



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 254 T2** 2007.11.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 292 559 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 254.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/06534**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 957 833.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/098247**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/25** (2006.01)

C07C 57/05 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/88 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

602784 23.06.2000 US

(73) Patentinhaber:

Saudi Basic Industries Corp., Riyadh, SA

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**KARIM, Khalid, Riyadh 11422, SA; BHAT,
Yajanavalkya Subrai, Riyadh 11422, SA; KHAN,
Asad Ahmad, Riyadh 11422, SA; ZAHEER, Syed
Irshad, Riyadh 11422, SA; NAFISA, Abdullah Bin,
Riyadh 11422, SA**

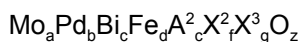
(54) Bezeichnung: **ZWEISTUFIGES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREN
DURCH OXIDATION VON NIEDEREN, UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREN**

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

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

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Zwei-Stufen-Verfahren zur Herstellung von Alpha-Beta-Carbonsäuren durch katalytische Dampf-Phasen-Oxidation von Olefinen durch molekularen Sauerstoff unter Verwendung von Mischmetalloxidkatalysatoren der Formeln)



A

($\text{X}^1 = \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Pt}$ und/oder Rh ; $\text{X}^2 = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{Zn}, \text{Ag}, \text{P}$ und/oder Si ; $\text{x}^1 = \text{K}, \text{Mg}, \text{Rb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und/oder Na) ; und



B

($\text{X} = \text{W}$ oder Mn oder beides; $\text{Y} = \text{Pd}, \text{Sb}, \text{Ca}, \text{P}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Mg}, \text{Nb}$ und/oder K). Die exotherme Natur (Exothermizität) oder ΔT der Oxidationsreaktion kann durch Zugabe von Sauerstoff bei einer Zwischenstufe des Verfahrens reguliert werden, während die gleiche hohe Output-Ausbeute und Katalysatorlebensdauer der Gesamtreaktion erreicht werden.

Beschreibung des verwandten Fachbereiches

[0002] Die Identifizierung von Verfahren zur katalytischen Gas-Phasen-Oxidation von Olefinen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff zur Herstellung von Aldehyden, Säuren oder Nitrilen ist Gegenstand vieler Veröffentlichungen. Das Dokument US-A-4600541 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylnitril durch die Dampf-Phasen-Reaktion von Propylen oder Isobutylen mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators, welcher Oxide von Molybdän, Wismut, Eisen und mindestens einem Element, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Palladium, Platin, Osmium und Iridium besteht, enthält. Das Dokument (US-A-4 217 309 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methacrolein durch die katalytische Oxidation von Isobutylen in einer Dampfphase mit molekularem Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur unter Verwendung von Caesium, Vanadium und/oder Palladium als ein zusätzlicher katalytischer Bestandteil zu dem herkömmlichen katalytischen Molybden-, Wismut-, Eisen- oder Kobaltbestandteil. Das Dokument US-A-4 380 664 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden oder ungesättigten Fettsäuren durch katalytische Gas-Phasen-Oxidation von t-Butylalkohol oder ungesättigten Olefinen. Das Dokument WO-A-0 183 106 offenbart die selektive Gas-Phasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Olefinen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und einen unterstützten bzw. geträgerten Katalysator, um ungesättigte Aldehyde zu bilden.

[0003] Alle diese Publikationen offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen, Aldehyden und Carbonsäuren unter Verwendung einer einstufigen katalytischen Dampf-Phasen-Oxidation von Olefinen.

[0004] Ein zweistufiges Dampf-Phasen-Oxidations-Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Propylen ist im Fachbereich allgemein bekannt. Es sind Versuche unternommen worden, die Produktivität eines Verfahrens zur Herstellung von Acrylsäure unter Verwendung von unterschiedlichen Typen an Katalysatoren und Verfahrensparametern zu verbessern, beschrieben zum Beispiel in JP 1 165 543; JP 59 013746; EP 911 313; US-Patent Nr. 5 602 280 (EP 0 630 879); EP 145 469; US-Patent Nr. 5 218 146 (EP 293 224); US-Patent Nr. 4 365 087 (DE 30 02 829); und US-Patent Nr. 5 077 434. Zum Beispiel beschreibt das US-Patent Nr. 5 218 146 ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine zweistufige katalytische Dampf-Phasen-Oxidation von Propylen mit molekularem Sauerstoff: die erste Stufe oxidiert Propylen, um hauptsächlich Acrolein herzustellen, und die zweite Stufe oxidiert Acrolein, um hauptsächlich Acrylsäure herzustellen. Bei diesem Verfahren wird zu der Erst-Stufen-Reaktion ein Rohgas, welches einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in einer Menge im Bereich von 5–70 Vol.-%, Kohlendioxid in einer Menge im Bereich von 3–50 Vol.-%, aliphatischen Kohlenwasserstoff und Kohlendioxid in einer Gesamtmenge von 20 bis 80 Vol.-% enthält, zugeführt, und das Gas enthält ebenfalls Dampf in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 8 Mol pro Mol Propylen.

[0005] Weitere Verfahrensverbesserungen sind erforderlich, um mit Problemen bei der Entfernung der Wärme der Reaktion, der Raumgeschwindigkeit, bei Beschränkungen bezüglich der Lebensdauer des Katalysa-

tors aufgrund einer unwirksamen Wärmeentfernung und bezüglich Beschränkungen bezüglich der Katalysatoraktivität, die mit dessen Zusammensetzung in Verbindung steht, fertig zu werden.

[0006] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein im wesentlichen sicheres Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch die katalytische Dampf-Phasen-Oxidation von Propylen mit einer hohen Produktivität bereitzustellen.

[0007] Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Acrylsäure oder Methacrylsäure aus Propylen oder Isopropylen bereitzustellen, wobei ΔT der Reaktion niedriger ist aufgrund der spezifischen Zusammensetzung von Katalysatoren. Eine niedrigere ΔT erhöht die Lebensdauer des Katalysators.

[0008] Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches einen langzeitigen Betrieb oder eine langzeitige Stabilität hinsichtlich der Katalysatorleistung durch intermediäre Zugabe von Sauerstoff zwischen den zwei Stufen des Verfahrens oder bei mehreren Stufen im verfahren zeigt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren unter Verwendung einer zweistufigen katalytischen Dampf-Phasen-Oxidation von Olefinen. Die Erfindung schließt ebenfalls einen neuen Katalysator für die erste Stufe des Verfahrens ein.

[0010] Das Verfahren umfasst:

die Einführung in einen Erst-Stufen-Reaktor eines Einspeisestroms, umfassend Olefine, Sauerstoff, Dampf und Inertgas;

das Kontaktieren des Einspeisestroms in dem Erst-Stufen-Reaktor mit einer Katalysatorzusammensetzung, umfassend einen Katalysator der Formel $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{X}^1_e\text{X}^2_f\text{X}^3_g\text{O}_z$ worin

X^1 = mindestens eines oder mehrere von Co, Ni, V, Pt, Rh ist

X^2 = mindestens eines oder mehrere von Al, Ga, Ge, Mn, Nb, Zn, Ag, P, Si, W ist

X^3 = mindestens eines oder mehrere von K, Mg, Rb, Ca, Sr, Ba, Na ist

O = Sauerstoff ist

a 1 ist,

$0 < b \leq 0,3$,

$0 < c \leq 0,9$,

$0 < d \leq 0,9$,

$0 < e \leq 0,9$,

$0 < f \leq 0,9$,

$0 < g \leq 0,3$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt, wobei das Kontaktieren in dem Erst-Stufen-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 250°C bis 450°C geschieht;

das Einführen des Produktes der ersten Stufe in einen Zweit-Stufen-Reaktor;

das Kontaktieren des Produktes der ersten Stufe in dem Zweit-Stufen-Reaktor mit einer Katalysatorzusammensetzung, umfassend einen Katalysator der Formel $\text{MO}_a\text{V}_b\text{Al}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{O}_z$ worin

X = W oder Mn oder beides ist

Y = mindestens eines oder mehrere von Pd, Sb, Ca, P, Ga, Ge, Si, Mg, Nb, K ist,

O der Valenzsauerstoff ist und

a 1 ist,

b 0,01 bis 0,9 ist,

$0 < c \leq 0,2$,

$0 < d \leq 0,5$,

$0 < e \leq 0,5$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt; wobei das Kontaktieren in dem Zweit-Stufen-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180°C bis 350°C erfolgt.

[0011] Neben der Einführung von Sauerstoff in die erste Stufe kann Sauerstoff ebenfalls in den Produktstrom eingeführt werden, der intermediär zwischen der ersten Stufe und zweiten Stufe liegt, oder bei mehreren Stufen innerhalb der gleichen Reaktionszone oder des gleichen Reaktors.

[0012] Außerdem ist das Produkt der zweiten Stufe ein gemischtes Reaktionsgas, welches Abgas und Carbonsäureprodukt enthält. Abgas, welches durch Abtrennen von Carbonsäure aus dem gemischten Reaktionsgasprodukt der zweiten Stufe abgetrennt wird, kann zu der ersten Stufe rückgeführt werden. Darüber hinaus

kann Dampf ebenfalls in dem gemischten Reaktionsgasprodukt der zweiten Stufe vorliegen. Dampf, welcher durch Abtrennen des Carbonsäureproduktes von dem gemischten Reaktionsgasprodukt erhalten wird, kann der ersten Stufe hinzugeführt werden.

[0013] Die Olefine sind zum Beispiel Ethylen, Propylen oder Iso- oder n-Butylene; und die Aldehyde sind zum Beispiel Acetaldehyd, Acrolein und Methacrolein, welche entsprechende Carbonsäuren herstellen.

[0014] In der ersten Stufe werden Olefine oxidiert, um einen Produktstrom der ersten Stufe herzustellen, welcher Alpha-Beta-ungesättigte Aldehyde enthält, und zwar unter Verwendung von Katalysator A mit einer Zusammensetzung, welcher der folgenden Formel entspricht $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{X}_e^1\text{X}_f^2\text{X}_g^3\text{O}_z$ wie oben definiert.

[0015] In der zweiten Stufe werden Alpha-Beta-ungesättigte Aldehyde in dem ersten Produktstrom oxidiert, um hauptsächlich Alpha-Beta-ungesättigte Carbonsäure unter Verwendung von Katalysator B mit einer Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{MO}_a\text{V}_b\text{Al}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{O}_z$ wie oben definiert, herzustellen.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Alpha-Beta-Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, durch die katalytische Dampf-Phasen-Oxidation von Olefinen, wie Propylen oder Isobutylen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur hocheffizienten Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch die Verwendung eines Einspeisegases mit einer besonderen Zusammensetzung. Bei der Herstellung von Acrylsäure durch eine zweistufige katalytische Dampf-Phasen-Oxidation von Propylen mit molekularem Sauerstoff oxidiert eine erste Stufe Propylen, um hauptsächlich Acrolein herzustellen, und die zweite Stufe oxidiert Acrolein, um hauptsächlich Acrylsäure herzustellen.

[0017] In bevorzugten Ausführungsformen wird eine Gasmischung der ersten Stufe zugeführt. Die Gasmischung enthält vorzugsweise ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit etwa C1 bis C5, am meisten bevorzugt Propylen oder Isobutylen, in einer Menge von 3% bis 90%; Sauerstoff in einer Menge von 2% bis 50%; Dampf in einer Menge von 5% bis 50%, bezogen auf das Volumen; und 5% bis 80% Inertgas oder Gas mit einer hohen spezifischen Wärme, wie Stickstoff, Argon, Propan, Kohlendioxid.

[0018] Zusätzlicher Sauerstoff in einer Menge von 2% bis 50% kann bei einer intermediären Stufe des Verfahrens oder bei mehreren Stufen in der Reaktionszone hinzugesetzt werden, um die Oxidationsgesamtreaktion zu regulieren und eine lange Katalysatorlebensdauer und eine hohe Produktivität der Acrylsäure zu erreichen. Der Teil der Menge an Sauerstoff, die bei einer intermediären Stufe oder bei mehreren Stufen hinzugesetzt wird, liegt vorzugsweise bei 2 bis 15 Vol.-%.

[0019] Ein katalytisches Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt Verbesserung bezüglich der Katalysatorleistung und/oder gute Katalysatorstabilität. Obgleich es nicht gewünscht ist, durch eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass diese Verbesserungen einer niedrigen ΔT der Reaktion und der Einführung von Sauerstoff bei mehreren oder intermediären Stufen der Reaktionszonen zuzuschreiben ist, um das Ausmaß der Exothermie zu regulieren und die Reaktionsmischung außerhalb von explosiven Regimen oder explosiven Bereichen zu halten. Außerdem sind Katalysatoren, die bereitgestellt werden, um die Reaktionen durchzuführen, relativ aktiv bei niedriger Temperatur als Temperaturen, die im Stand der Technik beschrieben werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0020] Die [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm, welches das Verfahren der Erfindung veranschaulicht.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0021] In einer bevorzugten Reaktionsgaszusammensetzung liegt ein Gehalt an Olefin, zum Beispiel Propylen oder Isobutylen, im Bereich von 1 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Vol.-%; ein Gehalt an Sauerstoff (Luft, molekularer Sauerstoff oder einer Mischung davon) im Bereich von 5 bis 40 Vol.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Vol.-%; ein Gehalt an Kohlendioxid im Bereich von 3 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Vol.-%, mit einem Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoff und Kohlendioxid im Bereich von 20 bis 80 Vol.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Vol.-%; und einem Dampfgehalt im Bereich von 3 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Vol.-%.

[0022] Vorzugsweise wird der molekulare Sauerstoff als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas mit einer Reinheit von mindestens 95 Vol.-% zugeführt.

[0023] Vorzugsweise kann Recyclgas, das durch Abtrennen von Carbonsäure, z. B. Acrylsäure, von dem gemischten Reaktionsgas, welches durch die Reaktion der zweiten Stufe hergestellt wird, in die Reaktion der ersten Stufe eingespeist werden, was einen großen thermischen Effekt sowie eine Regulierung der ΔT der Reaktion bewirken kann. Zweckdienlicherweise ist der Dampf, der der Reaktion der ersten Stufe zuzuführen ist, der Dampf, welcher in dem Recyclgas enthalten ist, das durch Abtrennen von Acrylsäure von dem gemischten Reaktionsgas erhalten wird, das durch die Reaktion der zweiten Stufe hergestellt wird. Aufbaugase können gespült werden.

[0024] Vorzugsweise wird die Reaktion in der ersten Stufe in Gegenwart eines Oxidkatalysators A (KAT-A) durchgeführt, wie es vollständiger in der US-Patentanmeldung Seriennummer 09/560989 beschrieben ist, und die Reaktion in der zweiten Stufe wird in Gegenwart eines Sauerstoffkatalysators B (KAT-B) durchgeführt, wie es vollständiger in der US-Patentanmeldung Seriennummer 09/560988 beschrieben ist.

[0025] KAT-A ist ein Mischmetalloxid-Katalysator in einer Zusammensetzung der Formel: $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{X}^1_e\text{X}^2_f\text{X}^3_g\text{O}_z$ worin

X^1 = mindestens eines oder mehrere von Co, Ni, V, Pt, Rh ist

X^2 = mindestens eines oder mehrere von Al, Ga, Ge, Mn, Nb, Zn, Ag, P, Si, W ist

X^3 = mindestens eines oder mehrere von K, Mg, Rb, Ca, Sr, Ba, Na ist

O = Sauerstoff ist

a 1 ist,

$0 < b \leq 0,3$,

$0 < c \leq 0,9$,

$0 < d \leq 0,9$,

$0 < e \leq 0,9$,

$0 < f \leq 0,9$,

$0 < g \leq 0,3$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt.

[0026] KAT-B ist ein Mischmetalloxid-Katalysator in einer Zusammensetzung der Formel: $\text{MO}_a\text{V}_b\text{Al}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{O}_z$ worin

X = W oder Mn oder beides ist

Y = mindestens eines oder mehrere von Pd, Sb, Ca, P, Ga,

Ge, Si, Mg, Nb, K ist,

O der Valenzsauerstoff ist und

a 1 ist,

b 0,01 bis 0,9 ist,

$0 < c \leq 0,2$,

$0 < d \leq 0,5$,

$0 < e \leq 0,5$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt.

[0027] Die Katalysatoren A und B können über Trägern in Form von Gestaltbildungen oder in fluidisierter Form verwendet werden. Geeignete Träger für den Katalysator schließen Aluminiumoxid, Silica, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Zeolite, Siliciumcarbid, MO-Carbid, Molekularsiebe und andere mikroporöse oder nicht poröse Materialien und Mischungen davon ein. Trägermaterial kann mit Säuren wie HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , Persäuren oder Heteropolysäuren und Alkalibasenmaterialien vorbehandelt werden. Wenn auf einem Träger verwendet, umfasst der geträgerte Katalysator für gewöhnlich etwa 5 bis 90 Gew.-% der Katalysatorzusammensetzung, wobei der Rest Trägermaterial ist.

[0028] Die Reaktionswärme zum Oxidationsprozess steht in Verbindung mit der Konzentration des Sauerstoffs oder dem Ausmaß der Oxidationsreaktion, was schließlich die Reaktionsproduktselektivität beeinflusst. Für ein Zwei-Stufen-Oxidationsverfahren hält die Zugabe von Sauerstoff auf intermediärem Level die Ausbeute aufrecht, wohingegen sie einen positiven Effekt auf die Menge an erzeugter Wärme und der Abführung aus der Reaktionszone hat. Dies führt zu einer optimalen Rate der partiellen Oxygenierung oder Gesamttoxidation, und zwar in Abhängigkeit von dem Typ des Katalysators. Darüber hinaus können Propan, Kohlendioxid und andere Gase mit hoher spezifischer Wärmekapazität ebenfalls verwendet werden, um die Reaktionswärme abzuführen, um die Möglichkeit einer Explosion zu eliminieren. Dampf in einer angemessenen Menge als eine gleichzeitige Einspeisung wird verwendet, um die Desorption der Hauptprodukte der katalytischen Dampf-Phasen-Oxidation vom Propylen, d.h. Acrolein und Acrylsäure, zu fördern. Die Anwesenheit des Dampfes mit Recyclgasen wie Kohlendioxid erhöht ebenfalls die Rate der Oxygenierung.

[0029] Die erste Stufe der Reaktion wird im Bereich von 250°C bis 450°C, vorzugsweise von 270°C bis 390°C, durchgeführt, bei einer Kontaktzeit zwischen der Reaktionsmischung und dem Katalysator von vorzugsweise etwa 0,01 Sekunden bis 100 Sekunden, stärker bevorzugt von 0,1 Sekunden bis 10 Sekunden; und einer Raum-Stunden-Geschwindigkeit vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 50 000 h⁻¹, stärker bevorzugt von etwa 100 bis 10 000 h⁻¹. Das Reaktionsprodukt zeigt eine Umwandlung von Olefinen im Bereich von vorzugsweise nicht weniger als 90 Mol-%, stärker bevorzugt von nicht weniger als 97 Mol-%. Bei bevorzugten Bedingungen für die Oxidation der zweiten Stufe liegt die Reaktionstemperatur vorzugsweise im Bereich von 180°C bis 370°C, stärker bevorzugt von 200°C bis 350°C, und die Kontaktzeit liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 10 Sekunden, stärker bevorzugt von 1 bis 6,0 Sekunden. Der Zwei-Stufen-Vorgang zeigt eine Reaktionsproduktausbeute pro Durchgang von vorzugsweise nicht weniger als 85 Mol-%, stärker bevorzugt von nicht weniger als 88 Mol-%.

[0030] Die Ausdrücke "Umwandlung" und "Ausbeute pro Durchgang" wie hierin verwendet, sind wie folgt definiert:

$$\text{Umwandlung (\%) an Olefin} = \frac{\text{Mol an umgewandeltem Olefin}}{\text{Mol an zugeführtem Olefin}} \times 100$$

$$\text{Ausbeute pro Durchgang (\%) an Carbonsäure} = \frac{\text{Mol an hergestellter Carbonsäure}}{\text{Mol an zugeführtem Olefin}} \times 100$$

[0031] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung des Zwei-Stufen-Verfahrens zur Herstellung von Carbonsäure gemäß einer Ausführungsform der Erfindung. Als nicht-beschränkende Beispiele kann POR für einen Propylen-Oxidationsreaktor stehen, kann AOR für eine Acrolein-Oxidationsreaktion stehen, kann ACE Acrolein bedeuten, kann ACA für Acrylsäure stehen. Eine Einspeisung, die Olefin **1** (z. B. Propylen) (ebenfalls Dampf und inertes Verdünnungsmittel (z. B. N₂, CO₂)) und Sauerstoff **2** umfasst, wird in den Oxidationsreaktor **3** (POR) eingespeist, welcher einen Katalysator der ersten Stufe **4** (KAT-A) enthält, welcher Olefin enthaltendes (z. B. Propylen) Ausgangsmaterial, mit Sauerstoff zu Aldehyd (z. B. Acrolein), Wasser und Kohlendioxid umwandelt. Der Abfluss **5** vom POR-Reaktor **1**, umfassend Aldehyd (z. B. ACA), (ebenfalls nicht oxidiertes Olefin, z. B. C₃H₆; CO₂, N₂ und H₂O) wird über den optionalen Wärmeaustauscher **8** zum Reaktor **6** der zweiten Stufe (AOR), enthaltend Katalysator **7** (KAT-B), gespeist. Der Wärmeaustauscher **8** erlaubt die Einstellung der Temperatur der Einspeisung zum Reaktor der zweiten Stufe **6**. Gegebenenfalls können die zwei Katalysatoren KAT-A und KAT-B in einem Reaktor in Form einer physikalischen Mischung oder in einer alternierenden Schichtform (nicht gezeigt) vorliegen. Eine geeignete Menge an Sauerstoff in der Leitung **9** wird dem Reaktor der zweiten Stufe **6** hinzugesetzt, und zwar in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen für die Oxidation von Aldehyd zu Carbonsäure (z. B. Acrolein zu Acrylsäure). Ebenfalls kann unter Verwendung einer geeigneten Reaktorkonfiguration Sauerstoff mittels eines Reaktors mit einem Mehrfach-Injektions-System hinzugefügt werden, z. B. wenn einer der Reaktanten (Oxidans) eingeführt wird und durch mikroporöse oder mesoporöse Materialien oder eine Konfiguration von Löchern, welche in regelmäßigen oder zufälligen Intervallen in dem Reaktor angeordnet sind (nicht gezeigt) eingeführt und reguliert wird. Der Ausfluss **10** von dem Reaktor der zweiten Stufe **6** (AOR), umfassend Carbonsäure (z. B. Acrylsäure (ACC), auch H₂O und CO₂), wird der Gas/Flüssigkeits-Trenneinheit **11** eingespeist, wobei die Gase, CO₂ und Stickstoff (inert) einschließend, von der flüssigen Carbonsäure und Wasser abgetrennt werden. Die Inertgasströme **12**, welche CO₂ und N₂ umfassen, von der Gas/Flüssigkeits-Trenneinheit **11** werden durch die Kohlendioxid-Entfernungseinheit **13** im Kreislauf laufen gelassen, und der Strom **14** von der Kohlendioxid-Entfernungseinheit **13** wird durch die Leitungen **20** und **22** zu dem Einspeisestrom **1** zum Reaktor der ersten Stufe **3** rückgeführt. Gegebenenfalls können die Gasströme **12** ebenfalls zum Reaktor der ersten Stufe **3** ohne der Kohlendioxidabsorption (nicht gezeigt) rückgeführt werden, wenn der Katalysator **4** (KAT-A) im Reaktor **3** nicht durch die Gegenwart von Kohlendioxid beeinflusst wird. Eine gleichzeitige Einspeisung von Kohlendioxid kann ebenfalls dabei helfen, das Ausmaß der exothermen Wärme der Reaktion zu regulieren. Der Flüssigkeitsstrom **15** von der Trenneinheit **11** wird zur Destillationseinheit **16** gespeist, wo Kohlendioxid (z. B. Acrylsäure) **17** von Wasser **18** abgetrennt wird, und Wasser **18** kann zur Reaktoreinheit der ersten Stufe **3** über die Leitungen **19**, **20** und **22** rückgeführt werden. Gase und Wasser in den Strömen **14** und **19** können zum Strom **20** vereinigt werden und teilweise in der Spüleinheit **21** gespült werden, um den Aufbau von Gasen zu regulieren, bevor sie zur Reaktoreinheit der ersten Stufe **3** zugeführt werden.

[0032] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, jedoch ist die Erfindung nicht auf diese Arbeitsbeispiele beschränkt.

Beispiel

[0033] Erst-Stufen-Katalysator (Kat A)-Herstellung: $\text{MO}_1\text{Pd}_{0,157\text{e}-4}\text{Bi}_{0,09}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,123}\text{V}_{4,69\text{e}-3}\text{K}_{5,33\text{e}-3}$

[0034] Ammoniummetavanadat (Aldrich Chemicals, Assay = 99,0%) in einer Menge von 0,11 g wurde destilliertem Wasser hinzugesetzt und unter Rühren auf 90°C erhitzt. Es wurde eine gelbfarbige Lösung mit einem pH-Wert zwischen 4 und 7 erhalten (Lösung A). 8,75 Gramm Bismutnitrat, 16,2 Gramm Eisen(III)-nitrat und 46,68 Gramm Cobaltnitrat wurden mit Wasser der Lösung A unter kontinuierlichem Rühren hinzugesetzt, gefolgt von einer langsamen Zugabe der erforderlichen Menge an Palladium-, Kalium-, und Aluminiumsalzlösung zur Mischung. Ammoniumparamolybdattetrahydratisiert (Aldrich Chemicals A.C.S.-12054-85-2), in einer Menge von 35,4 Gramm wurde zu der Lösung gegeben, und die Mischung wurde dann getrocknet. Der resultierende Feststoff wurde in einem Ofen bei 100°C–120°C getrocknet. Das getrocknete Material wurde auf Raumtemperatur gekühlt und im Bereich von 300°C bis 600°C calciniert. Zwei-Stufen-Katalysator-(Kat B)-Herstellung: $\text{MO}_1\text{V}_{0,396}\text{Al}_{2,04\text{e}-1}\text{Mn}_{8,96\text{e}-2}\text{Sb}_{2,51\text{e}-2}\text{Ca}_{6,89\text{e}-3}$

[0035] Ammoniummetavanadat (Aldrich Chemicals, Assay = 99,0%) in einer Menge von 5,7 Gramm wurde destilliertem Wasser hinzugesetzt und auf 90°C unter Rühren erhitzt. Eine gelbfarbige Lösung mit einem pH-Wert zwischen 4 und 7 wurde erhalten (Lösung A). 0,45 Gramm Antimontrioxid und 11 Gramm Oxalsäure wurden mit Wasser der Lösung unter kontinuierlichem Rühren hinzugesetzt, gefolgt von einer langsamen Zugabe zu der Mischung der erforderlichen Menge an Calcium-, Aluminium- und Mangansalzlösung. Ammoniumparamolybdattetrahydratisiert (Aldrich Chemicals A.C.S.-12054-85-2) in einer Menge von 21,7 Gramm wurde der Lösung hinzugesetzt. Der resultierende Feststoff wurde in einem Ofen bei 100°C–120°C getrocknet. Das getrocknete Material wurde auf Raumtemperatur gekühlt und in einem Bereich von 300°C bis 600°C calciniert.

[0036] 4 ccm des Katalysators A mit einer Maschengröße von 40–60 wurde in einen röhrenförmigen Reaktor aus nicht rostendem Stahl gepackt (erste (I) Stufe). Der Reaktor wurde in ein blubberndes Sandbad gestellt und auf 330°C erhitzt. 4 ccm an Katalysator B mit einer Maschengröße von 40–60 wurde in einen anderen röhrenförmigen Reaktor gepackt (zweite (II) Stufe), in ein Sandbad eines ähnlichen Typs gestellt und auf 235°C erhitzt. Die zwei Reaktoren wurden in so einer Weise miteinander verbunden, so dass der Ablauf des Reaktors der ersten Stufe in den zweiten Reaktor, welcher den Katalysator der zweiten Stufe enthielt, eingeführt wurde. Ein gemischtes Gas, welches Propylen, Sauerstoff, Dampf und Stickstoff enthielt, wurde mit einem Fluss von 8 Litern/Stunde dem Reaktor der ersten (I) Stufe eingeführt. Eine zusätzliche Menge an Sauerstoffgas wurde bei einer intermediären Stufe zwischen dem Reaktor I und Reaktor II eingeführt. Ablaufgas des Reaktors der zweiten (II) Stufe wurde einem Kondensator zugeführt, wo Acrylsäure in Form einer wässrigen Lösung unter Verwendung von Wasser, das Polymerisationsinhibitor, Hydrochinon, enthielt, gesammelt wurde. Das Produkt zeigte fast eine vollständige Umwandlung von Propylen mit einer 90%igen Ausbeute bzgl. Acrylsäure. Es wurde eine Gesamt $\pm 4 \Delta T$ der Reaktion festgestellt. Die Reaktion wurde während eines Zeitraums von 8 000 Stunden fortgesetzt, ohne irgendein Zeichen an Deaktivierung von Katalysatoren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure unter Verwendung einer zweistufigen katalytischen Dampfphasen-Oxidation von Olefinen, umfassend die Einführung in einen Erst-Stufen-Reaktor eines Einspeisestroms, umfassend Olefine, Sauerstoff, Dampf und Inertgas;

das Kontaktieren des Einspeisestroms in dem Erst-Stufen-Reaktor mit einer Katalysatorzusammensetzung, umfassend einen Katalysator der Formel $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{X}^1_e\text{X}^2_f\text{X}^3_g\text{O}_z$ worin

X^1 = mindestens eines oder mehrere von Co, Ni, V, Pt, Rh ist

X^2 = mindestens eines oder mehrere von Al, Ga, Ge, Mn, Nb, Zn, Ag, P, Si, W ist

X^3 = mindestens eines oder mehrere von K, Mg, Rb, Ca, Sr, Ba, Na ist

0 = Sauerstoff ist

a 1

$0 < b \leq 0,3$,

$0 < c \leq 0,9$,

$0 < d \leq 0,9$,

$0 < e \leq 0,9$,

$0 < f \leq 0,9$,

$0 < g \leq 0,3$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt, wobei das Kontaktieren in dem Erst-Stufen-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 250°C bis 450°C geschieht;

das Einführen des Produktes der ersten Stufe in einen Zweit-Stufen-Reaktor;

das Kontaktieren des Produktes der ersten Stufe in dem Zweit-Stufen-Reaktor mit einer Katalysatorzusammensetzung, umfassend einen Katalysator der Formel $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Al}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{O}_z$ worin

x = w oder Mn oder beides ist

Y = mindestens eines oder mehrere von Pd, Sb, Ca, P, Ga, Ge, Si, Mg, Nb, K ist,

0 der Valenzsauerstoff ist und

a 1 ist,

b 0,01 bis 0,9 ist,

$0 < c \leq 0,2$,

$0 < d \leq 0,5$,

$0 < e \leq 0,5$,

z eine Zahl ist, welche den Wertigkeiten der anderen Elemente in der Formel genügt; wobei das Kontaktieren in dem Zweit-Stufen-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180°C bis 350°C erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend das Einführen von Sauerstoff in den Produktstrom, intermediär zwischen der ersten und zweiten Stufe oder bei mehreren Stufen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Olefine Propylen oder Isobutylen sind und die Carbonsäuren Acrylsäure oder Methacrylsäure sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Einspeisestrom Olefine in einer Menge von 2 bis 50 Vol-%, Sauerstoff in einer Menge von 3 bis 40 Vol-%, Dampf in einer Menge von 3 bis 50 Vol-% und Inertgas in einer Menge von 3 bis 80 Vol-% umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Einspeisestrom Olefine in einer Menge von 5 bis 30 Vol-%, Sauerstoff in einer Menge von 5 bis 30 Vol-%, Dampf in einer Menge von 5 bis 40 Vol-% und Inertgas in einer Menge von 5 bis 75 Vol-% umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Inertgas Stickstoff, Propan, Argon, Kohlendioxid oder Mischungen davon umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Bedingungen in der ersten Stufe einen Druck von 1 atm bis 30 atm umfassen und die Bedingungen in der zweiten Stufe einen Druck von 1 atm bis 30 atm umfassen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Sauerstoff in Form von molekularem Sauerstoff, Luft oder einer Mischung davon vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Teil der Menge an Sauerstoff zwischen der ersten und zweiten Stufe oder bei mehreren Stufen eingeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Teil der Menge an Sauerstoff 2 bis 15 Vol-% ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umwandlung von Olefinen in der Erst-Stufen-Reaktion mindestens 90% beträgt und die Umwandlung von Aldehyden in der Zweit-Stufen-Reaktion mindestens 95% beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Olefin Propylen umfasst, das Carbonsäureprodukt Acrylsäure umfasst und die Umwandlung von Propylen in einem Einmal-Durchgangs-Verfahren eine Produktausbeute von mindestens 88% Acrylsäure erzeugt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Sauerstoff als ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas mit einer Reinheit von mindestens 90 Vol-% zugeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Olefine Ethylen, Propylen, iso-Butylen oder n-Butylen umfassen; die Aldehyde Acetaldehyd, Acrolein oder Methacrolein umfassen; und Carbonsäuren, welche den Aldehyden entsprechen, in dem Verfahren hergestellt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Produkt der zweiten Stufe ferner Abgas umfasst, und das Verfahren ferner das Abtrennen des Abgases von dem Carbonsäureprodukt der zweiten Stufe und das Rückführen des Abgases zu der ersten Stufe umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das abgetrennte Abgas Dampf enthält, welches zu der ersten Stufe rückgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

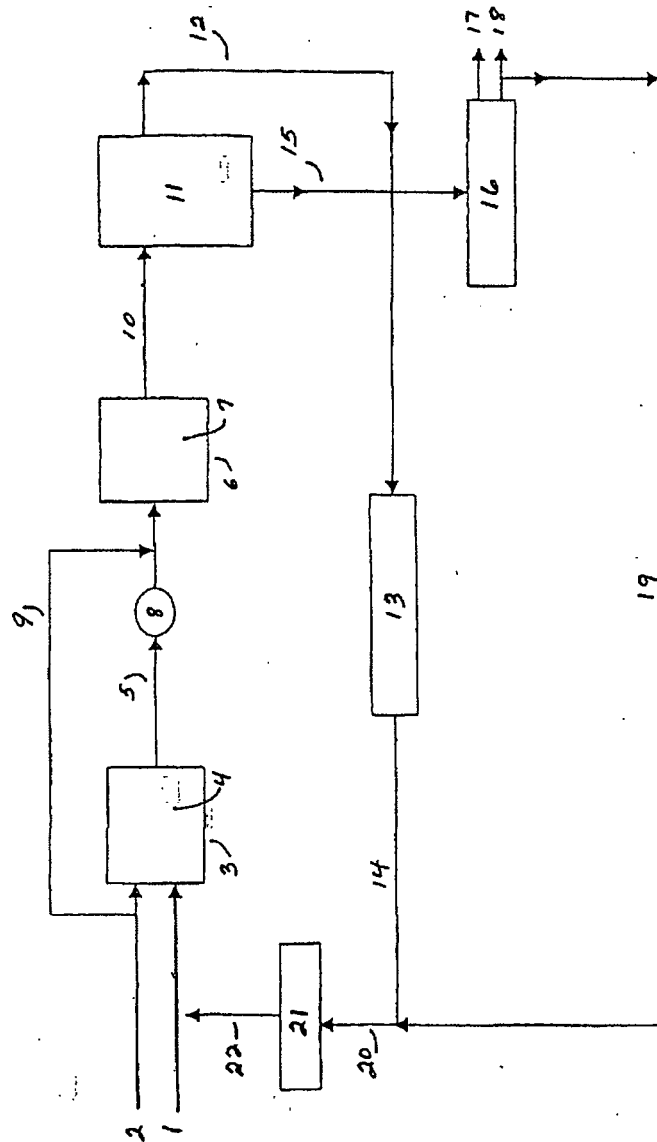


Fig. 1