

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041878**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.12

(21) Номер заявки
202190812

(22) Дата подачи заявки
2019.10.15

(51) Int. Cl. **B01J 23/28** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

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

(31) **18201198.1**

(32) **2018.10.18**

(33) **EP**

(43) **2021.07.27**

(86) **PCT/EP2019/077922**

(87) **WO 2020/078980 2020.04.23**

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

(56) **WO-A1-2014051955
WO-A1-2013164418
DE-A1-10360057
DE-A1-4335973**

(72) Изобретатель:
**Стоббе Эрвин Родерик, Колейн
Хендрик Албертус, Ан Эс-Хогенстейн
Мария Элисабет, Берг-Слот Йоханна
Якоба (NL)**

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

(57) Изобретение относится к способу получения катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, который представляет собой катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур, при этом указанный способ включает: а) получение предшественника катализатора, содержащего молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур; б) необязательно, приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а), в контакт с кислородом и/или инертным газом при повышенной температуре; в) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а) или стадии б), в контакт с газовой смесью, содержащей аммиак и воду, при повышенной температуре, при этом указанная газовая смесь дополнительно содержит кислород и/или инертный газ; и d) необязательно, приведение предшественника катализатора, полученного на стадии с), в контакт с инертным газом при повышенной температуре. Кроме того, настоящее изобретение относится к катализатору, полученному с помощью указанного способа, и 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 указанный катализатор.

B1**041878****041878****B1**

Область изобретения

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 этан или пропан, с получением этилена и пропилена, соответственно, используют способ окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ алканов, в том числе катализаторы и другие технологические условия, описаны, например, в US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432. В качестве таких катализаторов оксидегидрирования можно использовать катализаторы на основе 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 WO 2013164418 описан способ получения катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, который представляет собой катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий и ниобий, при этом указанный способ включает: а) получение катализатора, содержащего молибден, ванадий и ниобий; б) приведение указанного катализатора в контакт с кислородом при повышенной температуре с получением катализатора на основе смешанных оксидов металлов, содержащего молибден, ванадий и ниобий; и с) приведение указанного катализатора в контакт с газовой смесью, содержащей инертный газ и кислород, при повышенной температуре, при этом количество кислорода составляет от 10 до менее 10000 частей на миллион по объему (ppmv) в расчете на общий объем газовой смеси. В примерах, приведенных в указанном документе WO 2013164418, указанная стадия б) включала прокаливание в неподвижном воздухе при 275°C, и указанная стадия с) включала прокаливание в потоке азота при 600°C, при этом такой поток дополнительно содержал переменное количество кислорода.

Задачей настоящего изобретения является получение катализатора на основе смешанных оксидов металлов, содержащего Mo, V, Nb и, необязательно, Te, который имеет относительно высокую активность и/или относительно высокую селективность при окислительном дегидрировании алканов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, например, этана или пропана, и/или при окислении алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, например, этилена или пропилена.

Сущность изобретения

Неожиданно было обнаружено, что можно получить катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий Mo, V, Nb и, необязательно, Te, обладающий относительно высокой активностью и/или относительно высокой селективностью в упомянутом выше способе окислительного дегидрирования и/или упомянутом выше способе окисления, посредством способа, в котором предшественник катализатора приводят в контакт с газовой смесью, содержащей аммиак и воду, при повышенной температуре, при этом указанная газовая смесь дополнительно содержит кислород и/или инертный газ.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, который представляет собой катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур, причем катализатор имеет формулу $Mo_1V_aTe_bNb_cO_n$, где a, b, c и n представляют собой отношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo); a (для V) составляет от 0,01 до 1; b (для Te) либо равно 0, либо составляет от > 0 до 1, c (для Nb) составляет от > 0 до 1, и n (для O) представляет собой число, которое определяется валентностью и частотой появления других элементов, отличных от кислорода. При этом указанный способ включает:

- а) получение предшественника катализатора, содержащего молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур;
- б) необязательно, приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а), в контакт с кислородом и/или инертным газом при повышенной температуре;
- с) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а) или стадии б), если последняя присутствует, в контакт с газовой смесью, содержащей аммиак в количестве от 0,01 до 10 об.% аммиака и воду в количестве от 1 до 50 об.% воды, в расчете на общий объем газовой смеси, при повышенной температуре, при этом указанная газовая смесь дополнительно содержит кислород и/или инертный газ; и
- д) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии с), в контакт с инертным газом при повышенной температуре, которая составляет по меньшей мере свыше 420°C.

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 описанным выше способом.

Подробное описание изобретения

Способ согласно настоящему изобретению включает стадии а), b), c) и d), при этом стадия b) является необязательной, как описано ниже. Указанный способ может включать одну или более промежуточных стадий между стадиями а) и b), между стадиями b) и c) и между стадиями c) и d). Кроме того, указанный способ может включать одну или более дополнительных стадий, предшествующих стадии а) и/или следующих за стадией d).

Хотя способ согласно настоящему изобретению и газовые смеси или газовые потоки, применяемые в указанном способе, описаны в терминах "охватывающие", "содержащие" или "включающие" одну или более различных описанных стадий и компонентов, соответственно, они также могут "состоять по существу из" или "состоять из" указанного одного или более различных описанных стадий и компонентов, соответственно.

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

Кроме того, если для определенного свойства указаны верхний и нижний пределы, то они также подразумевают диапазон значений, определенный комбинацией любого из верхних пределов с любым из нижних пределов.

На стадии c) способа получения катализатора согласно настоящему изобретению предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), приводят в контакт с газовой смесью, содержащей аммиак (NH_3) и воду (H_2O), при повышенной температуре, при этом указанная газовая смесь дополнительно содержит кислород (O_2) и/или инертный газ. Неожиданно было обнаружено, что присутствие аммиака и воды в указанной газовой смеси, содержащей кислород и/или инертный газ, преимущественно приводит к более высокой активности конечного катализатора при окислительном дегидрировании алканов и окислении алкенов.

Газовая смесь на стадии c) предпочтительно содержит от 0,01 до 10 об.%, более предпочтительно от 0,01 до 5 об.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 об.%, наиболее предпочтительно от 0,05 до 1,0 об.% аммиака в расчете на общий объем газовой смеси.

Кроме того, указанная газовая смесь на стадии c) предпочтительно содержит от 1 до 50 об.%, более предпочтительно от 1 до 30 об.%, более предпочтительно от 3 до 20 об.%, наиболее предпочтительно от 5 до 18 об.% воды в расчете на общий объем газовой смеси.

Более того, газовая смесь на стадии c) предпочтительно содержит от 5 до 50 об.%, более предпочтительно от 5 до 40 об.%, более предпочтительно от 5 до 30 об.%, более предпочтительно от 5 до 25 об.%, более предпочтительно 10 до 21 об.%, наиболее предпочтительно от 15 до 21 об.% кислорода в расчете на общий объем газовой смеси.

На стадии c) газовую смесь, содержащую аммиак и воду и дополнительно содержащую кислород и/или инертный газ, можно обеспечить несколькими способами. Предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), можно привести в контакт с газовым потоком, содержащим кислород и/или инертный газ, при этом до приведения предшественника катализатора в контакт с указанным газовым потоком к такому газовому потоку добавляют аммиак и воду. Кроме того, предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), можно привести в контакт с несколькими газовыми потоками, содержащими один или более компонентов, выбранных из аммиака и воды и кислорода и/или инертного газа. Более того, предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), можно привести в контакт с газовой смесью, содержащей кислород и/или инертный газ, и подвергнуть воздействию повышенной температуры на стадии c), высвобождая, тем самым, аммиак и воду, в результате чего получают газовую смесь, содержащую аммиак и воду и кислород и/или инертный газ. Если в последнем случае газовая смесь представляет собой газовый поток, такой полученный газовый поток, содержащий аммиак, воду и кислород и/или инертный газ, предпочтительно рециркулируют с тем, чтобы снова привести его в контакт с предшественником. Альтернативно, в последнем случае (i) газовую смесь, содержащую кислород и/или инертный газ, и (ii) предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), можно одновременно подавать в работающую в непрерывном режиме установку для прокаливания и приводить в ней в контакт друг с другом при указанной повышенной температуре. Кроме того, в последних случаях предпочтительно, чтобы на стадии а) предшественник катализатора был получен с применением солей металлов, которые могут выделять аммиак при нагревании, таких как аммонийные соли металлов, как дополнительно описано ниже. Более того, в этом случае вода может представлять собой любую кристаллизационную воду в предшественнике катализатора, которая может выделяться при нагревании. Альтернативно, предшественник катализатора, полученный на стадии а) или стадии b), можно обрабатывать, например, пропитывать, с помощью аммиака и воды или агента, выделяющего аммиак и воду, перед приведением предшественника катализатора в контакт с газовым потоком, содержащим кислород и/или инертный газ. Аммиак и воду можно использовать в виде водного раствора аммиака. Кроме того, указанный агент, выделяющий аммиак и воду, может представлять собой водный раствор карбоната аммония. Предшественник катализатора, который был подвергнут обработке, например, пропитан, с применением такого раствора карбоната аммония, будет генерировать аммиак и воду

при нагревании при повышенной температуре.

Помимо аммиака и воды газовая смесь на стадии с) содержит кислород и/или инертный газ. Указанный инертный газ можно выбрать из группы, состоящей из благородных газов, азота (N_2) и диоксида углерода (CO_2), предпочтительно из группы, состоящей из благородных газов и азота (N_2). Более предпочтительно, инертный газ представляет собой азот или аргон, наиболее предпочтительно азот.

Необязательно, инертный газ на стадии с) может содержать кислород в количестве менее 10000 частей на миллион по объему (ppmv) в расчете на общий объем газовой смеси, содержащей инертный газ и кислород. Количество кислорода может составлять от 10 до менее 10000 ppmv. 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 стадии с) можно использовать любой источник, содержащий кислород, такой как, например, воздух. Газовая смесь на стадии с) может содержать аммиак и воду в приведенных выше количествах, при этом оставшаяся часть представляет собой воздух.

Температура на стадии с) может меняться в широких пределах и может составлять от 120 до 900°C или от 150 до 700°C. На стадии с) 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. В случае если газовая смесь на стадии с) состоит из инертного газа, который может содержать небольшое количество кислорода, как описано выше, а также аммиака и воды, температура на стадии с) может быть выше, например, в диапазоне от 400 до 800°C или от 500 до 700°C.

В способе получения катализатора согласно настоящему изобретению стадии с) может предшествовать необязательная стадия b), включающая приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а), в контакт с кислородом и/или инертным газом при повышенной температуре. Предпочтительно, чтобы на необязательной стадии b) не добавляли аммиак и воду.

Указанный инертный газ на необязательной стадии b) можно выбрать из группы, состоящей из благородных газов, азота (N_2) и диоксида углерода (CO_2), предпочтительно из группы, состоящей из благородных газов и азота (N_2). Более предпочтительно, инертный газ представляет собой азот или аргон, наиболее предпочтительно азот.

Необязательно, инертный газ на необязательной стадии b) может содержать кислород в количестве менее 10000 частей на миллион по объему (ppmv) в расчете на общий объем газовой смеси, содержащей инертный газ и кислород. Количество кислорода может составлять от 10 до менее 10000 ppmv. 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 необязательной стадии b) можно использовать любой источник, содержащий кислород, такой как, например, воздух.

На необязательной стадии b) предшественник катализатора, полученный на стадии а), можно привести в контакт с газом, состоящим из воздуха, или с газом, состоящим из одного или более инертных газов.

На необязательной стадии b) 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. Температура на стадиях b) и c) может быть одинаковой.

Кроме того, на стадии d) способа получения катализатора согласно настоящему изобретению предшественник катализатора, полученный на стадии с), приводят в контакт с инертным газом при повышенной температуре. Предпочтительно, чтобы на стадии d) не добавляли аммиак и воду. На стадии d) может присутствовать некоторое количество аммиака и воды, поступающее со стадии с), например, не более 0,1 мас.% аммиака и 1 мас.% воды в расчете на общую массу предшественника катализатора.

Указанный инертный газ на стадии d) можно выбрать из группы, состоящей из благородных газов, азота (N_2) и диоксида углерода (CO_2), предпочтительно из группы, состоящей из благородных газов и азота (N_2). Более предпочтительно, инертный газ представляет собой азот или аргон, наиболее предпочтительно азот.

Необязательно, инертный газ на стадии d) может содержать кислород в количестве менее 10000 частей на миллион по объему (ppmv) в расчете на общий объем газовой смеси, содержащей инертный газ и кислород. Количество кислорода может составлять от 10 до менее 10000 ppmv. 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 стадии d) предшественник катализатора, полученный на стадии с), можно привести в контакт с газом, состоящим из одного или более инертных газов.

Кроме того, на стадии d) температура предпочтительно составляет от 300 до 900°C, предпочтительно от 400 до 800°C, более предпочтительно от 500 до 700°C. Предпочтительно, чтобы температура на стадии d) составляла по меньшей мере 300°C, более предпочтительно по меньшей мере 400°C, более

предпочтительно по меньшей мере выше 420°C, более предпочтительно по меньшей мере 430°C, более предпочтительно по меньшей мере 450°C, более предпочтительно по меньшей мере выше 450°C, наиболее предпочтительно по меньшей мере 500°C. Обработку катализатора на стадиях b), c) и d) способа получения катализатора согласно настоящему изобретению также можно назвать прокаливанием катализатора.

Описанная выше стадия d) предпочтительно представляет собой часть способа получения катализатора согласно настоящему изобретению. В случае если последний способ включает как стадию c), так и стадию d), промежуточная стадия обработки между указанными стадиями c) и d) предпочтительно отсутствует. Между указанными стадиями c) и d) можно осуществлять охлаждение. Стадия a) способа получения катализатора согласно настоящему изобретению включает получение предшественника катализатора, содержащего молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур. В рамках настоящего описания "предшественник катализатора" представляет собой металлосодержащее вещество, содержащее молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур, которое для получения оксида металла все еще необходимо подвергать превращению. Предшественник катализатора, полученный на стадии a), 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.

Последний способ осаждения может включать:

получение двух растворов, предпочтительно водных растворов, один из которых содержит молибден, ванадий и необязательно теллур, при этом указанный раствор предпочтительно получают при немного повышенной температуре, например от 50 до 90°C, предпочтительно от 60 до 80°C, 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°C, предпочтительно от 20 до 35°C;

объединение указанных двух растворов с получением 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 сделать 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°C, предпочтительно от 40 до 60°C, или, например, путем сушки в печи при температуре от 60 до 140°C, или, например, путем распылительной сушки. Выделенное твердое вещество можно высушить или дополнительно высушить при температуре в диапазоне от 60 до 150°C, предпочтительно от 80 до 130°C, более предпочтительно от 80 до 120°C.

На стадии a) описанного выше способа получения катализатора растворы, содержащие молибден, ванадий, ниобий и/или необязательно теллур, предпочтительно водные растворы, можно в первую очередь получить путем смешивания. Элементы Mo, V, Nb и, необязательно, Te можно использовать на стадии 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 использовать в виде молибденовой кислоты, гептамолибдата аммония, хлоридов молибдена, ацетата молибдена, этоксида молибдена и/или оксидов молибдена, предпочтительно гептамолибдата аммония. V можно использовать в виде ванадата аммония, метаванадата аммония, оксида ванадия, сульфата ванадила, оксалата ванадила, хлорида ванадия или треххлористого ванадила, предпочтительно метаванадата аммония. Nb можно использовать в виде пентоксида ниобия, оксалата ниобия, аммоний ниобата оксалата, хлорида ниобия или металлического Nb, предпочтительно аммоний ниобата оксалата. Необязательный Te можно использовать в виде теллуровой кислоты, диоксида теллура, этоксида теллура, хлорида теллура и металлического теллура, предпочтительно теллуровой кислоты.

Согласно настоящему изобретению катализатор представляет собой катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий в качестве металлов молибден, ванадий, ниобий и необязательно теллур, при этом указанный катализатор может иметь следующую формулу: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_n$, где a, b, c и n представляют собой отношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo);

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

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

Катализатор согласно настоящему изобретению предпочтительно используют в виде гранулированного катализатора, например, в форме неподвижного слоя катализатора, или в виде пылевидного катализатора, например, в форме псевдоожиженного слоя катализатора.

Примеры способов оксидегидрирования, в том числе катализаторы и другие технологические условия, описаны, например, в упомянутых выше US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432, содержание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

Количество катализатора, применяемое в указанном способе, не является существенным. Предпочтительно используют каталитически эффективное количество катализатора, то есть 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 ч⁻¹, достаточно от 200 до 20000 ч⁻¹, более подходяще от 300 до 15000 ч⁻¹, наиболее подходяще от 500 до 10 000 ч⁻¹.

В способе окислительного дегидрирования алканов и/или способе окисления алкенов согласно настоящему изобретению типичное давление реакции составляет от 0,1 до 20 бар абс. (от 10 до 2000 кПа), и типичная температура реакции составляет от 100 до 600°C, достаточно от 200 до 500°C.

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

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано с помощью следующих примеров.

Примеры

А) Получение катализаторов.

Несколько катализаторов на основе смешанных оксидов металлов, содержащие молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и теллур (Te), в которых молярное отношение указанных 4 металлов соответствовало Mo₁V_{0.29}Nb_{0.17}Te_{0.12}, были получены следующим образом.

Приготавливали два раствора. Раствор 1 получали путем растворения 15,8 частей по массе (pbw) аммоний ниобата оксалата и 4 pbw дигидрата щавелевой кислоты в 160 pbw воды при комнатной температуре. Раствор 2 получали путем растворения 35,6 pbw тетрагидрата гептамолибдата аммония, 6,9 pbw метаванадата аммония и 5,8 pbw теллуровой кислоты (Te(OH)₆) в 200 pbw воды при 70°C. Затем к раствору 2 добавляли 7 pbw концентрированной азотной кислоты.

Два раствора объединяли путем быстрого вливания раствора 2 в раствор 1 при интенсивном перемешивании, что приводило к получению оранжевого гелеобразного осадка (суспензии), температур которого составляла примерно 45°C. Затем указанную суспензию выдерживали в течение примерно 15 минут. Далее суспензию высушивали с помощью распылительной сушки для удаления воды, что позволяло получить сухой мелкодисперсный порошок (предшественник катализатора). Такую распылительную сушку проводили путем применения температуры воздуха 180°C, в результате чего температура твердого вещества составляла 80°C.

Для некоторых катализаторов, как указано в таблице ниже, предшественник катализатора, высушенный путем распыления, сначала предварительно прокаливали в неподвижном воздухе при 200°C в течение 2 ч, после чего его охлаждали до комнатной температуры.

Затем прокаливание проводили в трубчатой печи, в которой предшественник катализатора приводили в контакт с газовым потоком, содержащим воздух или азот (N₂) и различные количества аммиака (NH₃) и воды (H₂O). В экспериментах с применением воздуха газовая смесь в указанном потоке содержала кислород, азот, аммиак и воду. В экспериментах с применением азота газовая смесь в указанном потоке содержала азот, аммиак и воду, но не кислород. В таблице ниже указано содержание NH₃ и H₂O, а также применение потока воздуха или потока азота. При получении всех катализаторов, кроме катализаторов D2, D3 и D4, предшественник катализатора нагревали от комнатной температуры до 320°C со скоростью 100°C/ч и выдерживали при 320°C в течение 2 ч. При получении катализаторов D2, D3 и D4 предшественник катализатора нагревали от комнатной температуры до 600°C со скоростью 100°C/ч и выдерживали при 600°C в течение 2 ч. NH₃ и H₂O подавали в упомянутый выше поток воздуха или поток азота только при достижении определенной температуры, приведенной ниже в таблице. Таким образом, перед подачей NH₃ и H₂O указанный поток содержал только воздух или азот. Расход потока на такой стадии прокаливания составлял 15 норм. л/ч. Затем предшественник катализатора охлаждали до комнатной температуры.

Далее охлажденный предшественник катализатора удаляли из трубчатой печи и дополнительно прокаливали в потоке азота (N₂). Предшественник катализатора нагревали от комнатной температуры до 600°C со скоростью 100°C/ч и выдерживали при 600°C в течение 2 ч, после чего катализатор охлаждали до комнатной температуры. Расход потока на такой стадии прокаливания составлял 15 норм. л/ч.

В) Испытания катализаторов при окислительном дегидрировании (ОДГ) этана.

Полученные таким образом катализаторы исследовали на каталитические свойства при окислительном дегидрировании этана (ОДГ) с применением одного из двух различных методов испытаний, в дальнейшем обозначаемых как методы испытаний 1 и 2 (см. также таблицу ниже).

Метод испытания 1.

700 мг ситовой фракции катализатора (от 30 до 80 меш) загружали 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°C.

Метод испытания 2.

100 мг ситовой фракции катализатора (от 30 до 80 меш) загружали в кварцевый реактор с внутренним диаметром (ID) 2 мм. Газовый поток, содержащий 39 об.% азота, 17 об.% гелия, 33 об.% этана и 10 об.% кислорода, пропускали через катализатор со скоростью потока 12 норм. мл/мин при давлении 3,3 бар абс. (330 кПа) и температуре 360°C.

В обоих указанных методах испытаний степень превращения этана и состав продукта измеряли с помощью газового хроматографа (ГХ), оборудованного детектором теплопроводности (ДТ). В приведенной ниже таблице показаны характеристики всех прокаленных по-разному катализаторов после примерно 60 ч работы.

Катализатор	Предварительно кальцинированный ?	Воздух (1)	N ₂ (1)	H ₂ O (2)	NH ₃ (2)	Начало подачи H ₂ O/NH ₃ (3)	Прекращение подачи H ₂ O/NH ₃ (3)	Превращение этана	Метод испытания
E1*	Нет	+	-	0	0	н/д	н/д	0,2%	2
E2	Нет	+	-	13	0,5	160 °C	конец стадии	32%	2
C1*	Да	+	-	0	0	н/д	н/д	0,5%	2
C2	Да	+	-	13	0,5	160 °C	конец стадии	34%	2
C5	Да	+	-	13	2,0	160 °C	конец стадии	32%	2
C3	Да	+	-	13	0,1	160 °C	конец стадии	17%	2
C4	Да	+	-	5	0,1	160 °C	конец стадии	6%	2
D1	Да	-	+	13	0,5	160 °C	конец стадии	33%	2
D2*	Да	-	+	0	0	н/д	н/д	0,1%	1
D3	Да	-	+	13	0,5	120 °C	конец стадии	18%	1
D4	Нет	-	+	13	0,5	160 °C	600 °C	13%	2
A1	Да	+	-	13	0,5	160 °C	конец стадии	35%	1
A5	Да	+	-	13	0,5	280 °C	конец стадии	32%	1
A6	Да	+	-	13	0,5	320 °C	конец стадии	32%	1
A2	Да	+	-	13	0,1	160 °C	конец стадии	23%	1
A3	Да	+	-	5	0,5	160 °C	конец стадии	21%	1
A4	Да	+	-	5	0,1	160 °C	конец стадии	15%	1

Пояснение к таблице:

(1) H₂O и NH₃ подавали либо в поток воздуха (+ в колонке "Воздух"), либо в поток азота (+ в колонке "N₂").

(2) Содержание H₂O и NH₃ выражено в об.% в расчете на общий объем газового потока. Количество воздуха или азота составляло 100 об.% минус содержание воды и аммиака.

(3) Подачу H₂O/NH₃ начинали в момент достижения указанной температуры. Кроме того, подачу H₂O/NH₃ прекращали либо в конце указанной стадии прокаливания, либо раньше, в момент достижения указанной температуры.

н/д=нет данных.

* = Эталонный катализатор (не соответствует настоящему изобретению).

Неожиданно было обнаружено, что присутствие воды и аммиака в газовом потоке, применяемом на описанной выше стадии прокаливания, обеспечивает преимущество в виде более высокой активности конечного катализатора в окислительном дегидрировании алканов. Об этом свидетельствуют данные, приведенные выше в таблице.

Например, у катализатора E2, полученного при подаче воды и аммиака на указанной стадии прокаливания, степень превращения этана (32%) была преимущественно выше, чем степень превращения у (эталонного) катализатора E1 (0,2%), который был получен без подачи воды и аммиака на указанной стадии прокаливания. Оба таких катализатора E1 и E2 были получены без предварительного прокаливания.

Для других катализаторов, полученных с предварительным прокаливанием, в приведенной выше таблице также показано положительное влияние на степень превращения этана подачи воды и аммиака на описанной выше стадии прокаливания.

Например, катализаторы C2-C5, полученные при подаче различных количеств воды и аммиака на указанной стадии прокаливания, характеризовались степенью превращения этана (в диапазоне от 6% до 34%), которая была преимущественно выше, чем степень превращения при применении (эталонного) катализатора C1 (0,5%), полученного без подачи воды и аммиака.

Кроме того, было обнаружено, что когда подачу воды и аммиака начинали на более позднем этапе описанной выше стадии прокаливания, обеспечивалась такая же степень превращения этана, как и в случае, когда подачу воды и аммиака начинали на более раннем этапе указанной стадии прокаливания. При получении катализаторов A5 и A6 воду и аммиак подавали только при достижении температуры 280°C и 320°C, соответственно, что обеспечивало степень превращения этана, составляющую 32%. При получении катализатора A1 воду и аммиак подавали уже при достижении температуры 160°C, что приводило к аналогичной степени превращения этана, а именно 35%.

Катализаторы A2, A3 и A4 получали тем же способом, что и катализатор A1, за исключением содержания воды и аммиака. Степень превращения этана в случае применения катализаторов A2, A3 и A4 также была преимущественно высокой, например, по сравнению со степенью превращения этана 0,5% для (эталонного) катализатора C1, полученного на указанной стадии прокаливания без подачи воды и

аммиака.

Кроме того, было обнаружено, что при подаче воды и аммиака на описанной выше стадии прокаливания не следует подавать кислород (например, поступающий через воздух). Вместо этого можно вводить инертный газ. Например, при получении катализатора D1 вместо воздуха на описанной выше стадии прокаливания использовали азот (N_2). Степень превращения этана при применении катализатора D1 была аналогична, а именно 33%, степени превращения этана при применении катализатора C2, когда на указанной стадии прокаливания использовали воздух, составляющей 34%.

Кроме того, при получении катализаторов D3 и D4 на описанной выше стадии прокаливания вместо воздуха использовали азот (N_2), при этом температуру во время указанной стадии дополнительно увеличивали до 600°C, что приводило к степени превращения этана 18% и 13%, соответственно, что преимущественно выше, чем степень превращения этана, составляющая 0,1%, для (эталонного) катализатора D2, полученного тем же способом, что и катализатор D3, при условии, что при получении (эталонного) катализатора D2 воду и аммиак не подавали.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора окислительного дегидрирования алканов и/или окисления алкенов, где указанный катализатор представляет собой катализатор на основе смешанных оксидов металлов, содержащий молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур, причем катализатор имеет формулу $Mo_1V_aTe_bNb_cO_n$, где a, b, c и n представляют собой отношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo); a (для V) составляет от 0,01 до 1; b (для Te) либо равно 0, либо составляет от >0 до 1, c (для Nb) составляет от >0 до 1 и n (для O) представляет собой число, которое определяется валентностью и частотой появления других элементов, отличных от кислорода, при этом указанный способ включает:

а) получение предшественника катализатора, содержащего молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур;

с) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а), в контакт с газовой смесью, содержащей аммиак в количестве от 0,01 до 10 об.% аммиака и воду в количестве от 1 до 50 об.% воды, в расчете на общий объем газовой смеси, при повышенной температуре, при этом указанная газовая смесь дополнительно содержит кислород и/или инертный газ; и

д) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии с), в контакт с инертным газом при повышенной температуре, которая составляет по меньшей мере свыше 420°C.

2. Способ по п.1, который дополнительно включает:

б) приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а), в контакт с кислородом и/или инертным газом при повышенной температуре;

где при этом стадия с) включает приведение предшественника катализатора, полученного на стадии а) или стадии б), в контакт с газовой смесью.

3. Способ по п.2, в котором температура на стадии б) составляет от 120 до 500°C, предпочтительно от 120 до 400°C, более предпочтительно от 150 до 375°C, наиболее предпочтительно от 150 до 350°C.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура на стадии с) составляет от 120 до 900°C или от 150 до 700°C, предпочтительно от 120 до 500°C, более предпочтительно от 120 до 400°C, более предпочтительно 150 до 375°C, наиболее предпочтительно от 150 до 350°C.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура на стадии д) составляет от более чем 420 до 900°C, предпочтительно от более чем 420 до 800°C, более предпочтительно от 500 до 700°C.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газовая смесь на стадии с) содержит от 0,01 до 5 об.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 об.%, наиболее предпочтительно от 0,05 до 1,0 об.% аммиака в расчете на общий объем газовой смеси.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газовая смесь на стадии с) содержит от 1 до 30 об.%, более предпочтительно от 3 до 20 об.%, наиболее предпочтительно от 5 до 18 об.% воды в расчете на общий объем газовой смеси.

8. 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.

9. Способ по п.8, в котором алкан представляет собой этан или пропан, и алкен представляет собой этилен или пропилен.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2