

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040962**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.24

(21) Номер заявки
202091358

(22) Дата подачи заявки
2017.12.11

(51) Int. Cl. **B01J 2/28** (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
G01J 37/04 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

(43) **2020.09.16**

(86) **PCT/RU2017/000928**

(87) **WO 2019/117744 2019.06.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(56) **SU-A1-822884**
WO-2005030393
US-A1-20050131253
WO-A2-2005000463

(72) Изобретатель:
**Воропаев Иван Николаевич, Соболев
Владимир Иванович, Бондарева
Валентина Михайловна, Ищенко
Евгения Викторовна, Пирютко
Лариса Владимировна (RU)**

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

(57) Настоящее изобретение относится к химической промышленности, а именно к способу формования сухого прекурсора катализатора с получением гранулированного катализатора; способу получения гранулированного катализатора для процессов окисления алканов, в частности для процессов окисления пропана, с целью получения акриловой кислоты; катализатору, полученному этим способом; применению комбинации талька и графита для формования сухого прекурсора катализатора с последующим получением гранулированного катализатора; а также к способам окисления пропана с целью получения акриловой кислоты, предусматривающим использование катализатора согласно изобретению. Способ формования сухого прекурсора катализатора включает следующие последовательные этапы: i) смешение сухого прекурсора катализатора с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%; ii) формирование фракции катализатора из полученной на этапе i) смеси; iii) смешение полученной на этапе ii) фракции с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%; iv) прессование полученной на этапе iii) композиции с получением гранулированного катализатора. Технический результат состоит в обеспечении получения гранулированного катализатора на основе смешанных оксидов переходных металлов, который характеризуется относительно высокой активностью, высокой селективностью в процессах окисления, в частности в процессе получения акриловой кислоты парциальным окислением пропана, при том что при получении гранулированного катализатора в процессе формования сухого прекурсора катализатора не происходит ухудшения каталитических свойств, а также в улучшении механической прочности гранулированного катализатора и его стабильности в процессах окисления.

B1**040962****040962****B1**

Настоящее изобретение относится к химической промышленности, а именно к способу получения гранулированного катализатора для процессов окисления алканов, в частности для процессов окисления пропана с целью получения акриловой кислоты, катализатору, полученному этим способом, применению комбинации талька и графита для формования сухого прекурсора катализатора с последующим получением гранулированного катализатора, а также к способам окисления пропана с целью получения акриловой кислоты, предусматривающим использование катализатора согласно изобретению.

Уровень техники

Акриловая кислота представляет собой ценное сырье для химической промышленности. В частности, акриловую кислоту используют в качестве мономера при получении полимеров, в том числе полиэфирных смол.

Одним из промышленно применимых является способ получения акриловой кислоты путем гетерогенного каталитического парциального окисления пропана в присутствии катализатора. Среди катализаторов окисления пропана в акриловую кислоту известны бинарные ванадий-фосфорные оксиды, каталитические композиции на основе гетерополиоксидов и композиции на основе смешанных оксидов переходных элементов с переменной валентностью [M.M. Lin. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen // Appl. Catal. A: Gen. - 2001. - V. 207. - P. 1-16]. Наибольшую каталитическую активность в процессах окисления, в частности в процессах окисления пропана, имеют многокомпонентные системы на основе оксидов переходных элементов с переменной валентностью, обязательно содержащие молибден (Mo) и ванадий (V), ниобий (Nb), а также теллур (Te).

В EP 0608838 представлен катализатор, используемый в процессе получения акриловой кислоты окислением пропана, который представляет собой смешанный оксидный катализатор состава $Mo_aV_bTe_cX_dO_x$, где X - по крайней мере один элемент из группы, включающей Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mg, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In и Ce, $0,25 < a < 0,98$, $0,003 < b < 0,5$, $0,003 < c < 0,5$, $0,003 < d < 0,5$. Использование катализатора состава $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x$ в соответствии с изобретением, представленным в EP 0608838, позволяет достичь конверсии пропана 65,7%, селективности по акриловой кислоте 58%, выхода акриловой кислоты 38,1%. Повышения выхода акриловой кислоты до 48% достигают путем дополнительной обработки данного катализатора, включающей следующие стадии: получение водной суспензии, термообработка суспензии, уплотнение порошка, рассевание и финальная прокатка фракции катализатора в токе азота при 600°C в течение 2 ч.

Известны также катализаторы на основе Mo, V, Te и/или сурьмы (Sb), промотированные добавками ниобия (Nb) и/или тантала (Ta) общей формулы $Mo_1V_a(Te \text{ и/или } Sb)_b(Nb \text{ и/или } Ta)_cSi_dO_x$, где $a=0,006-1$, $b=0,006-1$, $c=0,001-0,5$, $d=0-3,5$. Так, согласно WO 2006100128 при использовании катализатора состава $Mo_1V_{0,33}Sb_{0,1}$ при температуре 340°C конверсия пропана составляла 41,7%, селективность по акриловой кислоте - 27%. Введение ниобия способствовало повышению селективности по акриловой кислоте до 52%.

В документах JP 3924824, US 5198580 также представлены многокомпонентные катализаторы на основе оксидов металлов, используемые в процессах окисления, в частности в процессах окисления пропана, с целью получения акриловой кислоты. Так, например, в US 5198580 представлен катализатор общей формулы $Vi_bMo_cV_bA_dE_cO_x$, в которой A является одним или более из K, Na, Li, Cs и Tl, D является одним или более из Fe, Ni, Co, Zn, Ce и La, где значение коэффициентов a, d, e и b составляет от 0 до 10, значение коэффициента c от 0,1 до 20. В качестве промотирующей добавки используют соединения ванадия. В патенте JP 3924824 металлоксидный катализатор содержит элементы Mo, V, Sb, и компонент A, при условии, что A является одним из элементов, выбранным из группы, состоящей из Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr, Co.

Такие многокомпонентные катализаторы на основе смешанных оксидов переходных металлов могут быть получены путем испарения при нормальных условиях смешанных растворов исходных соединений переходных элементов (так называемый "slurry" метод) или гидротермальным синтезом. При этом для получения катализаторов, содержащих Mo, V, Nb, Sb и/или Te, наиболее распространенным является метод испарения смешанных растворов исходных соединений. Такой способ получения сухого прекурсора катализатора, известный, в частности, из патента RU 2342991, включает следующие стадии:

приготовление растворов исходных соединений (как правило, парамолибдата и метаванадата аммония, теллуровой кислоты или соединений сурьмы);

смешение с отдельно приготовленным раствором оксалата ниобия и промотирующих добавок;

сушка полученной суспензии;

ступенчатая термообработка в интервале 275-600°C.

Следует отметить, что отличительная особенность $MoVTe(Sb)Nb$ систем - наличие нескольких элементов переменной валентности - определяет сильную зависимость формирования структуры катализаторов от способов и параметров синтеза, окислительно-восстановительных условий термообработки и последующей стадии формования с получением гранулированного катализатора. Подтверждением этому является тот факт, что известные из уровня техники катализаторы несмотря на близкий химический состав существенно отличаются по своим каталитическим характеристикам (табл. 1).

Таблица 1

Показатели каталитических свойств известных из уровня техники катализаторов на основе смешанных оксидов переходных металлов

Состав катализатора	T [°C]	Конверсия пропана [%]	Селективность по АК [%]	Выход АК [%]	Ссылка
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Te}_{0.14}\text{Nb}_{0.13}$	380	39	74	29	DE10344264
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Te}_{0.11}\text{Nb}_{0.12}$	380	33.4	62.4	21	D. Vitry, Y. Morikawa, J. L. Dubois, W. Ueda, Appl. Catal. A 251 (2003) 411
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.43}\text{Te}_{0.33}\text{Nb}_{0.1}$	393	68	50	34	US7718568
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Te}_{0.33}\text{Nb}_{0.12}\text{Pd}_{0.01}$	386	80	63	50	US7718568
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Te}_{0.33}\text{Nb}_{0.12}\text{Pt}_{0.01}$	376	54	79	43	US7718568
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}$	384	75	69	52	US7718568
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}$	380	80	60	48	US5380933 EP0608838
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}$	390	71	59	42	EP0962253
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{Cu}_{0.5}$	400	71	54.6	39	US7355062
$\text{Mo}_6\text{V}_2\text{Sb}_1\text{Nb}_{0.032}$	380	42	52	22	WO2006100128
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.05}$	380	50	32	16	JP10045664
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.01}\text{Nb}_{0.1}$	400	40	43	17	J.N.AISaeedi, V.V.Gulians, M.A.Bañares, J. Catal. 215 (2003).
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{K}_{0.013}$	420	39	64	25	P. Botella, P. Concepción, J. M. López-Nicto, B. Solsona, Catal. Lett. 89 № 3-4 2003.
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}/\text{SiO}_2$	380	63.8	51.5	33	US7498463

Причина различия каталитической активности катализаторов несмотря на их одинаковый химический состав может заключаться в существенной роли определенных кристаллических фаз, их соотношении. Многокомпонентность катализатора и зависимость химических взаимодействий в системе от условий приготовления приводит к формированию сложного фазового состава. Известно, что активными в оксидных MoVTe(Sb)Nb катализаторах являются две кристаллические фазы - орторомбическая (M1) и гексагональная (M2). При этом фаза M1 в чистом виде активна и селективна в окислении пропана, в то время как фаза M2 активна и селективна в окислении пропилена. Из этих представлений следует необходимость обеспечения оптимального сочетания фаз M1 и M2 в многокомпонентном катализаторе на основе смешанных оксидов переходных металлов. Даже при одинаковом химическом составе катализатора в стандартных условиях приготовления эти фазы образуются в разном соотношении. Невоспроизводи-

мость катализатора в части фазового состава и, соответственно, каталитических свойств ставит задачу разработки методик приготовления катализаторов, каталитические свойства которых позволили бы их использовать в процессах окисления пропана с целью получения акриловой кислоты.

Общеизвестно, что для использования катализаторов в промышленных процессах получения акриловой кислоты требуется проведение стадии формования сухих прекурсоров катализатора с целью получения гранул оптимального размера и формы. Следует отметить, что методы синтеза катализаторов, представленные в вышеописанных патентных документах, отличаются только стадией получения сухого прекурсора катализатора, последующие стадии термообработки существенно не различаются, а о стадиях формования зачастую и не упоминается. При этом стадия формования катализатора имеет большое значение, т.к. данная стадия может оказывать влияние на структуру катализатора и, как следствие, на его каталитические свойства, а также в значительной степени может определять механическую прочность гранул катализатора.

Авторами настоящего изобретения также было обнаружено, что стадия формования, а именно условия ее осуществления, может оказывать негативное влияние на каталитические свойства получаемых катализаторов, в частности на выход и селективность по целевому продукту. Однако в уровне техники содержится недостаточно сведений относительно приемов, которые необходимо применять при формировании представленных выше многокомпонентных катализаторов для достаточного сохранения их структуры и каталитических свойств.

Известными из уровня техники способами формования катализаторов являются методы прессования, экструзии, таблетирования и агломерирования с образованием сфероидальных частиц посредством распылительной сушки. Осуществление данных методов возможно с добавлением и без добавления инертной технологической добавки (связующего).

Наиболее широко применяемым методом формования катализаторов является прессование сухого прекурсора катализатора, при котором под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела - гранулы или таблетки определенной формы и размера. При этом в процессе уплотнения используют различные специальные инертные технологические добавки (связующие) или пластификаторы, которые играют роль веществ, способствующих порообразованию, уплотнению катализатора и облегчению процесса формования гранул катализатора. В качестве таких добавок могут использоваться глины, гидрогели, органические, неорганические кислоты, многоатомные спирты. В частности, в качестве указанных добавок используют графит, крахмал, стеарат натрия, тальк и т.д.

Например, в патенте RU 2377068 предложен способ получения кольцеобразных сплошных оксидных катализаторов общей формулы $Mo_{12}V_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n$, используемых в процессах окисления, в частности в процессах окисления с целью получения (мета)акролеина. Формование катализатора включает несколько этапов. Для начала из активной массы предшественника катализатора получают тонкодисперсную пластичную смесь, проводят промежуточное уплотнение, затем из предварительного уплотненной пластичной смеси при добавлении вспомогательных средств для формования и/или вспомогательных армирующих материалов, формируют кольцеобразные изделия. В качестве таких вспомогательных средств для формования (смазочных материалов) при осуществлении способа согласно изобретению используют, например, сажу, стеариновую кислоту, крахмал, полиакриловую кислоту, минеральные или растительные масла, воду, бортрифторид или графит. В качестве смазочных материалов могут быть использованы также глицерин и эфир целлюлозы.

В RU 2559337 описан способ получения ненасыщенной кислоты или ненасыщенного нитрила с участием сложного оксидного катализатора, состав которого представлен формулой $Mo_1V_aNbS_bW_cZ_cO_n$, где Z представляет собой элемент, выбранный из группы La, Ce, Pr, Yb, Y, Sc, Sr, и Ba. Согласно данному техническому решению механическая прочность катализатора обеспечивается добавлением в состав носителя не менее чем 20% кремнезема, однако в документе RU 2559337 не упоминается о гидродинамических характеристиках катализатора - размер, форма, плотность зерен катализатора, стабильность - длительность работы.

Известные из уровня техники приемы формования с целью получения гранулированного катализатора оказались не применимы для формования катализатора, полученного в соответствии с настоящим изобретением. В связи с этим актуальной является разработка воспроизводимого способа получения катализатора, характеризующегося приемлемыми каталитическими свойствами в процессах окисления, в частности в процессах окисления пропана, при формировании которого не происходило бы нарушение структуры активных центров и, как следствие, снижение каталитических свойств.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является обеспечение гранулированного катализатора на основе смешанных оксидов переходных металлов, который характеризуется относительно высокой активностью, высокой селективностью в процессах окисления, в частности в процессе получения акриловой кислоты парциальным окислением пропана.

Технический результат заключается в реализации способа получения гранулированного катализа-

тора, при котором в процессе формования сухого прекурсора катализатора не происходит ухудшения каталитических свойств: конверсия пропана сохраняется свыше 60%, селективность по целевому продукту свыше 60-67%. Дополнительный технический результат заключается в улучшении механической прочности гранулированного катализатора, а также его стабильности в процессах окисления.

Данная задача решается и достижение желаемого технического результата обеспечивается за счет заявляемого способа получения гранулированного катализатора для процессов окисления. Предлагаемый согласно настоящему изобретению способ включает следующие стадии:

а) получение сухого прекурсора катализатора, содержащего по меньшей мере одно соединение каждого из элементов из группы, состоящей из молибдена (Mo), ванадия (V), теллура (Te) и/или сурьмы (Sb), а также ниобия (Nb) и/или тантала (Ta) и, необязательно, дополнительно включающего одно или несколько соединений металлов, выбранных из группы, включающей висмут (Bi), германий (Ge), церий (Ce), галлий (Ga), кобальт (Co), железо (Fe) и никель (Ni) (далее - сухой прекурсор);

б) формование полученного на стадии (а) сухого прекурсора с получением гранулированного катализатора.

Способ согласно изобретению отличается тем, что стадия формования с целью получения гранулированного катализатора включает следующие этапы:

b₁) смешение сухого прекурсора, полученного на стадии (а), с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;

b₂) формирование из полученной на этапе (b₁) смеси фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм;

b₃) смешение полученной на этапе (b₂) фракции катализатора с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;

b₄) прессование образованной на этапе (b₃) композиции с получением гранулированного катализатора;

b₅) термическая обработка полученного на этапе (b₄) гранулированного катализатора.

Авторами настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что использование комбинации талька и графита на разных этапах стадии формования способствует получению гранул катализатора, характеризующихся высокой механической прочностью, а также стабильностью в условиях реакции окисления пропана. При этом при использовании такой комбинации добавок в процессе формования катализатора не происходит значительного ухудшения его каталитических свойств, в то время как использование других известных из уровня техники добавок или их комбинаций приводит к значительному ухудшению прочности гранул катализатора и его каталитических свойств.

В еще одном аспекте заявленное изобретение относится к способу формования сухого прекурсора катализатора с получением гранулированного катализатора, отличающегося тем, что включает следующие последовательные этапы:

i) смешение сухого прекурсора катализатора с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;

ii) формирование из полученной на этапе (i) смеси фракции катализатора;

iii) смешение полученной на этапе (ii) фракции с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;

iv) прессование полученной на этапе (iii) композиции с получением гранулированного катализатора.

В еще одном аспекте заявленное изобретение относится к гранулированному катализатору общего состава $Mo_1V_aB_bC_cX_dO_n$, полученному способом согласно изобретению, где X обозначает по меньшей мере один из элементов, выбранный из Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni; B представляет собой Te и/или Sb; C представляет собой Nb и/или Ta; a, b, c, d - атомные соотношения металлов, где $0,006 \leq a \leq 1$, $0,006 \leq b \leq 1$, $0,001 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$; n определяется валентностью элементов, входящих в состав катализатора.

В еще одном своем аспекте настоящее изобретение касается применения комбинации талька, взятого в количестве от 1 до 4 мас.%, и графита, взятого в количестве от 0,5 до 3 мас.%, для формования сухого прекурсора катализатора с получением гранулированного катализатора.

В еще одном аспекте настоящее изобретение касается способа окисления пропана с целью получения акриловой кислоты, осуществляемого в присутствии катализатора согласно настоящему изобретению.

В еще одном аспекте настоящее изобретение касается способа окисления пропана с целью получения акриловой кислоты в присутствии катализатора согласно настоящему изобретению, включающего стадии, на которых

i) сырьевой поток газов, содержащий пропан, водяной пар и окисляющий агент подают в реактор в реакционную зону окисления пропана, в которой находится гранулированный катализатор окисления согласно настоящему изобретению;

ii) полученную на выходе из реакционной зоны окисления пропана газовую смесь, содержащую акриловую кислоту, непрореагировавшие пропан и пропилен, оксиды углерода подают на стадию разделения жидких и газообразных продуктов с последующим выделением акриловой кислоты.

Описание чертежа

На чертеже схематично представлена последовательность стадий получения гранулированного ка-

тализатора.

Подробное описание изобретения

Далее приводится подробное описание различных аспектов и вариантов реализации настоящего изобретения.

Предлагаемый согласно настоящему изобретению способ получения гранулированного катализатора на основе оксидов переходных металлов включает следующие стадии (чертеж):

а) получение сухого прекурсора катализатора, содержащего по меньшей мере одно соединение каждого из элементов из группы, состоящей из молибдена (Mo), ванадия (V), теллура (Te) и/или сурьмы (Sb), а также ниобия (Nb) и/или тантала (Ta), и необязательно дополнительно включающего одно или несколько соединений металлов, выбранных из группы, включающей висмут (Bi), германий (Ge), церий (Ce), галлий (Ga), кобальт (Co), железо (Fe) и никель (Ni) (далее - сухой прекурсор);

б) формование полученного на стадии (а) сухого прекурсора с получением гранулированного катализатора.

Способ отличается тем, что стадия формования с целью получения гранулированного катализатора включает следующие этапы:

b₁) смешение сухого прекурсора, полученного на стадии (а) с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;

b₂) формирование фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм;

b₃) смешение полученной на этапе (b₂) фракции катализатора с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;

b₄) прессование образованной на этапе (b₃) композиции с получением гранулированного катализатора;

b₅) термическая обработка полученного на этапе (b₄) гранулированного катализатора.

В соответствии с настоящим изобретением содержание талька и графита приведено в расчете на 100% композиции катализатора, содержащей сухой прекурсор катализатора и технологические добавки: тальк и технический углерод.

Стадия (а) в соответствии с настоящим изобретением включает получение прекурсора катализатора в виде сухих частиц, содержащего по меньшей мере одно соединение каждого из элементов из группы, состоящей из молибдена (Mo), ванадия (V), теллура (Te) и/или сурьмы (Sb), ниобия (Nb) и/или тантала (Ta), и необязательно дополнительно включающего одно или несколько соединений металлов, выбранных из группы, включающей висмут (Bi), германий (Ge), церий (Ce), галлий (Ga), кобальт (Co), железо (Fe) и никель (Ni) (далее - сухой прекурсор). Для получения указанного сухого прекурсора может быть использован любой способ, известный из уровня техники. Например, указанный сухой прекурсор может быть получен осаждением одного или нескольких растворов, предпочтительно водных растворов, содержащих молибден, ванадий, ниобий и теллур, а также гидротермальным синтезом (WO 2006100128).

В соответствии с настоящим изобретением стадия (а) получения сухого прекурсора многокомпонентного катализатора на основе оксидов переходных металлов включает следующие этапы:

a₁) смешивание с водой по меньшей мере одного соединения каждого из элементов из группы, состоящей из Mo, V, Te и/или Sb, а также Nb и/или Ta, и необязательно одного или нескольких металлов, выбранных из группы, включающей Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni, с получением водной суспензии переходных металлов;

a₂) сушка водной суспензии переходных металлов для удаления растворителя с получением сухого прекурсора катализатора;

a₃) необязательно пропитка сухого прекурсора катализатора раствором модифицирующей добавки и последующая сушка с получением модифицированного сухого прекурсора катализатора.

Далее более подробно приводится описание получения сухого прекурсора катализатора: стадии (а), включающей этапы (a₁-a₃).

На этапе (a₁) осуществляют смешивание с водой по меньшей мере одного соединения каждого из элементов из группы, состоящей из Mo, V, Te и/или Sb, а также Nb и/или Ta, и необязательно одного или нескольких металлов, выбранных из группы, включающей Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni, с получением водной суспензии переходных металлов.

При этом с целью получения водной суспензии предпочтительным является предварительное получение двух водных растворов. Один из указанных растворов (раствор 1) содержит Mo, V, Te и/или Sb, а другой раствор (раствор 2) содержит Nb и/или Ta и необязательно один или несколько металлов, выбранных из группы, включающей Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni. При этом раствор 1 получают путем добавления при постоянном перемешивании в дистиллированную воду по меньшей мере одного соединения элементов Mo, V, Te и/или Sb при температуре от 80 до 100°C, предпочтительно от 50 до 90°C, после чего осуществляют дальнейшее охлаждение полученного раствора до комнатной температуры. Раствор 2 получают путем добавления при постоянном перемешивании в дистиллированную воду по меньшей мере одного соединения Nb и/или Ta и, если необходимо, других соединений металлов, выбранных, например, из Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni, при этом указанный раствор 2 получают при температуре от 15 до 45°C,

предпочтительно от 20 до 35°C. Далее охлажденные до комнатной температуры раствор 1 и раствор 2 смешивают с использованием любого известного из уровня техники способа с получением суспензии, содержащей Mo, V, Te и/или Sb, Nb и/или Ta и необязательно один или несколько металлов, выбранных из группы, включающей Bi, Ge, Se, Ga, Co, Fe и Ni. После смешения указанных растворов осуществляют выдерживание полученной суспензии при комнатной температуре в течение периода времени от 0,5 до 24 ч, предпочтительно от 1 до 10 ч.

Предпочтительным в процессе получения водной суспензии является поддержание pH в диапазоне от 2,5 до 3,5, при котором в водной смеси образуется гетерополисоединение со структурой Андерсеновского типа (ГПА). При осуществлении последующих стадий получения сухого прекурсора происходит разложение указанных гетерополисоединений с формированием прекурсора в виде наноразмерных сухих частиц, характеризующихся M2 и M1 фазами.

Количество дистиллированной воды для растворения в ней соединений переходных металлов может варьироваться в зависимости от растворимости используемых исходных соединений. Таким образом, количество дистиллированной воды должно быть, по меньшей мере, достаточным для образования суспензии реагентов, представляющих собой смесь твердых и жидких веществ, которые можно перемешивать.

Перемешивание всех исходных компонентов для получения водной однородной суспензии может осуществляться любым известным из уровня техники способом с использованием перемешивающих устройств (Edward L. Paul, Victor Atiemo-Oheng, Suzanne M. Kresta, eds. (2003), Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice). Охлаждение полученной суспензии до комнатной температуры также возможно любым известным способом, например, с использованием термостата.

Согласно настоящему изобретению в качестве исходных соединений переходных металлов предпочтительно используют соединения, которые в результате сушки (этап a₂) образуют гетерополиоксиду или ее соль. В частности, в качестве исходных соединений молибдена и ванадия используют водоразтворимые соли, такие как бромид молибдена, диоксидбромид молибдена (VI), диоксидхлорид молибдена (VI), молибдат калия, молибдат кальция, молибдат магния, молибдат натрия и бромид ванадия, оксидфторид ванадия (IV), оксидбромид ванадия (IV), сульфат ванадия (II), хлорид ванадия (II), метаванадат калия, метаванадат натрия, метаванадат магния, предпочтительно парамолибдат аммония и метаванадат аммония. Исходным соединением теллура может быть теллуровая кислота, теллурат аммония или диоксид теллура. Исходным соединением сурьмы может быть сурьмяная кислота, стибат аммония и т.д.

Соединение ниобия и/или тантала используют в виде твердого вещества, смеси или дисперсии в подходящей среде. В качестве исходного соединения ниобия могут выступать ниобиевая кислота и оксалат ниобия. В качестве исходного соединения тантала можно использовать танталовую кислоту. В случае использования кислот предпочтительно осуществлять удаление кислых примесей, которыми данные кислоты могут быть загрязнены, путем промывания водным раствором аммиака и/или водой. Концентрацию соединения ниобия и/или тантала (в расчете на металл) в предварительном ниобийсодержащем и/или танталсодержащем водном растворе или водной смеси поддерживают в интервале 0.2-0.8 моль/кг раствора или смеси. Исходными соединениями висмута могут быть соответствующие азотнокислые соли. В качестве исходных соединений других переходных металлов, отличных от Mo, V, Te, Sb, Nb и Ta, могут быть также использованы хлориды, сульфаты, нитраты, оксиды или ацетаты элементов переходных металлов.

В одном из предпочтительных вариантов изобретения осуществляют модифицирование катализатора диоксидом кремния. Было обнаружено, что добавление золя диоксида кремния на стадии приготовления водной суспензии в количестве от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.% приводит к улучшению каталитических свойств получаемого катализатора, что, в частности, может быть связано с увеличением удельной поверхности катализатора относительно немодифицированного катализатора. Для получения модифицированного диоксидом кремния катализатора добавление золя диоксида кремния осуществляют в любой момент приготовления водной суспензии, предпочтительно золь диоксида кремния добавляют в суспензию, полученную смешением растворов 1 и 2.

Далее на этапе (a₂) осуществляют сушку водной суспензии переходных металлов для удаления растворителя с получением сухого остатка. Из известных из уровня техники способов (JP 2003053190, EP 0962253, JP 2006159190), таких как выпаривание, заморозка, ротационная, вакуумная или распылительная сушка, наиболее предпочтительным для выполнения задачи согласно настоящему изобретению является распылительная сушка. Распылительная сушка основана на распылении водной суспензии на горячую пластину или впрыскивании водной суспензии в поток газа-носителя, обычно воздуха, нагретого до температур от 100 до 300°C, с последующим отделением твердых частиц. При этом происходит быстрое удаление воды из суспензии, при котором сохраняется гетерополиоксид, что при последующей термообработке позволяет получить более однородный по фазовому составу сухой прекурсор, чем при медленной сушке.

Этап (a₃). На этапе (a₃) необязательно проводят пропитку сухого прекурсора катализатора раство-

ром модифицирующей добавки, после чего осуществляют его сушку с получением модифицированного сухого прекурсора катализатора.

Известно, что превращение пропана в акриловую кислоту протекает через промежуточные стадии образования пропилена и акролеина. Каждая из этих стадий требует активных центров, определяемых кислотными свойствами образующегося продукта и окисляемого реагента. Повышение эффективности катализатора может быть достигнуто подавлением глубокого окисления промежуточных и целевых продуктов путем оптимизации кислотно-основных свойств активных центров. Одним из способов изменения кислотно-основных свойств является модифицирование катализатора добавками, отличающимися по электроотрицательности от катионов основной композиции.

С этой целью в соответствии с настоящим изобретением осуществляют постсинтетическое модифицирование сухого прекурсора промотирующей добавкой на основе по меньшей мере одного из соединений переходных металлов, выбранных, например, из группы: Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe, Ni, предпочтительно в качестве промотирующей добавки используют по меньшей мере одно соединения Ce и/или Ge.

Предпочтительно до осуществления пропитки сухого прекурсора катализатора раствором модифицирующей добавки осуществлять прокалывание сухого прекурсора при температуре от 300 до 600°C.

Пропитанный прекурсор катализатора подвергают сушке при температуре от 100 до 200°C, предпочтительно 120°C в течение промежутка времени от 10 до 20 ч с получением постмодифицированного сухого прекурсора катализатора.

Таким образом, с помощью стадии (а), включающей этапы (а₁-а₃), получают сухой прекурсор катализатора, который необязательно может быть модифицирован промотирующими добавками. Полученный сухой прекурсор может быть использован в качестве катализатора для газофазного каталитического окисления пропана. Однако, как уже было сказано ранее, для использования сухого прекурсора катализатора в промышленных процессах окисления пропана необходимо провести его формование с получением гранулированного катализатора на основе смешанных оксидов переходных металлов общего состава: Mo₁V_aB_bC_cX_dO_n, где X обозначает по меньшей мере один из элементов, выбранный из Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni; B представляет собой Te и/или Sb; C представляет собой Nb и/или Ta; a, b, c, d - атомные соотношения металлов, где 0,006 ≤ a ≤ 1, 0,006 ≤ b ≤ 1, 0,001 ≤ c ≤ 0,5, 0 ≤ d ≤ 0,1, предпочтительно 0,25 ≤ a ≤ 0,35, 0,17 ≤ b ≤ 0,23, 0,10 ≤ c ≤ 0,14, 0 ≤ d ≤ 0,1; n определяется валентностью элементов, входящих в состав катализатора. При этом катализатор представленного выше состава необязательно может быть модифицирован золей диоксида кремния (SiO₂) в количестве от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%

Согласно настоящему изобретению процесс формования представляет собой гранулирование, т.е. формирование твердых гранул катализатора определенных размеров и формы. Процесс основан на прессовании сухого прекурсора катализатора с использованием инертных технологических добавок (связующих) на специальном оборудовании. Процесс формования согласно настоящему изобретению происходит с возвратом мелких частиц катализатора на стадию прессования, и таким образом осуществляют ретурное гранулирование. При этом авторами было обнаружено, что использование комбинации талька и графита на разных этапах формования позволяет получить гранулированный катализатор без снижения его каталитических свойств, характеризующийся при этом высокой механической прочностью и стабильностью в условиях реакции.

Под термином "каталитические свойства катализатора" в отношении реакции окисления в соответствии с настоящим изобретением понимают следующие показатели:

конверсия (степень превращения) - количество прореагировавшего реагента, отнесенное к его исходному количеству;

селективность - характеризуется отношением образования целевого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенных составе реакционной смеси и температуре.

В соответствии с данным аспектом настоящего изобретения после получения на стадии (а) сухого прекурсора осуществляют стадию его формования (стадия b), которая включает следующие этапы:

b₁) смешение сухого прекурсора, полученного на стадии (а), с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;

b₂) формирование фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм;

b₃) смешение полученной на этапе (b₂) фракции катализатора с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;

b₄) прессование образованной на этапе (b₃) композиции с получением гранулированного катализатора;

b₅) термическая обработка полученного на этапе (b₄) гранулированного катализатора.

Далее более подробно приводится описание формования сухого прекурсора катализатора: стадии (b), включающей этапы (b₁-b₅).

Этап (b₁). Полученный на стадии (а) сухой прекурсор катализатора смешивают с тальком при необходимости с использованием любого смесительного оборудования, известного из уровня техники (Chemical Technology, F.A. Henglein, p. 49-58). Тальк в соответствии с изобретением используют в количестве от

1 до 4 мас.%, предпочтительно 2 мас.%.

В качестве талька в настоящем изобретении используют любой известный минерал подкласса слоистых силикатов общей формулы $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, где магний замещен Fe, Ni, Al, Cr. Предпочтительно использовать тальк, измельченный в порошок с преобладающим размером частиц не более 12 мкм, предпочтительно не более 8 мкм. Кроме того, тальк используемый в настоящем изобретении характеризуется содержанием воды (влаги) в количестве менее 0,5 мас.%.

Этап (b₂). Согласно настоящему изобретению после этапа смешения сухого прекурсора с тальком, на этапе (b₂) осуществляют формирование фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм. С этой целью полученную на этапе (b₁) смесь сухого прекурсора катализатора и талька прессуют с получением гранул или таблеток. Прессование осуществляют на гидравлическом прессе при давлении от 20 до 50 т/см², предпочтительно 30 т/см². Далее измельчением полученных таблеток получают фракцию с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм. Указанное измельчение проводят любым известным из уровня техники способом, например, с использованием зубчатого гранулятора. Оставшуюся при этом фракцию с размером частиц менее 0,25 мм добавляют в исходный сухой прекурсор, смешанный с тальком, и снова подвергают уплотнению.

В соответствии с настоящим изобретением этапы (b₃) и (b₄) относятся к формированию гранул катализатора определенного размера и формы посредством пресования полученной на этапе (b₂) фракции с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм.

Этап (b₃). Полученную на этапе (b₂) фракцию катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм смешивают с добавкой, в качестве которой используют графит. Графит в соответствии с настоящим изобретением используют в количестве от 0,5 до 3 мас.%, предпочтительно 1 мас.%. Размер частиц графита предпочтительно составляет от 2 до 25 мкм. При выборе графита для использования согласно изобретению предпочтительно также учитывать такие показатели, как зольность - содержание в процентах негорючего остатка, который создается при полном сгорании, а также наличие влаги - массовое содержание воды. Предпочтительно использовать графит с зольностью не более чем от 13 до 25 мас.%, предпочтительно не более 18 мас.%, а также содержанием воды в количестве менее 1 мас.%.

На этапе (b₄) осуществляют пресование образованной на этапе (b₃) композиции с получением гранулированного катализатора требуемой формы и размера, обладающего достаточной механической прочностью. Оптимальными размером и формой катализатора являются такие, которые позволяют с минимальными затратами на реактор достигнуть заданную производительность и минимизировать гидравлическое сопротивление. Для проведения реакции селективного окисления пропана может быть использован катализатор в виде гранул с формой, выбранной из сферической, цилиндрической, колец, и их комбинаций. Предпочтительным в процессе окисления пропана является использование гранул цилиндрической формы.

Этап (b₅). Полученные на этапе (b₄) гранулы катализатора подвергают термической обработке с получением прокаленного гранулированного катализатора. Термическую обработку гранул катализатора предпочтительно проводят прокаливанием при температуре от 300 до 600°C. В соответствии с настоящим изобретением, где в тех случаях, когда в составе многокомпонентного катализатора дополнительно содержится теллур, с целью минимизации его потерь предпочтительно осуществляют прокалывание гранул катализатора в токе воздуха при температуре от 275 до 350°C, более предпочтительно 310°C в течение промежутка времени от 10 до 20 мин. Затем следует осуществить прокалывание катализатора в токе инертного газа (азот, аргон, гелий) или в токе воздуха с инертным газом, или в вакууме, или без доступа воздуха при температуре 600°C в течение промежутка времени от 1,5 до 3 ч, предпочтительно 2 ч.

В процессе указанной высокотемпературной термической обработки формируется окончательный фазовый и химический состав катализатора согласно еще одному аспекту заявленного изобретения: $Mo_1V_aB_bC_cX_dO_p$, где X обозначает по меньшей мере один из элементов, выбранный из Bi, Ge, Se, Ga, Co, Fe и Ni; B представляет собой Te и/или Sb; C представляет собой Nb и/или Ta; a, b, c, d - атомные соотношения металлов, где $0,006 \leq a \leq 1$, $0,006 \leq b \leq 1$, $0,001 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$, предпочтительно $0,1 \leq a \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,5$, $0,001 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,05$, наиболее предпочтительно $0,25 \leq a \leq 0,35$, $0,17 \leq b \leq 0,23$, $0,10 \leq c \leq 0,14$, $0 \leq d \leq 0,1$; p - определяется валентностью элементов, входящих в состав катализатора, который также необязательно может быть модифицирован золей диоксида кремния в количестве от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%.

Полученный в соответствии с настоящим изобретением катализатор предпочтительно характеризуется наличием 2-х кристаллических фаз с наиболее характеристическими пиками при 2θ , равных 6,6, 7,9, 9,0, 22,1, 27,2° (фаза M1), и при 2θ , равных 22,1, 28,2, 36,1, 45,1, 50,0° (фаза M2), где 2θ - дифракционный угол падения рентгеновского луча. Также предпочтительным является обеспечение в катализаторе соотношения M1/M2 приблизительно равным 9/1, что позволит увеличить селективность процесса за счет того, что активация пропана протекает на фазе M1, в то время как фаза M2 обеспечивает окисление пропилена до АК. Также предпочтительными являются те случаи, в которых катализатор преимущественно обогащен активной фазой M1, в то время как содержание фазы M2 находится в диапазоне от 2,2 до 20%.

В катализаторах состава MoVTеNbGa, MoVTеNbNi, MoVTеNbSe также дополнительно присутствует активная фаза VMoO₅.

Удельная поверхность гранулированного катализатора предпочтительно составляет от 2 до 12 м²/г, предпочтительно от 5 до 7 м²/г.

Гранулированный катализатор, полученный любым из описанных выше способов, используют в процессах газофазного окисления алканов, в частности в процессе окисления пропана с целью получения акриловой кислоты, который также является одним из аспектов настоящего изобретения.

Способ получения акриловой кислоты окислением пропана в присутствии полученного в соответствии с настоящим изобретением гранулированного катализатора включает следующие стадии, на которых

i) сырьевой поток газов, содержащий пропан, водяной пар и окисляющий агент подают в реакционную зону окисления пропана в реакторе, в которой находится гранулированный катализатор окисления пропана в акриловую кислоту;

ii) полученную на выходе из реакционной зоны окисления пропана газовую смесь, содержащую акриловую кислоту, непрореагировавшие пропан и пропилен, оксиды углерода, а также необязательно незначительные количества акролеина и уксусной кислоты подают на стадию разделения жидких и газообразных продуктов с последующим выделением акриловой кислоты.

Способ получения может включать стадию рециркуляции непрореагировавших пропана и/или пропилена в реакционную зону. В этом случае от газовой смеси, выходящей из реакционной зоны окисления пропана, отделяют целевой продукт, а оставшийся в этой газовой смеси непрореагировавший пропан, как правило, совместно с содержащимся в ней непрореагировавшим пропиленом, рециркулируют на стадию окисления.

В качестве окисляющего агента согласно изобретению можно использовать молекулярный кислород, который добавляют к реакционной газовой смеси, например, в чистом виде или в смеси с газами, в основном инертными.

Поскольку процесс получения акриловой кислоты сопровождается большим выделением тепла, исходное углеводородное сырье, подаваемое в реакционную зону, предпочтительно разбавляют газом, который, благодаря своей теплоемкости, способен поглощать выделяющееся в процессе реакции тепло. В качестве такого газа используют, по меньшей мере, один газообразный инертный разбавитель, выбранный из N₂, H₂O, CO₂, He, Ar, насыщенных C₁-C₅-углеводородов (например, согласно DE-A1924431 и EP-A293224 и т.п.).

Процесс окисления пропана с целью получения акриловой кислоты предпочтительно осуществляют при температуре от 320 до 420°C, особо предпочтительно от 350 до 390°C. Рабочее давление процесса предпочтительно составляет от 0,5 до 5 бар, особо предпочтительно от 1 до 3 бар.

Окисление пропана можно осуществлять в реакторе в присутствии стационарного слоя гранулированного катализатора. С целью увеличения выхода акриловой кислоты окисление пропана предпочтительно проводят не в одном реакторе, а в двух или более последовательно или параллельно соединенных реакторах.

Согласно изобретению каталитическое окисление в паровой фазе можно осуществлять в трубчатом реакторе. Проведение процессов окисления в трубчатых реакторах позволяет регулировать температуру реакции за счет эффективного отвода значительного количества тепла, выделяющегося при реакции каталитического окисления в паровой фазе, в которой окисляемое вещество контактирует с молекулярным кислородом в присутствии твердого катализатора. Такой способ предохраняет катализатор от разрушения, возникающего вследствие местного перегрева каталитического слоя (образование горячих точек).

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Примеры осуществления изобретения

Пример 1. Получение сухого прекурсора Mo₁V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}+10% SiO₂.

В 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и интенсивном перемешивании растворяют 17,7 г парамолибдата аммония, 5,28 г теллуровой кислоты и 3,51 г метаванадата аммония (раствор I). К охлажденному раствору I добавляют 19,8 мл раствора оксалата ниобия, в котором концентрация Nb составляет 56,3 мг Nb/мл. В полученный раствор также добавляют золь SiO₂ в количестве 10 мас.%. Из полученного таким образом влажного прекурсора - ярко оранжевого геля - удаляют воду с использованием лабораторной распылительной сушилки. Полученный сухой прекурсор катионного состава Mo₁V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}, модифицированный SiO₂ в количестве 10 мас.%, далее используют для получения гранулированного катализатора.

Пример 2. Получение сухого прекурсора Mo₁V_{0,25}Te_{0,17}Nb_{0,1}+10% SiO₂.

В 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и интенсивном перемешивании растворяют 17,7 г парамолибдата аммония, 3,90 г теллуровой кислоты и 2,925 г метаванадата аммония (раствор I). К охлажденному раствору I добавляют 16,5 мл раствора оксалата ниобия, в котором концентрация Nb составляет 56,3 мг Nb/мл. В полученный раствор также добавляют золь SiO₂ в количестве 10 мас.%. Из по-

лученного таким образом влажного прекурсора - ярко оранжевого геля - удаляют воду с использованием лабораторной распылительной сушилки. Полученный сухой прекурсор катионного состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Te}_{0,17}\text{Nb}_{0,1}$, модифицированный SiO_2 в количестве 10 мас.%, далее используют для получения гранулированного катализатора.

Пример 3. Получение сухого прекурсора $\text{Mo}_1\text{V}_{0,35}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,14}+10\% \text{SiO}_2$.

В 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и интенсивном перемешивании растворяют 17,7 г парамолибдата аммония, 3,90 г теллуровой кислоты и 4,095 г метаванадата аммония (раствор I). К охлажденному раствору I добавляют 23,1 мл раствора оксалата ниобия, в котором концентрация Nb составляет 56,3 мг Nb/мл. В полученный раствор также добавляют золь SiO_2 в количестве 10 мас.%. Из полученного таким образом влажного прекурсора - ярко оранжевого геля - удаляют воду с использованием лабораторной распылительной сушилки. Полученный сухой прекурсор катионного состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,35}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,14}$, модифицированный SiO_2 в количестве 10 мас.%, далее используют для получения гранулированного катализатора.

Пример 4. Получение сухого прекурсора $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{Bi}_{0,02}+10\% \text{SiO}_2$.

Аналогичен примеру 1 с тем исключением, что содержит модифицирующую добавку висмута. Содержание висмута 0,02 мол.% по отношению к молибдену.

Пример 5. Получение сухого прекурсора $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,23}\text{Ta}_{0,12}$.

В 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и интенсивном перемешивании растворяют 17,7 г парамолибдата аммония, 3,93 г сурьмяной кислоты и 3,51 г метаванадата аммония (раствор I). К охлажденному раствору I добавляют 19,8 мл раствора свежеприготовленной танталовой кислоты из хлорида тантала, в котором концентрация Ta составляет 109,6 мг Ta/мл. Из полученного таким образом влажного прекурсора удаляют воду с использованием лабораторной распылительной сушилки. Полученный сухой прекурсор катионного состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,23}\text{Ta}_{0,12}$ далее используют для получения гранулированного катализатора.

Пример 6. Формование катализатора с использованием технологических добавок на этапе получения гранулята (добавка 1).

С целью исследования влияния технологических добавок в процессе формования на каталитические свойства катализаторов были испытаны добавки различной природы: графит, стеарат натрия, крахмал, тальк.

Для этого сухой порошок прекурсора, полученный по примеру 1-5, смешивают с технологической добавкой (добавка 1). Далее полученную смесь прессуют на гидравлическом прессе при давлении 30 т/см² с получением гранул в виде таблеток диаметром 50 мм и высотой 8-10 мм. Из полученных таблеток на зубчатом грануляторе получают фракцию с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм (далее гранулят). Оставшуюся фракцию с размером частиц менее 0,25 мм, добавляют к исходному сухому прекурсор, смешанному с добавкой 1, и снова прессуют на гидравлическом прессе.

С целью получения гранулированного катализатора полученную выше фракцию (гранулят) далее прессуют. Однако использование добавок только на стадии получения гранулята приводит к невозможности сформировать гранулы катализатора нужной формы вследствие их полного разрушения во время уплотнения.

Таким образом, для установления влияния добавок на каталитические свойства был испытан прокаленный гранулят, представляющий собой смешанную с добавкой фракцию катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм.

Каталитические свойства полученных образцов, представлены в табл. 2-6.

Пример 7. Формование катализатора с использованием технологических добавок на этапе получения гранулята и на этапе прессования (таблетирования) (добавка 1+добавка 2).

Получение гранулированного катализатора осуществляли аналогично примеру 6 за исключением того, что гранулят дополнительно смешивали с технологической добавкой (добавка 2), после чего указанную смесь прессовали (таблетировали) в виде цилиндрических гранул кольцеобразной формы с внешним диаметром 5 мм, толщиной стенки 1,5 мм и высотой 5 мм на таблетпрессе "Courtouy R-53 UE".

Полученные гранулы катализатора затем прокаливали в две стадии: низкотемпературная (280-320°C) в атмосфере воздуха и высокотемпературная (550-570°C) в токе инертного газа.

В качестве добавки 1 и добавки 2 были испытаны графит, тальк, а также их комбинации с различным массовым соотношением.

Каталитические свойства полученных образцов, представлены в табл. 7.

Пример 8. Процесс окисления пропана в акриловую кислоту.

Каталитические свойства катализаторов определяли в реакции окисления пропана в лабораторной проточной установке при температуре 380°C. Для этого через катализаторы, полученные по примеру 7, пропускали реакционную смесь состава:

- пропан (C_3H_8) - 5 об.%;
- окисляющий агент (воздух) - 65 об.%;
- водяной пар - 30 об.%.

В качестве образца сравнения был взят сухой прекурсор, полученный по примеру 1, который перед использованием в процессе окисления подвергли прокаливанию в две стадии: низкотемпературная (280-320°C) в атмосфере воздуха и высокотемпературная (550-570°C) в токе инертного газа.

Результаты испытаний продемонстрированы в табл. 2-7.

Таблица 2

Каталитические свойства катализаторов (на основе сухого прекурсора по примеру 1),
полученных по примеру 6

№	Технологическая добавка (добавка-1) - мас. %	Время контакта: τ, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
				C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 1 (без тех.добавки)	4,7	63,2	64,9	3,5	0,1	5,5	26,0
		3,3	49,9	70,6	6,4	0,1	5,8	17,1
		2,3	41,6	72,0	9,2	0,2	6,2	12,4
2	Тальк - 2%	4,7	57,3	64,8	4,4	0,1	9,6	21,1
		3,3	43,4	68,9	7,9	0,1	7,3	15,8
		2,3	34,9	71,0	12,0	0,2	6,2	11,1
3	Крахмал - 2%	4,7	59,9	32,0	3,7	0,1	10,5	53,6
		3,3	45,2	33,7	6,9	0,2	13,8	48,5
		2,3	36,4	40,0	9,7	0,2	15,3	34,8
4	Стеарат натрия - 2%	4,7	27,6	60,0	16,8	0,1	5,8	17,3
		3,3	19,1	54,6	26,1	0,1	5,4	13,8
		2,3	15,2	51,2	32,8	0,1	5,5	10,3
5	Графит - 2%	4,7	58,8	52,8	4,0	0,1	5,7	37,4
		3,3	48,6	59,7	6,2	0,1	6,2	27,8
		2,3	38,5	63,8	9,4	0,1	6,1	20,6
6	Графит - 3%	4,7	58,4	49,5	4,2	0,1	7,7	38,4
		3,3	46,7	53,7	6,6	0,1	8,6	30,9
		2,3	37,4	56,8	10,1	0,2	8,5	24,5

Таблица 3

Каталитические свойства катализаторов (на основе сухого прекурсора по примеру 2),
полученных по примеру 6

№	Технологическая добавка (добавка-1) - мас. %	Время контакта: τ, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
				C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 2 (без тех.добавки)	4,7	60,2	62,3	4,4	0,3	5,7	27,3
		3,3	47,9	68,2	5,7	0,2	5,9	20
		2,3	36,6	70,1	8,8	0,2	6,4	14,5
2	Тальк - 2%	4,7	56,4	63,6	3,4	0,1	8,8	24,1
		3,3	42,1	65,8	5,8	0,2	6,9	21,3
		2,3	33,8	70,9	11,1	0,2	6,1	11,7
3	Крахмал - 2%	4,7	58,1	30,9	3,5	0,1	11,5	54
		3,3	44,2	32,6	7,1	0,2	12,2	47,9
		2,3	35,6	38,1	9,9	0,3	14,9	36,8
4	Стеарат натрия - 2%	4,7	25,1	61,1	16,0	0,1	5,9	16,9
		3,3	20,2	52,4	26,2	0,1	5,0	16,3
		2,3	14,8	49,6	33,8	0,2	5,7	10,7
5	Графит - 2%	4,7	57,1	50,2	3,8	0,1	5,8	40,1
		3,3	44,9	56,6	6,3	0,3	6,4	30,4
		2,3	37,2	61,2	8,9	0,1	6,7	23,1
6	Графит - 3%	4,7	56,2	48,1	5,2	0,2	7,6	38,9
		3,3	45,6	51,9	7,6	0,1	8,8	31,6
		2,3	34,8	54,4	10,8	0,2	8,9	25,7

Таблица 4

Каталитические свойства катализаторов (на основе сухого прекурсора по примеру 3),
полученных по примеру 6

№	Технологическая добавка (добавка-1) - мас. %	Время контакта: τ, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
				C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 3 (без тех.добавки)	4,7	60,1	61,8	4,8	0,4	5,8	27,2
		3,3	46,9	66,8	5,9	0,3	5,9	21,1
		2,3	36,1	69,6	9,2	0,2	6,2	14,8
2	Тальк - 2%	4,7	55,8	62,9	3,2	0,1	8,3	25,5
		3,3	41,9	65,7	5,7	0,3	6,5	21,8
		2,3	32,9	70,1	11,3	0,2	6,0	12,4
3	Крахмал - 2%	4,7	58,0	29,9	3,6	0,1	11,0	55,4
		3,3	43,1	31,6	7,0	0,3	12,4	48,7
		2,3	34,5	37,9	9,7	0,3	14,2	37,9
4	Стеарат натрия - 2%	4,7	22,2	62,1	15,5	0,1	5,4	16,9
		3,3	18,3	51,8	25,4	0,2	5,2	17,4
		2,3	13,6	48,7	32,7	0,3	5,9	12,4
5	Графит - 2%	4,7	55,2	51,2	3,9	0,1	5,7	39,1
		3,3	45,1	55,4	6,5	0,3	6,5	31,3
		2,3	36,9	60,7	8,4	0,3	6,8	23,8
6	Графит - 3%	4,7	56,0	48,2	5,1	0,2	7,8	38,7
		3,3	44,9	51,7	7,7	0,2	8,6	31,8
		2,3	34,6	54,2	10,2	0,2	8,7	26,7

Таблица 5

Каталитические свойства катализаторов (на основе сухого прекурсора по примеру 4),
полученных по примеру 6

№	Технологическая добавка (добавка-1) - мас. %	Время контакта: τ, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
				C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 4 (без тех.добавки)	4,7	62,1	61,8	4,8	0,3	5,8	27,3
		3,3	47,8	66,8	5,9	0,3	5,9	21,1
		2,3	37,2	69,6	9,2	0,2	6,0	15
2	Тальк - 2%	4,7	56,2	63,4	3,1	0,1	8,4	25
		3,3	42,5	65,3	5,6	0,2	6,4	22,5
		2,3	33,5	70,2	11,4	0,2	6,2	12
3	Крахмал - 2%	4,7	58,8	31,2	4,2	0,1	11,1	53,4
		3,3	42,6	32,2	7,1	0,2	12,6	47,9
		2,3	35,7	38,5	9,6	0,3	14,7	36,9
4	Стеарат натрия - 2%	4,7	22,8	61,5	14,5	0,1	5,5	18,4
		3,3	19,2	51,2	24,4	0,1	5,7	18,6
		2,3	13,9	49,2	32,7	0,3	5,8	12
5	Графит - 2%	4,7	55,9	52,2	3,8	0,1	5,2	38,7
		3,3	45,6	55,9	6,6	0,1	6,2	31,2
		2,3	35,9	61,4	8,7	0,2	6,9	22,8
6	Графит - 3%	4,7	57,2	48,5	5,2	0,1	7,7	38,5
		3,3	45,3	52,3	7,6	0,1	8,2	31,8
		2,3	35,4	55,2	10,0	0,1	8,9	25,8

Таблица 6

Каталитические свойства катализаторов (на основе сухого прекурсора по примеру 5),
полученных по примеру 6

№	Технологическая добавка (добавка-1) - мас. %	Время контакта: т, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
				C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 5 (без тех.добавки)	4,7	62,9	63,8	3,7	0,2	6,2	26,1
		3,3	48,2	70,2	6,6	0,2	6,8	16,2
		2,3	41,7	71,1	9,1	0,2	7,3	12,3
2	Тальк - 2%	4,7	57,0	63,7	4,5	0,3	9,9	21,6
		3,3	42,0	67,7	7,6	0,2	8,3	16,2
		2,3	33,8	70,2	13,0	0,3	7,2	9,3
3	Крахмал - 2%	4,7	59,2	32,1	3,9	0,2	10,2	53,6
		3,3	44,1	32,9	7,2	0,3	13,4	46,2
		2,3	35,9	38,9	10,2	0,2	15,0	35,7
4	Стеарат натрия - 2%	4,7	27,1	59,7	17,4	0,2	6,0	16,7
		3,3	19,0	53,4	26,9	0,2	5,6	13,9
		2,3	15,0	50,8	33,8	0,4	5,5	9,5
5	Графит - 2%	4,7	58,3	51,9	4,2	0,3	6,3	37,3
		3,3	47,9	59,2	6,8	0,2	6,2	27,6
		2,3	38,1	63,0	10,1	0,3	6,1	20,5
6	Графит - 3%	4,7	57,6	48,8	4,8	0,3	8,7	37,4
		3,3	45,8	53,2	6,9	0,2	8,5	31,2
		2,3	37,1	55,7	11,4	0,2	8,6	24,1

Таблица 7

Каталитические свойства гранулированных катализаторов, полученных по примеру 7

№	Технологические добавки: 1. добавка-1 - мас. % 2. добавка-2 - мас. %	Удельная поверхность м ² /г	Время контакта: т, с	Конверсия: X, %	Селективность, %				
					C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	CO _x (оксид углерода)
1	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 1 (без тех.добавки)	12	4,7	63,2	64,9	3,5	0,1	5,5	26,0
			3,3	49,9	70,6	6,4	0,1	5,8	17,1
			2,3	41,6	72,0	9,2	0,2	6,2	12,4
2	1. тальк - 1% 2. графит - 0,5%	11	4,7	62,8	61,2	3,3	0,1	6,2	29,2
			3,3	50,3	67,0	6,0	0,1	6,9	20,0
			2,3	40,6	68,5	8,9	0,1	7,3	16,7
3	1. тальк - 4% 2. графит - 0,5%	9	4,7	61,2	62,0	3,7	0,1	6,7	27,5
			3,3	50,0	67,1	5,9	0,1	7,1	19,9
			2,3	40,3	68,7	8,8	0,1	7,3	15,1
4	1. тальк - 1% 2. графит - 1% + тальк - 1%	6	4,7	61,6	61,6	3,6	0,1	7,8	26,9
			3,3	48,6	65,5	6,5	0,1	6,9	21,1
			2,3	38,2	68,7	9,7	0,1	6,1	15,4
5	1. графит - 2% 2. графит - 1%	7	4,7	58,4	49,5	4,2	0,1	7,7	38,4
			3,3	46,7	53,7	6,6	0,1	8,6	30,9
			2,3	37,4	56,8	10,1	0,2	8,5	24,5
6	1. тальк - 2% 2. графит - 3%	2	4,7	62,0	60,0	3,2	0,1	6,4	30,3
			3,3	48,1	67,1	4,9	0,1	6,8	21,1
			2,3	41,2	69,1	7,8	0,1	7,0	16,0

7	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	5	4,7	63,1	60,3	3,0	0,1	6,5	30,2
			3,3	53,0	67,4	5,1	0,1	7,0	20,4
			2,3	42,1	69,6	8,1	0,1	7,1	15,1
8	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 2 (без тех.добавки)	10	4,7	60,2	62,3	4,4	0,3	5,7	27,3
			3,3	47,9	68,2	5,7	0,2	5,9	20
			2,3	36,6	70,1	8,8	0,2	6,4	14,5
9	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	8	4,7	58,8	60,1	3,2	0,1	7,1	29,5
			3,3	46,1	65,9	5,0	0,1	7,6	21,4
			2,3	34,8	68,6	7,9	0,1	7,8	15,6
10	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 3 (без тех.добавки)	12	4,7	63,2	64,9	3,5	0,1	5,5	26
			3,3	49,9	70,6	6,4	0,1	5,8	17,1
			2,3	41,6	72,0	9,2	0,2	6,2	12,4
11	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	9	4,7	62,7	59,8	3,3	0,1	6,8	30
			3,3	47,1	66,2	5,4	0,2	7,7	20,5
			2,3	38,8	67,9	8,8	0,2	7,9	15,2
12	Исходный сухой прекурсор, полученный по примеру 4 (без тех.добавки)	11	4,7	62,1	61,8	4,8	0,3	5,8	27,3
			3,3	47,8	66,8	5,9	0,3	5,9	21,1
			2,3	37,2	69,6	9,2	0,2	6,0	15
13	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	8	4,7	61,9	60,3	3,8	0,2	6,9	28,8
			3,3	46,9	64,5	4,9	0,1	7,4	23,1
			2,3	36,8	68,4	7,6	0,2	7,9	15,9
14	Исходный сухой	9	4,7	62,9	63,8	3,7	0,2	6,2	26,1
15	прекурсор, полученный по примеру 5 (без тех.добавки)	8	3,3	48,2	70,2	6,6	0,2	6,8	16,2
			2,3	41,7	71,1	9,1	0,2	7,3	12,3
			4,7	61,9	59,2	4,2	0,2	6,9	29,5
15	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	8	3,3	47,5	65,7	5,3	0,3	7,2	21,5
			2,3	40,7	68,9	8,0	0,3	7,7	15,1

В табл. 2-6 показано влияние технологических добавок, использованных в процессе формирования сухого прекурсора, на каталитические свойства полученных гранулятов. Показано, что предпочтительным является использование в качестве технологической добавки 1 - талька, т.к. в этом случае не происходит значительного снижения каталитических свойств полученного гранулята относительно сухого прекурсора катализатора, не содержащего добавок. Осуществить последующее уплотнение полученных гранулятов с целью получения гранулированного катализатора нужной формы и размера не удалось.

Из табл. 7 видно, что наилучший технический результат достигается с использованием следующей комбинации технологических добавок: технологическая добавка 1, а именно тальк на этапе получения гранулята и технологическая добавка 2, а именно графит на этапе прессования. При этом предпочтительно использовать добавки в количестве 2 и 1 мас.% соответственно для талька и графита.

Пример 9. Испытание механической прочности полученных по примеру 7 гранулированных катализаторов (графит, тальк - их комбинации).

Определение прочности на раздавливание проводили на приборе MA.TEC.CRUSH-ВК согласно ASTM D4179-11. Методом случайного отбора формировали выборку каждого образца из 24 гранул для раздавливания по оси цилиндра и из 24 гранул для раздавливания перпендикулярно оси цилиндра. Статистическая обработка была выполнена согласно ASTM D4179-11. Из 24 полученных результатов отбрасывали 2 минимальных и 2 максимальных значения. Из оставшихся 20 значений вычисляли среднюю величину механической прочности на раздавливание при использовании формул (1)-(3).

Механическую прочность на раздавливание для гранул в форме цилиндра σ_p , кг/мм², по оси цилиндра определяли по формуле

$$\bar{\sigma}_p = \frac{P}{S} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (1),$$

где P - усилие, при котором происходит разрушение гранулы, кг;

S - площадь сечения гранулы, мм²;

d - диаметр гранулы, мм.

Механическую прочность на раздавливание для гранул в форме цилиндра σ_p , кг/мм², перпендикулярно оси цилиндра определяют по формуле

$$\bar{\sigma}_p = \frac{P}{S} = \frac{P}{ld} \quad (2),$$

где P - усилие, при котором происходит разрушение гранулы, кг;

S - площадь сечения гранулы, мм²;

d - диаметр гранулы, мм;

l - длина гранулы, мм.

Из оставшихся 20 значений вычисляют среднюю величину механической прочности на раздавливание $\overline{\sigma}_p$, кг/мм² по формуле

$$\overline{\sigma}_p = \frac{\sum \sigma_{p_i}}{20} (3),$$

где σ_{p_i} - прочность испытуемых гранул на раздавливание в конкретном испытании, кг/мм².

Полученные результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8

Механическая прочность гранулированных катализаторов

Используемый сухой прекурсор	Технологические добавки:		Размещение гранулы в прессе	\overline{P}^* , Н	$\overline{\sigma}_p^{**}$, кг/мм ²
	1. добавка-1 - мас. %	2. добавка-2 - мас. %			
По примеру 1	1. графит - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	139,4	0,74	
		перпендикулярно оси цилиндра	29,4	0,12	
	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	141,4	0,81	
		перпендикулярно оси цилиндра	38,2	0,17	
По примеру 2	1. графит - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	136,2	0,70	
		перпендикулярно оси цилиндра	28,3	0,10	
	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	140,1	0,78	
		перпендикулярно оси цилиндра	37,3	0,15	
По примеру 3	1. графит - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	137,2	0,74	
		перпендикулярно оси цилиндра	29,6	0,13	
	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	142,1	0,92	
		перпендикулярно оси цилиндра	38,7	0,20	
По примеру 4	1. графит - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	136,1	0,69	
		перпендикулярно оси цилиндра	28,3	0,09	
	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	139,7	0,77	
		перпендикулярно оси цилиндра	37,5	0,16	
По примеру 5	1. графит - 2%	по оси цилиндра	138,2	0,71	
	2. графит - 1%	перпендикулярно оси цилиндра	28,7	0,09	
	1. тальк - 2% 2. графит - 1%	по оси цилиндра	140,2	0,76	
		перпендикулярно оси цилиндра	37,8	0,15	

* \overline{P} - усилие, при котором происходит разрушение гранулы.

** $\overline{\sigma}_p$ - средняя величина механической прочности на раздавливание.

Как видно из результатов в табл. 8, гранулированные катализаторы, формованные с использованием комбинации добавок: тальк и графит, отличаются по своей механической прочности. Катализатор,

полученный с добавлением графита на стадии получения гранулята и на стадии уплотнения (прессования) (графит+графит) имеет меньшую прочность на раздавливание как по оси (на 8,6 отн.%), так и перпендикулярно оси цилиндра (на 29,4 отн.%) относительно образцов катализатора, при формировании которого на стадии получения гранулята добавляют тальк. Относительные проценты в данном случае приведены для катализатора полученного из прекурсора по примеру 1.

Для подтверждения стабильности гранулированных катализаторов, формованных в присутствии следующих добавок: тальк (2 мас.%) и графит (1 мас.%) - в примере 10 были проведены ресурсные испытания.

Пример 10. Ресурсные испытания гранулированных катализаторов при формировании которых использовали добавки: тальк (2%) и графит (1%).

Способ по примеру 8, в котором проводили испытания стабильности гранулированных катализаторов формованных с использованием добавок: тальк в количестве 2 мас.% на стадии грануляции и графит в количестве 1 мас.% на стадии уплотнения (прессования).

В соответствии с примером в реактор диаметром 9,6 мм загружали фракцию гранулированного катализатора. Далее осуществляли взаимодействие указанного катализатора с реакционной смесью состава: пропан (C_3H_8) - 55 об.%, водяной пар - 20 об.%, окисляющий агент (кислород) - 25 об.%. Время контакта 2 с, температура реакции 360°C. Результаты эксперимента показаны в табл. 9.

Таблица 9

Результаты ресурсных испытаний по примеру 10

Катализатор на основе сухого прекурсора по примеру 1								
Время, ч	Время контакта, с	Конверсия: $X(C_3H_8)$, %	Селективность, %					
			$C_3H_4O_2$ (акриловая кислота)	C_3H_6 (пропилен)	C_3H_4O (акролеин)	CO (оксид углерода)	CO_2 (диоксид углерода)	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота)
21,5	2	7,5	46,9	29,2	1,3	6,2	7,8	8,6
27,9	3	13,4	53,4	21,6	1,1	7,1	6,8	10,0
99,2	3,5	14,1	52,3	20,0	0,8	8,2	9,3	9,4
170,0		12,4	50,5	21,2	0,8	7,8	9,9	9,7
231,5		15,0	51,6	15,7	0,9	11,8	9,3	10,7
Катализатор на основе прекурсора по примеру 2								
Время, ч	Время контакта, с	Конверсия: $X(C_3H_8)$, %	Селективность, %					
			$C_3H_4O_2$ (акриловая кислота)	C_3H_6 (пропилен)	C_3H_4O (акролеин)	CO (оксид углерода)	CO_2 (диоксид углерода)	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота)
21,5	2	6,8	44,3	30,1	1,2	6,0	7,9	10,5
28,0	3	13,2	52,1	22,7	1,2	7,4	7,8	8,8
100,0	3,5	13,0	52,4	23,1	0,9	8,6	9,1	5,9
170,0		13,2	51,1	21,6	0,9	8,8	9,4	8,2
232,0		14,7	50,8	15,6	1,0	12,4	9,2	11

Катализатор на основе прекурсора по примеру 3								
Время, ч	Время контакта, с	Конверсия: X(C ₃ H ₈), %	Селективность, %					
			C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	СО (оксид углерода)	СО ₂ (диоксид углерода)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)
21,5	2	7,3	45,4	28,4	1,1	7,2	8,8	9,1
27,0	3	13,1	51,1	22,4	1,2	7,0	7,8	10,5
100,0	3,5	14,2	50,3	22,1	0,8	9,2	9,0	8,6
171,0		13,1	49,5	23,2	0,7	8,3	10,2	8,1
231,0		14,0	49,7	18,8	0,9	12,1	10,3	8,2
Катализатор на основе прекурсора по примеру 4								
Время, ч	Время контакта, с	Конверсия: X(C ₃ H ₈), %	Селективность, %					
			C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	СО (оксид углерода)	СО ₂ (диоксид углерода)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)
22,0	2	6,7	44,7	25,6	2,1	7,3	7,7	12,6
27,0	3	12,0	52,1	23,4	2,0	7,2	7,8	7,5
102,0	3,5	13,1	50,3	24,4	1,8	8,0	9,2	6,3
170,0		13,1	50,0	25,3	1,6	7,8	9,3	6
232,0		14,2	49,7	24,8	1,7	10,0	9,3	4,5
Катализатор на основе прекурсора по примеру 5								
Время, ч	Время контакта, с	Конверсия: X(C ₃ H ₈), %	Селективность, %					
			C ₃ H ₄ O ₂ (акриловая кислота)	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₃ H ₄ O (акролеин)	СО (оксид углерода)	СО ₂ (диоксид углерода)	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)
21	2	7,2	46,4	27,7	1,2	6,8	7,1	10,8
28,0	3	13,0	52,7	23,4	1,2	7,3	7,7	7,7
99,5	3,5	12,2	52,4	21,1	1,4	8,9	9,5	6,7
171,0		12,8	51,1	20,1	1,2	8,8	10,0	8,8
231,0		14,7	51,0	17,8	1,5	10,2	9,7	9,8

Из результатов по примеру 10 видно, что гранулированный катализатор, формованный с использованием добавок: тальк в количестве 2 мас.% на стадии получения гранулята и графит в количестве 1 мас.% на стадии уплотнения, - сохраняет относительно высокие значения активности и селективности по целевому продукту в течение всего процесса окисления пропана (свыше 230 ч).

Таким образом, было показано, что представленный в настоящем изобретении способ получения сухого прекурсора катализатора является воспроизводимым и обеспечивает получение катализатора с каталитическими свойствами, позволяющими использовать такой катализатор в процессах окисления, в частности в процессах окисления пропана с целью получения акриловой кислоты.

Кроме того, было показано, что использование технологических добавок на этапах формования сухого прекурсора позволяет получить гранулы катализатора нужной формы и размера без существенного ухудшения каталитических свойств относительно исходного сухого прекурсора (табл. 7). При этом в качестве таких добавок важно использовать следующую комбинацию: тальк на этапе получения гранулята (стадия (b₁) в соответствии с описанием настоящего изобретения) и графит на этапе уплотнения указанного гранулята (стадия (b₃)). Тальк при этом предпочтительно использовать в количестве от 1 до 4 мас.%,

наиболее предпочтительно 2 мас.%. Графит предпочтительно использовать в количестве от 0,5 до 3 мас.%, наиболее предпочтительно 1 мас.%.
 Полученный катализатор характеризуется высокой механической прочностью (пример 9, табл. 8), а также стабильностью работы в процессах окисления (пример 10, табл. 9).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формования сухого прекурсора катализатора с получением гранулированного катализатора, отличающийся тем, что включает следующие последовательные этапы:
 - i) смешение сухого прекурсора катализатора с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;
 - ii) формирование фракции катализатора из полученной на этапе (i) смеси;
 - iii) смешение полученной на этапе (ii) фракции с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;
 - iv) прессование полученной на этапе (iii) композиции с получением гранулированного катализатора.
2. Способ по п.1, где тальк используют в количестве 2 мас.%.
 3. Способ по п.1 или 2, где в качестве талька используют материал подкласса силикатов общей формулы $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, в котором магний замещен Fe, Ni, Al, Ст.
4. Способ по любому из пп.1-3, где тальк представляет собой порошок с размером частиц не более 12 мкм.
5. Способ по любому из пп.1-4, где тальк представляет собой порошок с размером частиц не более 8 мкм.
6. Способ по любому из пп.1-5, где тальк содержит воду в количестве менее 0,5 мас.%.
 7. Способ по любому из пп.1-6, где графит используют в количестве 1 мас.%.
 8. Способ по любому из пп.1-7, где используют графит с размером частиц от 2 до 25 мкм.
 9. Способ по любому из пп.1-8, где используют графит, зольность которого составляет не более чем от 13 до 25 мас.%.
 10. Способ по любому из пп.1-9, где используют графит, зольность которого составляет не более 18 мас.%.
 11. Способ по любому из пп.1-10, где графит содержит воду в количестве менее 1 мас.%.
 12. Способ по любому из пп.1-11, где фракция катализатора включает частицы с размером от 0,25 до 0,5 мм.
 13. Способ по любому из пп.1-12, где формирование фракции катализатора осуществляют путем прессования смеси сухого прекурсора катализатора и талька с получением гранул или таблеток и последующего измельчения полученных гранул и таблеток.
 14. Способ по п.13, где прессование осуществляют с помощью гидравлического пресса при давлении от 20 до 50 т/см².
 15. Способ по п.13 или 14, где прессование осуществляют с помощью гидравлического пресса при давлении 30 т/см².
 16. Способ получения гранулированного катализатора для процессов окисления, который включает следующие стадии:
 - a) получение сухого прекурсора катализатора, содержащего по меньшей мере одно соединение каждого из элементов из группы, состоящей из молибдена (Mo), ванадия (V), теллура (Te) и/или сурьмы (Sb), а также ниобия (Nb) и/или тантала (Ta);
 - b) формование полученного на стадии (a) сухого прекурсора с получением гранулированного катализатора, отличающийся тем, что стадия формования (b) включает следующие этапы:
 - b₁) смешение сухого прекурсора, полученного на стадии (a), с тальком, взятым в количестве от 1 до 4 мас.%;
 - b₂) формирование фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм из полученной на этапе (b₁) смеси;
 - b₃) смешение полученной на этапе (b₂) фракции с графитом, взятым в количестве от 0,5 до 3 мас.%;
 - b₄) прессование образованной на этапе (b₃) композиции с получением гранулированного катализатора;
 - b₅) термическая обработка полученного на этапе (b₄) гранулированного катализатора.
17. Способ по п.16, где тальк используют в количестве 2 мас.%.
 18. Способ по п.16 или 17, где графит используют в количестве 1 мас.%.
 19. Способ по любому из пп.16-18, где стадия получения сухого прекурсора (a) включает следующие этапы (a₁-a₃):
 - a₁) смешивание с водой по меньшей мере одного соединения каждого из элементов группы, состоящей из Mo, V, Te и/или Sb, а также Nb и/или Ta с получением водной суспензии переходных металлов;
 - a₂) сушка водной суспензии переходных металлов для удаления растворителя с получением сухого прекурсора катализатора;

а₃) необязательно пропитка сухого прекурсора катализатора раствором модифицирующей добавки и последующая сушка с получением модифицированного сухого прекурсора катализатора.

20. Способ по п.19, где на этапе (а₁) для получения водной суспензии переходных металлов предварительно получают два водных раствора, один из которых содержит Mo, V, Te и/или Sb (раствор 1), а другой (раствор 2) содержит Nb и/или Ta, и затем осуществляют их смешение.

21. Способ по п.20, где раствор 1 получают путем добавления при постоянном перемешивании в дистиллированную воду по меньшей мере одного соединения каждого из Mo, V, Te и/или Sb при температуре от 80 до 100°C, предпочтительно от 50 до 90°C.

22. Способ по п.20 или 21, где раствор 2 получают путем добавления при постоянном перемешивании в дистиллированную воду по меньшей мере одного соединения Nb и/или Ta при температуре от 15 до 45°C, предпочтительно от 20 до 35°C.

23. Способ по любому из пп.20-22, где после смешения указанных растворов 1 и 2 осуществляют выдерживание полученной суспензии при комнатной температуре в течение от 0,5 до 24 ч, наиболее предпочтительно от 1 до 10 ч.

24. Способ по любому из пп.19-23, где при получении водной суспензии поддерживают pH в диапазоне pH от 2,5 до 3,5.

25. Способ по любому из пп.19-24, где этап (а₁) включает добавление золя диоксида кремния в количестве от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%.

26. Способ по любому из пп.19-25, где в качестве соединения молибдена (Mo) используют по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, включающей бромид молибдена, диоксидбромид молибдена (VI), диоксидхлорид молибдена (VI), молибдат калия, молибдат кальция, молибдат магния, молибдат натрия, парамолибдат аммония.

27. Способ по любому из пп.19-26, где в качестве соединения ванадия (V) используют по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, включающей бромид ванадия, оксидфторид ванадия (IV), оксидбромид ванадия (IV), сульфат ванадия (II), хлорид ванадия (II), метаванадат калия, метаванадат натрия, метаванадат магния, метаванадат аммония.

28. Способ по любому из пп.19-26, где в качестве соединения ниобия (Nb) используют ниобиевую кислоту или оксалат ниобия в виде твердого вещества, смеси или дисперсии.

29. Способ по любому из пп.19-28, где в качестве соединения теллура (Te) используют по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей теллуговую кислоту, теллурат аммония, диоксид теллура.

30. Способ по любому из пп.19-29, где на этапе (а₂) сушку осуществляют посредством распылительной сушки.

31. Способ по любому из пп.19-30, где на этапе (а₂) сушку проводят при температуре от 100 до 300°C.

32. Способ по любому из пп.19-31, где на этапе (а₃) до осуществления пропитки сухого прекурсора катализатора раствором модифицирующей добавки осуществляют прокалывание сухого прекурсора при температуре от 300 до 600°C.

33. Способ по любому из пп.19-32, где на этапе (а₃) в качестве модифицирующей добавки используют по меньшей мере одно соединение по меньшей мере одного переходного металла, выбранного из группы, состоящей из Bi, Ge, Se, Ga, Co, Fe и Ni.

34. Способ по любому из пп.19-33, где в качестве модифицирующей добавки используют по меньшей мере одно соединение Se и/или Ge.

35. Способ по любому из пп.19-34, где на этапе (а₃) сушку осуществляют при температуре от 100 до 200°C, предпочтительно 120°C.

36. Способ по любому из пп.19-35, где на этапе (а₃) сушку осуществляют в течение периода времени от 10 до 20 ч.

37. Способ по любому из пп.16-36, где смешение на стадиях (b₁) и (b₃) осуществляют при помощи механического перемешивания.

38. Способ по любому из пп.16-37, где на этапе (b₁) в качестве талька используют материал подкласса силикатов общей формулы $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, в котором магний замещен Fe, Ni, Al, Cr.

39. Способ по любому из пп.16-38, где на этапе (b₁) тальк представляет собой порошок с размером частиц не более 12 мкм.

40. Способ по любому из пп.16-39, где на этапе (b₁) тальк представляет собой порошок с размером частиц не более 8 мкм.

41. Способ по любому из пп.16-40, где тальк содержит воду в количестве менее 0,5 мас.%.

42. Способ по любому из пп.16-41, где на этапе (b₂) формирование фракции катализатора с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм осуществляют путем прессования полученной на этапе (b₁) смеси сухого прекурсора катализатора и талька с получением гранул или таблеток и последующего измельчения полученных гранул и таблеток до получения частиц указанных размеров.

43. Способ по п.42, где прессование осуществляют с помощью гидравлического пресса при давлe-

нии от 20 до 50 т/см².

44. Способ по п.42 или 43, где прессование осуществляют с помощью гидравлического пресса при давлении 30 т/см².

45. Способ по любому из пп.16-44, где на этапе (b₃) используют графит с размером частиц от 2 до 25 мкм.

46. Способ по любому из пп.16-45, где на этапе (b₃) используют графит, зольность которого составляет не более чем от 13 до 25 мас.%.
47. Способ по любому из пп.16-46, где на этапе (b₃) используют графит, зольность которого составляет не более 18 мас.%.
48. Способ по любому из пп.16-47, где графит содержит воду в количестве менее 1 мас.%.
49. Способ по любому из пп.16-48, где на этапе (b₃) термическая обработка представляет собой прокаливание гранул катализатора в потоке воздуха при температуре от 275 до 350°C, предпочтительно 310°C, а затем в потоке инертного газа или в потоке воздуха с инертным газом, или в вакууме, или без доступа воздуха при температуре 600°C.

50. Способ по п.49, где прокаливание гранул катализатора в потоке воздуха при температуре от 275 до 350°C, предпочтительно 310°C осуществляют в течение периода времени от 10 до 20 мин.
51. Способ по п.49, где прокаливание гранул катализатора в потоке инертного газа, или в потоке воздуха с инертным газом, или в вакууме, или без доступа воздуха при температуре 600°C осуществляют в течение периода времени от 1,5 до 3 ч, предпочтительно 2 ч.

52. Способ по любому из пп.16-51, где прекурсор катализатора, получаемый на стадии (а), дополнительно содержит одно или несколько соединений металлов, выбранных из группы, включающей висмут (Bi), германий (Ge), церий (Ce), галлий (Ga), кобальт (Co), железо (Fe) и никель (Ni).

53. Способ по п.52, где в качестве соединений металлов, выбранных из группы, включающей висмут (Bi), германий (Ge), церий (Ce), галлий (Ga), кобальт (Co), железо (Fe) и никель (Ni), используют хлориды, сульфаты, нитраты, оксиды или ацетаты указанных металлов.

54. Применение комбинации талька, взятого в количестве от 1 до 4 мас.%, и графита, взятого в количестве от 0,5 до 3 мас.%, для формования сухого прекурсора катализатора с получением гранулированного катализатора, при этом тальк смешивают с сухим прекурсором катализатора, после чего осуществляют формирование из полученной смеси фракции катализатора, а затем смешивают полученную фракцию катализатора с графитом и полученную смесь прессуют с получением гранулированного катализатора.

55. Гранулированный катализатор общей формулы $Mo_1V_aB_bC_cX_dO_n$, полученный способом по любому из пп.16-53 и содержащий тальк и графит, где X обозначает по меньшей мере один из элементов, выбранных из Bi, Ge, Ce, Ga, Co, Fe и Ni; B представляет собой Te и/или Sb; C представляет собой Nb и/или Ta; a, b, c, d - атомные соотношения металлов, где $0,006 \leq a \leq 1$, $0,006 \leq b \leq 1$, $0,001 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$; n определяется валентностью элементов, входящих в состав катализатора.

56. Гранулированный катализатор по п.55, где атомные соотношения металлов составляют $0,1 \leq a \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,5$, $0,001 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,05$.

57. Гранулированный катализатор по п.55 или 56, где атомные соотношения металлов составляют $0,25 \leq a \leq 0,35$, $0,17 \leq b \leq 0,23$, $0,10 \leq c \leq 0,14$.

58. Гранулированный катализатор по любому из пп.55-57, дополнительно модифицированный зо-лем диоксида кремния, взятым в количестве от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%.
59. Гранулированный катализатор по любому из пп.55-58, при этом катализатор характеризуется наличием 2-х кристаллических фаз, имеющих характеристические пики при 2θ, равных 6,6, 7,9, 9,0, 22,1, 27,2° (фаза M1), и при 2θ, равных 22,1, 28,2, 36,1, 45,1, 50,0° (фаза M2).

60. Гранулированный катализатор по п.59, при этом катализатор характеризуется соотношением фаз M1/M2, приблизительно равным 9/1.

61. Гранулированный катализатор по п.59, при этом катализатор обогащен активной фазой M1, в то время как содержание фазы M2 находится в диапазоне от 2,2 до 20%.

62. Гранулированный катализатор по любому из пп.55-61, при этом катализатор характеризуется удельной поверхностью в диапазоне от 2 до 12 м²/г, предпочтительно от 5 до 7 м²/г.

63. Способ окисления пропана с целью получения акриловой кислоты в присутствии катализатора по любому из пп.55-62.

64. Способ окисления пропана с целью получения акриловой кислоты в присутствии катализатора по любому из пп.55-62, который включает стадии, на которых

i) сырьевой поток газов, содержащий пропан, водяной пар и окисляющий агент подают в реактор в реакционную зону окисления пропана, в которой находится гранулированный катализатор окисления по любому из пп.55-62;

ii) полученную на выходе из реакционной зоны окисления пропана газовую смесь, содержащую акриловую кислоту, непрореагировавшие пропан и пропилен, оксиды углерода подают на стадию разделения жидких и газообразных продуктов с последующим выделением акриловой кислоты.

65. Способ по п.64, в котором полученная на выходе из реакционной зоны окисления пропана газовая смесь дополнительно содержит акролеин и уксусную кислоту.

66. Способ по п.64 или 65, который включает стадию рециркуляции непрореагировавших пропана и/или пропилена в реакционную зону.

67. Способ по любому из пп.64-66, где процесс окисления пропана с целью получения акриловой кислоты осуществляют при температуре от 320 до 420°C, предпочтительно от 350 до 390°C.

68. Способ по любому из пп.64-67, где рабочее давление процесса окисления пропана с целью получения акриловой кислоты составляет от 0,5 до 5 бар, предпочтительно от 1 до 3 бар.

69. Способ по любому из пп.64-67, где в качестве окисляющего агента используют молекулярный кислород, который добавляют к реакционной газовой смеси в чистом виде или в смеси с по меньшей мере одним газом, выбранным из группы, состоящей из N₂, H₂O, CO₂, He, Ar и насыщенных C₁-C₅-углеводородов.

Стадия а	Получение сухого прекурсора катализатора	
Этап а1. Смешивание с водой соединений Mo, V, Te, Nb и, если необходимо, одного или более соединений, содержащих металл, отличный от вышеупомянутых		
Водная суспензия переходных металлов		
Этап а2. Сушка водной суспензии переходных металлов для удаления растворителя		
Сухой прекурсор катализатора		
Этап а3. Пропитка сухого прекурсора катализатора раствором модифицирующей добавки → сушка		необязательно
Постмодифицированный сухой прекурсор катализатора		
Стадия в. Формование сухого прекурсора катализатора или постмодифицированного сухого прекурсора катализатора		Получение гранулята (используется тальк)
Этап в1. Смешение сухого прекурсора с тальком (1-4 мас.%)		
- Уплотнение (прессование) смеси прекурсора с тальком с получением таблеток		
- Измельчение таблеток		
Этап в2. Формирование фракции катализатора с размером частиц 0,25-0,5 мм		
Этап в3. Смешение фракции катализатора с графитом (0,5-3,0 мас.%)		Прессование (гранулирование) (используется графит)
Этап в4. Уплотнение (прессование) композиции, полученной на этапе в3, с получением гранул нужной формы и размера		
Этап в5. Термическая обработка гранул		
ПРОДУКТ: гранулированный катализатор		

