



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1217244** **A**

(51) 4 В 01 J 23/88, С 07 С 47/22,
121/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

ВСЕСОЮЗНАЯ

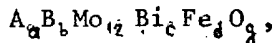
13

ТЕХНИЧЕСКАЯ

13

БИБЛИОТЕКА

- (21) 3505000/23-04
(22) 19.10.82
(31) 166423/1981
(32) 20.10.81
(33) JP
(46) 07.03.86. Бюл. № 9
(71) Асахи Касеи Когио Кабусики
Кайся (JP)
(72) Кинитоси Аоки, Макото Хонда,
Тетсуро Дозоно и Тсutomу Катсумата
(JP)
(53) 66,097.3(088.8)
(56) Патент США № 4001317,
кл. 260-465.3, опублик. 1977.
Патент США № 4228098,
кл. 260-465.3, опублик. 1980.
(54)(57) 1. КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕ-
НИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОЛИЗА
ОЛЕФИНОВ C_3-C_4 , содержащий активную
часть, включающую щелочной металл -
калий, рубидий, цезий, молибден,
висмут, железо и кислород, и носи-
тель - двуокись кремния, о т л и-
ч а ю щ и й с я т е м, что, с целью
повышения активности катализатора,
активная часть его дополнительно
содержит металл, выбранный из группы,
включающей церий, лантан, неодим,
празеодим, самарий, европий, гадоли-
ний или их смесь, и состав ее соот-
ветствует эмпирической формуле



- где А - металл, выбранный из
группы, включающей церий,
лантан, неодим, празеодим,
самарий, европий, гадо-
линий или их смесь;
В - щелочной металл - калий,
рубидий, цезий,
а = 0,1-4,0;
b = 0,02-1,0;
c = 0,5-9,2;
d = 3,0-10,0;
g - число атомов кислорода, необ-
ходимое для удовлетворения
валентности входящих эле-
ментов,

при следующем содержании компонен-
тов, мас. %:

Активная часть	30-70
Носитель	Остальное

2. Катализатор по п. 1, о т л и-
ч а ю щ и й с я т е м, что, с целью
повышения стабильности катализатора,
активная часть его дополнительно
содержит натрий и/или фосфор и сос-
тав ее соответствует эмпирической
формуле $A_a B_b Mo_{12} Bi_c Fe_d Na_e O_g$,
или $A_a B_b Mo_{12} Bi_c Fe_d P_{0,3-2,0} O_g$, или
 $A_a B_b Mo_{12} Bi_c Fe_d E_e O_g$,
где Е - натрий и фосфор;
е - 2,2-3,3;

А, В, а, b, c, d, g имеют значения, ука-
занные выше.

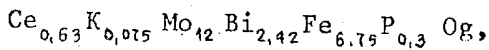
09 **SU** (11) **1217244** **A**

Изобретение относится к области катализаторов для окисления и окислительного аммонолиза олефинов.

Целью изобретения является повышение активности катализатора за счет дополнительного содержания в активной части катализатора металла, выбранного из группы, включающей церий, лантан, неодим, празеодим, самарий, европий, гадолиний или их смесь, при определенном соотношении компонентов.

Целью является также повышение стабильности катализатора за счет дополнительного содержания в активной части катализатора натрия и/или фосфора в определенном количестве.

Пример 1. Получают катализатор, содержащий 50 мас.% активной части, имеющей состав следующей эмпирической формулы



и 50 мас.% двуокиси кремния.

К 166,7 г золя двуокиси кремния, содержащему 30 мас.% SiO_2 добавляют с перемешиванием 0,59 г 85%-ной фосфорной кислоты, затем раствор 36,2 г гептамолибдата аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворенный в 90 г воды и смешанный раствор 19,84 г нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 46,61 г нитрата железа (III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 4,70 г нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 0,1 г нитрата калия (KNO_3), предварительно растворенного в 33 г 13,3 мас.% азотной кислоты. Полученный таким образом шлам исходного материала направляют в распылительную сушилку прямоочного типа и высушивают при 200°C . Сушку распылением шлама проводят с помощью распылительного устройства, снабженного ротором тарельчатого типа, установленным в верхней, центральной части сушилки. Полученные высушенные порошки направляют в обжиговую печь туннельного типа, прокачивают сначала при 400°C в течение одного часа, а затем подвергают обжигу при 690°C в течение 2 ч.

С помощью описанной выше технологии получают катализаторы, предусмотренные изобретением, и контрольные катализаторы, а их составы приведены в табл. 1 и 2. В качестве источников лантана, неодимия, празеодимия, самария, европия, гадриния, рубидия,

цезия и натрия в примерах используют соответствующие нитраты. Условия обжига изменяют соответствующим образом, как указано в табл. 1 и 2.

Пример 2. Аммоксисление пропилена.

Катализаторы различных составов в количестве 2 г загружают в стеклянную реакционную трубку Викора внутренним диаметром 8 мм, и газовую смесь из 6 об.% пропилена (объемное соотношение между пропиленом: аммиаком: кислородом: азотом составляет 1:1,25:1,9:12,5) пропускают через трубку с расходом 2,1 л/ч (пересчитанном на нормальную температуру и давление) при 460°C и атмосферном давлении. Результат этой реакции оценивают по двум индексам - выход акрилонитрила и производительность по акрилонитрилу, значения которых приведены в табл. 1.

Выход акрилонитрила:

$$I(\%) = \frac{\text{моли полученного акрилонитрила}}{\text{моли введенного пропилена}} \times 100.$$

Производительность по акрилонитрилу:

$$R(\text{ч}^{-1}) = \frac{\text{вес полученного акрилонитрила}}{\text{количество используемого катализатора (г)}} \times 100 \times \text{время реакции (ч)}.$$

Пример 3. Аммоксисление изобутилена (или третичного бутанола).

Катализаторы различных составов в количестве 1 г загружают в стеклянную реакционную трубку Викора внутренним диаметром 8 мм, и газовую смесь из 6 об.% изобутилена (объемное соотношение между изобутиленом, аммиаком, кислородом, азотом составляет 1:4,5:2,5:11,7) пропускают через трубку при расходе 2,4 л/ч (пересчитано при нормальных температуре и давлении) при 460°C и атмосферном давлении. Эффект этой реакции оценивают по двум показателям - выходу акрилонитрила и производительности по акрилонитрилу, значения которых приведены в табл. 2.

Выход метакрилонитрила:

$$I(\%) = \frac{\text{моли полученного метакрилонитрила (г)}}{\text{моли введенного изобутилена}} \times 100$$

Производительность по метакрилонитрилу:

$$R(\text{ч}^{-1}) = \frac{\text{вес полученного метакрилонитрила (г)}}{\text{количество использованного катализатора (г)}} \times 100 \times \text{время реакции (ч)}.$$

Пример 4. Окисление пропилена.

Катализатор, содержащий 50 мас.% активной части состава $\text{Cl}_{0,63} \text{K}_{0,015} \text{Mo}_{0,12} \text{Bi}_{2,42} \text{Fe}_{6,15} \text{P}_{0,3} \text{Og}$ и 50 мас.% SiO_2 , в количестве 1,5 г загружают в стеклянную реакционную трубку Викора внутренним диаметром 8 мм, и газовую смесь из 6 об.% пропилена (объемное соотношение между пропиленом, кислородом, водяным паром, азотом составляет 1:1,9:3:10,8) пропускают через трубку при расходе 2,3 л/ч (рассчитанном при нормальных температуре и давлении) при 380°C и атмосферном давлении.

$$\text{Выход акролеина} = \frac{\text{моли полученного акролеина}}{\text{моли вводимого пропилена}} \times$$

$$\times 100 = 85,8\%.$$

Пример 5. Окисление изобутилена.

Катализатор, содержащий 50 мас.% активной части состава $\text{Ce}_{1,4} \text{K}_{0,3} \text{Mo}_{0,12} \text{Br}_{2,77} \text{Fe}_{4,47} \text{P}_{0,12} \text{Og}$ и 50 мас.% SiO_2 , в количестве 1 г загружают в стеклянную реакционную трубку Викора внутренним диаметром 8 мм, и газо-

вую смесь 3 об.% изобутилена (объемное отношение изобутилена, кислорода, водяного пара, азота при этом составляет 1:2:3:27,3) пропускают через трубку при расходе 2,4 л/ч (рассчитанном при нормальных температуре и давлении) при 400°C и атмосферном давлении.

$$\text{Выход метакролеина} = \frac{\text{моли полученного метакролеина}}{\text{моли вводимого изобутилена}} \times$$

$$\times 100 = 82,6\%.$$

Пример 6. Окисление 1-бутилена.

Катализатор, имеющий состав, указанный в примере 4, в количестве 1 г загружают в реакционную трубку Викора внутренним диаметром 8 мм, и газовую смесь 6 об.% 1-бутилена (объемное отношение 1-бутилена, кислорода, водяного пара, азота при этом составляет 1:1,8:3:10,9), пропускают через трубку при расходе 2,6 л/ч (рассчитанном при нормальных температуре и давлении) при 370°C и атмосферном давлении.

$$\text{Выход 1,3-бутадиена} = \frac{\text{моли полученного 1,3-бутадиена}}{\text{моли вводимого 1-бутилена}} \times$$

$$\times 100 = 89,0\%.$$

В табл. 3 представлены результаты, показывающие стабильность катализатора по изобретению в процессе окислительного аммонолиза пропилена.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Состав катализатора								Условия обжига: t, °C, τ, г	Амоокисление		
	A	B	Mo	Bi	Fe	Na	P	SiO ₂ , мас. %		Скорость потока L, ч (при нормальных условиях)	Выход, %	Производитель- ность, R, ч ⁻¹
1	Ce _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (6)	2,1	87,5	0,130
2	La _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,1	0,142
3	Nd _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	1,9	86,2	0,116
4	Pr _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	1,9	86,8	0,117
5	Sm _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	1,8	85,9	0,110
6	Eu _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	2,0	86,3	0,123
7	Gd _{0,63}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	2,0	86,0	0,122
8	Ce _{0,4} La _{0,23}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (5)	2,3	87,2	0,142
9	Ce _{0,63} Pb _{0,06}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (4)	2,0	87,1	0,124
10	Ce _{0,63} K _{0,03} Cs _{0,02}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (4)	2,0	86,8	0,123
11	Ce _{0,33} K _{0,075}	K _{0,075}	12	3,67	5,00	0	0	50	690 (2)	1,9	86,7	0,117
12	Ce _{2,10}	K _{0,075}	12	3,67	5,00	0	1	50	710 (2)	1,8	85,8	0,109
13	Ce _{0,80}	K _{0,075}	12	2,80	4,40	1,2	0	50	700 (2)	1,9	86,2	0,116
14	Ce _{0,3} Sm _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,5	0,142
15	Ce _{0,3} Pr _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,2	0,142

При- мер	Состав катализатора						Условия обжига:			Амоокисление		
	A	B	Mo	Bi	Fe	Na	P	SiO ₂ , мас. %	t, °C, τ, r	Скорость потока L, ч (при нормальных условиях)	Выход, %	Производитель- ность, R, ч ⁻¹
16	Ce _{0,3} Nd _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,6	0,143
17	Ce _{0,3} Eu _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	86,8	0,141
18	Nd _{0,2} Eu _{0,43}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	86,5	0,141
19	Sm _{0,3} Pr _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,3	0,142
20	Sm _{0,3} Gd _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,1	0,142
21	La _{0,4} Pr _{0,23}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,6	0,143
22	La _{0,3} Gd _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	86,4	0,141
23	Pr _{0,3} Nd _{0,33}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	86,2	0,140
24	La _{0,2} Eu _{0,43}	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	700 (4)	2,3	87,0	0,142
25	Ce _{4,0}	K _{0,075}	12	2,36	4,71	0	1,3	50	690 (2)	2,0	85,9	0,122
26	Ce _{0,4}	K _{0,075}	12	2,74	6,84	0	0	50	690 (2)	1,9	86,2	0,116
27	Ce _{0,5}	K _{0,075}	12	3,50	4,15	3,0	0,3	50	700 (2)	1,9	85,8	0,115
28	Ce _{2,6}	K _{0,075}	12	2,87	6,54	0	2,0	50	700 (2)	2,2	85,2	0,1
29	Сравнительный	K _{0,075}	12	2,42	6,75	0	0,3	50	690 (2)	1,3	85,2	0,078
30		K _{0,075}	12	4,07	7,15	0	1	50	690 (2)	1,2	85,4	0,073

Т а б л и ц а 2

При- мер	Состав катализатора *							Условия обжига: t, °C τ, ч	Скорость потока V, ч (при нор- мальных условиях)	Выход, %	Производи- тельность R, ч ⁻¹	
	A	B	Mo	Bi	Fe	Na	P					SiO ₂ , мас. %
1	Ce _{1,40}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	0	1,2	50	690 (4)	2,4	82,1	0,354
2	La _{1,0} M _{0,4}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	0	1,2	50	700 (2)	2,3	81,7	0,377
3	Eu _{0,5} Er _{0,9}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	0	1,2	50	690 (2)	2,2	80,5	0,318
4	Ce _{0,8} Gd _{0,8}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	1,0	1,2	50	700 (2)	2,2	81,6	0,322
5	Ce _{1,40}	K _{0,2} Pd _{0,05}	12	2,77	4,47	0	1,2	50	690 (2)	2,4	81,3	0,350
6	Ce _{1,40}	C _{0,2}	12	2,77	4,47	0	1,2	50	690 (2)	2,3	81,0	0,334
7	Ce _{3,4}	K _{0,02}	12	9,2	10	0	0,3	50	700 (4)	2,6	81,2	0,379
8	Ce _{3,4}	Rb _{0,02}	12	9,2	10	0	0,3	50	700 (4)	2,4	80,9	0,349
9	Ce _{3,4}	Cs _{0,02}	12	9,2	10	0	0,3	50	700 (4)	2,3	81,0	0,335
10	Ce _{0,5}	K _{1,0}	12	0,5	6	0	0,3	50	680 (2)	2,1	82,0	0,309
11	Ce _{0,5}	Rb _{1,0}	12	0,5	6	0	0,3	50	680 (2)	2,0	81,5	0,293
12	Ce _{0,5}	Cs _{1,0}	12	0,5	6	0	0,3	50	680 (2)	2,0	81,3	0,292
13	Ce _{1,2}	K _{0,3}	12	0,9	3	0	0,3	50	690 (2)	2,3	81,0	0,335
14	Ce _{1,4}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	0	1,2	30	680 (2)	2,1	81,7	0,308
15	Ce _{1,4}	K _{0,3}	12	2,77	4,47	0	1,2	70	700 (4)	2,5	80,6	0,362

При- мер	Состав катализатора							Условия обжига: t, °C τ, ч	Скорость потока υ, ч (при нор- мальных условиях)	Выход, %	Производи- тельность R, ч ⁻¹
	A	B	Mo	Bi	Fe	Na	P				
16	Сравнительный K ₀₃	12	2,77	4,47	0	1,2	70	700 (4)	1,2	79,3	0,171
17	K ₀₀₇₂	12	2,77	5,4	7,8	1,2	70	700 (4)	1,2**	79,2	0,171
									1,4	77,8	0,196

*-**-Результаты аммоксиления третичного бутанола.

Т а б л и ц а 3

Пример	Состав катализатора								Условия обжига: t, °C τ, ч	Скорость потока U, (при нор- мальных условиях)	Выход, %		
	A	B	Mo	Bi	Fe	Na	P	SiO ₂ , мас. %			1-й день	7-й день	15-й день
11	Ce _{0,99}	K _{0,075}	12	3,67	5,00	0	0	50	690 (2)	1,9	86,7	86,1	85,2
12	Ce _{0,10}	K _{0,075}	12	3,67	5,00	0	1,0	50	710 (2)	1,8	85,8	85,7	85,6
13	Ce _{0,80}	K _{0,075}	12	2,80	4,40	1,2	0	50	700 (2)	1,9	86,2	86,0	85,9