



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005120778/04, 19.11.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.11.2003

(30) Конвенционный приоритет:
02.12.2002 US 60/430,162
19.11.2003 US 10/717,846

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2006

(45) Опубликовано: 20.03.2009 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6420307 B1, 16.07.2002. EP 1223162
A1, 17.07.2002. RU 2077528 C1, 20.04.1997. RU
2038146 C1, 27.06.1995. RU 2105757 C1,
27.02.1998.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
04.07.2005

(86) Заявка РСТ:
US 03/036937 (19.11.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/050240 (17.06.2004)

Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., д.14,
стр. 1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
В.Н.Дементьеву

(72) Автор(ы):

ПАПАРИЗОС Кристос (US),
ДЖЕВН Стивен С. (US),
СИЛИ Майкл Дж. (US)

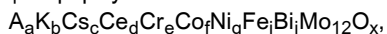
(73) Патентообладатель(и):

ИНЕОС ЮэсЭй ЭлЭлСи (US)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОНИТРИЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к вариантам состава катализатора для аммонолиза ненасыщенного углеводорода в ненасыщенный нитрил и к способу конверсии олефина с использованием такого катализатора. По первому варианту состав катализатора представляет собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута и молибдена, в котором отношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой А представляет собой Rb, Li или их смеси, а равен от 0 до 1, b равен от 0.01 до 1, c равен от 0.01 до 1, d равен от 0.01 до 3, e равен

от 0.01 до 2, f равен от 0.01 до 10, g равен от 0.1 до 10, i равен от 0.1 до 4, j равен от 0.05 до 4, x представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов. По второму варианту состав катализатора представляет собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута и молибдена, в котором соотношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой А представляет собой Rb, а равен от 0 до 1, a' равен от 0.01 до 1, b равен от 0.01 до 1, c равен от 0.01 до 1, d равен от 0.01 до 3, e равен от 0.01 до 2, f равен от 0.01 до 10, g

равен от 0.1 до 10, i равен от 0.1 до 4, j равен от 0.05 до 4, x представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов. По указанным вариантам катализатор не содержит марганца и цинка и нанесен на носитель, выбранный из группы, содержащей силикагель, оксид алюминия, оксид циркония, оксид титана или их смеси. Способ конверсии олефина в акрилонитрил,

метакрилонитрил и их смесь заключается в том, что проводят реакцию олефина с газом, содержащим молекулярный кислород и аммиак, в паровой фазе в присутствии вышеуказанного катализатора. В качестве олефина используют пропилен, изобутилен или их смесь. Изобретение позволяет получить катализатор с повышенной активностью и повысить выход нитрилов. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 4 9 3 7 9 C 2

RU 2 3 4 9 3 7 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 37/00 (2006.01)**B01J 23/00** (2006.01)**B01J 23/887** (2006.01)**C07C 253/26** (2006.01)**C07C 255/08** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005120778/04, 19.11.2003**(24) Effective date for property rights: **19.11.2003**

(30) Priority:

02.12.2002 US 60/430,162**19.11.2003 US 10/717,846**(43) Application published: **20.01.2006**(45) Date of publication: **20.03.2009 Bull. 8**(85) Commencement of national phase: **04.07.2005**

(86) PCT application:

US 03/036937 (19.11.2003)

(87) PCT publication:

WO 2004/050240 (17.06.2004)

Mail address:

**119034, Moskva, Prechistsenskiy per., d.14,
str. 1, 4 ehtazh, "Goulingz Internehshnl
Ink.", V.N.Dement'evu**

(72) Inventor(s):

PAPARIZOS Kristos (US),**DZheVN Stiven S. (US),****SILI Majkl Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

INEOS JuEhsEhj EhIEhIsi (US)(54) **ACRYLONITRILE PRODUCTION CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention pertains to versions of catalyst compositions for ammonolysis of an unsaturated hydrocarbon into an unsaturated nitrile and to the method of converting olefin using such a catalyst. In the first version, the catalyst composition is a complex of catalytically active oxides, comprising oxides of potassium, caesium, cerium, chrome, cobalt, nickel, iron, bismuth and molybdenum, in which the ratio of elements is presented in the following general formula: $A_a K_b Cs_c Ce_d Cr_e Co_f Ni_g Fe_i Bi_j Mo_{12} O_x$. In this formula, A is Rb, Li or their mixture, a assumes values from 0 to 1, b assumes values from 0.01 to 1, c assumes values from 0.01 to 1, d assumes values from 0.01 to 3, e assumes values from 0.01 to 2, f assumes values from 0.01 to 10, g assumes values from 0.1 to 10, i assumes values from 0.1 to 4, j assumes values from 0.05 to 4, x is a number, defined by the valency of other elements present. In the second version, the catalyst composition is a complex of catalytically active

oxides, comprising oxides of potassium, caesium, cerium, chrome, cobalt, nickel, iron, bismuth and molybdenum, in which the ratio of elements is presented in the following general formula: $A_a Li_b K_c Cs_d Ce_e Cr_f Co_g Ni_h Fe_i Bi_j Mo_{12} O_x$. A is Rb, a assumes values from 0 to 1, a' assumes values from 0.01 to 1, b assumes values from 0.01 to 1, c assumes values from 0.01 to 1, d assumes values from 0.01 to 3, e assumes values from 0.01 to 2, f assumes values from 0.01 to 10, g assumes values from 0.1 to 10, i assumes values from 0.1 to 4, j assumes values from 0.05 to 4, x is a number, defined by the valency of other elements present. In these given versions, the catalyst does not contain manganese and zinc and is put onto a carrier, selected from a group containing silica gel, aluminium oxide, zirconium oxide, titanium oxide or their mixture. The method of converting olefin into acrylonitrile, methacrylonitrile and their mixture involves reacting olefin with a gas, containing molecular oxygen or ammonia in vapour phase, in the presence of the above mentioned catalyst. The olefin used is propylene, isobutylene or their mixture.

EFFECT: invention allows for obtaining a of nitriles.
catalyst with high activity and increases output 14 cl, 1 tbl, 3 ex

RU 2 3 4 9 3 7 9 C 2

RU 2 3 4 9 3 7 9 C 2

Настоящее изобретение относится к катализатору окислительного аммонолиза ненасыщенного углеводорода в соответствующий ненасыщенный нитрил. В частности, настоящее изобретение направлено на улучшение способа и катализатора окислительного аммонолиза пропилена и/или изобутилена до акрилонитрила и/или метакрилонитрила соответственно. Более конкретно изобретение относится к новому и улучшенному катализатору окислительного аммонолиза, содержащему комплекс каталитически активных оксидов калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута и молибдена при практическом отсутствии марганца и цинка.

Описание предшествующего уровня техники

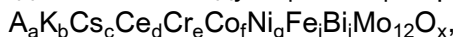
Катализаторы, содержащие оксиды железа, висмута и молибдена, промотированные подходящими элементами, долгое время применяли для конверсии пропилена при повышенных температурах в присутствии аммиака и кислорода (обычно в виде воздуха) при производстве акрилонитрила. В частности, патент Великобритании № 1436475; патенты США №№ 4766232; 4377534; 4040978; 4168246; 5223469 и 4863891 раскрывают висмут-молибден-железные катализаторы производства акрилонитрила, которые могут быть промотированы элементами Группы II. Кроме того, патент США № 4190608 предлагает аналогично промотированный висмут-молибден-железный катализатор окисления олефинов. Патенты США № 5093299, 5212137, 5658842 и 5834394 посвящены висмут-молибденовым промотированным катализаторам получения акрилонитрила с большими выходами.

Целью настоящего изобретения является создание нового катализатора, представляющего собой уникальную комбинацию промоторов, приводящих к повышенной активности в каталитическом окислительном аммонолизе пропилена, изобутилена или их смесей до акрилонитрила, метакрилонитрила и их смесей соответственно.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение направлено на улучшение катализатора и способа окислительного аммонолиза пропилена и/или изобутилена до акрилонитрила и/или метакрилонитрила соответственно.

В одном воплощении объектом изобретения является катализатор, представляющий собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута, молибдена, в котором соотношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой A представляет собой Rb, Li или их смеси,

a равен от 0 до 1,

b равен от 0.01 до 1,

c равен от 0.01 до 1,

d равен от 0.01 до 3,

e равен от 0.01 до 2,

f равен от 0.01 до 10,

g равен от 0.1 до 10,

i равен от 0.1 до 4,

j равен от 0.05 до 4,

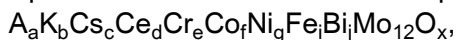
x представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов, причем катализатор не содержит существенных количеств марганца и цинка.

Другим объектом настоящего изобретения является способ превращения олефина, выбранного из группы, содержащей пропилен, изобутилен или их смеси, в акрилонитрил, метакрилонитрил или их смеси соответственно путем взаимодействия в паровой фазе при повышенной температуре и давлении указанного олефина с газом, содержащим молекулярный кислород и аммиак, в присутствии смешанного металлоксидного катализатора, который описан выше.

Подробное описание изобретения

Новый катализатор согласно настоящему изобретению представляет собой уникальную комбинацию и соотношение промоторов, приводящих к более высокой активности в каталитическом окислительном аммонолизе пропилена, изобутилена или их смесей в акрилонитрил, метакрилонитрил или их смеси соответственно.

- 5 Катализатор представляет собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута, молибдена, в котором соотношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой A представляет собой Rb, Li или их смеси,

- 10 a равен от 0 до 1,
b равен от 0.01 до 1,
c равен от 0.01 до 1,
d равен от 0.01 до 3,
e равен от 0.01 до 2,
15 f равен от 0.01 до 10,
g равен от 0.1 до 10,
i равен от 0.1 до 4,
j равен от 0.05 до 4,
x представляет собой число, определяемое требованиями валентности других
20 присутствующих элементов, причем катализатор не содержит существенных количеств марганца и цинка.

- Индексы в приведенной формуле показывают возможные интервалы соотношений отдельных элементов по отношению к молибдену. Специалисту в данной области известно, что при любом составе катализатора общее количество металлов с учетом их степеней
25 окисления следует поддерживать в балансе с молибденом.

- В одном воплощении изобретения количество (на атомном уровне) церия плюс хрома больше, чем количество висмута (т.е. "b"+"c" больше, чем "g"). В другом воплощении количество (на атомном уровне) церия больше, чем количество хрома (т.е. "b" больше, чем "c"). В других воплощениях "a" составляет от примерно 0.05 до примерно 0.5, "b"
30 от примерно 0.01 до примерно 0.3, "c" от примерно 0.01 до примерно 0.3, "d." от примерно 0.01 до примерно 3, "f+g" от примерно 4 до примерно 10, "i" от примерно 1 до примерно 3 и "j" от примерно 0.1 до примерно 2.

- Основной состав катализатора согласно изобретению представляет собой комплекс каталитически активных оксидов калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа,
35 висмута и молибдена. За исключением особо исключенных элементов в него можно вводить и другие элементы или промоторы. В одном воплощении катализатор может включать один или более элементов из рубидия, лития, сурьмы, теллура, бора, германия, вольфрама, кальция, магния и редкоземельного элемента (определенного как один из элементов La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm или Yb). В еще одном
40 воплощении катализатор содержит рубидий (т.е. "A" представляет собой по меньшей мере Rb и "a" больше нуля). В еще одном воплощении катализатор не содержит рубидия. В еще одном воплощении катализатор содержит литий (т.е. "A" представляет собой по меньшей мере Li и "a" больше нуля). В еще одном воплощении катализатор содержит литий и отношение лития к молибдену находится в интервале от примерно 0.01:12 до примерно 1:
45 12 (т.е. когда "A" представляет собой один Li, тогда "a" равен от примерно 0.1 до примерно 1). В случае смешанных оксидных катализаторов, содержащих железо, висмут и молибден, используемых для окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил, комбинация кобальта и лития в качестве дополнительных промоторов приводит к
50 повышенному выходу нитрилов, например акрилонитрила, ацетонитрила и цианида водорода (также называемого формонитрилом). В еще одном воплощении катализатор не содержит существенных количеств стронция и предпочтительно, чтобы он полностью отсутствовал. Как указано здесь, термин «не содержит существенных количеств» по отношению к любому элементу означает, что катализатор в основном не содержит ни

одного из указанных элементов.

Кроме того, было установлено, что введение определенных элементов в катализатор конверсии пропилена, аммиака и кислорода в акрилонитрил отрицательно влияет на выход акрилонитрила. Такими элементами являются марганец и цинк. Введение марганца и цинка в катализатор приводит к менее активному катализатору и понижает выход акрилонитрила. Таким образом, катализатор настоящего изобретения не содержит существенных количеств марганца и цинка. По отношению к марганцу это означает, что атомное отношение марганца к молибдену менее 0.1:12. По отношению к цинку означает, что атомное отношение цинка к молибдену менее 1:12. Предпочтительно, чтобы катализаторы

вовсе не содержали марганца и/или цинка.

Катализатор согласно настоящему изобретению можно использовать нанесенным или ненанесенным (т.е. катализатор может содержать носитель). Если используют носитель, то его обычно смешивают с оксидами металлов, входящими в катализатор, или носитель можно пропитать оксидами металлов. Подходящими носителями являются оксиды кремния, алюминия, циркония, титана или их смеси. Обычно носитель служит связующим для придания катализатору большей твердости и устойчивости к истиранию. Однако для промышленного применения подходящая смесь активной фазы (т.е. комплекса каталитически активных оксидов, описанного выше) и носителя играет решающую роль в получении катализатора с нужной активностью и твердостью (сопротивлением истиранию). Увеличение количества активной фазы приводит к росту активности катализатора, но уменьшает его твердость. Обычно носитель составляет от 40 до 60 мас.% нанесенного катализатора. В одном воплощении данного изобретения носитель может составлять всего примерно 30 мас.% нанесенного катализатора. В другом воплощении настоящего изобретения носитель может составлять до примерно 70 мас.% нанесенного катализатора.

В одном воплощении катализатор наносят с применением золя кремнезема. Если средний диаметр коллоидных частиц указанного золя кремнезема будет слишком мал, полученный катализатор будет иметь большую величину поверхности и катализатор будет проявлять пониженную селективность. Если диаметр коллоидных частиц будет слишком велик, полученный катализатор будет иметь низкую прочность к истиранию. Обычно средний диаметр коллоидных частиц золя кремнезема находится в интервале от примерно 15 нм до примерно 50 нм. В одном воплощении настоящего изобретения средний диаметр коллоидных частиц золя кремнезема составляет примерно 10 нм и может быть даже равен примерно 8 нм. В другом воплощении данного изобретения средний диаметр коллоидных частиц золя кремнезема составляет примерно 100 нм. В еще одном воплощении изобретения средний диаметр коллоидных частиц золя кремнезема составляет примерно 20 нм.

Катализаторы согласно настоящему изобретению можно приготовить одним из многочисленных способов приготовления катализаторов, известных специалистам в данной области. Например, катализатор можно получить соосаждением различных ингредиентов. Затем соосажденную массу можно высушить и измельчить до нужного размера частиц. Или же соосажденное вещество можно суспендировать и высушить распылением по традиционным методикам. Катализатор можно экструдировать в виде таблеток или сформовать в виде шариков в масле, как хорошо известно специалистам. Примеры приготовления катализатора см. в патентах США № 5093299, 4863891 и 4766232.

В одном воплощении компоненты катализатора можно смешать с носителем в виде суспензии и затем высушить или компонентами катализатора можно пропитать кремнезем или другие носители.

Висмут можно ввести в катализатор в виде оксида или солей, которые после прокаливания образуют оксид. Предпочтительно использовать водорастворимые соли, которые легко диспергируются, но после термообработки образуют стабильные оксиды. Особенно предпочтительным источником для введения висмута является нитрат висмута.

Железо можно ввести в катализатор в виде любого соединения, которое после прокаливания превратится в оксиды. Другие элементы предпочтительно вводить в виде

водорастворимых солей, так как в этом случае легко достигается равномерное распределение в катализаторе. Наиболее предпочтителен нитрат трехвалентного железа.

Молибден можно ввести в катализатор из любого оксида молибдена, например диоксида, триоксида, пентоксида или гептоксида. Однако предпочтительно использовать в качестве источника молибдена соль, которая легко гидролизуется и разлагается.

Наиболее предпочтительным исходным веществом является гептамолибдат аммония.

Другие необходимые компоненты катализатора и необязательно промоторы (например, Ni, Co, Mg, Cr, P, Sn, Te, B, Ge, Zn, In, Ca, W или их смеси) можно ввести исходя из любых подходящих источников. Например, кобальт, никель и магний можно ввести в катализатор в виде нитратов. Кроме того, магний можно ввести в катализатор в виде нерастворимого карбоната или гидроксида, которые после нагревания приведут к оксиду. Фосфор можно ввести в катализатор в виде соли щелочного или щелочноземельного металла или соли аммония, но предпочтительно вводить в виде фосфорной кислоты.

Необходимые и необязательные щелочные компоненты катализатора (например, Rb, Li, Na, R, Cs, Tl или их смеси) можно вводить в катализатор в виде оксида или солей, которые при прокаливании превращаются в оксид. Предпочтительно для введения этих элементов в катализатор использовать такие соли, как нитраты, которые легкодоступны и хорошо растворимы.

Обычно катализаторы готовят смешением водного раствора гептамолибдата аммония с золем силикагеля, к которому добавляют суспензию соединений, предпочтительно нитратов, других элементов. Твердое вещество сушат, денитрифицируют и прокаливают. Предпочтительно катализатор сушить распылением при температуре от 110°C до 350°C, предпочтительно от 110°C до 250°C, наиболее предпочтительно от 110°C до 180°C. Температура денитрификации может находиться в интервале от 100°C до 500°C, предпочтительно от 250°C до 450°C. Наконец, прокаливание проводят при температуре от 300°C до 700°C, предпочтительно от 350°C до 650°C.

Описанные катализаторы применимы в процессах окислительного аммонолиза для конверсии олефина, выбранного из группы, содержащей пропилен, изобутилен или их смеси, в акрилонитрил, метакрилонитрил или их смеси соответственно по реакции в паровой фазе при повышенной температуре и давлении указанного олефина с газом, содержащим молекулярный кислород и аммиак, в присутствии катализатора.

Предпочтительно проводить реакцию окислительного аммонолиза в реакторе с кипящим слоем, хотя можно использовать и реакторы других типов, например, реактор с линейным переносом. Реакторы с кипящим слоем для производства акрилонитрила хорошо известны. Например, пригодна конструкция реактора, предложенная в патенте США № 3230246.

Условия реакции окислительного аммонолиза также хорошо известны, как это следует из патентов США №№ 5093299; 4863891; 4767878 и 4503001. Обычно процесс окислительного аммонолиза проводят путем контактирования пропилена или изобутилена в присутствии аммиака и кислорода с кипящим слоем катализатора при повышенной температуре с образованием акрилонитрила или метакрилонитрила. Можно использовать любой источник кислорода. Однако по экономическим соображениям предпочтительно использовать воздух. Обычно мольное отношение кислорода к олефину в исходной смеси должно находиться в интервале от 0.5:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1.

Мольное отношение аммиака к олефину в исходной смеси реакции может изменяться от 0.5:1 до 2:1. Вообще верхнего предела для отношения аммиак-олефин не существует, но в принципе не стоит выходить за рамки отношения 2:1 по экономическим причинам.

Разумные соотношения компонентов в исходной смеси для реакции в присутствии катализатора настоящего изобретения для получения акрилонитрила из пропилена находятся в интервале отношений аммиак:пропилен от 0.9:1 до 1.3:1 и отношений воздух:пропилен от 8.0:1 до 12.0:1. На катализаторе настоящего изобретения получают высокие выходы акрилонитрила при относительно низких отношениях аммиака к пропилену в исходной смеси от примерно 1:1 до примерно 1.05:1. Такие условия "низкого содержания аммиака" помогают уменьшить количество непрореагировавшего аммиака в отходящих

газах реактора - явления, известного как "проскок аммиака", что, в свою очередь, помогает сократить вредные выбросы. В частности, непрореагировавший аммиак следует удалять из отходящих газов реактора до стадии выделения акрилонитрила. Обычно непрореагировавший аммиак удаляют путем контактирования отходящих газов с серной кислотой с образованием сульфата аммония или путем контактирования отходящих газов с акриловой кислотой с образованием акрилата аммония, что в обоих случаях обеспечивает необходимую обработку и нейтрализацию вредных выбросов.

Реакцию проводят при температуре в интервале от примерно 260°C до 600°C, предпочтительно от 310°C до 500°C, особенно предпочтительно от 350°C до 480°C. Время контакта, хотя это и не критично, находится в интервале от 0.1 до 50 с, предпочтительным является время контакта от 1 до 15 с.

Продукты реакции можно выделить и очистить любым способом, известным специалистам в этой области. Один такой способ включает пропускание отходящих газов реактора через скруббер с холодной водой или подходящим растворителем, чтобы удалить продукты реакции, и затем их очистку перегонкой.

Первое назначение катализатора согласно настоящему изобретению заключается в проведении реакции окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил. Однако настоящий катализатор можно также использовать для окисления пропилена в акриловую кислоту. Такие процессы обычно бывают двухстадийными; при этом пропилен на первой стадии сначала превращается в присутствии катализатора в акролеин и затем на второй стадии акролеин превращается в присутствии катализатора в акриловую кислоту. Описанный в изобретении катализатор предназначен для использования на первой стадии для окисления пропилена в акролеин.

Примеры осуществления изобретения

Для иллюстрации настоящего изобретения были приготовлены катализатор согласно настоящему изобретению, а также аналогичные катализаторы без одного или более элементов или, наоборот, включающие дополнительные элементы, неблагоприятные для получения акрилонитрила, и затем они были протестированы в сходных условиях реакции. Эти примеры служат только для иллюстрации.

Приготовление катализаторов

Пример 1

Катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}+50$ мас.% SiO_2 готовили следующим образом: нитраты металлов CsNO_3 (1.535 г), KNO_3 (0.796 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.643 г), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100.778 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.572 г), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.104 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (64.773 г 50% раствора) сплавляли при ~70°C в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (200.603 г) растворяли в 310 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (2.363 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (625 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов. Полученную желтую суспензию сушили распылением. Полученное вещество денитрифицировали при 290°C/3 ч и 425°C в течение 3 ч и затем прокаливали при 570°C в течение 3 ч на воздухе.

Пример 2

Используя способ, описанный выше в Примере 1, катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Li}_{0.3}\text{Ce}_{0.58}\text{Cr}_{0.12}\text{Co}_{5.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.62}\text{Mo}_{13.744}\text{O}_{54.852}+50$ мас.% SiO_2 готовили следующим образом: нитраты металлов CsNO_3 (12.877 г), KNO_3 (6.679 г), LiNO_3 (13.665 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (480.431 г), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (595.542 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1019.059 г), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (198.691 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (420.146 г 50% раствора) сплавляли при ~70°C в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (1603.142 г) растворяли в 1760 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (7.928 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (5000 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов. Полученную желтую суспензию сушили распылением. Полученное вещество денитрифицировали при 290°C/3 ч и 425°C в течение 3 ч и затем прокаливали при 570°C в течение 3 ч на воздухе.

Сравнительный пример А (без Ni). Используя способ, описанный выше в Примере 1, катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$ +50 мас.% SiO_2 готовили из следующего набора: CsNO_3 (1.535 г), KNO_3 (0.796 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.623 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (199.375 г), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.098 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (64.753 г 50% раствора) сплавляли при $\sim 70^\circ\text{C}$ в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (200.603 г) растворяли в 310 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (2.362 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (625 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов.

Сравнительный пример В (без К). Используя способ, описанный выше в Примере 1, катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.2}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$ +50 мас.% SiO_2 готовили из следующего набора: CsNO_3 (3.061 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.456 г), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100.481 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.282 г), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.047 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (64.582 г 50% раствора) сплавляли при $\sim 70^\circ\text{C}$ в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (200.603 г) растворяли в 310 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (2.356 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (625 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов.

Сравнительный пример С (с Mn). Используя способ, описанный выше в Примере 1, катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$ +50 мас.% SiO_2 готовили из следующего набора: CsNO_3 (1.485 г), KNO_3 (0.77 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (61.559 г), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97.478 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95.345 г), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (13.34 г 51.1% раствора), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (18.478 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (62.653 г 50% раствора) сплавляли при $\sim 70^\circ\text{C}$ в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (200.761 г) растворяли в 310 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (2.286 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (625 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов.

Сравнительный пример D (с Zn). Используя способ, описанный выше в Примере 1, катализатор формулы 50 мас.% $\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$ +50 мас.% SiO_2 готовили из следующего набора: CsNO_3 (1.55 г), KNO_3 (0.804 г), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (64.244 г), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50.865 г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.503 г), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47.301 г), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.284 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (65.385 г 50% раствора) сплавляли при $\sim 70^\circ\text{C}$ в стакане объемом 1000 мл. Гептамолибдат аммония (АНМ) (199.759 г) растворяли в 310 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли раствор CrO_3 (2.385 г) в 20 мл воды. Затем добавляли силикагель (625 г 40% золя SiO_2) и расплав нитратов металлов.

Испытание катализаторов

Все испытания проводили в реакторе с кипящим слоем объемом 40 см³. Пропилен подавали в реактор со скоростью 0.06 WWH (т.е. масса пропилена/масса катализатора/ч). Давление в реакторе поддерживали на уровне 10 фунтов/кв.дюйм. Температура реакции была 430°C . После стабилизационного периода ~ 20 ч отбирали пробы продуктов реакции. Отходящие продукты пропускали через барботажные скрубберы с холодным раствором HCl . Скорость отходящего потока измеряли с помощью пленочного расходомера, а состав отходящих газов определяли в конце опыта с помощью газового хроматографа, снабженного газоанализатором с разделителем потоков. В конце опыта все жидкое содержимое скруббера разбавляли до примерно 200 г дистиллированной водой. В качестве внутреннего стандарта использовали навеску 2-бутанона в ~ 50 г аликвотах разбавленного раствора. Образцы по 2 мкл анализировали на ГХ-хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и колонкой, заполненной Карбоваксом. Количество NH_3 определяли титрованием избытка свободной HCl раствором NaOH . Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

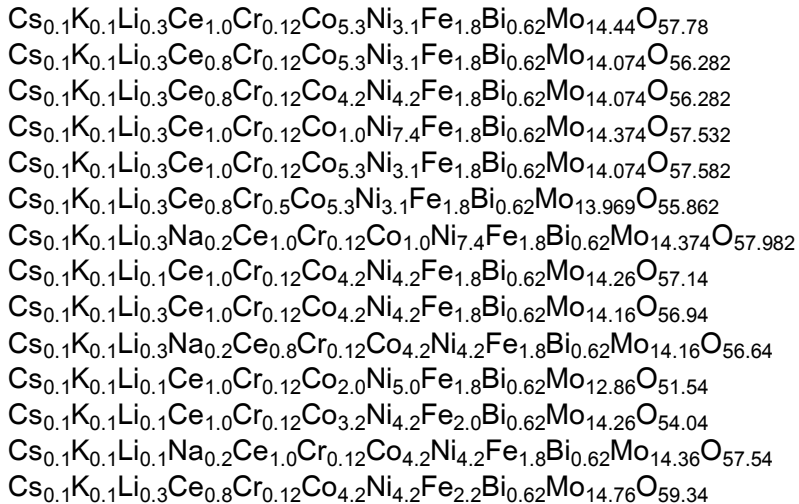
Таблица				
Пример	Состав активной фазы	Полная конв. $\text{C}_3^=$	Конв. в AN	Сел. по AN
1	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	98.5	82.6	83.9
2	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Li}_{0.3}\text{Ce}_{0.58}\text{Cr}_{0.12}\text{Co}_{5.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.62}\text{Mo}_{13.744}\text{O}_{54.852}$	98.8	81.9	82.9

A	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{8.7}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	95.8	80.6	84.4
B	$\text{Cs}_{0.2}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	96.6	80.5	83.3
C	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	99.4	81.6	82.0
D	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	96.4	81.0	84.0

Примечания.

1. Все испытанные катализаторы содержали 50% активной фазы и 50% SiO_2 .
2. "Общая конверсия C_3 " означает мольную конверсию пропилена (в процентах) во все продукты за один проход в расчете на пропущенный пропилен.
3. "Конв. в AN" означает мольную конверсию пропилена (в процентах) в акрилонитрил за один проход.
4. "Сел. по AN" - отношение числа молей полученного акрилонитрила к числу молей превращенного пропилена, выраженное в процентах.

Пример 3. С применением способов приготовления, аналогичных способам, описанным выше в Примере 2, были приготовлены несколько катализаторов (50% активной фазы и 50% SiO_2), содержащих литий. Активная фаза имела следующий состав:



Приведенные соединения были протестированы, как описано выше. Полная конверсия в нитрилы (т.е. мольные проценты конверсии в акрилонитрил, ацетонитрил и цианид водорода) на пропущенный пропилен для указанных катализаторов составляла от примерно 86% до примерно 88%.

Состав катализатора согласно настоящему изобретению уникален тем, что содержит калий, цезий, хром, кобальт, никель, железо, висмут и молибден при отсутствии существенных количеств марганца и цинка. Эта комбинация элементов в относительных пропорциях, приведенных в изобретении, не использовалась ранее ни в одном катализаторе окислительного аммонолиза. Как показано в таблице 1, в реакции окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил катализатор по настоящему изобретению проявляет более высокую активность, чем катализаторы с близкими (но не точно) сочетаниями элементов, предложенными в предшествующих патентах. Более конкретно катализатор, содержащий калий, цезий, хром, кобальт, никель, железо, висмут и молибден при отсутствии марганца или цинка, проявил более высокую полную конверсию и более высокую конверсию в акрилонитрил в окислительном аммонолизе пропилена в присутствии указанного катализатора при повышенных температурах и в присутствии аммиака и воздуха по сравнению с аналогичными катализаторами, оставшимися вне объема настоящего изобретения.

Хотя приведенные выше описание и воплощения типичны для практики настоящего изобретения, очевидно, что специалисты в данной области смогут предложить различные альтернативы, модификации и вариации. Соответственно предполагается, что все эти альтернативы, модификации и вариации будут в пределах объема формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Состав катализатора для аммонолиза ненасыщенного углеводорода в ненасыщенный нитрил, представляющего собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута и молибдена, в

котором отношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой А представляет собой Rb, Li или их смеси,

а равен от 0 до 1,

5 b равен от 0,01 до 1,

с равен от 0,01 до 1,

d равен от 0,01 до 3,

е равен от 0,01 до 2,

f равен от 0,01 до 10,

10 g равен от 0,1 до 10,

i равен от 0,1 до 4,

j равен от 0,05 до 4,

х представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов, причем катализатор не содержит марганца и цинка и нанесен на носитель, выбранный из группы, содержащей силикагель, оксид алюминия, оксид циркония, оксид титана или их смеси.

2. Состав катализатора по п.1, отличающийся тем, что А представляет собой рубидий.

3. Состав катализатора по п.1, отличающийся тем, что А представляет собой литий.

4. Состав катализатора по п.1, отличающийся тем, что f+g составляет от 4 до 10.

20 5. Состав катализатора по п.1, отличающийся тем, что носитель составляет от 30 до 70 мас.% катализатора.

6. Состав катализатора по п.1, отличающийся тем, что носитель представляет собой силикагель со средними размерами коллоидных частиц от 8 до 100 нм.

7. Состав катализатора для аммонолиза ненасыщенного углеводорода в ненасыщенный нитрил, представляющего собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута и молибдена, в котором соотношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой А представляет собой Rb,

30 а равен от 0 до 1,

а' равен от 0,01 до 1,

b равен от 0,01 до 1,

с равен от 0,01 до 1,

d равен от 0,01 до 3,

35 е равен от 0,01 до 2,

f равен от 0,01 до 10,

g равен от 0,1 до 10,

i равен от 0,1 до 4,

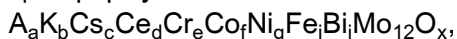
j равен от 0,05 до 4,

40 х представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов,

причем катализатор не содержит марганца и цинка и нанесен на носитель, выбранный из группы, содержащей силикагель, оксид алюминия, оксид циркония, оксид титана или их смеси.

45 8. Состав катализатора по п.7, отличающийся тем, что f+g составляет от 4 до 10.

9. Способ конверсии олефина, выбранного из группы, содержащей пропилен, изобутилен или их смеси, в акрилонитрил, метакрилонитрил и их смеси соответственно по реакции в паровой фазе указанного олефина с газом, содержащим молекулярный кислород и аммиак, в присутствии катализатора, представляющего собой комплекс каталитически активных оксидов, включая оксиды калия, цезия, церия, хрома, кобальта, никеля, железа, висмута, молибдена, в котором отношения элементов представлены следующей общей формулой:



в которой А представляет собой Rb, Li или их смеси,

а равен от 0 до 1,

b равен от 0,01 до 1,

с равен от 0,01 до 1,

5 d равен от 0,01 до 3,

е равен от 0,01 до 2,

f равен от 0,01 до 10,

g равен от 0,1 до 10,

i равен от 0,1 до 4,

10 j равен от 0,05 до 4,

х представляет собой число, определяемое требованиями валентности других присутствующих элементов,

причем катализатор не содержит существенных количеств марганца и цинка и нанесен на носитель, выбранный из группы, содержащей силикагель, оксид алюминия, оксид

15 циркония, оксид титана или их смеси.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что А представляет собой рубидий.

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что А представляет собой литий.

12. Способ по п.9, отличающийся тем, что f+g составляет от 4 до 10.

13. Способ по п.9, отличающийся тем, что носитель составляет от 30 до 70 мас. %

20 катализатора.

14. Способ по п.9, отличающийся тем, что носитель представляет собой силикагель со средними размерами коллоидных частиц от 8 до 100 нм.

25

30

35

40

45

50