



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 026 T2 2005.04.07**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 938 378 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 026.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB98/02791**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 942 926.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/013980**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.09.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.04.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01J 23/28**

C07C 51/215, C07C 53/08, C07C 51/21

(30) Unionspriorität:
932075 17.09.1997 US

(73) Patentinhaber:
Saudi Basic Industries Corp., Riyadh, SA

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:
**KARIM, Khalid, Manchester M19 2BQ, GB;
AL-HAZMI, Hassan, Mohammed, Riyadh 11551,
SA; MAMEDOV, Edouard, Baku 370141, AZ**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOREN FÜR DIE OXIDATION VON ETHAN ZU ESSIGSÄURE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure nach Anspruch 1.

[0002] Die Erfindung betrifft verbesserte Katalysatoren, Verfahren zum Herstellen derselben und Verfahren zur Verwendung derselben für eine Oxydehydrierung von Ethan zu Essigsäure und Ethylen bei niedriger Temperatur, welche einen gesteigerten Ethanumsatz und eine höhere Selektivität für Essigsäure liefern.

[0003] Dokumente werden in dieser Offenbarung mit ihrer vollständigen Nennung bei jedem Auftreten derselben genannt. Diese Dokumente gehören zum Gebiet dieser Erfindung.

[0004] Die Verwendung von Katalysatorsystemen, die Molybdän und Vanadium enthalten, für eine Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen bei niedriger Temperatur ist seit der Veröffentlichung von „The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalyst Containing Mixed Oxide of Molybdenum and Vanadium“ von E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young 25 und P. H. Kasai, Journal of Catalysis, Band 52, Seiten 116–132 (1978) bekannt gewesen. Diese Veröffentlichung offenbart gemischte Oxidkatalysatoren, die Molybdän und Vanadium zusammen mit anderem Übergangsmetalloxid, wie Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta oder Ce enthalten. Die offenbarten Katalysatoren sind bei Temperaturen von so niedrig wie 200°C für die Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen aktiv. Durch diese Verfahren wird etwas Essigsäure als ein Nebenprodukt erzeugt.

[0005] Mehrere US-Patente (4,250,346, 4,524,236, 4,568,790, 4,596,787 und 4,899,003) offenbaren eine Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen bei niedriger Temperatur. US-A-4,250,346 offenbart die Verwendung von Katalysatoren der Formel $\text{Mo}_h\text{V}_i\text{Nb}_j\text{A}_k$, wobei A Ce, K, P, Ni und/oder U ist, h 16 ist, i 1 bis 8 ist, j 0,2 bis 10 ist und k 0,1 bis 5 ist. Das Patent offenbart einen Phosphor enthaltenden Katalysator, welcher in den Beispielen mit einer $\text{Mo}_{16}\text{V}_4\text{Nb}_4\text{P}_4$ -Oxidzusammensetzung, die auf Silika-Aluminiumoxid geträgert ist, dargestellt wird. Dieser Katalysator ist bei der Oxidation von Ethan bei 320°C inaktiv. Ferner ist dieser Patentverweis mit dem Erhalt einer hohen Selektivität für Ethylen anstelle von Essigsäure verbunden.

[0006] US-A-4,454,326 ist auf die Verwendung eines kalzinierten Katalysators der Formel $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Sb}_d\text{X}_e$ gerichtet.

[0007] Die oben genannten Patente verweisen auf weitere Patente, die auf die Herstellung von Ethylen aus Ethan durch das Oxydehydrierungsverfahren gerichtet sind, wobei Essigsäure als ein Nebenprodukt gebildet wird.

[0008] Die europäische Patentveröffentlichung EP 02 94 845 offenbart ein Verfahren für die höher selektive Herstellung von Essigsäure durch die Oxidation von Ethan mit Sauerstoff in Kontakt mit einer Mischung aus Katalysatoren, die aus (A) einem Katalysator zur Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen und (B) einem Katalysator zur Hydratation/Oxidation von Ethylen bestehen. Der Ethanoxydehydrierungskatalysator wird durch die Formel $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$ dargestellt, wobei Z nichts oder Nb, Sb, Ta, W oder viele andere Metalle sein kann.

[0009] Die europäische Patentveröffentlichung EP-A-0 480 594 ist auf die Verwendung einer Oxidkatalysatorzusammensetzung gerichtet, die Wolfram, Vanadium, Rhenium und wenigstens eines der Alkalimetalle für die Herstellung von Ethylen und Essigsäure durch Oxidation von Ethan mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas umfasst. Der Austausch von Wolfram als Ganzes oder teilweise durch Molybdän, der in EP-A-407 091 durchgeführt wird, resultiert in einer Zunahme der Selektivität für Essigsäure auf Kosten der Selektivität für Ethylen.

[0010] EP-A-0 518 548 betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Essigsäure durch Oxidation von Ethan in Kontakt mit einem festen Katalysator mit der empirischen Formel $\text{VP}_a\text{M}_b\text{O}_x$, wobei M eines oder mehrere optionale Elemente ist bzw. sind, das bzw. die ausgewählt ist bzw. sind aus Co, Cu, Re, Nb, W und vielen anderen Elementen, ausschließend Molybdän, wobei a 0,5 bis 3 ist und b 0 bis 0,1 ist. Die Patentveröffentlichung offenbart, daß der Katalysator eine kristalline Vanadylpyrophosphatphase enthält.

[0011] Die europäische Patentveröffentlichung EP-A-0 627 401 beschreibt die Verwendung eines $\text{V}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ -Katalysators zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure. Die Katalysatorzusammensetzung kann zusätzlich die Komponenten aus einer großen Liste möglicher Elemente umfassen.

[0012] GB-A-2 002 770 offenbart eine Oxydehydrierung bestimmter gesättigter $\geq \text{C}_4$ -Säuren, Ester und Aldehyden, katalytisch und exotherm, zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Säuren, -estern und/oder -aldehy-

den, die unter Verwendung eines kalzinierten Katalysators durchgeführt wird, der die Elemente Mo und V enthält und die Formel $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{O}_d\text{P}_e$ aufweist, wobei a 16 ist, b 0,5 bis 16 ist, c 0,0 bis 8,0 ist, d > 0,0 ist und e > 0,0 ist.

[0013] US-A-5,059,692 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Nitrils, welches ein Unterziehen eines Alkans einer katalytischen Gasphasenoxidaionsreaktion mit Ammoniak in der Gegenwart eines komplexen, festen Oxidkatalysators umfasst, der aus Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob zusammengesetzt ist.

[0014] Es wäre wünschenswert, ein Verfahren zur Verwendung in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure mit höheren Ausbeuten und gesteigerter Selektivität für Essigsäure durchzuführen.

[0015] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein verbesserter MoVNb-Katalysator, der für die Umsetzung von Ethan zu Essigsäure geeignet ist, bereitgestellt. Bei Verwendung des verbesserten Katalysators wird Ethan mit molekularem Sauerstoff zu Essigsäure in einer Gasphasenreaktion bei verhältnismäßig hohen Umsatzgehalten, Selektivität und Produktivität und bei Temperaturen von 150°C bis 450°C und bei Drücken von 1–50 bar oxidiert. Das modifizierte katalytische MoVNb-System liefert eine Ausbeute an Essigsäure von bis zu 40%, verglichen mit dem nicht-modifizierten Katalysator. Der verbesserte Katalysator wird aus einer kalzinierten Zusammensetzung von $\text{Mo}_A\text{V}_B\text{Nb}_C\text{P}_D\text{O}_Y$ gebildet, wobei:

A 1 bis 5 ist;

B 1 ist;

C 0,01 bis 0,5 ist;

D eine Zahl im Bereich von größer als 0 bis 0,1 ist und Y eine Zahl ist, die durch die Valenzerfordernisse der anderen Elemente in der Katalysatorzusammensetzung bestimmt wird.

[0016] Die numerischen Werte von A, B, C und D stellen die relativen Gramm-Atomverhältnisse der Elemente Mo, V, Nb bzw. P in dem Katalysator dar. Die Elemente sind in Kombination mit Sauerstoff in der Form von verschiedenen Oxiden vorhanden. Die Katalysatoren werden bevorzugt hergestellt unter Verwendung der hierin offenbarten Verfahren.

[0017] Bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun weiter beispielhaft unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, in denen:

[0018] Fig. 1 ein XRD-Muster für einen Katalysator ist, der mit Promoter P gemäß der Erfindung modifiziert ist; und

[0019] Fig. 2 eine grafische Darstellung des Verhältnisses zwischen Selektivität (%) und Ethanumsatz (%) ist, die die Selektivitätsauftragungen für Essigsäure (AA), Ethylen (C_2H_4) und Essigsäure und Ethylen (AA + C_2H_4) zeigt, wobei die vertikale Achse die Selektivität (%) und die horizontale Achse den Ethanumsatz (%) wiedergibt.

[0020] Eine Erscheinung der Erfindung betrifft ein Verfahren für die selektive Oxidation von Ethan zu Essigsäure bei Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung mit der Formel in dem folgenden Verhältnis:

$\text{Mo}_A\text{V}_B\text{Nb}_C\text{P}_D\text{O}_Y$, wobei

A eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist;

B 1 ist;

C eine Zahl im Bereich von 0,01 bis 0,5 ist;

D eine Zahl im Bereich von größer als 0 bis 0,1 ist; und

Y 5,25 bis 20 ist und eine Zahl ist, die durch die Valenzerfordernisse der anderen Elemente in der Katalysatorzusammensetzung bestimmt wird.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform des verwendeten Katalysators reicht A von 2 bis 3, reicht C von 0,20 bis 0,45 und reicht D von 0,01 bis 0,1. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist A 2,5, C 0,3 und D 0,01 bis 0,1. Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist A 2,5, C 0,32 und D 0,03 bis 0,05. Bevorzugt ist D 0,04.

[0022] Der Stand der Technik hat die Vorteile des in der vorliegenden Erfindung offenbarten Verfahrens, welche durch Zugabe lediglich kleiner Mengen Phosphor zu Katalysatoren zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure bereitgestellt werden, nicht offenbart oder vorgeschlagen. Es ist gut bekannt, daß eine Katalysatorleistung als eine Funktion der Menge an Dotierungsmittel häufig durch ein Maximum führt. Dies wird in der vorliegenden Erfindung ebenfalls beobachtet (siehe Tabelle 3). Wie aus den Beispielen 1–6, die unten beschrieben werden,

erkannt werden kann, zeigten MoVNb-Oxidkatalysatoren, die mit kleinen Mengen an Phosphor modifiziert sind, eine beträchtlich höhere Selektivität für Essigsäure als der nicht modifizierte Katalysator. Der gleiche Katalysator, der mit größeren Mengen an Phosphor in Beispielen 7 und 8 modifiziert worden war, zeigte eine geringere Selektivität für Essigsäure verglichen mit dem nicht modifizierten Katalysator, der in Beispiel 1 verwendet wird. Und schließlich enthielt der in Beispiel 9 verwendete Katalysator die Menge an Phosphor, die den Mengen an Basiselementen entspricht. Diese Probe zeigte keinerlei Aktivität bei der Oxidation von Ethan in Übereinstimmung mit Beispiel 48 der US-A-4,250,346. Ähnliche Ergebnisse mit Bor (Beispiel 11) und Tellur (Beispiel 10) modifizierten Katalysatoren mit einer höheren Selektivität für Essigsäure verglichen mit den nicht modifizierten (Beispiel 1) werden erhalten.

[0023] Der Katalysator, der in dem Verfahren der Erfindung verwendet wird, kann mit oder ohne einen Träger gebildet werden. Geeignete Träger für den Katalysator schließen Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Zeolithe, Molekularsiebe und andere mikro-/nanoporöse Materialien und Mischungen derselben ein. Wenn er auf einem Träger verwendet wird, umfasst der geträgerte Katalysator gewöhnlich von 10 bis 50% der Katalysatorzusammensetzung, wobei der Rest das Trägermaterial ist.

[0024] Die Auswahl der verwendeten Verbindungen ebenso wie der bestimmten Vorgehensweisen, denen bei der Herstellung eines Katalysators gefolgt wird, kann einen beträchtlichen Einfluß auf die Leistung eines Katalysators aufweisen. Die Elemente der resultierenden Katalysatorzusammensetzung sind bevorzugt in Kombination mit Sauerstoff als Oxide.

[0025] Der in dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Katalysator kann aus einer Lösung löslicher Verbindungen (Salze, Komplexe oder andere Verbindungen) jedes der Metalle hergestellt werden. Die Lösung ist bevorzugt ein wässriges System mit einem pH-Wert von 1 bis 10, bevorzugter mit einem pH-Wert von 1 bis 7, und bei einer Temperatur von 30°C bis 100°C.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zum Herstellen des in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysators wird eine Mischung der Verbindungen, die die Elemente enthält, durch Lösen ausreichender Mengen löslicher Verbindungen und Dispergieren der unlöslichen Verbindungen hergestellt, um die gewünschten Grammatomverhältnisse der Elemente in der Katalysatorzusammensetzung bereitzustellen. Die Katalysatorzusammensetzung wird dann durch Entfernen des Wassers oder/und des anderen Lösungsmittels aus der Mischung der Verbindungen in dem Lösungssystem hergestellt. Das getrocknete Material wird dann durch Erwärmen auf eine Temperatur von 250°C bis 450°C, bevorzugt 300°C bis 380°C in Luft oder Sauerstoff für eine Zeitdauer von einer Stunde bis 16 Stunden kalziniert, um die gewünschte Katalysatorzusammensetzung herzustellen.

[0027] Das Molybdän kann in die Lösung in der Form von Ammoniumsalzen, wie Ammoniumparamolybdat, oder organischen Säuresalzen von Molybdän, wie Acetaten, Oxalaten, Mandelaten und Glykolaten eingeführt werden. Einige andere, teilweise wasserlösliche Molybdänverbindungen, welche ebenfalls verwendet werden können, schließen Molybdänoxide, Molybdänsäure und Chloride von Molybdän ein.

[0028] Das Vanadium kann in die Lösung in der Form von Ammoniumsalzen, wie Ammoniummetavanadat und Ammoniumdecavanadat, oder organischen Salzen von Vanadium, wie Acetaten, Oxalaten und Tartraten eingeführt werden. Teilweise wasserlösliche Vanadiumverbindungen, wie Vanadiumoxide und Sulfate von Vanadium können verwendet werden. Um eine vollständige Auflösung zu erreichen, kann eine bestimmte Menge an Oxalsäure oder Weinsäure ebenfalls zugefügt werden.

[0029] Das Niob kann in der Form von Oxalaten verwendet werden. Andere Quellen dieses Materials in löslicher Form schließen Verbindungen ein, in denen das Metall koordiniert, gebunden oder komplexiert an ein Beta-Diketonat, eine Carbonsäure und ein Amin und einen Alkohol oder ein Alkanolamin ist.

[0030] Der Phosphor kann in die Lösung in der Form von Diammoniumhydrogenphosphat eingeführt werden. Andere lösliche Verbindungen von Phosphor können ebenfalls verwendet werden, wie Phosphorsäure.

[0031] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysators wird dieser auf die folgende allgemeine Vorgehensweise hergestellt. Die Vanadiumverbindung wird mit Wasser und Oxalsäure gemischt, um eine erste Lösung zu bilden, die Niobverbindung wird mit Wasser gemischt, um eine zweite Lösung zu bilden, die Molybdänverbindung wird mit Wasser gemischt, um eine dritte Lösung zu bilden, und die Phosphorverbindung wird mit Wasser gemischt, um eine vierte Lösung zu bilden. Die ersten und zweiten Lösungen werden getrennt erwärmt und gemischt und dann für etwa 15 Mi-

nuten unter kontinuierlichem Rühren vereinigt und erwärmt. Die dritte Lösung wird erwärmt und gemischt und dann zu den vereinigten ersten und zweiten Lösungen zugegeben, um ein vereinigtes Gel zu bilden. Die vierte Lösung wird langsam zu der vereinigten Gellösung zugegeben. Nach Mischen und Erwärmen für etwa 15 Minuten wird das resultierende Gel zu beginnender Feuchtigkeit mit kontinuierlichem Rühren bei 100°C getrocknet.

[0032] Nach Trocknen der resultierenden Gelmischung bei 120°C für 16 Stunden wird das getrocknete Material auf 350°C bei der Geschwindigkeit von 2°C pro Minute erwärmt und bei dieser Temperatur in Luft für 4 Stunden kalziniert, um die gewünschte Oxidzusammensetzung herzustellen. Dieses Verarbeitungssystem erscheint nahe des Optimums zu sein, da es der Zusammensetzung ermöglicht, einen Katalysator mit der gewünschten Struktur zu bilden.

[0033] Der in der Praxis des Verfahrens der vorliegenden Erfindung eingesetzte Katalysator weist eine Struktur auf, welche schlecht kristallisiert ist und durch das Röntgenstrahlendiffraktionsmuster (XRD) charakterisiert werden kann, das in Tabelle 1 gezeigt ist.

Tabelle 1. XRD-Katalysatoreigenschaften

Interplanarer Abstand (Å)	Intensität (a.u.)
4,03	100
3,57	60-85
2,01	40-60
1,86	50-70

[0034] Um diese Struktur zu erhalten, wird der Katalysator bevorzugt wie oben ausgeführt hergestellt. Nachdem die Katalysatorvorstufe erhalten ist, wird sie durch Kalzinieren dann aktiviert. Während des Kalzinierens bei 350°C wird die teilweise kristallisierte Phase, die oben spezifiziert ist, gebildet, von welcher angenommen wird, daß sie die aktive Struktur in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure ist. Sowohl die amorphe Phase, die typischerweise durch Kalzinierung bei Temperaturen von kleiner als 350°C erhalten wird, als auch die gut kristallisierte Struktur, die typischerweise durch Kalzinierung bei Temperaturen von höher als 350°C erhalten wird, sind in Bezug auf die Herstellung von Essigsäure weniger effektiv.

[0035] Der Katalysator kann mit einem oder mehreren Promoterelementen ohne Beeinflussung des vorangehenden XRD-Musters gefördert werden. Wir haben gefunden, daß die Zugabe von kleinen Mengen des Promoterelements, bis zu 0,1 Atome pro Vanadiumatom, die Aktivität des Katalysators durch Veränderung seiner Struktur nicht schwächt oder zerstört, sondern vielmehr die gewünschte schlecht kristallisierte Struktur bewahrt. Es wird angenommen, daß das Promoterelement die Katalysatoracidität steigert. Dies erleichtert die Adsorption von Ethylen ebenso wie die Desorption von Essigsäure, was beides zu einer Steigerung der Selektivität für Essigsäure führt.

[0036] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die katalytische Oxidation Ethan mit Sauerstoff in Kontakt mit dem Katalysator.

[0037] Demzufolge betrifft die Erfindung ein katalytisches Verfahren zum Herstellen von Essigsäure mittels einer Ethanoxidation, welches den Schritt eines Oxidierens von Ethan in einer Reaktionsmischung, umfassend Ethan und Sauerstoff oder eine Verbindung, die in der Lage ist, Sauerstoff bereitzustellen, in einer Reaktions-

zone in der Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung umfasst, die die Formel



aufweist, wobei

A eine Zahl im Bereich 1 bis 5 ist;

B 1 ist;

C eine Zahl im Bereich von 0,01 bis 0,5 ist;

D eine Zahl im Bereich von größer als 0 bis 0,1 ist und

Y eine Zahl ist, die durch die Valenzerfordernisse der anderen Elemente in der Katalysatorzusammensetzung bestimmt wird.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist der Katalysator in der Form eines Fest- oder Fließbetts, und die Oxidation wird durch Zuführen einer Ethan umfassenden Aufgabemischung in die Reaktionszone durchgeführt. Die Aufgabemischung kann ferner Luft, Sauerstoff, Ethan, Dampf oder Mischungen derselben umfassen. Bevorzugt umfasst die Aufgabemischung 1 bis 70 Volumenprozent Ethan. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Aufgabemischung molekularen Sauerstoff im Bereich von 0,1 bis 50 Volumenprozent der Aufgabe und/oder wird mit Dampf in einer Menge im Bereich von 0 bis 40 Volumenprozent verdünnt.

[0039] Gemäß noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Oxidation erreicht, während in Gasphase bei einer Temperatur von 150 bis 450°C gearbeitet wird, unter einem Druck von 1 bis 50 bar, und/oder mit einer Kontaktzeit zwischen der Reaktionsmischung und dem Katalysator von 0,1 bis 10 Sekunden.

[0040] Die gasförmigen Komponenten der Reaktionsmischung schließen bevorzugt Ethan, Sauerstoff und ein Verdünnungsmittel ein, und diese Komponenten werden einheitlich vermischt, bevor sie in die Reaktionszone eingeführt werden. Die Komponenten können vorerwärmt werden, einzeln oder nachdem sie vermischt sind, bevor sie in die Reaktionszone eingeführt werden, welche eine Temperatur von 150°C bis 450°C aufweisen sollte.

[0041] Andere Ausführungsformen betreffen ein Verfahren, bei dem die zum Durchführen des katalytischen Verfahrens verwendete Reaktionsmischung im allgemeinen ein Mol Ethan, 0,01 bis 2,0 Mol molekularen Sauerstoff, entweder als reinen Sauerstoff oder in der Form von Luft, und 0 bis 4,0 Mol Wasser in Form von Dampf enthält. Das Wasser oder Dampf wird als ein Reaktionsverdünnungsmittel und als ein Wärmemoderator für die Reaktion verwendet. Andere Gase können als Reaktionsverdünnungsmittel oder Wärmemoderatoren verwendet werden, wie Helium, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

[0042] Das Rohmaterial, das als die Quelle des Ethans verwendet wird, kann ein Gasstrom sein, welcher wenigstens 5 Volumenprozent Ethan enthält. Der Gasstrom kann ebenfalls kleinere Mengen der C₃-C₄-Alkane und -Alkene enthalten, bevorzugt weniger als 5 Volumenprozent von jedem. Der Gasstrom kann ebenfalls größere Mengen, mehr als 5 Volumenprozent, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser in der Form von Dampf enthalten.

[0043] Die Reaktionszone weist im allgemeinen einen Reaktionsdruck von 1 bis 50 bar, bevorzugt von 1 bis 30 bar auf. Der Reaktionsdruck wird anfänglich durch die Aufgabe des gasförmigen Reaktanten und des Verdünnungsmittels bereitgestellt und, nachdem die Reaktion begonnen hat, durch die Verwendung von geeigneter Rückdrucksteuereinrichtungen erhalten, die an dem Reaktorauslaßstrom angeordnet sind. Die Reaktionstemperatur ist im allgemeinen von etwa 150°C bis etwa 450°C, bevorzugt von 200°C bis 300°C. Die Reaktionstemperatur wird durch Anordnen des Katalysatorbetts innerhalb eines röhrenförmigen Konverters mit Wänden bereitgestellt, der in einem Ofen angeordnet ist, der auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt ist.

[0044] Die Reaktionskontaktzeit zwischen der Reaktionsmischung und dem Katalysator ist von etwa 0,01 Sekunden bis 100 Sekunden, bevorzugt 0,1 bis 50 Sekunden und vorteilhafterweise von 0,1 Sekunden bis 10 Sekunden. Die Kontaktzeit wird als das Verhältnis zwischen dem Scheinvolumen des Katalysatorbetts und dem Volumen der gasförmigen Reaktionsmischungsaufgabe zu dem Katalysatorbett unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in einer Zeiteinheit definiert. Die Reaktionszone weist im allgemeinen eine Stundenraumgeschwindigkeit von 50 bis 50.000 h⁻¹, bevorzugt von 100 bis 10.000 h⁻¹ und am bevorzugtesten von 200 bis 3.000 h⁻¹ auf.

[0045] Die Raumgeschwindigkeit kann durch Bestimmen des Gesamtreaktorauslaßgasäquivalents in Litern des gesamten Ausflusses, der über eine Dauer von einer Stunde entwickelt wird, geteilt durch die Liter an Katalysator in dem Reaktor, berechnet werden. Dieses Raumtemperaturvolumen wird auf das Volumen bei 0°C bei 1 bar umgerechnet.

[0046] Die Sauerstoffkonzentration in der Aufgabegasmischung kann stark variieren, von 0,1 bis 50% oder höher der Aufgabemischung, durch Beaufschlagen geeigneter Maßnahmen, um Explosionsprobleme zu vermeiden. Luft ist die bevorzugte Sauerstoffquelle in der Aufgabe. Die Menge an vorhandenem Sauerstoff kann eine stöchiometrische Menge der Kohlenwasserstoffe in der Aufgabe oder höher sein.

[0047] Das Verfahren wird im allgemeinen in einer einzelnen Stufe durchgeführt, wobei der gesamte Sauerstoff und alle Reaktanten als eine einzelne Aufgabe geliefert werden, wobei anfängliche nicht umgesetzte Reaktanten recycelt werden.

[0048] Das Verfahren kann ferner den Schritt eines Einführens von Sauerstoff in die Aufgabemischung und/oder Reaktionszone umfassen, um die Ausbeute, Selektivität oder sowohl Ausbeute als auch Selektivität der Essigsäure zu steigern.

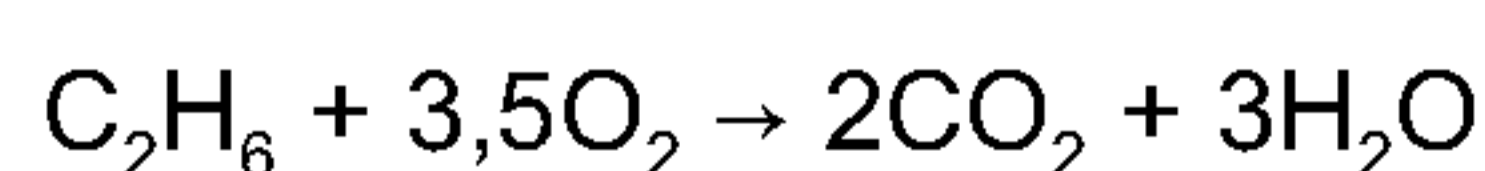
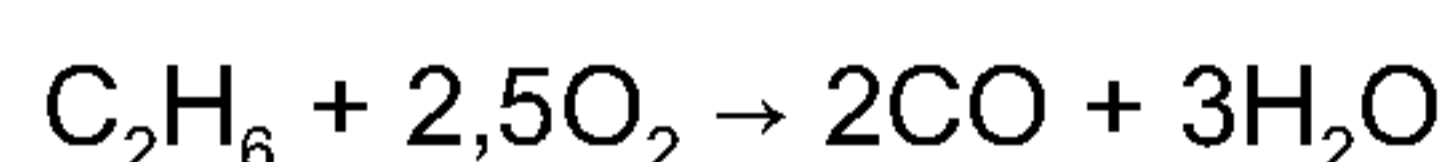
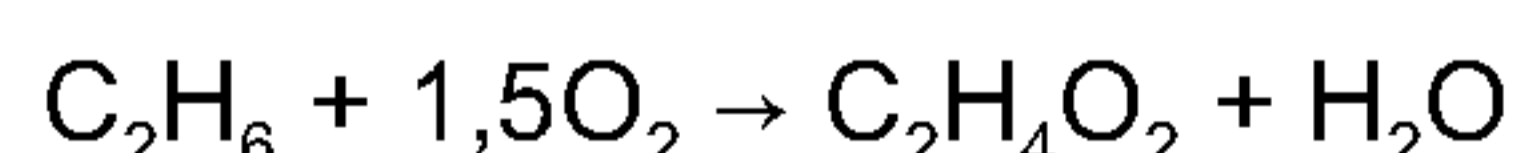
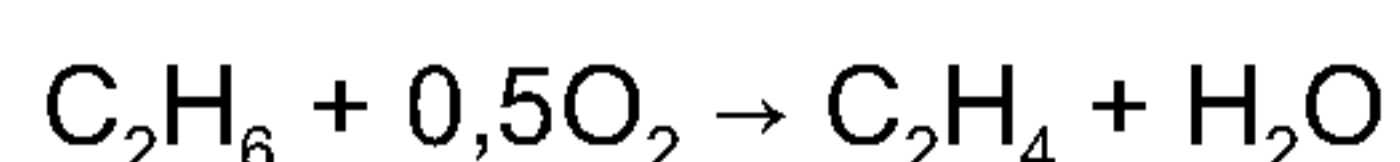
[0049] Die Oxidation, die gemäß der Erfindung durchgeführt wird, liefert eine Selektivität für Essigsäure von 50% bei einem 50%igen Umsatz von Ethan pro individuellem Durchlauf durch die Reaktionszone.

[0050] Der Katalysator der Erfindung ist nicht auf die Verwendung in der Oxydehydrierung von Ethan zu Ethylen und Essigsäure beschränkt und kann beispielsweise beim Oxidieren von aliphatischen alpha-beta-ungesättigten Aldehyden in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff angewendet werden, um die entsprechenden alpha-beta-ungesättigten Carbonsäuren herzustellen.

BEISPIELE

[0051] Die folgenden Beispiele sind für einige der Produkte und Verfahren zum Herstellen derselben veranschaulichend, die innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen. Sie sind jedoch nicht als in irgendeiner Weise begrenzend für die Erfindung zu betrachten. Zahlreiche Veränderungen und Modifikationen können in Bezug auf die Erfindung durchgeführt werden.

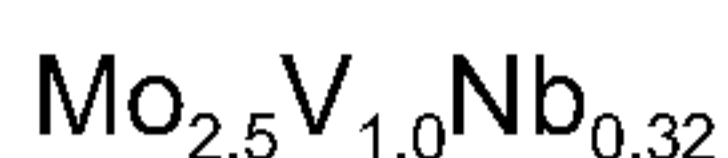
[0052] Katalytische Verfahren unter Verwendung der verschiedenen Katalysatoren wurden in einem Rohrreaktor unter den folgenden Bedingungen durchgeführt. Gasaufgabezusammensetzung war 15 Volumenprozent Ethan und 85 Volumenprozent Luft. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von 260°C, einem Druck von 200 psig und einer Raumgeschwindigkeit von 1.100 h⁻¹ betrieben. Der Reaktor bestand aus einem rostfreien, geraden Stahlrohr mit 6 mm Durchmesser, das in einem Ofen erwärmt wurde. Der Reaktor enthielt 3,0 Gramm des Katalysators. Die Reaktorbetttiefe war 6,0 Zentimeter, so daß das Verhältnis von Tiefe zu Querschnitt 10 war. Reaktionsprodukte wurden online durch Gaschromatographie analysiert. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxid wurden unter Verwendung einer 3 mm × 3 mm Säule von 13 X Molekularsieb analysiert. Kohlendioxid, Ethan und Ethylen und Wasser wurden unter Verwendung einer 1,8 m × 3 mm Säule, die mit Material gepackt war, das unter dem Handelsnamen HAYASEP® Q verkauft wird, analysiert. Essigsäure wurde unter Verwendung einer 0,5 m × 3 mm Säule, die mit Material gepackt war, das unter dem Handelsnamen PORAPACK® verkauft wird, analysiert. In allen Fällen basierten die Berechnungen des Umsatz und der Selektivität auf der Stöchiometrie:



[0053] Die Ausbeute an Essigsäure wurde durch Multiplizieren der Selektivität zu Essigsäure mit dem Ethanumsatz berechnet.

BEISPIEL 1

[0054] Ein Katalysator wurde hergestellt, um die folgende Zusammensetzung aufzuweisen:



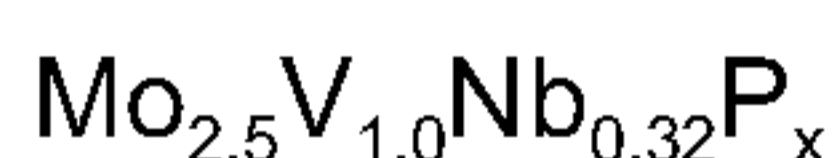
[0055] Ammoniummetavanadat in der Menge von 11,4 Gramm wurden zu 120 ml destilliertem Wasser zugefügt und auf 90°C unter Rühren erwärmt. 2,5 Gramm Oxalsäure wurden zugegeben, um eine klare, gelb gefärbte Lösung mit einem pH-Wert zwischen 5 und 6 (Lösung A) zu erhalten. 19,4 Gramm Nioboxalat, das 21,5 Gewichtsprozent, berechnet als Nb_2O_5 , enthielt, wurden zu 86 ml Wasser zugegeben und auf 65°C unter kontinuierlichem Rühren erwärmt, um eine klare, weiß gefärbte Lösung mit einem pH-Wert von 1 (Lösung B) zu erhalten. Lösung B wurde dann mit Lösung A vereinigt. Die Kombination wurde auf 90°C erwärmt und 28 Gramm Oxalsäure wurden sehr langsam unter kontinuierlichem Rühren zugegeben, um Lösung C zu ergeben. Ammoniumparamolybdat in der Menge von 43,2 Gramm wurden zu 45 ml Wasser zugegeben und auf 60°C erwärmt, um eine farblose Lösung mit einem pH-Wert zwischen 6,0 und 6,5 (Lösung D) zu ergeben. Lösung D wurde langsam mit Lösung C vereinigt, um dunkelblau bis dunkelgrau gefärbte Niederschläge (Mischung E) zu ergeben. Diese dunkel gefärbte Kombination wurde heftig gerührt, um eine homogene Gelmischung zu erhalten, welche dann langsam zu beginnender Trockne innerhalb 60 bis 120 Minuten bei 95–98°C unter kontinuierlichem Rühren getrocknet wurde.

[0056] Der resultierende Feststoff wurde in eine Chinaschale gegeben und weiter in einem Ofen bei 120°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wurde auf Raumtemperatur gekühlt und in einem Ofen angeordnet. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur auf 350°C mit der Geschwindigkeit von 2°/min angehoben und anschließend bei 350°C für 4 Stunden gehalten.

[0057] Der kalzinierte Katalysator wurde in einheitliche Partikel einer 40–60 Meshgröße formuliert und gemäß dem beschriebenen Test getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

BEISPIELE 2 BIS 9

[0058] Unter Verwendung der Vorgehensweise aus Beispiel 1 wurden Phosphor enthaltende Katalysatoren der folgenden allgemeinen Formel:



hergestellt, wobei x 0,01 bis 1,0 ist.

[0059] Die erforderliche Menge an Diammoniumhydrogenphosphat wurde zu etwa 5 bis 10 ml destilliertem Wasser zugegeben und langsam mit der Gelmischung, die aus dem Mischen von Ammoniummetavanadat-, Nioboxalat- und Ammoniumparamolybdatlösungen (Mischung E in Beispiel 1) gebildet wurde, vereinigt. Nach Erreichen einer homogenen Mischung wurde das resultierende Gel langsam zu beginnender Trockne bei 95–98°C unter kontinuierlichem Rühren getrocknet. Die Trocknungs- und Kalzinierungsvorgehensweisen waren die gleichen, die in Beispiel 1 verwendet wurden. Tabelle 2 zeigt das Gewicht des zu dem Basisfallkatalysator zugefügten Phosphorsalzes, Gramm Phosphorsalz pro Gramm Katalysator und Katalysatorzusammensetzung.

BEISPIEL 10

[0060] Unter Verwendung der Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde ein Tellur enthaltender Katalysator durch Zugabe von 3,81E-04 Gramm Tellursäure zu der Gelmischung E in Beispiel 1 hergestellt. Das Trocknen und Kalzinieren des Katalysators erfolgte durch Befolgung der Vorgehensweise, die in Beispiel 1 erwähnt wird.

BEISPIEL 11

[0061] Unter Verwendung der Vorgehensweise aus Beispiel 1 wurde ein Bor enthaltender Katalysator durch Zugabe von 1,344E-03 Gramm Borsäure zu der Gelmischung E in Beispiel 1 hergestellt. Trocknen und Kalzinieren des Katalysators wurde durchgeführt durch Befolgen der Vorgehensweise, die in Beispiel 1 erwähnt wird.

Tabelle 2. Phosphor enthaltende Katalysatoren

Beispiel	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{g})$	g Phosphor/ g Katalysator	Katalysatorzusammensetzung
2	0,133	0,00289	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,01}$
3	0,166	0,00360	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,013}$
4	0,333	0,00867	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,03}$
5	0,534	0,01160	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,042}$
6	0,800	0,01730	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,06}$
7	1,190	0,02500	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,1}$
8	2,080	0,04500	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{0,2}$
9	10,04	0,21800	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{P}_{1,0}$
10	$3,81 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-4}$	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{Te}_{1,69\text{E}-0,5}$
11	$1,35 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$\text{Mo}_{2,5}\text{V}_{1,0}\text{Nb}_{0,32}\text{B}_{2,23\text{E}-0,5}$

[0062] Die Ergebnisse der Tests mit diesen Katalysatoren unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3. Ergebnisse des Testens der Katalysatoraktivität und -selektivität

Beispiel	Umsatz (%)	Spezifischer Umsatz ** (%/m ²)	Selektivität (%)		AA-Ausbeute (%)	BET-Oberflächenbereich (m ² /g)
1	65,0	0,85	30,5	26,9	19,8	25,6
2	60,0	1,04	38,5	24,1	23,1	19,3
3	63,2	1,11	33,8	25,3	21,3	18,9
4	62,2	1,21	36,6	24,1	22,8	17,1
5	53,3	0,99	49,9	10,5	26,6	17,9
6	33,6	1,29	50,2	14,7	16,9	8,7
7	52,8	1,20	23,3	43,6	12,3	14,7
8	20,1	1,28	11,7	58,7	2,4	5,2
9	0	----	0	0	0	0,5
10	62,86	0,84	37,2	28,40	23,35	25
11	64,41	0,93	38,2	26,32	24,61	23

*AA bezeichnet Essigsäure

**Spezifischer Umsatz ist der spezifische Umsatz an Ethan pro Flächeneinheit = Umsatz/spezifischer Oberflächenbereich (%/m²)

[0063] Wie in Tabelle 3 gezeigt, verändern sich, wenn die Menge an Phosphor, die in den MoVNb-Oxidkatalysator eingeführt wird, gesteigert wird, der Ethanumsatz und die Selektivitäten zu milden Oxidationsprodukten wie folgt:

- Der Umsatz tendiert dazu abzunehmen,
- Die Gesamtselektivität an Ethylen und Essigsäure ist etwa gesteigert,
- Die Selektivität für Ethylen verläuft durch ein Minimum,
- Die Selektivität von Essigsäure führt durch ein Maximum.

[0064] Da die Aktivitäten aller Proben unter Verwendung der gleichen Katalysatormenge (3 Gramm) gemessen wurden, können die Unterschiede im Ethanumsatz durch unterschiedliche spezifische Oberflächenbereiche der Katalysatoren bewirkt worden sein. Tatsächlich ändert sich die katalytische Aktivität, die als der Umsatz pro Oberflächenbereich ausgedrückt wird, wie in Tabelle 3 erkannt werden kann, nicht stark mit der Menge an Phosphor in dem Katalysator. Dies bedeutet, daß kleine Mengen an Phosphor im Bereich von 0 bis 0,2 Atomen pro Vanadiumatom praktisch die spezifische Gesamtaktivität des MoVNb-Oxidkatalysators bei der Oxidation von Ethan nicht ändert.

[0065] Im allgemeinen nimmt die Gesamtselektivität für Ethylen und Essigsäure mit dem Umsatz von Methan ab. **Fig. 2** zeigt eine typische Kurve, die die Selektivität für Ethylen plus Essigsäure zum Umsatz an Ethan für den nicht modifizierten MoVNb-Oxidkatalysator über den bevorzugten Anwendungsbereich zeigt. Aus dieser Figur kann erkannt werden, daß ebenfalls die Selektivität an Ethylen geringer wird, während die Selektivität an

Essigsäure mit zunehmendem Ethanumsatz zunimmt. Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten kann eine leichte Steigerung der Gesamtselektivität an Ethylen und Essigsäure mit der Menge an Phosphor in dem Katalysator mit der Abnahme des Ethanumsatzes verbunden werden, der bei P-dotierten Katalysatoren beobachtet wird.

[0066] Diese Erklärung ist für die einzelnen Selektivitäten an Ethylen und Essigsäure nicht gültig, welche sich nicht monoton mit der Konzentration an Phosphor in dem Katalysator verändern. Es wird angenommen, daß kleine Mengen an Phosphor, zwischen 0,01 und 0,1 Atome pro Vanadiumatom, hauptsächlich die Katalysatoroberflächenacidität in dem Ausmaße steigern, welcher für die anschließende Oxidation von Ethylen zu Essigsäure wesentlich ist. Als ein Ergebnis verändert sich die katalytische Aktivität nicht beträchtlich, jedoch nimmt die Selektivität an Essigsäure zu. Ähnliche Effekte einer Zunahme der Essigsäureselektivität oder -ausbeute werden durch Zugabe von Te und B als Promoter zu katalytischen MoVNb-Systemen erreicht, Tabelle 3.

[0067] Die obige Beschreibung der Erfindung ist als veranschaulichend und nicht begrenzend beabsichtigt. Verschiedene Veränderungen oder Modifikationen in den beschriebenen Ausführungsformen können Fachleuten auf dem Gebiet bewusst werden. Diese können durchgeführt werden, ohne von dem Geist oder Umfang der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure mittels einer Ethanoxidation, welches den Schritt eines Oxidierens von Ethan in einer Reaktionsmischung, umfassend Ethan und Sauerstoff oder eine Verbindung, die in der Lage ist, Sauerstoff bereitzustellen, in einer Reaktionszone in der Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung umfasst, welche aus:



besteht, wobei

A eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist;

B 1 ist;

C eine Zahl im Bereich von 0,01 bis 0,5 ist;

D eine Zahl im Bereich von größer als 0 bis 0,1 ist und

Y eine Zahl ist, die durch die Valenzerfordernisse der anderen Elemente in der Katalysatorzusammensetzung bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethanoxidation in fluider Phase durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethanoxidation ein oder mehrere Fluidphasenprodukt(e) erzeugt, das bzw. die Essigsäure umfassen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eine oder mehrere Fluidphasenprodukt(e) alpha-beta-ungesättigte Carbonsäuren umfasst bzw. umfassen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei A von 2 bis 3 reicht, C von 0,20 bis 0,45 reicht und D von 0,01 bis 0,1 reicht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei A 2,5 ist, C 0,3 ist und D 0,01 bis 0,1 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Form eines Fest- oder Fließbetts ist und die Oxidation durch Zuführen einer Aufgabemischung in die Reaktionszone durchgeführt wird, die Ethan umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabemischung ferner Luft umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabemischung Sauerstoff umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabemischung 1 bis 70 Volumenprozent Ethan umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabemischung molekularen Sauerstoff im Bereich von 0,1 bis 50 Volumenprozent der Aufgabe umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabemischung mit Dampf in einer Menge im Bereich von 0 bis 40 Volumenprozent verdünnt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation erreicht wird, während in Gasphase bei einer Temperatur von 150 bis 450°C gearbeitet wird, unter einem Druck von 1 bis 50 bar, und mit einer Kontaktzeit zwischen der Reaktionsmischung und dem Katalysator von 0,1 bis 10 Sekunden.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation eine Selektivität an Essigsäure von etwa 50% bei einem 50%igen Umsatz an Ethan pro individuellem Durchlauf durch die Reaktionszone bereitstellt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiter den Schritt eines Einführens von Sauerstoff in die Aufgabemischung umfasst, um die Ausbeute, Selektivität oder sowohl Ausbeute als auch Selektivität an Essigsäure zu steigern.

16. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiter den Schritt eines Einführens von Sauerstoff in die Reaktionszone umfasst, um die Ausbeute, Selektivität oder sowohl Ausbeute als auch Selektivität an Essigsäure zu steigern.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig.1.

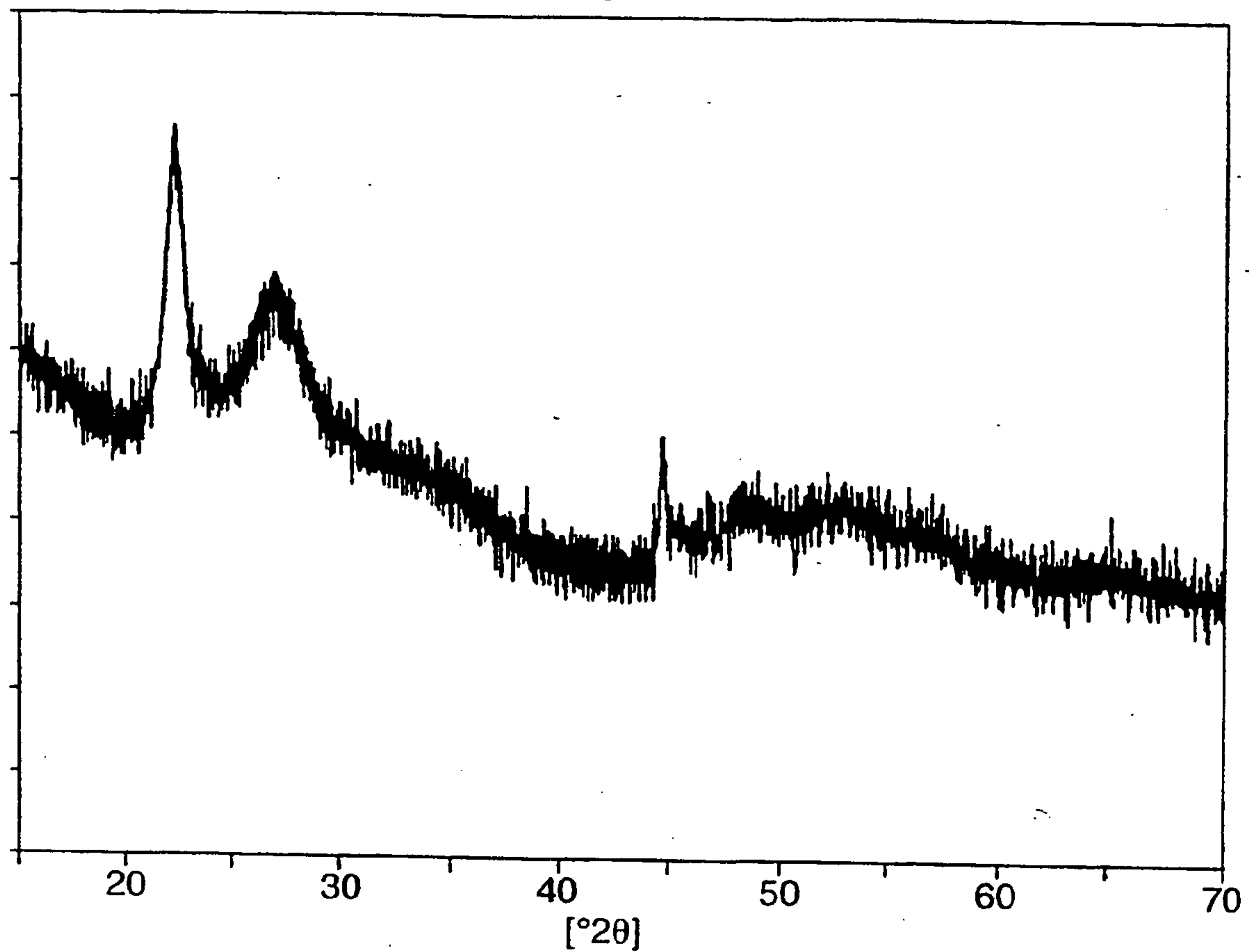


Fig.2.

