PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 658

(19) ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-316**

(22) Přihlášeno: **16.07.1997**

(30) Právo přednosti: **31.07.1996 DE 1996/19630832**

(40) Zveřejněno: **14.07.1999**
(Věstník č. 07/1999)

(47) Uděleno: **21.12.04**

(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)

(86) PCT číslo: **PCT/EP1997/003809**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/005619**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :[7]
C 07 C 51/215
C 07 C 51/25
B 01 J 23/652
B 01 J 23/89

(73) Majitel patentu:
CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH, Frankfurt am Main, DE

(72) Původce:
Borchert Holger, Frankfurt, DE
Dingerdissen Uwe, Seeheim-Jugenheim, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

Způsob selektivní výroby kyseliny octové a katalyzátor, vhodný pro tuto výrobu

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu selektivní výroby kyseliny octové v plynné fázi z ethanu nebo směsi ethanu a ethylenu, jakož i kyslíku při zvýšené teplotě, při kterém se plynná fáze uvádí do styku s katalyzátorem, který obsahuje prvky Mo, Pd, X a Y v poměrech gramatomů a : b : c : d v kombinaci s kyslíkem vzorce $Mo_aPd_bX_cY_d$, přičemž symbol X značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a W, a Y značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a U a indexy a, b, c a d představují poměry gramatomů odpovídajících prvků, přičemž a = 1, b > 0, c > 0 a d = 0 až 2, s tím omezením, že katalyzátor obsahuje jako X alespoň prvky V a Nb a že Mo a prvky ve významu X nejsou součástí heteropolykyseliny. Dále se týká katalyzátoru odpovídajícího složení.

CZ 294658 B6

Způsob selektivní výroby kyseliny octové a katalyzátor, vhodný pro tuto výrobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu selektivní výroby kyseliny octové katalytickou oxidací ethanu a/nebo ethylenu v plynné fázi za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího palladium, a katalyzátoru, vhodného pro tuto výrobu.

Dosavadní stav techniky

Oxidativní dehydrogenace ethanu na ethylen v plynné fázi při teplotě vyšší než 500 °C je například známá z US–A–4 250 346, US–A–4 524 236 a US–A–4 568 790.

Tak popisuje US–A–4 250 346 použití katalyzátorové kompozice, která obsahuje prvky molybden, X a Y v poměru A : b : c, pro přeměnu ethanu na ethylen, přičemž X značí Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V a/nebo W a Y značí Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti a/nebo U, přičemž a je 1, b je 0,5 až 1 a c je 0 až 2. Celková hodnota c pro Co, Ni a/nebo Fe musí přitom být menší než 0,5.

Reakce se provádí výhodně za přítomnosti přiváděné vody. Uvedené katalyzátory se mohou rovněž používat pro oxidaci ethanu na kyselinu octovou, přičemž účinnost přeměny na kyselinu octovou je asi 18 % při přeměně ethanu 7,5 %.

Výše uvedené spisy se zabývají hlavně výrobou ethylenu, méně cílenou výrobou kyseliny octové.

Naproti tomu popisuje EP–B–0 294 845 způsob selektivní výroby kyseliny octové z ethanu, ethylenu nebo jejich směsi, za použití kyslíku a za přítomnosti katalyzátorové směsi, obsahující

A) kalcinovaný katalyzátor vzorce Mo_xV_y nebo $Mo_xV_yZ_y$, ve kterých může Z značit jeden nebo více kovů ze skupiny zahrnující Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Tl, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co a Ni a x značí 0,5 až 9, y značí 0,1 až 0,4 a z značí 0,001 až 1, a

B) ethylhydrogenační katalyzátor a/nebo ethylenoxidační katalyzátor.

U druhé katalyzátorové komponenty B se jedná obzvláště o katalyzátor na bázi molekulového síta nebo o palladium obsahující oxidační katalyzátor. Při použití popsané katalyzátorové směsi a zavádění plynné směsi, sestávají z ethanu, kyslíku, dusíku, a vodní páry do reaktoru, obsahujícího katalyzátor, činí maximální selektivita 27 % při konverze ethanu 7 %. Vysoké hodnoty konverze ethanu se podle EP 0 294 845 dosáhne pouze s popsanou katalyzátorovou směsí, ne však s jediným katalyzátorem, obsahujícím komponenty A a B.

Další způsob výroby produktu, obsahujícího ethylen a/nebo kyselinu octovou, je popsán v EP–B–0 407 091. Přitom se uvede do styku plyn, obsahující ethan a/nebo ethylen a molekulární kyslík, při zvýšené teplotě s katalyzátorovou kompozicí, obsahující komponenty A, X a Y. A přitom je $Mo_dRe_eW_f$, X je Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V a/nebo W a Y je Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a/nebo U. Maximální selektivity, kterých mohlo být dosaženo při použití popsaného katalyzátoru při oxidaci ethanu na kyselinu octovou, činily 78 %. Jako další vedlejší produkty se tvoří oxid uhličitý, oxid uhelnatý a ethylen.

Žádná z výše uvedených publikací však nepopisuje použití katalyzátoru, který obsahuje prvky palladium a molybden, pro selektivní oxidaci ethanu a/nebo ethylenu na kyselinu octovou. Dále

dosud nejsou selektivity pro oxidaci na kyselinu octovou, dosahované dosud podle stavu techniky, ještě uspokojivé.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracovat způsob, který by umožnil oxidovat ethan a/nebo ethylen jednoduše, cíleně a s vysokou selektivitou za pokud možno mírných reakčních podmínek na kyselinu octovou.

Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že je možné při použití katalyzátoru, který obsahuje prvky molybden a palladium a jeden nebo více prvků ze skupiny, zahrnující chrom, mangan, niob, tantal, vanad, tellur a/nebo wolfram, oxidovat ethan nebo směs ethanu a ethylenu za relativně mírných podmínek, jednoduchým způsobem a s vysokou selektivitou na kyselinu octovou.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob selektivní výroby kyseliny octové v plynné fázi z ethanu nebo směsi ethanu a ethylenu, jakož i kyslíku při zvýšené teplotě, přičemž plynná fáze se uvádí do styku s katalyzátorem, který obsahuje prvky Mo, Pd, X a Y v poměrech gramatomů a : b : c : d v kombinaci s kyslíkem vzorce I

$$Mo_aPd_bX_cY_d \qquad (I),$$

přičemž symboly

X značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a/nebo W, obzvláště Nb, V a W a

Y značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a U, obzvláště Ca, Sb a Li.

Indexy a, b, c a d představují poměry gramatomů odpovídajících prvků, přičemž

a = 1, b > 0, c > 0 a d = 0 až 2, s tím omezením, že katalyzátor obsahuje jako X alespoň prvky V a Nb a že Mo a prvky ve významu X nejsou součástí heteropolykyseliny.

Pokud X a Y značí více různých prvků, mohou mít indexy c a d rovněž více různých hodnot.

Dále je předmětem předloženého vynálezu katalyzátor pro selektivní výrobu kyseliny octové, který obsahuje prvky Mo, Pd, X a Y v poměru gramatomů a : b : c : d v kombinaci s kyslíkem.

Poměr gamatomů a : b : c : d je výhodně v následujícím rozmezí:

a = 1;
b = 0,0001 až 0,5;
c = 0,1 až 1,0 a
d = 0 až 1,0.

Obsah palladia v katalyzátoru, který leží nad uvedenou horní hranicí, vede při způsobu podle předloženého vynálezu ke zlepšení tvorby oxidu uhličitého. Dále se vyšší obsahy palladia všeobecně vylučují také proto, že katalyzátor zbytečně prodražují. Naproti tomu se zde při palladia pod uvedenou hranici pozoruje zvýhodnění tvorby ethylenu.

Výhodně obsahuje katalyzátor, používaný podle předloženého vynálezu, vedle prvků molybdenu a palladia ještě vanad, niob, antimon a draslík v kombinaci s kyslíkem. Poměry gramatomů a : b : c^1 : c^2 : d^1 : d^2 prvků Mo : Pd : V : Nb : Sb : Ca jsou výhodně následující:

a (Mo) = 1
b (pd) = 0,0001 až 5, obzvláště 0,0001 až 0,05;
c^1 (V) = 0,1 až 1,0;
c^2 (Nb) = 0,01 až 0,5;
d^1 (Sb) = 0 až 0,5;
d^2 (Ca) = 0 až 0,2.

Příklady takovýchto katalyzátorových kompozic, používaných výhodně podle předloženého vynálezu, jsou:

$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0004}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0003}$
$Mo_{1,00}V_{0,36}Nb_{0,03}Sb_{0,01}Ca_{0,01}Pd_{0,0005}$
$Mo_{1,00}V_{0,50}Nb_{0,15}Te_{0,2}Pd_{0,0002}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,30}W_{0,2}Pd_{0,0003}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,30}Sb_{0,1}Pd_{0,0004}$.

Katalyzátory, používané podle předloženého vynálezu, se mohou vyrobit podle dosavadních způsobů. Přitom se vychází ze směsi, obzvláště z vodného roztoku, obsahujícího jednotlivé výchozí komponenty prvků, odpovídající jejich podílům.

Výchozí materiály jednotlivých komponent pro výrobu katalyzátoru podle předloženého vynálezu jsou vedle oxidů výhodně ve vodě rozpustné látky, jako jsou amoniové soli, dusičnany, sírany, halogenidy, hydroxidy a soli organických kyselin, které se zahřátím mohou přeměnit na odpovídající oxidy. Pro promísení komponent se vyrobí vodné roztoky nebo suspenze kovových solí a smísí se.

U molybdenu se doporučují na základě komerční dostupnosti jako výchozí sloučeniny odpovídající molybdáty, jako je například amoniummolybdát.

Jako palladiové sloučeniny přichází například v úvahu chlorid palladnatý, síran palladnatý, tetraaminiitrát palladnatý, jakož i acetylacetonát palladnatý.

Získaná reakční směs se potom míchá po dobu 5 minut až 5 hodin při teplotě 50 °C až 100 °C. Potom se voda odstraní a zbylý katalyzátor se suší při teplotě v rozmezí 50 °C až 150 °C, obzvláště 80 °C až 120 °C.

Pro případ, že se získaný katalyzátor potom ještě podrobuje procesu kalcinace, doporučuje se usušený a rozemletý katalyzátor kalcinovat při teplotě v rozmezí 100 °C až 800 °C, obzvláště 200 °C až 500 °C, za přítomnosti dusíku, kyslíku nebo kyslík obsahujícího plynu. Doba kalcinace činí 2 až 24 hodin.

Katalyzátor se může použít bez odpovídajícího nosného materiálu nebo smísený s takovýmto materiálem, nebo na takovýto materiál nanesený. Vhodné jsou obvyklé nosné materiály, jako je například porézní oxid křemičitý, žíhaný oxid křemičitý, křemelina, silikagel, porézní nebo neporézní oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid thoričitý, oxid lanthanu, oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid barnatý, oxid zinečnatý, oxid ceričitý, oxid cínatý, oxid boritý, nitrid boru, karbid boru, fosforečnan boritý, fosforečnan zirkoničitý, křemičitan hlinitý, nitrid křemíku nebo karbid křemíku, nebo ale také mřížky ze skla, uhlíkových vláken, oxidů kovů nebo kovů, nebo odpovídající monolity.

Výhodné nosné materiály mají povrch menší než 100 m^2/g. Výhodné nosné materiály jsou oxid křemičitý a oxid hlinitý s nepatrným specifickým povrchem. Katalyzátor se může po tvarování použít jako regulovaně nebo neregulovaně tvarovaná tělesa, nebo také v práškovité formě jako heterogenní oxidační katalyzátor.

Reakce se může provádět ve vířivé vrstvě nebo v reaktoru s pevným ložem. Pro použití ve vířivé vrstvě se katalyzátor mele na zrnitost v rozmezí 10 až 200 μm.

Plynná směs obsahuje ethan nebo směs ethanu a ethylenu, které se přivádějí jako čisté plyny nebo ve směsi s jedním nebo více jinými plyny do reaktoru. Jako takové přídavné nebo nosné plyny mohou přicházet v úvahu například dusík, methan, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, vzduch a/nebo vodní pára. Molekulární kyslík obsahující plyn může být vzduch nebo na molekulární kyslík bohatší nebo chudší plyn než vzduch, například kyslík. Podíl vodní páry může být v rozmezí 0 až 50 % objemových. Vyšší podíl koncentrace vodní páry by z provozně technických hledisek nepřiměřeně zdržoval zpracování získávané vodné kyseliny octové. Poměr ethan/ethylen ke kyslíku je nejvhodněji v rozmezí 1 : 1 až 10 : 1, výhodně 2 : 1 až 8 : 1. Vyšší obsahy kyslíku jsou výhodné, neboť je vyšší dosažitelná konverze ethanu a tím výtěžek kyseliny octové. Výhodný je přídavek kyslíku nebo plynu, obsahujícího molekulární kyslík, v koncentrační oblasti mimo explozivní hranice na reakčních podmínek, neboť tím je zjednodušeno provádění způsobu. Je ovšem také možné nastavit poměr ethan/ethylen ke kyslíku uvnitř expozivní hranice.

Reakce se provádí při teplotě v rozmezí 200 °C až 500 °C, výhodně 200 °C až 400 °C. Tlak při reakci může být atmosférický nebo superatmosférický, například v rozmezí 0,1 až 5,0 MPa, výhodně 0,1 až 3,0 MPa.

Reakce se může provádět v reaktoru s pevným ložem nebo s vířivou vrstvou. Výhodně se ethan nejprve smísí s inertním plynem, jako je dusík nebo vodní pára, načež se přivádí kyslík nebo plyn, obsahující molekulární kyslík. Smísené plyny se výhodně předehřejí v předehřívací zóně na reakční teplotu, načež se tato plynná směs uvede do kontaktu s katalyzátorem. Z plynu opouštějícího reaktor se kyselina octová odděluje kondenzací. Ostatní plyny se vracejí zpět na vstup do reaktoru, kde se dávkuje kyslík nebo plyn obsahující molekulární kyslík a ethan nebo směs ethanu a ethylenu.

Při srovnání katalyzátorů podle předloženého vynálezu s katalyzátory, známými ze stavu techniky, se zjistí, že pomocí těchto katalyzátorů se za stejných reakčních podmínek (reakční vstupní plyn, tlak, doba prodlení v reaktoru), ale při podstatně nižších teplotách, dosáhne dokonce vyšší selektivity kyseliny octové (tabulka 1; př. 3 /podle vynálezu/ : selektivita kyseliny octové = 77 %; př. 13 /EP 0 407 091/: selektivita kyseliny octové = 60 %). Ve srovnání s katalyzátorovou kompozicí, popsanou v US–A–4 250 346, se dá selektivita rekce na kyselinu octovou pomocí katalyzátorů podle předloženého vynálezu enormně zvýšit dokonce za nižších reakčních tlaků, teplot a dob prodlení (viz př. 1 /podle vynálezu/ : T = 250 °C, p = 0,7 MPa, doba prodlení = 14 s, selektivita kyseliny octové = 84 %; př. 12 /US–A–4 250 346/ : T = 280 °C, p = 1,5 MPa, doba prodlení = 30 s, selektivita kyseliny octové = 32 %).

Stejně tak se dají pomocí uvedených katalyzátorů silně zvýšit výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru (tabulka 1). Výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru představují množství produkované kyseliny octové za jednotku času a objem katalyzátoru. Vyšší výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru jsou žádoucí, neboť tím se může zmenšit velikost reaktorů, jakož i množství plynu, vedeného v oběhu.

Při použití katalyzátoru podle předloženého vynálezu je selektivita při oxidaci ethanu nebo směsi ethanu a ethylenu na kyselinu octovou ≥ 75 % molových, obzvláště ≥ 80 % molových, při konverzi ethanu > 4 %, výhodně > 5 % a obzvláště > 6 %, takže se způsobem podle předloženého

vynálezu může jednoduchým způsobem dosáhnout ve srovnání se stavem techniky zvýšení výtěžků kyseliny octové při současném snížení výskytu nežádoucích vedlejších produktů.

Příklady provedení vynálezu

Katalyzátorové kompozice, uváděné v následujících příkladech, jsou udávané v relativních poměrech atomů.

Katalyzátory:

Katalyzátory I:

Vyrobí se katalyzátor následujícího složení:

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

Roztok 1:

10,22 g amoniummetavanadátu ve 250 ml vody.

Roztok 2:

61,75 g amoniummolybdátu a 0,039 g palladiumacetátu ve 200 ml vody

Roztok 3:

27,51 g nioboxalátu ve 25 ml vody.

Roztok se odděleně míchají po dobu 15 minut při teplotě 90 °C, načež se třetí roztok přidá k prvnímu. Tato směs se míchá po dobu 15 mnut při teplotě 90 °C, načež se přidá druhý roztok. Získaná směs se míchá po dobu 15 minut při teplotě 90 °C. Potom se voda na horké desce odstraní, až vznikne hustá pasta. Tato se suší přes noc při teplotě 120 °C. Pevná látka se rozmělní (sítová frakce : 0,35 až 2 mm) a potom se kalcinuje ve statickém vzduchu při teplotě 400 °C po dobu 4 hodin. Katalyzátor se potom přisaje pro získání frakce mezi 0,35 a 1 mm.

Katalyzátor II:

Vyrobí se katalyzátor následujícího složení:

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

Výroba probíhá stejně jako u katalyzátoru I s tím, že se namísto 0,039 g palladiumacetátu použije 0,031 g.

Katalyzátor III:

Vyrobí se katalyzátor následujícího složení:

$$Mo_{1,00}V_{0,35}Nb_{0,03}Sb_{0,01}Ca_{0,01}Pd_{0,0005}$$

Roztok 1:

20,00 g amoniummolybdátu ve 100 ml vody.

Roztok 2:

4,8 g amoniummetavanadátu ve 100 ml vody.

Roztok 3:

2,6 g nioboxalátu, 0,48 g antimonoxalátu a 0,34 g dusičnanu vápenatého v 50 ml vody.

Roztok 4:

0,013g palladiumacetátu v 50 ml acetonu.

Roztok 1 až 3 se odděleně míchají po dobu 15 minut při teplotě 70 °C, načež se třetí roztok přidá ke druhému. Takto směs se míchá po dobu 15 minut při teplotě 70 °C, načež se přidá první roztok. Potom se přidá čtvrtý roztok. Získaná směs se míchá po dobu 15 minut při teplotě 70 °C. Potom se směs voda/aceton rychle odpaří, až vznikne hustá pasta. Tato se suší přes noc při teplotě 120 °C. Pevná látka se rozmělní (sítová frakce : 0,35 až 2 mm) se potom se kalcinuj ve statickém vzduchu při teplotě 300 °C po dobu 5 hodin. Katalyzátor se potom přesije pro získání frakce mezi 0,35 a 0,7 mm.

Srovnávací příklady

Katalyzátor IV:

Pro srovnání se vyrobí katalyzátor, odpovídající US–4 250 346, s následujícím složením

$$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}$$

Výroba se provádí stejně, jako je uvedeno u katalyzátoru I s tou změnou, že se nepoužije palladiumacetát.

Katalyzátor V:

Pro srovnání se vyrobí katalyzátor, odpovídající EP–4 407 091 s následujícím složením

$$Mo_{0,370}Re_{0,248}V_{0,259}Nb_{0,070}Sb_{0,030}Ca_{0,019}$$

Roztok 1:

10,0 g amoniumperrhenátu a 9,7 g amoniummolybdátu v 50 ml vody.

Roztok 2:

4,5 g amoniummatavanadátu v 50 ml vody.

Roztok 3:

6,5 g nioboxalátu, 1,34 g antimonoxalátu a 0,58 g dusičnanu vápenatého ve 180 ml vody.

Roztoky se odděleně míchají po dobu 15 minut při teplotě 70°C, načež se třetí roztok přidá ke druhému. Tato směs se míchá po dobu 15 minut při teplotě 70 °C, načež se přidá první roztok. Získaná směs se míchá po dobu 15 minut při teplotě 70 °C. Potom se voda na horké desce odstraní, až vznikne hustá pasta. Tato se suší přes noc při teplotě 120 °C. Pevná látka se rozmělní

(sítová frakce: 0,35 až 2 mm) a potom se kalcinuje ve statickém vzduchu při teplotě 300 °C po dobu 5 hodin. Katalyzátor se potom přesije pro získání frakce mezi 0,35 a 1 mm.

Metoda testování katalyzátoru

10 ml katalyzátoru se naplní do ocelového reaktoru s vnitřním průřezem 10 mm, načež se katalyzátor v proudu vzduchu zahřeje na teplotu 250 °C. Potom se tlak nastaví pomocí regulátoru tlaku. Požadovaná směs ethan : kyslík : dusík se nadávkuje s vodou do zóny vodní páry, kde se voda odpaří a promísí se s plyny. Reakční teplota se měří pomocí termočlánku v násypu katalyzátoru. Reakční plyn se analyzuje on–line pomocí plynové chromatografie.

V příkladech jsou následující výrazy definované jako:

Konverze ethanu (%) =

$$100 \times ([CO]/2+[CO_2]2+[C_2H_4]+[CH_3COOH])/([CO]/_2+[CO_2]/2+[C_2H_4]+[C_2H_6]+[CH_3COOH])$$

Selektivita ethylenu (%) =

$$100 \times ([C_2H_4])/([CO]/_2+[C_2H_4]+[CH_3COOH])$$

Selektivita kyseliny octové (%) =

$$100 \times ([CH_3COOH])/([CO]/_2+[CO_2]/2+[C_2H_4]+[CH_3COOH])$$

[ ] = koncentrace v % molových a

$[C_2H_6]$ = koncentrace nezreagovaného ethanu.

Doba prodlení je definována jako:

T–(s) = objem násypu katalyzátoru (ml)/objemový proud plynu přes reaktor, vztaženo na reakční podmínky (ml/s).

Provedení reakce:

Do vektoru vstupující plyn sestává ze 40 % objemových ethanu, 8 % objemových kyslíku, 32 % objemových dusíku a 20 % objemových vodní páry. Reakční podmínky a výsledky jsou shrnuté v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Př.	katalyzátor	teplota (°C)	tlak (MPa)	doba prodlení (s)	konverze ethanu (%)	selektivita k. octové (%)	selektivita ethylenu (%)	výtěžek as-prostor (kg/hm³)	$CO+CO_2$ selektivita (%)
1	(I)	250	0,7	14	4	84	1	31	15
2	(I)	280	0,7	14	8	76	8	61	16
3	(I)	255	1,5	30	8	77	0	72	23
4	(I)	245	1,5	30	6	82	0	53	18
5	(I)	280	1,5	30	10	77	2	72	21
6	(I)	280	2,8	30	10	80	2	149	18
7	(II)	280	0,7	12	8	73	12	57	15
8	(II)	290	0,7	12	9	70	14	63	16
9	(II)	280	1,5	30	10	79	3	75	18
10	(III)	280	1,5	30	10	86	2	78	12
11	(III)	285	1,5	30	11	86	2	91	12
12	(IV)	280	1,5	30	9	32	57	28	11
13	(V)	280	0,7	14	4	39	55	4	6
14	(V)	280	1,5	30	4	61	29	28	10
15	(V)	300	1,5	30	9	60	29	28	11
16	(V)	300	2,8	60	9	79	12	92	9

Ve srovnání se srovnávacími katalyzátory VI a V se s katalyzátory I, II a III dosáhne při nižších teplotách a reakčních tlacích podstatně vyšších selektivit na kyselinu octovou. Katalyzátory I ($Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}$), II ($Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0004}$) a III ($Mo_{1,00}V_{0,35}Nb_{0,03}Sb_{0,01}Ca_{0,01}Pd_{0,0005}$) vykazují ve srovnání s katalyzátory VI ($Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}$ = US–A–4 250 346) a V ($Mo_{0,370}Re_{0,248}V_{0,259}Nb_{0,070}Sb_{0,130}Ca_{0,019}$ = EP–0 407 091) vyšší výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru.

Srovnávací pokusy na tepelnou stabilitu katalyzátoru

Aby se vyzkoušela tepelná stabilita katalyzátoru, zabudují se katalyzátory I a V do reaktoru a provozují se po dobu 100 hodin (reakční podmínky : 280 °C, 1,5 MPa, 30 s doba prodlení, složení reakční směsi viz výše). Po provozní době se odebere jeden vzorek z počátku násypu katalyzátoru a kvantitativně se analyzuje složení. V následující tabulce 2 je porovnáno složení použitých a nepoužitých katalyzátorů.

Tabulka 2

Katalyzátor	prvek	složení před reakcí (at %)	složení po 100 hodinách (at. %)
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

Katalyzátor V ztratil již po 100 hodinách provozu 44,4 % použitého rhenia. Naproti tomu má čerstvý a použitý katalyzátor I prakticky stejné složení.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob selektivní výroby kyseliny octové v plynné fázi z ethanu nebo směsi z ethanu a ethylenu, jakož i kyslíku při zvýšené teplotě, **vyznačující se tím**, že plynná fáze se uvádí do styku s katalyzátorem, který obsahuje prvky Mo, Pd, X a Y v poměrech gramatomů a : b : c : d v kombinaci s kyslíkem, vzorce I

$$Mo_aPd_bX_cY_d \qquad (I),$$

přičemž symboly

X značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a W, a

Y značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a U a

indexy a, b, c a d představují poměry gramatomů odpovídajících prvků, přičemž

a = 1, b > 0, c > 0 a d = 0 až 2, s tím omezením, že katalyzátor obsahuje jako X alespoň prvky V a Nb a že Mo a prvky ve významu X nejsou součástí heteropolykyseliny.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že X a/nebo Y značí více různých prvků, přičemž popřípadě indexy c a d mají pro různé prvky různé hodnoty.

3. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že teplota je v rozmezí 200 °C až 500 °C.

4. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že tlak v reaktoru je v rozmezí 0,1 až 5,0 MPa.

5. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že b je v rozmezí 0,0001 až 0,5.

6. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se do reaktoru přivádí ethan, smísený s alespoň jedním dalším plynem.

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se jako další plyn přivádí dusík, kyslík, methan, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, ethylen a/nebo vodní pára.

8. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že katalyzátor má alespoň jedno z následujících složení v kombinaci s kyslíkem:

$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0004}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0003}$
$Mo_{1,00}V_{0,36}Nb_{0,03}Sb_{0,01}Ca_{0,01}Pd_{0,0005}$
$Mo_{1,00}V_{0,50}Nb_{0,15}Te_{0,2}Pd_{0,0002}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,30}W_{0,2}Pd_{0,0003}$
$Mo_{1,00}V_{0,25}Nb_{0,30}Sb_{0,1}Pd_{0,0004}$.

9. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že katalyzátor je smísen s nosným materiálem, nebo je na nosný materiál fixovaný.

10. Způsob podle alespoň z jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že selektivita oxidační reakce na kyselinu octovou ≥ 60 %, při konverzi ethanu ≥ 4 %.

11. Katalyzátor pro selektivní oxidaci ethanu nebo směsí ethanu a ethylenu jakož i kyslíku, který obsahuje prvky Mo, Pd, X a Y v poměrech gramatomů a : b : c : d v kombinaci s kyslíkem vzorce I

$$Mo_aPd_bX_cY_d \qquad (I),$$

přičemž symboly

X značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a W, a

Y značí jeden nebo více prvků, zvolených ze skupiny, zahrnující B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a U a

indexy a, b, c a d představují poměry gramatomů odpovídajících prvků, přičemž

a = 1, b > 0, c > 0 a d = 0 až 2, s tím omezením, že katalyzátor obsahuje jako X alespoň prvky V a Nb a že Mo a prvky ve významu X nejsou součástí heteropolykyseliny.

Konec dokumentu