

(19) C2 (11) 55420 (13) UA

(98) ТОВ "Пахаренко і партнери", вул. Пушкінська, 9, кв. 11, м. Київ, 01034

(85) 1999-03-01

(74) Пахаренко Антоніна Павлівна, (UA)

(45) [2003-04-15]

(43) [2000-08-15]

(24) 2003-04-15

(22) 1997-07-16

(12) null

(21) 99021119

(46) 2003-04-15

(86) 1997-07-16 PCT/EP97/03809

(30) 196 30 832.1 1996-07-31 DE

(54) СПОСІБ ТА КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИ
Я УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И КАТАЛИЗАТОРИ ДЛЯ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ A process for selectively preparing acetic acid A
ND CATALYSTS FOR PREPARING THEREOF

(56) EP 0620205, A, 19.10.1994 2 US 4298531, A, 03.11.1981 2 US 4499301, A, 12.02.1985 2 EP 0113156, A, 11.07.1984 2 EP 0608838,
A, 03.08.1994 2

(71)

(72) DE Борхерт Хольгер DE Борхерт Хольгер DE Борхерт Хольгер DE Дінгердіссен Уве DE Дінгердіссен Уве DE Дін
гердіссен Уве

(73) DE ЦЕЛАНЕЗЕ КЕМІКАЛЗ ЮРОП ГМБХ DE ЦЕЛАНЕЗЕ КЕМІКАЛЗ ЮРОП ГМБХ DE ЦЕЛАНЕЗЕ КЕМІКАЛЗ ЮРОП ГМБХ

Способ селективного получения уксусной кислоты из газообразного сырья, которое состоит из этана, этилена или их смеси, а также кислорода, при повышенной температуре, причем газообразное сырье контактирует с катализатором, содержащем элементы Mo, Pd, X и Y в грамм-атомном соотношении a:b:c:d в сочетании с кислородом, формулы $Mo_aPd_bX_cY_d$, где символы X и Y имеют такие значения: X - один или несколько элементов, выбранных из группы: Nb, Ti, V и W; Y - один или несколько элементов, выбранных из группы: Al, Bi, Cu, Au, Ag, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb и Sn; индексы a, b, c и d означают грамм-атомные соотношения соответствующих элементов, причем $a=1$, $b>0$, $c>0$ та $d\leq 2$.

Спосіб селективного одержання оцтової кислоти з газоподібної сировини, що складається з етану, етилену або їх суміші, а також кисню, при підвищеній температурі, причому газоподібна сировина контактує з каталізатором, що містить елементи Mo, Pd, X і Y в грам-атомному співвідношенні a:b:c:d в сполученні з киснем, формули $Mo_aPd_bX_cY_d$, де символи X та Y мають такі значення: X - один або декілька елементів, вибраних з групи: Nb, Ti, V і W; Y - один або декілька елементів, вибраних з групи: Al, Bi, Cu, Au, Ag, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb і Sn; індекси a, b, c і d позначають грам-атомні співвідношення відповідних елементів, причому $a=1$, $b>0$, $c>0$ та $d\leq 2$.

A process for selectively preparing acetic acid from a feed gas substance such as ethane, ethylene or mixtures thereof, as well as oxygen, at an increased temperature, is disclosed. The feed gas substance is brought together with a catalyst which contains the elements Mo, Pd, X and Y in the gram-atomic ratio $a:b:c:d$ in combination with oxygen, according to formula in which $Mo_aPd_bX_cY_d$. The symbols X and Y have the following meanings: X stands for one or several elements selected from the group composed of in particular Nb, Ti, V and W; Y stands for one or several elements selected from the group composed of Al, Bi, Cu, Au, Ag, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb, Sn. The indices a, b, c and x represent the gram-atomic ratio of the corresponding elements, and $a=1$; $b>0$, and $d\leq 2$.

1. Спосіб селективного одержання оцтової кислоти з газоподібної сировини, що складається з етану або суміші етану і етилену, а також кисню, при підвищеній температурі, який **відрізняється** тим, що газоподібна сировина контактує з каталізатором, який одержують шляхом змішування розчинів всіх каталітичних елементів з подальшим висушуванням і, при необхідності, кальцинацією, що містить елементи Mo, Pd, X і Y в грам-атомному співвідношенні a:b:c:d в поєднанні з киснем



де символи X та Y мають такі значення:

X - один або декілька елементів, вибраних з групи: Nb, Ti, V і W;

Y - один або декілька елементів, вибраних з групи: Al, Bi, Cu, Ag, Au, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb і Sn;

індекси a, b, c і d позначають грам-атомні співвідношення відповідних елементів, причому a=1, b>0, c>0 і d≤2,

при умові, що каталізатор як X містить, принаймні, елементи V та Nb, і що Mo і елементи X не базуються на гетерополікислотах, і якщо один елемент Y означає Zr, то один елемент X означає W, і якщо один елемент Y означає Al, то другий елемент Y означає Sb.

2. Спосіб згідно з п. 1, який **відрізняється** тим, що X і Y означають декілька елементів, при цьому індекси c і d для різних елементів, необов'язково, мають різні значення.

3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 та 2, який **відрізняється** тим, що температура знаходиться в межах від 200 до 500°C.

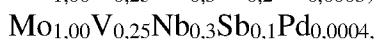
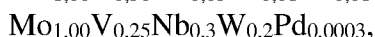
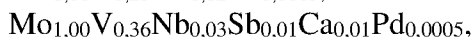
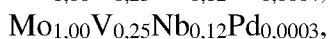
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що тиск в реакторі знаходиться в межах від 1 до 50 бар.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що b знаходиться в межах від 0,0001 до 0,5.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що етан вводять в реактор у суміші з, щонайменше, ще одним газом.

7. Спосіб згідно з п. 6, який **відрізняється** тим, що як інший газ вводять азот, кисень, метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, етилен і/або водяну пару.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що каталізатор має, щонайменше, один з нижченаведених складів в поєднанні з киснем:



причому селективність реакції окислення до оцтової кислоти становить не менше 60% при конверсії етану не менше 4%.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що каталізатор змішують з матеріалом-носієм або закріплюють на носії.

10. Каталізатор для селективного окислення газоподібної сировини, який одержують шляхом змішування розчинів всіх каталітичних елементів з подальшим сушінням і, при необхідності, кальцинацією, що містить елементи Mo, Pd, X і Y в грам-атомному співвідношенні a:b:c:d в поєднанні з киснем



де символи X та Y мають такі значення:

X - один або декілька елементів, вибраних з групи: Nb, Ti, V і W;

Y - один або декілька елементів, вибраних з групи: Al, Bi, Cu, Ag, Au, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb і Sn;

індекси a, b, c і d позначають грам-атомні співвідношення відповідних елементів, причому a=1, b>0, c>0 та d≤2,

при умові, що каталізатор як X містить, принаймні, елементи V і Nb, і що Mo та елементи X не базуються на гетерополікислотах, і якщо один елемент Y означає Zr, то один елемент X означає W, і якщо один елемент Y означає Al, то другий елемент Y означає Sb.

Даний винахід стосується способу селективного одержання оцтової кислоти каталітичним окисненням в газовій фазі етану і/або етилену в присутності каталізаторів, що містять паладій.

Окисне дегідрування етану до етилену в газовій фазі при температурах $>500^{\circ}\text{C}$ відоме, наприклад, з патентів US-A-4 250 346, US-A-4 524 236 та US-A-4 568 790.

Так, в US-A-4 250 346 описане використання складу каталізатора для перетворення етану в етилен, що містить елементи молібден, X і Y в співвідношенні $a : b : c$, де $X \in \text{Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V}$ і/або W , і $Y \in \text{Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti}$ і/або U і a дорівнює 1, b дорівнює від 0,05 до 1 і c дорівнює від 0 до 2. При цьому для Co, Ni і/або Fe загальна величина c повинна бути меншою ніж 0,5.

Реакцію проводять переважно в присутності води. Вказані каталізатори можуть бути використані також для окислення етану до оцтової кислоти, при цьому при конверсії етану 7,5% коефіцієнт перетворення до оцтової кислоти становить приблизно 18%.

Вищенаведені публікації стосуються в основному синтезу етилену, і в меншій мірі цільового синтезу оцтової кислоти.

Навпаки, європейський патент EP-B-0 294 845 описує спосіб селективного одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їхніх сумішей і кисню в присутності суміші каталізаторів, яка містить по меншій мірі А.) прожарений каталізатор формули Mo_xV_y або $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$, де Z може бути одним або кількома металами з ряду $\text{Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co}$ і Ni , а x має значення від 0,5 до 0,9, y має значення від 0,1 до 0,4; і z має значення від 0,001 до 1 і Б.) каталізатор гідрування етилену і/або каталізатор окислення етилену. Щодо другого компоненту каталізатора Б, то мова йде зокрема про каталізатор на основі молекулярних сит або про каталізатор окислення, що містить паладій. При використанні описаної суміші каталізаторів і проходженні газової суміші, що складається з етану, кисню, азоту і водяної пари, через реактор з каталізатором селективність складає 27% при конверсії етану 7%. Високі ступені конверсії етану досягаються, згідно EP 0 294 845, тільки при використанні описаної суміші каталізаторів, але не з каталізатором, що містить окремо компоненти А і Б.

Інший спосіб отримання продукту, що містить етилен і/або оцтову кислоту, описаний в EP-B-0 407 091. При цьому етан і/або етилен і газ, що містить молекулярний кисень, приводиться в контакт з каталізаторним складом, що містить елементи А, X і Y при підвищеній температурі. $A \in \text{при цьому } \text{Mo}_d\text{Re}_e\text{W}_f$, $X \in \text{Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V}$ і/або W , і $Y \in \text{Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti}$ і/або U . Максимальна селективність, якої можна досягти при використанні описаного каталізатора при окисненні етану до оцтової кислоти, складає 78%. Іншими побічними продуктами, що утворюються, є діоксид вуглецю, монооксид вуглецю і етилен.

Однак, жодна з вищезгаданих публікацій не описує використання каталізатора, що містить елементи паладій і молібден, для селективного окислення етану і/або етилену до оцтової кислоти. Крім того, до цього часу стан технології є ще незадовільним щодо бажаної селективності окислення до оцтової кислоти.

Тому постає завдання отримати в розпорядження метод, який дозволить в простий спосіб досягти окислення етану і/або етилену до оцтової кислоти з високою селективністю і, по можливості, при помірних умовах реакції.

Задача вирішується способом селективного одержання оцтової кислоти з газоподібної сировини, що складається з етану, або суміші етану і етилену, а також кисню, при підвищеній температурі, особливістю якого є те, що газоподібна сировина контактує з каталізатором, який одержують шляхом змішування розчинів всіх каталітичних елементів з подальшим висушуванням і, при необхідності, кальцинацією, що містить елементи Mo, Pd, X і Y в грам-атомному співвідношенні $a : b : c : d$ в поєднанні з киснем

$\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$ (I)

при цьому символи X та Y мають наступні значення:

X - один або декілька елементів, вибраних з групи: Nb, Ti, V і W ;

Y - один або декілька елементів, вибраних з групи: $\text{Al, Bi, Cu, Ag, Au, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb і Sn}$;

індекси a, b, c і d позначають грам-атомні співвідношення відповідних елементів, причому $a = 1$; $b > 0$; $c > 0$; $d \leq 2$,

при умові, що каталізатор як X містить, принаймні, елементи V і Nb, і що Mo і елементи X не базуються на гетерополікислотах і, якщо один елемент Y означає Zr, то один елемент X означає W, і якщо один елемент Y означає Al, то другий елемент Y означає Sb.

Оскільки символи X і Y означають декілька різних елементів, то індекси c і d можуть приймати також декілька різних значень, температура знаходиться в межах від 200 до 500°C , тиск знаходиться в межах від 1 до 50 бар, b знаходиться в межах від 0,0001 до 0,5.

Переважно, що етан вводили в реактор в суміші з, принаймні, ще одним газом - азотом, киснем, метаном, монооксидом вуглецю, діоксидом вуглецю, етиленом і/або парою, каталізатор містив, принаймні, один з наступних складів в комбінації з киснем:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}$

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0004}$

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0003}$

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,36}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Pd}_{0,0005}$

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,3}\text{W}_{0,2}\text{Pd}_{0,0003}$

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,3}\text{Sb}_{0,1}\text{Pd}_{0,0004}$

причому селективність реакції окислення до оцтової кислоти становить не менше 60% при конверсії етану не менше 4%.

Бажано, щоб каталізатор змішували з матеріалом носієм або фіксували на матеріалі носії.

Винахід також стосується каталізатору для селективного окислення газоподібної сировини, який одержують шляхом змішування розчинів всіх каталітичних елементів з подальшим висушуванням і, при необхідності, кальцинацією, що містить елементи Mo, Pd, X і Y в грам-атомному співвідношенні $a : b : c : d$ в поєднанні з киснем

$\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$

(I)

при цьому символи X та Y мають наступні значення:

X - один або декілька елементів, вибраних з групи: Nb, Ti, V і W;

Y - один або декілька елементів, вибраних з групи: Al, Bi, Cu, Ag, Au, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Sb і Sn;

індекси a, b, c і d позначають грам-атомні співвідношення відповідних елементів, причому $a = 1$; $b > 0$; $c > 0$; $d \leq 2$,

при умові, що каталізатор як X містить, принаймні, елементи V і Nb, і що Mo і елементи X не базуються на гетерополексислотах і, якщо один елемент Y означає Zr, то один елемент X означає W, і якщо один елемент Y означає Al, то другий елемент Y означає Sb.

Прикладами переважних складів каталізаторів, що використовуються в способі є наступні:

Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}

Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0004}

Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0003}

Mo_{1,00}V_{0,36}Nb_{0,03}Sb_{0,01}Ca_{0,01}Pd_{0,0005}

Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,3}W_{0,2}Pd_{0,0003}

Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,3}Sb_{0,1}Pd_{0,0004}

Каталізатори, що використовуються згідно винаходу, можуть бути отримані традиційними способами. Для цього використовують суспензію, зокрема водний розчин, як а містять окремі вихідні елементи в кількості, що відповідає їхньому вмісту в каталізаторі.

Вихідними матеріалами окремих компонентів для одержання винайдених каталізаторів, поряд з оксидами, є розчинні у воді речовини, такі як солі амонію, нітрати, сульфати, галогеніди, гідроксиди і солі органічних кислот, які при нагріванні можуть перетворюватися у відповідні оксиди. Для приготування суміші компонентів отримують і перемішують водні розчини або суспензії солей металів.

Щодо молібдену, то з комерційної позиції рекомендується застосовувати як вихідні сполуки відповідні молібдати, наприклад, молібдат амонію.

Щодо сполук паладію, то використовують, наприклад, хлорид паладію (II), сульфат паладію (II), тетрааміонітрат паладію (II), нітрат паладію (II), а також ацетилацетонат паладію (II).

Отриману реакційну суміш потім перемішують від 5 хвилин до 5 годин при температурі від 50 до 100°C. Потім видаляють воду, а каталізатор, що залишився, висушують при температурі від 50 до 150°C, зокрема від 80 до 120°C.

В тому випадку, якщо отриманий каталізатор потім піддається ще процесу прожарювання, то рекомендується висушений і подрібнений до порошку каталізатор прожарювати при температурі в межах від 100°C до 800°C, особливо від 200°C до 500°C в присутності азоту, кисню або іншого газу, що містить кисень. Тривалість процесу складає від 2 до 24 годин.

Каталізатор може використовуватися без відповідного матеріалу-носія, або в суміші з ним, або нанесеним на носії. Придатними для цього є звичайні матеріали для носіїв, такі як пористий діоксид кремнію, прожарений діоксид кремнію, кізельгур, силікагель, пористий або непористий оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид цирконію, діоксид торію, оксид лантану, оксид магнію, оксид кальцію, оксид барію, оксид олова, діоксид церію, оксид цинку, оксид бору, нітрид бору, карбід бору, фосфат бору, фосфат цирконію, силікат алюмінію, нітрид кремнію або карбід кремнію, а також скловолоконна, вуглеволоконна, металоксидна або металева сітки або відповідні моноліти.

Перевагу мають такі матеріали-носії, які мають питому площу поверхні меншу ніж 100м²/г. Кращими матеріалами для носіїв є діоксид кремнію і оксид алюмінію з низькою питомою поверхнею. Після формування каталізатор можна застосовувати у вигляді регулярно або нерегулярно сформованих частинок носія або ж у порошкоподібному вигляді як гетерогенний каталізатор окислення.

Реакцію можна проводити в киплячому шарі або в реакторі з нерухомим шаром. Для використання в киплячому шарі каталізатор розмелюють до частинок з розміром від 10 до 200мкм.

Газова завантажувальна суміш, що містить етан і/або етилен подається в реактор у вигляді чистих газів або в складі суміші з одним або кількома іншими газами. Такими додатковими газами, або газами носіями, є, наприклад азот, метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, повітря і/або водяна пара. Газом, що містить молекулярний кисень може бути повітря, або газ, склад якого порівняно з повітрям збіднений або збагачений на молекулярний кисень, наприклад, чистий кисень. Частка водяної пари може знаходитися в межах від 0 до 50об.%. У тому випадку, якщо б вміст водяної пари був би вищим, то це призвело б з сутю технологічних причин до необгрунтованого подорожчання переробки водного розчину оцтової кислоти. Сприятливе співвідношення етан/етилен до кисню знаходиться в межах від 1 : 1 до 10 : 1, найбільш бажане від 2 : 1 до 8 : 1. Підвищений вміст кисню є бажаним, оскільки досягається вища ступінь конверсії етану і, таким чином, вищий вихід оцтової кислоти. Віддають перевагу додаванню кисню або газів, що містять молекулярний кисень, в позавибухонебезпечному в умовах реакції діапазоні концентрацій, таким чином спрощуючи проведення процесу. Звичайно, існує можливість, що співвідношення етан/етилен до кисню може встановитися в межах границь області вибухонебезпечності.

Реакція може здійснюватися в реакторі з нерухомим каталізатором або в реакторі з псевдозрідженим шаром. Перед подачею кисню або газу, що містить молекулярний кисень, доцільно попередньо змішувати етан з інертними газами, такими як азот або водяна пара. Перед тим як суміш газів привести в контакт з каталізатором бажано підігріти їх в зоні попереднього нагріву до температури реакції. Оцтову кислоту відокремлюють від газів, що відходять з реактора, шляхом конденсації. Газу, що залишилися, повертають назад на вхід в реактор, де до них в необхідних дозах додають кисень або газ, який містить молекулярний кисень, а також етан і/або етилен.

При порівнянні винайдених каталізаторів з відомими в технології, встановлено, що при застосуванні пропонованих каталізаторів при однакових умовах реакції (надходження газу в реакцію, тиску, часу перебування в реакторі), але при суттєво нижчих температурах досягається навіть підвищення селективності щодо оцтової кислоти (таблиця 1; приклад 3 (згідно винаходу): селективність щодо оцтової кислоти = 77%; приклад 13 (EP-0 407 091) селективність щодо оцтової кислоти = 60%). Порівняно з описаним в US-A-4 250 346 складом каталізатора, з допомогою винайдених каталізаторів можна суттєво

збільшити селективність реакції щодо оцтової кислоти навіть при зниженні тиску і температури реакції і часу перебування газів в реакторі (пор. приклад 1, згідно винаходу: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $p = 7$ бар, час перебування = 14с, селективність щодо оцтової кислоти = 84%; приклад 12 (US-A-4 250 346) $T = 280^{\circ}\text{C}$, $p = 15$ бар, час перебування = 30с, селективність щодо оцтової кислоти = 32%).

З допомогою пропонованих каталізаторів можна також значно підвищити продуктивність процесу. Продуктивність процесу означає кількість отриманої оцтової кислоти за одиницю часу і на одиницю об'єму каталізатора. Більш висока продуктивність є бажаною, оскільки дозволяє зменшити як розмір реактора так і об'єм газів, що циркулюють.

При використанні винайденого каталізатора селективність окислення етану і/або етилену до оцтової кислоти знаходиться близько ≥ 60 моль.%, переважно ≥ 75 моль.%, в окремих випадках ≥ 80 моль.%, так що за допомогою винайденого процесу простим способом можна досягти збільшення виходу оцтової кислоти, порівняно з існуючим рівнем технології, при одночасному зниженні виходу небажаних побічних продуктів.

Приклади

Склад каталізатора, приведений в прикладах, є поданий у відносних атомних співвідношеннях.

Одержання каталізаторів:

Каталізатор (I):

Був отриманий каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}$

Розчин 1:

10,22г метаванадату амонію в 250мл води.

Розчин 2:

61,75г молібдату амонію і 0,039г ацетату паладію в 200мл води.

Розчин 3:

27,51г оксалату ніобію в 25мл води.

Розчини окремо перемішуються при 90°C протягом 15 хвилин. Потім третій розчин додається до першого. Об'єднана суміш перед додаванням другого розчину перемішується при 90°C протягом 15 хвилин. Отримана суміш перемішується при 90°C протягом 15 хвилин. Потім на гарячій плиті видаляється вода до утворення густої пасти. Остання висушується за ніч при 120°C . Тверда речовина розтирається (ситова фракція від 0,35 до 2мм) і потім прожарюється при 400°C в статичному повітрі протягом 4 годин. Потім каталізатор просіюють для того, щоб отримати ситову фракцію від 0,35 до 1мм.

Каталізатор (II):

Був отриманий каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0004}$

Каталізатор одержували таким же чином, як описано в прикладі для каталізатора (I), з тією відмінністю, що замість 0,039г вносили 0,031г ацетату паладію.

Каталізатор (III):

Був отриманий каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,36}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Pd}_{0,0005}$

Розчин 1:

20г молібдату амонію в 100мл води.

Розчин 2:

4,8г метаванадату амонію в 100мл води.

Розчин 3:

2,6г оксалату ніобію, 0,48 оксалату стибію, 0,34г нітрату кальцію в 50мл води.

Розчин 4:

0,013г ацетату паладію в 50мл ацетону.

Розчини від 1 до 3 окремо перемішуються протягом 15 хвилин при 70°C . Після того третій розчин додається до другого. Перш ніж додати до першого розчину, об'єднана суміш перемішується протягом 15 хвилин при 70°C . Потім додається розчин 4. Отримана суміш перемішується протягом 15 хвилин при 70°C . Потім водно-ацетонову суміш швидко випаровують до отримання густої пасти. Остання висушується протягом ночі при 120°C . Тверда речовина розтирається (ситова фракція від 0,35 до 2мм) і потім прожарюється при 300°C в статичному повітрі протягом 5 годин. Зразу за цим каталізатор просіюють для того, щоб отримати ситову фракцію між 0,35 і 0,7мм.

Каталізатор (IIIa) (каталізатор на носії):

Був отриманий каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,36}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Pd}_{0,0005} / \text{Al}_2\text{O}_3$

Розчин 1:

20г молібдату амонію в 100мл води.

Розчин 2:

4,8г метаванадату амонію в 100мл води.

Розчин 3:

2,6г оксалату ніобію, 0,48 оксалату стибію, 0,34г нітрату кальцію в 50мл води.

Розчин 4:

0,013г ацетату паладію в 50мл ацетону.

Матеріал носія:

$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, SA5205 (фірми Нортон)

питома площа поверхні: $0,08\text{м}^2/\text{г}$

середній розмір пор: 130мкм

водопоглинання: 25%

форма: кульки.

Розчини від 1 до 3 окремо перемішуються протягом 15 хвилин при 70°C . Після того третій розчин додається до другого. Перш ніж додати до першого розчину, об'єднана суміш перемішується протягом 15

хвилин при 70°C. Потім додається розчин 4. Отримана суміш перемішується протягом 15 хвилин при 70°C. 475г матеріалу носія подрібнюють (просівна фракція 0,7 - 1,5мм) і потім додають одержаний гранулят до суміші розчинів 1 - 4.

Одержану суміш перемішують протягом 15 хвилин при 70°C. Водно-ацетонову суміш швидко випаровують до отримання густої пасти. Остання висушується протягом ночі при 120°C. Тверда речовина розтирається (ситова фракція від 0,35 до 2мм) і потім прожарюється при 300°C в статичному повітрі протягом 5 годин. Зразу за цим каталізатор просіюють для того, щоб отримати.

Каталізатор (IIIб) (каталізатор на носії):

Каталізатор, що має склад каталізатору IIIa, одержують наступним чином.

Аналогічно одержанню каталізатору IIIa одержують суміш розчинів 1 - 4. Одержану суміш перемішують при 70°C протягом 15 хвилин. На 475г кульок носія ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, SA 5205 фірми Нортон) наливають нагріту суміш розчинів 1 - 4 і одержану таким чином суміш перемішують при 70°C протягом 15 хвилин. Потім упарюють водно-ацетонову суміш. Одержану таким чином тверду речовину сушать і кальцинують аналогічно одержанню каталізатору IIIa.

Каталізатор (IIIв) (каталізатор на носії):

Каталізатор, що має склад каталізатору IIIa, одержують наступним чином.

Аналогічно одержанню каталізатору IIIa одержують суміш розчинів 1 - 4. Кульки носія ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, SA 5205 фірми Нортон) разом з сумішшю розчинів 1 - 4 піддають розпиленню в апараті фірми Бухі.

Приклади для порівняння

Каталізатор (IV):

Для порівняння був отриманий, згідно US 4,250,346, каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}$

Каталізатор одержували таким же чином, як описано в прикладі для каталізатора (I), з тією відмінністю, що не використовувалася ацетат паладію.

Каталізатор (V):

Для порівняння був отриманий, згідно EP 0 407 091, каталізатор наступного складу:

$\text{Mo}_{0,370}\text{Re}_{0,248}\text{V}_{0,259}\text{Nb}_{0,070}\text{Sb}_{0,030}\text{Ca}_{0,019}$

Розчин 1:

10г перренату амонію і 9,7г молібдату амонію в 50мл води.

Розчин 2:

4,5г метаванадату амонію в 50мл води.

Розчин 3:

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

Розчини окремо перемішуються протягом 15 хвилин при 70°C. Після того третій розчин додається до другого. Перш ніж додати до першого розчину, об'єднана суміш перемішується протягом 15 хвилин при 70°C. Отримана суміш перемішується протягом 15 хвилин при 70°C. Потім на гарячій плиті видаляється вода до утворення густої пасти. Остання висушується за ніч при 120°C. Тверда речовина розтирається (ситова фракція від 0,35 до 2мм) і потім прожарюється при 300°C в статичному повітрі протягом 5 годин. Потім каталізатор просіюють для того, щоб отримати ситову фракцію від 0,35 до 1мм.

Методика тестування каталізатора

10мл каталізатора завантажувалося в сталевий реактор з внутрішнім діаметром 10мм. Каталізатор нагрівався до 250°C в потоці повітря. Потім встановлювався тиск за допомогою регулятора початкового тиску. Бажана суміш етан : кисень : азот разом з водою вводилася в заданому співвідношенні у випарну зону, де вода випаровувалася і змішувалася з газами. Температура реакції вимірювалася термоелементом в засипці каталізатора. Склад газів в реакції аналізувався безперервно на газовому хроматографі.

Приведені в прикладах терміни визначалися як:

Конверсія етану (%) =

$100 \times ([\text{CO}] / 2 + [\text{CO}_2] / 2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) / ([\text{CO}] / 2 + [\text{CO}_2] / 2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$

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

Селективність щодо оцтової кислоти (%) =

$100 \times ([\text{CH}_3\text{COOH}]) / ([\text{CO}] / 2 + [\text{CO}_2] / 2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$

де

[] = концентрації в мол.% і

$[\text{C}_2\text{H}_6]$ = концентрація не перетвореного етану.

Час перебування визначався як:

$\tau(\text{с})$ = насипний об'єм каталізатора (мл)/об'єм потоку газів через реактор стосовно умовам реакції (мл/с).

Проведення реакції:

Газ, що подавався в реакцію містив 40об.% етану, 8об.% кисню, 32об.% азоту і 20об.% водяної пари. Умови реакції і отримані результати об'єднані в наступній таблиці.

Таблиця

Приклад	Каталізатор	Температура (°C)	Тиск (бар)	Час перебування (с)	Конверсія етану (%)	Селективність щодо оцтової кислоти (%)	Селективність щодо етилену (%)	Продуктивність [кг/год · м²]	CO + CO ₂ Селективність (%)
1	(I)	250	7	14	4	84	1	31	15
2	(I)	280	7	14	8	76	8	61	16
3	(I)	255	15	30	8	77	0	72	23
4	(I)	245	15	30	6	82	0	53	18
5	(I)	280	15	30	10	77	2	72	21

6	(I)	280	28	30	10	80	2	149	18
7	(II)	280	7	12	8	73	12	57	15
8	(II)	290	7	12	9	70	14	63	16
9	(II)	280	15	30	10	79	3	75	18
10	(HI)	280	15	30	10	86	2	78	12
11	(III)	285	15	30	11	86	2	91	12
12	(IV)	280	15	30	9	32	57	28	11
13	(V)	280	7	14	4	39	55	4	6
14	(V)	280	15	30	4	61	29	28	10
15	(V)	300	15	30	9	60	29	28	11
16	(V)	300	28	60	9	79	12	92	9

При використанні каталізаторів (I), (II) і (III) досягається суттєво вища селективність щодо оцтової кислоти при нижчих температурах і тиску реакції ніж порівнюваних каталізаторів (IV) і (V). Каталізатори I ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}$), II ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0004}$) і III ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,36}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Pd}_{0,0005}$) показують порівняно з каталізаторами IV ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}$ = US-A-4 250 346) і V ($\text{Mo}_{1,00}\text{Re}_{0,67}\text{V}_{0,70}\text{Nb}_{0,19}\text{Sb}_{0,08}\text{Ca}_{0,05}$ = EP-0 407 091) вищу продуктивність.

Порівняльні експерименти щодо термічної стабільності каталізаторів

Для того, щоб перевірити каталізатори на термічну стабільність, поміщали каталізатори I і V в реактор і експлуатували 100 годин (умови реакції: 280°C, 15 бар, час перебування 30с, склад реакційних газів: див. вище). Після закінчення часу експлуатації в кожному випадку відбиралася проба з поверхні засипки каталізатора і кількісно аналізувався склад. В наведеній нижче таблиці співставлені склади використовуваних і не використовуваних каталізаторів.

Таблиця 2

Каталізатор	Елемент	Склад перед реакцією (ат.%)	Склад після 100 годин експлуатації (ат.%)
(V)	Mo	38,0	44,0
	Re	23,9	13,3
	V	25,5	28,6
	Nb	7,0	8,0
	Sb	3,7	4,1
	Ca	1,7	2,0
(I)	Mo	72,7	72,6
	V	18,2	18,2
	Nb	8,7	8,9
	Pd	0,4	0,4

Каталізатор (V) вже після 100 годин використання втратив 44,4% ренію, що входив до його складу. Навпаки, свіжий і використаний каталізатор (I) мав однаковий склад.