

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **032182**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(21) Номер заявки
201690468

(22) Дата подачи заявки
2014.08.07

(51) Int. Cl. **B01J 23/28** (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА, КАТАЛИЗАТОР, А ТАКЖЕ СПОСОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) **10 2013 014 241.5; 13004750.9**

(32) **2013.08.27; 2013.10.02**

(33) **DE; EP**

(43) **2016.09.30**

(86) **PCT/EP2014/002176**

(87) **WO 2015/028121 2015.03.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЛИНДЕ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ
(DE)**

(56) EP-A2-0529853
US-A-3363023
US-A-3387053
WO-A1-9622161
US-A-2325287
US-A-2371087
US-A-4152300

(72) Изобретатель:
**Цандер Ханс-Йорг, Винклер Флориан,
Майсвинкель Андреас, Хофманн
Карл-Хайнц, Таллер Кристиан,
Лерхер Йоханнес А., Хартманн
Даниэла, Ван Вен Андре Корнелис,
Санчес-Санчес Мария Крус (DE)**

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

(57) Изобретение относится к способу получения катализатора, причем катализатор готовится в форме металлоксидного катализатора, который содержит по меньшей мере один элемент из группы Mo, Te, Nb, V, Cr, Dy, Ga, Sb, Ni, Co, Pt и Ce. Согласно изобретению предусмотрено, что катализатор К подвергают дополнительной обработке для повышения содержания фазы M1, причем катализатор К приводят в контакт с водяным паром при давлении ниже 100 бар и/или с кислородом с образованием дополнительно обработанного катализатора К'. Кроме того, изобретение относится к полученному этим способом катализатору К', а также к способу окислительного дегидрирования на катализаторе К' согласно изобретению.

B1**032182****032182****B1**

Изобретение относится к способу получения катализатора согласно п.1, к полученному этим способом катализатору, а также к способу окислительного дегидрирования согласно п.8 формулы изобретения.

Согласно этому способу получения катализатора, который, в частности, должен применяться при окислительном дегидрировании, катализатор подготавливают в форме металлоксидного катализатора, который содержит по меньшей мере один элемент из группы Mo, Te, Nb, V, Cr, Dy, Ga, Sb, Ni, Co, Pt и Ce.

Такие металлоксидные катализаторы, а также, в частности, металлоксидные катализаторы с суммарным составом MoVTeNbO_x , известны в уровне техники и применяются также для окислительных процессов. Так, например, K. Amakawa et al. описывают в ACS Catalysis, 2013, 3, 1103-1113 селективное окисление пропана и бензилового спирта. При этом продуктами являются акриловая кислота или бензальдегид. При этом решающая роль для каталитического действия приписывается фазе M1 катализатора. Фаза M1 является подобной бронзе кристаллической структурой, состоящей из октаэдрической решетки молибдена и центров ванадия, которые соединены через общие атомы кислорода в угловых положениях. Эти блоки образуют структуру из повторяющихся слоев с пяти-, шести- и семизвенными каналами, идущими поперек слоев. Ниобий находится внутри пятизвенных каналов, тогда как теллур частично занимает каналы, образованные из шести или семи октаэдров. Точное описание кристаллической структуры можно найти у DeSanto, P., Jr., et al. в Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts, Zeitschrift fuer Kristallographie, 2004, 219(3): p. 152-165.

Кроме того, в уровне техники (F. Cavani et al., Catalysis Today 2007, 127, 113-131) подробно описано окислительное дегидрирование (обозначаемое также ODH) этана и пропана в соответствующие олефины. Там в качестве сложной технологической проблемы указывается, помимо прочего, на проблемы коксования и, как следствие, быструю деактивацию используемых катализаторов. В статьях P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J.M. Lopez-Nieto, M.I. Vazquez, J. Gonzalez-Calbet "Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane on MoVTeNbO Mixed Metal Oxide Catalysts", Journal of Catalysis 225 (2004), 428-438 и F. Ivars, P. Botella, A. Dejoz, J.M. Lopez-Nieto, P. Concepcion, M.I. Vazquez, "Selective Oxidation of Short-Chain Alkanes over Hydrothermally Prepared MoVTeNbO Catalysts", Topics in Catalysis 38 (2006), 59-67, авторы описывают известные MoVTeNbO_x -катализаторы. Кроме того, подробное описание в этой связи приводится также в Catalysis Today 2004, 91-92, 241-245 и в Catalysis Today 2010, 157, 291-296. В этих работах в явном виде описаны исследования процесса ODH с MoVTeNbO_x -катализаторами с выходами до 75%. Здесь также в качестве решающего критерия рассматривается наличие фазы M1. Кроме того, обзор современного состояния можно найти у C. Gartner, A.C. van Veen, J.A. Lercher в ChemCatChem 2013, 5, doi: 10.1002/cctc.201200966. Там описывается текущий уровень техники в области различных каталитических систем, в частности систем на основе оксида ванадия, смешанного оксида металлов, включающего молибден, систем на основе Ni, Co, редкоземельных элементов, нанесенных систем на основе оксидов или хлоридов щелочных металлов.

Кроме того, в работе R. Schlögl, Topics Catalysis 2011, 54, 627-638 приводится подробное объяснение значения фазы M1 для окисления пропана в пропилен. Здесь также подчеркивается значение соединений V_xO_y .

Наконец, в "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalysts Containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium", E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai (Journal of Catalysis 52 (1977), 116-132) речь идет о способе ODH этана на смешанных оксидных катализаторах, содержащих Mo и V.

В окислительном процессе, таком как ODH, используется кислород (например, в виде воздуха). Поэтому на выходе реакторного устройства может иметься остаточное содержание O_2 . Это создает проблемы в следующей секции разложения, где дело может дойти до обогащения и образования воспламеняющихся смесей.

Известные к настоящему времени катализаторы в большинстве своем не могут работать в диапазоне низких остаточных концентраций кислорода. Обычно при нагреве материала в окислительных условиях наблюдается самопроизвольное частичное восстановление, так что часть металла больше не находится в виде оксида, в результате снижается стабильность кристаллической структуры, что может привести к распаду этой структуры. Согласно уровню техники это можно предотвратить, с одной стороны, только соответствующим разбавлением или же установкой дополнительного аппарата для удаления кислорода ниже реакторного устройства, как описано, например, в US 2010/0256432.

Кроме того, документы US 2005/085678 и WO 2010/096909 относятся к катализатору для окислительного дегидрирования. Заявка US 2001/025129 описывает катализатор NiO для ODH. Патент US 4899003 описывает способ ODH с многоступенчатым реактором. Далее, из US 4739124 известен подобный способ с по меньшей мере двумя слоями.

WO 2005/060442 A2 относится к получению олефинов путем ODH с дополнительной подпиткой CO. Заявка WO 2010/115108 A1 относится к способу получения этилена окислительным дегидрированием, а заявка WO 2010/115099 A1 описывает способ обработки катализатора для получения олефинов из углеводорода.

Кроме того, документ DE 11/2009000404 T5 описывает "p/T-обработку" для повышения содержания фазы M1, при которой MoVTaNbO_x -катализатор обрабатывают паром. При этом всегда используются очень высокие давления, по меньшей мере 10 МПа, а также температуры выше 400°C.

Исходя из этого, задачей настоящего изобретения является разработать улучшенный способ получения катализатора, соответственно катализатор, а также способ окислительного дегидрирования с таким катализатором.

Эта задача решена способом с отличительными признаками п. 1 формулы изобретения.

Предпочтительные формы осуществления указаны в зависимых пунктах.

Согласно п. 1 предусмотрено, что катализатор подвергают дополнительной обработке для повышения содержания фазы M1 (далее в настоящем документе содержание M1 или M2 всегда указывается в весовых процентах, причем эти содержания M1 или M2 рассчитаны на весь каталитический материал в кристаллической и аморфной форме), причем катализатор приводят в контакт с водяным паром при давлении ниже 100 бар, предпочтительно ниже 80 бар, предпочтительно ниже 50 бар и/или с кислородом с целью получения дополнительно обработанного катализатора.

Благодаря предлагаемой изобретением дополнительной обработке упомянутого катализатора можно достичь оптимизации катализатора в отношении окислительной реакции, в частности, окислительного дегидрирования алканов. В частности, это происходит путем вышеуказанного воздействия водяного пара (называемого также пропариванием) и/или путем вышеописанного воздействия кислорода. Оказалось, что в результате этого содержание активной фазы M1 неожиданно повышается, в частности, при сравнительно низких давлениях, и тем самым катализатор можно сделать более прочным и стабильным. Это относится, например, к работе при низких концентрациях кислорода. Одновременно сводится к минимуму доля неселективных побочных продуктов (CO и CO_2), которые вносят основной вклад в тепловыделение, так что применение дополнительно обработанного катализатора обеспечивает технологическому процессу соответствующие преимущества.

Контакт катализатора с водяным паром и/или с кислородом при дополнительной обработке предпочтительно осуществляют тем, что катализатор подвергают действию потока, содержащего водяной пар и/или кислород. Это можно осуществить, в частности, в реакторном устройстве, в котором дополнительно обработанный катализатор используется затем для ODH (см. ниже).

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром при температуре по меньшей мере 200°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 350°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 350°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 200°C до 650°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 300 до 650°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 600°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 550°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 400°C или предпочтительно при температуре в диапазоне от 400 до 500°C.

Далее, согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения предусмотрено, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с кислородом при температуре по меньшей мере 200°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 350°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 400°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 200 до 650°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 300 до 650°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 600°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 550°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 350 до 400°C или предпочтительно при температуре в диапазоне от 400 до 500°C.

Кроме того, согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром при давлении в диапазоне от 0,5 до 100 бар, предпочтительно от 1 до 90 бар, предпочтительно от 2 до 80 бар, предпочтительно от 3 до 70 бар, предпочтительно от 4 до 60 бар, предпочтительно от 5 до 50 бар, более предпочтительно от 0,5 до 40 бар, предпочтительно от 1 бара до 30 бар, предпочтительно от 1,5 до 20 бар, предпочтительно от 2 до 10 бар, предпочтительно от 2 до 5 бар.

Кроме того, согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения предусмотрено, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с кислородом при давлении в диапазоне от 0,5 до 100 бар, предпочтительно от 1 до 90 бар, предпочтительно от 2 до 80 бар, предпочтительно от 3 до 70 бар, предпочтительно от 4 до 60 бар, предпочтительно от 5 до 50 бар, более предпочтительно от 0,5 до 40 бар, предпочтительно от 1 бара до 30 бар, предпочтительно от 1,5 до 20 бар, предпочтительно от 2 до 10 бар, предпочтительно от 2 до 5 бар.

Предпочтительно, предоставляемый катализатор получен перед дополнительной обработкой обжигом смеси-предшественницы катализатора. Для этого смесь-предшественницу катализатора, которая предпочтительно получена гидротермальным синтезом, помещают, например, в кислородсодержащую атмосферу на заранее заданный период времени, в частности, в диапазоне от 2 до 4 ч, при заранее заданной температуре, в частности в диапазоне от 175 до 250°C, и затем предпочтительно помещают в поток инертного газа на заранее заданный период времени, в частности, в диапазоне от 2 до 6 ч, при заранее заданной температуре, в частности в диапазоне от 600 до 650°C. Соответствующую температуру пред-

почтительно устанавливают со скоростью нагревания в диапазоне от 5 до 15°C/мин. Поток инертного газа предпочтительно составляет от 50 до 150 мл/мин, предпочтительно 100 мл/мин. Обжиг, имеющий место перед дополнительной обработкой, может проводиться при атмосферном давлении.

Предпочтительно, при указанном гидротермальном синтезе соединяют при перемешивании водный раствор тетрагидрата гептамолибдата аммония, теллуровую кислоту, сульфат ванадила и гидрат оксалата ниобия(V)-аммония, предпочтительно при 80°C, при этом полученную суспензию перемешивают при повышенной температуре, предпочтительно при температурах в диапазоне от 175 до 185°C и при продолжительности синтеза предпочтительно от 24 до 120 ч.

В результате обжига из смеси-предшественницы удаляются, в частности, летучие компоненты и, в частности, металлические элементы катализатора превращаются в соответствующие оксиды.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления под подготовленным, подлежащим дополнительной обработке катализатором имеется в виду металлоксидный катализатор, содержащий элементы Mo, V, Te, Nb.

Под подготовленным, подлежащим дополнительной обработке катализатором речь предпочтительно идет о катализаторе класса $\text{MoV}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{O}_x$, где a предпочтительно лежит в диапазоне от 0,05 до 0,4, b предпочтительно лежит в диапазоне от 0,02 до 0,2 и c предпочтительно лежит в диапазоне от 0,05 до 0,3.

Согласно следующему варианту осуществления a предпочтительно лежит в диапазоне от 0,12 до 0,25, b предпочтительно лежит в диапазоне от 0,04 до 0,1, и c предпочтительно лежит в диапазоне от 0,1 до 0,18.

В вышеуказанной формуле $\text{MoV}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{O}_x$ x означает число молей атомов кислорода, которые соединены с атомами металла катализатора, это число получается из относительных количеств и валентности металлических элементов. Это можно выразить также формулой $\text{Mo}^s\text{V}^p\text{Te}^q\text{Nb}^r\text{O}_x$, где s, p, q, r означают степени окисления Mo, V, Te или Nb, и справедливо равенство

$$2x=s+pa+bq+cr.$$

Mo может находиться как в степени окисления +5, так и в степени окисления +6. V может находиться в степени окисления +4 и +5, в зависимости от положения в кристалле. Ниобий находится в степени окисления +5. Теллур находится в степени окисления +4.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, кроме того, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром на период времени по меньшей мере один час, в частности на период времени от одного часа до одной недели, в частности на период времени от 1 до 24 ч, в частности на период времени от 1 до 12 ч, в частности на период времени от 1 до 11 ч, в частности на период времени от 1 до 10 ч, в частности на период времени от 1 до 9 ч, в частности на период времени от 1 до 8 ч, в частности на период времени от 1 до 7 ч, в частности на период времени от 1 до 6 ч, в частности на период времени от 1 до 5 ч, в частности на период времени от 1 до 4 ч, в частности на период времени от 1 до 3 ч, в частности на период времени от 1 до 2 ч.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с кислородом на период времени von по меньшей мере один час, в частности на период времени в диапазоне от одного до пяти часов, в частности на период времени от одного до 4 ч, в частности на период времени от одного до 3 ч, в частности на период времени от одного до 2 ч.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, кроме того, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт со смесью, содержащей водяной пар и кислород, причем при этом предпочтительно, чтобы температура водяного пара и кислорода, период контакта со смесью, а также установленное давление находились в соответствующих пересечениях диапазонов, указанных для отдельного контактирования с водяным паром и кислородом.

Альтернативно, катализатор при дополнительной обработке предпочтительно приводят в контакт с водяным паром или кислородом в произвольном порядке, в частности попеременно, в частности в вышеуказанных условиях по температуре, давлению и продолжительности, причем могут также иметься последовательности, на которых катализатор обрабатывают вышеуказанной смесью водяного пара и кислорода.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с кислородом, подавая в катализатор кислород в виде чистого кислорода (причем концентрация кислорода предпочтительно составляет по меньшей мере 90 об.%, по меньшей мере 95 об.%, по меньшей мере 98 об.% или по меньшей мере 99 об.%), в виде воздуха, в частности обогащенного или обедненного кислородом, или в виде смеси, содержащей кислород, а также по меньшей мере один другой газ, в частности из группы пара, He, Ar и N_2 , причем кислород присутствует в смеси предпочтительно в концентрации больше или равной 10 об.%, в частности больше или равной 20 об.%, в частности больше или равной 30 об.%, в частности больше или равной 40 об.%, в частности больше или равной 50 об.%, в частности больше или равной 60 об.%, в частности больше или равной 70 об.%, в частности больше или равной 80 об.%, в частности больше или равной 90 об.%, в частности больше или равной 95 об.%, в частности больше или равной 98 об.%, в частности больше или равной 99 об.%.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления, кислород, необходимый для

дополнительной обработки катализатора, предоставляется посредством известного способа адсорбции при переменном давлении.

Кроме того, поставленная изобретением задача решена катализатором с отличительными признаками по п.11, который был получен предлагаемым изобретением способом получения или дополнительной обработкой.

Далее, поставленная изобретением задача решена способом окислительного дегидрирования с отличительными признаками п.12.

Таким образом, предусмотрено, что способ ODH включает технологические этапы способа получения согласно изобретению, причем сырьевой поток, содержащий алкан (предпочтительно с двумя-четырьмя атомами углерода), в частности этан, подают в реакторном устройстве к дополнительно обработанному катализатору, причем в результате окислительного дегидрирования алкана кислородом в присутствии дополнительно обработанного катализатора образуется алкансодержащий продуктовый поток.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, что катализатор подвергают дополнительной обработке вне реакторного устройства, например, в месте, удаленном от реакторного устройства, и затем в дополнительно обработанной форме, т.е. после дополнительной обработки, переносят к реакторному устройству и там, в реакторном устройстве, размещают определенным образом. После этого дополнительно обработанный катализатор можно использовать в реакторном устройстве для процесса ODH.

Согласно одному предпочтительному альтернативному варианту осуществления предусмотрено, что катализатор (возможно обожженный) перед дополнительной обработкой размещают определенным образом в реакторном устройстве и затем в реакторном устройстве подвергают дополнительной обработке, а по завершении дополнительной обработки используют в том же реакторном устройстве для ODH. Это выгодно, в частности, тем, что уже в известных случаях имеющиеся в наличии технические устройства, как, например, подача водяного пара или подача кислорода в реакторное устройство, уже присутствуют и поэтому могут использоваться для дополнительной обработки.

В принципе, имеется возможность применять несколько, например, соединенных параллельно реакторных устройств. Так, например, в одном реакторном устройстве можно проводить ODH, а в другом реакторном устройстве можно напрямую заменять катализатор, или дополнительно обрабатывать катализатор согласно изобретению, или регенерировать катализатор подходящим способом. В результате гарантируется, например, что процесс ODH можно осуществлять в непрерывном режиме. Так, например, можно переключаться с одного реакторного устройства с нуждающимся в замене катализатором на реакторное устройство со свежим дополнительно обработанным катализатором. Устройство с удаленным из процесса катализатором можно затем заполнить новым катализатором и там при необходимости дополнительно обработать, пока ODH протекает в другом реакторном устройстве.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления предусмотрено, что в реакторное устройство вводят разбавитель, который является инертным или содержит по меньшей мере один инертный компонент, в частности чтобы контролировать тепловой эффект при окислительном дегидрировании алкана, в частности чтобы предотвратить взрыв при окислительном дегидрировании алкана.

В качестве разбавителя предпочтительно используется одно из следующих веществ или комбинация нескольких из следующих веществ: водяной пар, азот и/или воздух.

Кроме того, для управления тепловым эффектом при ODH можно также разбавить сам катализатор инертным материалом или катализатор уже может быть разбавлен таким материалом. При этом катализатор можно разбавить инертным материалом перед дополнительной обработкой согласно изобретению или после дополнительной обработки согласно изобретению. Под инертным материалом предпочтительно имеются в виду одно из следующих веществ или произвольная комбинация следующих веществ: оксид алюминия, диоксид кремния, карбид кремния, кварц или керамика.

Катализатор (в частности, дополнительно обработанный) может находиться в реакторном устройстве, например в форме по меньшей мере одного неподвижного слоя, который образован из по меньшей мере одного множества содержащих катализатор первых частиц, причем, в частности, первые частицы содержат также инертный материал, и/или причем неподвижный слой для разбавления катализатора содержит множество смешанных с первыми частицами вторых частиц, которые образованы из инертного материала.

Кроме того, в реакторное устройство предпочтительно вводят кислород или воздух для обеспечения кислородом в качестве окислителя. При этом воздух может быть обогащен или обеднен азотом, кроме того, воздух может быть обогащен или обеднен кислородом.

Другие детали и преимущества изобретения выявляются из следующего описания примеров осуществления посредством фигур. Показано:

фиг. 1 - график, на котором по абсциссе A отложена константа скорости k_1 ($\text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) реакции $\text{ODH } \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ при 370°C , а по ординате B концентрация M1 в используемом MoVTaNbO_x -катализаторе;

фиг. 2 - график, на котором по абсциссе A' отложена концентрация V ($V/(\text{Mo}+V+\text{Te}+\text{Nb})$) на поверхности MoVTaNbO_x -катализатора, а по ординате B концентрация M1 в катализаторе;

фиг. 3 - схема устройства для осуществления предлагаемого изобретением способа окислительного дегидрирования алканов;

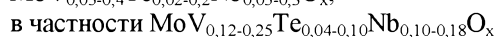
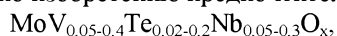
фиг. 4 - график, на котором по нижней абсциссе D отложено время в часах, а по верхней абсциссе G концентрация O_2 на входе в реакторное устройство (мол.%), причем ордината показывает конверсию O_2 или C_2H_6 в %;

фиг. 5 - график, на котором по нижней абсциссе D отложено время в часах, а по верхней абсциссе G' концентрация O_2 на входе в реакторное устройство (мол.%), причем ордината показывает выход по CO , CO_2 и C_2H_4 в %;

фиг. 6 - график, на котором по абсциссе отложен номер 12 разных образцов катализатора K', а по ординате нанесено содержание фаз M1, M2 и аморфной фазы; и

фиг. 7 - два графика, у которых по абсциссе отложена температура (в °C) в ходе температурного профиля, и по ординате нанесены соответствующие содержания фаз M1 и M2 (в этой части процентные данные рассчитаны только на отношение фазы M1 к фазе M2, при этом аморфная часть не учитывается). На верхнем графике катализатор дополнительно обработан только в атмосфере гелия, а на нижнем графике он был обработан в синтетическом воздухе (всегда при давлении 1 бар).

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения, для дополнительной обработки согласно изобретению предпочтительно используется катализатор K с составом



(возможны также варианты с дополнительным легированием другими металлами, например Sb). Однако в принципе допустимо также применение других подходящих катализаторов, например на основе металлов V, Cr, Dy, Ga, Sb, Mo, Ni, Nb, Co, Pt или Ce или их оксидов или смесей, в частности оксидов ванадия, $NiNbO_x$. Катализатор можно также разбавить подходящим инертным материалом, или он может быть разбавлен в зернах катализатора.

В таком случае активность и селективность максимально повышаются.

В случае предпочтительного, указанного выше катализатора K этому максимальному повышению благоприятствует, наряду с прочим, содержание фазы M1. Доля этой фазы M1 является решающей для селективного окисления углеводородов, поэтому желательно как можно более высокое отношение M1:M2.

Фиг. 6 показывает распределение между фазами M1, M2 и аморфной фазой для разных образцов катализатора K', дополнительно обработанных согласно изобретению. При этом содержание фазы M1 колеблется от 20 до 90 вес.%, тогда как содержание фазы M2 лежит ниже 10 вес.%. Остальная часть соответствует аморфной фазе. Благодаря дополнительной обработке можно достичь содержания M1 от 20 вес.% до по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно более 70 вес.%. При этом доли фазы M2 предпочтительно составляют менее 5 вес.%, а доли аморфной фазы не превышают 30 вес.%.

Для этого сначала подходящим синтезом можно получить катализатор K. Согласно настоящему изобретению можно применить, например, гидротермальный синтез (пример 1).

Неожиданно было установлено, что благодаря стадии обработки согласно изобретению содержание фазы M1 можно еще больше повысить, причем можно достичь доли M1 больше 90 вес.%.

Как показано на фиг. 1, эксперименты дали, что фаза M1 является единственной активной фазой в процессе ODH. Хотя фаза M2 может дополнительно окислять алкен, но она не активирует исходный алкан. Это легко видеть из фиг. 1, где по абсциссе A показана константа скорости k_1 (в единицах $\text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) для реакции $ODH\ C_2H_6 \rightarrow C_2H_4$ при 370°C, а по ординате B отложена концентрация M1 (вес.%) в используемом $MoVTeNbO_x$ -катализаторе. Соответственно, константа скорости увеличивается пропорционально концентрации фазы M1.

Оказалось, что для вышеуказанных катализаторов концентрацию M1 можно повысить, если обработать катализатор водяным паром, например, согласно примерам 2 и 3 (так называемая пропарка), а также кислородом или воздухом, согласно примерам 4 и 5.

Воздух, используемый в этом случае, может быть также получен синтезом, или он может быть обогащен кислородом или азотом. При этом для получения годится, в частности, применение способа адсорбции при переменном давлении, можно также прибегнуть к имеющейся установке разделения воздуха, если соответствующая инфраструктура имеется. Кроме того, такая стадия обработки может быть осуществлена также подводом дополнительной инертной или разбавительной среды, можно также применять смесь (например, смесь водяного пара и воздуха (например, синтетического) или кислорода).

Кроме того, оказалось, что важным параметром является содержание V на поверхности катализатора. В этом отношении было установлено, что не зависимо от доли кристаллической фазы M1, количество ванадия на поверхности, которое было измерено методом LEIS-спектроскопии (так называемая спектроскопия рассеяния ионов низкой энергии, которая может определить химический состав наружного слоя твердого тела), коррелирует как с выходом этена, так и с содержанием фазы M1, как это представлено на фиг. 2, на которой по абсциссе A' отложена концентрация ванадия ($V/(Mo+V+Te+Nb)$) на поверхности $MoVTeNbO_x$ -катализатора, а по ординате B отложена концентрация M1 в катализаторе.

Пример 1.

Для осуществления дополнительной обработки согласно изобретению путем гидротермального синтеза было приготовлено несколько катализаторов $\text{MoV}_y\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ с y в диапазоне от 0,25 до 0,45. Для получения 10 г катализатора $\text{MoV}_y\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ соответствующее количество гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 40 мл дважды дистиллированной воды и нагревали до 80°C. Предшественники Te, V и Nb: теллуровая кислота $\text{Te}(\text{OH})_6$, сульфат ванадила VoSO_4 и аммоний-ниобий оксалат $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - растворяли в 10 мл дважды дистиллированной H_2O . Сначала при 80°C добавляли раствор Te в к Mo. Через 20 мин перемешивания по каплям в течение 20 мин добавляли раствор V. Через 15 мин перемешивания раствора Mo-V-Te добавляли раствор Nb и смесь четырех элементов перемешивали еще 10 мин. Температуру синтеза в течение всей процедуры смешения реагентов удерживали выше 80°C. Затем раствор вводили в автоклав и заполняли дважды дистиллированной водой до объема 280 мл.

Оставшийся объем газа перед синтезом продували N_2 . Гидротермальную обработку проводили при температурах в диапазоне от 175 до 185°C, продолжительность синтеза составляла от 24 до 120 ч. После это катализатор фильтровали, промывали дважды дистиллированной водой и сушили в течение ночи при 80°C. Обжиг проводили в два этапа: 2 ч при 250°C в синтетическом воздухе с последующей термообработкой при 600°C (скорость нагрева 10°C/мин) в течение следующих 2 ч в потоке инертного газа (например, N_2 , Ar или He) 100 мл/мин.

Пример 2.

Было установлено, что воздействие на катализаторы K водяным паром при температурах от 400 до 500°C и давлении 1 бар в течение периода от 1 до 24 ч (1 неделя при 400°C дала близкие результаты) повышает рабочие характеристики катализатора в отношении активности. Анализ катализаторов методом рентгеновской дифракции перед и после обработки паром позволил установить, что это повышение обусловлено повышенным содержанием фазы M1 (дифрактограммы, полученные рентгеновской дифракцией, подвергали уточнению по Ритвельду, чтобы рассчитать долю различных кристаллических фаз в вес.%. Количественно оценивали также вклад аморфной фазы, а именно путем калибровки по аморфному и высококристаллическому стандартам).

Так, например, образец с номинальной формулой $\text{MoV}_{0,25}\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ (химический состав, определенный методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES): $\text{MoV}_{0,13}\text{Te}_{0,06}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$) приводили в контакт с водяным паром на 2 ч при 500°C и давлении 1 бар. При этом наблюдалось повышение содержания M1 примерно на 5 вес.% (с 45 до 51 вес.%). В соответствии с этим ростом содержания активной фазы M1 наблюдалось, согласно табл. 1, повышение выхода этена в испытании на активность (температура в диапазоне от 370 до 430°C, 300 мг катализатора, суммарный поток в диапазоне от 33 до 74 мл/мин, состав газа: мольное отношение $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:\text{He}=1:1:9$).

Таблица 1

	M1 (вес. %)	Выход этена (400°C, 66 мл/мин) (%)	Выход этена (400°C, 74 мл/мин) (%)	Выход этена (430°C, 74 мл/мин) (%)
Перед дополнительной обработкой	45	2,25	1,87	3,80
После дополнительной обработки	51	2,59	2,25	4,45

Пример 3.

Далее, образец с номинальной формулой $\text{MoV}_{0,40}\text{Te}_{0,10}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$ (химический состав, определенный методом ICP-OES: $\text{MoV}_{0,20}\text{Te}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$) приводили в контакт с водяным паром на 2 ч при 400°C и давлении 1 бар. При этом согласно табл. 2 наблюдалось повышение содержания M1 примерно на 5 вес.% (с 84 до 89 вес.%).

Таблица 2

	М1 (вес. %)	Выход этена (370°C, 68 мл/мин) (%)	Выход этена (400°C, 68 мл/мин) (%)
Перед дополнительной обработкой	84	12,2	23,3
После дополнительной обработки	89	16,9	27,9

Пример 4.

Дополнительная обработка MoVTeNbO_x -катализаторов в течение 1-2 ч при 400°C и давлении 1 бар в потоке с 10 об.% O_2 и 90 об.% He или в потоке синтетического воздуха также повышала конверсию этана. Это повышение также можно связать с повышением концентрации М1, и именно, как и раньше, в результате дальнейшей кристаллизации аморфного компонента и в результате превращения фазы М2 в фазу М1.

Так, например, образец с номинальной формулой $\text{MoV}_{0,45}\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ (химический состав, определенный методом ICP-OES: $\text{MoV}_{0,25}\text{Te}_{0,07}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$) приводили в контакт с O_2 на 2 ч при 400°C и давлении 1 бар (синтетический воздух с 21 об.% O_2). При этом наблюдалось, что в результате дополнительной обработки содержание М1 повысилось на 5 вес.% (с 20 до 25 вес.%).

Свежий катализатор К содержал около 3,5 вес.% фазы М2, но всего лишь 0,05 вес.% фазы М2 после дополнительной обработки кислородом. Методом рентгенодифракционной спектроскопии in-situ обнаружилось, что дополнительная обработка кислородом делает возможной рекристаллизацию неактивной фазы М2 с образованием активной фазы М1 (см. фиг. 7). Это явление не наблюдалось, когда идентичную термообработку проводили под инертным газом (см. фиг. 7). Как следствие более высокой концентрации М1 в дополнительно обработанном катализаторе К' было обнаружено повышение выхода этана в испытаниях на активность (температура 370-430°C, 300-315 мг катализатора, поток 33-74 мл/мин). Эти результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

	М1 (вес. %)	Выход этена (370°C, 33 мл/мин) (%)	Выход этена (370°C, 74 мл/мин) (%)	Выход этена (400°C, 74 мл/мин) (%)
Перед дополнительной обработкой	20	5,27	2,84	6,07
После дополнительной обработки	25	6,44	3,31	6,56

Пример 5.

Кроме того, образец с номинальной формулой $\text{MoV}_{0,04}\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ (химический состав, определенный методом ICP-OES: $\text{MoV}_{0,27}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$) приводили в контакт с O_2 на 2 ч при 400°C и давлении 1 бар. При этом было обнаружено, см. табл. 4, что содержание М1 в результате дополнительной обработки повысилось на 1 вес.% (с 49 до 50 вес.%).

Таблица 4

	М1 (вес. %)	Выход этена (370°C, 33 мл/мин) (%)	Выход этена (400°C, 33 мл/мин) (%)	Выход этена (400°C, 60 мл/мин) (%)
Перед дополнительной обработкой	49	22,0	39,2	27,1
После дополнительной обработки	50	22,7	40,0	30,2

Фиг. 3 показывает вариант осуществления изобретения для окислительного дегидрирования алкана

в соответствующий алкен, например этан в этен, с применением катализатора К' согласно изобретению.

Согласно этому варианту в качестве исходных газов (сырьевой поток Е) в реакторное устройство 1 на катализатор К' подают алкан, в данном случае этан, а также кислород и/или воздух в качестве окислителя 10, причем катализатор является дополнительно обработанным MoVTeNbO_x -катализатором согласно изобретению.

При этом катализатор К' может вводиться в реакторное устройство 1 уже в дополнительно обработанной форме или только там может подвергаться дополнительной обработке ($\text{K} \rightarrow \text{K}'$) путем воздействия водяного пара и/или кислорода с повышением содержания фазы М1.

В присутствии катализатора К' этан окислительно дегидрируется с образованием этиленсодержащего продуктового потока Р (вместо этана в качестве сырья подходят также, в частности, пропан и/или бутан). При этом речь идет о сильно экзотермическом процессе. В частности, при образовании побочных продуктов в результате переокисления до CO и CO_2 выделяется непропорционально много тепла. Поэтому для удержания реакции вне областей взрывного горения в реакторное устройство 1 вводят инертный разбавитель V, который может содержать, например, водяной пар 11.

Этиленсодержащий поток вещества Р отбирают из реакторного устройства 1 и охлаждают 12 за счет сырья Е, затем дополнительно охлаждают 9, 8 и в сепараторе 2 разделяют на жидкую фазу и газовую фазу. Жидкая фаза состоит в основном из воды и сбрасывается 7 или, при необходимости, испаряется 9 за счет продуктового потока Р для образования водяного пара 11.

В установке 3 удаления CO_2 из продуктового потока Р удаляют 5 содержащийся в нем CO_2 .

После установки 3 удаления CO_2 продуктовый поток Р течет в секцию разложения 3', в которой инертные вещества 4 (например, N_2 , Ar , He), а также непрореагировавший этан Е' удаляют из продуктового потока Р, и возвращается в реакторное устройство 1 или в сырье Е, причем инертные вещества 4 можно вернуть в реакторное устройство 1 как разбавитель V или при необходимости вывести 6 из процесса.

Реакторное устройство 1 может быть сконструировано для работы как в изотермическом, так и в адиабатическом режиме.

В качестве технологических данных для реакторного устройства 1 в форме изотермического реактора, выполненного, например, как реактор на расплавленных солях, можно использовать, например, следующие параметры:

давление в реакторном устройстве 1 от 0,5 до 35 бар, предпочтительно от 1 до 5 бар, особенно предпочтительно от 2 до 10 бар;

температура в реакторном устройстве 1 от 250 до 650°C, предпочтительно от 280 до 550°C, особенно предпочтительно от 350 до 480°C;

состав сырья (сырьевой поток Е):

предпочтительно 5-60 об.% этана, 1-40 об.% O_2 , 0-70 об.% H_2O , остальное N_2 ,

предпочтительно 10-55 об.% этана, 5-35 об.% O_2 , 0-60 об.% H_2O , остальное N_2 ,

особенно предпочтительно 30-50 об.% этана, 10-30 об.% O_2 , 0-50 об.% H_2O , остальное N_2 ;

WHSV (среднечасовая скорость подачи сырья) предпочтительно составляет от 1,0 до 40 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$, предпочтительно от 2 до 25 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$, особенно предпочтительно от 5 до 20 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$.

В качестве технологических данных для реакторного устройства 1 в форме адиабатического реактора можно использовать, например, следующие параметры:

давление в реакторном устройстве 1 от 0,5 до 35 бар, предпочтительно от 1 до 15 бар, особенно предпочтительно от 2 до 10 бар;

температура в реакторном устройстве 1 от 250 до 650°C, предпочтительно от 280 до 550°C, особенно предпочтительно от 350 до 480°C;

состав сырья (входной поток Е):

предпочтительно 1-20 об.% этана, 1-15 об.% O_2 , 10-95 об.% H_2O , остальное N_2 ,

предпочтительно 1-15 об.% этана, 1-10 об.% O_2 , 20-90 об.% H_2O , остальное N_2 ,

особенно предпочтительно 2-8 об.% этана, 1-5 об.% O_2 , 25-80 об.% H_2O , остальное N_2 ,

WHSV предпочтительно составляет от 2,0 до 50 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$, предпочтительно от 5 до 30 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$, особенно предпочтительно от 10 до 25 $\text{кг C}_2\text{H}_6/\text{ч}/\text{кг}_{\text{кат}}$;

доля инертного материала в неподвижном слое, соответственно в катализаторе К, К', предпочтительно составляет 30-90 об.%, предпочтительно 50-85 об.%, особенно предпочтительно 60-80 об.%. Факкультативный второй или следующий неподвижный слой может быть выполнен без инертного материала.

Следующим аспектом является предотвращение образования взрывоопасной атмосферы, чтобы исключить угрозу для человека, установки и окружающей среды.

В секции разложения 3' в результате частичного разложения продуктового потока Р может происходить накопление непрореагировавшего кислорода в парциальных потоках, так что здесь снова может получиться критический состав. Такого состава следует избегать. Согласно уровню техники это делается, например, путем применения промывки, адсорбентов или путем направленной реакции освобождения

от непрореагировавшего O_2 (см., например, US 2010/0256432). Однако это означает дополнительные капитальные и производственные затраты, а также загрязнение окружающей среды.

Однако в случае катализатора K' согласно изобретению можно обойтись без таких дополнительных аппаратов, благодаря эксплуатации реакторного устройства 1 таким образом, чтобы на выходе реактора всегда достигалась только минимальная концентрация O_2 .

Это можно использовать также при эксплуатации реактора многоступенчатой конструкции, в котором на первой ступени добавляют лишь незначительные количества O_2 , так что здесь возможна надежная работа вне релевантных областей взрывного горения. Кроме того, это способствует селективному образованию этилена и подавляет дальнейшее окисление с образованием CO и CO_2 . Кроме того, можно лучше контролировать тепловыделение, так как тепло выделяется только при окислении, то есть только в присутствии соответствующего количества O_2 . Затем на каждой следующей ступени реактора производится новая подача соответствующего количества O_2 . Между ступенями реакции можно также по выбору осуществлять промежуточное охлаждение. В предельном случае речь может идти даже о реакционном аппарате, который содержит соответствующую ступенчатую подачу O_2 . Такой режим процесса возможен только с подходящим надежным катализатором K', какой может быть предоставлен настоящим изобретением.

Пример 6.

Чтобы оптимизировать окислительное дегидрирование (например, этана в этен), желательно достичь очень низкой концентрации O_2 на выходе реактора. Это означает низкую концентрацию кислорода в загрузке E реакторного устройства 1. Однако это угрожает стабильности $MoVTaNbO_x$ -катализаторов, так как при температуре реакции этот материал восстанавливается в отсутствие O_2 , что сопровождается потерей структуры M1 и необратимой деактивацией.

Поэтому в реакторное устройство 1 при $430^\circ C$ и давлении 1 бар вводили разные концентрации кислорода, чтобы установить минимальную концентрацию O_2 , которую можно применять в процессе ODH без слишком сильного снижения стабильности катализатора K'. В эксперименте, представленном на фиг. 3, проводили измерения через 2 ч при $430^\circ C$ при уменьшающейся концентрации O_2 , исходя из начального значения 9,1 мол.% (мольное отношение к этену 1:1) до 1 мол.%.

При этом фиг. 4 показывает на нижней абсциссе D время (в часах), а на верхней абсциссе G концентрацию O_2 (мол.%) на входе в реакторное устройство, причем по ординате F отложена конверсия O_2 или C_2H_6 в %. Полный поток удерживали на значении 33 мл/мин на 300 мг катализатора K', состав сырья (E) составлял 9,1 мол.% C_2H_6 , x мол.% O_2 , остальное He (100-9,1 - x мол.%). После каждого измерения концентрацию O_2 снова за 2 ч повышали до начального значения (9,1 мол.% O_2), чтобы проверить, что деактивации $MoVTaNbO_x$ -катализатора не было. В этих условиях наблюдалось, что конверсия O_2 могла достигать максимум 90%, не вызывая необратимой деактивации катализатора.

Фиг. 5 показывает на нижней абсциссе D время в часах, а на верхней абсциссе G' концентрацию O_2 на входе в реакторное устройство (мол.%), причем по ординате F' отложены выходы CO, CO_2 и C_2H_4 в %. При этом видно, в частности, что и при 4 мол.% O_2 в загрузке E, когда содержание O_2 на выходе из реакторного устройства составляет от 1 до 0,5 мол.%, не происходило значительной деактивации катализатора K' через 80 ч при 90%-ной конверсии O_2 .

Таким образом, это показывает надежность катализатора K', оптимизированного благодаря дополнительной обработке согласно изобретению, который позволяет с успехом работать при низких концентрациях кислорода на выходе из реакторного устройства 1.

Пример 7.

Поток газа 24,63 Нл/ч, состоящий из 81,8 об.% N_2 , 9,1 об.% O_2 и 9,1 об.% этана, проводят через засыпку катализатора (длина 72 мм), состоящую из 4,0 г $MoV_aTe_bNb_cO_x$ -катализатора K' согласно изобретению, который был дополнительно обработан паром, и из 22,7 г инертного материала (шарики стеклянной дробин, диаметр ок. 2 мм), которые находятся в трубчатом реакторе с электрообогревом. Давление при температуре от 370 до $400^\circ C$ варьировалось от 1 до 5 бар. Продуктовый газ охлаждали в теплообменнике посредством водяного охлаждения и затем анализировали состав методом газовой хроматографии. При этом в результате расчета получены конверсии и селективности, приведенные в следующей табл. 5.

Таблица 5

Температура		1,0 бар изб.	2,5 бар изб.	5,0 бар изб.
370°C	Конверсия этана [%]	20,94	32,99	37,91
	Селективность по этену [%]	>99	96,23	89,12
	Выход этена [%]	21,61	31,74	37,91
400°C	Конверсия этана [%]	37,18	50,87	61,95
	Селективность по этену [%]	92,86	87,22	77,72
	Выход этена [%]	34,53	44,37	48,14

Список позиций

- 1 - реакторное устройство;
- 2 - сепаратор;
- 3 - удаление CO₂;
- 3' - секция разложения;
- 4 - инертные компоненты;
- 5, 6, 7 - продувка;
- 8, 9, 12 - теплообменник;
- 10 - окислитель;
- 11 - водяной пар;
- V - разбавитель, например водяной пар;
- E - сырье;
- E' - этан;
- P - продуктовый поток;
- K - катализатор (необработанный);
- K' - катализатор, дополнительно обработанный.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, причем катализатор получают в форме металлоксидного катализатора, который представляет собой металлоксидный катализатор, содержащий элементы Mo, V, Te, Nb, и при этом катализатор получают обжигом смеси-предшественницы катализатора, отличающийся тем, что катализатор (K) после обжига подвергают дополнительной обработке для повышения содержания фазы M1 в катализаторе (K), при этом катализатор (K) для получения дополнительно обработанного катализатора (K') приводят в контакт с водяным паром при давлении ниже 80 бар, причем контакт катализатора (K) с водяным паром при дополнительной обработке осуществляют при температуре в диапазоне от 300 до 600°C, и/или приводят в контакт с кислородом, причем при обжиге катализатор (K) помещают в кислородсодержащую атмосферу при температуре в диапазоне от 175 до 250°C, а затем помещают в поток инертного газа при температуре в диапазоне от 600 до 650°C, а контакт катализатора (K) с кислородом при дополнительной обработке осуществляют при температуре в диапазоне от 300 до 600°C, причем кислород, с которым осуществляют контакт катализатора при дополнительной обработке, подают в виде чистого кислорода, в виде воздуха, в виде обогащенного кислородом воздуха, обедненного кислородом воздуха или в виде смеси газов, содержащей по меньшей мере 20 об.% кислорода, а также по меньшей мере один другой газ, выбранный из гелия, аргона и азота.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор является катализатором в форме $\text{MoV}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{O}_x$, где а составляет от 0,05 до 0,4, предпочтительно от 0,12 до 0,25, b составляет от 0,02 до 0,2, предпочтительно от 0,04 до 0,1 и с составляет от 0,05 до 0,3, предпочтительно от 0,1 до 0,18.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор (K) при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром на период времени от 1 ч до 1 недели.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор (K) при дополнительной обработке приводят в контакт с кислородом на период времени в диапазоне от 1 до 5 ч.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор (K) при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром и/или кислородом при давлении в диапазоне от 0,5 до 50 бар, предпочтительно от 1,5 до 20 бар.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор (K) при дополнительной обработке приводят в контакт со смесью, содержащей водяной пар и кислород, или тем, что катализатор при дополнительной обработке приводят в контакт с водяным паром или кислородом поочередно.

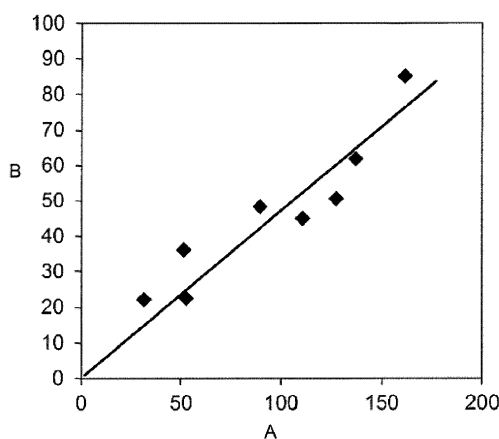
7. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что кислород для дополнительной обработки катализатора (К) получают посредством адсорбции при переменном давлении.

8. Способ окислительного дегидрирования алканов, в котором сырьевой поток (Е), содержащий алкан, доставляют в реакторное устройство (1) к дополнительно обработанному катализатору (К'), где в результате окислительного дегидрирования алкана кислородом в присутствии данного дополнительно обработанного катализатора (К') образуется алкансодержащий продуктовый поток (Р), причем указанный дополнительно обработанный катализатор (К') получают способом по любому из пп.1-7.

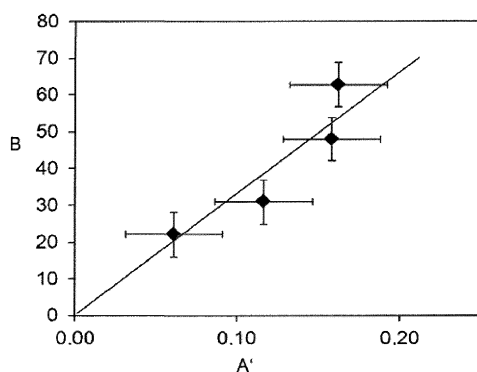
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что катализатор (К) подвергают дополнительной обработке вне реакторного устройства (1) и затем вводят в реакторное устройство (1), или тем, что катализатор (К) подвергают дополнительной обработке в реакторном устройстве (1).

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что катализатор (К, К') дополнительно разбавляют инертным материалом.

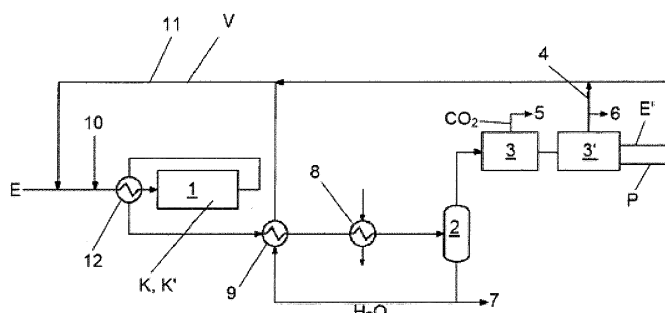
11. Способ по одному из пп.8-10, отличающийся тем, что в реакторное устройство (1) вводят разбавитель (V), который является инертным или содержит по меньшей мере один инертный компонент, чтобы контролировать тепловой эффект при окислительном дегидрировании алкана, причем в качестве разбавителя используется одно из следующих веществ или комбинация нескольких из следующих веществ: водяной пар, азот, воздух.



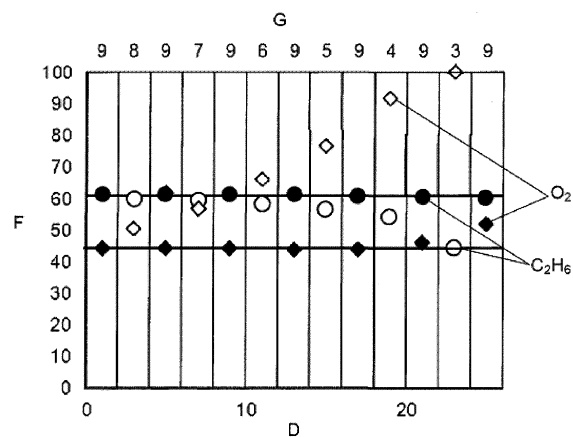
Фиг. 1



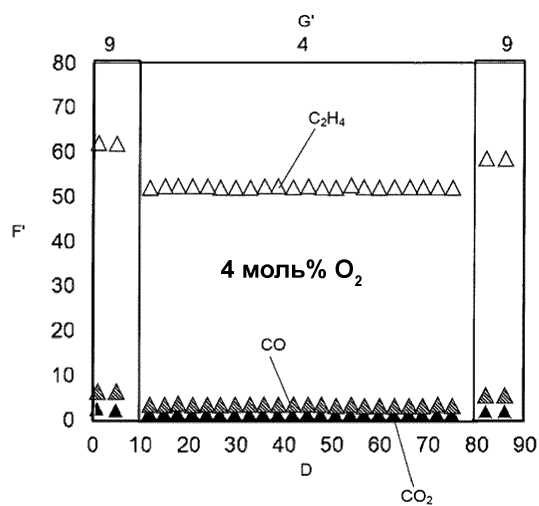
Фиг. 2



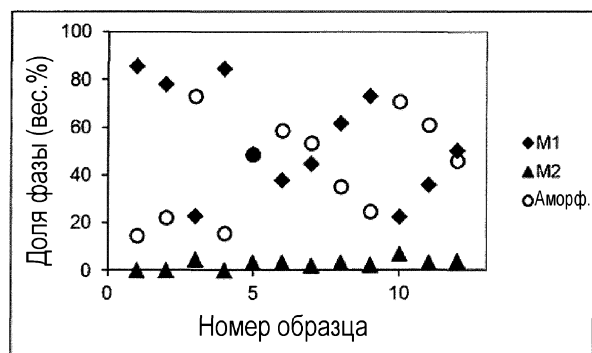
Фиг. 3



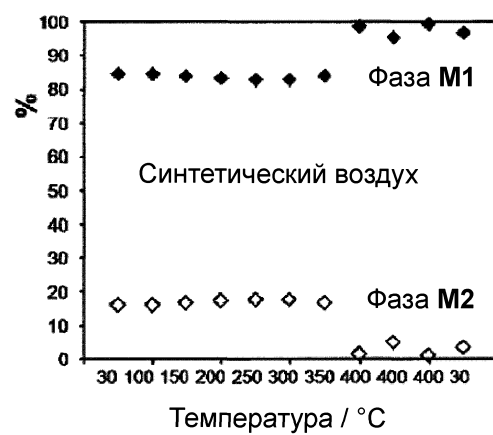
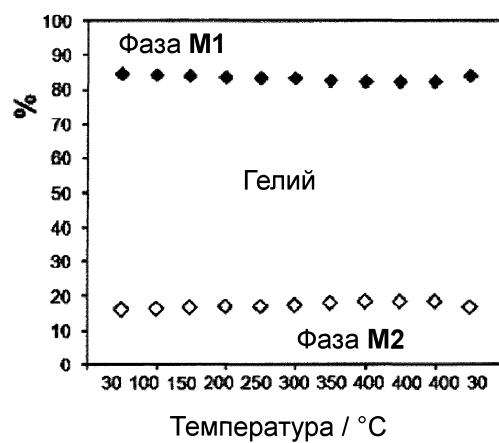
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

