

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191676** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.10.04

(22) Дата подачи заявки
2019.12.16

(51) Int. Cl. **B01J 23/28** (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 5/48 (2006.01)

**(54) КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И/ИЛИ
ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ**

(31) 18213913.9

(32) 2018.12.19

(33) EP

(86) PCT/EP2019/085290

(87) WO 2020/127003 2020.06.25

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

(72) Изобретатель:

**Шрикер Ральф, Клемт Андреас
(DE), Стоббе Эрвин Родерик, Колейн
Хендрик Албертус, Ван Россум
Гус, Бос Алаунисиус Николас Рене,
Схонебек Роналд Ян, Схют Петер
Александр (NL), Кристиансен
Мэттью Адам (US)**

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

(57) Изобретение относится к способу получения формованного катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, включающему а) приготовление катализатора из смешанных оксидов металлов, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур; б) смешивание катализатора, полученного на этапе а), связующего и необязательно воды, причем связующее имеет площадь поверхности более 100 м²/г и потерю воды при нагревании при температуре 485°C, которая превышает 1 мас.%; в) формование смеси, полученной на этапе б), с получением формованного катализатора посредством таблетирования; и d) воздействие на формованный катализатор, полученный на этапе в), повышенной температурой. Кроме того, изобретение относится к катализатору, который получают указанным способом, и к способу окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, в котором используется указанный катализатор.

A1

202191676

202191676

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-568955EA/019

КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И/ИЛИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора окислительного дегидрирования алканов (оксидегидрирования; ОДГ) и/или окисления алкенов, к катализатору, получаемому таким способом, и к способу ОДГ алканов и/или окисления алкенов с применением такого катализатора.

Уровень техники

Известно, что для окислительного дегидрирования алканов, таких как алканы, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, например, этана или пропана с получением этилена и пропилена, соответственно, используют способ окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ алканов, включая катализаторы и другие технологические условия, описаны, например, в US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432. В качестве таких катализаторов оксидегидрирования можно использовать катализаторы из смешанных оксидов металлов, содержащие в качестве металлов молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и необязательно теллур (Te). 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.

Кроме того, в WO2018015479 раскрыт способ приготовления катализатора, включающий: 1) смешивание смешанных оксидов металлов (ММО) молибдена, ванадия, ниобия и необязательно теллура с частицами оксида церия, имеющими размер кристаллитов более 15 нм, при этом количество частиц оксида церия, в расчете на общее количество катализатора, составляет от 1 до 60 мас.%; 2) формование полученной таким образом смеси, причем формование может включать таблетирование смеси или экструдирование смеси с получением таблеток или экструдированных формованных изделий, соответственно; и 3) воздействие на полученные таким образом таблетки или экструдированные формованные изделия температурой в диапазоне от 150 до 500 °С. Кроме того, в указанной WO2018015479 раскрыто, что в дополнение к указанным частицам оксида церия, катализатор может содержать один или несколько материалов-носителей, которые могут быть выбраны из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида алюминия и диоксида кремния-оксида алюминия. Кроме того, в указанной WO2018015479 раскрыто, что массовое отношение указанных частиц оксида церия к указанным одному или нескольким материалам-носителям может варьироваться в широком диапазоне и может составлять от 0,1:1 до 20:1, предпочтительными являются отношения от 0,1:1 до 10:1, более предпочтительными - от 0,5:1 до 5:1. В примерах указанной заявки WO2018015479 порошок ММО смешивали с частицами диоксида

кремния и/или частицами диоксида церия, которые также использовались в виде порошка. Таблетирование не проводилось, но экструзию осуществляли с последующим прокаливанием.

Целью настоящего изобретения является создание катализатора из смешанных оксидов металлов, содержащего Mo, V, Nb и необязательно Te, который имеет относительно высокую механическую прочность и/или относительно высокую активность, и/или относительно высокую селективность в окислительном дегидрировании алканов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, например, этана или пропана, и/или в окислении алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, например, этилена или пропилена.

Сущность изобретения

Неожиданно было обнаружено, что вышеупомянутая цель может быть достигнута путем смешивания катализатора, содержащего Mo, V, Nb и необязательно Te, со связующим, причем связующее имеет площадь поверхности более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и потеря воды при нагревании при температуре 485°C составляет более 1 мас.%, с последующим формованием посредством таблетирования и последующим нагреванием.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения формованного катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, включающему:

а) приготовление катализатора из смешанных оксидов металлов, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур;

б) смешивание катализатора, полученного на этапе а), связующего и необязательно воды, причем связующее имеет площадь поверхности более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и потерю воды при нагревании при температуре 485°C более 1 мас.%, где указанная потеря воды представлена разницей между массой связующего после его нагревания при температуре 110°C и массой связующего после его нагревания при температуре 485°C относительно массы связующего после нагревания при температуре 110°C ;

с) формование смеси, полученной на этапе б), посредством таблетирования, с образованием формованного катализатора; и

д) воздействие на формованный катализатор, полученный на этапе с), повышенной температурой.

Кроме того, настоящее изобретение относится к катализатору, получаемому описанным выше способом.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу окислительного дегидрирования алканов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, в котором используют катализатор, полученный или получаемый описанным выше способом.

Подробное описание изобретения

Способ по настоящему изобретению включает этапы а), б), с) и д) как описано ниже в настоящем документе. Указанный способ может включать один или более

промежуточных этапов между этапами а) и b), между этапами b) и c) и между этапами c) и d). Кроме того, указанный способ может включать один или более дополнительных этапов перед этапом а) и/или после этапа d).

Хотя способ по настоящему изобретению и газовые смеси или газовые потоки, или катализаторы, применяемые или полученные указанным способом, описаны в терминах «состоящие», «содержащие» или «включающие» один или более различных описанных этапов и компонентов, соответственно, они также могут «состоять по существу из» или «состоять из» указанного одного или более различных описанных этапов и компонентов, соответственно.

В контексте настоящего изобретения, в случае, когда газовая смесь или газовый поток или катализатор содержит два или более компонентов, указанные компоненты должны быть выбраны в общем количестве, не превышающем 100%.

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.

На этапе b) способа получения формованного катализатора по настоящему изобретению смешивают катализатор из смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур, полученный на этапе а), связующее и необязательно воду, причем связующее имеет площадь поверхности более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и у него потеря воды при нагревании при температуре 485°C составляет более 1 мас. %.

Неожиданно было обнаружено, что в случае катализаторов из смешанных оксидов металлов, содержащих молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур, использование вышеописанного связующего в процессе формования катализатора преимущественно приводит как к более высокой механической прочности, так и к более высокой активности окончательно сформованного катализатора в окислительном дегидрировании алканов и окислении алкенов, как дополнительно поясняется в приведенных ниже примерах.

В настоящем изобретении связующее, используемое на этапе b), имеет потерю воды, которая составляет более 1 мас. % при нагревании при температуре 485°C . Указанная потеря воды представлена разницей между массой связующего после его нагревания при температуре 110°C и массой связующего после его нагревания при температуре 485°C относительно массы связующего после его нагревания при температуре 110°C . Указанная потеря воды может быть определена путем нагревания связующего при температуре 110°C в течение около 4 часов с последующим определением общей массы связующего, а затем его нагревания при температуре 485°C в течение около 2 часов с последующим определением общей массы связующего. Разница между указанными двумя общими массами связующего относительно массы связующего после его нагревания при температуре 110°C представляет собой потерю воды (в мас. %) при температуре 485°C .

Следует проводить четкое различие между «сушкой» связующего, с одной стороны, и «обезвоживанием» связующего, с другой стороны. Первый процесс включает

только удаление воды, которая «физически связана» со связующим. Такая вода может быть удалена путем испарения, например, при 100°C и атмосферном давлении в потоке сухого азота. Другой процесс, в котором удаляют воду («обезвоживание»), включает реакцию конденсации и протекает при более высоких температурах. Воду, удаленную в последнем случае, обычно называют «химически связанной» водой. Следовательно, связующее, используемое на этапе b), представляет собой гидратированное неорганическое связующее, а это означает, что оно содержит химически связанную воду.

Вышеизложенное подразумевает, что при определении потери воды настоящим гидратированным связующим, используемым на этапе b), сначала должна быть удалена вся вода, физически связанная с гидратированным связующим, например, путем сушки гидратированного связующего при температуре, например, 100 °C. Затем потеря воды (потеря химически связанной воды) для сухого (но все еще гидратированного) связующего может быть определена путем нагревания при температуре 485 °C, как описано выше. В настоящем изобретении потеря химически связанной воды должна составлять более 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 3 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 7 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15 мас.%. Кроме того, в настоящем изобретении потеря химически связанной воды может составлять не более 40 мас.%, предпочтительно не более 35 мас.%, более предпочтительно не более 30 мас.%, более предпочтительно не более 25 мас.%, наиболее предпочтительно не более 20 мас.%. Кроме того, указанная потеря воды гидратированным связующим является характеристикой связующего до его смешивания на этапе b) с катализатором, полученным на этапе a).

В настоящем изобретении гидратированное связующее должно иметь площадь поверхности более 100 м²/г, предпочтительно от 150 до 500 м²/г, более предпочтительно от 200 до 450 м²/г, наиболее предпочтительно от 250 до 400 м²/г. Под «площадью поверхности» подразумевается площадь поверхности по Брунауэру - Эммету - Теллеру (БЭТ). Кроме того, указанная площадь поверхности гидратированного связующего представляет собой площадь поверхности связующего до его смешивания на этапе b) с катализатором, полученным на этапе a).

Кроме того, гидратированное связующее предпочтительно имеет объем пор по меньшей мере 0,2 мл/г, более предпочтительно по меньшей мере 0,4 мл/г, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,5 мл/г. Кроме того, объем пор гидратированного связующего предпочтительно составляет не более 1,5 мл/г, более предпочтительно не более 1,2 мл/г, наиболее предпочтительно не более 1,0 мл/г. Указанный объем пор может быть определен измерением объема пор для воды посредством пропитки по влагоемкости или измерением адсорбции азота при температуре 77 °K и p/p_0 (давление относительно давления окружающей среды) до включительно 0,995.

В настоящем изобретении гидратированное связующее, используемое на этапе b),

может быть любым гидратированным неорганическим связующим, которое соответствует вышеуказанным требованиям в отношении площади поверхности и потери воды. Указанное гидратированное связующее может содержать химически связанную воду в количестве от 0,03 до 8 моль воды на моль связующего, более предпочтительно от 0,03 до 5 моль, наиболее предпочтительно от 0,05 до 3 моль. В случае гидратированного оксида алюминия, который имеет формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x в указанной формуле может составлять от 0,5 до 8, предпочтительно от 0,5 до 5, более предпочтительно от 1 до 3. Кроме того, в случае гидратированного диоксида кремния, который имеет формулу $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x в указанной формуле может составлять от 0,03 до 1, предпочтительно от 0,03 до 0,5, более предпочтительно от 0,05 до 0,2.

В настоящем изобретении гидратированное связующее может быть выбрано из группы, состоящей из гидратированного оксида алюминия, гидратированного диоксида кремния, гидратированного диоксида циркония, гидратированного диоксида титана и любой их смеси. Предпочтительно гидратированное связующее содержит гидратированный оксид алюминия или гидратированный диоксид кремния, или их смесь, более предпочтительно гидратированный оксид алюминия. Предпочтительно указанное гидратированное связующее содержит гидроксид, предпочтительно гидроксид оксида алюминия, кремния, циркония или титана, предпочтительно алюминия или кремния, наиболее предпочтительно алюминия. Подходящими примерами гидратированных оксидов алюминия, которые можно использовать в качестве гидратированного связующего на этапе b) настоящего способа, являются псевдобемит, бемит, гиббсит и байерит. Более предпочтительно использовать псевдобемит или бемит, наиболее предпочтительно псевдобемит. Бемит и псевдобемит представляют собой гидроксиды оксида алюминия, т. е., $\text{AlO}(\text{OH})$, которые представляют собой гидратированные оксиды алюминия формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x=1$ для бемита и $x=1-2$ для псевдобемита. Гиббсит и байерит представляют собой гидроксиды алюминия, т. е., $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые представляют собой гидратированные оксиды алюминия формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Связующее, которое будет использоваться на этапе b) настоящего способа, состоит из гидратированного связующего, как описано выше. Кроме того, можно использовать негидратированное связующее. Негидратированное связующее может быть дегидратированным эквивалентом вышеописанного гидратированного связующего. Примерами подходящих негидратированных связующих являются негидратированный альфа-оксид алюминия, негидратированный гамма-оксид алюминия, негидратированный диоксид кремния, негидратированный диоксид циркония, негидратированный диоксид титана и любые их смеси. В случае использования негидратированного связующего, массовое отношение гидратированного связующего к негидратированному связующему может составлять от 50:1 до 1:50, предпочтительно от 10:1 до 1:10. Однако предпочтительно связующее, которое будет использоваться на этапе b) настоящего способа, состоит из гидратированного связующего, как описано выше.

Кроме того, на этапе b) настоящего способа с другими компонентами могут быть

смешаны агенты, которые оказывают промотирующее действие на катализатор, полученный на этапе а). Подходящим примером такого промотирующего агента является диоксид церия. Катализаторы, содержащие а) смешанные оксиды металлов молибдена, ванадия, ниобия и необязательно теллура, и б) частицы диоксида церия, имеющие размер кристаллитов более 15 нанометров (нм), раскрыты в WO2018015479, описание которой включено в данный документ посредством ссылки. Смесь смешанных оксидов металлов с диоксидом церия, как раскрыто в указанной WO2018015479, можно использовать на этапе б) настоящего способа.

В настоящем изобретении количество гидратированного связующего может составлять от 1 до 70 мас.%, предпочтительно от 1 до 60 мас.%, более предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 5 до 40 мас.%, наиболее предпочтительно от 5 до 30 мас.%. Указанное количество гидратированного связующего представляет собой количество связующего, происходящего из гидратированного связующего, в конечном катализаторе, в расчете на общее количество конечного катализатора, где конечный катализатор представляет собой формованный катализатор, полученный на этапе d) настоящего способа. В зависимости от желаемого уровня объемной активности можно использовать либо относительно небольшое количество гидратированного связующего, что приводит к относительно высокой объемной активности, либо относительно большое количество гидратированного связующего, что приводит к относительно низкой объемной активности. В некоторых случаях может быть желательна относительно низкая объемная активность, что дополнительно описано в приведенных ниже Примерах.

На этапе б) катализатор и связующее можно смешивать в сухом виде в отсутствие воды или во влажном состоянии в присутствии воды. Кроме того, температура на этапе б) может составлять от 0 до 50 °C, предпочтительно от 10 до 40 °C. Наиболее предпочтительно, чтобы температура на этапе б) была равна температуре окружающей среды.

На этапе с) способа получения формованного катализатора по настоящему изобретению смесь, содержащую катализатор и связующее, полученную на этапе б), формуют посредством таблетирования для образования формованного катализатора. В рамках настоящего описания «таблетирование» относится к способу формования, который не включает и не предшествует экструзии. Формованный катализатор, полученный на этапе с), может иметь любую форму, включая цилиндры, например полые цилиндры, трехлепестковые и четырехлепестковые формы.

Предпочтительно, чтобы перед этапом с) смесь, полученная на этапе б), была высушена. Таковую сушку необходимо проводить только в том случае, если на этапе б) использовалась вода, в результате чего была получена смесь, содержащая катализатор, связующее и воду. Указанную сушку можно проводить при температуре от 50 до 150 °C, предпочтительно от 80 до 120 °C. Кроме того, таблетирование можно проводить любым способом, известным специалисту в данной области техники. Например, для таблетирования может быть добавлена смазка, такая как графит или стеаратная соль,

например дистеарат алюминия.

На этапе d) способа получения формованного катализатора по настоящему изобретению формованный катализатор, полученный на этапе c), подвергают воздействию повышенной температуры. Предпочтительно, повышенная температура составляет от 150 до 800 °С, более предпочтительно от 200 до 600 °С, более предпочтительно от 200 до 500 °С, наиболее предпочтительно от 300 до 450 °С.

Этап d) можно осуществлять путем приведения в контакт формованного катализатора, полученного на этапе c), с кислородом и/или инертным газом при указанной повышенной температуре. Обработка катализатора на этапе d) также может называться прокаливанием катализатора.

Указанный инертный газ на упомянутом этапе прокаливания можно выбрать из группы, состоящей из благородных газов, азота (N₂) и диоксида углерода (CO₂), предпочтительно из группы, состоящей из благородных газов и азота (N₂). Более предпочтительно, инертный газ представляет собой азот или аргон, наиболее предпочтительно азот.

Необязательно, указанный инертный газ может содержать кислород в количестве менее 10000 частей на миллион по объему (о.ч./млн.) в расчете на общий объем газовой смеси, содержащей инертный газ и кислород. Количество кислорода может составлять от 10 до менее 10000 о.ч./млн. Количество кислорода предпочтительно составляет от 100 до 9500, более предпочтительно от 400 до 9000, более предпочтительно от 600 до 8500, более предпочтительно от 800 до 8000, наиболее предпочтительно от 900 до 7500 частей на миллион по объему.

На указанном этапе прокаливания можно использовать любой источник, содержащий кислород, такой как, например, воздух.

В случае использования на этапе d) кислорода (например, воздуха), указанная повышенная температура предпочтительно составляет от 150 до 500 °С, более предпочтительно от 250 до 500 °С, наиболее предпочтительно от 300 до 450 °С. В случае использования на этапе d) инертного газа (например, азота), указанная повышенная температура предпочтительно составляет от 150 до 800 °С, более предпочтительно от 300 до 600 °С.

Этап a) способа получения формованного катализатора по настоящему изобретению включает приготовление катализатора из смешанных оксидов металлов, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур. Указанный этап a) может включать различные этапы, включая этап a1), который включает приготовление предшественника катализатора, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур. Предшественник катализатора, полученный на этапе a1), представляет собой твердое вещество. Можно использовать любой известный способ получения такого предшественника катализатора. Например, предшественник катализатора можно получить гидротермальным способом с применением раствора или суспензии, предпочтительно водного раствора или суспензии, содержащей молибден, ванадий, ниобий и необязательно

теллур, или с применением нескольких растворов или суспензий, предпочтительно водных растворов или суспензий, содержащих один или более из перечисленных металлов. Альтернативно, предшественник катализатора можно получить путем осаждения одного или более растворов, предпочтительно водных растворов, содержащих молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур.

Этот способ осаждения может включать:

приготовление двух растворов, предпочтительно водных растворов, один из которых содержит молибден, ванадий и необязательно теллур, причем указанный раствор предпочтительно получают при немного повышенной температуре, например, от 50 до 90 °С, предпочтительно от 60 до 80 °С, а другой раствор содержит ниобий, при этом указанный второй раствор предпочтительно получают при температуре примерно равной или немного выше комнатной температуры, например, от 15 до 40 °С, предпочтительно от 20 до 35 °С;

объединение указанных двух растворов приводит к получению осадка, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур, при этом указанный осадок может выглядеть как гель, суспензия или дисперсия;

извлечение полученного таким образом осадка (предшественника катализатора); и необязательно сушку осадка.

Полученный таким образом осадок можно выделить путем удаления растворителя, предпочтительно воды, что можно осуществить посредством сушки, фильтрации или любых других известных способов выделения, предпочтительно с помощью сушки, например, путем выпаривания досуха, например, во вращающемся испарителе, например, при температуре от 30 до 70 °С, предпочтительно от 40 до 60 °С или, например, путем сушки в печи при температуре от 60 до 140 °С или, например, путем распылительной сушки. Выделенное твердое вещество можно высушить или дополнительно высушить при температуре в диапазоне от 60 до 150 °С, предпочтительно от 80 до 130 °С, более предпочтительно от 80 до 120 °С.

На указанном выше этапе a1) в первую очередь можно путем смешивания приготовить растворы, содержащие молибден, ванадий, ниобий и/или необязательно теллур, предпочтительно водные растворы. Элементы Mo, V, Nb и необязательно Te можно вводить на этапе смешивания в виде чистых металлических элементов, в виде солей, оксидов, гидроксидов, алкоксидов, кислот или в виде смесей двух или более перечисленных выше форм. В качестве солей можно использовать сульфаты, нитраты, оксалаты, галогениды или оксигалогениды. Например, Mo можно вводить в виде молибденовой кислоты, гептамолибдата аммония, хлоридов молибдена, ацетата молибдена, этоксида молибдена и/или оксидов молибдена, предпочтительно гептамолибдата аммония. V можно вводить в виде ванадата аммония, метаванадата аммония, оксида ванадия, сульфата ванадила, оксалата ванадила, хлорида ванадия или треххлористого ванадила, предпочтительно метаванадата аммония. Nb можно вводить в виде пентоксида ниобия, оксалата ниобия, аммоний ниобата оксалата, хлорида ниобия или

металлического Nb, предпочтительно аммоний ниобата оксалата. Необязательный Te можно вводить в виде теллуровой кислоты, диоксида теллура, этоксида теллура, хлорида теллура и металлического теллура, предпочтительно теллуровой кислоты.

На предшественник катализатора, полученный на вышеупомянутом этапе a1), можно воздействовать повышенной температурой, которая предпочтительно составляет от 150 до 800 °C, предпочтительно путем приведения в контакт предшественника катализатора с кислородом и/или инертным газом при указанной повышенной температуре, в результате чего образуется катализатор из смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур. Эту обработку катализатора можно также называть прокаливанием катализатора.

Указанный инертный газ на упомянутом этапе прокаливания можно выбрать из группы, состоящей из благородных газов, азота (N₂) и диоксида углерода (CO₂), предпочтительно из группы, состоящей из благородных газов и азота (N₂). Более предпочтительно, инертный газ представляет собой азот или аргон, наиболее предпочтительно азот.

Необязательно, инертный газ может содержать кислород в количестве менее 10000 частей на миллион по объему (о.ч./млн.) в расчете на общий объем газовой смеси, содержащей инертный газ и кислород. Количество кислорода может составлять от 10 до менее 10000 о.ч./млн. Количество кислорода предпочтительно составляет от 100 до 9500, более предпочтительно от 400 до 9000, более предпочтительно от 600 до 8500, более предпочтительно от 800 до 8000, наиболее предпочтительно от 900 до 7500 частей на миллион по объему.

На указанном этапе прокаливания можно использовать любой источник, содержащий кислород, такой как, например, воздух.

Указанный этап прокаливания может включать один или более этапов прокаливания. Например, указанный этап прокаливания может включать два этапа прокаливания a2) и a3), причем этап a2) включает приведение в контакт предшественника катализатора, полученного на этапе a1), с кислородом (например, воздухом) при повышенной температуре, а этап a3) включает приведение в контакт предшественника катализатора, полученного на этапе a2), с азотом при повышенной температуре.

На указанном этапе a2) температура предпочтительно составляет от 120 до 500 °C, более предпочтительно от 120 до 400 °C, более предпочтительно от 150 до 375 °C, наиболее предпочтительно от 150 до 350 °C.

На этапе a3) температура предпочтительно составляет от 300 до 900 °C, предпочтительно от 400 до 800 °C, более предпочтительно от 500 до 700 °C.

В частности, на этапе a) настоящего способа катализатор может быть получен способом, описанным в WO2018141652, WO2018141653 и WO2018141654, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Согласно настоящему изобретению, катализатор представляет собой катализатор из смешанных оксидов металлов, содержащий в качестве металлов молибден, ванадий,

ниобий и необязательно теллур, при этом указанный катализатор может иметь следующую формулу:



где:

a, b, c и n представляют собой отношение количества молей рассматриваемого элемента к количеству молей 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) либо равно 0, либо 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.

Кроме того, 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, в котором используют катализатор, полученный или получаемый посредством описанного выше способа получения катализатора.

В указанном способе окислительного дегидрирования алканов алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно 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.

Кроме того, в указанном способе окисления алкенов алкен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно 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.

Продукт указанного способа окислительного дегидрирования алканов может включать дегидрированный эквивалент алкана, т. е., соответствующий алкен. Например, в случае этана такой продукт может включать этилен, в случае пропана такой продукт может включать пропилен и т. д. В указанном способе окислительного дегидрирования алканов вначале образуется указанный 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 алканов может включать пропилен и/или акриловую кислоту, предпочтительно акриловую кислоту.

Продукт указанного способа окисления алкенов 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 алкенов может включать уксусную кислоту. Кроме того, в случае пропилена продукт указанного способа окисления алкенов может включать акриловую кислоту.

Настоящий способ окислительного дегидрирования алканов и/или способ окисления алкенов может включать воздействие условий оксидегидрирования на поток, содержащий алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, или на поток, содержащий алкен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, или на поток, содержащий как указанный алкан, так и указанный алкен. Указанный поток можно привести в контакт с окислителем, что приведет к окислительному дегидрированию алкана и/или окислению алкена. Окислитель может представлять собой любой источник, содержащий кислород, такой как, например, воздух.

Подходящие диапазоны молярного отношения кислорода к алкану и/или алкену составляют от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,05 до 0,5.

Предпочтительно формованный катализатор по настоящему изобретению используют в неподвижном слое катализатора или в псевдоожиженном слое катализатора, более предпочтительно в неподвижном слое катализатора.

Примеры способов оксидегидрирования, включая катализаторы и другие технологические условия, описаны, например, в упомянутых выше US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Количество катализатора, применяемое в указанном способе, не является существенным. Предпочтительно используют каталитически эффективное количество катализатора, т. е., количество, достаточное для ускорения реакции оксидегидрирования алканов и/или реакции окисления алкенов. Хотя для настоящего изобретения конкретное количество катализатора не является критическим, предпочтение может быть отдано применению катализатора в таком количестве, чтобы часовая объемная скорость газа

(GHSV) составляла от 100 до 50000 час⁻¹, предпочтительно от 200 до 20000 час⁻¹, более предпочтительно от 300 до 15000 час⁻¹, наиболее предпочтительно от 500 до 10000 час⁻¹.

В способе окислительного дегидрирования алканов и/или способе окисления алкенов по настоящему изобретению типичное давление реакции составляет 0,1-20 бар абс. (10-2000 кПа), а типичная температура реакции составляет 100-600 °С, предпочтительно 200-500 °С.

В общем случае, поток продукта наряду с целевым продуктом содержит воду. Воду можно легко отделить от указанного потока продукта, например, путем охлаждения потока продукта от температуры реакции до более низкой температуры, например, до комнатной температуры, так что вода конденсируется и далее может быть отделена от потока продукта.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано с помощью следующих примеров.

Примеры

1) Приготовление катализатора из смешанных оксидов металлов (ММО).

Катализатор из смешанных оксидов металлов (ММО), содержащий молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и теллур (Te), в котором молярное отношение указанных 4 металлов соответствовало $\text{Mo}_1\text{V}_{0,29}\text{Nb}_{0,17}\text{Te}_{0,12}$, приготовили следующим образом.

Приготовили два раствора. Раствор 1 получили растворением 15,8 массовых частей (мас.ч.) аммоний ниобата оксалата и 4 мас.ч. дигидрата щавелевой кислоты в 160 мас.ч. воды при комнатной температуре. Раствор 2 получили растворением 35,6 мас.ч. тетрагидрата гептамолибдата аммония, 6,9 мас.ч. метаванадата аммония и 5,8 мас.ч. теллуровой кислоты ($\text{Te}(\text{OH})_6$) в 200 мас.ч. воды при 70 °С. Затем к раствору 2 добавили 7 мас.ч. концентрированной азотной кислоты.

Два раствора объединили путем быстрого вливания раствора 2 в раствор 1 при интенсивном перемешивании в течение 3 минут, что привело к получению оранжевого гелеобразного осадка (суспензии), температура которого составляла около 45°С. Затем указанную суспензию состаривали в течение около 15 минут. Далее суспензию высушили с помощью распылительной сушки для удаления воды, что привело к получению сухого мелкодисперсного порошка (предшественник катализатора). Указанную распылительную сушку проводили с использованием температуры воздуха на входе 350°С и температуры продукта на выходе 115 °С.

Затем порцию предшественника катализатора в количестве 500 грамм прокалили на воздухе в печи с воздушной вентиляцией, нагревая от комнатной температуры до 320°С со скоростью 100 °С/час и выдерживая при 320°С в течение 2 часов.

Далее охлажденный предшественник катализатора удалили из печи и дополнительно прокаливали в потоке азота (N_2). Предшественник катализатора нагрели от комнатной температуры до 600°С со скоростью 100 °С/час, затем выдерживали при 600°С в течение 2 часов, после чего катализатор охладили до комнатной температуры. Расход потока на этом этапе прокаливания составлял 15 норм. л/час.

2) Сравнительный формованный катализатор А

1 мас.ч. ММО-катализатора смешали с 0,25 мас.ч. порошка диоксида церия (CeO_2), 0,038 мас.ч. графита и 0,37 мас.ч. воды при температуре окружающей среды. Эту смесь спрессовали и осуществили предварительное гранулирование в течение 4 минут в смесителе, затем сушили при 120°C в течение 4 часов. Порошок диоксида церия имел площадь поверхности $8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный сухой материал спрессовали в таблетки, имеющие форму полого цилиндра, имеющего высоту 5 мм, наружный диаметр 6 мм и внутренний диаметр 2 мм. Таблетки прокаливали на воздухе при 300°C в течение 2 часов.

Полученные таблетки катализатора А имеют состав ММО: CeO_2 :графит 78%:19%:3% (в мас.%).

3) Формованный катализатор В

Формованный катализатор В был изготовлен таким же образом, как и сравнительный формованный катализатор А, за исключением того, что 1 мас.ч. ММО-катализатора смешали с 0,25 мас.ч. порошка диоксида церия (CeO_2), 0,048 мас.ч. графита, 0,45 мас.ч. воды и 0,25 мас.ч. порошка псевдобемита.

Порошок псевдобемита имел потерю воды 19 мас.% при нагревании при температуре 485°C . Указанную потерю воды определили нагреванием порошка псевдобемита при температуре 110°C в течение 4 часов с последующим определением общей массы порошка, а затем нагреванием порошка до температуры 485°C (со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) с последующим выдерживанием при указанной температуре 485°C в течение 2 часов с последующим определением общей массы порошка. Разница между указанными двумя общими массами связующего представляет собой потерю воды при температуре 485°C . Другие свойства порошка псевдобемита: 1) площадь поверхности= $325 \text{ м}^2/\text{г}$; 2) объем пор=0,9 мл/г. Указанный объем пор определяли измерением объема пор для воды посредством пропитки по влагоемкости.

Полученные таблетки катализатора В имеют состав ММО: CeO_2 :оксид алюминия:графит 67%:17%:13%:3% (в мас.%).

4) Формованный катализатор С

Формованный катализатор С был изготовлен таким же образом, как формованный катализатор В, за исключением того, что 1 мас.ч. ММО-катализатора смешали с 0,25 мас.ч. порошка диоксида церия (CeO_2), 0,064 мас.ч. графита, 1,23 мас.ч. воды и 1,22 мас.ч. порошка псевдобемита.

Полученные таблетки катализатора С имеют состав ММО: CeO_2 :оксид алюминия:графит 45%:11%:41%:3% (в мас.%).

5) Испытание физических свойств формованных катализаторов.

Прочность таблеток катализатора определяли с помощью так называемого испытания на максимальное сопротивление раздавливанию. Количественную оценку силы, необходимой для раздавливания таблетки, определяли с помощью Dillon TC2 Quantrol по следующей методике. Одну таблетку помещали между двумя плоскими

пластинами, причем плоские поверхности колец таблетки были обращены к обоим плоским пластинам. Плоские пластины сдвигали вместе и регистрировали силу, необходимую для раздавливания таблеток. Измерение повторяли не менее 10 раз и рассчитывали среднюю силу.

Насыпную плотность таблеток катализатора в уплотненном состоянии (CBD) определяли путем помещения навески в цилиндр емкостью 100 мл. После встряхивания до достижения стабильного объема определили объем и рассчитали отношение массы к объему.

Данные по прочности на раздавливание и CBD формованных катализаторов А, В и С показаны в приведенной ниже Таблице 1. Результаты в таблице 1 показывают, что в результате использования псевдобемита при получении формованного катализатора прочность на раздавливание преимущественно увеличивается.

Таблица 1

	Состав (в мас.%) ММО:CeO ₂ :Al ₂ O ₃ :графит	Сила раздавливания	CBD (кг/л)	ММО (кг/л)
А	78%:19%:0%:3%	285 Н	1,16	0,90
В	67%:17%:13%:3%	585 Н	1,04	0,70
С	45%:11%:41%:3%	793 Н	0,73	0,33

б) Испытания каталитических характеристик формованных катализаторов в окислительном дегидрировании этана.

Полученные таким образом формованные катализаторы испытывали на каталитические характеристики в окислительном дегидрировании этана. Перед оценкой каталитических характеристик таблетки катализатора осторожно измельчали и просеивали до фракции крупности 30-80 меш.

700 мг ситовой фракции катализатора (от 30 до 80 меш) загрузили в стальной реактор с внутренним диаметром (ID) 4 мм. Газовый поток, содержащий 55 об.% азота, 32 об.% этана и 13 об.% кислорода, пропускали через катализатор со скоростью потока 26 норм. мл/мин при атмосферном давлении и температуре 360 °С.

Конверсию этана рассчитывали на основании состава исходного материала и газообразного продукта, которые были измерены с помощью онлайн-газового хроматографа (ГХ), оснащенного детектором теплопроводности (ДТП). Каталитические характеристики катализаторов измеряли после 60-часового периода установления равновесия при 360 °С.

Данные о каталитических характеристиках формованных катализаторов А, В и С показаны в приведенной ниже Таблице 2. В таблице 2, помимо измеренных конверсий для формованных катализаторов А, В и С, показаны также следующие относительные активности формованных катализаторов В и С (по сравнению с формованным катализатором А):

1) относительная активность на грамм (всего) катализатора = [(конверсия)_В или

$$C/(\text{конверсия})_A] \cdot 100\%$$

2) относительная активность на грамм ММО = (относительная активность на грамм катализатора) * [мас.%_A/мас.%_В или C]

3) относительная активность на литр (всего) катализатора (т. е., объемная активность) = (относительная активность на грамм катализатора) * [CBD_В или C/CBD_A]

Таблица 2

	Конверсия этана	1) Относитель-ная активность на 1 г катализатора	2) Относитель-ная активность на 1 грамм ММО	3) Относитель-ная активность на 1 литр катализа-тора
A	29%	100%	100%	100%
B	34%	117%	135%	104%
C	25%	86%	149%	54%

Данные, приведенные в Таблице 2, указывают на неожиданный результат, что при использовании гидратированного связующего (такого как псевдобемит) при получении формованного катализатора, активность ММО (выраженная как активность на 1 г ММО) преимущественно увеличивается. Например, при использовании только 13 мас.% псевдобемита (формованный катализатор В) активность ММО увеличивается на 35%. Кроме того, использование 41% гидратированного связующего (формованный катализатор С) даже приводит к дальнейшему увеличению активности ММО, а именно на 49%. Это выгодно тем, что рост активности ММО дает возможность использовать меньше относительно дорогих ММО.

В дополнение к вышеупомянутому благоприятному влиянию на активность ММО для формованных катализаторов В и С, для формованного катализатора В, в котором использовано 13 мас.% псевдобемита, неожиданно обнаружилось, что более низкое содержание ММО и более низкая CBD более чем компенсируются вышеуказанным повышением активности ММО, что привело к эффективному увеличению объемной активности на 4%. В объемных единицах более активный формованный катализатор В имеет содержание ММО 0,70 кг/л, что ниже, чем у сравнительного формованного катализатора А, имеющего содержание ММО 0,90 кг/л (см. Таблицу 1).

Для формованного катализатора С, в котором использовано 41 мас.% псевдобемита вместо 13 мас.%, как в формованном катализаторе В, наблюдалось снижение объемной активности. Было достигнуто снижение объемной активности на 46%, при этом содержание ММО было снижено до 0,33 кг/л. По сравнению с формованным катализатором А это означает снижение содержания ММО на 63%. Однако, как уже упоминалось выше, неожиданно обнаружилось также, что для формованного катализатора С активность ММО была преимущественно увеличена.

В некоторых случаях снижение объемной активности, наблюдаемое для формованного катализатора С, не является проблемой, а в сочетании с вышеописанной улучшенной активностью ММО бывает даже полезно. Польза связана с тем, что бывают

случаи, в которых желательно применить формованный катализатор, имеющий относительно низкую объемную активность, например, если необходимо уменьшить объемную активность во всем реакторе или в частях реактора, через который пропускают газовый поток, содержащий алкан или алкен и кислород в нисходящем потоке.

Первый пример включает градиент объемной активности или набор дискретных объемных активностей в осевом направлении реактора. Реакции окислительного дегидрирования алканов и окисления алкенов высокоэкзотермичны, при этом скорость реакции увеличивается с повышением парциального давления алканового или алкенового реагента. Поскольку локальное выделение тепла на входе в реактор намного выше, эта зона реактора может быть зоной ограничения с точки зрения отвода тепла. При более равномерном распределении отвода тепла по длине реактора может быть достигнуто более высокое общее тепловыделение и, следовательно, более высокое общее производство целевого продукта (продуктов). Такое более равномерное распределение отвода тепла может быть достигнуто путем создания увеличивающегося градиента объемной активности катализатора или увеличения дискретных уровней объемной активности катализатора в осевом направлении реактора (т. е., «увеличения» от входа к выходу из реактора).

Другой пример, в котором снижение объемной активности является полезным, представляет собой случай, когда желательно эксплуатировать реактор при более высокой температуре. Известно, что в случае окислительного дегидрирования этана низкая температура способствует образованию уксусной кислоты, тогда как высокая температура способствует образованию этилена. Соответственно, путем регулирования объемной активности температуру можно выбирать так, чтобы оптимизировать распределение выхода продукта между уксусной кислотой и этиленом.

Таким образом, преимущество настоящего изобретения является то, что при добавлении гидратированного связующего не только увеличивается активность ММО (выраженная как активность на 1 г ММО), что тем самым неожиданно приводит к возможности использовать более низкое объемное содержание ММО, но также и то, что объемную активность можно точно регулировать, доводя до желаемого уровня варьированием количества гидратированного связующего. Поскольку ММО является наиболее дорогим компонентом формованного катализатора, эффективное использование ММО является преимуществом, которое достигается способом по настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления формованного катализатора окислительного дегидрирования алкана и/или окисления алкена, включающий:

а) приготовление катализатора из смешанных оксидов металлов, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур;

б) смешивание катализатора, полученного на этапе а), связующего и необязательно воды, причем связующее имеет площадь поверхности более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и потерю воды при нагревании при температуре 485°C более 1 мас. %, где указанная потеря воды представлена разницей между массой связующего после его нагревания при температуре 110°C и массой связующего после его нагревания при температуре 485°C по отношению к массе связующего после его нагревания при температуре 110°C ;

с) формование смеси, полученной на этапе б), посредством таблетирования, с образованием формованного катализатора; и

д) воздействие на формованный катализатор, полученный на этапе с), повышенной температурой.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что потеря воды связующим составляет по меньшей мере 2 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 3 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 7 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15 мас.% и составляет не более 40 мас.%, предпочтительно не более 35 мас.%, более предпочтительно не более 30 мас.%, более предпочтительно не более 25 мас.%, наиболее предпочтительно не более 20 мас.%.

3. Способ по пп. 1 или 2, отличающийся тем, что площадь поверхности связующего составляет от 150 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 200 до $450 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно от 250 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что связующее выбирают из группы, состоящей из гидратированного оксида алюминия, гидратированного диоксида кремния, гидратированного диоксида циркония, гидратированного диоксида титана и любой их смеси, предпочтительно при этом связующее содержит гидратированный оксид алюминия или гидратированный диоксид кремния или их смесь, более предпочтительно связующее содержит гидратированный оксид алюминия.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что связующее содержит гидратированный оксид алюминия, а гидратированный оксид алюминия представляет собой псевдобемит, бемит, гиббсит или байерит, предпочтительно псевдобемит или бемит, более предпочтительно псевдобемит.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что количество связующего составляет от 1 до 70 мас.%, предпочтительно от 1 до 60 мас.%, наиболее предпочтительно от 1 до 50 мас.%, причем указанное количество связующего представляет собой количество связующего, происходящего из связующего,

определенного в п. 1, в конечном катализаторе в расчете на общее количество конечного катализатора.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что температура на этапе d) составляет от 150 до 800 °С, предпочтительно от 200 до 600 °С, более предпочтительно от 200 до 500 °С, более предпочтительно от 300 до 450 °С.

8. Катализатор, получаемый способом по любому из пп. 1-7.

9. Способ окислительного дегидрирования алкана, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, и/или окисления алкена, содержащего от 2 до 6 атомов углерода, в котором используют катализатор, полученный способом по любому из пп. 1-7, или катализатор по п. 8.

10. Способ по п. 9, в котором алкан представляет собой этан или пропан, а алкен представляет собой этилен или пропилен.

По доверенности