



(51) МПК
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
C07C 253/24 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009134655/04, 12.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 12.02.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 16.02.2007 US 11/675,838
 03.04.2007 US 11/732,213
 29.01.2008 US 12/011,954

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2011 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 27.05.2012 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 10-028862 A, 03.02.1998. US 6043186 A, 28.03.2000. US 2004/063990 A, 01.04.2004. WO 2006/004840 A, 12.01.2006. EA 004864 B1, 26.08.2004. RU 2136364 C1, 10.09.1999. RU 2005137941 A, 10.05.2006.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.09.2009

(86) Заявка РСТ:
 US 2008/001842 (12.02.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2008/103255 (28.08.2008)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский б-р, 11,
 "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
 Ю.В.Дементьевой

(72) Автор(ы):

ЛАГМЭЙР Клаус Г. (US),
 КОЭН Стивен Алан (US),
 ЗЕЙДЖЕК Герри В. (US),
 БХАТТАЧАРЬЯ Алакананда (US),
 СУТРАДХАР Бхагья Чандра (US),
 БРАЗДИЛ Франк Ф. Джр. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ИНЕОС ЮЭсЭй ЭлЭлСи (US)

(54) СПОСОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ПРОПАНА И ИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕШАННЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу окислительного аммонолиза в присутствии смешанных металлоксидных катализаторов. Способ окислительного аммонолиза для получения ненасыщенного нитрила включает контактирование насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенного или ненасыщенного

углеводородов с аммиаком и кислородсодержащим газом в присутствии каталитической композиции, содержащей молибден, ванадий, сурьму, ниобий, теллур, по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из титана, олова, германия, циркония, гафния и их смесей, по меньшей мере один лантанид, выбранный из группы, состоящей из лантана, церия, празеодима,

неодима, самария, европия, гадолия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция и их смесей. Представлен вариант способа окислительного аммонолиза, где катализатор содержит в дополнение к перечисленным элементам литий и элемент, выбранный из группы: натрий, цезий, рубидий и их смеси. Технический результат -

катализаторы характеризуются очень низким содержанием теллура в композиции, каталитические композиции эффективны в газофазном превращении пропана в акрилонитрил и изобутана в метакрилонитрил. 2 н. и 23 з.п. ф-лы, 2 табл., 15 пр.

R U 2 4 5 1 5 4 8 C 2

R U 2 4 5 1 5 4 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
C07C 253/24 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009134655/04, 12.02.2008**

(24) Effective date for property rights:
12.02.2008

Priority:

(30) Convention priority:
16.02.2007 US 11/675,838
03.04.2007 US 11/732,213
29.01.2008 US 12/011,954

(43) Application published: **27.03.2011 Bull. 9**

(45) Date of publication: **27.05.2012 Bull. 15**

(85) Commencement of national phase: **16.09.2009**

(86) PCT application:
US 2008/001842 (12.02.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/103255 (28.08.2008)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, "Goulingz
Internehshnl Ink.", Ju.V.Dement'evoj**

(72) Inventor(s):

**LAGMEhJR Klaus G. (US),
KOEhN Stiven Alan (US),
ZEJDZhEK Gerri V. (US),
BKhATTACHAR'Ja Alakananda (US),
SUTRADKhAR Bkhag'ja Chandra (US),
BRAZDIL Frank F. Dzhr. (US)**

(73) Proprietor(s):

INEOS JuEhsEhj EhlEhlSi (US)

(54) METHOD FOR OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF PROPANE AND ISOBUTANE IN PRESENCE OF MIXED METAL OXIDE CATALYSTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for oxidative ammonolysis in the presence of mixed metal oxide catalysts. The method for oxidative ammonolysis to obtain an unsaturated nitrile involves bringing saturated or unsaturated hydrocarbon or a mixture of saturated or unsaturated hydrocarbon with ammonia and an oxygen-containing gas in the presence of a catalyst composition containing molybdenum, vanadium, antimony, niobium, tellurium, at least one element selected from a group consisting of titanium, tin, germanium, zirconium, hafnium and mixtures thereof, at least one lanthanide selected from a group consisting of lanthanum,

cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium and mixtures thereof. Disclosed is a version of the method for oxidative ammonolysis, where the catalyst contains, in addition to the listed elements, lithium and an element selected from sodium, caesium, rubidium and mixture thereof.

EFFECT: catalysts are characterised by very low content of tellurium in the composition, catalyst compositions are effective in gas-phase conversion of propane to acrylonitrile and isobutane to methacrylonitrile.

25 cl, 2 tbl, 15 ex

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к способу окислительного аммонолиза или окисления насыщенного или ненасыщенного углеводорода для получения ненасыщенного нитрила или ненасыщенной органической кислоты.

В частности, изобретение относится к способу газофазной конверсии пропана в акрилонитрил и изобутана в метакрилонитрил (путем окислительного аммонолиза) или пропана в акриловую кислоту и изобутана в метакриловую кислоту (путем окисления).

Описание предшествующего уровня техники

Смешанные металлоксидные катализаторы широко использовались для превращения пропана в акрилонитрил и изобутана в метакрилонитрил (путем окислительного аммонолиза) и/или превращения пропана в акриловую кислоту (путем окисления). Данная область техники включает многочисленные патенты и патентные заявки, в том числе, например, патент США №5750760, Ushikubo и др., патент США №6036880, Komada и др., патент США №6043186, Komada и др., патент США №6143916, Hinago и др., патент США №6514902, Inoue и др., патентную заявку США №2003/0088118 A1, Komada и др., патентную заявку США №2004/0063990 A1, Gaffhey и др. и патентную заявку PCT №WO 2004/108278 A1, Asahi Kasei Kabushiki Kaisha.

Хотя в данной области были достигнуты успехи благодаря разработке катализаторов на основе молибдена, ванадия, сурьмы и ниобия, эффективных в превращении пропана в акрилонитрил и изобутана в метакрилонитрил (путем окислительного аммонолиза) и/или превращении пропана в акриловую кислоту и изобутана в метакриловую кислоту (путем окисления), тем не менее катализаторы, предлагаемые для промышленного применения, нуждаются в дальнейшем усовершенствовании. В целом известные в данной области каталитические реакции дают низкие выходы целевых продуктов.

При тех температурах, при которых проводят окислительный аммонолиз пропана и изобутана и/или превращение пропана в акриловую кислоту и изобутана в метакриловую кислоту (путем окисления), теллур может улетучиваться.

Катализаторы, содержащие относительно большие количества теллура, теряют теллур в ходе окислительного аммонолиза или окисления, что отрицательно сказывается на активности катализаторов.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу окислительного аммонолиза насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенного или ненасыщенного углеводородов для получения ненасыщенного нитрила, причем способ включает контактирование насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенного и ненасыщенного углеводородов с аммиаком и кислородсодержащим газом в присутствии каталитической композиции, содержащей молибден, ванадий, сурьму, ниобий, теллур, необязательно по меньшей мере один элемент, который выбран из группы, состоящей из титана, олова, германия, циркония и гафния, и необязательно по меньшей мере один лантанид, который выбран из группы, состоящей из лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Используемая в данном способе каталитическая композиция характеризуется относительно низкими концентрациями теллура.

В одном варианте настоящее изобретение представляет собой способ превращения

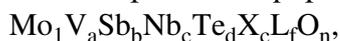
углеводорода, который выбран из группы, состоящей из пропана, изобутана или их смесей, в акрилонитрил, метакрилонитрил или их смеси, причем способ включает стадию взаимодействия при повышенной температуре паровой фазы указанного углеводорода с газом, содержащим молекулярный кислород, и аммиаком в

5 присутствии каталитической композиции, содержащей молибден, ванадий, сурьму, ниобий, теллур, необязательно по меньшей мере один лантанид, который выбран из группы, состоящей из лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция.

10 В другом аспекте настоящее изобретение также относится к каталитическим композициям, содержащим молибден, ванадий, сурьму, ниобий, теллур, необязательно по меньшей мере один элемент, который выбран из группы, состоящей из титана, олова, германия, циркония и гафния, и необязательно по меньшей мере один

15 лантанид, который выбран из лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция.

В одном варианте каталитическая композиция представляет собой смешанный оксид эмпирической формулы:



20 где X выбран из группы, состоящей из Ti, Sn, Ge, Zr, Hf и их смесей,

L выбран из группы, состоящей из La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей,

$$0.1 < a < 0.8,$$

$$0.01 < b < 0.6,$$

$$0.001 < c < 0.3,$$

$$0.001 < d < 0.06,$$

$$0 < e < 0.6,$$

$$0 < f < 0.1; \text{ и}$$

30 n является числом атомов углерода, необходимых для насыщения валентности всех других элементов смешанного оксида при условии, что один или несколько других элементов в смешанном оксиде могут находиться в степени окисления, более низкой по сравнению с высшей степенью окисления, и

a, b, c, d, e и f представляют собой отношение числа молей соответствующих элементов к числу молей Mo. В других вариантах X представляет собой Ti, Sn или их смеси. В других вариантах L является Nd, Ce или Pr.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

40 В целом настоящее изобретение относится к способу окислительного аммонолиза насыщенного или ненасыщенного углеводорода и в этом способе можно использовать каталитические композиции. Такие способы эффективны для окислительного аммонолиза пропана до акрилонитрила и изобутана до метакрилонитрила и/или превращения пропана в акриловую кислоту и изобутана в метакриловую кислоту (путем окисления).

45 Каталитическая композиция

В одном варианте каталитическая композиция, используемая в способе настоящего изобретения, содержит молибден, ванадий, сурьму, ниобий, теллур, необязательно по меньшей мере один элемент, который выбирают из группы, состоящей из титана, олова, германия, циркония и гафния, и необязательно один лантанид, выбранный из

50 группы, состоящей из лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Кроме того, для каталитической композиции, используемой в данном способе, важной

характеристикой является относительная концентрация теллура; и в одном варианте мольное соотношение молибдена к теллуру (Mo:Te) находится в интервале между 1:0.001 и 1:0.06. В другом варианте мольное соотношение молибдена к теллуру (Mo:Te) находится в интервале между 1:0.001 до 1:0.05. Использованный здесь термин «по меньшей мере один элемент, выбранный из группы ...», или «по меньшей мере один лантанид, выбранный из группы ...» включает смеси двух или более указанных элементов или лантанидов соответственно.

В одном варианте каталитическая композиция представляет собой смешанный оксид эмпирической формулы:



где X выбран из группы, состоящей из Ti, Sn, Ge, Zr, Hf и их смесей;

L выбран из группы, состоящей из La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей;

$$0.1 < a < 0.8,$$

$$0.01 < b < 0.6,$$

$$0.001 < c < 0.3,$$

$$0.001 < d < 0.06,$$

$$0 < e < 0.6,$$

$$0 < f < 0.1; \text{ и}$$

n является числом атомов кислорода, необходимых для насыщения валентности всех остальных элементов смешанного оксида при условии, что один или несколько других элементов в смешанном оксиде могут находиться в степени окисления, более низкой, чем высшая степень окисления, и

a, b, c, d, e и f представляют собой отношение числа молей соответствующих элементов к числу молей Mo. В одном варианте каталитическая композиция представляет собой смешанный оксид эмпирической формулы:



где X выбран из группы, состоящей из Ti, Sn и их смесей;

L выбран из группы, состоящей из La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей;

$$0.1 < a < 0.8,$$

$$0.01 < b < 0.6,$$

$$0.001 < c < 0.3,$$

$$0.001 < d < 0.06,$$

$$0 < e < 0.6,$$

$$0 < f < 0.1; \text{ и}$$

n является числом атомов кислорода, необходимых для насыщения валентности всех остальных элементов смешанного оксида при условии, что один или несколько других элементов в смешанном оксиде могут находиться в степени окисления, более низкой, чем высшая степень окисления, и

a, b, c, d, e и f представляют собой отношение числа молей соответствующих элементов к числу молей Mo.

В других вариантах каталитических композиций, описанных приведенной эмпирической формулой, X представляет собой Ti или Sn. В других вариантах каталитических композиций, описанных приведенной эмпирической формулой, X является Ti, X равен Sn, X равен Ge, X равен Zr и X равен Hf.

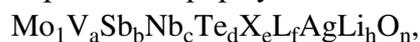
В других вариантах каталитических композиций, описанных приведенными эмпирическими формулами, L представляет собой Nd, Ce или Pr. В других вариантах L

представляет собой Nd или Pr. В других вариантах каталитических композиций, описанных приведенными эмпирическими формулами, L равен La, L равен Ce, L равен Pr, L равен Nd, L равен Sm, L равен Eu, L равен Gd, L равен Tb, L равен Dy, L равен Ho, L равен Er, L равен Tm, L равен Yb и L равен Lu.

В другом варианте каталитических композиций, описанных приведенными эмпирическими формулами, каталитическая композиция не содержит тантала.

В других вариантах каталитических композиций, описанных приведенными эмпирическими формулами, a, b, c, d, e и f каждый независимо находится в следующих интервалах: $0.1 < a$, $0.2 < a$, $a < 0.4$, $a < 0.8$, $0.01 < b$, $0.1 < b$, $b < 0.3$, $b < 0.4$, $b < 0.6$, $0.001 < c$, $0.01 < c$, $0.02 < c$, $0.03 < c$, $0.04 < c$, $c < 0.1$, $c < 0.12$, $c < 0.15$, $c < 0.2$, $c < 0.3$, $0.001 < d$, $0.002 < d$, $0.005 < d$, $d < 0.025$, $d < 0.025$, $d < 0.03$, $d < 0.03$, $d < 0.04$, $d < 0.04$, $d < 0.05$, $d < 0.05$, $d < 0.055$, $0 < e$, $0.001 < e$, $0.002 < e$, $e < 0.05$, $e < 0.1$, $e < 0.15$, $e < 0.2$, $e < 0.3$, $e < 0.6$ и $0 < f$, $0.001 < f$, $0.002 < f$, $0.003 < f$ и $0.004 < f$, $f < 0.006$, $f < 0.01$, $f < 0.015$, $f < 0.02$, $f < 0.05$, $f < 0.1$.

В одном варианте каталитических композиций, описанных приведенными эмпирическими формулами, катализатор содержит также литий и может необязательно содержать один или несколько других щелочных металлов. В этом варианте каталитическая композиция представляет собой смешанный оксид эмпирической формулы



где X, L, a, b, c, d, e, f и n описаны выше, A представляет собой по меньшей мере один элемент из Na, K, Cs, Rb и их смесей, $0 < g < 0.1$, $0 < h < 0.1$ и «g» и «h» представляют собой отношение числа молей соответствующего элемента к числу молей Mo. В других вариантах каталитической композиции, представляющей собой смешанный оксид, описанный приведенной выше эмпирической формулой, каталитическая композиция не содержит Na, K, Cs, Rb или их смесей (т.е. g равно 0). В других вариантах каталитической композиции, представляющей собой смешанный оксид, описанный приведенной выше эмпирической формулой, $0 < h$, $0.03 < h$, $h < 0.06$, $h < 0.1$.

Катализатор по настоящему изобретению можно приготовить либо нанесенным, либо без носителя (т.е. может включать носитель или может быть объемным катализатором). Подходящими носителями являются оксид кремния, оксид алюминия, оксид циркония, оксид титана или их смеси. Однако при использовании оксидов циркония или титана в качестве носителей соотношение молибдена к цирконию или титану увеличивается по сравнению с величинами, указанными в приведенных формулах, и попадают в интервал от 1:1 до 1:10. Обычно носитель служит связующим для катализатора, что приводит к катализатору, более прочному и более устойчивому к истиранию. Однако в случае промышленного применения катализатора для достижения приемлемой активности и прочности (устойчивости к истиранию) важно найти нужное соотношение активной фазы (т.е. комплекса каталитически активных оксидов, описанных выше) и носителя. Целенаправленное увеличение количества активной фазы снижает прочность катализатора. На носителе содержится примерно 10-90 мас.% нанесенного катализатора. Обычно на носителе содержится примерно 40-60 мас.% нанесенного катализатора. В одном варианте данного изобретения на носителе может содержаться всего примерно 10 мас.% нанесенного катализатора. В другом варианте на носителе может содержаться всего примерно 30 мас.% нанесенного катализатора. Еще в одном варианте данного изобретения на носителе может содержаться до примерно 70 мас.% нанесенного катализатора. Имеются носители, которые могут содержать один или несколько промоторов, например золь оксида кремния, содержащий натрий (Na), и такие промоторы могут

быть введены в катализатор через носитель. В одном варианте носитель представляет собой оксид кремния с низким содержанием натрия.

Приготовление катализатора

Катализатор настоящего изобретения можно приготовить разными способами.

5 Здесь описаны два возможных способа синтеза. Первый способ синтеза осуществляют при примерно атмосферном давлении (назван далее негидротермальным способом синтеза), в то время как второй способ синтеза проводят при повышенных давлениях, обычно в автоклаве (далее - гидротермальным способом синтеза). Негидротермальным
10 способ синтеза описан в патентах США 6514902, США 7087551, США 109144, WO 2004/108278 и WO 2006/019078, которые включены здесь ссылками.

В одном варианте катализатор данного изобретения можно приготовить негидротермальным синтезом следующим образом: в воду добавляют гептамолибдат
15 аммония, метаванадат аммония и оксид сурьмы(III), нагревают полученную смесь до температуры по меньшей мере 50°C и получают водную смесь (А). В этом варианте нагревают при перемешивании. Лучше нагревать водную смесь до температуры в интервале от 70°C до нормальной температуры кипения смеси. Нагревать можно с обратным холодильником. В случае нагревания с обратным холодильником
20 температура кипения обычно находится в интервале примерно 101-102°C. Повышенные температуры выдерживают в течение 0.5 час или больше. При низкой температуре нагрева (например, ниже 50°C) время нагревания следует увеличить. В случае, когда температура нагревания составляет 80-100°C, нагревание длится обычно 1-5 час.

25 После нагревания надо добавить к водной смеси (А) золь оксида кремния и пероксид водорода. Пероксид водорода добавляют к водной смеси (А) в таком количестве, чтобы мольное соотношение пероксида водорода к соединению сурьмы (мольное соотношение H_2O_2/Sb) в расчете на сурьму находилось в интервале 0.01-20, в
30 интервале 0.5-3, в интервале 1-2.5. После добавления пероксида водорода водную смесь (А) перемешивают при температурах в интервале 30-70°C в течение времени от 30 мин до 2 час.

Водную жидкость (В) получают, добавляя соединение ниобия (например, ниобиевую кислоту) к воде с последующим нагреванием полученной смеси до
35 температуры в интервале от 50°C до почти 100°C. Лучше, если водная жидкость (В) содержит помимо соединения ниобия дикарбоновую кислоту (например, щавелевую кислоту). Обычно мольное соотношение дикарбоновой кислоты к соединению ниобия находится в интервале 1-4, лучше в интервале 2-4. Т.е. в этом случае ниобиевую
40 кислоту и щавелевую кислоту добавляют к воде с последующим нагреванием и перемешиванием полученной смеси с образованием водной жидкости (В).

Удобный способ приготовления указанной водной жидкости (В) включает следующие стадии: (1) смешение воды, дикарбоновой кислоты (например, щавелевой
45 кислоты) и соединения ниобия (например, ниобиевой кислоты) с образованием предварительного ниобийсодержащего водного раствора или ниобийсодержащей водной смеси, содержащей часть соединения ниобия в виде взвеси; (2) охлаждение предварительного ниобийсодержащего водного раствора или ниобийсодержащей
50 водной смеси с осаждением части дикарбоновой кислоты; и (3) удаление осажденной дикарбоновой кислоты из предварительного ниобийсодержащего водного раствора или удаление осажденной дикарбоновой кислоты и взвеси соединения ниобия из ниобийсодержащей водной смеси с образованием ниобийсодержащей водной жидкости (В). Обычно водные жидкости (В), полученные указанным способом,

характеризуются мольным соотношением дикарбоновая кислота/ниобий в интервале примерно 2-4.

Особенно пригодной дикарбоновой кислотой является щавелевая кислота, а подходящие соединения ниобия для стадии (1) этого способа включают ниобиевую кислоту, кислый оксалат ниобия и ниобат-оксалат аммония. Эти соединения ниобия можно использовать в твердом виде, в виде смеси или дисперсии в подходящей среде. При использовании кислого оксалата ниобия или ниобат-оксалата аммония в качестве соединения ниобия дикарбоновую кислоту можно не использовать. При использовании ниобиевой кислоты в качестве соединения ниобия для удаления кислых примесей, которые могли загрязнить ниобиевую кислоту на стадии ее получения, ниобиевую кислоту перед применением можно промыть водным раствором аммиака и/или водой. В одном варианте в качестве соединения ниобия можно использовать свежеприготовленное соединение ниобия. Однако в указанном выше способе можно использовать соединение ниобия, слегка потерявшее свои свойства (например, за счет дегидратации) в результате долгого хранения и т.п. На стадии (1) этого способа растворение соединения ниобия можно ускорить добавлением небольшого количества водного аммиака или нагреванием.

Концентрацию соединения ниобия (в терминах ниобия) в предварительном ниобийсодержащем водном растворе или водной смеси можно поддерживать в интервале 0.2-0.8 моль/кг раствора или смеси. В одном варианте можно использовать дикарбоновую кислоту в таком количестве, чтобы мольное соотношение дикарбоновой кислоты и соединения ниобия в расчете на ниобий составляло примерно 3-6. При использовании избытка дикарбоновой кислоты в водном растворе дикарбоновой кислоты можно растворить большое количество соединения ниобия; однако при этом возникает неблагоприятное обстоятельство, связанное с тем, что количество дикарбоновой кислоты, которая осаждается при охлаждении полученного предварительного ниобийсодержащего водного раствора или смеси, становится таким большим, что снижается возможность применения дикарбоновой кислоты. С другой стороны, при использовании неоптимального количества дикарбоновой кислоты возникает неблагоприятное обстоятельство, связанное с тем, что большое количество ниобия остается нерастворенным и суспендированным в водном растворе дикарбоновой кислоты с образованием смеси, из которой удаляется суспендированное соединение ниобия, что уменьшает возможность применения соединения ниобия.

На стадии (2) можно использовать любой способ охлаждения. Например, можно охлаждать просто с помощью ледяной бани.

Удаление осажденной дикарбоновой кислоты (или осажденной дикарбоновой кислоты и диспергированного соединения ниобия) на стадии (3) можно легко осуществить традиционными способами, например декантацией или фильтрованием.

В случае когда мольное соотношение дикарбоновая кислота/ниобий в полученном ниобийсодержащей водном растворе выходит за рамки интервала примерно 2-4, к водной жидкости (В) можно добавить либо соединение ниобия, либо дикарбоновую кислоту, с тем чтобы мольное соотношение дикарбоновая кислота/ниобий в растворе попало в указанный интервал. Однако обычно такая операция не нужна, т.к. водную жидкость (В) с мольным соотношением дикарбоновая кислота/ниобий в интервале 2-4 можно приготовить, регулируя концентрацию соединения ниобия, соотношение дикарбоновая кислота/ниобий и температуру охлаждения указанного выше предварительного ниобийсодержащего водного раствора или водной смеси.

Водную жидкость (В) можно также приготовить из следующих компонентов.

Например, по меньшей мере часть водной жидкости (В), содержащей соединение ниобия или смесь соединения ниобия и дикарбоновой кислоты, используют вместе с гидроксидом водорода. В этом случае лучше, чтобы мольное соотношение пероксида водорода к соединению ниобия (мольное соотношение H_2O_2/Nb) в расчете на ниобий находилось в интервале 0.5-20 или 1-20.

В другом примере по меньшей мере часть водной жидкости (В), содержащей соединение ниобия или дикарбоновую кислоту или смесь соединения ниобия и дикарбоновой кислоты или их смесь с пероксидом водорода, включает также соединение сурьмы (например, оксид сурьмы(III)), соединение титана (например, диоксид титана, который может быть смесью рутила и анатаза) и/или соединение церия (например, ацетат церия). В этом случае берут такое количество пероксида водорода, чтобы мольное соотношение пероксида водорода к соединению ниобия (мольное соотношение H_2O_2/Nb) в расчете на ниобий находилось в интервале 0.5-20 или 1-20. В другом примере количество соединения сурьмы, смешанного по меньшей мере с частью водной жидкости (В) и пероксидом водорода, берут таким, чтобы мольное соотношение (мольное соотношение Sb/Nb) соединения сурьмы в расчете на сурьму и соединения ниобия в терминах ниобия составляло не более 5 и находилось в интервале 0.01-2.

Водную смесь (А) и водную жидкость (В) смешивают в нужном соотношении в соответствии с желаемым составом катализатора, что приводит к водной смеси ингредиентов обычно в виде суспензии. Содержание ингредиентов в водной смеси обычно находится в интервале до примерно 50 мас.%, или 70-95 мас.%, или 75-90 мас.%.

При получении нанесенного на оксид кремния катализатора по настоящему изобретению исходную водную смесь готовят так, чтобы она содержала источник оксида кремния (а именно золь оксида кремния или плавленный оксид кремния).

Количество источника оксида кремния можно приблизительно установить в соответствии с количеством носителя из оксида кремния в изготавливаемом катализаторе.

Стадия сушки

Для получения сухого предшественника катализатора водную смесь ингредиентов сушат. Сушку можно осуществлять традиционными способами, например распылительной сушкой или испарением. Особенно применима распылительная сушка, т.к. в результате получают мелкие сферические частицы сухого катализатора. Распылительную сушку можно проводить центрифугированием, продувкой через сопло двухфазного потока или продувкой через сопло при высоком давлении. В качестве источника тепла для сушки можно использовать воздух, нагретый водяным паром, электронагреватель и т.п. В одном из вариантов температура распылительной сушки на входе в зону сушки составляет 150-300°C.

Стадия прокаливания

Сухой предшественник катализатора превращают в смешанный металлоксидный катализатор путем прокаливания. Прокалывание проводят в барабанной печи, в печи с кипящим слоем, в реакторе с кипящим слоем, в реакторе с неподвижным слоем и т.п. Условия прокалывания заранее выбирают так, чтобы полученный катализатор имел удельную поверхность примерно от 5 м²/г до примерно 35 м²/г, от примерно 15 м²/г до примерно 20 м²/г. При прокалывании нагревают высушенный предшественник катализатора до конечной температуры в интервале примерно 600-680°C.

В настоящем изобретении способ прокалывания включает предварительное

непрерывное или периодическое нагревание высушенного предшественника катализатора от температуры ниже 200°C до температуры не выше примерно 400°C, не выше примерно 350°C, не выше примерно 300°C со скоростью более 15°C/мин. В одном варианте температура предварительного прокаливания составляет 300°C. В этом варианте скорость нагревания составляет примерно 20°C/мин. В другом варианте скорость нагревания равна 25°C/мин. В еще одном варианте скорость нагревания составляет 30°C/мин. В еще одном варианте сухой предшественник катализатора помещают в горячий аппарат для прокаливания при температуре примерно 300°C или несколько выше, с тем чтобы температура предшественника быстро поднялась до примерно 300°C.

Скорость нагревания от предварительной температуры до конечной температуры прокаливания может составлять примерно 0.5°C/мин, 1°C/мин, 2°C/мин или 5°C/мин или любую скорость в интервале 0.5-5°C/мин. В одном варианте скорость нагревания в интервале температур от примерно 300°C до промежуточной температуры равна примерно 1°C/мин, а от промежуточной температуры до конечной температуры скорость нагревания больше 15°C/мин, или больше или равна 20°C/мин, или больше или равна 25°C/мин, или больше или равна 30°C/мин. В другом варианте твердое вещество после достижения промежуточной температуры можно охладить и затем нагреть до конечной температуры при скорости нагревания больше примерно 15°C/мин или больше или равной 20°C/мин, или больше или равной 25°C/мин, или больше или равной 30°C/мин.

В одном варианте изобретения прокаливание проводят в две стадии: (1) до промежуточной или предварительной температуры и (2) от промежуточной или предварительной температуры до конечной температуры. В одном варианте твердое вещество со стадии (1) прокаливания, необязательно охлажденное, помещают в горячую печь при температуре, равной примерно конечной температуре, с тем чтобы температура предшественника быстро поднялась до конечной температуры.

В одном варианте скорость нагревания в интервале температур примерно от 300°C до 340-350°C, 345°C составляет примерно 0.5°C/мин или 1°C/мин или примерно 2°C/мин или примерно 5°C/мин или любую скорость в интервале 0.5-5°C/мин. В одном варианте твердое вещество выдерживают при температуре в интервале 300-400°C, в интервале 340-350°C, при 345°C в течение примерно 1-4 час. В одном варианте твердое вещество нагревают со скоростью 2.45°C/мин в интервале температур 345-680°C.

По достижении конечной температуры твердое вещество можно выдержать при этой температуре в течение примерно 1-3 час, примерно 2 час. Конечная температура может быть 600°C, 610°C, 620°C, 630°C, 640°C, 650°C, 660°C, 670°C и 680°C или любой температурой в интервале 600-680°C. В одном варианте твердое вещество нагревают со скоростью 0.5°C/мин в интервале примерно 600°C-680°C. В еще одном варианте твердое вещество нагревают со скоростью 1°C/мин в интервале примерно 600-680°C.

Прокаливание можно проводить на воздухе или в токе воздуха. Однако по меньшей мере часть прокаливания проводят в атмосфере газа (например, в токе газа), такого как азот, практически не содержащий кислорода. Настоящее изобретение предполагает использование инертного газа. Инертный газ может представлять собой благородный газ. Газ может содержать азот. Газ может быть выбран из воздуха, водяного пара, перегретого пара, монооксида углерода и диоксида углерода. В одном варианте настоящего изобретения прокаливание можно проводить в токе азота, практически не содержащего кислорода, в обоих температурных интервалах стадии (1) до примерно 400-450°C и (2) выше примерно 400-450°C. В другом варианте

настоящего изобретения прокаливание можно проводить в токе воздуха в температурном интервале стадий (1) до примерно 400-450°C в токе азота, практически не содержащего кислорода, и в интервале температур стадии (2) выше примерно 400-450°C. Скорость газового потока может оказаться критичной особенно в температурном интервале (1) до примерно 400-450°C. Скорость газового потока может находиться в интервале примерно 0.67-2.5 см³ на г предшественника катализатора в минуту.

В одном варианте предшественник катализатора прокаливают в токе азота в вертикальной трубке длиной 1 фут в две стадии. После того как температура в загруженной вертикальной трубке длиной 1 фут поднимается на скорости нагрева примерно 1.2°C/мин до 345°C, температуру поддерживают при 345°C в течение 4 час. На второй стадии температуру поднимают со скоростью примерно 2.3°C/мин до температуры 640°C. Прокаливание завершают после выдерживания при 640°C в течение 2 час.

Введение теллура

Теллур можно ввести в катализатор, добавляя источник теллура либо в водную смесь (А), в водную смесь (В) либо в смесь водной смеси (А) и водной смеси (В). В одном варианте теллур можно добавить в катализатор пропиткой. В одном варианте пропитку проводят путем контактирования прокаленного катализатора, приготовленного описанным в данной заявке способом, с раствором $\text{Te}(\text{OH})_6$ и водой. Этот раствор добавляют по влагоемкости к катализатору при перемешивании, что позволяет получить катализатор с нужной концентрацией теллура на поверхности в расчете на моль молибдена. Затем катализатор сушат, обычно помещая в сушильный аппарат при 90°C на ночь в атмосфере воздуха. Высушенный пропитанный материал затем нагревают, обычно в азоте, при 450°C в течение 2 час.

Способ гидротермального синтеза

В одном варианте описанные здесь каталитические композиции можно приготовить способами гидротермального синтеза. Способы гидротермального синтеза раскрыты в патентной заявке США №2003/0004379, Gaffhey и др., Watanabe и др., «Новый способ синтеза смешанных оксидных катализаторов Mo-V-Nb-Te окислительного аммонолиза пропана», Applied Catalysis A: General, 194-195, pp.479-485 (2000), и Ueda и др., «Селективное окисление низших алканов в присутствии гидротермально синтезированных оксидных катализаторов Mo-V-M-O (M=Al, Ga, Bi, Sb и Te)», Applied Catalysis A: General, 200, pp.135-145, которые включены здесь ссылками.

Обычно описанные здесь каталитические композиции можно приготовить гидротермальным синтезом. При этом исходные соединения (т.е. соединения, которые служат источником одного или нескольких металлов для металлоксидной каталитической композиции) смешивают с водным раствором с образованием реакционной среды и дают взаимодействовать в реакционной среде при повышенном давлении и повышенной температуре в закрытом реакционном сосуде в течение времени, достаточного для формирования смешанного оксида металла. В одном варианте гидротермальный синтез продолжают в течение времени, достаточного для полного протекания реакции с любым органическим соединением в реакционной среде, например с растворителями, используемыми при приготовлении катализаторов, или с любым органическим соединением, вводимым вместе с любым исходным соединением - компонентом смешанной металлоксидной каталитической композиции. Такой вариант упрощает манипуляции со смешанным металлоксидным катализатором и его обработку.

Исходные соединения вводят в реакцию в закрытом реакционном сосуде при температуре выше 100°C и при давлении выше атмосферного с образованием смешанного металлоксидного предшественника. В одном варианте исходные соединения вводят в реакцию в закрытом реакционном сосуде при температуре по меньшей мере примерно 125°C, в другом варианте при температуре по меньшей мере примерно 150°C и в еще одном варианте при температуре по меньшей мере примерно 175°C. В одном варианте исходные соединения вводят в реакцию в закрытом реакционном сосуде при давлении по меньшей мере примерно 25 фунт/кв. дюйм и в другом варианте при давлении по меньшей мере примерно 50 фунт/кв. дюйм и в еще одном варианте при давлении по меньшей мере примерно 100 фунт/кв. дюйм. Такие закрытые реакционные сосуды можно снабдить датчиком контроля давления во избежание превышения давления в сосуде и/или для регулирования давления реакционной смеси.

В одном или нескольких вариантах исходные соединения вводят в реакцию по методике, которая включает смешение исходных соединений во время реакции. Конкретный механизм смешения не является критичным и может включать смешение (например, перемешиванием или встряхиванием) компонентов во время реакции любым эффективным способом. Такие способы включают, например, перемешивание компонентов реакционного сосуда путем встряхивания, переворачивания или вибрации. Такие способы также включают, например, перемешивание с помощью мешалки, находящейся по меньшей мере частично в реакционном сосуде и приводимой в движение двигателем, соединенным с мешалкой или с реакционным сосудом для приведения в движение мешалки и реакционного сосуда. Рабочая часть мешалки может находиться непосредственно на валу, либо она приводится в движение через вал. Двигатель может быть связан с мешалкой напрямую или опосредованно (например, через магнитную связь). Обычно перемешивания достаточно для смешения компонентов и эффективной реакции между компонентами реакционной среды с образованием более однородной реакционной среды (например, приводящей к более гомогенному смешанному металлоксидному предшественнику) по сравнению с реакцией без перемешивания. Это приводит к более эффективному поглощению исходных веществ и более однородному смешанному оксиду металла. Перемешивание реакционной среды во время реакции также приводит к образованию смешанного оксида металла в растворе, а не на стенках реакционного сосуда. Это дает возможность легче выделить и отделить полученный смешанный оксид металла такими способами, как центрифугирование, декантация или фильтрование, и избежать необходимости извлекать большую часть продукта со стенок реакционного сосуда. Еще одним преимуществом является то, что нахождение смешанного оксида металла в растворе дает возможность частицам расти по всем граням, а не на ограниченных гранях, доступных в случае роста частиц на стенках реактора.

В целом желательно сохранять свободное пространство в реакционном сосуде в его верхней части. Объем этого пространства может зависеть от конструкции реактора или типа перемешивания реакционной смеси. Реакционные сосуды с мешалкой, например, могут иметь 50% свободного пространства. Обычно свободное пространство заполнено воздухом, который вносит в реакцию небольшое количество кислорода. Однако свободное пространство можно заполнить другими газами, как это известно специалистам в данной области, либо реагентами типа O₂, либо даже инертным газом типа Ar или Ne. Специалистам понятно, что объем свободного пространства и находящийся в нем газ зависят от характера реакции.

Исходные соединения могут реагировать в закрытом реакционном сосуде при начальном рН не выше примерно 4. В ходе гидротермального синтеза рН реакционной смеси может измениться и в конце достичь значения выше или ниже начального рН. В одном или нескольких вариантах исходные соединения вводят в реакцию в закрытом реакционном сосуде при рН не выше примерно 3.5. В некоторых вариантах компоненты можно ввести в реакцию в закрытом реакционном сосуде при рН не выше примерно 3.0 или не выше примерно 2.5 или не выше примерно 2.0, не выше примерно 1.5 или не выше примерно 1.0, не выше примерно 0.5 или не выше примерно 0. В одном или нескольких вариантах рН находится в интервале примерно 0-4, а в других вариантах примерно 0.5-3.5. В некоторых вариантах рН может быть в интервале примерно 0.7-3.3 или примерно 1-3. Можно установить рН, добавляя в реакционную смесь кислоту или основание.

Исходные соединения можно ввести в реакцию в закрытых реакционных сосудах при указанных выше условиях (включая, например, температуру реакции, давление реакции, рН, наличие перемешивания и т.п., как описано выше) в течение времени, достаточного для образования смешанного оксида металла. В одном или нескольких вариантах смешанный оксид металла представляет собой твердый раствор, содержащий необходимые элементы, как рассмотрено выше, и в некоторых вариантах по меньшей мере часть из них характеризуется необходимой кристаллической структурой для активного и селективного каталитического окисления и/или окислительного аммонолиза пропана или изобутана, как описано ниже. Точное время не является строго критичным и может составлять, например, примерно шесть часов, по меньшей мере примерно двенадцать часов, по меньшей мере примерно восемнадцать часов, по меньшей мере примерно двадцать четыре часа, по меньшей мере примерно тридцать часов, по меньшей мере примерно тридцать шесть часов, по меньшей мере примерно сорок два часа, по меньшей мере примерно сорок восемь часов, по меньшей мере примерно пятьдесят четыре часа, по меньшей мере примерно шестьдесят часов или по меньшей мере примерно шестьдесят шесть часов или по меньшей мере примерно семьдесят два часа. Время реакции может составлять даже трое суток, в том числе, например, по меньшей мере примерно четверо суток, по меньшей мере примерно пять суток, по меньшей мере примерно шесть суток, по меньшей мере примерно семь суток, по меньшей мере примерно две недели или по меньшей мере примерно три недели или по меньшей мере примерно один месяц.

После стадии реакции способы приготовления катализаторов могут включать стадии обработки, в том числе, например, охлаждение реакционной среды, содержащей смешанный оксид металла (например, до обычной температуры), отделение твердых частиц смешанного оксида металла от жидкости (например, центрифугированием и/или декантацией маточного раствора или, альтернативно, фильтрованием), промывку отделенных твердых частиц (например, дистиллированной или деионизированной водой), повторную стадию отделения, однократную или многократную промывку и эффективную стадию конечного разделения. В одном варианте стадия обработки включает сушку реакционной смеси, например, на роторном испарителе путем распылительной сушки, сублимационной сушки и т.д. Это позволяет исключить образование металлсодержащих сточных вод.

После стадий обработки отделенный и промытый смешанный оксид металла можно высушить. Сушка смешанного оксида металла может быть эффективной при обычных условиях (например, при температуре примерно 25°C и атмосферном давлении) и/или в печи. В одном или нескольких вариантах смешанный оксид металла

можно сушить при температуре в интервале примерно 40-150°C и в одном варианте примерно 120°C в течение времени от примерно пяти до примерно пятнадцати часов и в еще одном варианте примерно двенадцать часов. Сушку можно эффективно проводить в регулируемой или нерегулируемой атмосфере, и атмосферой сушки может
5 быть инертный газ, газ-окислитель, газ-восстановитель или воздух. В одном или нескольких вариантах сушку проводят на воздухе.

На следующей стадии приготовления высушенный смешанный оксид металла можно обработать с образованием смешанного металлоксидного катализатора. Такая
10 обработка может включать стадии прокаливания (например, в том числе термообработку в окислительных или восстановительных условиях) в атмосфере различных газов. Полученный смешанный оксид металла можно измельчить или раздробить до такой обработки и/или в промежутках во время такой предварительной
15 обработки. В одном или нескольких вариантах высушенный смешанный оксид металла можно необязательно измельчить и затем прокалить с образованием смешанного металлоксидного катализатора. Прокаливание можно проводить в инертной атмосфере, например в азоте. В одном или нескольких вариантах условия прокаливания включают температуры в интервале примерно 400-700°C, в некоторых
20 вариантах примерно 500-650°C и в некоторых вариантах прокаливать можно примерно при 600°C.

Обработанный (например, прокаленный) смешанный оксид металла можно, кроме того, обработать механически, например, путем измельчения, просеивания и
25 прессования смешанного оксида металла до его конечной формы для использования в реакторе с неподвижным слоем или в реакторах с кипящим слоем. Как известно специалистам в данной области, катализатор можно измельчать разными способами, включая размол в вибрационной мельнице, в шаровой мельнице и т.п. Оптимальные условия измельчения можно выбирать в зависимости от размера образца и состава
30 катализатора. В одном варианте примерно 2 г ненанесенного катализатора можно измельчить в шаровой мельнице в течение примерно 2-15 мин.

В одном или нескольких вариантах катализатор можно сформовать до конечного вида до всех операций прокаливания или другой термической обработки. Например, при приготовлении катализатора для неподвижного слоя суспензию предшественника
35 катализатора обычно сушат нагреванием при повышенной температуре и затем формуют (например, экструдировать, таблетировать и т.п.) до размера и конфигурации частиц катализатора в неподвижном слое перед прокаливанием. Аналогично при приготовлении катализаторов для кипящего слоя суспензию предшественника
40 катализатора можно обработать распылительной сушкой с образованием микросферических частиц катализатора диаметром в интервале 10-200 мкм и затем прокалить.

В описанных здесь способах приготовления катализаторов исходные соединения, содержащие компоненты металлов, используемые в различных способах синтеза
45 катализатора (также называемые «источник» или «источники»), можно вводить в реакционный сосуд в виде водных растворов солей металлов. Некоторые источники компонентов металлов можно вводить в реакционные сосуды в виде твердых веществ или суспензий, содержащих твердые частицы, диспергированные в водных средах.
50 Некоторые источники компонентов металлов можно вводить в реакционные сосуды в виде твердых веществ или суспензий, содержащих твердые частицы, диспергированные в неводных растворителях или других неводных средах.

Подходящие источники для описанного здесь синтеза катализаторов включают

следующие. Подходящий источник молибдена может включать оксид молибдена(VI) (MoO_3), гептамолибдат аммония или молибденовую кислоту. Подходящий источник ванадия может включать ванадилсульфат, метаванадат аммония или оксид ванадия(V). Подходящий источник сурьмы может включать оксид сурьмы(III), ацетат сурьмы(III), оксалат сурьмы(III), оксид сурьмы(V), сульфат сурьмы(III) или тартрат сурьмы(III). Подходящий источник ниобия может включать оксалат ниобия, оксалат-ниобат аммония, оксид ниобия, этоксид ниобия или ниобиевую кислоту.

Подходящий источник теллура может включать теллуровую кислоту, диоксид теллура, триоксид теллура или органическое соединение теллура, такое как метилтеллуrol и диметилтеллуrol.

Подходящий источник титана может включать диоксид титана (TiO_2) (рутил и/или анатаз), например, Degussa P-25, изопропоксид титана, TiO (оксалат), TiO (ацетилацетонат)₂ или комплексы алкоксида титана, например, Tyzor 131.

Подходящий источник олова может включать ацетат олова(II). Подходящий источник германия может включать оксид германия(IV). Подходящий источник циркония может включать нитрат цирконила или оксид циркония(IV). Подходящий источник гафния может включать хлорид гафния(IV) или оксид гафния(IV).

Подходящие источники лантана могут включать хлорид лантана(III) или оксид лантана(III) и гидрат ацетата лантана(III). Подходящие источники церия могут включать гидрат ацетата церия(III). Подходящие источники празеодима могут включать хлорид празеодима(III), оксид празеодима(III, IV) или изопропоксид празеодима(III) и гидрат ацетата празеодима(III). Подходящие источники неодима могут включать хлорид неодима(III), оксид неодима(III) или изопропоксид неодима(III) и гидрат ацетата неодима(III). Подходящие источники самария могут включать хлорид самария(III), оксид самария(III) или изопропоксид самария(III) и гидрат ацетата самария(III). Подходящие источники европия могут включать хлорид европия(II), хлорид европия(III) или оксид европия(III) и гидрат ацетата европия(III).

Подходящие источники гадолиния могут включать хлорид гадолиния(III), оксид гадолиния(III) и гидрат ацетата гадолиния(III). Подходящие источники тербия включают хлорид тербия(III) или оксид тербия(III) и гидрат ацетата тербия(III).

Подходящие источники диспрозия могут включать хлорид диспрозия(III), оксид диспрозия(III) или изопропоксид диспрозия(III) и гидрат ацетата диспрозия(III).

Подходящие источники гольмия могут включать хлорид гольмия(III), оксид гольмия(III) или гидрат ацетата гольмия(III). Подходящие источники эрбия могут включать хлорид эрбия(III), оксид эрбия(III) или изопропоксид эрбия(III) и гидрат ацетата эрбия(III). Подходящие источники тулия могут включать хлорид тулия(III) или оксид тулия(III) и гидрат ацетата тулия(III).

Подходящие источники иттербия могут включать хлорид иттербия(III), оксид иттербия(III) или гидрат ацетата иттербия(III).

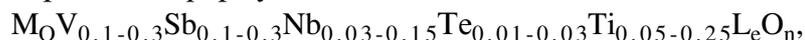
Подходящие источники лютеция могут включать хлорид лютеция(III) или оксид лютеция(III) и гидрат ацетата лютеция(III). В качестве источников приведенных выше металлов можно использовать также их нитраты.

Растворители, которые можно использовать для приготовления смешанных оксидов металлов согласно данному изобретению, включают, но не ограничиваются ими, воду, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, диолы (например, этиленгликоль, пропиленгликоль и т.д.), органические кислоты, такие как уксусная кислота, а также другие полярные растворители, применяемые в данной области. В одном или нескольких вариантах источники металлов по меньшей мере частично растворяются в растворителе по меньшей мере при температуре и давлении реакции, а

в некоторых вариантах источники металлов слабо растворимы в растворителе. В одном или нескольких вариантах растворителем является вода. Можно использовать любую воду, которая пригодна для использования в химическом синтезе. Вода может быть, но необязательно, дистиллированной и/или деионизированной.

Количество водного растворителя в реакционной среде может варьироваться из-за различной растворимости исходных соединений, которые используют для получения конкретного смешанного оксида металла. Количество водного растворителя должно быть по меньшей мере достаточным для образования суспензии (смеси твердых веществ и жидкостей, которые можно смешивать) реагентов. Обычно в гидротермальном синтезе смешанных оксидов металлов оставляют в верхней части реакционного сосуда некоторый объем свободного пространства.

Специалистам в данной области будут очевидны вариации указанных способов. Например, способ приготовления указанного здесь катализатора следующей эмпирической формулы:



в которой L представляет собой La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смеси, «e» больше нуля и меньше примерно 0.02 и «n» определяется степенью окисления других элементов, включает приготовление растворов или суспензий исходных соединений для катализатора. Для одной или первой суспензии триоксид молибдена (MoO_3), оксид сурьмы (Sb_2O_3), теллуровую кислоту ($\text{Te}(\text{OH})_6$), диоксид титана (TiO_2) и по меньшей мере одно исходное соединение «L»

растворяют/суспендируют в воде в нужных соотношениях (все соотношения даны в расчете на металлический молибден). В другом или втором растворе или во втором растворе или суспензии ванадилсульфат (VO_2SO_4) растворяют/суспендируют в воде. В альтернативном варианте ванадилсульфат можно добавить в твердом виде. В еще другом или третьем растворе или суспензии ниобиевую кислоту ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) смешивают со щавелевой кислотой ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$). Можно использовать различные мольные соотношения щавелевая кислота:ниобий. В одном варианте мольное соотношение щавелевая кислота:ниобий составляет примерно 3:1. Три раствора/суспензии объединяют вместе, нагревают при перемешивании до 175°C , выдерживают при этой температуре в течение 67 час и затем охлаждают до комнатной температуры, обычно путем естественного рассеяния тепла. Охлажденную суспензию фильтруют для удаления маточного раствора, оставшийся твердый осадок промывают, затем сушат и затем прокаливают в атмосфере азота при 600°C для активации катализатора. Прокаленный катализатор размельчают, затем таблетуют и режут или сушат с распылением для тестирования и/или непосредственного использования.

Конверсия пропана и изобутана по реакциям окислительного аммонолиза и окисления

В одном или нескольких вариантах пропан превращают в акрилонитрил и/или изобутан в метакрилонитрил с помощью одного или нескольких указанных выше катализаторов в газофазном проточном реакторе путем контактирования катализатора с пропаном или изобутаном в присутствии кислорода (например, в зоне реакции в потоке сырья, включающего кислородсодержащий газ, обычно такой, как воздух) и аммиака в условиях реакции, эффективных для образования акрилонитрила или метакрилонитрила. В некоторых вариантах подаваемый поток содержит пропан или изобутан, кислородсодержащий газ, такой как воздух, и аммиак в следующих мольных соотношениях. В одном или нескольких вариантах мольное соотношение

пропана или изобутана к кислороду составляет примерно 0.125-5, в других вариантах примерно 0.25-4 и еще в некоторых вариантах примерно 0.5-3.5. В одном или нескольких вариантах мольное соотношение пропана или изобутана к аммиаку составляет примерно 0.3-2.5 и в других вариантах примерно 0.5-2.0. Подаваемый поток может также содержать один или несколько дополнительных компонентов, в том числе образующийся акрилонитрил или метакрилонитрил (например, из потока рецикла или с ранних стадий многостадийного реактора) и/или водяной пар. Например, подаваемый поток может содержать примерно 5-30 мас.% одного или нескольких дополнительных компонентов относительно общей массы пропана или изобутана в потоке сырья. В одном варианте описанные здесь каталитические композиции используют в окислительном аммонолизе пропана до акрилонитрила в рецикле выделенных, но не прореагировавших исходных веществ.

Пропан можно также превратить в акриловую кислоту, а изобутан в метакриловую кислоту в присутствии одного или нескольких указанных выше катализаторов в газофазном проточном реакторе, путем контактирования катализатора с пропаном в присутствии кислорода (например, подаваемого в зону реакции в потоке, включающем кислородсодержащий газ, обычно воздух) в условиях реакции, эффективных для образования акриловой кислоты. Поток сырья для этой реакции содержит пропан и кислородсодержащий газ, такой как воздух, в мольном соотношении пропана или изобутана к кислороду в интервале примерно 0.15-5 и предпочтительно примерно 0.25-2. Поток сырья может также содержать один или несколько дополнительных компонентов, в том числе образующуюся акриловую кислоту или метакриловую кислоту (например, из потока рецикла или с ранней стадии многостадийного реактора), и/или водяной пар. Например, поток сырья может содержать примерно 5-30 мас.% в расчете на общую массу потока сырья или в молях на количество пропана или изобутана в потоке сырья.

Конкретная конструкция газофазного проточного реактора не является строго критичной. Следовательно, газофазный проточный реактор может быть реактором с неподвижным слоем, реактором с кипящим слоем или реактором другого типа. Реактор может быть одиночным или может быть в составе многостадийной системы реакторов. В одном или нескольких вариантах реактор содержит один или несколько входов для подачи потока исходных реагентов в зону реакции, содержащую смешанный металлоксидный катализатор, и выход для выгрузки продуктов реакции и непрореагировавших реагентов.

Условия реакции регулируют таким образом, чтобы обеспечить эффективное превращение пропана в акрилонитрил или акриловую кислоту или превращение изобутана в метакрилонитрил или метакриловую кислоту. Обычно условия реакции предусматривают интервал температур примерно 300-550°C, в одном или нескольких вариантах примерно 325-500°C, в некоторых вариантах примерно 350-450°C, а в других вариантах примерно 430-520°C. Давление в зоне реакции можно регулировать в интервале от примерно 0 фут/кв.дюйм до примерно 200 фут/кв.дюйм, в одном или нескольких вариантах от примерно 0 фут/кв.дюйм до примерно 100 фут/кв.дюйм и в некоторых вариантах от примерно 0 фут/кв.дюйм до примерно 50 фут/кв.дюйм.

Обычно скорость потока сырья, содержащего пропан или изобутан, через зону реакции в газофазном проточном реакторе можно регулировать таким образом, чтобы массовая часовая объемная скорость (WHSV) находилась в интервале примерно 0.02-5, в некоторых вариантах примерно 0.05-1 и в других вариантах примерно 0.1-0.5, в каждом случае, например, в граммах пропана или изобутана на

грамм катализатора. В одном или нескольких вариантах повышенная активность катализатора наблюдается тогда, когда величина WHSV составляет по меньшей мере примерно 0.1, в других вариантах по меньшей мере примерно 0.15 и в еще других вариантах по меньшей мере примерно 0.2.

Полученные акрилонитрил и/или акриловую кислоту и/или метакрилонитрил и/или метакриловую кислоту можно отделить, если нужно, от других побочных продуктов и/или от непрореагировавших реагентов способами, известными в данной области.

В одном или нескольких вариантах настоящего изобретения за один проход (т.е. без рецикла) в окислительном аммонолизе пропана можно получить по меньшей мере примерно 57% акрилонитрила. В некоторых вариантах настоящего изобретения за один проход (т.е. без рецикла) в окислительном аммонолизе пропана можно получить по меньшей мере примерно 59% акрилонитрила. В других вариантах настоящего изобретения за один проход (т.е. без рецикла) в окислительном аммонолизе пропана можно получить по меньшей мере примерно 61% акрилонитрила. Отходящие газы из реактора могут также содержать CO_x (диоксид углерода+монооксид углерода), синильную кислоту (HCN), ацетонитрил или метилцианид (CH_3CN), непрореагировавший кислород (O_2), аммиак (NH_3), азот (N_2), гелий (He) и унесенные мелкие частицы катализатора.

Предлагаемые в настоящем изобретении каталитические композиции выгодно отличаются от описанных в литературе теллурсодержащих катализаторов, поскольку каталитические композиции по настоящему изобретению не теряют в заметной степени теллур из активной фазы, приготовленной и протестированной в описанных выше условиях. Например, в одном или нескольких вариантах в сосуде для прокаливания или в печи для прокаливания при прокаливании каталитической композиции по настоящему изобретению в течение примерно 2 час в азоте при температуре примерно 600°C не образуется видимых отложений теллура.

Каталитические композиции по настоящему изобретению обладают повышенной стабильностью по сравнению с другими теллурсодержащими катализаторами. Такая повышенная стабильность приводит к меньшему снижению каталитической активности во время работы и также дает возможность сохранять высокую активность при более высокой объемной скорости.

КОНКРЕТНЫЕ ВАРИАНТЫ

Для иллюстрации настоящего изобретения были приготовлены смешанные металлоксидные катализаторы и затем испытаны в разных условиях реакции. Приведенные ниже составы являются номинальными и содержат все металлы, взятые для приготовления катализатора. Поскольку некоторые металлы могут быть потеряны или не могут полностью вступить в реакцию в ходе приготовления катализатора, реальный состав конечного катализатора может слегка отличаться от приведенных ниже номинальных составов.

Пример #1 - $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.175}\text{Nb}_{0.06}\text{Te}_{0.02}\text{Ti}_{0.1}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_n$

В тefлоновую пробирку-реактор объемом 125 мл загрузили MoO_3 (8.0 г), Sb_2O_3 (1.418 г), TiO_2 (0.444 г), $\text{Te}(\text{OH})_6$ (0.255 г), $\text{Nd}(\text{OAc})_3$ (2.78 мл 0.1 М раствора) и воду (10 мл). В этом и в нескольких последующих примерах «(OAc)₃» означает гидрат ацетата названного лантанида. Смесь перемешивали примерно 5 мин, после чего добавили VOSO_4 (16.67 мл 1 М раствора) и оксалат ниобия (7.39 мл 0.451 М раствора, в котором мольное соотношение оксалата и ниобия равно примерно 3/1). Затем добавили воду в таком количестве, чтобы заполнить объем пробирки примерно на 80%. Реактор закрыли тefлоновой пробкой, вставили в металлический кожух,

поместили в печь, предварительно нагретую до 175°C, и непрерывно вращали для эффективного перемешивания жидких и твердых реагентов. Через 67 часов реактор охладили и тефлоновую пробирку вынули из кожуха. Полученную суспензию перемешали 2 мин, затем отделили вакуум-фильтрацией через стеклянный пористый
 5 фильтр и промыли тремя порциями воды по 200 мл. Влажное вещество высушили на воздухе при 120°C в течение 12 час. Полученное твердое вещество измельчили и прокалили в атмосфере N₂ в течение 2 час при 600°C. Твердое вещество затем раздробили, спрессовали, просеяли с отбором частиц размером 145-355 мкм и протестировали на каталитическую активность. Полученное вещество имело
 10 номинальный состав Mo₁V_{0.3}Sb_{0.175}Nb_{0.06}Te_{0.02}Ti_{0.1}Nd_{0.005}O_n.

Вещество было протестировано в качестве катализатора гетерогенного окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. При 420°C, WHSV=0.2 и составе сырья C₃H₈/NH₃/O₂/He=1/1.2/3/12 выход акрилонитрила составил 61% (конверсия
 15 пропана 89%, селективность по акрилонитрилу 68%).

Пример #2 - Mo₁V_{0.3}Sb_{0.18}Nb_{0.08}Te_{0.02}Ti_{0.1}Li_{0.016}Nd_{0.005}O_n

Первый образец готовили следующим образом. В 23-мл тефлоновую пробирку загрузили MoO₃ (1.152 г), VOSO₄ (2.30 мл 1.04 М раствора), оксалат ниобия (1.60
 20 мл 0.40 М раствора, в котором мольное соотношение оксалата к ниобию составляет примерно 3/1), Sb₂O₃ (2.93 мл 0.49 М суспензии), TiO₂ (2.85 мл 0.28 М суспензии), Li(OAc) (1.00 мл 0.40 М раствора), Te(OH)₆ (0.80 мл 0.20 М раствора) и Nd(OAc)₃ (1.00 мл 0.04 М раствора). Добавили воду так, чтобы заполнить объем пробирки примерно
 25 на 60%. Затем закрыли реактор тефлоновой пробкой, металлическим кожухом, поместили в печь, предварительно нагретую до 175°C, и непрерывно вращали для эффективного перемешивания жидких и твердых реагентов. Через 48 часов реактор охладили и извлекли тефлоновую пробирку из кожуха. Полученную суспензию перемешали 2 мин, затем отделили вакуум-фильтрацией через стеклянный пористый
 30 фильтр и промыли тремя порциями воды по 150 мл. Влажное вещество высушили на воздухе при 90°C в течение 12 час. Полученное твердое вещество измельчили и прокалили в атмосфере N₂ в течение 2 часов при 600°C. Это вещество имело номинальный состав Mo₁V_{0.3}Sb_{0.18}Nb_{0.08}Te_{0.02}Ti_{0.1}Li_{0.05}Nd_{0.005}O_n.

Второе вещество приготовили, как описано выше для первого материала, за исключением того, что не использовали ацетат лития. Это второе вещество имело номинальный состав Mo₁V_{0.3}Sb_{0.18}Nb_{0.08}Te_{0.02}Ti_{0.1}Nd_{0.005}O_n.

Порции по 0.45 г первого вещества и 0.94 г второго вещества объединили с образованием образца с номинальным составом
 40 Mo₁V_{0.3}Sb_{0.18}Nb_{0.08}Te_{0.02}Ti_{0.1}Li_{0.016}Nd_{0.005}O_n. Твердое вещество измельчили, спрессовали, просеяли с отбором частиц размером 145-355 мкм и протестировали на каталитическую активность.

Вещество было протестировано в качестве катализатора гетерогенного окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. При 433°C, WHSV=0,2 и составе сырья C₃H₈/NH₃/O₂/N₂ - 1/2.0/3/12 получили выход акрилонитрила 60% (конверсия
 45 пропана 91%, селективность по акрилонитрилу 65%).

Сравнительный пример #3 - Mo₁V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.06}Ti_{0.1}Nd_{0.005}O_n

В 125-мл тефлоновую пробирку загрузили MoO₃ (8.0 г), Sb₂O₃ (1.620 г), TiO₂ (0.444
 50 г) и Nd(OAc)₃ (0.0893 г) и воду. Смесь перемешали примерно 5 мин, после чего добавили VOSO₄ (16.67 мл 1 М раствора) и оксалат ниобия (7.612 мл 0.438 М раствора, в котором мольное соотношение оксалата к ниобию составляло примерно 3/1). Добавили воду так, чтобы заполнить объем реактора примерно на 80%. Затем

закрыли реактор тефлоновой пробкой, металлическим кожухом, поместили в печь, предварительно нагретую до 175°C, и непрерывно вращали для эффективного перемешивания жидких и твердых реагентов. Через 48 час реактор охладили и извлекли тефлоновую пробирку из кожуха. Полученную суспензию перемешали 2 мин, отделили вакуум-фильтрацией через стеклянный пористый фильтр и промыли тремя порциями воды по 200 мл. Влажное вещество высушили на воздухе при 120°C в течение 12 час. Полученное твердое вещество измельчили и прокалили в атмосфере N₂ в течение 2 часов при 600°C. Твердое вещество раздробили, спрессовали, просеяли с отбором частиц размером 145-355 мкм и протестировали на каталитическую активность. Полученное вещество имело номинальный состав

$$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.06}\text{Ti}_{0.1}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_n$$

Вещество было протестировано в качестве катализатора гетерогенного окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. При 430°C, WHSV=0.15 и составе сырья C₃H₈/NH₃/O₂/He=1/1.2/3/12 получили выход акрилонитрила 56% (конверсия пропана 87%, селективность по акрилонитрилу 64%).

Сравнительный пример #4 - $\text{Mo}_1\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.075}\text{Ti}_{0.125}\text{Nd}_{0.0062}\text{O}_n$

В 200-мл тефлоновую пробирку загрузили MoO₃ (6.334 г), Sb₂O₃ (1.283 г), TiO₂ (0.351 г), Nd(OAc)₃ (0.088 г) и воду (10 мл). Смесь перемешали в течение примерно 5 мин, после чего добавили VOSO₄ (13.2 мл 1 М раствора) и оксалат ниобия (6.083 мл 0.434 М раствора). Добавили воду так, чтобы заполнить объем пробирки примерно на 80%. Затем закрыли реактор тефлоновой пробкой, металлическим кожухом, поместили в печь, предварительно нагретую до 175°C, и непрерывно вращали для эффективного перемешивания жидких и твердых реагентов. Через 48 часов реактор охладили и извлекли тефлоновую пробирку из кожуха. Полученную суспензию центрифугировали для разделения твердых продуктов реакции и жидкости. Жидкость декантировали и к твердому веществу добавили дистиллированную воду (25 мл). Твердое вещество измельчили и перемешали для растворения растворимых солей. Смесь отцентрифугировали и жидкость отделили декантацией. Такую промывку провели дважды. Влажное твердое вещество высушили на воздухе при 120°C в течение 12 часов. Полученное твердое вещество измельчили и прокалили в атмосфере N₂ в течение 2 час при 600°C. Твердое вещество раздробили, спрессовали, просеяли с отбором частиц размером 145-355 мкм и протестировали на каталитическую активность. Полученное вещество имело номинальный состав

$$\text{Mo}_1\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.075}\text{Ti}_{0.125}\text{Nd}_{0.0062}\text{O}_n$$

Вещество было протестировано в качестве катализатора гетерогенного окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. При 420°C, WHSV=0,15 и составе сырья C₃H₈/NH₃/O₂/He=1/1.2/3/12 получили выход акрилонитрила 58% при конверсии пропана 84% и селективности по акрилонитрилу 69%.

Сравнительный пример #5 - $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.06}\text{Ti}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_n$

В 23-мл тефлоновую пробирку загрузили MoO₃ (1.20 г), Sb₂O₃ (0.243 г), GeO₂ (0.0436 г) и воду (2.0 мл). Смесь перемешивали примерно 5 мин, после чего добавили VOSO₄ (2.50 мл 1.0 М раствора), TiO₂ (0.833 мл 0.08 г/мл суспензии), Nd(OAc)₃ (0.417 мл 0.1 М раствора) и оксалат ниобия (1.142 мл 0.438 М раствора). Добавили воду так, чтобы заполнить объем пробирки примерно на 80%. Затем закрыли реактор тефлоновой пробкой, металлическим кожухом, поместили в печь, предварительно нагретую до 175°C, и непрерывно вращали для эффективного перемешивания жидких и твердых реагентов. Через 48 часов реактор охладили и извлекли тефлоновую пробирку из кожуха. Полученную суспензию центрифугировали для разделения

твердых продуктов реакции и жидкости. Жидкость декантировали и к твердому остатку добавили дистиллированную воду (5 мл). Твердое вещество измельчили и перемешали для растворения растворимых солей. Смесь отцентрифугировали и жидкость декантировали. Такую промывку провели дважды. Влажное твердое
 5 вещество высушили на воздухе при 120°C в течение 12 час. Полученное твердое вещество затем измельчили и прокалили в атмосфере N₂ в течение 2 час при 600°C. Твердое вещество затем раздробили, спрессовали, просеяли с отбором частиц в интервале 145-355 мкм и протестировали на каталитическую активность. Это
 10 вещество имело номинальный состав Mo₁V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.06}Ti_{0.1}Ge_{0.05}Nd_{0.005}O_n.

Вещество было протестировано в качестве катализатора гетерогенного окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. При 420°C, WHSV=0.15 и составе сырья C₃H₈/NH₃/O₂/He=1/1.2/3/12 получили выход акрилонитрила 58% при конверсии пропана 84% и селективности по акрилонитрилу 69%.

15 Сравнительный пример #6 и пример #7

Для сравнительного примера 6 приготовили базовый катализатор формулы MoV_{0.21}Sb_{0.24}Nb_{0.09}O_x/45%SiO₂ (называемый далее «4-компонентная основа») негидротермальным способом и описанным здесь способом прокаливания.

20 Аналогично для примера #7 приготовили катализатор формулы MoV_{0.21}Sb_{0.24}Te_{0.04}Nb_{0.09}O_x/45%SiO₂ дополнительным введением теллура в «4-компонентную основу» описанным здесь методом пропитки.

Сравнительные примеры #8 и #9 и примеры #10-#12

25 Для сравнительного примера #8 приготовили базовый катализатор формулы MoV_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.08}Ti_{0.1}Ce_{0.005}O_x/45%SiO₂ (называемый далее «6-компонентная основа») негидротермальным способом и описанным здесь способом прокаливания.

Аналогично для сравнительного примера #9 и примеров #10-#12 приготовили указанные ниже каталитические композиции с различным содержанием теллура путем
 30 дополнительного введения теллура в «6-компонентную основу» описанным здесь способом пропитки.

Сравнительный пример #9: MoV_{0.3}Sb_{0.2}Te_{0.06}Nb_{0.08}Ti_{0.1}Ce_{0.005}O_x/45%SiO₂

Пример #10: MoV_{0.3}Sb_{0.2}Te_{0.04}Nb_{0.08}Ti_{0.1}Ce_{0.005}O_x/45%SiO₂

35 Пример #11: MoV_{0.3}Sb_{0.2}Te_{0.03}Nb_{0.08}Ti_{0.1}Ce_{0.005}O_x/45%SiO₂

Пример #12: MoV_{0.3}Sb_{0.2}Te_{0.02}Nb_{0.08}Ti_{0.1}Ce_{0.005}O_x/45%SiO₂

Катализаторы из сравнительных примеров #6 и #8 и примеров #7 и #9-#12

протестировали в 40-см³ лабораторном реакторе с кипящим слоем диаметром 1 дюйм. В реактор загружали примерно 20-45 г частиц катализатора или смеси катализаторов.

40 Пропан подавали в реактор со скоростью примерно 0.04-0.15 WHSV. Давление в реакторе поддерживали на уровне примерно 2-15 фунт/кв. дюйм. Температуру в реакторе устанавливали в интервале примерно 420-460°C. Обычно аммиак подавали в реактор с такой скоростью, чтобы соотношение аммиака к пропану составляло
 45 примерно 1-1.5. Кислород подавали в реактор с такой скоростью, чтобы соотношение кислорода к пропану составляло примерно 3.4. Азот подавали в реактор с такой скоростью, чтобы соотношение азота к пропану составляло примерно 12.6.

Результаты тестирования катализаторов из сравнительных примеров #6 и #8 и примеров #7 и #9-#12 суммированы в приведенной ниже Таблице 1.

50

							Таблица 1
Пример №	Состав катализатора	Темп., °C	TIS, ч	Конв C ₃ , %	AN селект, %	AN выход, %	WHSV

Ср.6	$\text{MoV}_{0.21}\text{Sb}_{0.24}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	27	82.3	41.2	33.9	0.05
		440	48	75.1	43.4	32.6	0.07
7	$\text{MoV}_{0.21}\text{Sb}_{0.24}\text{Te}_{0.04}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	65	78.8	51.2	40.3	0.049
		450	218	80.6	53.8	43.4	0.07
Ср.8	$\text{MoV}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	66	82	41.4	34.0	0.05
Ср.9	$\text{MoV}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{0.06}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	21	58.1	34.5	20.0	0.05
		440	138	81.7	48.9	40.0	0.05
10	$\text{MoV}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{0.04}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	455	332	78.3	48.3	37.8	0.07
		440	23.3	73.6	46.6	34.3	0.049
11	$\text{MoV}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{0.03}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	45	65.4	49.9	32.6	0.069
		440	67	79.2	41.3	32.7	0.05
12	$\text{MoV}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{0.02}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	67	79.2	41.3	32.7	0.05

Сравнительный пример #13 и примеры #14 и #15

Для сравнительного примера #13 приготовили базовый катализатор формулы $\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Nb}_{0.08}\text{Nd}_{0.002}\text{Ce}_{0.003}\text{Li}_{0.013}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$ описанными здесь негидротермальным способом и способом прокаливания. Аналогично для примеров #14 и #15 приготовили указанные ниже каталитические композиции с различным содержанием теллура путем дополнительного введения теллура в катализатор описанным здесь способом пропитки.

Пример #14: $\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Te}_{0.02}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$

Пример #15: $\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Te}_{0.04}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$

В катализаторы из сравнительного примера #13 и примеров #14 и #15 дополнительно добавили сурьму (0.08 моль Sb/моль Mo) напылением Sb_2O_3 на катализатор. Катализаторы протестировали в 40 см³ лабораторном реакторе с кипящим слоем в тех же условиях, что описаны выше для сравнительных примеров #6 и #8 и примеров #7 и #9-#12. Результаты тестирования катализаторов из сравнительного примера #13 и примеров #14 и #15 суммированы в приведенной ниже Таблице 2:

Пример №	Состав катализатора	Темп., °С	TIS, ч	Конв C ₃ , %	AN селект, %	AN выход, %	WHSV
Ср.13	$\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Nb}_{0.08}\text{Nd}_{0.002}\text{Ce}_{0.003}\text{Li}_{0.013}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	16	67.3	54.7	36.8	0.060
14	$\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Te}_{0.02}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	440	16	70.6	58.3	41.2	0.060
15	$\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Te}_{0.04}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.1}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_x/45\%\text{SiO}_2$	439	16	79.6	57.2	45.5	0.060
		439	20	82.6	55.6	45.9	0.055
		439	92	83.9	57.0	47.8	0.055
		439	113	86.3	55.3	47.8	0.050
		442	117	87.9	54.6	48.0	0.050
		443	119	88.1	53.6	47.2	0.055
		445	135	88.4	54.1	47.9	0.055
		447	140	89.6	53.4	47.8	0.055
		446	142	87.6	55.5	48.7	0.055

В данной заявке и выше в таблицах 1 и 2 «Темп» является температурой реактора в градусах Цельсия. «TIS» означает «время работы» в часах (ч). «Конв C₃» означает конверсию пропана в мол. процентах за один проход пропана во все основные и побочные продукты. «AN селект» означает селективность образования акрилонитрила, которая равна процентному отношению молей полученного акрилонитрила к молям

превращенного пропана. «AN выход» означает выход акрилонитрила в мольных процентах за один проход пропана в акрилонитрил. «WHSV» означает массовую часовую объемную скорость подаваемого в реактор пропана, выраженную как масса пропана/масса катализатора/час, также известную как “wwh”.

5 Хотя приведенное описание и указанные варианты являются типичными для практики настоящего изобретения, очевидно, что в свете этого описания специалисты в данной области могут предложить много альтернатив, модификаций и вариаций. Соответственно предполагается, что все такие альтернативы, модификации и
10 вариации находятся в объеме приложенной формулы и отвечают ее духу.

Формула изобретения

1. Способ окислительного аммонолиза насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенных или ненасыщенных углеводородов для
15 получения ненасыщенного нитрила, включающий контактирование насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенных или ненасыщенных углеводородов с аммиаком и кислородсодержащим газом в присутствии каталитической композиции, содержащей смешанный оксид эмпирической формулы:



где X выбирают их группы, состоящей из Ti, Sn, Ge, Zr, Hf и их смесей; L выбирают из группы, состоящей из La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей;

25 $0.1 < a < 0.8,$
 $0.01 < b < 0.6,$
 $0.001 < c < 0.3,$
 $0.001 < d < 0.06,$
 $0 < e < 0.6,$
 $0 < f < 0.1;$ и

30 n представляет собой число атомов кислорода, необходимых для насыщения валентности всех других элементов в смешанном оксиде при условии, что один или несколько других элементов в смешанном оксиде могут присутствовать в более низкой степени окисления, чем их высшая степень окисления, и где a, b, c, d, e и f представляет собой отношение числа молей соответствующего элемента к числу молей Mo.

2. Способ по п.1, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4,$ $0.1 < b < 0.4,$ $0.01 < c < 0.2,$ $0.002 < d < 0.05,$ $0.001 < e < 0.3$ и $0.001 < f < 0.05.$

40 3. Способ по п.1, в котором X выбирают из группы, состоящей из элементов Ti, Sn и их смесей.

4. Способ по п.1, в котором L выбирают из группы, состоящей из элементов Nd, Ce, Pr и их смесей.

45 5. Способ по п.1, в котором каталитическая композиция включает носитель, который выбран из группы, состоящей из оксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана или их смесей.

6. Способ по п.5, в котором на носителе находится примерно 10-70 мас.% катализатора.

50 7. Способ по п.1, в котором углеводород включает пропан, изобутан или их смесь.

8. Способ по п.1, в котором подают поток сырья, содержащего насыщенный или ненасыщенный углеводород или смесь насыщенных или ненасыщенных углеводородов, аммиак и кислородсодержащий газ, причем мольное соотношение

углеводорода к кислороду составляет примерно 0.125-5.

9. Способ по п.1, который включает подачу потока сырья, содержащего насыщенный или ненасыщенный углеводород или смесь насыщенных или ненасыщенных углеводородов, аммиак и кислородсодержащий газ, причем мольное соотношение углеводорода к аммиаку составляет примерно 0.3-2.5.

10. Способ по п.1, в котором подают поток сырья, содержащего насыщенный или ненасыщенный углеводород или смесь насыщенных или ненасыщенных углеводородов со скоростью, которая регулируется для получения массовой часовой объемной скорости по меньшей мере примерно 0.1 г углеводорода на грамм катализатора.

11. Способ по п.1, в котором подают поток сырья, содержащего насыщенный или ненасыщенный углеводород или смесь насыщенных или ненасыщенных углеводородов со скоростью, которая регулируется для получения массовой часовой объемной скорости по меньшей мере примерно 0.15 г углеводорода на грамм катализатора.

12. Способ по п.1, в котором подают поток сырья, содержащего насыщенный или ненасыщенный углеводород или смесь насыщенных или ненасыщенных углеводородов со скоростью, которая регулируется для получения массовой часовой объемной скорости по меньшей мере примерно 0.2 г углеводорода на грамм катализатора.

13. Способ окислительного аммонолиза насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенных или ненасыщенных углеводородов для получения ненасыщенного нитрила, включающий контактирование насыщенного или ненасыщенного углеводорода или смеси насыщенных или ненасыщенных углеводородов с аммиаком и кислородсодержащим газом в присутствии каталитической композиции, содержащей смешанный оксид эмпирической формулы:



где X выбирают их группы, состоящей из Ti, Sn, Ge, Zr, Hf и их смесей; L выбирают из группы, состоящей из La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей; A выбирают из Na, K, Cs, Rb и их смесей;

$$0.1 < a < 0.8,$$

$$0.01 < b < 0.6,$$

$$0.001 < c < 0.3,$$

$$0.001 < d < 0.06,$$

$$0 < e < 0.6,$$

$$0 < f < 0.1,$$

$$0 < g < 0.1,$$

$$0 < h < 0.1, \text{ и}$$

n представляет число атомов кислорода, необходимых для насыщения валентности всех других элементов в смешанном оксиде при условии, что один или несколько других элементов в смешанном оксиде могут присутствовать в более низкой степени окисления, чем их высшая степень окисления, и где a, b, c, d, e, f, g и h представляют собой отношение числа молей соответствующих элементов к числу молей Mo.

14. Способ по п.13, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.05$, $0.001 < e < 0.3$ и $0.001 < f < 0.05$.

15. Способ по п.13, в котором в каталитической композиции: $0.03 < h < 0.06$.

16. Способ по п.13, в котором X выбирают из группы, состоящей из элементов Ti, Sn и их смесей.

17. Способ по п.13, в котором L выбирают из группы, состоящей из элементов Nd, Ce, Pr и их смесей.

18. Способ по п.13, в котором каталитическая композиция включает носитель, который выбран из группы, состоящей из оксида кремния, оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана или их смесей.

19. Способ по п.18, в котором на носителе содержится примерно 10-70 мас.% катализатора.

20. Способ по п.1, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.06$, $0 < e < 0.3$ и $0 < f < 0.05$.

21. Способ по п.1, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.05$, $0 < e < 0.3$ и $0.001 < f < 0.05$.

22. Способ по п.1, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.05$, $0.001 < e < 0.3$ и $0 < f < 0.05$.

23. Способ по п.13, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.06$, $0 < e < 0.3$ и $0 < f < 0.05$.

24. Способ по п.13, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.05$, $0 < e < 0.3$ и $0.001 < f < 0.05$.

25. Способ по п.13, в котором каталитическая композиция имеет состав, где $0.2 < a < 0.4$, $0.1 < b < 0.4$, $0.01 < c < 0.2$, $0.002 < d < 0.05$, $0.001 < e < 0.3$ и $0 < f < 0.05$.