



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
B01J 23/887 (2019.02); C07C 253/26 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2016148928, 29.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.05.2014

Дата регистрации:  
04.06.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
29.05.2014 US 14/290,341

(43) Дата публикации заявки: 03.07.2018 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 04.06.2019 Бюл. № 16

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 29.12.2016

(86) Заявка РСТ:  
US 2014/040012 (29.05.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/183284 (03.12.2015)

Адрес для переписки:  
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,  
"Гоулинг ВЛГ (Интернэшнл) Инк.", Лыу  
Татьяна Нгоковна

(72) Автор(ы):

БРЭЗДИЛ Джеймс Ф. (US),  
ТОФТ Марк А. (US),  
БЕСЕКЕР Чарльз Дж. (US),  
Сили Майкл Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):  
ИНЕОС ЮРОП АГ (СН)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2266784 C2, 27.12.2005. WO  
2011/119206 A1, 29.09.2011. WO 2013/043371  
A1, 28.03.2013.

## (54) УЛУЧШЕННЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ АММОКСИДИРОВАНИЯ

(57) Реферат:

Заявлены каталитическая композиция для повышения селективности к акрилонитрилу в процессе конверсии пропилена в акрилонитрил путем взаимодействия в паровой фазе при повышенных температуре и давлении указанного пропилена с газом, содержащим молекулярный кислород, и аммиаком и способ для повышения селективности к акрилонитрилу в процессе конверсии пропилена в акрилонитрил путем взаимодействия в паровой фазе при повышенных температуре и давлении указанного пропилена с газом, содержащим молекулярный кислород, и

аммиаком в присутствии указанной композиции. Каталитическая композиция содержит комплекс оксидов металлов, причем относительные отношения перечисленных элементов в указанной каталитической композиции представлены с л е д у ю щ е й ф о р м у л о й :  $Mo_m V_a Fe_b A_c D_d E_e F_f G_g C_e h O_x$ , где А представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния,

кальция, стронция, кадмия и бария; E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура; F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и менее чем приблизительно 10 частей на миллион свинца; G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути;

и a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой соответственно атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где a составляет от 0,05 до 7, b составляет от 0,1 до 7, c составляет от 0,01 до 5, d составляет от 0,1 до 12, e составляет от 0 до 5, f составляет от 0 до 5, g составляет от 0 до 0,2, h составляет от 0,01 до 5, m составляет от 10 до 15, а x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов; причем  $0,5 \leq a/h < 1,5$ , и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ , и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ . Технический результат – увеличение селективности к акрилонитрилу. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 15 пр.

RU 2690512 C2

RU 2690512 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 23/887* (2006.01)  
*C07C 253/26* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*B01J 23/887 (2019.02); C07C 253/26 (2019.02)*

(21)(22) Application: **2016148928, 29.05.2014**

(24) Effective date for property rights:  
**29.05.2014**

Registration date:  
**04.06.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**29.05.2014 US 14/290,341**

(43) Application published: **03.07.2018 Bull. № 19**

(45) Date of publication: **04.06.2019 Bull. № 16**

(85) Commencement of national phase: **29.12.2016**

(86) PCT application:  
**US 2014/040012 (29.05.2014)**

(87) PCT publication:  
**WO 2015/183284 (03.12.2015)**

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,  
"Gouling VLG (Interneshnl) Ink.", Lyu Tatyana  
Ngokovna**

(72) Inventor(s):

**BRAZDIL James F. (US),  
TOFT Mark A. (US),  
BESECKER Charles J. (US),  
SEELY Michael J. (US)**

(73) Proprietor(s):

**INEOS EUROPE AG (CH)**

(54) **IMPROVED SELECTIVE AMMOXIDATION CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: disclosed is a catalyst composition for increasing selectivity to acrylonitrile during conversion of propylene to acrylonitrile by reacting in a vapour phase at high temperature and pressure of said propylene with a gas containing molecular oxygen, and ammonia and a method for increasing selectivity to acrylonitrile during conversion of propylene to acrylonitrile by reacting in a vapour phase at high temperature and pressure of said propylene with a gas containing molecular oxygen, and ammonia in the presence of said composition. Catalytic composition contains complex of metal oxides, wherein relative

ratios of said elements in said catalyst composition are represented by the following formula:  $Mo_m Bi_a Fe_b A_c D_d E_e F_f G_g C_e h O_x$ , wherein A is at least one element selected from the group consisting of sodium, potassium, rubidium and cesium; and D is at least one element selected from the group consisting of nickel, cobalt, manganese, zinc, magnesium, calcium, strontium, cadmium and barium; E is at least one element selected from the group consisting of chromium, tungsten, boron, aluminium, gallium, indium, phosphorus, arsenic, antimony, vanadium and tellurium; F is at least one element selected from the group consisting of lanthanum, praseodymium,

neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, scandium, yttrium, titanium, zirconium, hafnium, niobium, tantalum, aluminium, gallium, indium, thallium, silicon, germanium and less than approximately 10 ppm of lead; G is at least one element selected from the group consisting of silver, gold, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum and mercury; and a, b, c, d, e, f, g, h and x respectively represent atomic ratios of bismuth (Bi), iron (Fe), A, D, E, F, G, cerium (Ce) and oxygen (O) relative to "m" of molybdenum (Mo) atoms, where

ranges from 0.05 to 7, b ranges from 0.1 to 7, c ranges from 0.01 to 5, d ranges from 0.1 to 12, e is from 0 to 5, f ranges from 0 to 5, g ranges from 0 to 0.2, h ranges from 0.01 to 5, m ranges from 10 to 15, and x is the number of oxygen atoms required to satisfy the valence requirements of other present constituent elements; wherein  $0.5 \leq a/h < 1.5$ , and  $0.3 \leq (a + h) / d \leq 1$ , and  $0.8 \leq h / b \leq 5$ .

EFFECT: technical result is higher selectivity to acrylonitrile.

13 cl, 1 tbl, 15 ex

R U 2 6 9 0 5 1 2 C 2

R U 2 6 9 0 5 1 2 C 2

## Область техники

Настоящее изобретение относится к улучшенным катализаторам для использования при аммоксидировании ненасыщенного углеводорода в соответствующий ненасыщенный нитрил. В частности, настоящее изобретение направлено на улучшенную каталитическую композицию для аммоксидирования пропилена и/или изобутилена в акрилонитрил и/или метакрилонитрил, соответственно, причем указанный катализатор содержит комплекс оксидов металлов, содержащий висмут, молибден, железо, церий и другие промоторы, и при этом указанный катализатор характеризуется отношением висмута к церию, содержащимся в катализаторе.

## Уровень техники

Катализаторы, содержащие оксиды железа, висмута и молибдена, промотированные подходящими элементами, длительное время использовались для конверсии пропилена и/или изобутилена при повышенных температурах в присутствии аммиака и кислорода (обычно в виде воздуха) для производства акрилонитрила и/или метакрилонитрила. В частности, каждый из патента Великобритании №1436475; патентов США №4766232; №4377534; №4040978; №4168246; №5223469 и №4863891 направлен на катализаторы на основе висмута-молибдена-железа, которые могут быть промотированы элементами II группы, для получения акрилонитрила. Кроме того, патенты США №5093299, №5212137, №5658842, №5834394, №8153546 и документ CN 103418400 направлены на промотированные катализаторы на основе висмута-молибдена, проявляющие высокие выходы акрилонитрила.

Отчасти настоящее изобретение относится к катализаторам на основе висмута-молибдена-железа, промотированным церием. Было обнаружено, что регулирование относительного отношения висмута к церию влияет на рабочие характеристики катализатора.

## Сущность изобретения

Настоящее изобретение направлено на улучшенный смешанный металлоксидный катализатор для аммоксидирования пропилена и/или изобутилена. Этот улучшенный катализатор обеспечивает большую общую конверсию пропилена и/или изобутилена в нитрилы (т.е. соединения с функциональной группой «-CN», такие как акрилонитрил, метакрилонитрил, ацетонитрил и цианистый водород), большой выход цианистого водорода и большой коэффициент использования аммиака.

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение направлено на каталитическую композицию, содержащую комплекс оксидов металлов, причем относительные отношения перечисленных элементов в указанном катализаторе представлены следующей формулой:



где А представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

Д представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

Е представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония,

гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния и германия;

G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

5 a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой, соответственно, атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

10 c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

15 h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, a

x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

причем  $0,45 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ .

20 Настоящее изобретение также направлено на способы конверсии олефина, выбранного из группы, состоящей из пропилена и изобутилена или их смесей, в акрилонитрил и/или метакрилонитрил и другие побочные продукционные нитрилы (т.е. соединения с функциональной группой «-CN», такие как ацетонитрил и цианистый водород) и их смеси путем реакции в паровой фазе при повышенной температуре и  
25 давлении указанного олефина с содержащим молекулярный кислород газом и аммиаком в присутствии смешанного металлоксидного катализатора, описанного выше.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение направлено на улучшенный смешанный металлоксидный катализатор для аммоксидирования пропилена и/или изобутилена. Этот улучшенный  
30 катализатор обеспечивает большую общую конверсию пропилена и/или изобутилена в нитрилы (т.е. соединения с функциональной группой «-CN», такие как акрилонитрил, метакрилонитрил, ацетонитрил и цианистый водород), большой выход цианистого водорода и большой коэффициент использования аммиака.

Катализатор

35 Настоящее изобретение направлено на многокомпонентную смешанную металлоксидную каталитическую композицию для аммоксидирования, содержащую комплекс каталитических оксидов, причем элементы и относительные отношения элементов в указанной каталитической композиции представлены следующей формулой.

40 Каталитическая композиция, содержащая комплекс оксидов металлов, причем относительные отношения перечисленных элементов в указанном катализаторе представлены следующей формулой:



где A представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

45 D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы,

состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и менее чем приблизительно 10 частей на миллион свинца;

G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой, соответственно, атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

причем  $0,45 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ .

Согласно независимому варианту осуществления каталитическая композиция содержит комплекс оксидов металлов, причем относительные отношения перечисленных элементов в указанном катализаторе представлены следующей формулой:



где A представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, свинца и германия;

G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой, соответственно, атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

5 f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

х представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов; причём  $0,45 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 0,4$ .

Согласно независимому варианту осуществления каталитическая композиция содержит комплекс оксидов металлов, причём относительные отношения перечисленных элементов в указанном катализаторе представлены следующей формулой:

15  $Mo_m Bi_a Fe_b A_c D_d E_e F_f G_g Ce_h O_x$ ,

где А представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

20 D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

25 F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, свинца и германия;

30 G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой, соответственно, атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), А, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

35 a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

40 f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

х представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов; причём  $0,7 \leq a/h < 1,5$ , и  $0,3 \leq (a+h)/d$ .

Согласно независимому варианту осуществления каталитическая композиция содержит комплекс оксидов металлов, причём относительные отношения перечисленных элементов в указанном катализаторе представлены следующей формулой:



где А представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

5 D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

10 F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и менее чем приблизительно 10 частей на миллион свинца;

15 G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой, соответственно, атомные отношения висмута (Bi), железа (Fe), А, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

25 e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

30 x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

причем  $0 \leq a/h < 1,5$ , и  $0,3 \leq (a+h)/d$ .

Согласно независимым вариантам осуществления  $0,45 \leq a/h$ ,  $0,65 \leq a/h$ ,  $0,7 \leq a/h$ ,  $0,8 \leq a/h$  или  $0,90 \leq a/h$ . Согласно другим независимым вариантам осуществления  $a/h \leq 1,2$ . Согласно одному варианту осуществления  $0,8 \leq h/b \leq 5$ . Согласно другим независимым вариантам осуществления:  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ;  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 0,8$ ;  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 0,6$  или  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 0,4$ .

Согласно другим вариантам осуществления (каждая строка ниже является вариантом осуществления):

$0,45 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ ,

40  $0,65 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ ,

$0,70 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ ,

$0,80 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ ,

$0,90 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ ,

$0,45 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,

45  $0,65 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,

$0,70 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,

$0,80 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,

$0,90 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,

- $0,90 \leq a/h \leq 1,2$  и  $0,3 \leq (a+h)/d$ , и  
 $0,45 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,65 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,70 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
5  $0,80 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,90 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
 $0,45 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ,  
 $0,65 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ,  
 $0,70 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ,  
10  $0,80 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ,  
 $0,90 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ ,  
 $0,45 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
 $0,65 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
 $0,70 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
15  $0,80 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
 $0,90 \leq a/h < 1,5$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ ,  
 $0,90 \leq a/h \leq 1,2$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ , и  
 $0,45 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,65 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
20  $0,70 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,80 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .  
 $0,90 \leq a/h \leq 1,2$ ,  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

Согласно одному варианту осуществления катализатор не содержит теллур, сурьму или селен. Согласно другому варианту осуществления компоненты или элементы, обозначенные «Е» в формуле выше, могут также включать теллур и/или сурьму.  
25 Согласно одному варианту осуществления  $h$  составляет от 0,01 до 5. Согласно одному варианту осуществления «F» может дополнительно включать свинец (Pb). Согласно одному варианту осуществления «F» может дополнительно включать менее чем приблизительно 10 частей на миллион свинца (Pb). Согласно другому варианту осуществления «F» не включает свинец (Pb). Согласно одному варианту осуществления «m» равно 12.

Согласно вариантам осуществления, где  $0,8 \leq h/b \leq 5$ , « $h/b$ » представляет отношение церия к железу в катализаторе, и для любых каталитических составов это отношение представляет собой просто количество моль церия (что представлено нижним индексом для церия в формуле), разделенные на количество моль железа (что представлено нижним индексом для железа в формуле). Было обнаружено, что катализаторы, описанные формулой выше, где  $0,8 \leq h/b \leq 5$ , как правило, прочнее в том отношении, что они характеризуются более низкими потерями от истирания, определенными при испытании на истирание в струе воздуха.

При использовании в настоящем документе «каталитическая композиция» и «катализатор» являются синонимами и используются взаимозаменяемо. При использовании в настоящем документе «редкоземельный элемент» означает по меньшей мере один из лантана, церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, скандия и иттрия (хотя церий является редкоземельным элементом, его исключают из этого списка, поскольку церий является отдельно указанным компонентом катализатора, описанного в настоящем документе).

Катализатор настоящего изобретения можно использовать или на носителе, или без

носителя (т.е. катализатор может содержать носитель). Подходящие носители представляют собой диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана или их смеси. Носитель обычно служит в качестве связующего для катализатора и дает более прочный (т.е. более устойчивый к истиранию) катализатор. Однако, для промышленных применений подходящая смесь как активной фазы (т.е. комплекса каталитических оксидов, описанных выше), так и носителя является важной для получения приемлемой активности и твердости (устойчивости к истиранию) для катализатора. Обычно носитель содержит от 40 до 60 масс. % нанесенного катализатора. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения носитель может содержать самое меньшее приблизительно 30 масс. % нанесенного катализатора. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения носитель может содержать до приблизительно 70 масс. % нанесенного катализатора.

Согласно одному варианту осуществления катализатор наносят на носитель на основе золя диоксида кремния. Обычно золи диоксида кремния содержат некоторое количество натрия. Согласно одному варианту осуществления золь диоксида кремния содержит менее 600 частей на миллион натрия. Согласно другому варианту осуществления золь диоксида кремния содержит менее 200 частей на миллион натрия. Обычно средний диаметр коллоидной частицы золя диоксида кремния составляет от приблизительно 15 нм до приблизительно 50 нм. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения средний диаметр коллоидной частицы золя диоксида кремния составляет приблизительно 10 нм и может составлять самое меньшее приблизительно 4 нм. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения средний диаметр коллоидной частицы золя диоксида кремния составляет приблизительно 100 нм. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения средний диаметр коллоидной частицы золя диоксида кремния составляет приблизительно 20 нм. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения средний диаметр коллоидной частицы золя диоксида кремния составляет приблизительно 40 нм.

#### Получение катализатора

Катализатор можно получать любым из множества способов получения катализаторов, которые известны специалистам в данной области техники. Обычный способ получения будет начинаться с образования смеси воды, соединения-источника молибдена и материала-носителя (например, золь диоксида кремния). Отдельно соединения-источники остальных элементов в катализаторе объединяют в воде с образованием второй смеси. Эти две смеси затем объединяют при перемешивании при незначительно повышенной температуре (приблизительно 40°C) для получения суспензии предшественника катализатора. Суспензию предшественника катализатора затем сушат и денитрифицируют, а затем прокаливают, как описано ниже.

Согласно одному варианту осуществления элементы в определенной выше каталитической композиции объединяют вместе в водной суспензии предшественника катализатора, полученную таким образом водную суспензию предшественника сушат для получения предшественника катализатора, и предшественник катализатора прокаливают с получением катализатора. Однако, присущим только для способа настоящего изобретения является следующее:

(i) объединение в водном растворе соединений-источников Вi и Се и необязательно одного или нескольких из Na, K, Rb, Cs, Ca, лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, Рb и W с получением смеси (т.е. первой смеси),

(ii) добавление соединения-источника молибдена в смесь (т.е. первую смесь) для реакции со смесью и получения суспензии осадка, и

(iii) объединение суспензии осадка с соединениями-источниками остальных элементов и остального молибдена в катализаторе с получением водной суспензии

5 предшественника катализатора.

При использовании в настоящем документе «соединения-источники» представляют собой соединения, которые содержат и/или обеспечивают один или несколько металлов для каталитической композиции на основе смешанных оксидов металлов. При  
10 использовании в настоящем документе «остальные элементы» или «остальные элементы в катализаторе» относятся к тем элементам и количествам тех элементов, которые представлены как «А», «D», «E», «F» и «G» в формуле выше, которые не были включены в первую смесь. Согласно одному варианту осуществления некоторые элементы могут быть частью как первой, так и второй смеси. Кроме того, при использовании в  
15 настоящем документе «остальной молибден» или «остальной молибден в катализаторе» относится к тому количеству молибдена, которое требуется в готовом катализаторе и которое не присутствует (т.е. не включено при получении) в суспензии осадка. Наконец, сумма количеств молибдена, обеспеченная в соединениях-источниках молибдена, добавленных на (ii) и (iii), равна общему количеству молибдена, присутствующего в катализаторе.

20 При вышеуказанном получении катализатора соединения-источники остальных элементов и остального молибдена, которые объединяют с суспензией осадка, можно объединять в любом порядке или комбинации таких остальных элементов и остального молибдена. Согласно одному варианту осуществления смесь соединений-источников  
25 остальных элементов и остального молибдена объединяют с суспензией осадка с получением водной суспензии предшественника катализатора. Согласно другому варианту осуществления (i) смесь соединений-источников остальных элементов объединяют с суспензией осадка и (ii) соединения-источники остального молибдена отдельно добавляют в суспензию осадка с получением водной суспензии  
30 предшественника катализатора. Согласно другому варианту осуществления соединения-источники остальных элементов и остального молибдена добавляют отдельно (т.е. поочередно) в суспензию осадка. Согласно другому варианту осуществления множество (т.е. более одной) смесей соединений-источников остальных элементов и остального молибдена, причем каждая смесь содержит одно или несколько соединений-источников  
35 остальных элементов и остального молибдена, отдельно добавляют (т.е. одну смесь за раз или множество смесей, добавленных одновременно) в суспензию осадка с получением водной суспензии предшественника катализатора. Согласно еще одному варианту осуществления смесь соединений-источников остальных элементов объединяют с соединением-источником молибдена и полученную смесь затем добавляют в суспензию осадка с получением водной суспензии предшественника катализатора. Согласно еще  
40 одному варианту осуществления носитель представляет собой диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), и диоксид кремния объединяют с соединением-источником остального молибдена перед объединением остального молибдена с суспензией осадка (т.е. диоксид кремния и соединение-источник остального молибдена объединяют с получением смеси, а затем эту смесь добавляют в суспензию осадка, отдельно или в комбинации с одним или  
45 несколькими соединениями-источниками остальных элементов).

При описанном выше получении катализатора молибден добавляют как при получении суспензии осадка, так и при получении водной суспензии предшественника катализатора. На атомном уровне минимальное количество молибдена, добавленного

для получения суспензии осадка, определяется следующей зависимостью:

$Mo = 1,5(Vi + Ce) + 0,5(Rb + Na + K + Cs) + (Ca) + 1,5$  (сумма числа атомов лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия и иттрия) + (Pb) - (W).

5 Где в вышеуказанной зависимости «Mo» представляет число атомов молибдена, которые необходимо добавить в первую смесь, а «Vi», «Ce», «Rb», «Na», «K», «Cs», «Ca», «Pb» и «W» представляют число атомов висмута, церия, рубидия, натрия, калия, цезия, кальция, свинца и вольфрама, соответственно, присутствующих в первой смеси.

10 Обычно при вышеуказанных получениях катализатора количество молибдена, добавленного в первую смесь для получения суспензии осадка, составляет от приблизительно 20 до 35% всего молибдена в готовом катализаторе. Согласно одному варианту осуществления соединение-источник остального молибдена, присутствующего в катализаторе, добавляют в смесь соединений-источников остальных элементов (т.е. вторую смесь) перед объединением смеси остальных элементов с суспензией осадка  
15 для получения суспензии предшественника катализатора. Согласно другим вариантам осуществления соединение-источник молибдена, содержащее остальной молибден, присутствующий в катализаторе, добавляют в суспензию осадка или перед, или после, или одновременно со смесью соединений-источников остальных элементов (т.е. второй смесью) для получения суспензии предшественника катализатора.

20 При вышеуказанном получении соединения-источники Vi и Ce и необязательно одного или нескольких из Na, K, Rb, Cs, Ca, редкоземельного элемента, Pb и W объединяют в водном растворе для получения смеси. Согласно одному варианту осуществления нитрат висмута и необязательно другие нитраты металлов (т.е. нитраты Na, K, Rb, Cs, Ca, редкоземельного элемента и/или Pb) растворяют в водном растворе  
25 цериевого нитрата аммония. Если добавляют вольфрам, соединение-источник обычно представляет собой паравольфрамат аммония,  $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ .

Соединение-источник молибдена добавляют в смесь, содержащую висмут и церий (и необязательно один или несколько из Na, K, Rb, Cs, Ca, редкоземельного элемента, Pb и/или W). Согласно одному варианту осуществления это соединение-источник  
30 молибдена представляет собой гептамолибдат аммония, растворенный в воде. При добавлении соединения-источника молибдена в смесь, содержащую висмут и церий, будет происходить реакция, которая будет давать осадок, и полученная смесь представляет собой суспензию осадка.

35 Суспензию осадка затем объединяют со смесью соединения-источника остальных элементов катализатора и соединением-источником молибдена для получения водной суспензии предшественника катализатора. Смесь соединений-источников остальных элементов и соединения-источника молибдена можно получать объединением соединений-источников остальных элементов в водном растворе (например, соединения-источники объединяют в воде), а затем добавлением соединения-источника молибдена.  
40 Согласно одному варианту осуществления это соединение-источник молибдена представляет собой гептамолибдат аммония, растворенный в воде. При объединении суспензии осадка со смесью остальных элементов/молибдена порядок добавления не важен, т.е. суспензию осадка можно добавлять в смесь остальных элементов/молибдена, или смесь остальных элементов/молибдена можно добавлять в суспензию осадка.  
45 Водную суспензию предшественника катализатора поддерживают при повышенной температуре.

Количество водного растворителя в каждой из вышеописанных водных смесей и суспензий может изменяться вследствие растворимостей соединений-источников,

объединенных для получения конкретного смешанного оксида металлов. Количество водного растворителя должно быть, по меньшей мере, достаточным для получения суспензии или смеси твердых и жидких веществ, которую можно перемешивать.

В любом случае соединения-источники предпочтительно объединяют и/или приводят в реакцию согласно протоколу, который включает смешивание соединений-источников во время стадии объединения и/или проведения реакции. Конкретный механизм смешивания не важен и может включать, например, смешивание (например, перемешивание или взбалтывание) компонентов во время реакции любым эффективным способом. Такие способы включают, например, взбалтывание содержимого емкости, например, встряхиванием, опрокидыванием или вибрацией содержащей компоненты емкости. Такие способы также включают, например, перемешивание при помощи перемешивающего элемента, расположенного, по меньшей мере, частично в реакционной емкости, и движущего элемента, соединенного с перемешивающим элементом или с реакционной емкостью, для обеспечения взаимного перемещения перемешивающего элемента и реакционной емкости. Перемешивающий элемент может представлять собой приводной и/или находящийся на валу перемешивающий элемент. Движущий элемент может быть непосредственно связан с перемешивающим элементом или может быть опосредованно связан с перемешивающим элементом (например, посредством магнитной муфты). Обычно смешивание предпочтительно является достаточным для соединения компонентов для обеспечения эффективной реакции между компонентами реакционной среды с получением более однородной реакционной среды (например, и давая более однородный смешанный металлооксидный предшественник) по сравнению с несмешанной реакционной средой. Это приводит к более эффективному потреблению исходных материалов и более однородному смешанному металлооксидному продукту. Перемешивание суспензии осадка во время стадии проведения реакции также вызывает образование осадка в растворе, а не на стенках реакционной емкости. Более предпочтительно образование осадка в растворе обеспечивает рост частиц на всех поверхностях частицы, а не ограниченных наружных поверхностях, когда рост происходит со стенки реакционной емкости.

Соединение-источник молибдена может включать оксид молибдена (VI) ( $\text{MoO}_3$ ), гептамолибдат аммония или молибденовую кислоту. Соединение-источник молибдена можно вводить из любого оксида молибдена, такого как диоксид, триоксид, пентоксид или гептаоксид. Однако, предпочтительно использовать гидролизуемую или разлагаемую соль молибдена в качестве соединения-источника молибдена.

Типичные соединения-источники для висмута, церия и остальных элементов катализатора представляют собой нитраты металлов. Такие нитриты легко доступны и легко растворимы. Соединение-источник висмута может включать оксид или соль, которая при прокаливании будет давать оксид. Предпочтительны водорастворимые соли, которые легко диспергируются, но образуют устойчивые оксиды при тепловой обработке. Согласно одному варианту осуществления соединение-источник висмута представляет собой нитрат висмута,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Соединение-источник церия может включать оксид или соль, которая при прокаливании будет давать оксид. Предпочтительны водорастворимые соли, которые легко диспергируются, но образуют устойчивые оксиды при тепловой обработке. Согласно одному варианту осуществления соединение-источник церия представляет собой цериевый нитрат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .

Соединение-источник железа можно получать из любого соединения железа, которое

при прокаливании будет давать оксид. Как и с другими элементами, водорастворимые соли предпочтительны из-за простоты, с которой их можно однородно диспергировать в катализаторе. Наиболее предпочтителен нитрат железа.

5 Соединения-источники для остальных элементов можно получать из любого подходящего источника. Например, кобальт, никель и магний можно вводить в катализатор, используя нитраты. Кроме того, магний можно вводить в катализатор в виде нерастворимого карбоната или гидроксида, который при тепловой обработке дает оксид. Фосфор можно вводить в катализатор в виде соли щелочного металла, или соли щелочноземельного металла, или соли аммония, но предпочтительно вводить в  
10 виде фосфорной кислоты.

Соединения-источники для щелочных компонентов катализатора можно вводить в катализатор в виде оксида или в виде соли, которая при прокаливании будет давать оксид.

В дополнение к воде можно использовать растворители для получения смешанных  
15 оксидов металлов согласно настоящему изобретению, включая, помимо прочего, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, диолы (например, этиленгликоль, пропиленгликоль и пр.), органические кислоты, такие как уксусная кислота, а также другие полярные растворители, известные в данной области техники. Соединения-источники металлов, по меньшей мере, частично растворимы в растворителе.

20 Как указывалось ранее, катализатор настоящего изобретения можно использовать или на носителе, или без носителя (т.е. катализатор может содержать носитель). Подходящие носители представляют собой диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана или их смеси. Носитель можно добавлять в любое время перед сушкой суспензии предшественника катализатора. Носитель можно добавлять  
25 в любое время в течение или после получения любой смеси элементов, суспензии осадка или суспензии предшественника катализатора. Кроме того, носитель можно добавлять не в одной точке или на одной стадии (т.е. носитель можно добавлять во многих точках при получении). Согласно одному варианту осуществления носитель объединяют с другими ингредиентами при получении водной суспензии предшественника  
30 катализатора. Согласно одному варианту осуществления носитель добавляют в суспензию осадка (т.е. после получения суспензии осадка). Согласно одному варианту осуществления носитель объединяют с соединением-источником молибдена перед объединением соединения-источника молибдена с соединениями-источниками остальных элементов в катализаторе для получения «второй смеси», которая указана выше.

35 Суспензию предшественника катализатора сушат и денитрифицируют (т.е. удаляют нитраты) для получения предшественника катализатора. Согласно одному варианту осуществления суспензию предшественника катализатора сушат для получения частиц катализатора. Согласно одному варианту осуществления суспензию предшественника катализатора сушат распылением с получением микросферических частиц катализатора.  
40 Согласно одному варианту осуществления температура на выходе распылительной сушилки составляет от 110°C до 350°C, предпочтительно температура на выходе распылительной сушилки составляет от 110°C до 250°C, наиболее предпочтительно от 110°C до 180°C. Согласно одному варианту осуществления распылительная сушилка представляет собой прямоточную распылительную сушилку (т.е. частицы распыляются  
45 прямотоком газовому потоку). Согласно другому варианту осуществления распылительная сушилка представляет собой противоточную распылительную сушилку (т.е. частицы распыляются противотоком газовому потоку). Согласно другому варианту осуществления распылительная сушилка представляет собой распылительную сушилку

с соплами высокого давления. В таких способах распылительной сушки содержащие воду частицы твердой фазы распыляют при контакте с горячим газом (обычно воздухом) с тем, чтобы выпарить воду. Сушку регулируют температурой газа и расстоянием, которое частицы проходят в контакте с газом. Обычно нежелательно регулировать эти параметры, чтобы обеспечивать слишком быструю сушку, поскольку это приводит, как правило, к образованию высушенных корок на практически сухих частицах твердой фазы, которые затем покрываются трещинами, когда вода, абсорбированная в частицах, испаряется и стремится высвободиться. По той же причине желательно обеспечивать катализатор в таком виде, который имеет как можно меньше абсорбированной воды. Таким образом, если следует использовать реактор с псевдооживленным слоем, и желательны микросферические частицы, целесообразно выбирать такие условия распылительной сушки, чтобы обеспечивать полное высыхание без растрескивания частиц. Высушенный каталитический материал затем нагревают для удаления любых оставшихся нитратов. Температура денитрификации может находиться в диапазоне от 100°C до 500°C, предпочтительно от 250°C до 450°C.

Наконец, высушенный и денитрифицированный предшественник катализатора прокаливают для получения готового катализатора. Согласно одному варианту осуществления прокаливание проводят в воздухе. Согласно другому варианту осуществления прокаливание проводят в инертной атмосфере. Согласно одному варианту осуществления предшественник катализатора прокаливают в азоте. Условия прокаливания включают температуры в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 700°C, более предпочтительно от приблизительно 350°C до приблизительно 650°C, и согласно некоторым вариантам осуществления прокаливание может происходить при приблизительно 600°C. Согласно одному варианту осуществления прокаливание можно проводить в несколько стадий с повышающимися температурами. Согласно одному варианту осуществления первую стадию прокаливания проводят при температуре в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 450°C с последующей второй стадией прокаливания, проводимой при температуре в диапазоне от приблизительно 500°C до приблизительно 650°C.

#### 30 Процесс аммоксидирования

Катализаторы настоящего изобретения пригодны в процессах аммоксидирования для конверсии олефина, выбранного из группы, состоящей из пропилена, изобутилена или их смесей, в акрилонитрил, метакрилонитрил и их смеси, соответственно, путем реакции в паровой фазе при повышенной температуре и давлении указанного олефина с содержащим молекулярный кислород газом и аммиаком в присутствии катализатора. Катализаторы настоящего изобретения также пригодны для аммоксидирования метанола в цианистый водород и аммоксидирования этанола в ацетонитрил. Согласно одному варианту осуществления, в котором используют катализаторы, описанные в настоящем документе, метанол и/или этанол можно совместно подавать в процесс для аммоксидирования пропилена, изобутилена или их смесей в акрилонитрил, метакрилонитрил и их смеси для увеличения выхода побочных продуктов, цианистого водорода и/или ацетонитрила, получающихся при таком процессе.

Предпочтительно реакцию аммоксидирования проводят в реакторе с псевдооживленным слоем, хотя предусмотрены другие типы реакторов, такие как реакторы проточного типа. Реакторы с псевдооживленным слоем для производства акрилонитрила хорошо известны в данной области техники. Например, подходящей является конструкция реактора, указанная в патенте США №3230246, включенном в настоящий документ ссылкой.

Условия для прохождения реакции аммоксидирования также хорошо известны в данной области техники, о чем свидетельствуют патенты США №5093299; №4863891; №4767878 и №4503001; которые включены в настоящий документ ссылкой. Обычно процесс аммоксидирования проводят путем контакта пропилена или изобутилена в присутствии аммиака и кислорода с псевдооживленным слоем катализатора при повышенной температуре для получения акрилонитрила или метакрилонитрила. Любой источник кислорода можно использовать. По экономическим причинам, однако, предпочтительно использовать воздух. Типичное мольное отношение кислорода к олефину в сырье должно находиться в диапазоне от 0,5:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1.

Мольное отношение аммиака к олефину в сырье для реакции может изменяться от 0,5:1 до 2:1. Фактически нет верхнего предела для отношения аммиак-олефин, но обычно нет причины превышать отношение 2:1 по экономическим соображениям. Подходящие отношения компонентов в сырье для использования с катализатором настоящего изобретения для получения акрилонитрила из пропилена представляют отношение аммиака к пропилену в диапазоне от 0,9:1 до 1,3:1 и отношение воздуха к пропилену от 8,0:1 до 12,0:1. Катализатор настоящего изобретения может обеспечивать высокие выходы акрилонитрила при относительно низких отношениях аммиака к пропилену в сырье от приблизительно 1:1 до приблизительно 1,05:1. Эти «условия небольшого содержания аммиака» помогают снижать количество непрореагировавшего аммиака в выходящем потоке реактора, условие, известное как «проскок аммиака», что затем способствует снижению количества отходов процесса. В частности, непрореагировавший аммиак следует удалять из выходящего потока реактора перед извлечением акрилонитрила. Непрореагировавший аммиак обычно удаляют путем контакта выходящего потока реактора с серной кислотой с получением сульфата аммония или путем контакта выходящего потока реактора с акриловой кислотой с получением акрилата аммония, что в обоих случаях дает поток отходов процесса, который необходимо обрабатывать и/или утилизировать.

Реакцию проводят при температуре в диапазоне от приблизительно 260°C до 600°C, причем предпочтительные диапазоны составляют от 310°C до 500°C, причем особенно предпочтительный составляет от 350°C до 480°C. Время контакта, хотя и не критично, обычно находится в диапазоне от 0,1 до 50 секунд, причем предпочтение отдают времени контакта от 1 до 15 секунд.

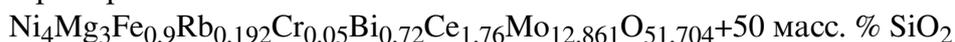
Продукты реакции можно извлекать и очищать любым из способов, известных специалистам в данной области техники. Один такой способ включает очистку выходящих газов реактора холодной водой или подходящим растворителем для удаления продуктов реакции, а затем очистку продукта реакции дистилляцией.

Основным назначением катализатора, полученного способом настоящего изобретения, является использование при аммоксидировании пропилена в акрилонитрил. Другие назначения включают аммоксидирование пропана в акрилонитрил и аммоксидирование глицерина в акрилонитрил. Катализатор, полученный способом настоящего изобретения, можно также использовать для окисления пропилена в акролеин и/или акриловую кислоту. Такие способы обычно представляют собой двухстадийные способы, причем пропилен превращается в присутствии катализатора главным образом в акролеин на первой стадии, а акролеин превращается в присутствии катализатора главным образом в акриловую кислоту на второй стадии. Катализатор, описанный в настоящем документе, подходит для использования на первой стадии для окисления пропилена в акролеин.

### Конкретные варианты осуществления

Для иллюстрации настоящего изобретения катализатор, полученный согласно настоящему изобретению, оценивали и сравнивали при аналогичных условиях реакции с аналогичными катализаторами, полученными способами уровня техники, находящимися за рамками настоящего изобретения. Эти примеры представлены только с целью иллюстрации. Каталитические композиции для каждого примера являются такими, как показано после номера примера. Все составы катализаторов были получены с 39+/-2 нм золев диоксида кремния. Примеры, обозначенные «С», являются сравнительными примерами.

#### 10 Пример С1



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 154,9 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (140,8 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

15 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 26,4 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (32,1 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (102,6 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,8 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,76 г).

20 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65,35 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (59,4 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 170,2 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (30,8 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,50 г).

25 Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

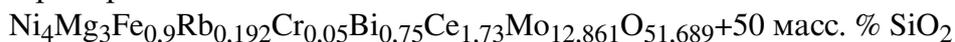
30 Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

35 Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C.

40 Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

#### Пример С2



45 Реакционную смесь А готовили путем нагревания 154,8 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (140,7 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 26,5 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (32,0 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(102,5 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,8 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,76 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65,3 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (59,4 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

5 Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 167,1 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (32,0 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,49 г).

10 Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

15 Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

25 Пример 3

$\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0,9}\text{Rb}_{0,192}\text{Cr}_{0,05}\text{Bi}_{0,83}\text{Ce}_{1,65}\text{Mo}_{12,861}\text{O}_{51,649} + 50$  масс. %  $\text{SiO}_2$

Реакционную смесь А готовили путем нагревания 154,5 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (140,5 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

30 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 26,8 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (32,0 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (102,3 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,7 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,76 г).

35 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65,2 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (59,3 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 159,2 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (35,4 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,49 г).

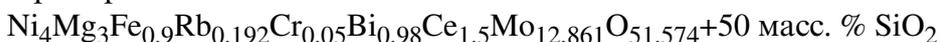
40 Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

45 Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

#### Пример 4



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 154,0 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (140,0 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 27,5 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,9 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (102,0 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,45 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,75 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65,0 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (59,1 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 144,2 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (41,7 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,48 г).

Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь Е затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

#### Пример 5



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 153 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (137,87 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 30 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,62 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,17 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (66,88 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,740 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65 мл деионизированной воды до

55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (58,6 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 93,45 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (63,27 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,461 г).

Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь A с последующим добавлением реакционной смеси B.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси C в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример 6

$\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0,9}\text{Rb}_{0,192}\text{Cr}_{0,05}\text{Bi}_{1,1}\text{Ce}_{1,38}\text{Mo}_{12,861}\text{O}_{51,514} + 50$  масс. %  $\text{SiO}_2$

Реакционную смесь A готовили путем нагревания 153,6 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (139,7 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь B готовили путем нагревания 28,0 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,8 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,7 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,3 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,75 г).

Реакционную смесь C готовили путем нагревания 64,8 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (58,9 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 132,3 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (46,7 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,48 г).

Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь A с последующим добавлением реакционной смеси B.

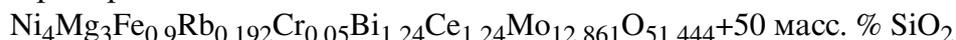
Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси C в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем

сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

5 Пример 7



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 1379 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (1253 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

10 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 257 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (285,4 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (912,9 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (603,7 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (15,7 г).

15 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 582 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (529 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 1067 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (472 г) и  $\text{RbNO}_3$  (22,2 г).

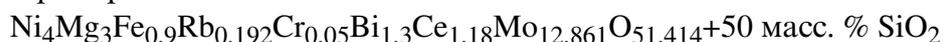
20 Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (5488 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

25 Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

30 Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C.

35 Пример 8



40 Реакционную смесь А готовили путем нагревания 153,0 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (139,1 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 28,8 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,7 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,3 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,0 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,74 г).

45 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 64,5 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (58,7 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 112,7 г 50 масс. % водного

раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до  $55^\circ\text{C}$ , (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (54,9 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,47 г).

Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне  $50\text{--}55^\circ\text{C}$ .

Реакционную смесь Е затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно  $40^\circ\text{C}$ . Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе  $325/140^\circ\text{C}$ . Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при  $290^\circ\text{C}$  с последующими дополнительными 3 часами при  $425^\circ\text{C}$ . Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при  $560^\circ\text{C}$ .

#### Пример 9

$\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0,9}\text{Rb}_{0,192}\text{Cr}_{0,05}\text{Bi}_{1,35}\text{Ce}_{1,13}\text{Mo}_{12,861}\text{O}_{51,389} + 50$  масс. %  $\text{SiO}_2$

Реакционную смесь А готовили путем нагревания 152,8 мл деионизированной воды до  $65^\circ\text{C}$ , а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (138,9 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 29,0 мл деионизированной воды до  $55^\circ\text{C}$ , а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,6 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,2 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (66,9 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,74 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 64,5 мл деионизированной воды до  $65^\circ\text{C}$ , а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (58,6 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 107,8 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до  $55^\circ\text{C}$ , (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (57,0 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,46 г).

Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

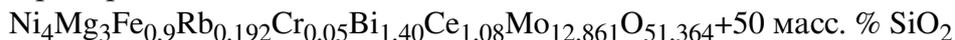
Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне  $50\text{--}55^\circ\text{C}$ .

Реакционную смесь Е затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно  $40^\circ\text{C}$ . Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе  $325/140^\circ\text{C}$ . Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при  $290^\circ\text{C}$  с последующими дополнительными 3 часами при  $425^\circ\text{C}$ .

Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример 10



5 Реакционную смесь А готовили путем нагревания 155 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (139,21 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

10 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 31 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,69 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,40 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (67,04 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,744 г).

10 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 72 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (58,73 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

15 Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 103,22 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (59,19 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,467 г).

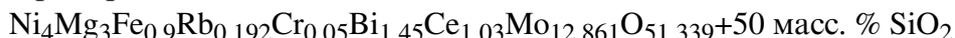
Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

20 Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

25 Реакционную смесь Е затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

30 Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример 11



35 Реакционную смесь А готовили путем нагревания 152,5 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (138,6 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

40 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 29,4 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,6 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,0 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (66,8 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,74 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 64,3 мл деионизированной воды до 65°C, а затем добавления при перемешивании в течение 30 минут гептамолибдата аммония (58,5 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

45 Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 98,0 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (61,1 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,46 г).

Реакционную смесь Е готовили добавлением при перемешивании золя диоксида

кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример C12



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 153 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (137,87 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь В готовили путем нагревания 30 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,62 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (101,17 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (66,88 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,740 г).

Реакционную смесь С готовили путем нагревания 65 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (58,6 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 93,45 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (63,27 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,461 г).

Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример C13



Реакционную смесь А готовили путем нагревания 152 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (138,0 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

5 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 31 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,43 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100,53 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (66,48 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,730 г).

10 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 64,5 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (58,23 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 68,23 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (73,79 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,448 г).

15 Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

20 Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси С в реакционную смесь D, что давало осаждение оранжевого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

25 Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

30 Пример C14

$\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0,9}\text{Rb}_{0,192}\text{Cr}_{0,05}\text{Bi}_{2,12}\text{Ce}_{0,36}\text{Mo}_{12,861}\text{O}_{50,37} + 50$  масс. %  $\text{SiO}_2$

Реакционную смесь А готовили путем нагревания 151 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (136,85 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

35 Реакционную смесь В готовили путем нагревания 32,5 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (31,15 г),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,67 г),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65,91 г) и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,714 г).

40 Реакционную смесь С готовили путем нагревания 70 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (57,74 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

45 Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 33,82 г 50 масс. % водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  плюс 10 мл деионизированной воды до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (88,13 г) и  $\text{RbNO}_3$  (2,427 г).

Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь А с последующим добавлением реакционной смеси В.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси C в реакционную смесь D, что давало осаждение твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

5 Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем  
10 сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

Пример C15

15  $Ni_4Mg_3Fe_{0,9}Rb_{0,192}Cr_{0,05}Bi_{2,48}Ce_{0,00}Mo_{12,861}O_x + 50 \text{ масс. \% } SiO_2$

Реакционную смесь A готовили путем нагревания 150 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (135,7 г) для получения прозрачного бесцветного раствора.

20 Реакционную смесь B готовили путем нагревания 33,5 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (30,89 г),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98,83 г),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (65,36 г) и  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (1,699 г).

Реакционную смесь C готовили путем нагревания 63 мл деионизированной воды до 55°C, а затем добавления при перемешивании гептамолибдата аммония (57,25 г) для  
25 получения прозрачного бесцветного раствора.

Реакционную смесь D готовили путем (i) нагревания 100 г раствора 1:10 азотной кислоты до 55°C, (ii) в то время как раствор перемешивали и нагревали, последовательного добавления  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (102,20 г) и  $RbNO_3$  (2,406 г).

30 Реакционную смесь E готовили добавлением при перемешивании золя диоксида кремния (610 г, 41 масс. % диоксида кремния) в реакционную смесь A с последующим добавлением реакционной смеси B.

Реакционную смесь F готовили добавлением реакционной смеси C в реакционную смесь D, что давало осаждение белого твердого вещества (эта полученная смесь представляла собой суспензию осадка). Перемешивание суспензии осадка продолжали  
35 в течение 15 минут, в то же время температуру поддерживали в диапазоне 50-55°C.

Реакционную смесь E затем добавляли в реакционную смесь F для получения готовой суспензии предшественника катализатора.

Обеспечивали перемешивание суспензии предшественника катализатора в течение одного часа, в то же время ее охлаждали до приблизительно 40°C. Ее затем  
40 гомогенизировали в блендере в течение 3 минут при 5000 об/мин. Суспензию затем сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на входе/выходе 325/140°C. Полученный порошок денитрифицировали тепловой обработкой в течение 3 часов в воздухе при 290°C с последующими дополнительными 3 часами при 425°C. Порошок затем прокаливали в воздухе в течение 3 часов при 560°C.

45 Испытание катализатора

Весь катализатор испытывали в лабораторном реакторе для аммоксидирования пропилена в акрилонитрил. Все испытания проводили в 40 см<sup>3</sup> реакторе с псевдооживленным слоем. Пропилен подавали в реактор с расходами, показанными в

таблице 1, от 0,06 до 0,09 WWH (т.е. масса пропилена/масса катализатора/час). Давление внутри реактора поддерживали на 10 фунтах/кв. дюйм. Температура реакции составляла 430°C. Образцы продуктов реакции отбирали через несколько дней испытаний (от приблизительно 140 до приблизительно 190 часов работы). Выходящий поток реактора улавливали в скрубберах барботажного типа, содержащих холодный раствор HCl. Скорость отходящих газов измеряли при помощи пленочного расходомера, а состав отходящих газов определяли в конце работы с помощью газового хроматографа, оборудованного газоанализатором с разделительной колонкой. В конце извлечения всю жидкость скруббера разбавляли до приблизительно 200 г дистиллированной водой. Взвешенное количество 2-бутанона использовали в качестве внутреннего стандарта в ~50 г аликвоте разбавленного раствора. 2 мкл образец анализировали в GC, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и колонкой Carbowax™. Количество NH<sub>3</sub> определяли титрованием избытка свободной HCl при помощи раствора NaOH.

Таблица 1

№ пр.	Катализатор	WWH	% C <sub>3</sub> <sup>-</sup> конв.	% выхода AN	% селект. к AN	a/h	(a+h)/d	h/b
C1	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,72</sub> Ce <sub>1,76</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,704</sub> + 50 масс. %	0,06	98,5	81,9	83,2	0,41	0,354	1,96
C2	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,75</sub> Ce <sub>1,73</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,689</sub> + 50 масс. %	0,06	97,8	81,3	83,2	0,43	0,35	1,92
3	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,83</sub> Ce <sub>1,65</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,649</sub> + 50 масс. %	0,06	98,5	84,0	85,2	0,50	0,354	1,83
4	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,98</sub> Ce <sub>1,5</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,574</sub> + 50 масс. %	0,06	97,2	82,3	84,6	0,65	0,35	1,67
5	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,98</sub> Ce <sub>1,50</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>x</sub> + 50 масс. %	0,06	97,8	82,6	84,4	0,65	0,354	1,67
6	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,10</sub> Ce <sub>1,38</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,414</sub> + 50 масс. %	0,06	97,1	82,8	85,3	0,80	0,35	1,53
7	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,24</sub> Ce <sub>1,24</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>x</sub> + 50 масс. %	0,06	98,6	85	86,2	1,00	0,354	1,38
8	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,3</sub> Ce <sub>1,18</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,414</sub> + 50 масс. %	0,06	96,3	83,7	88,6	1,10	0,35	1,31
9	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,35</sub> Ce <sub>1,13</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,389</sub> + 50 масс. %	0,06	97,2	82,4	84,8	1,19	0,354	1,26
10	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,40</sub> Ce <sub>1,08</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,364</sub> + 50 масс. %	0,06	96,4	82,7	85,8	1,30	0,35	1,2
11	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,45</sub> Ce <sub>1,03</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>51,339</sub> + 50 масс. %	0,06	95,9	82,4	85,9	1,41	0,354	1,14
C12	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,50</sub> Ce <sub>0,98</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>x</sub> + 50 масс. %	0,06	92,4	73,2	79,2	1,53	0,35	1,09
C13	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>1,760</sub> Ce <sub>0,72</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>x</sub> + 50 масс. %	0,06	94,7	81,6	86,2	2,44	0,354	0,80
C14	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>2,12</sub> Ce <sub>0,36</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>50,37</sub> + 50 масс. %	0,06	90,2	70,7	78,4	5,89	0,35	0,40
C15	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,192</sub> Cr <sub>0,05</sub> Bi <sub>2,48</sub> Ce <sub>0,00</sub> Mo <sub>12,861</sub> O <sub>x</sub> + 50 масс. %	0,06	93,4	75,9	81,2	∞	0,354	0,00

Примечания для таблицы 1 (где применимо):

1. «WWH» представляет собой массу пропилена на массу катализатора в час в сырье.
2. «% C<sub>3</sub><sup>-</sup> конв.» представляет собой однократную конверсию в мольн. % пропилена во все продукты.
3. «% выхода AN» представляет собой выход акрилонитрила в процентах.
4. «% селект. к AN» представляет собой селективность к акрилонитрилу в процентах.

5. «a/h» представляет собой отношение висмута к церию.

6. «(a+h)/d» представляет собой отношение (атомов висмута плюс атомов церия) к количеству моль D.

7. «h/b» представляет собой атомное отношение церия к железу.

Данные в таблице 1 ясно показывают преимущество настоящего изобретения. Примеры 3-11 с отношениями висмута к церию (т.е. отношениями a/h) в пределах заявленного изобретения (т.е.  $0,45 \leq a/h < 1,5$ ) характеризуются большим выходом акрилонитрила и большей селективностью к акрилонитрилу, чем катализаторы C1, C2 и C12-C15, которые находятся за пределами заявленного диапазона отношений висмута к церию.

Хотя вышеуказанное описание и вышеуказанные варианты осуществления являются обычными для осуществления на практике настоящего изобретения, ясно, что много альтернатив, модификаций и вариантов будут очевидны специалистам в данной области техники в свете настоящего описания. Следовательно, предполагается, что все такие альтернативы, модификации и варианты охвачены и попадают в сущность и общий объем приложенной формулы изобретения.

#### (57) Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для повышения селективности к акрилонитрилу в процессе конверсии пропилена в акрилонитрил путем взаимодействия в паровой фазе при повышенных температуре и давлении указанного пропилена с газом, содержащим молекулярный кислород, и аммиаком, содержащая комплекс оксидов металлов, причем относительные отношения перечисленных элементов в указанной каталитической композиции представлены следующей формулой:



где A представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и менее чем приблизительно 10 частей на миллион свинца;

G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой соответственно атомные отношения висмута (Vi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

с составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

5 g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

10 причем  $0,5 \leq a/h < 1,5$ , и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ , и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

2. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,65 \leq a/h < 1,5$ .

3. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,7 \leq a/h < 1,5$ .

4. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,8 \leq a/h < 1,5$ .

5. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,90 \leq a/h < 1,5$ .

15 6. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,65 \leq a/h < 1,5$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

7. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,7 \leq a/h < 1,5$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

8. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,8 \leq a/h < 1,5$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

9. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,90 \leq a/h < 1,5$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

10. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,90 \leq a/h \leq 1,2$ .

20 11. Каталитическая композиция по п. 1, в которой  $0,90 \leq a/h \leq 1,2$  и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

12. Способ повышения селективности к акрилонитрилу в процессе конверсии пропилена в акрилонитрил путем взаимодействия в паровой фазе при повышенной температуре и давлении указанного пропилена с газом, содержащим молекулярный кислород, и аммиаком в присутствии каталитической композиции, причем относительные

25 отношения перечисленных элементов в указанной каталитической композиции представлены следующей формулой:



где A представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

30 D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка,

35 сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и менее

40 чем приблизительно 10 частей на миллион свинца;

G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой соответственно атомные отношения висмута (Vi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

45

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

с составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

5 g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

10 причем  $0,5 \leq a/h < 1,5$ , и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ , и  $0,8 \leq h/b \leq 5$ .

13. Каталитическая композиция для повышения селективности к акрилонитрилу в процессе конверсии пропилена в акрилонитрил путем взаимодействия в паровой фазе при повышенных температуре и давлении указанного пропилена с газом, содержащим молекулярный кислород, и аммиаком, содержащая комплекс оксидов металлов, причем  
15 относительные отношения перечисленных элементов в указанной каталитической композиции представлены следующей формулой:



где A представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из натрия, калия, рубидия и цезия; и

20 D представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, скандия, иттрия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, свинца и германия;

30 G представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути; и

a, b, c, d, e, f, g, h и x представляют собой соответственно атомные отношения висмута (Vi), железа (Fe), A, D, E, F, G, церия (Ce) и кислорода (O) относительно «m» атомов молибдена (Mo), где

a составляет от 0,05 до 7,

b составляет от 0,1 до 7,

c составляет от 0,01 до 5,

d составляет от 0,1 до 12,

40 e составляет от 0 до 5,

f составляет от 0 до 5,

g составляет от 0 до 0,2,

h составляет от 0,01 до 5,

m составляет от 10 до 15, а

45 x представляет собой число атомов кислорода, требуемое для удовлетворения валентных требований других присутствующих составляющих элементов;

причем  $0,7 \leq a/h < 1,5$  и  $0,3 \leq (a+h)/d \leq 1$ .