



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/08 (2020.02); B01J 37/04 (2020.02); B01J 37/00 (2020.02); B01J 23/887 (2020.02); C07C 253/26 (2020.02); C07C 255/08 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018144013, 09.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.06.2017

Дата регистрации:
04.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.06.2016 JP 2016-118186

(43) Дата публикации заявки: 14.07.2020 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 04.08.2020 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.01.2019

(86) Заявка РСТ:
JP 2017/021543 (09.06.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/217343 (21.12.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

АИКИ Сота (JP),
ФУКУДЗАВА Акиёси (JP)

(73) Патентообладатель(и):

АСАХИ КАСЕИ КАБУСИКИ КАЙСЯ
(JP)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP 2015188802 A, 02.11.2015. US
4264476 A1, 28.04.1981. RU 2575346 C2,
20.02.2016. JP 2006061888 A, 09.03.2006. US
20040171861 A1, 02.09.2004. US 6777571 B2,
17.08.2004. US 6825380 B2, 30.11.2004.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА АММОКСИДИРОВАНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения катализатора аммоксидирования, где катализатор аммоксидирования имеет состав, представленный следующей формулой (1): $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ (1), где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима,

иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода,

необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомных валентностей других присутствующих в формуле элементов, где указанный способ включает: стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты; стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала при температуре в интервале от 30 до 45°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензии предшественника; стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем

самым сухих частиц; и стадию обжига высушенных частиц, причем суспензия предшественника имеет вязкость от 1 до 100 сП. Также изобретение относится к способам получения акрилонитрила и к катализатору аммоксидирования для получения акрилонитрила. Технический результат заключается в получении катализатора аммоксидирования, позволяющего получить высокий выход акрилонитрила и обладающий устойчивостью к истиранию. 5 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 49 пр.

RU 2 7 2 9 0 7 0 C 2

RU 2 7 2 9 0 7 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/08 (2006.01)*B01J 37/04* (2006.01)*B01J 37/00* (2006.01)*B01J 23/887* (2006.01)*C07C 253/26* (2006.01)*C07C 255/08* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 37/08 (2020.02); *B01J 37/04* (2020.02); *B01J 37/00* (2020.02); *B01J 23/887* (2020.02); *C07C 253/26* (2020.02); *C07C 255/08* (2020.02)

(21)(22) Application: **2018144013, 09.06.2017**

(24) Effective date for property rights:
09.06.2017

Registration date:
04.08.2020

Priority:

(30) Convention priority:
14.06.2016 JP 2016-118186

(43) Application published: **14.07.2020 Bull. № 20**(45) Date of publication: **04.08.2020 Bull. № 22**(85) Commencement of national phase: **14.01.2019**

(86) PCT application:
JP 2017/021543 (09.06.2017)

(87) PCT publication:
WO 2017/217343 (21.12.2017)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**AIKI, Shota (JP),
FUKUZAWA, Akiyoshi (JP)**

(73) Proprietor(s):

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)

(54) **METHOD OF PRODUCING AMMOXIDATION CATALYST AND A METHOD OF PRODUCING ACRYLONITRILE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing an ammoxidation catalyst, wherein the ammoxidation catalyst has a composition represented by following formula (1): $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ (1), where X is at least one element selected from the group consisting of nickel, cobalt, magnesium, calcium, zinc, strontium and barium; Y is at least one element selected from a group, consisting of cerium, chromium, lanthanum, neodymium, yttrium, praseodymium, samarium, aluminum, gallium and indium; Z is at least one element selected from a group consisting of

potassium, rubidium and cesium; provided that in element X cobalt content is 20 atomic % or more and/or fraction of magnesium is 20 atomic % or less; a, b, c, d and e satisfy conditions $0.1 \leq a \leq 2.0$; $0.1 \leq b \leq 3.0$; $0.1 \leq c \leq 10.0$; $0.1 \leq d \leq 3.0$ and $0.01 \leq e \leq 2.0$; respectively; and f is the number of oxygen atoms required to satisfy atomic valence requirements of other elements present in the formula, where said method comprises: step (i) for preparing a suspension of starting material containing molybdenum, bismuth, iron and a carboxylic acid compound; stage (ii) of mixing initial material suspension at temperature in range from 30 to 45 °C

for 20 minutes to 8 hours, thereby obtaining a precursor suspension; spray drying the precursor suspension to obtain dry particles; and the dried particles burning stage, wherein the precursor suspension has viscosity of 1 to 100 cP. Invention also relates to methods of producing acrylonitrile and an ammoxidation catalyst

for producing acrylonitrile.

EFFECT: technical result consists in obtaining an ammoxidation catalyst, which enables to obtain high yield of acrylonitrile and has resistance to abrasion.

7 cl, 2 tbl, 49 ex

R U 2 7 2 9 0 7 0 C 2

R U 2 7 2 9 0 7 0 C 2

Область техники

[0001]

Данное изобретение относится к способу получения катализатора аммоксидирования и способу получения акрилонитрила.

5 Предшествующий уровень техники

[0002]

Реакция для получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена с аммиаком в присутствии молекулярного кислорода известна как «реакция аммоксидирования», и эту реакцию применяют в качестве способа промышленного

10 производства акрилонитрила.

[0003]

В данной реакции применяют оксидный катализатор для достижения подходящего выхода акрилонитрила. Например, катализатор, содержащий Mo-Bi-Fe или Fe-Sb в качестве основных компонентов, применяют в промышленном масштабе. Также

15 известны катализаторы, полученные посредством добавления дополнительных элементов к вышеуказанным основным компонентам, для того, чтобы достигнуть дополнительно улучшенного выхода акрилонитрила(см., например, Патентные документы 1 и 2).

[0004]

20 С другой стороны, были также сделаны попытки улучшить выход акрилонитрила посредством не только улучшения композиции металлов, но также посредством улучшения стадии получения катализатора. Например, Патентный документ 3 описывает способ получения катализатора аммоксидирования, содержащего молибден, висмут и железо в качестве основных компонентов, в котором к суспензии исходного материала

25 добавляют координационное органическое соединение.

[0005]

Патентный документ 4 описывает способ получения катализатора для получения акрилонитрила, причем данный способ включает регулирование температуры суспензии, содержащей молибден, висмут, железо, вольфрам и т.п., в интервале от 30 до 70°C.

30 Список ссылок

Патентные документы

[0006]

Патентный документ 1: Выложенная заявка на патент Японии № 2013-169482

Патентный документ 2: Выложенная заявка на патент Японии № 2008-212779

35 Патентный документ 3: Выложенная заявка на патент Японии № 2013-17917

Патентный документ 4: Выложенная заявка на патент Японии № 2008-237963

Сущность изобретения

Техническая проблема

[0007]

40 Катализатор, полученный способом, описанным в Патентном документе 3, значительно улучшает селективность получения акрилонитрила, однако данный катализатор изнашивается при промышленном применении в качестве катализатора в псевдооживленном слое на протяжении длительного периода времени, и выход акрилонитрила и текучесть катализатора могут быть ухудшены в некоторых случаях.

45 Кроме того, катализатор, описанный в Патентном документе 4, ухудшает дисперсность металлических компонентов, что лишь уменьшает выход акрилонитрила, вследствие того, что карбоновая кислота не добавлена к суспензии. Как описано выше, катализатор аммоксидирования, проявляющий высокий выход акрилонитрила и обладающий

устойчивостью к истиранию, чтобы выдерживать долговременное применение в качестве псевдооживленного слоя катализатора, не может быть получен посредством способов получения катализатора, описанных в Патентных документах 1-4.

[0008]

5 Данное изобретение было выполнено при принятии во внимание указанных проблем, и целью данного изобретения является разработка способа получения катализатора аммоксидирования, предоставляющего высокий выход акрилонитрила и обладающего сопротивлением истиранию, чтобы выдерживать долговременное применение в качестве псевдооживленного слоя катализатора, и способа получения акрилонитрила.

10 Решение проблемы

[0009]

Авторы данного изобретения провели исследования, чтобы разрешить проблемы, и нашли, что проблемы могут быть решены посредством регулирования в пределах определенного интервала условий, относящихся к температуре и времени перемешивания
15 во время получения катализатора, выполнив тем самым данное изобретение.

[0010]

А именно, данное изобретение состоит в следующем.

[1]

Способ получения катализатора аммоксидирования, причем данный способ включает:
20 стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты;

стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала при температуре в интервале от 30 до 50°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензии предшественника;

25 стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым сухих частиц; и

стадию обжига высушенных частиц.

[2]

Способ получения катализатора аммоксидирования в соответствии с [1], где суспензия
30 предшественника имеет вязкость от 1 до 100 сП.

[3]

Способ получения катализатора аммоксидирования в соответствии с [1] или [2], где катализатор аммоксидирования имеет состав, представленный следующей формулой (1):

35 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ (1);

где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по
40 меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям
45 атомных валентностей других присутствующих в формуле элементов.

[4]

Способ получения катализатора аммоксидирования в соответствии с любым пунктом [1] - [3], где содержание соединения карбоновой кислоты в суспензии предшественника

составляет от 0,01 до 0,10 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов, составляющих катализатор аммоксидирования.

[5]

Способ получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, где применяют катализатор аммоксидирования, полученный способом в соответствии с любым из пунктов [1] - [4].

[6]

Способ получения акрилонитрила, причем данный способ включает:

стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты;

стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала при температуре в интервале от 30 до 50°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензии предшественника;

стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым сухих частиц;

стадию обжига высушенных частиц, с получением тем самым катализатора аммоксидирования; и

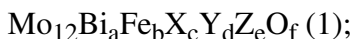
стадию реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака в присутствии катализатора аммоксидирования, с получением тем самым акрилонитрила.

[7]

Способ получения акрилонитрила в соответствии с пунктом [6], где суспензия предшественника имеет вязкость от 1 до 100 сП.

[8]

Способ получения акрилонитрила в соответствии с пунктом [6] или [7], где катализатор аммоксидирования имеет состав, представленный следующей формулой (1):



где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомных валентностей других присутствующих в формуле элементов.

[9]

Способ получения акрилонитрила в соответствии с любым пунктом [6] - [8], где содержание соединения карбоновой кислоты в суспензии предшественника составляет от 0,01 до 0,10 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов, составляющих катализатор аммоксидирования.

[10]

Катализатор аммоксидирования для получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, содержащий молибден, висмут и железо,

где катализатор аммоксидирования удовлетворяет обоим приведенным ниже

требованиям (1) и (2):

Требование (1): выход акрилонитрила при реакции аммоксидирования пропилена, который рассчитан посредством представленного ниже метода измерения А, составляет 84,1% или более; и

5 Требования (2): потери от истирания катализатора аммоксидирования, которые рассчитаны посредством представленного ниже метода измерения В, составляют 0,9% или менее;

[Метод измерения А]

10 стеклянную трубу, имеющую внутренний диаметр 25 мм, причем данная стеклянная труба имеет 16 проволочных сеток 10 меш, встроенных с интервалом 1 см, применяют в качестве реактора, 50 см³ катализатора аммоксидирования загружают в реактор, температуру реакции устанавливают при 430°C, и реакционное давление устанавливают при 0,17 МПа, смешанный газ из пропилена, аммиака, кислорода и гелия, который содержит 9% по объему пропилена, пропускают через реактор, и выход акрилонитрила, 15 полученного посредством реакции аммоксидирования, вычисляют посредством приведенного ниже выражения:

Удельная потребность в серной кислоте (кг/т-АН)=(Масса серной кислоты, требующейся для нейтрализации непрореагировавшего аммиака (кг))/(Масса полученного акрилонитрила (т))

20
$$\text{Время контакта (с)} = (\text{Количество катализатора (см}^3\text{)}) / (\text{Расход смешанного газа (см}^3\text{ при норм. условиях/с)}) \times 273 / (273 + \text{Температура реакции (}^\circ\text{C)}) \times (\text{Реакционное давление (МПа)}) / 0,10$$

Степень превращения пропилена (%)=(Потребленный пропилен (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

25
$$\text{Выход акрилонитрила (\%)} = (\text{Полученный акрилонитрил (моль)}) / (\text{Поданный пропилен (моль)}) \times 100$$

где объемное отношение аммиака к пропилену устанавливают таким образом, что удельная потребность серной кислоты, определенная посредством данного выражения, составляет 20±2 кг/т-АН (акрилонитрила); объемное отношение кислорода к пропилену 30 устанавливают таким образом, что концентрация кислорода в газе на выходе реактора составляет 0,2±0,02% по объему; и, посредством изменения расхода смешанного газа, время контакта, определенное посредством вышеуказанного выражения, изменяют, чтобы тем самым установить степень превращения пропилена, определенную посредством данного выражения, составляющую 99,3±0,2%;

35 [Способ измерения В]

Сопротивление истиранию катализатора аммоксидирования измеряют в соответствии с методом, описанным в «Методы испытаний для катализатора флюид-каталитического крекинга (Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst)», American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57, чтобы рассчитать потери от истирания, определяемые следующим образом:

40
$$\text{Потери от истирания (\%)} = R / (S - Q) \times 100$$

где Q представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания в течение периода времени от 0 до 5 часов, R представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания во время периода времени от 5 до 20 часов; и S представляет массу (г) 45 катализатора, поданного для испытания.

[11]

Катализатор аммоксидирования в соответствии с [10], имеющий состав, представленный приведенной ниже формулой (1):

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ (1);

где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомных валентностей других элементов, присутствующих в формуле элементов.

[12]

Способ получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, в котором применяют катализатор аммоксидирования в соответствии с [10] или [11].

Преимущества данного изобретения

[0011]

В соответствии с данным изобретением, может быть предложен способ получения катализатора аммоксидирования, дающего высокий выход акрилонитрила и имеющего подходящее сопротивление истиранию, чтобы выдерживать долговременное применение в качестве псевдооживленного слоя катализатора, и способ получения акрилонитрила.

Описание вариантов осуществления

[0012]

Далее в данном документе, вариант осуществления данного изобретения будет описан более подробно (далее в данном документе, просто со ссылкой на «представляемый вариант осуществления»), однако данное изобретение не ограничивается представленным ниже вариантом осуществления и может быть модифицировано различным образом в пределах объема данного изобретения.

[0013]

[Способ получения катализатора аммоксидирования]

Способ получения катализатора аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления включает: стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты; стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала в температурном интервале от 30 до 50°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензию предшественника; стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым сухие частицы; и стадию обжига высушенных частиц.

[0014]

Посредством предоставления способу получения катализатора аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления возможности обладать вышеописанными составляющими, может быть получен катализатор аммоксидирования, проявляющий высокую селективность в отношении акрилонитрила и обладающий подходящим сопротивлением истиранию, чтобы выдерживать долговременное применение в качестве псевдооживленного слоя катализатора. Авторы данного изобретения рассматривают это следующим образом. Активные центры в реакции аммоксидирования присутствуют в молибдате, содержащем висмут, однако высокая селективность в отношении получения акрилонитрила не может быть получена посредством одного лишь молибдата, содержащего висмут. Полагают, что

комплексообразование висмутсодержащего молибдата с железосодержащим молибдатом и молибдатом, который содержит другой металл, улучшает селективность в отношении получения акрилонитрила. А именно, полагают, что диспергирование каждого металлического компонента в качестве дискретного компонента без вызывания его агрегирования на стадии суспензии предшественника, чтобы тем самым создавать состояние, в котором висмутсодержащий молибдат легко подвергается комплексообразованию посредством молибдата, который содержит другой металл, способствует улучшению в селективности в отношении получения акрилонитрила. Кроме того, полагают, что посредством предотвращения агрегирования металлов и частиц носителя в суспензии предшественника, сопротивление истиранию катализатора улучшено. Однако механизм действия не ограничивается тем, что описано выше.

[0015]

(Состав)

Катализатор аммоксидирования в представляемом варианте осуществления содержит молибден, висмут и железо в качестве основных компонентов. Молибден играет роль в качестве места адсорбции пропилена и места активирования аммиака. Кроме того, висмут играет роль в активировании пропилена и абстрагировании α -водорода, с получением π -аллильных компонентов. Кроме того, железо играет роль в подаче кислорода, имеющегося в газовой фазе, к каталитически активным центрам посредством трехвалентного/двухвалентного окислительно-восстановительного процесса.

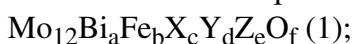
[0016]

Кроме того, необязательный компонент, который может быть содержаться в катализаторе аммоксидирования в представляемом варианте осуществления, не ограничивается особым образом, и его примеры включают по меньшей мере один элемент X, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария, по меньшей мере один элемент Y, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия, и по меньшей мере один элемент Z, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия. Элемент X образует молибдат, имеющий умеренное количество дефектов кристаллической решетки и участвующий в передаче кислорода в объемном сглаживании. Кроме того, доля кобальта и магния в элементе X предоставляют значительное влияние на сопротивление истиранию катализатора. Авторы данного изобретения нашли, что, когда доля кобальта элемента X становится большой, и/или доля магния, содержащегося в элементе X, становится небольшой, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что селективность в отношении получения акрилонитрила становится высокой, что является предпочтительным, однако вязкость суспензии предшественника при менее чем 30°C на стадии (ii) становится высокой, и сопротивление истиранию результирующего катализатора становится низким. А именно, когда количество кобальта составляет 20 атомных % или более и/или количество магния составляет 20 атомных % или менее элемента X, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вязкость суспензии предшественника при менее чем 30°C на стадии (ii) становится высокой, и сопротивление истиранию результирующего катализатора становится низкой. Однако в способе получения в соответствии с представляемым вариантом осуществления, посредством перемешивания суспензии исходного материала при температуре 30°C или более на стадии (ii), таким образом, что вязкость суспензии предшественника не будет становиться высокой, сопротивление истиранию результирующего катализатора может быть сделана подходящим образом, даже в случае количества кобальта 20 атомных % или более и/или количества магния 20

атомных % или менее для элемента X. Элемент Y, так же как железо, обладает окислительно-восстановительной функцией в катализаторе. Кроме того, элемент Z участвует в сдерживании реакции разложения основного продукта и исходного материала посредством блокирования кислотных центров, имеющих на поверхности катализатора.

[0017]

А именно, катализатор аммоксидирования, полученный способом получения катализатора аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления предпочтительно имеет состав, представленный приведенной ниже формулы (1). Посредством предоставления возможности катализатору аммоксидирования иметь такой состав, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что селективность акрилонитрила дополнительно улучшена.



В формуле (1),

X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария, Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана, неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия, и Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия;

a представляет атомное отношение висмута к 12 атомам молибдена и составляет $0,1 \leq a \leq 2,0$, предпочтительно $0,15 \leq a \leq 1,0$ и более предпочтительно $0,2 \leq a \leq 0,7$;

b представляет атомное отношение железа к 12 атомам молибдена и составляет $0,1 \leq b \leq 3,0$, предпочтительно $0,15 \leq b \leq 2,5$ и более предпочтительно $1,0 \leq b \leq 2,0$;

c представляет атомное отношение X к 12 атомам молибдена и составляет $0,1 \leq c \leq 10,0$, предпочтительно $3,0 \leq c \leq 9,0$ и более предпочтительно $5,0 \leq c \leq 8,5$;

d представляет атомное отношение Y к 12 атомам молибдена и составляет $0,1 \leq d \leq 3,0$, предпочтительно $0,2 \leq d \leq 2,0$ и более предпочтительно $0,3 \leq d \leq 1,5$;

e представляет атомное отношение Z к 12 атомам молибдена и составляет $0,01 \leq e \leq 2,0$, предпочтительно $0,05 \leq e \leq 1,0$; и

f представляет атомное отношение кислорода к 12 атомам молибдена и число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомной валентности других имеющихся элементов.

[0018]

В случае, когда акрилонитрил производят в промышленном масштабе, обычно выбирают реакцию в псевдооживленном слое, в котором катализатор флюидизирован посредством реакционного газа. Поэтому, катализатор аммоксидирования предпочтительно имеет предварительно заданную или более высокую прочность. С этой точки зрения, катализатор аммоксидирования может поддерживаться носителем. Носитель для катализатора аммоксидирования не ограничивается особым образом, и его примеры включают оксиды, такие как кремнезем, глинозем, диоксид титана и диоксид циркония. Среди них, кремнезем, посредством которого уменьшение селективности акрилонитрила является небольшой, и устойчивость к истиранию и прочность частиц катализатора может быть значительно улучшена, является подходящим в качестве носителя.

[0019]

Содержание носителя составляет предпочтительно от 30 до 70% по массе, более предпочтительно от 35 до 65% по массе, в расчете на общую массу катализатора

аммоксидирования и носителя. Посредством предоставления содержания носителя, составляющего 30% по массе или более, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что устойчивость к истиранию и прочность частиц катализатора дополнительно улучшена. Посредством предоставления содержание носителя, составляющего 70% по массе или менее, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что селективность акрилонитрила дополнительно улучшена.

[0020]

Исходный материал для кремнезема, применяемого в качестве носителя, не ограничивается особым образом, однако золь кремниевой кислоты является предпочтительным. Диаметр первичных частиц кремнезема, содержащегося в золе кремниевой кислоты, не ограничивается особым образом, и различные виды кремнезема, каждый из которых имеет разный диаметр первичных частиц, могут быть смешаны и использованы.

[0021]

[Способ получения катализатора аммоксидирования]

[Стадия (i)]

Стадия (i) является стадией получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты. В этом случае, при необходимости, кремнезем и вода могут быть дополнительно примешаны. На стадии (i), порядок смешивания соответствующих компонентов не ограничивается особым образом, и, например, суспензия исходного материала может быть получена посредством приготовления раствора, содержащего молибден, и последующего смешивания других металлических компонентов и соединения карбоновой кислоты с этим раствором.

[0022]

Исходный материал для каждого компонента, применяемого для получения суспензии исходного материала, является предпочтительно солью, которая растворима в воде или азотной кислоте. Исходный материал для каждого элемента из молибдена, висмута и железа не ограничивается особым образом, и его примеры включают соли аммония, нитраты, гидрохлориды, сульфаты, соли органической кислоты и неорганические соли, которые растворимы в воде или азотной кислоте. В особенности, соли аммония являются предпочтительными в качестве исходного материала для молибдена. Кроме того, в качестве исходных материалов для висмута и железа, нитраты соответствующих элементов являются предпочтительными. Нитраты являются также предпочтительными в том, что они являются удобными в обращении, и кроме того, они не производят остаточного хлора, который производится в случае, когда применяют хлористоводородную кислоту, или остаточной серы, которая производится в случае, когда применяют серную кислоту. Примеры исходного материала для каждого компонента включают, однако без ограничения ими, парамолибдат аммония, нитрат висмута и нитрата железа (III).

[0023]

В качестве исходного материала для кремнезема, золь кремниевой кислоты является предпочтительным. Предпочтительная концентрация золя кремниевой кислоты в состоянии исходного материала, в котором другие компоненты не примешаны, составляет от 10 до 50% по массе.

[0024]

Суспензия исходного материала содержит соединение карбоновой кислоты. Соединение карбоновой кислоты является типичным координационным органическим соединением, и полагают, что соединение карбоновой кислоты способствует улучшению

дисперсности металлических компонентов посредством связывания с металлическими компонентами. Соединение карбоновой кислоты не ограничивается особым образом, и его примеры включают щавелевую кислоту, виннокаменную кислоту, янтарную кислоту, яблочную кислоту и лимонную кислоту. Среди них, щавелевая кислота и виннокаменная кислота являются предпочтительными, более предпочтительной является щавелевая кислота. Кроме того, исходный материал для кремнезема и исходный материал для щавелевой кислоты предпочтительно смешивают предварительно.

[0025]

Содержание соединения карбоновой кислоты составляет от 0,01 до 0,10 молярных эквивалентов в суспензии предшественника, которая будет описана далее, в расчете на сумму металлических элементов, составляющих катализатор аммоксидирования. Содержание соединения карбоновой кислоты составляет более предпочтительно от 0,02 до 0,09 молярных эквивалентов, еще более предпочтительно от 0,02 до 0,07 молярных эквивалентов. Посредством предоставления содержания соединения карбоновой кислоты, составляющего 0,01 молярных эквивалентов или более, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что выход акрилонитрила результирующего катализатора дополнительно улучшен. Кроме того, посредством предоставления содержания соединения карбоновой кислоты, составляющего 0,10 молярных эквивалентов или менее, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что тепловыделение вследствие разложения или диффузии соединения карбоновой кислоты или растрескивание частиц катализатора подавляется на стадии получения катализатора, и прочность результирующего катализатора дополнительно улучшена. Содержание соединения карбоновой кислоты может быть отрегулировано в вышеописанных интервалах в соответствии с соотношением добавленных исходных материалов.

[0026]

[Стадия (ii)]

Стадия (ii) является стадией перемешивания суспензии исходного материала при предварительно заданной температуре в течение заданного времени, с получением тем самым суспензии предшественника.

[0027]

Температура во время перемешивания составляет от 30 до 50°C, предпочтительно от 35 до 45°C. Когда температура во время перемешивания составляет от 30 до 50°C, это может способствовать улучшению дисперсности металлических компонентов и компонентов носителя, которые могут содержаться, и получают катализатор, выгодный в отношении выхода акрилонитрила и сопротивления истиранию. В случае, когда температура во время перемешивания ниже чем 30°C, состояние поверхности катализатора может становиться грубым, что вызывает снижение сопротивления истиранию в некоторых случаях. В случае, когда температура во время перемешивания выше чем 50°C, компонент исходного материала, такой как серная кислота, может испаряться, что увеличивает pH суспензии, и металлические компоненты могут агрегировать, что приводит к снижению выхода акрилонитрила в некоторых случаях.

[0028]

Время перемешивания составляет от 20 минут до 8,0 часов, предпочтительно от 2,0 до 5,0 часов. Когда время перемешивания составляет 8,0 часов или менее, сдерживается повторное агрегирование металлических компонентов, дисперсность которых была улучшена, и получают катализатор, выгодный в отношении выхода акрилонитрила и сопротивления истиранию. В случае, когда время перемешивания составляет более чем 8,0 часов, агрегирование металлических компонентов может становиться заметным,

что приводит к снижению выхода акрилонитрила в некоторых случаях. В случае, когда время перемешивания составляет менее чем 20 минут, смешивание металлических компонентов может быть недостаточным и много одиночного оксида может быть сформировано при обжиге, что приводит к снижению выхода акрилонитрила в некоторых случаях.

[0029]

Вязкость суспензии предшественника составляет предпочтительно от 1 до 100 сП, более предпочтительно от 20 до 90 сП и еще более предпочтительно от 30 до 90 сП. Когда вязкость суспензии предшественника составляет 1 сП или более, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вовлечение пузырьков воздуха во время перемешивания дополнительно сдерживается, и получают катализатор, обладающий улучшенным сопротивлением истиранию. Когда вязкость суспензии предшественника составляет 100 сП или менее, агрегирование металлических компонентов дополнительно сдерживается, и получают катализатор, дополнительно улучшенный в отношении выхода акрилонитрила и сопротивления истиранию. Вязкость может быть измерена методом, описанным в Примерах, которые будут описаны далее. Кроме того, вязкость может быть отрегулирована в вышеописанных интервалах в соответствии, например, с температурой суспензии исходного материала, временем перемешивания и скоростью перемешивания. А именно, например, когда температура суспензии исходного материала сделана высокой, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вязкость становится низкой, когда температура суспензии исходного материала сделана низкой, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вязкость становится высокой, когда время перемешивания сделано длительным, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вязкость становится низкой, и когда скорость перемешивания сделана высокой, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что вязкость становится низкой. С этих точек зрения, температуру суспензии исходного материала предпочтительно устанавливают при 35°C или более.

[0030]

[Стадия сушки]

Стадия сушки является стадией сушки распылением суспензии предшественника, полученной на стадии (ii), с получением тем самым сухих частиц. Посредством сушки распылением суспензии предшественника могут быть получены сферические тонкие частицы, подходящие для реакции в псевдоожигенном слое. В качестве устройства для сушки распылением, обычное устройство, такое как устройство с вращающимся диском или устройство соплового типа, может быть применено. Посредством регулирования условий сушки распылением диаметр частиц катализатора может быть отрегулирован. В случае, когда катализатор применяют в качестве псевдоожигенного слоя катализатора, диаметр частиц катализатора составляет предпочтительно от 25 до 180 мкм. Пример условия получения частиц катализатора, имеющих предпочтительный диаметр частиц, включает сушку распылением, выполненную при применении устройства для центробежного распыления, снабженного тарельчатым ротором, установленным в центре верхней части сушилки, и поддержании температуры воздуха на входе сушилки при от 180 до 250°C и температуры на выходе при от 100 до 150°C.

[0031]

[Стадия обжига]

Стадия обжига является стадией обжига высушенных частиц, полученных на стадии сушки. В случае, когда высушенные частицы содержат азотную кислоту, денитрификацию предпочтительно выполняют перед обжигом. Денитрификацию

предпочтительно выполняют при температуре от 150 до 450°C в течение от 1,5 до 3 часов. Обжиг может быть выполнен в воздушной атмосфере. Температура обжига составляет предпочтительно от 550 до 650°C. Посредством предоставления температуры обжига, составляющей 550°C или более, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что рост кристаллов прогрессирует в достаточной степени, и селективность

5 результирующего катализатора в отношении акрилонитрила дополнительно улучшена. Кроме того, посредством предоставления температура обжига, составляющей 650°C или менее, имеет место тенденция, заключающаяся в том, что удельная поверхность катализатора, который может быть получен, увеличена, и реакционная активность в

10 отношении пропилена дополнительно улучшена.

[0032]

[Катализатор аммоксидирования]

Катализатор аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления является катализатором аммоксидирования для получения

15 акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, данный катализатор аммоксидирования содержит молибден, висмут и железо и удовлетворяет обоим из представленных ниже требований (1) и (2).

Требование (1): выход акрилонитрила посредством реакции аммоксидирования пропилена, который рассчитан посредством представленного ниже метода измерения

20 А, составляет 84,1% или более.

Требование (2): потери от истирания катализатора аммоксидирования, которые рассчитаны посредством представленного ниже метода измерения В, составляют 0,9% или менее;

[Метод измерения А]

25 Стеклообразную трубу, имеющую внутренний диаметр 25 мм, стеклообразную трубу, имеющую проволоочные сетки 16 10 меш, встроенные при интервале 1 см, применяют в качестве реактора, 50 см³ катализатора аммоксидирования загружают в реактор, температуру реакции устанавливают при 430°C, и реакционное давление устанавливают при 0,17 МПа, смешанный газ из пропилена, аммиака, кислорода и гелия, смешанный

30 газ, содержащий 9% по объему пропилена, пропускают через реактор, и выход акрилонитрила, полученного посредством реакции аммоксидирования, вычисляют посредством приведенного ниже выражения.

Удельная потребность в серной кислоте (кг/т-АН)=(Масса серной кислоты, требующейся для нейтрализации непрореагировавшего аммиака (кг))/(Масса

35 полученного акрилонитрила (т))

Время контактирования (с)=(Количество катализатора (см³))/(Расход смешанного газа (см³ при норм.условиях/с)) × 273/(273+Температура реакции (°C)) × (Реакционное давление (МПа))/0,10

40 Степень конверсии пропилена (%)=(Потребленный пропилен (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

Выход акрилонитрила (%)=(Полученный акрилонитрил (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

где объемное отношение аммиака к пропилену устанавливают таким образом, что удельная потребность серной кислоты, определенная посредством данного выражения, составляет 20±2 кг/т-АН (акрилонитрила); объемное отношение кислорода к пропилену

45 устанавливают таким образом, что концентрация кислорода в газе на выходе реактора составляет 0,2±0,02% по объему; и, посредством изменения расхода смешанного газа, время контактирования, определенное посредством вышеуказанного выражения,

изменяют таким образом, чтобы тем самым установить степень конверсии пропилена, определенную посредством данного выражения, до $99,3 \pm 0,2\%$;

[Способ измерения В]

Сопротивление истиранию катализатора аммоксидирования измеряют в соответствии с методом, описанным в «Методы испытаний для катализатора флюид-каталитического крекинга (Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst)», (American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57), чтобы рассчитать потери от истирания, определяемые следующим образом:

Потери от истирания (%) = $R/(S - Q) \times 100$

где Q представляет массу (г) катализатора, рассеиваемого наружу из измерительной системы вследствие истирания в течение периода времени от 0 до 5 часов, R представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания во время периода времени от 5 до 20 часов; и S представляет массу (г) катализатора, поданного для испытания.

[0033]

Можно считать, что катализатор аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления образован, как описано выше, и поэтому проявляет высокий выход акрилонитрила и обладает подходящим сопротивлением истиранию, чтобы выдерживать долговременное применение в качестве псевдоожиженного слоя катализатора. Вышеописанные выход акрилонитрила и потери от истирания могут быть отрегулированы в вышеописанных интервалах, например, посредством применения желательных условий на вышеописанной стадии (ii) способа получения катализатора аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления, или посредством других способов.

[0034]

Катализатора аммоксидирования в соответствии с представляемым вариантом осуществления предпочтительно имеет состав, представленный формулой (1).

[0035]

[Способ получения акрилонитрила]

Способ получения акрилонитрила в соответствии с представляемым вариантом осуществления включает стадию реакции с реакционным взаимодействием пропилена, молекулярного кислорода и аммиака в присутствии вышеописанного катализатора аммоксидирования для получения тем самым акрилонитрила. Способ получения акрилонитрила в соответствии с представляемым вариантом осуществления может также быть выполнен последовательно после выполнения вышеописанного способа получения катализатора аммоксидирования. А именно, способ получения акрилонитрила в соответствии с представляемым вариантом осуществления может включать: стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащего молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты; стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала в температурном интервале от 30 до 50°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензии предшественника; стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым сухих частиц; стадию обжига высушенных частиц, с получением тем самым катализатора аммоксидирования; и стадию реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака в присутствии катализатора аммоксидирования, с получением тем самым акрилонитрила.

[0036]

Получение акрилонитрила посредством реакции аммоксидирования может быть выполнено посредством реактора с неподвижным слоем или реактора с

псевдооживленным слоем. Среди них, реактор с псевдооживленным слоем является предпочтительным с точки зрения эффективного удаления тепла, образованного во время реакции, и улучшения выхода акрилонитрила.

[0037]

- 5 Пропилен и аммиак, каждый из которых является исходным материалом в реакции аммоксидирования, не обязательно являются высокочистыми материалами, и пропилен и аммиак технического сорта могут быть применены. Молярное отношение пропилена, аммиака и кислорода (пропилен/аммиак/кислород) в исходном газообразном материале составляет предпочтительно 1,0/1,0 до 1,5/1,6 до 2,2.

10 [0038]

Температура реакции составляет предпочтительно от 380 до 480°C. Кроме того, реакционное давление является предпочтительно нормальным давлением до 0,3 МПа. Время контактирования между исходным газообразным материалом и катализатором составляет предпочтительно от 2 до 7 секунд, более предпочтительно от 3 до 6 секунд.

15 Примеры

[0039]

- Далее в данном документе, представляемый вариант осуществления будет описан более подробно в приведенных Примерах, однако данный вариант осуществления не ограничивается Примерами, описанными ниже. Следует заметить, что состав катализатора, описанного в Примерах и Сравнительных примерах имеет такую же величину, что и состав каждого добавленного элемента.

[0040]

[Справочный пример 1]

- 25 Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,37}\text{Fe}_{1,53}\text{Co}_{4,11}\text{Ni}_{3,30}\text{Ce}_{0,81}\text{Rb}_{0,14}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0041]

- К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,039 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). Затем, к результирующей смеси, 481,9 г парамолибдата аммония [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 866,3 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 41,1 г нитрата висмута [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 140,6 г нитрата железа [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 272,3 г нитрата кобальта [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 218,2 г нитрата никеля [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 80,3 г нитрата церия [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] и 4,81 г нитрата рубидия [RbNO_3], растворенных в 393,8 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала. Суспензию исходного материала перемешивали при 33°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 62 сП. Следует заметить, что вязкость суспензии предшественника измеряют посредством вискозиметра В-типа («TVB-10», производства компании TOKI SANGYO CO., LTD.), и его применяют в Примерах и Сравнительных примерах ниже. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до

450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 590°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0042]

5 [Пример 2]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часа. В этом случае, вязкость суспензии составляла 51 сП.

[0043]

10 [Пример 3]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 46°C в течение 3,5 часа. В этом случае, вязкость суспензии составляла 45 сП.

[0044]

15 [Пример 4]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 1 часа. В этом случае, вязкость суспензии составляла 63 сП.

[0045]

20 [Пример 5]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 6 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 42 сП.

[0046]

25 [Пример 6]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 1 за исключением того, что 22,5 г виннокаменной кислоты, растворенной в 200 г воды, добавляли (в суспензию предшественника, 0,030 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов) вместо дигидрата щавелевой кислоты к золю кремниевой кислоты, и эту суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 46 сП.

[0047]

[Справочный пример 7]

35 Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,39}\text{Fe}_{1,60}\text{Ni}_{6,97}\text{Mg}_{0,77}\text{Ce}_{0,63}\text{Rb}_{0,17}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0048]

40 К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 485,9 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 873,5 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 43,1 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 148,0 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 464,7 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 45,5 г нитрата магния $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 62,6 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 5,89 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 396,7 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала. Суспензию исходного материала перемешивали при

32°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 105 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 580°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0049]

[Пример 8]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 7, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 81 сП.

[0050]

[Пример 9]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 7 за исключением того, что 22,5 г виннокаменной кислоты, растворенной в 200 г воды, добавляли (в суспензию предшественника, 0,028 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов) вместо дигидрата щавелевой кислоты к золю кремниевой кислоты, и эту суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 74 сП.

[0051]

[Пример 10]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{1,20}\text{Fe}_{0,60}\text{Ni}_{7,80}\text{Cr}_{1,20}\text{K}_{0,48}$, поддерживается на 60% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0052]

К 2000 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,059 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 308,0 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 553,7 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 84,6 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 35,2 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 329,8 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 69,8 г нитрата хрома $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ и 7,06 г нитрата калия $[\text{KNO}_3]$, растворенных в 387,6 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 42°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 43 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/

мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 590°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0053]

5 [Справочный пример 11]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,57}\text{Fe}_{1,01}\text{Co}_{6,83}\text{Ni}_{0,98}\text{Mg}_{0,98}\text{Ce}_{0,38}\text{Rb}_{0,12}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0054]

10 К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси 482,0 г парамолибдата аммония [
15 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 866,4 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 62,7 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 93,0 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 452,3 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 64,5 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 56,9 г нитрата магния $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 37,4 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 3,93 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 395,2 г 16,6%-ной по
20 массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 32°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 73 сП. Затем суспензию предшественника сушили при
25 применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/
30 мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 590°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0055]

[Пример 12]

35 Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 58 сП.

[0056]

[Пример 13]

40 Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 47°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 50 сП.

[0057]

[Пример 14]

45 Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 1 часа. В этом случае, вязкость суспензии составляла 74 сП.

[0058]

[Пример 15]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 6 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 49 сП.

[0059]

5 [Пример 16]

Катализатор получали таким же образом, что и в Справочном примере 7 за исключением того, что 22,5 г виннокаменной кислоты, растворенной в 200 г воды, добавляли (в суспензию предшественника, 0,029 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов) вместо дигидрата щавелевой кислоты к золю кремниевой кислоты, и эту суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 40 сП.

[0060]

[Пример 17]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,57}\text{Fe}_{1,01}\text{Co}_{2,24}\text{Ni}_{6,54}\text{Ce}_{0,38}\text{Rb}_{0,12}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,039 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 479,5 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 855,9 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 61,9 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 91,9 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 146,8 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 427,2 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 36,9 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 3,88 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 393,2 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 38°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 85 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 600°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0061]

40 [Пример 18]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,82}\text{Fe}_{1,45}\text{Co}_{8,14}\text{Ce}_{0,55}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0062]

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,039 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических

элементов). К результирующей смеси, 462,7 г парамолибдата аммония [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 855,9 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 88,5 г нитрата висмута [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 128,2 г нитрата железа [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 517,3 г нитрата кобальта [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 52,4 г нитрата церия [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] и 4,06 г нитрата рубидия [RbNO_3], растворенных в 391,1 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 39°C в течение 3,5 часа, с получением суспензию предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 80 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 585°C в течение 2 часов, с получением катализатор.

[0063]

[Пример 19]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{1,05}\text{Fe}_{1,40}\text{Co}_{8,15}\text{Ce}_{0,70}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0064]

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,040 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 450,8 г парамолибдата аммония [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 810,3 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 108,1 г нитрата висмута [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 120,1 г нитрата железа [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 504,7 г нитрата кобальта [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 64,5 г нитрата церия [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] и 3,96 г нитрата рубидия [RbNO_3], растворенных в 388,6 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 74 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 585°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0065]

[Пример 20]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный

формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,84}\text{Fe}_{2,06}\text{Co}_{6,67}\text{Ce}_{0,56}\text{Rb}_{0,12}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0066]

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,040 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 472,5 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 849,4 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 90,7 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 185,4 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 432,8 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 54,4 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 3,96 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 391,6 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 106 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 580°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0067]

[Пример 21]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,27}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{9,64}\text{Ce}_{0,18}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0068]

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 483,6 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 869,3 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 29,4 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 88,0 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 640,5 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 17,5 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 4,31 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 396,7 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 90 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/

мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 590°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0069]

5 [Пример 22]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,27}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{8,16}\text{Ni}_{1,48}\text{Ce}_{0,18}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0070]

10 К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 483,7 г парамолибдата аммония [
15 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 869,4 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 29,4 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 88,0 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 542,5 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 98,0 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 17,6 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 4,31 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 396,7 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить
20 суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 64 сП. Затем суспензию предшественника сушили при
25 применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/
30 мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 585°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0071]

[Пример 23]

35 Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,27}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{7,67}\text{Ni}_{1,97}\text{Ce}_{0,18}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0072]

40 К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 483,7 г парамолибдата аммония [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], растворенного в 869,4 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 29,4 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 88,0 г нитрата железа
45 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 509,9 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 130,6 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 17,6 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 4,31 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 396,8 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 39°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 74 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 590°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0073]

[Пример 24]

Катализатор, в котором металлический оксид, имеющий состав, представленный формулой $\text{Mo}_{12,00}\text{Bi}_{0,27}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{6,69}\text{Ni}_{2,95}\text{Ce}_{0,18}\text{Rb}_{0,13}$, поддерживают на 40% по массе кремнезема, получали в соответствии с представленной ниже процедурой.

[0074]

К 1333 г золя кремниевой кислоты, содержащего 30% по массе SiO_2 , добавляли 25,0 г дигидрата щавелевой кислоты, растворенного в 200 г воды (в суспензии предшественника, 0,038 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов). К результирующей смеси, 483,7 г парамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенного в 869,5 г воды, добавляли при перемешивании, и дополнительно добавляли 29,4 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 88,0 г нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 444,5 г нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 195,9 г нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 17,6 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 4,31 г нитрата рубидия $[\text{RbNO}_3]$, растворенных в 396,8 г 16,6%-ной по массе азотной кислоты, чтобы приготовить суспензию исходного материала.

Суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 3,5 часа, с получением суспензии предшественника. Вязкость результирующей суспензии предшественника составляла 71 сП. Затем суспензию предшественника сушили при применении распылительной сушилки с вращающимся диском. В этом случае, температуру воздуха на входе сушилки устанавливали при 230°C, и температуру воздуха на выходе устанавливали при 110°C. Кроме того, число оборотов вращения диска устанавливали при 12500 оборотов/мин. Результирующий сухой материал поддерживали при 200°C в течение 5 минут, температуру затем повышали от 200°C до 450°C при 2,5°C/мин., и высушенный материал затем поддерживали при 450°C в течение 20 минут, чтобы выполнить денитрификацию. Результирующий денитрифицированный порошок обжигали при 595°C в течение 2 часов, с получением катализатора.

[0075]

[Сравнительный пример 1]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 129 сП.

[0076]

[Сравнительный пример 2]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 24 часов. В этом

случае, вязкость суспензии составляла 31 сП.

[0077]

[Сравнительный пример 3]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 0,1 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 71 сП.

[0078]

[Сравнительный пример 4]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 3,5 часов без добавления дигидрата щавелевой кислоты. В этом случае, вязкость суспензии составляла 70 сП.

[0079]

[Сравнительный пример 5]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов без добавления дигидрата щавелевой кислоты. В этом случае, вязкость суспензии составляла 135 сП.

[0080]

[Сравнительный пример 6]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 10 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 40 сП.

[0081]

[Сравнительный пример 7]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 7, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 22°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 136 сП.

[0082]

[Сравнительный пример 8]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 7, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 55°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 65 сП.

[0083]

[Сравнительный пример 9]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 9, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 107 сП.

[0084]

[Сравнительный пример 10]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 10, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 23°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 103 сП.

[0085]

[Сравнительный пример 11]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 19°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 140 сП.

[0086]

[Сравнительный пример 12]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 24 часов. В этом

[0087]

[Сравнительный пример 13]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 0,1 часа. В этом

[0088]

[Сравнительный пример 14]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 41°C в течение 3,5 часов без добавления дигидрата щавелевой кислоты. В этом случае, вязкость суспензии составляла

[0089]

[Сравнительный пример 15]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 21°C в течение 3,5 часов без добавления дигидрата щавелевой кислоты. В этом случае, вязкость суспензии составляла

[0090]

[Сравнительный пример 16]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 11, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 40°C в течение 10 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 42 сП.

[0091]

[Сравнительный пример 17]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 17, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 111 сП.

[0092]

[Сравнительный пример 18]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 18, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 19°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 96 сП.

[0093]

[Сравнительный пример 19]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 19, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 21°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 86 сП.

[0094]

[Сравнительный пример 20]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 20, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 125 сП.

[0095]

[Сравнительный пример 21]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 21, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 106 сП.

5 [0096]

[Сравнительный пример 22]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 22, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 22°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 84 сП.

10 [0097]

[Сравнительный пример 23]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 23, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 18°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 91 сП.

15 [0098]

[Сравнительный пример 24]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 24, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 20°C в течение 3,5 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 82 сП.

20 [0099]

[Сравнительный пример 25]

Катализатор получали таким же образом, что и в Примере 24, за исключением того, что суспензию исходного материала перемешивали при 39°C в течение 24 часов. В этом случае, вязкость суспензии составляла 52 сП.

25 [0100]

Условия получения для катализаторов, полученных в Справочных примерах и Примерах 1-24 и Сравнительных примерах 1-25, и составы катализаторов представлены в Таблице 1.

[0101]

30 [Условия и результаты реакции аммоксидирования]

Стеклянную трубку из стекла Pyrex (R), имеющую внутренний диаметр 25 мм, стеклянную трубку, имеющую 16 проволочных сеток 10 меш, встроенных при интервале 1 см, применяли в качестве реакционной трубы, используемой для реакции

аммоксидирования пропилена. Количество катализатора устанавливали при 50 см³, температуру реакции устанавливали при 430°C, реакционное давление устанавливали при 0,17 МПа, и смешанный газ (из пропилена, аммиака, кислорода, гелия), содержащий 9% по объему пропилена, пропускали через стеклянную трубу. Молярное отношение аммиак/пропилен и молярное отношение кислород/пропилен в каждом из Примеров/Справочных примеров и Сравнительных примеров устанавливали при величинах, представленных в Таблице 2. Объемное отношение аммиака к пропилену устанавливали таким образом, чтобы удельная потребность серной кислоты, определенная посредством данного выражения, составляла 20±2 кг/т-АН (акрилонитрила). Объемное отношение кислорода к пропилену устанавливали таким образом, что концентрация кислорода в газе на выходе реактора составляла 0,2±0,02% по объему. Кроме того, время контактирования, определенное приведенным ниже выражением, изменяли посредством изменения расхода смешанного газа. Время контактирования устанавливали таким образом, что степень конверсии пропилена, степень конверсии, определенная приведенным ниже выражением, составляла тем самым 99,3±0,2%. Выход

акрилонитрила, полученного посредством реакции аммоксидирования, вычисляют посредством приведенного ниже выражения.

[0102]

Удельная потребность в серной кислоте (кг/т-АН)=(Масса серной кислоты, требующейся для нейтрализации непрореагировавшего аммиака (кг))/(Масса полученного акрилонитрила (т))

Время контактирования (с)=(Количество катализатора (см³))/(Расход смешанного газа (см³ при норм.условиях/с)) × 273/(273+Температура реакции (°C)) × (Реакционное давление (МПа))/0,10

Степень конверсии пропилена (%)=(Потребленный пропилен (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

Выход акрилонитрила (%)=(Полученный акрилонитрил (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

[0103]

[Измерение сопротивления истиранию]

В качестве потери от истирания, сопротивление истиранию для катализаторов измеряли в соответствии с методом, описанным в «Метод испытаний для катализатора флюид-каталитического крекинга (Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst)», (American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57) (далее в данном документе называемый «метод АСС»).

Сопротивление истиранию оценивают как потери от истирания, и потери от истирания определяли как величину, определяемую, как указано ниже.

Потери от истирания (%)= $R/(S - Q) \times 100$

В данном выражении, Q представляет массу (г) катализатора, рассеиваемого наружу из измерительной системы вследствие истирания в течение периода времени от 0 до 5 часов, R представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания во время периода времени от 5 до 20 часов; и S представляет массу (г) катализатора, поданного для испытания.

[0104]

Условия реакции, результаты реакции и сопротивление истиранию для катализаторов, полученных в Справочных примерах, Примерах и Сравнительных примерах, представлены в Таблице 2. В Таблице 2, «выход АН» представляет выход акрилонитрила, и «сопротивление АТТ» представляет сопротивление истиранию. Следует заметить, что время реакции устанавливали на 20 часов.

[0105]

[Таблица 1]

	Mo	Bi	Fe	X			Y		Z		Карбоновая кислота	Вяз-	Температу-	Время перемешива-
				Co	Ni	Mg	Ce	Cr	Rb	K		кость сП	ра °C	
Справ. пример 1	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Щавелевая кислота	62	33	3,5
Пример 2	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Щавелевая кислота	51	40	3,5
Пример 3	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Щавелевая кислота	45	46	3,5
Пример 4	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Щавелевая кислота	63	40	1
Пример 5	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Щавелевая кислота	42	41	6
Пример 6	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14		Виннокаменная кислота	46	40	3,5

5	Справ. пример 7	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Щавелевая кислота	105	32	3,5
	Пример 8	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Щавелевая кислота	81	41	3,5
	Пример 9	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Виннокаменная кислота	74	40	3,5
	Пример 10	12,00	1,20	0,60		7,80			1,20	- 0,48	Щавелевая кислота	43	42	3,5
	Справ. пример 11	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	73	32	3,5
10	Пример 12	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	58	40	3,5
	Пример 13	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	50	47	3,5
	Пример 14	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	74	41	1
	Пример 15	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	49	40	6
	Пример 16	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Виннокаменная кислота	40	40	3,5
15	Пример 17	12,00	0,57	1,01	2,24	6,54		0,38		0,12	Щавелевая кислота	85	38	3,5
	Пример 18	12,00	0,82	1,45	8,14			0,55		0,13	Щавелевая кислота	80	39	3,5
	Пример 19	12,00	1,05	1,40	8,15			0,70		0,13	Щавелевая кислота	74	40	3,5
	Пример 20	12,00	0,84	2,06	6,67			0,56		0,12	Щавелевая кислота	106	40	3,5
	Пример 21	12,00	0,27	0,95	9,64			0,18		0,13	Щавелевая кислота	90	41	3,5
20	Пример 22	12,00	0,27	0,95	8,16	1,48		0,18		0,13	Щавелевая кислота	64	40	3,5
	Пример 23	12,00	0,27	0,95	7,67	1,97		0,18		0,13	Щавелевая кислота	74	39	3,5
	Пример 24	12,00	0,27	0,95	6,69	2,95		0,18		0,13	Щавелевая кислота	71	40	3,5
	Сравнительный пример 1	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Щавелевая кислота	129	20	3,5
	Сравнительный пример 2	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Щавелевая кислота	31	40	24
25	Сравнительный пример 3	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Щавелевая кислота	71	40	0,1
	Сравнительный пример 4	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Не добавлена	70	41	3,5
	Сравнительный пример 5	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Не добавлена	135	20	3,5
	Сравнительный пример 6	12,00	0,37	1,53	4,11	3,30		0,81		0,14	Щавелевая кислота	40	40	10
	Сравнительный пример 7	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Щавелевая кислота	136	22	3,5
40	Сравнительный пример 8	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Щавелевая кислота	65	55	3,5
	Сравнительный пример 9	12,00	0,39	1,60		6,97	0,77	0,63		0,17	Виннокаменная кислота	107	20	3,5
	Сравнительный пример 10	12,00	1,20	0,60		7,80			1,20	- 0,48	Щавелевая кислота	103	23	3,5
	Сравнительный пример 11	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	140	19	3,5

5	Сравнительный пример 12	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	33	40	24
	Сравнительный пример 13	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	85	40	0,1
	Сравнительный пример 14	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Не добавлена	83	41	3,5
	Сравнительный пример 15	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Не добавлена	142	21	3,5
10	Сравнительный пример 16	12,00	0,57	1,01	6,83	0,98	0,98	0,38		0,12	Щавелевая кислота	42	40	10
	Сравнительный пример 17	12,00	0,57	1,01	2,24	6,54		0,38		0,12	Щавелевая кислота	111	20	3,5
15	Сравнительный пример 18	12,00	0,82	1,45	8,14			0,55		0,13	Щавелевая кислота	96	19	3,5
	Сравнительный пример 19	12,00	1,05	1,40	8,15			0,70		0,13	Щавелевая кислота	86	21	3,5
	Сравнительный пример 20	12,00	0,84	2,06	6,67			0,56		0,12	Щавелевая кислота	125	20	3,5
20	Сравнительный пример 21	12,00	0,27	0,95	9,64			0,18		0,13	Щавелевая кислота	106	20	3,5
	Сравнительный пример 22	12,00	0,27	0,95	8,16	1,48		0,18		0,13	Щавелевая кислота	84	22	3,5
25	Сравнительный пример 23	12,00	0,27	0,95	7,67	1,97		0,18		0,13	Щавелевая кислота	91	18	3,5
	Сравнительный пример 24	12,00	0,27	0,95	6,69	2,95		0,18		0,13	Щавелевая кислота	82	20	3,5
	Сравнительный пример 25	12,00	0,27	0,95	6,69	2,95		0,18		0,13	Щавелевая кислота	52	39	24

[0106]

[Таблица 2]

		Аммиак/пропилен	Кислород/пропилен	Время контактирования	Степень конверсии пропилена	Выход акрилонитрила (АН)	Сопротивление истиранию (АТТ)
		Молярное отношение	Молярное отношение	с	%	%	%
35	Справ. пример 1	1,19	2,01	4,0	99,3	84,5	0,6
	Пример 2	1,20	2,06	3,8	99,2	84,5	0,2
	Пример 3	1,22	1,98	3,6	99,3	84,4	0,3
	Пример 4	1,17	1,97	3,5	99,3	84,3	0,2
	Пример 5	1,20	2,02	4,2	99,3	84,3	0,2
40	Пример 6	1,25	2,03	3,7	99,3	84,5	0,9
	Справ. пример 7	1,19	1,94	4,0	99,4	84,4	0,7
	Пример 8	1,18	1,98	3,9	99,3	84,4	0,2
	Пример 9	1,19	2,03	4,1	99,3	84,3	0,8
	Пример 10	1,18	2,00	3,1	99,3	84,2	0,5
45	Справ. пример 11	1,20	1,99	4,1	99,3	84,5	0,7
	Пример 12	1,21	2,01	3,8	99,3	84,5	0,2
	Пример 13	1,19	2,01	3,5	99,3	84,4	0,4
	Пример 14	1,18	2,05	3,5	99,2	84,3	0,2
	Пример 15	1,20	2,01	4,3	99,3	84,3	0,3
	Пример 16	1,22	2,00	3,7	99,3	84,4	0,8

5	Пример 17	1,22	1,98	4,0	99,3	84,3	0,2
	Пример 18	1,23	1,97	4,1	99,2	84,2	0,3
	Пример 19	1,21	1,96	3,6	99,3	84,2	0,2
	Пример 20	1,24	2,04	3,8	99,3	84,1	0,4
	Пример 21	1,21	1,98	3,9	99,2	84,3	0,2
	Пример 22	1,19	2,00	4,0	99,3	84,1	0,2
	Пример 23	1,18	2,06	4,0	99,3	84,2	0,3
	Пример 24	1,21	2,00	4,1	99,3	84,1	0,3
10	Сравнительный пример 1	1,15	2,00	4,5	99,3	84,3	1,1
	Сравнительный пример 2	1,10	1,90	5,5	99,1	82,9	0,3
	Сравнительный пример 3	1,23	2,08	3,3	99,3	84,0	0,4
	Сравнительный пример 4	1,14	1,89	4,1	99,3	83,7	0,2
	Сравнительный пример 5	1,18	2,01	4,2	99,2	83,6	0,7
	Сравнительный пример 6	1,16	1,95	4,6	99,2	83,7	0,3
	Сравнительный пример 7	1,11	1,85	4,3	99,3	84,1	1,3
	Сравнительный пример 8	1,19	2,00	3,9	99,3	83,8	0,4
15	Сравнительный пример 9	1,17	1,99	4,1	99,2	84,1	2,1
	Сравнительный пример 10	1,15	2,05	3,3	99,3	83,9	1,5
	Сравнительный пример 11	1,16	2,02	4,2	99,3	84,2	1,3
	Сравнительный пример 12	1,19	2,01	5,2	99,3	82,7	0,3
	Сравнительный пример 13	1,19	2,05	4,5	99,3	84,0	0,3
	Сравнительный пример 14	1,19	2,04	4,5	99,3	83,5	0,2
	Сравнительный пример 15	1,18	2,03	4,7	99,2	83,4	0,7
	Сравнительный пример 16	1,18	2,01	4,6	99,2	83,9	0,3
20	Сравнительный пример 17	1,18	2,03	4,7	99,3	84,1	1,6
	Сравнительный пример 18	1,19	2,01	4,2	99,3	84,2	1,3
	Сравнительный пример 19	1,17	2,01	4,5	99,2	84,1	1,2
	Сравнительный пример 20	1,16	2,01	4,3	99,3	84,0	2,0
	Сравнительный пример 21	1,20	2,01	4,3	99,3	84,1	1,7
	Сравнительный пример 22	1,21	2,04	4,3	99,1	83,9	1,2
	Сравнительный пример 23	1,21	2,03	4,2	99,3	84,0	1,3
	Сравнительный пример 24	1,19	2,03	4,6	99,3	84,0	1,3
25	Сравнительный пример 25	1,17	2,01	4,2	99,2	82,5	0,3

[0107]

Как показано в Таблице 2, в реакции аммоксидирования пропилена при применении каждого катализатора, полученного в соответствии с представляемым вариантом осуществления, акрилонитрил может быть получен при подходящем выходе. Кроме того, каждый катализатор, полученный в соответствии с представляемым вариантом осуществления, проявляет подходящее сопротивление истиранию в качестве псевдооживленного слоя катализатора.

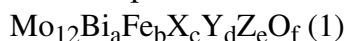
Применяемость в производственных условиях

[0108]

Способ получения катализатора аммоксидирования в соответствии с данным изобретением применим в производственных условиях в качестве способа получения катализатора, применяемого для реакции аммоксидирования пропилена.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения катализатора аммоксидирования, где катализатор аммоксидирования имеет состав, представленный следующей формулой (1):



где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана,

неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют

5 условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомных валентностей других присутствующих в формуле элементов,

где указанный способ включает:

стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут,

10 железо и соединение карбоновой кислоты;

стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала при температуре в интервале от 30 до 45°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым суспензии предшественника;

стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым

15 сухих частиц; и

стадию обжига высушенных частиц,

причем суспензия предшественника имеет вязкость от 1 до 100 сП.

2. Способ получения катализатора аммоксидирования по п. 1, где содержание соединения карбоновой кислоты в суспензии предшественника составляет от 0,01 до

20 0,10 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов, составляющих катализатор аммоксидирования.

3. Способ получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, где применяют катализатор аммоксидирования, полученный способом по одному из пп. 1, 2.

4. Способ получения акрилонитрила, включающий:

25 стадию (i) получения суспензии исходного материала, содержащей молибден, висмут, железо и соединение карбоновой кислоты;

стадию (ii) перемешивания суспензии исходного материала при температуре в интервале от 30 до 45°C в течение от 20 минут до 8 часов, с получением тем самым

30 суспензии предшественника;

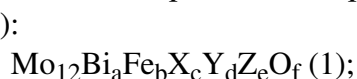
стадию сушки распылением суспензии предшественника, с получением тем самым сухих частиц;

стадию обжига высушенных частиц, с получением тем самым катализатора аммоксидирования; и

стадию реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака в присутствии катализатора аммоксидирования, с получением тем самым акрилонитрила, причем:

35 суспензия предшественника имеет вязкость от 1 до 100 сП, и катализатор аммоксидирования имеет состав, представленный следующей формулой

(1):



где X представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, магния, кальция, цинка, стронция и бария; Y представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из церия, хрома, лантана,

45 неодима, иттрия, празеодима, самария, алюминия, галлия и индия; Z представляет по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из калия, рубидия и цезия; при условии, что в элементе X доля кобальта составляет 20 атомных % или более и/или доля магния составляет 20 атомных % или менее; a, b, c, d и e удовлетворяют

условиям $0,1 \leq a \leq 2,0$, $0,1 \leq b \leq 3,0$, $0,1 \leq c \leq 10,0$, $0,1 \leq d \leq 3,0$ и $0,01 \leq e \leq 2,0$, соответственно; и f представляет число атомов кислорода, необходимое, чтобы удовлетворять требованиям атомных валентностей других присутствующих в формуле элементов.

5. Способ получения акрилонитрила по п. 4, где содержание соединения карбоновой кислоты в суспензии предшественника составляет от 0,01 до 0,10 молярных эквивалентов в расчете на сумму металлических элементов, составляющих катализатор аммоксидирования.

6. Катализатор аммоксидирования для получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, полученный способом по п. 1, причем данный катализатор аммоксидирования содержит молибден, висмут и железо,

где катализатор аммоксидирования удовлетворяет обоим приведенным ниже требованиям (1) и (2):

требование (1): выход акрилонитрила при реакции аммоксидирования пропилена, который рассчитан посредством представленного ниже метода измерения А, составляет 84,1% или более; и

требование (2): потери от истирания катализатора аммоксидирования, которые рассчитаны посредством представленного ниже метода измерения В, составляют 0,9% или менее;

[Метод измерения А]

стеклянную трубу, имеющую внутренний диаметр 25 мм, причем данная стеклянная труба имеет 16 проволочных сеток 10 меш, встроенных с интервалом 1 см, применяют в качестве реактора, 50 см³ катализатора аммоксидирования загружают в реактор, температуру реакции устанавливают при 430°C, и реакционное давление устанавливают при 0,17 МПа, смешанный газ из пропилена, аммиака, кислорода и гелия, который содержит 9% по объему пропилена, пропускают через реактор, и выход акрилонитрила, полученного посредством реакции аммоксидирования, вычисляют посредством приведенного ниже выражения:

Удельная потребность в серной кислоте (кг/т-АН) = (Масса серной кислоты, требующейся для нейтрализации непрореагировавшего аммиака (кг))/(Масса полученного акрилонитрила (т))

Время контакта (с) = (Количество катализатора (см³))/(Расход смешанного газа (см³ при норм.условиях/с)) × 273/(273+Температура реакции (°C)) × (Реакционное давление (МПа))/0,10

Степень превращения пропилена (%) = (Потребленный пропилен (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

Выход акрилонитрила (%) = (Полученный акрилонитрил (моль))/(Поданный пропилен (моль)) × 100

где объемное отношение аммиака к пропилену устанавливают таким образом, что требование в отношении единичного количества серной кислоты, определенное посредством данного выражения, составляет 20±2 кг/т-АН (акрилонитрила); объемное отношение кислорода к пропилену устанавливают таким образом, что концентрация кислорода в газе на выходе реактора составляет 0,2±0,02% по объему; и, посредством изменения расхода смешанного газа, время контакта, определенное посредством вышеуказанного выражения, изменяют, чтобы тем самым установить степень превращения пропилена, определенную посредством данного выражения, составляющую 99,3±0,2%;

[Способ измерения В]

Сопротивление истиранию катализатора аммоксидирования измеряют в соответствии с методом, описанным в «Методе испытаний для катализатора флюид-каталитического крекинга (Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst)», American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57, чтобы рассчитать потери от истирания, определяемые следующим образом:

Потери от истирания (%) = $R/(S - Q) \times 100$;

где Q представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания в течение периода времени от 0 до 5 часов, R представляет массу (г) катализатора, выпущенного наружу из измерительной системы вследствие истирания во время периода времени от 5 до 20 часов; и S представляет массу (г)

катализатора, поданного для испытания.

7. Способ получения акрилонитрила посредством реакционного взаимодействия пропилена, молекулярного кислорода и аммиака, в котором применяют катализатор аммоксидирования по п. 6.