоти з етилену і кисню, відомий також з EP A-0620205, відповідно до якого реакцію етилену з киснем проводять у присутності каталітичної композиції, що включає металевий паладій, гетерополікислоту чи її сіль і промотор на основі солей телуру або селену.

Хоча у вищезгаданому посиланні на відомий спосіб говориться про те, що процес можна проводити в системі з нерухомим шаром або в системі з псевдозрідженим шаром, як приклади подано тільки систему з нерухомим шаром. Проводити процес у системі з псевдозрідженим шаром звичайно небажано через труднощі технологічного порядку, зокрема внаслідок стирання каталізатора.

При створенні даного винаходу було встановлено, що проблему стирання каталізатора для системи з псевдозрідженим шаром можна дозволити застосуванням каталітичного матеріалу у формі мікросферичних часток.

Таким чином, за даним винаходом пропонується спосіб одержання оцтової кислоти, що включає введення етану і/або етилену в контакт з газом, що містить молекулярний кисень, у реакторі з псевдозрідженим шаром у присутності псевдозрідженого твердого каталізатора окислювання у формі мікросферичних часток, де розміри принаймні 90% цих каталітичних часток становлять менш як 300мкм.

За даним винаходом пропонується спосіб одержання оцтової кислоти в реакторі з псевдозрідженим шаром із застосуванням особливих каталітичних матеріалів у формі часток. Застосування особливого каталізатора дає змогу усунути технологічні проблеми, з якими колись доводилося стикатися при проведенні процесів у псевдозрідженому шарі.

Для здійснення пропонованого за даним винаходом способу потрібен каталізатор у формі мікросферичних часток. Необхідно, щоб розміри принаймні 90% каталітичних часток становили менш як 300мкм, бажані розміри принаймні 95% цих часток дорівнювали менш ніж 300мкм. Прийнятним може бути такий розподіл часток по розмірах:

0-20мкм	0-30мас.%
20-44мкм	0-60мас.%
44-88мкм	10-80мас.%
88-106мкм	10-80мас.%
>106мкм	0-40мас.%
>300мкм	0-5мас.%

Прийнятна густина каталізатора становить 0,5-5г/см³, бажано 1-3г/см³, особливо бажано 1,5-2г/см³.

Що стосується каталізатора, використовуваного в реакторі з псевдозрідженим шаром, то бажані каталітичні частки мають опір стиранню.

Каталізатори, прийнятні для застосування в процесі перетворення етану в псевдозрідженому шарі, являють собою звичайні каталізатори окислювання етану за умови, що такі каталізатори застосовують у формі мікросферичних часток.

До прийнятних каталізаторів належить каталітична композиція, що включає молібден, наприклад $Mo_aX_bY_c$, у якій

X позначає Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V і/або W, а бажано Mn, Mb, V і/або W,

Y позначає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і/або U, а бажано Sb, Ce і/або U, а позначає 1,

b позначає 0,05-1,0, а,

c позначає 0-2, бажано 0,05-1,0, за умови, що загальне значення c для Co, Ni і/або Fe становить менше ніж 0,5.

Так само прийнятна каталітична композиція $Mo_dRe_eW_gXY$, у якій

A позначає $Mo_dRe_eW_t$

X позначає Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V і/або W, бажано Mn, Nb, V і/або W

Y позначає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і/або U, а бажано Sb, Ce і/або U,

a позначає 1,

b позначає 0-2, бажано 0,05-1,0,

c позначає 0-2, бажано 0,001-1,0, а бажаніше 0,05- 1,0, за умови, що загальне значення c для Co, Ni і/або Fe становить менше ніж 0,5,

d+e+f=a,

d позначає або нуль, або перевищує нуль,

e перевищує нуль, а

f позначає або нуль, або перевищує нуль.

Можлива також каталітична композиція $Mo_aPd_bRe_cX_dY_e$, у якій

X позначає Cr, Mn, Nb, Y, Ta, Ti, V і W,
Y позначає Bi, Ce, Co, Cu, Ti, Fe, Li, K, Na, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl і U;
індекси a, b, c, d і e вказують грам-атомні пропорції відповідних елементів, де a позначає 1, b>0, c>0, d позначає 0,05-2, а e позначає 0-3.

Крім того, прийнятним каталізатором є $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$ у якому
X позначає один чи кілька елементів, вибраних з ряду Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V і/або W;
Y позначає один чи кілька елементів, вибраних з ряду 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, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl і/або U;
індекси a, b, c і d вказують грам-атомні пропорції відповідних елементів, де a позначає 1, b>0, c>0, а d позначає 0-2.

Іншим прийнятним каталізатором окислювання є $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Ag}_c\text{Ir}_d\text{X}_e\text{Y}_f$,
у якого
X позначає один з елементів Nb і V
Y позначає один чи кілька елементів, вибраних з ряду Cr, Mn, Ta, Ti, 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, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re і Pd;
a, b, c, d, e і f вказують грам-атомні пропорції елементів, унаслідок чого
 $0 < a < 1, 0 < b < 1, a + b = 1$
 $0 < (c + d) < 0,1; 0 < e < 2, a < f < 2$.

Прийнятними для перетворення етану в оцтову кислоту каталізаторами є MoAgVNb і композиція, що включає разом з киснем елементи молібден, ванадій, ніобій і золото.

Коли вихідний матеріал включає етилен і газ, що містить молекулярний кисень, каталізатор, прийнятний для використання в способі за даним винаходом, включає композицію металевого паладію і гетерополікислоти або її солі. Гетерополікислота може включати один гетероатом або один чи кілька поліатомів. Прийнятним гетероатомом може служити атом фосфору, кремнію, бору, алюмінію, германію, титану, цирконію, церію, кобальту, хрому або сірки. Придатним поліатомом є атом молібдену, вольфраму, ванадію, ніобію або танталу.

До прикладів гетерополікислот можна віднести кремнієвольфрамову кислоту, фосфовольфрамову кислоту, фосфомолібденову кислоту, кремніємолібденову кислоту, вольфрамомолібдофосфорну кислоту, вольфрамомолібдокремнієву кислоту, вольфрамованадофосфорну кислоту, вольфрамованадокремнієву кислоту, молібдованадофосфорну кислоту, молібдованадокремнієву кислоту, борвольфрамову кислоту, бормолібденову кислоту, вольфрамомолібдоборну кислоту, молібдоалюмінієву кислоту, вольфрамоалюмінієву кислоту, молібдовольфрамоалюмінієву кислоту, молібдогерманієву кислоту, вольфрамогерманієву кислоту, молібдовольфрамогерманієву кислоту, молібдотитанову кислоту, вольфрамотитанову кислоту, молібдовольфрамотитанову кислоту, церієвомолібденову кислоту, церієвовольфрамову кислоту, церієвомолібдовольфрамову кислоту, молібдокобальтову кислоту, вольфрамокобальтову кислоту, молібдовольфрамокобальтову кислоту, фосфоніобієву кислоту, кремнієніобієву кислоту і кремнієтанталову кислоту. Серед них особливо бажані кремнієвольфрамова кислота, фосфовольфрамова кислота, фосфомолібденова кислота, кремніємолібденова кислота, вольфрамомолібдофосфорна кислота, вольфрамомолібдокремнієва кислота, вольфрамованадофосфорна кислота, вольфрамованадокремнієва кислота, молібдованадокремнієва кислота, борвольфрамова кислота, бормолібденова кислота і бормолібдовольфрамова кислота.

Солі гетерополікислот можуть являти собою металеві або онієві солі, у яких водневі атоми або залишок кислоти, утворений реакцією конденсації двох чи більшої кількості мінеральних кисневих кислот, частково або повністю заміщені одним чи декількома металами або онієвими катіонами. Метали, якими заміщені водневі атоми гетерополікислот, вибирають з ряду, що включає метали груп 1(1A), 2(2A), 11 (1B) і 13(3B) Періодичної таблиці елементів (подовжений формат), такі, як лужні метали, лужно-земельні метали, мідь, срібло, золото, алюміній, галій, індій і талій. Як приклади онієвих солей можна згадати амонієві солі, дериватизовані з аміаку чи аміну. Серед солей гетерополікислот особливо бажані солі літію, натрію, калію, цезію, магнію, барію, міді, золота і галію, причому найбажанішими прикладами є солі літію, натрію і міді фосфовольфрамової кислоти і солі літію, натрію і міді кремнієвольфрамової кислоти.

Прийнятний відносний вміст паладію і гетерополікислоти в каталітичній композиції становить 1г-атом: 0,025-500г-молів, бажано 1г-атом:0,1-400г-молів.

Прийнятна каталітична композиція може також включати метал, вибраний із груп IB, IVB, VB і VIB Періодичної таблиці елементів. До придатних металів належать мідь, срібло, олово, свинець, сурма, вісмут, селен і телур. За наявності такого металу прийнятний відносний вміст паладію, гетерополікислоти і металу становить 1г-атом:0,025-500г-молів:0,005-10г-атомів, бажано 1г-атом:0,1-400г-молів:0,01-5г-атомів.

Кращим каталізатором для одержання оцтової кислоти з етилену і кисневмісного газу є трикомпонентна система, що включає (1) металевий паладій, (2) фосфовольфрамову кислоту, кремнієвольфрамову кислоту або принаймні одну із солей літію, натрію і міді фосфовольфрамової кислоти і солей літію, натрію і міді кремнієвольфрамової кислоти і (3) принаймні один з таких елементів, як вісмут, селен і телур.

Прийнятний каталізатор перетворення етану і/або етилену включає сполучний матеріал, яким може служити діоксид кремнію, діоксид титану, оксид алюмінію, діоксид цирконію або їхня суміш. Придатний сполучний матеріал міститься в концентрації принаймні 10мас.% у перерахунку на каталітичну композицію.

Каталітичну композицію можна готувати за кожним із методів, що звичайно застосовують при готуванні каталізаторів для псевдозрідженого шару. Що стосується каталізатора окислювання етану, то такий каталізатор можна успішно приготувати распилювальним сушінням суспензії сполучного матеріалу, наприклад золю кремнієкислоти, комплексу або композиції елементів, зокрема оксидів, і води. Далі частки каталізатора можна кальцинувати нагріванням при температурі в межах 300-800°C, доцільно на повітрі або в кисні, протягом періоду від 1хв до 24 год. У кращому варіанті повітря або кисень надходить у вигляді вільного потоку.

Що стосується готування каталізатора окислювання етилену, такого, як паладієво-гетерополікислотний

каталізатор, то його також можна готувати за звичайним методом. У прийнятному варіанті каталізатор можна приготувати розчиненням сполуки паладію і сполуки металу в придатному розчиннику. У розчин можна додавати носій або сполучний матеріал. Готовий розчин можна сушити з одержанням каталізатора. За іншим варіантом каталізатор можна осаджувати додаванням осаджувального середовища. Далі готову сполуку можна відповідним чином відновлювати відновником, таким, як водень чи гідразин. У ще одному варіанті каталізатор можна готувати распилювальним сушінням цільової підкладки. Потім мокрим просоченням можна додати паладій і висушити отриману сполуку. Далі висушений продукт можна відновлювати придатним відновником.

Вихідний газ включає етан і/або етилен. Етан і етилен можна застосовувати в практично чистій формі або в суміші з азотом, метаном, діоксидом вуглецю чи води у вигляді пари, що може міститися в значних кількостях, наприклад, більше ніж 50б.%. Такі гази можна додавати у вигляді свіжих газоподібних матеріалів або можна вводити у вигляді рециклового газового потоку. У невеликих кількостях, наприклад менше 50б.%, можуть також міститися водень, монооксид вуглецю, C_3/C_4 алкани й алкени.

Як газ, що містить молекулярний кисень, можна використати повітря або газ, багатший чи бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря, наприклад кисень. Придатним газом може служити, наприклад, кисень, розведений прийнятним розріджувачем, наприклад азотом.

Разом з етаном і/або етиленом і газом, що містить молекулярний кисень, у реактор можна вводити необов'язкову воду (водяна пара).

Звичайно процес можна проводити при температурі в інтервалі 130-500 С, бажано 140-400°C

Прийнятний тиск може бути атмосферним чи перевищувати атмосферний, наприклад абсолютний тиск 1-50бар, бажано 1-30бар.

У кращому варіанті пропонується за даним винаходом спосіб може служити першою стадією об'єднаного способу одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату, такого, як спосіб, описаний, наприклад, у публікації WO 98/05620, зміст якої включено в даний опис як посилання. Таким чином, відповідно до цього варіанта пропонується об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату, що включає такі стадії:

(а) введення в першій реакційній зоні сировини, що містить етилен і/або етан і необов'язкову водяну пару, у контакт з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, ефективного для окислювання, як це викладено вище, етилену в оцтову кислоту і/або етану в оцтову кислоту і етилен, з одержанням першого продукту, що включає оцтову кислоту, воду, етилен (або у вигляді непрореагованого етилену і/або у вигляді етилену, який утворюється як побічний продукт), а також необов'язкові етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і/або азот; і

(б) введення в другій реакційній зоні у присутності або відсутності додаткових кількостей етилену і/або оцтової кислоти принаймні частини першого газоподібного продукту, що включає принаймні оцтову кислоту і етилен, а також один чи кілька таких необов'язкових матеріалів, як вода, етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і/або азот, у контакт з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, ефективного при синтезі вінілацетату, з одержанням другого продукту, що включає вінілацетат, воду, оцтову кислоту і необов'язковий етилен.

У кращому варіанті цей об'єднаний спосіб включає такі додаткові стадії:

(в) поділ продукту зі стадії (б) дистиляцією на верхню азеотропну фракцію, що включає вінілацетат і воду, і нижню фракцію, що включає оцтову кислоту; і

(г) або (І) виділення оцтової кислоти з нижньої фракції, виділеної на стадії (в), і необов'язкове повернення азеотропної фракції, виділеної на стадії (в), після часткового чи повного відділення від неї води, на стадію (в),

або (ІІ) виділення вінілацетату з азеотропної фракції, виділеної на стадії (в), і необов'язкове повернення нижньої фракції, виділеної на стадії (в), на стадію (б),

або (ІІІ) виділення оцтової кислоти з нижньої фракції, виділеної на стадії (в), і виділення вінілацетату з верхньої азеотропної фракції, виділеної на стадії (в).

Далі каталізатор і способи за винаходом додатково проілюстровано з посиланням на такі приклади.

Готування каталізатора

(1) Каталізатор окислювання етану

Каталізатор окислювання етану в псевдозрізженому шарі складається з ряду елементів, уведених в підкладку, яка має міцність на стирання, для псевдозрізженого шару у формі мікросферичних часток на кремнійдіоксидній основі. Такий мікросферичний каталізатор готують распилювальним сушінням суспензії, що складається з суміші золю кремнієвої кислоти, молібдату амонію, ацетату срібла, ванадату амонію, хлориду ніобію, щавлевої кислоти і води, одержуючи каталізатор цільової сполуки $Mo_{0,73}Ag_{0,01}V_{0,18}Nb_{0,09}$. Далі мікросферичні частки кальцинують на повітрі при 400°C для розкладання солей і надання каталізаторові міцності (опору стиранню). Уміст вищевказаних елементів у готовому каталізаторі становить 50мас.%, унаслідок чого вміст діоксиду кремнію в готовому каталізаторі дорівнює 50мас.%.
Властивості каталізатора

Розподіл часток по розмірах:

0-20мкм	0-30мас.%
20-44мкм	0-60мас.%
44-88мкм	10-80мас.%
88-106мкм	10-80мас.%
>106мкм	0-40мас.%
>300мкм	0-5мас.%
Густина	0,5-3,0г/см ³

Готовий каталізатор перед кальцинуванням має, як установлено, склад:

$Mo_{0,73}Ag_{0,01}V_{0,18}Nb_{0,09}$.

(2) Каталізатор окислювання етилену

1,5829г Na_2PdCl_4 розчиняють у 20г деіонізованої води і потім зворотному просоченню (додаванням

твердого матеріалу в розчин) піддають 29,99г висушеної розпиленням кремнійдіоксидної підкладки (17500-39В, із середнім діаметром 70мк). Отриманий твердий продукт сушать протягом 16 год при кімнатній температурі і нормальному тиску. У 80г деіонізованої води вводять 3,33г гідрату NH_2NH_2 . Висушений твердий матеріал повільно додають у розчин гідрату. Суміші дають постояти протягом 16год при кімнатній температурі і нормальному тиску з періодичним вихровим перемішуванням. Розчин фільтрують на вакуум-фільтрі для відділення твердої фракції від фільтрату, а потім промивають 4 порціями по 125мл деіонізованої води, після чого аналіз фільтрату на наявність хлориду дає негативний результат. Тверду речовину сушать протягом 40год при кімнатній температурі і нормальному тиску з одержанням відновленого паладієвого каталітичного проміжного продукту. У 20год деіонізованої води розчиняють 0,246г KSe_4 і зворотному просоченню піддають цей твердий відновлений паладієвий каталітичний проміжний продукт, що потім сушать протягом 16год при кімнатній температурі і нормальному тиску. У деіонізованій воді розчиняють 9,45г $\text{H}_4\text{Si}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ і зворотному просоченню піддають висушений твердий продукт, що потім повторно сушать протягом 40год при 60°C. Перед застосуванням отриманий каталізатор активують втриманням протягом 4год при 200°C.

Одержання оцтової кислоти

Застосовують 40-мілілітровий гетерогенний реактор із псевдозрідженим шаром, що працює під надлишковим тиском 8 бар, встановлений усередині посудини, у якій циркулює рідкий теплоносі. Для псевдозрідження каталізатора реагенти в паровій фазі вводять в основу реактора через елемент зі спеченого матеріалу. Для регулювання масової витрати передбачена подача в реактор додаткової кількості кисню і/або азоту з того ж джерела, з якого подають основний газоподібний матеріал. Тиск підтримують за допомогою зворотного клапана, який регулює тиск, на загальному виході з реактора. Температуру в реакторі підтримують за допомогою рідкого теплоносія, який, циркулюючи, нагрівається за допомогою Бані Хааке (Haake). Температуру в реакторі вимірюють за допомогою багатоточкової системи термодатчиків. Такий реактор застосовують для проведення серії експериментів із псевдозрідженим шаром при одержанні оцтової кислоти з етану і/або етилену і кисневмісного газу. Реакційні умови зведено в таблиці 1 і 2.

Склад відхідного потоку аналізують за допомогою встановленого на технологічній лінії газового хроматографа, що дає змогу робити розрахунки об'ємної продуктивності каталізатора при одержанні оцтової кислоти. У цих розрахунках не враховується одержуваний як побічний продукт етилен.

У ході проведення кожного експерименту з псевдозрідженим шаром у реактор завантажують каталізатор або суміш каталізатора/розріджувача*, а потім герметизують і випробовують під тиском азоту. Після досягнення стаціонарних реакційної температури і тиску вводять потік реагентів (вуглеводень, водяна пара і кисень), щоразу дають змогу псевдозрідженому шарові стабілізуватися. Після досягнення стаціонарних робочих умов експеримент проводять протягом >12год, частота збору даних аналізу за допомогою встановленого на технологічній лінії газового хроматографа може становити кожні 1/2год.

* непросочений висушений розпиленням діоксид кремнію

З оцінки даних таблиць 3 і 4 очевидно, що застосування псевдозрідженого каталізатора у формі часток дає змогу з етану і етилену одержувати оцтову кислоту.

Таблиця 1

Реакційні умови окислювання етану в оцтову кислоту

Приклад	1	2	3
Реакц. темпер., °C	190,00	200,00	215,00
Надлишковий тиск	8,00	8,00	8,00
Маса каталіз, (г)	28,495	28,495	28,495
Маса розріджувача (г)	відсут.	відсут.	відсут.
етан, мольні %	48,53	48,53	48,53
кисень, мольні %	27,17	27,17	27,17
азот, мольні %	6,59	6,59	6,59
вода, мольні %	17,72	17,72	17,72
Загальна швидкість потоку (мл/хв)	425,90	425,90	425,90

Таблиця 2

Реакційні умови окислювання етилену в оцтову кислоту

Приклад	5	6
Реакц.темпер., °C	160,00	160,00
Надлишковий тиск	8,00	8,00
Маса каталіз, (г)	14,29	29,50
Маса розріджувача (г)	12,21	відсут.
етилен, мольні %	39,93	39,47
кисень, мольні %	6,63	6,56
азот, мольні %	24,91	24,63
вода, мольні %	28,53	29,35

Загальна швидкість потоку (мл/хв)	357,04	361,18
-----------------------------------	--------	--------

Результати

Таблиця 3

Об'ємна продуктивність каталізатора (за AcOH), розрахунки для окислювання етану в оцтову кислоту

Приклад 1										
Години процесу	11,5	12	13,5	15	17	17,5	20,5	21,5		
ОПр каталізатора	149,20	77,55	135,55	132,19	145,05	112,78	159,92	141,21		
Приклад 2										
Години процесу	32,5	34,5	35,5	36	38	39	41	43,5	44,5	46
ОПр каталізатора	192,81	216,07	136,52	216,57	190,69	229,20	199,17	156,29	207,57	166,28
Приклад 3										
Години процесу	1	2	3	7	9	12	14	17	22	
ОПр каталізатора	328,11	321,75	326,32	297,14	354,40	331,19	337,34	300,20	317,79	

Таблиця 4

Об'ємна продуктивність каталізатора (за AcOH),
розрахунки для окислювання етилену в оцтову
кислоту

Приклад 5						
Години процесу	1	3	5	9	11	13
ОПр каталізатора	91,40	65,62	85,63	66,07	45,21	65,78
Приклад 6						
Години процесу	1	3	5	7	11	13
ОПр каталізатора	258,52	184,96	149,04	142,73	102,20	115,80