

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. Juni 2011 (09.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2011/067363 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 51/235 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068793

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Dezember 2010 (03.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09178015.5 4. Dezember 2009 (04.12.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Sabine [DE/  
DE]; Freinsheimer Str. 4, 67117 Limburgerhof (DE).  
GITTER, Markus [DE/BE]; Avenue des Nenuphars 30  
Bte 21, B-1160 Brussels (BE). CREMER, Ulrich  
[DE/DE]; R 7, 39, 68161 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER KINZEBACH; Sternwartstr.  
4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

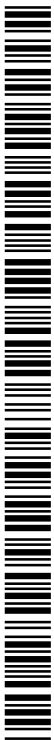
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)

(54) Title: PRODUCING ACETALDEHYDE AND/OR ACETIC ACID FROM BIOETHANOL

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON ACETALDEHYD UND/ODER ESSIGSÄURE AUS BIOETHANOL

(57) Abstract: The invention discloses a method for producing acetaldehyde and/or acetic acid, according to which method a gaseous flow, containing molecular oxygen, ethanol and at least one impurity selected from sulphur compounds, is brought into contact at a high temperature with a sulphur-resistant oxidation catalyst. The ethanol is preferably obtained from a biomass. Said sulphur-resistant oxidation catalyst comprises, for example, vanadium oxide and at least one oxide of zirconium, titanium and aluminium. In one embodiment, the gaseous flow is converted, on the sulphur-resistant oxidation catalyst, into a first oxidation mixture, acetaldehyde being the predominant oxidation product, and said first oxidation mixture is converted, on another oxidation catalyst, into a second oxidation mixture, acetic acid being the predominant oxidation product. Said other oxidation catalyst comprises, for example, a multi-metal oxide containing at least molybdenum and vanadium.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure bringt man einen gasförmigen Strom, der molekularen Sauerstoff, Ethanol und wenigstens eine unter Schwefelverbindungen ausgewählte Verunreinigung enthält, bei erhöhter Temperatur mit einem schwefelresistenten Oxidationskatalysator in Kontakt. Das Ethanol ist vorzugsweise aus Biomasse gewonnen. Der schwefelresistente Oxidationskatalysator umfasst z. B. Vanadiumoxid und wenigstens ein Oxid von Zirkonium, Titan und Aluminium. In einer Ausführungsform setzt man den gasförmigen Strom an dem schwefelresistenten Oxidationskatalysator zu einem ersten Oxidationsgemisch um, worin Acetaldehyd das überwiegende Oxidationsprodukt ist, und setzt das erste Oxidationsgemisch an einem weiteren Oxidationskatalysator zu einem zweiten Oxidationsgemisch um, worin Essigsäure das überwiegende Oxidationsprodukt ist. Der weitere Oxidationskatalysator umfasst z.B. ein Multimetalloxid, das zumindest Molybdän und Vanadium enthält.



WO 2011/067363 A2

## Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure aus Bioethanol

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure aus Ethanol, das wenigstens eine unter Schwefelverbindungen ausgewählte Verunreinigung enthält, insbesondere aus Bioethanol.

10 Die Herstellung von Essigsäure durch Oxidation von Ethanol ist bekannt. Im industriellen Maßstab werden vor allem heterogen katalysierte Reaktionen in der Gasphase durchgeführt, da hierbei eine Abtrennung des Katalysators aus dem Oxidationsprodukt nicht erforderlich ist.

15 Die GB 1 301 145 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer aliphatischen Monocarbonsäure aus einem Alkanol mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen, bei dem man das Alkanol in Dampfform in eine Reaktionszone mit einem festen, Palladiummetall enthaltenden Katalysator einführt und mit einem sauerstoffhaltigen Gas umsetzt.

20 Die EP-A 0294846 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer organischen Säure durch katalytische Oxidation eines Alkohol im Kontakt mit einem kalzinierten Mischoxidkatalysator der Zusammensetzung:  $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$  worin Z abwesend ist oder für ein bestimmtes Metall steht.

25 Die US 5,840,971 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch kontrollierte Oxidation von Ethanol. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, dessen aktive Masse aus Vanadium, Titan und Sauerstoff besteht.

30 Die DE 1097969 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Dehydrierung von primären aliphatischen Alkoholen unter Anwendung eines mit Chromaten aktivierten Kupferkontaktes.

35 Als Ausgangsmaterial für die Essigsäureherstellung kommt zunehmend Bioethanol in Betracht. Als Bioethanol bezeichnet man Ethanol, das ausschließlich aus Biomasse, d. h. nachwachsenden Kohlenstoffträgern hergestellt wurde. Die in der Biomasse enthaltenen Polysaccharide in Form von Stärke oder Cellulose werden enzymatisch zu Glucose aufgespalten und diese anschließend zu Ethanol vergoren.

40 Bioethanol enthält herstellungsbedingt Verunreinigungen, insbesondere Schwefelverbindungen. Schwefelverbindungen sind wirksame Katalysatorgifte, die zur Bildung katalyseinaktiver Metallsulfide auf vielen Katalysatoroberflächen, insbesondere von Edelmetallen, führen können. Eine Reinigung des Bioethanols zur Entfernung der Schwefelverbindungen ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht zweckmäßig.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure aus Bioethanol anzugeben, bei dem eine vorhergehende Aufreinigung des Bioethanols nicht erforderlich ist.

5

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure, wobei man einen gasförmigen Strom, der molekularen Sauerstoff, Ethanol und wenigstens eine unter Schwefelverbindungen ausgewählte Verunreinigung enthält, bei erhöhter Temperatur mit einem schwefelresistenten Oxidationskatalysator in Kontakt bringt.

10

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Ethanol um Bioethanol, d. h. Ethanol, das aus Biomasse gewonnen ist. Der gasförmige Strom enthält im Allgemeinen 2 bis 100 ppm, meist 5 bis 50 ppm, Schwefelverbindungen, bezogen auf den Ethanolgehalt. Die Bestimmung des Gehalts an Schwefelverbindungen kann durch Gaschromatographie erfolgen. Die Schwefelverbindungen umfassen organische Schwefelverbindungen, insbesondere Dimethylsulfat und/oder Dimethylsulfoxid.

15

Ein Oxidationskatalysator wird als "schwefelresistent" bezeichnet, wenn die Konzentration an organischen Schwefelverbindungen, z. B. Dimethylsulfoxid, im eingesetzten Ethanol, die erforderlich ist, um die Aktivität des Katalysators innerhalb von 200 Betriebsstunden auf 90 % (der anfänglichen Aktivität) abzusenken, größer als 500 ppm (bezogen auf den Ethanolgehalt) ist. Die Aktivität kann geeigneterweise als Ethanol-Umsatz bei einer Katalysatorbelastung von 50-200 g<sub>Ethanol</sub>/l.h bestimmt werden, z. B. bei 80 g Ethanol/ l Kat und Stunde.

20

25

Bevorzugte schwefelresistente Oxidationskatalysatoren umfassen als katalytisch aktiven Bestandteil Vanadiumoxid; stärker bevorzugte Katalysator umfassen neben Vanadiumoxid wenigstens ein Oxid von Zirkonium, Titan und/oder Aluminium.

30

Vanadiumoxid enthaltende Katalysatoren sind an sich bekannt. Sie sind z. B. durch folgende Verfahren erhältlich:

35

i) Imprägnieren eines porösen Trägers mit einer Lösung einer Vanadiumverbindung, Entfernen des Lösungsmittels und Calcinieren des imprägnierten Trägers, siehe z. B. die US 4,048,112;

40

ii) Behandeln von feinteiligem Titandioxid mit einer Vanadiumverbindung, gegebenenfalls Aufbringen der Zusammensetzung auf einen inerten Träger und Calcinieren, siehe z. B. die US 3,464,930;

- iii) Behandeln von Titandioxid mit Wasser und Vanadiumoxychlorid, bis der gewünschte Vanadiumgehalt erreicht ist, siehe z. B. die US 4,228,038;
- iv) Neutralisieren einer salzsauren Lösung von Vanadiumpentoxid und Titan-tetra-  
5 chlorid, siehe z. B. die US 3,954,857;
- v) Mischen eines Vanadylalkoxids mit einem Titanalkoxid in einer wässrigen Lösung und Calcinieren des Präzipitats, siehe z. B. die US 4,448,897.
- 10 Aufgrund der leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien ist die Herstellungsmethode (i) im Allgemeinen bevorzugt. Als poröse Träger eignen sich z. B. Zirkondioxid, Titandioxid oder Aluminiumoxid. Der Träger kann eine beliebige geeignete Form einnehmen, z. B. Kugeln, Ringe, Pellets, Strangextrudate oder Honigwabenform. Er kann geeigneterweise eine mittlere Teilchengröße von 2,5 bis 10 mm aufweisen. Geeignete Vanadium-  
15 umverbindung sind z. B. Vanadiumpentoxid oder ein Vanadiumsalz wie Vanadylsulfat, Vanadylchlorid oder Ammoniummetavanadat, die vorzugsweise in Gegenwart eines Komplexbildners, wie Oxalsäure, in Wasser gelöst werden.

20 Auf das Imprägnieren kann ein fakultativer Trocknungsschritt folgen, bei dem das Lösungsmittel z. B. bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C entfernt wird. Der imprägnierte Träger wird dann bei einer Temperatur von wenigstens 450 °C, z. B. 500 bis 800 °C calciniert. Das Calcinieren kann in Gegenwart von Sauerstoff, z. B. an der Luft, oder in einer inerten Atmosphäre erfolgen.

25 Der getrocknete und/oder calcinierte Träger kann gegebenenfalls erneut imprägniert werden, um eine gewünschte Beladung mit Vanadiumoxid zu erreichen.

Bei der Herstellungsmethode (ii) wird feinteiliges Titandioxid, vorzugsweise in der Anatas-Modifikation, mit einer Vanadiumverbindung behandelt, z. B. mit einer Lösung einer  
30 Vanadiumverbindung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie Formamid, ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Die Lösung kann gegebenenfalls Komplexbildner, wie Oxalsäure, enthalten. Alternativ kann man das feinteilige Titandioxid unter hydrothermischen Bedingungen mit einer schwerlöslichen Vanadiumverbindung wie Vanadiumpentoxid behandeln.

35 Die erhaltene Zusammensetzung kann sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschliessenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten  
40 zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Ver-

stärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig.

5

Alternativ wird mit der erhaltenen pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten Vorläufermasse ein inerte Träger beschichtet, wobei ein so genannter Schalenkatalysator erhalten wird. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, z. B. durch Aufsprühen in einer Dragiertrommel, Beschichtung in einer Wirbelschicht- oder Pulverbeschichtungsanlage.

10

Zweckmäßigerweise verwendet man zur Beschichtung der Trägerkörper eine Suspension der aufzubringenden Masse. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Masse wird zweckmäßigerweise im Bereich z. B. in einer Schichtdicke von 10 µm bis 2 mm gewählt.

15

Als Trägermaterialien können dabei übliche Katalysatorträger verwendet werden, wobei nicht-poröse Träger bevorzugt sind. Geeignete nicht-poröse inerte Träger sind Materialien, die im Wesentlichen frei von Poren sind oder eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen, vorzugsweise weniger als 3 m<sup>2</sup>/g. In Betracht kommen Quarz, Kieselglas, gesinterte Kieselsäure, Sinter- oder Schmelztonerde, Porzellan, Sinter- oder Schmelzsilikate, wie Aluminiumsilicat, Magnesiumsilicat, Zinksilicat, Zirkonsilicat und insbesondere Steatit. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt sind. Geeignet ist die Verwendung von im Wesentlichen unporösen Trägern aus Steatit. Der Träger kann geeigneterweise eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 10 mm aufweisen.

20

25

Die nach den Herstellungsweisen (iii) bis (iv) erhaltenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen können ebenfalls auf einen inerten Träger aufgebracht werden, wie vorstehend beschrieben.

30

Im Allgemeinen umfasst der schwefelresistente Oxidationskatalysator 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

35

Die Umsetzung kann in einem beliebigen Reaktor zur Durchführung heterogen katalysierter Reaktionen in der Gasphase durchgeführt werden, wobei der Katalysator als Festbett oder Wirbelschicht angeordnet sein kann. Es eignen sich z. B. Wirbelschichtreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Mikroreaktoren. Rohrbündelreaktoren und Mikroreaktoren sind im Allgemeinen bevorzugt.

40

Ein Rohrbündelreaktor besteht aus einer Vielzahl von Reaktorrohren, in welchen ein Festbett des Katalysators angeordnet ist, die zur Beheizung und/oder Kühlung von einem Wärmeträgermedium umgeben sind. Im Allgemeinen enthalten die technisch  
5 eingesetzten Rohrbündelreaktoren mehr als drei bis mehrere zehntausend parallel geschaltete Reaktorrohre.

Herkömmliche Reaktoren und Mikroreaktoren unterscheiden sich durch ihre charakteristische Dimension und insbesondere durch die charakteristische Dimension ihrer Reaktionszone. Unter der charakteristischen Dimension einer Einrichtung, z.B. eines Reaktors, versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung die kleinste, zur Strömungsrichtung senkrechte Ausdehnung. Die charakteristische Dimension der Reaktionszone eines Mikroreaktors ist deutlich kleiner als die eines herkömmlichen Reaktors (z.B. wenigstens um den Faktor 10 oder wenigstens um den Faktor 100 oder wenigstens um den Faktor 1000) und liegt üblicherweise im Bereich von hundert Nanometern bis einigen zig Millimetern. Häufig liegt sie im Bereich von 1 µm bis 30 mm.  
10  
15

Im Allgemeinen enthält der gasförmige Strom 0,5 bis 20 Vol.%, insbesondere 1 bis 5 Vol.-%, Ethanol.  
20

Im Allgemeinen enthält der gasförmige Strom 0,5 bis 20 Vol.%, insbesondere 5 bis 10 Vol.-%, Sauerstoff.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält der gasförmige Strom außerdem Wasserdampf, vorzugsweise in einer Menge bis zu 40 Vol.-%, z. B. 1 bis 15 Vol.-%. Die Gegenwart von Wasserdampf erleichtert die Desorption der Oxidationsprodukte von der Katalysatoroberfläche und kann außerdem die Abfuhr der Reaktionswärme verbessern.  
25

Die Differenz auf 100 Vol.-% besteht in der Regel aus wenigstens einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff, z. B. Luftstickstoff.  
30

Die Umsetzung des gasförmigen Stroms am Oxidationskatalysator erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von 150 bis 300 °C, wobei bei höheren Temperaturen Essigsäure das überwiegende Oxidationsprodukt ist.  
35

Wenn Essigsäure das gewünschte Oxidationsprodukt ist, kann die Umsetzung einstufig oder mehrstufig, insbesondere zweistufig, durchgeführt werden. Bei mehrstufiger Durchführung wird das nach einer Stufe erhaltene intermediäre Oxidationsgemisch vorzugsweise nicht aufgearbeitet, sondern unverändert der darauf folgenden Stufe zugeführt.  
40

Eine mögliche Ausführungsform eines zweistufigen Verfahrens betrifft ein Verfahren, wobei man den gasförmigen Strom an dem schwefelresistenten Oxidationskatalysator zu einem ersten Oxidationsgemisch umsetzt, worin Acetaldehyd das überwiegende  
 5 Oxidationsprodukt ist, und das erste Oxidationsgemisch an einem weiteren Oxidationskatalysator zu einem zweiten Oxidationsgemisch umsetzt, worin Essigsäure das überwiegende Oxidationsprodukt ist.

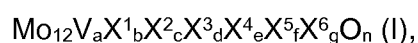
Der weitere Oxidationskatalysator kann als stromabwärts zur Schüttung des schwefelresistenten Oxidationskatalysators gelegene Schüttung im gleichen Reaktor angeordnet sein. Der Begriff stromabwärts bezieht sich dabei auf die Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms. Der Reaktor kann zwei Temperaturzonen aufweisen, wobei die Zone des weiteren Oxidationskatalysators unabhängig von der Zone des schwefelresistenten Oxidationskatalysators temperierbar ist.  
 10

Als Katalysator in der zweiten Stufe eignet sich ein beliebiger Gasphasen-Oxidationskatalysator, der Aldehyde selektiv zu Carbonsäuren oxidieren kann. Vorzugsweise umfasst der Oxidationskatalysator ein Multimetalloxid, das zumindest Molybdän und Vanadium enthält. Derartige Katalysatoren werden beispielsweise für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure verwendet.  
 15  
 20

Die zweistufige Oxidation von Ethanol zu Essigsäure gestattet eine bessere Kontrolle der Wärmeentwicklung. Die Beladung des Gasstroms mit Ethanol kann erhöht werden. Die Oxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure an Mo und V enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen erfolgt mit hoher Selektivität. Es wird eine hohe Essigsäureausbeute über beide Stufen erzielt.  
 25

Solche Mo und V enthaltende Multimetalloxidaktivmassen können beispielsweise der US-A 3775474, der US-A 3954855, der US-A 3893951 und der US-A 4339355 oder der EP-A 614872 bzw. EP-A 1041062 oder der WO 03/055835 bzw. WO 03/057653 entnommen werden. Insbesondere eignen sich auch die Multimetalloxidaktivmassen der DE-A 10 32 5487, DE-A 10 325 488, EP-A 427508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805, DE-AS 26 26 887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700 und DE-A 19 73 6105. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714 700 sowie der DE-A 19 73 6105.  
 30  
 35

Geeignete Multimetalloxidaktivmassen entsprechen der allgemeinen Formel I,



40

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $X^1 = \text{W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,}$   
 $X^2 = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,}$   
 $X^3 = \text{Sb und/oder Bi,}$   
 $X^4 = \text{eines oder mehrere Alkalimetalle,}$   
5  $X^5 = \text{eines oder mehrere Erdalkalimetalle,}$   
 $X^6 = \text{Si, Al, Ti und/oder Zr,}$   
 $a = 1 \text{ bis } 6,$   
 $b = 0,2 \text{ bis } 4,$   
 $c = 0,5 \text{ bis } 18,$   
10  $d = 0 \text{ bis } 40,$   
 $e = 0 \text{ bis } 2,$   
 $f = 0 \text{ bis } 4,$   
 $g = 0 \text{ bis } 40 \text{ und}$   
 $n = \text{eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedene-}$   
15  $\text{nen Elemente in IV bestimmt wird.}$

In bevorzugten Ausführungsformen die Variablen folgende Bedeutung:

- $X^1 = \text{W, Nb, und/oder Cr,}$   
20  $X^2 = \text{Cu, Ni, Co, und/oder Fe,}$   
 $X^3 = \text{Sb,}$   
 $X^4 = \text{Na und/oder K,}$   
 $X^5 = \text{Ca, Sr und/oder Ba,}$   
 $X^6 = \text{Si, Al, und/oder Ti,}$   
25  $a = 1,5 \text{ bis } 5,$   
 $b = 0,5 \text{ bis } 2,$   
 $c = 0,5 \text{ bis } 3,$   
 $d = 0 \text{ bis } 2,$   
 $e = 0 \text{ bis } 0,2,$   
30  $f = 0 \text{ bis } 1 \text{ und}$   
 $n = \text{eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedene-}$   
 $\text{nen Elemente in I bestimmt wird.}$

- 35 Die Mo und V enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt als Vollkatalysatoren eingesetzt werden. Sie können auch auf vorgeformte inerte Katalysatorträger aufgebracht sein.

- 40 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1: Herstellung eines Vanadiumoxid enthaltenden Oxidationskatalysators

380,0 g Wasser wurden in einem 2l-Becherglas vorgelegt und auf 55 °C erwärmt. Während des Aufheizens gab man 220,0 g Oxalsäure-dihydrat hinzu. Nach vollständiger Auflösung des Oxalsäure-dihydrats gab man in kleinen Portionen 116 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hinzu, wobei sich ein tiefblauer Vanadium-Komplex bildete. Nach vollständiger V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zugabe erwärmte man die Lösung auf 80 °C, rührte weitere 10 min und kühlte dann auf Raumtemperatur ab. Zu 135 ml der so erhaltenen Lösung gab man 97,5 g Titandioxid-Pulver (Anatas-Modifikation, BET etwa 20 m<sup>2</sup>/g) und dispergierte etwa 3 min bei 8000 U/min mit einem Ultra-Turax. Die erhaltene Dispersion wurde zur Beschichtung von Trägerformkörpern verwendet. Hierzu wurde die Dispersion in einer Beschichtungsanlage mit Hilfe einer Zweistoffdüse auf 150 g Steatit-Splitt (Durchmesser 1 bis 1,5 mm) aufgebracht (Innentemperatur der Beschichtungstrommel 120 °C; 200 U/min; Verdüsung mit etwa 250 NI/h Druckluft). Der beschichtete Träger wurde in eine Porzellanschale überführt und 3 h im Muffelofen bei 500 °C (Aufheizrampe 3 °C/min) unter Luft calciniert.

#### 15 Beispiel 2: Ethanol-Oxidation am Katalysator-Festbett

Zehn ml des Katalysators aus dem Beispiel 1 wurden als Festbett in einen elektrisch beheizten vertikalen Rohrreaktor (Durchmesser 15 mm, Länge 1000 mm) eingebaut. In der dem Gaseintritt zugewandten oberen Hälfte der Schüttung wurde der Katalysator mit 75 Gew.-% Steatit verdünnt, in der unteren Hälfte mit 66 Gew.-% Steatit. Die Länge der Katalysatorschüttung betrug etwa 250 mm. Auf beiden Seiten der Schüttung war jeweils eine Lage von 300 mm Steatitkugeln (2 bis 3 mm Durchmesser) angeordnet. Unter der Steatitschüttung befand sich ein Katalysatorstuhl mit etwa 100 mm Höhe.

25 Die Apparatur wurde von außen auf 240 °C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes Ethanol, verdampftes Wasser, Luft und Stickstoff zugefahren. Die Zusammensetzung des Gasstroms war 1,4 Vol.-% Ethanol, 14 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 5 Vol.-% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>. Das eingesetzte Ethanol wies einen Schwefelgehalt von 3 ppm auf. Im Reaktor herrschte ein Überdruck von 4 bar. Die HotSpot-Temperatur erreichte 260 °C.

30 Man erhielt bei einem Umsatz von Ethanol von mehr als 99 % eine Selektivität zu Acetaldehyd  $S_{\text{Acetaldehyd}}$  von 16 Mol-% und eine Selektivität zu Essigsäure  $S_{\text{Essigsäure}}$  von 80,5 Mol-%.

#### 35 Beispiel 3

Der Versuch aus Beispiel 2 wurde fortgeführt, wobei man jedoch Ethanol einsetzte, dem 20 ppm (bezogen auf Ethanol) Dimethylsulfoxid zugesetzt waren. Die Umsetzung wurde bei gleichen Bedingungen 400 h betrieben. Ein Rückgang des Ethanol-Umsatzes wurde nicht beobachtet. Die Summenselektivität  $S_{\text{Essigsäure}} + S_{\text{Acetaldehyd}}$  verbesserte sich um 0,5 Mol-%.

## Beispiel 4: Herstellung eines Zweitstufenoxidationskatalysators

127 g Kupfer(II)acetatmonohydrat wurden in 2700 g Wasser zu einer Lösung I gelöst. In 5500 g Wasser wurden bei 95 °C nacheinander 860 g Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat, 143 g Ammoniummetavanadat und 126 g Ammoniumparawolframathepta-  
5 hydrat zu einer Lösung II gelöst. Anschließend wurde die Lösung I auf einmal in die Lösung II eingerührt und das wässrige Gemisch bei einer Austrittstemperatur von 110 °C sprühgetrocknet. Danach wurde das Sprühpulver je kg Pulver mit 0,15 kg Wasser verknetet. Die Knetmasse wurde in einem mit einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch  
10 beschickten Umluftofen calciniert. Der Sauerstoffgehalt wurde dabei so eingestellt, dass am Ausgang des Umluftofens ein O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,5 Vol.-% bestand. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 300 °C aufgeheizt und anschließend während 6 h auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 400 °C aufgeheizt  
15 und diese Temperatur noch 1 h aufrechterhalten. Zur Einstellung des Ammoniakgehaltes der Calcinierungsatmosphäre wurden die Ofenbeladung O (g Katalysatorvorläufer pro l Innenvolumen des Umluftofens), der Eingangsvolumenstrom ES (NI/h) des Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches und die Verweilzeit VZ (sec) der Sauerstoff/Stickstoff-Beschickung (Verhältnis aus Innenvolumen des Umluftofens und Volumenstrom des  
20 zugeführten Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches) wie nachfolgend aufgelistet gewählt. Der verwendete Umluftofen wies ein Innenvolumen von 3 l auf. O: 250 g/l, VZ: 135 sec und ES: 80 NI/h.

Dem resultierenden katalytisch aktiven Material lag folgende Stöchiometrie zugrunde:  
25  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{O}_x$ .

Nach Mahlen des calcinierten, katalytisch aktiven Materials auf Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm wurden mit dem dabei resultierenden Aktivmassenpulver in einer Drehtrommel unporöse, oberflächenraue Steatitkugeln eines Durchmessers  
30 von 2 bis 3 mm unter Zusatz von Wasser beschichtet, so dass ein Aktivmassenanteil von 20 Gew.-% resultierte. Anschließend wurde mit 110 °C heißer Luft getrocknet.

## Beispiel 5: Zweistufige Ethanol-Oxidation am Katalysator-Festbett

35 Zehn ml des Katalysators aus dem Beispiel 1 wurden mit 10 ml Steatit-Splitt (1 bis 1,5 mm) verdünnt und als dem Gaseintritt zugewandtes Festbett in einen elektrisch beheizten Rohrreaktor (Durchmesser 15 mm, Länge 1000 mm) eingebaut. Angrenzend an diese erste Schüttung wurden 5 ml des Zweitstufenoxidationskatalysators von Beispiel 4 eingebracht.

40

Die Apparatur wurde von außen im Bereich der ersten Schüttung auf 185 °C, im Bereich der Schüttung des Zweitstufenoxidationskatalysators auf 220 °C aufgeheizt. Dem

Reaktor wurde verdampftes Ethanol, verdampftes Wasser, Luft und Stickstoff zugefahren. Die Zusammensetzung des Gasstroms war 1,6 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 6 Vol.-% O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>.

- 5 Man erhielt bei einem Umsatz von Ethanol von 99,8 % eine Selektivität zu Acetaldehyd  $S_{\text{Acetaldehyd}}$  von 3 Mol-% und eine Selektivität zu Essigsäure  $S_{\text{Essigsäure}}$  von 90 Mol-%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und/oder Essigsäure, wobei man einen gasförmigen Strom, der molekularen Sauerstoff, Ethanol und wenigstens eine unter Schwefelverbindungen ausgewählte Verunreinigung enthält, bei erhöhter Temperatur mit einem schwefelresistenten Oxidationskatalysator in Kontakt bringt.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ethanol aus Biomasse gewonnen ist.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der schwefelresistente Oxidationskatalysator Vanadiumoxid umfasst.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der schwefelresistente Oxidationskatalysator neben Vanadiumoxid wenigstens ein Oxid von Zirkonium, Titan und Aluminium umfasst.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei der schwefelresistente Oxidationskatalysator durch Imprägnieren eines Trägers mit einer Lösung einer Vanadiumverbindung und Calcinieren des imprägnierten Trägers erhältlich ist.  
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei der schwefelresistente Oxidationskatalysator 0,1 bis 30 Gew.-%  $V_2O_5$ , bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, umfasst.  
30
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der gasförmige Strom außerdem Wasserdampf umfasst.  
35
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den gasförmigen Strom bei einer Temperatur von 150 bis 300 °C mit dem schwefelresistenten Oxidationskatalysator in Kontakt bringt.  
40
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der gasförmige Strom 2 bis 100 ppm Schwefelverbindungen umfasst.  
45
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den gasförmigen Strom an dem schwefelresistenten Oxidationskatalysator zu einem ersten Oxidationsgemisch umsetzt, worin Acetaldehyd das überwiegende Oxidationsprodukt ist, und das erste Oxidationsgemisch an einem weiteren Oxidationskatalysator zu einem zweiten Oxidationsgemisch umsetzt, worin Essigsäure das überwiegende Oxidationsprodukt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der weitere Oxidationskatalysator ein Multi-metalloxid umfasst, das zumindest Molybdän und Vanadium enthält.