

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202191626 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.09.10

(22) Дата подачи заявки
2019.12.06

(51) Int. Cl. C07C 5/48 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)

(54) ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНА И/ИЛИ ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНА

(31) 18211590.7

(32) 2018.12.11

(33) EP

(86) PCT/EP2019/083960

(87) WO 2020/074750 2020.04.16

(71) Заявитель:
ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Схонебек Роналд Ян, Ван Россум Гус
(NL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу окислительного дегидрирования алкана, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкена, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, где алкан и/или алкен приводят в контакт с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, и один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара, и где конверсия алкана и/или алкена составляет по меньшей мере 40%.

A1

202191626

202191626

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-568826EA/018

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНА И/ИЛИ ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНА

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу окислительного дегидрирования алкана и/или окисления алкена.

Уровень техники

Известно, что для окислительного дегидрирования алканов, таких как алканы, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, например, этан или пропан, с получением этилена и пропилена, соответственно, используют способ окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ алканов, в том числе катализаторы и другие технологические условия, описаны, например, в US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432. В качестве таких катализаторов оксидегидрирования можно использовать катализаторы на основе смешанных оксидов металлов, содержащие молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и, необязательно, теллур (Te) в качестве металлов. Такие катализаторы также можно использовать при прямом окислении алкенов до карбоновых кислот, например, при окислении алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, например, этилена или пропилена, с получением уксусной кислоты и акриловой кислоты, соответственно.

US20160326070 раскрывает способ оксидегидрирования алкана до соответствующего алкена, включающий: обеспечение подачи в реактор, по меньшей мере, алкана и кислорода в качестве окислителя; превращение алкана в поток продукта, который включает соответствующий алкен, путем оксидегидрирования алкана кислородом в реакторе в присутствии катализатора, при этом сырье дополнительно включает разбавитель, содержащий CO₂ в качестве окислителя. Диоксид углерода (CO₂) является не только разбавителем, но также может действовать как реагент в следующей реакции: CO₂+этан → CO+H₂O+этилен.

Кроме того, вышеупомянутый US20160326070 раскрывает операцию рециркуляции этана при соотношении рециркулируемого этана к свежему этану от 1:1 до 4:1, где «свежий этан» представляет собой этан во время его первой закачки в реактор и «рециркулируемый этан» представляет собой непревращенный этан, закачиваемый повторно. За счет рециркуляции непревращенного этана общее преобразование улучшается. Это отличается от преобразования за проход. «Общая конверсия» соединения «А» обычно определяется как (моль А, прореагировавшего в целом)/(моль свежего сырья), тогда как «конверсия за проход» определяется как (моль А, прореагировавшего за один проход)/(моль А, подаваемого в реактор). Обычно требуется относительно высокое соотношение рециркулируемого непревращенного реагента к свежему реагенту, чтобы поддерживать низкую конверсию за проход, чтобы гарантировать определенную желаемую селективность.

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа окислительного дегидрирования алкана и/или окисления алкена, в котором имеется меньше непревращенного алкана и/или алкена, которые необходимо рециркулировать в реактор, при этом предпочтительно в то же время сохранить селективность на относительно высоком уровне. Кроме того, целью настоящего изобретения является создание способа окислительного дегидрирования алкана и/или окисления алкена, в котором при определенной конверсии достигается относительно высокая селективность.

Краткое описание изобретения

Неожиданно было обнаружено, что одна или несколько из вышеупомянутых целей могут быть достигнуты путем приведения в контакт алкана и/или алкена с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, и один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара, при этом степень превращения алкана и/или алкена составляет, по меньшей мере, 40%.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу окислительного дегидрирования алкана, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкена, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, где алкан и/или алкен приводят к контакт с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, и один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара, и при этом степень превращения алкана и/или алкена составляет, по меньшей мере, 40%.

Подробное описание изобретения

Хотя способ по настоящему изобретению и композиция или поток, используемые в указанном способе, описаны в терминах «содержащий», «имеющий в своем составе» или «включающий» одну или несколько различных описанных стадий и компонентов, соответственно, они также могут «состоять по существу из» или «состоять из» указанных одной или нескольких различных описанных стадий и компонентов, соответственно.

В контексте настоящего изобретения, в случае, когда композиция или поток содержит два или более компонентов, эти компоненты должны выбираться так, чтобы их общее количество не превышало 100%.

В настоящем описании принято, что выражение «по существу отсутствует» означает, что в композиции или потоке отсутствует поддающееся обнаружению количество рассматриваемого компонента.

Кроме того, если для показателя указаны верхний и нижний пределы, то также подразумевается и диапазон значений, определенный комбинацией любого из верхних пределов и любого из нижних пределов.

Кроме того, в настоящем описании принято, что термин «свежий алкан» относится к алкану, который не содержит непревращенный алкан. В настоящем описании под термином «непревращенный алкан» подразумевается алкан, который был впервые подвергнут процессу настоящего изобретения, но который не был превращен.

Применяются аналогичные определения для «свежего алкена» и «непревращенного алкена».

В настоящем способе окислительного дегидрирования алкана и/или окисления алкена, алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода (далее «алкан»), и/или окисляемый алкен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода (далее «алкен»), приводится в контакт с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла и один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара.

Кроме того, в настоящем изобретении конверсия алкана и/или алкена составляет, по меньшей мере, 40%. Под указанной конверсией подразумевается «преобразование за проход», которое определяется как (моль алкана и/или алкена, прореагировавших за один проход)/(моль алкана и/или алкена, подаваемого в реактор). Такое преобразование за проход можно контролировать, изменяя один или несколько параметров. Такие параметры включают температуру, давление, природу катализатора, количество катализатора и количество кислорода.

В настоящем изобретении конверсия алкана и/или алкена за один проход регулируется на уровне, по меньшей мере, 40%. Оказалось, что при такой относительно высокой конверсии за проход селективность по целевому продукту(ам) может все еще быть относительно высокой в присутствии разбавителя, выбранного из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара. Таким образом, выгодно, что в настоящем изобретении, где используется такой разбавитель, конверсия за проход может быть увеличена, тем самым уменьшая объем непрореагировавшего алкана и/или алкена, подлежащего рециркуляции, при одновременном достижении относительно высокой селективности по желаемому продукту(ам), что приводит к уменьшению количества нежелательных продуктов и, таким образом, к повышению эффективности всего способа. Таким образом, наоборот, в настоящем изобретении может быть получена относительно высокая селективность при определенной (то есть такой же) конверсии. В настоящем изобретении в случае, когда этан является свежеприготовленным реагентом, желаемые продукты включают этилен и уксусную кислоту, тогда как в случае этилена в качестве свежеприготовленного реагента желаемый продукт включает уксусную кислоту.

В настоящем изобретении предпочтительно, чтобы конверсия алкана и/или алкена за один проход составляла, по меньшей мере, 45%, более предпочтительно, по меньшей мере, 50%, более предпочтительно, по меньшей мере, 55%, более предпочтительно, по меньшей мере, 60%, более предпочтительно, по меньшей мере, 65%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 70%. Кроме того, предпочтительно указанная конверсия за проход составляет не более чем 99%, более предпочтительно, не более чем 95%, более предпочтительно, не более чем 90%, более предпочтительно, не более чем 85%, более предпочтительно, не более чем 80%, более предпочтительно, не более чем 75%, более предпочтительно, не более чем 70%, более предпочтительно, не более чем 65%, наиболее предпочтительно, не более чем 60%.

Предпочтительно, в настоящем изобретении, алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, представляет собой линейный алкан, при этом указанный алкан можно выбрать из группы, состоящей из этана, пропана, бутана, пентана и гексана. Кроме того, указанный алкан предпочтительно содержит от 2 до 4 атомов углерода и выбран из группы, состоящей из этана, пропана и бутана. Более предпочтительно, указанный алкан представляет собой этан или пропан. Наиболее предпочтительно, указанный алкан представляет собой этан. В случае использования алкана настоящее изобретение относится к способу окислительного дегидрирования алкана.

Кроме того, в настоящем изобретении, алкен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, представляет собой линейный алкен, при этом указанный алкен можно выбрать из группы, состоящей из этилена, пропилена, бутена, пентена и гексена. Кроме того, указанный алкен предпочтительно содержит от 2 до 4 атомов углерода и выбран из группы, состоящей из этилена, пропилена и бутена. Более предпочтительно, указанный алкен представляет собой этилен или пропилен. В случае использования алкена настоящее изобретение называется способом окисления алкена.

Продукт указанного способа окислительного дегидрирования алкана может включать дегидрированный эквивалент алкана, то есть, соответствующий алкен. Например, в случае этана такой продукт может включать этилен, в случае пропана такой продукт может включать пропилен и так далее. В указанном способе окислительного дегидрирования алкана вначале образуется такой дегидрированный эквивалент алкана. Однако в этом же указанном способе в тех же условиях указанный дегидрированный эквивалент можно дополнительно окислить с получением соответствующей карбоновой кислоты, которая может содержать или не содержать одну или более ненасыщенных двойных углерод-углеродных связей. Как упоминалось выше, предпочтительно, чтобы алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, представлял собой этан или пропан. В случае этана продукт указанного способа окислительного дегидрирования алканов может включать этилен и/или уксусную кислоту, предпочтительно этилен. Кроме того, в случае пропана продукт указанного способа окислительного дегидрирования алкана может включать пропилен и/или акриловую кислоту, предпочтительно акриловую кислоту.

Продукт указанного способа окисления алкена включает окисленный эквивалент алкена. Указанный окисленный эквивалент алкена предпочтительно представляет собой соответствующую карбоновую кислоту. Указанная карбоновая кислота может содержать или не содержать одну или более ненасыщенных двойных углерод-углеродных связей. Как упоминалось выше, предпочтительно, чтобы алкен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, представлял собой этилен или пропилен. В случае этилена продукт указанного способа окисления алкена может включать уксусную кислоту. Кроме того, в случае пропилена продукт указанного способа окисления алкена может включать акриловую кислоту.

В настоящем изобретении алкан и/или алкен, кислород (O_2) и один или несколько разбавителей могут подаваться в реактор. Указанные компоненты можно подавать в

реактор вместе или по отдельности. Другими словами, в реактор можно подавать один или несколько потоков исходного материала, предпочтительно, газовых потоков, содержащих один или несколько из указанных компонентов. Например, один поток сырья, содержащий кислород, алкан и/или алкен и разбавитель, может подаваться в реактор. Альтернативно, в реактор можно подавать два или более сырьевых потоков, предпочтительно, газовых потоков, при этом потоки исходного материала могут формировать объединенный поток внутри реактора. Например, один поток исходного материала, содержащий кислород, другой поток исходного материала, содержащий алкан и/или алкен, и еще один поток исходного материала, содержащий разбавитель, можно подавать в реактор отдельно. В настоящем изобретении алкан и/или алкен, кислород и разбавитель подходящим образом подают в реактор в газовой фазе.

Предпочтительно в настоящем изобретении, то есть, во время приведения в контакт алкана и/или алкена с кислородом в присутствии катализатора температура составляет от 300 до 500 °C. Более предпочтительно, указанная температура составляет от 310 до 450 °C, более предпочтительно от 320 до 420 °C, наиболее предпочтительно от 330 до 420 °C.

Кроме того, в настоящем изобретении, то есть, во время приведения в контакт алкана и/или алкена с кислородом в присутствии катализатора, типичные давления составляют 0,1-30 или 0,1-20 абс. бар (т.е. «абсолютный бар»). Кроме того, предпочтительно, указанное давление составляет от 0,1 до 15 абс. бар, более предпочтительно от 1 до 12 абс. бар, наиболее предпочтительно от 2 до 12 абс. бар. Указанное давление относится к общему давлению.

В настоящем изобретении используется разбавитель. Разбавитель включает один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода (CO_2), монооксида углерода (CO) и водяного пара (H_2O). Наиболее предпочтительно разбавитель включает диоксид углерода. Разбавитель может включать диоксид углерода и, необязательно, один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из метана, азота, монооксида углерода и водяного пара, предпочтительно водяного пара и/или азота. Кроме того, разбавитель может включать монооксид углерода и, необязательно, один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, метана, азота и водяного пара, предпочтительно водяного пара и/или азота.

Таким образом, помимо кислорода и алкана и/или алкена в настоящий способ также подают разбавитель. В случае, если диоксид углерода подают в настоящий способ в качестве разбавителя, в настоящий способ могут быть поданы один или несколько дополнительных разбавителей, выбранных из группы, состоящей из инертных газов, азота, водяного пара и метана, предпочтительно азота и метана. Однако в случае, если в настоящем способе диоксид углерода уже подается в качестве разбавителя в настоящий способ, нет необходимости добавлять какой-либо дополнительный разбавитель. Следовательно, соответственно, никакой дополнительный разбавитель, в частности пар,

не подают в настоящий способ в случае, если диоксид углерода подается в настоящий способ в качестве разбавителя. Некоторое количество метана может подаваться в настоящий способ в качестве примеси в сырьевом C_{2-6} алкане для настоящего способа. Кроме того, некоторое количество азота может подаваться в настоящий способ в качестве примеси в кислороде, подаваемом в настоящий способ. При рециркулировании эти примеси метана и/или азота могут накапливаться. В этих случаях метан и азот действуют как (дополнительные) разбавители. В настоящем изобретении предпочтительно использовать разбавитель, состоящий из диоксида углерода.

Обычно доля общего потока сырья для настоящего способа, связанная с разбавителем, находится в диапазоне от 5 до 90 об.%, предпочтительно от 25 до 75 об.%. Указанная доля может составлять, по меньшей мере, 5 об.%, или, по меньшей мере, 10 об.%, или, по меньшей мере, 15 об.%, или, по меньшей мере, 20 об.%, или, по меньшей мере, 25 об.%, и может составлять не более 90 об.%, или не более чем 80 об.%, или не более чем 70 об.%, или не более чем 60 об.%, или не более чем 50 об.%, или не более чем 45 об.%, или не более чем 40 об.%, или не более чем 35 об.%.

Предпочтительно, в случае реактора, работающего в изотермическом режиме, доля общего потока сырья для настоящего способа, связанная с разбавителем, находится в диапазоне от 5 до 90 об.%, предпочтительно от 25 до 75 об.% и более предпочтительно от 40 до 60 об.%. Кроме того, предпочтительно, в случае реактора, работающего в адиабатическом режиме, доля общего потока сырья для настоящего способа, связанная с разбавителем, находится в диапазоне от 50 до 95 об.%, предпочтительно от 60 до 90 об.% и более предпочтительно от 70 до 85 об.%.

Предпочтительно разбавитель, подаваемый в настоящий способ, составляет от 1 до 100 об.%, более предпочтительно от 5 до 100 об.%, более предпочтительно от 10 до 100 об.%, более предпочтительно от 20 до 100 об.%, более предпочтительно от 40 до 100 об.%, более предпочтительно от 60 до 100 об.%, более предпочтительно от 80 до 100 об.%, более предпочтительно от 90 до 100 об.%, более предпочтительно от 95 до 100 об.% и наиболее предпочтительно от 99 до 100 об.% диоксида углерода, остальное состоит из одного или нескольких других разбавителей, выбранных из группы, состоящей из инертных газов, азота, водяного пара и метана. Разбавители, отличные от диоксида углерода, можно использовать в любом желаемом соотношении друг к другу. Когда в настоящий способ подают один или несколько из указанных дополнительных разбавителей, отличных от диоксида углерода, верхний предел доли диоксида углерода в разбавителе может составлять 20 об.%, предпочтительно 40 об.%, более предпочтительно 60 об.%, более предпочтительно 80 об.%, более предпочтительно 90 об.%, более предпочтительно 95 об.% и наиболее предпочтительно 99 об.%.

Кислород, подаваемый в настоящий способ, является окислителем, что приводит к окислительному дегидрированию (ОДГ) алкана или окислению алкена. Указанный кислород может происходить из любого источника, такого как, например, воздух. Подходящие диапазоны для молярного отношения кислорода к покрывающим

отношениям алкана и/или алкена ниже, на уровне и выше стехиометрического молярного отношения (которое составляет 0,5 для реакции ОДГ этана), предпочтительно от 0,01 до 1,1, более предпочтительно от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,05 до 0,8, наиболее предпочтительно от 0,05 до 0,7. В одном из вариантов реализации молярное отношение кислорода к алкану и/или алкену составляет от 0,05 до 0,5, более предпочтительно от 0,05 до 0,47, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,45. Кроме того, в другом варианте реализации молярное отношение кислорода к алкану и/или алкену составляет от 0,5 до 1,1, более предпочтительно от 0,53 до 1, наиболее предпочтительно от 0,55 до 0,9. Указанное отношение кислорода к алкану и/или алкену представляет собой отношение до того, как кислород и алкан и/или алкен вступят в контакт с катализатором. Другими словами, указанное отношение кислорода к алкану и/или алкену представляет собой отношение подаваемого кислорода к подаваемому алкану и/или алкену.

Очевидно, что после контакта с катализатором расходуется, по меньшей мере, часть кислорода, этилена и этана. Кроме того, указанный «алкан и/или алкен» в указанном молярном отношении кислорода к алкану и/или алкену включает как свежий алкан и/или алкен, так и рециркулированный (непревращенный) алкан и/или алкен.

Предпочтительно, в качестве окислителя в способе по настоящему изобретению используется чистый или повышенной чистоты кислород (O_2). В настоящем описании под «чистым или повышенной чистоты кислородом» подразумевается кислород, который может содержать относительно небольшое количество одного или нескольких загрязнителей, включая, например, азот (N_2), причем это количество может составлять не более чем 1 об.%, предпочтительно, не более чем 7000 частей на миллион по объему (чмо), более предпочтительно, не более чем 5000 чмо, более предпочтительно, не более чем 3000 чмо, более предпочтительно, не более чем 1000 чмо, более предпочтительно, не более чем 500 чмо, более предпочтительно, не более чем 300 чмо, более предпочтительно, не более чем 200 чмо, более предпочтительно, не более чем 100 чмо, более предпочтительно, не более чем 50 чмо, более предпочтительно, не более чем 30 чмо, наиболее предпочтительно, не более чем 10 чмо.

Однако в качестве альтернативы в настоящем способе также можно использовать воздух или воздух, обогащенный кислородом, в качестве окислителя. Такой воздух или воздух, обогащенный кислородом, по-прежнему будет содержать азот (N_2) в количестве от более 1 об.% до 78 об.% (воздух), предпочтительно от 1 до 50 об.%, более предпочтительно от 1 до 30 об.%, более предпочтительно от 1 до 20 об.%, более предпочтительно от 1 до 10 об.%, наиболее предпочтительно от 1 до 5 об.%. Указанный азот будет действовать как (дополнительный) разбавитель.

В настоящем способе катализатор представляет собой катализатор, содержащий смешанный оксид металла. Предпочтительно, катализатор ОДГ представляет собой гетерогенный катализатор. Кроме того, предпочтительно, катализатор ОДГ представляет собой катализатор из смешанных оксидов металлов, содержащий в качестве металлов

молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур, причем катализатор может иметь следующую формулу:



где:

a, b, c и n представляют собой отношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo);

a (для V) составляет от 0,01 до 1, предпочтительно, от 0,05 до 0,60, более предпочтительно, от 0,10 до 0,40, более предпочтительно, от 0,20 до 0,35, наиболее предпочтительно, от 0,25 до 0,30;

b (для Te) равно 0 или составляет от >0 до 1, предпочтительно, от 0,01 до 0,40, более предпочтительно, от 0,05 до 0,30, более предпочтительно, от 0,05 до 0,20, наиболее предпочтительно, от 0,09 до 0,15;

c (для Nb) составляет от >0 до 1, предпочтительно, от 0,01 до 0,40, более предпочтительно, от 0,05 до 0,30, более предпочтительно, от 0,10 до 0,25, наиболее предпочтительно, от 0,14 до 0,20; и

n (для O) представляет собой число, которое определяется валентностью и частотой появления других элементов, отличных от кислорода.

Количество катализатора в настоящем изобретении не является существенным. Предпочтительно, используется каталитически эффективное количество катализатора, то есть, количество, достаточное для промотирования реакции.

Реактор ОДГ, который можно использовать в настоящем способе, может быть любым реактором, включая реакторы с неподвижным слоем и реакторы с псевдооживленным слоем. Подходящим реактором является реактор с неподвижным слоем.

Примеры способов оксидегидрирования, включая катализаторы и условия способа, раскрыты, например, в вышеупомянутых US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Обработка потока продуктов, получаемого в результате настоящего способа, может осуществляться любым известным путем. Кроме того, непрореагировавший алкан и/или алкен можно рециркулировать в настоящий способ. Предпочтительно рециркулируют также разбавитель, в частности, диоксид углерода. Такую переработку и рециркуляцию можно, например, проводить способом, описанным в вышеупомянутом US20160326070, описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки. Кроме того, например, в случае метана и/или монооксида углерода в потоке продукта, такой метан и/или монооксид углерода могут быть отделены в деметанизаторе в качестве верхнего потока и затем возвращены в настоящий способ для использования в качестве разбавителя.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами.

Примеры

(А) Получение катализаторов

Получали смешанный металлоксидный катализатор, содержащий молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и теллур (Te), в котором молярное отношение указанных 4 металлов соответствовало $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Nb}_{0.17}\text{Te}_{0.12}$, следующим образом.

Приготавливали два раствора. Раствор 1 получали путем растворения 15,8 массовых частей (мч) оксалата аммония ниобия и 4 мч дигидрата щавелевой кислоты в 160 мч воды при комнатной температуре. Раствор 2 получали путем растворения 35,6 мч тетрагидрата гептамолибдата аммония, 6,9 мч метаванадата аммония и 5,8 мч теллуровой кислоты ($\text{Te}(\text{OH})_6$) в 200 мч воды при 70 °С. Затем к раствору 2 добавляли 7 мч концентрированной азотной кислоты.

Два раствора объединяли путем быстрого вливания раствора 2 в раствор 1 при интенсивном перемешивании, что приводило к получению оранжевого гелеобразного осадка (суспензии), температура которого составляла около 45 °С. Затем указанную суспензию выдерживали в течение около 15 минут. Далее суспензию высушивали с помощью распылительной сушилки для удаления воды, что позволяло получить сухой мелкодисперсный порошок (предшественник катализатора).

Осаждение и распылительную сушку выполняли по частям в масштабе, чтобы получить 1 кг высушенного материала на порцию. Такую распылительную сушку проводили путем применения температуры воздуха около 180 °С, в результате чего температура твердого вещества составляла около 80 °С.

Затем проводили предварительное прокаливание в статической вентилируемой печи, в которой высушенный предшественник катализатора контактировал с воздухом. Порции предшественника катализатора по 250 г нагревали от комнатной температуры до 325°С со скоростью 100 °С/час и выдерживали при 325°С в течение 2 часов, а затем охлаждали. Далее охлажденный предшественник катализатора удаляли из трубчатой печи и дополнительно прокаливали в потоке азота (N_2). Предшественник катализатора нагревали от комнатной температуры до 600°С со скоростью 100 °С/час и выдерживали при 600°С в течение 2 часов, после чего катализатор охлаждали до комнатной температуры. Расход потока на такой стадии прокаливания составлял 150 норм. л/час.

80 мч полученного таким образом смешанного металлооксидного катализатора смешивали в сухом виде с 17 мч оксида церия (оксид церия (IV) Alfa Aesar, Reacton, 99,9%, порошок 5 микрон).

После сухого перемешивания к твердой смеси медленно добавляли смесь из 0,6 мас.% Walocel XCS47132, 1 мас.% Superfloc A-1849RS в воде и Bindzil CC301 (30 мас.% суспензия частиц силанизированного диоксида кремния) в смесителе Эйриха до тех пор, пока смесь не станет экструдированной пастой. Количество добавленного Bindzil соответствовало содержанию SiO_2 3 мас.% в пересчете на высушенную кальцинированную основу.

После смешивания и прессования смесь экструдировали в изделия трехлепестковой формы с последующим окончательным прокаливанием на воздухе в статическом режиме при температуре 325°C в течение 2 часов.

(Б) Каталитическое окислительное дегидрирование этана

Полученный таким образом катализатор использовали в экспериментах по окислительному дегидрированию этана в экспериментальной установке, включающей вертикально ориентированный цилиндрический реактор из нержавеющей стали с внутренним диаметром 19 мм. В реактор загружали 1,96 кг катализатора. Высота слоя катализатора составляла 5,6 м.

В экспериментах газовый поток, содержащий этан (C_2H_6), кислород (O_2), метан (CH_4) или диоксид углерода (CO_2) и азот (N_2), подавался в верхнюю часть реактора при давлении (вверху) 5 бар, и его направляли вниз через слой катализатора в нижнюю часть реактора. Указанный газовый поток представлял собой комбинированный газовый поток, содержащий поток этана, поток кислорода, поток метана или диоксида углерода и поток азота. Расходы указанных потоков показаны в Таблице 1 ниже. Молярное соотношение O_2 :этан в этом объединенном входящем газовом потоке составляло 0,46:1. Температура в реакторе изменялась для достижения определенной конверсии этана путем изменения температуры на входе для расплавленной соли, которая подавалась в межтрубное пространство реактора по схеме потока, которая была противоточной по отношению к потоку подаваемого газа через реактор. Указанные температуры на входе соли (в °C) были следующими: Эксп. 1=329,4; Эксп. 2=337,1; Эксп. 3=341,3.

Таблица 1

Эксп.		CH_4	CO_2	N_2	Общий разбавитель	C_2H_6	O_2
1 (*)	норм. л/час	735	0	150	885	1462	678
	об.% ¹	24,3		5,0	29,3	48,3	22,4
	об.% ²	83,1					
2	норм. л/час	0	750	150	900	1467	678
	об.% ¹		24,6	4,9	29,5	48,2	22,3
	об.% ²		83,3				
3	норм. л/час	0	663	240	903	1464	678
	об.% ¹		21,8	7,9	29,7	48,1	22,3
	об.% ²		73,4				

(*) = не в соответствии с настоящим изобретением.

Для каждого эксперимента расходы в 1^й строке указаны в норм. л/час, где «норм. л» означает «нормальный литр», измеренный при стандартной температуре и давлении, а именно 32 °F (0 °C) и 1 абс. бар (100 кПа). Расход для «Всего разбавителя» представляет собой сумму расходов для CH_4 , CO_2 и N_2 .

1 - Объемные проценты для расходов во 2^й строке для каждого эксперимента основаны на общем потоке сырья, включая все расходы для CH_4 , CO_2 , N_2 , C_2H_6 и O_2 .

2 - Объемный процент расхода CH_4 или CO_2 в 3^й строке для каждого эксперимента основан на расходе для «Всего разбавителя».

Преобразование этана и состав продукта измеряли с помощью газового хроматографа (ГХ), оборудованного детектором теплопроводности (ДТ) и с помощью другого ГХ оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Воду и уксусную кислоту из реакции улавливали в резервуаре для гашения. В Таблице 2 ниже показано преобразование этана и селективности по этилену и уксусной кислоте для экспериментов.

Таблица 2

Эксп.	$x\text{C}_2\text{H}_6$ (1)	$s\text{C}_2\text{H}_4$ (2)	$s\text{AA}$ (3)	$s(\text{C}_2\text{H}_4+\text{AA})$ (4)
1(*)	51,9	84,5	8,2	92,7
2	51,5	87,3	8,5	95,8
3	55,2	86,2	9,7	95,9

(1) $x\text{C}_2\text{H}_6$ относится к конверсии (за проход) этана (%).

(2) $s\text{C}_2\text{H}_4$ относится к селективности по этилену (%).

(3) $s\text{AA}$ относится к селективности по уксусной кислоте (%).

(4) $s(\text{C}_2\text{H}_4+\text{AA})$ относится к общей селективности по этилену и уксусной кислоте (%).

Удивительно, но из результатов в Таблице 2 видно, что в Эксп. 2, где в соответствии с настоящим изобретением диоксид углерода использовался в качестве разбавителя при относительно высокой конверсии этана (т.е. по меньшей мере 40%), предпочтительно селективность по этилену была существенно выше (87,3%), чем в (сравнительном) Эксп. 1 (84,5%), где метан был использован вместо диоксида углерода при аналогичной конверсии этана (Эксп. 1: 51,9%; Эксп. 2: 51,5%).

Кроме того, предпочтительно, чтобы селективность по уксусной кислоте была выше в Эксп. 2 (8,5%), чем в (сравнительном) Эксп. 1 (8,2%). Как обсуждалось выше, в случае, когда этан является свежеприготовленным реагентом, желаемые продукты включают как этилен, так и уксусную кислоту. Общая селективность по этилену и уксусной кислоте составляла преимущественно 95,8% в Эксп. 2, по сравнению только с 92,7% в (сравнительном) Эксп. 1.

Также в Эксп. 3, где диоксид углерода также использовался в качестве разбавителя, преимущественно как селективность по этилену (86,2%), так и селективность по уксусной кислоте (9,7%) были относительно высокими при относительно высокой конверсии этана (55,2%). Следовательно, в Эксп. 3, общая селективность по этилену и уксусной кислоте также была относительно высокой (95,9%).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительного дегидрирования алкана, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкена, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, отличающийся тем, что алкан и/или алкен приводят в контакт с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, и один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара, и где конверсия алкана и/или алкена составляет, по меньшей мере, 40%.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что конверсия алкана и/или алкена составляет от 45 до 70%.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что разбавитель включает диоксид углерода.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что разбавитель содержит от 1 до 100 об.%, предпочтительно от 5 до 100 об.%, более предпочтительно от 40 до 100 об.%, наиболее предпочтительно от 60 до 100 об.% диоксида углерода.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что алкан представляет собой этан или пропан и алкен представляет собой этилен или пропилен.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что катализатор представляет собой смешанный металлоксидный катализатор, содержащий молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур.

По доверенности

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ**

1. Способ окислительного дегидрирования алкана, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкена, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, отличающийся тем, что алкан и/или алкен приводят в контакт с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, и разбавитель, содержащий один или несколько разбавителей, выбранных из группы, состоящей из диоксида углерода, монооксида углерода и водяного пара, и где конверсия алкана и/или алкена составляет, по меньшей мере, 40%.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что конверсия алкана и/или алкена составляет от 45 до 70%.
3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что разбавитель включает диоксид углерода.
4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что разбавитель содержит от 1 до 100 об.%, предпочтительно от 5 до 100 об.%, более предпочтительно от 40 до 100 об.%, наиболее предпочтительно от 60 до 100 об.% диоксида углерода.
5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что алкан представляет собой этан или пропан и алкен представляет собой этилен или пропилен.
6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что катализатор представляет собой смешанный металлоксидный катализатор, содержащий молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур.