



(51) МПК
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009118819/04, 17.10.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.10.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.10.2006 CN 200610131008.7

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2011 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.04.2013 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3776952 A, 04.12.1973. FR 1447982 A, 05.08.1966. GB 1086523 F, 11.10.1967. GB 1286083 A, 16.08.1972. EP 1075871 A, 14.02.2001. WO 2007/042369 A, 19.04.2007. RU 2135280 C1, 27.08.1999. SU 1112618 A1, 30.09.1994.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 20.05.2009

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/061062 (17.10.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/046843 (24.04.2008)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр.
1, секция 1, эт.3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

ФИШЕР Ахим (DE),
 ЛУ Вэйминь (CN),
 БЕККБЕККЕР Кристоф (DE),
 ХУТМАХЕР Клаус (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(54) СМЕШАННЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения альдегидов и при определенных условиях кислот. Описан способ получения альдегидов и при определенных условиях кислот путем каталитического окисления алканов или смесей алканов воздухом либо кислородом при необходимости в присутствии

инертных газов, водяного пара или отходящих газов реакции при повышенных температурах с использованием смешанного оксидного катализатора. Технический эффект - повышение выхода альдегидов, прежде всего акролеина или же смеси акролеина и акриловой кислоты. 3 з.п. ф-лы, 11 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

- (51) Int. Cl.
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009118819/04, 17.10.2007**

(24) Effective date for property rights:
17.10.2007

Priority:

(30) Convention priority:
20.10.2006 CN 200610131008.7

(43) Application published: **20.02.2011 Bull. 5**

(45) Date of publication: **27.04.2013 Bull. 12**

(85) Commencement of national phase: **20.05.2009**

(86) PCT application:
EP 2007/061062 (17.10.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/046843 (24.04.2008)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
seksija 1, cht.3, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):

**FISHER Akhim (DE),
LU Vehjmin' (CN),
VEKKBEEKER Kristof (DE),
KhUTMAKHER Klaus (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)

(54) MIXED OXIDE CATALYSTS FOR CATALYTIC OXIDATION IN GAS PHASE

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: this invention relates to production of aldehydes and, at appropriate conditions, of acids. Proposed method comprises catalytic oxidation of alkanes or mixed thereof by

air or oxygen, if necessary, in the presence of inert gases, steam or reaction offgas at higher temperatures using oxide catalyst.

EFFECT: higher yield of, primarily, acrolein or mix of acrolein and acrylic acid.

4 cl, 11 ex

RU 2 480 280 C2

RU 2 480 280 C2

Настоящее изобретение относится к смешанным оксидным катализаторам (т.е. катализаторам на основе смешанных оксидов) для каталитического окисления алканов или их смесей с олефинами в газовой фазе и к способу приготовления таких катализаторов.

5 Катализатор указанного типа можно использовать прежде всего в реакции по превращению пропана в акролеин и акриловую кислоту или изобутана в метакролеин и метакриловую кислоту, где акролеин или метакролеин образуются по меньшей мере в качестве основного продукта. В результате реакции, при которой алкан подвергают
10 взаимодействию на гетерогенных катализаторах с кислородсодержащим газом, наряду с требуемыми продуктами акролеином и акриловой кислотой - образуется и целый ряд побочных продуктов, таких, например, как CO_2 и CO .

Известно, что химический состав смешанного оксида (фазаобразование и
15 образование центров реакции), равно как и особенности его физической структуры (например, пористость, размер поверхности, форма катализатора), а также эффективность отвода тепла от катализатора могут существенно влиять на его способность образовывать целевой продукт (селективность) и на производительность (выход с единицы объема в единицу времени). В реакции окисления алканов в качестве
20 катализатора, как правило, используют смешанные оксиды, которые по своему химическому составу и физическому строению обладают сложной структурой.

Уровень техники

При взаимодействии пропана с кислородом или воздухом на известных катализаторах типа Mo-V-Te обычно образуется акриловая кислота. Акролеин же при
25 такой реакции либо не образуется вовсе, либо образуется лишь в следовых количествах. Получение акриловой кислоты описано в многочисленных публикациях и является объектом многих научных дискуссий.

Так, в частности, в WO 2004/105938 описано получение акриловой кислоты из
30 пропана с использованием катализаторов общей формулы $\text{Te}_a\text{Mo}_1\text{V}_b\text{Nb}_c\text{O}_x$ (I) или $\text{Sb}'_a\text{Mo}_1\text{V}_b\text{O}_y$ (I'), селективность которых по отношению к акролеину при этом составляет от 0 до 0,3%.

В WO 2006/058998 описано приготовление танталсодержащего катализатора общей
35 формулы $\text{MoV}_a\text{X}_b\text{Ta}_c\text{Si}_d\text{O}_x$. Такую каталитическую систему также используют для получения акриловой кислоты. Акролеин же на таком катализаторе образуется в виде побочного продукта с селективностью менее 1%.

Из US 2005/065370 известен способ получения (мет-)акриловой кислоты путем
40 химического превращения насыщенных углеводородов на смешанном оксидном катализаторе, который содержит элементы Mo и V и по меньшей мере Te и Sb, а также один из элементов из числа Nb, Ta, W, Se и Ti и со слоем которого чередуется слой еще одного смешанного оксидного катализатора, содержащего элементы Mo, V и Fe. При этом в примерах, приведенных в указанной публикации, содержатся лишь данные о
45 селективности катализатора в отношении акриловой кислоты.

В публикации Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 43(2), 2004, с. 203-207, описана реакция по превращению пропана в акролеин на катализаторах типа Mo-V-Te, степень превращения пропана на которых составляет порядка 20% и селективность
50 образования акролеина на которых достигает 30%. В публикации Cuihua Xuebao 23(3), 2002, с. 281-284, описана реакция по превращению пропана в акролеин на катализаторах типа $\text{Ag}_{0,3}\text{MoP}_{0,6}\text{O}$ и $\text{Ce}_{0,1}\text{Ag}_{0,3}\text{MoP}_{0,6}\text{O}_y$.

В US 2006/004226 описано получение акролеина и акриловой кислоты из пропана с

его пропусканьем через две реакционные зоны (через два катализатора). При этом на первой стадии образуется смесь из пропана и пропена, а получаемый по завершении второй стадии конденсат содержит помимо прочего 98,48 мас.% акриловой кислоты и 0,002 мас.% акролеина.

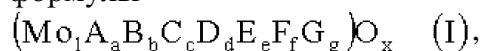
Задача изобретения и его отличия от уровня техники

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача разработать способ получения альдегидов, который позволял бы с высоким выходом получать прежде всего акролеин или же смеси акролеина и акриловой кислоты из пропана либо из смесей пропана и пропена путем окисления кислородом. Процесс окисления при необходимости проводят в присутствии инертных газов, водяного пара или отходящих газов реакции при повышенных температурах и в присутствии гетерогенного смешанного оксидного катализатора.

Процесс превращения алкана или смеси алкана с олефином в соответствующие продукты окисления - альдегид и кислоту - проводят при повышенной температуре и при соотношении между алканом, кислородом, инертным(-и) газом(-ами) и водой, которое в целом составляет 1:0,5-5:0-10:0-18. В одном из предпочтительных вариантов на долю воды приходится 0.

В качестве инертных газов можно использовать все те газообразные соединения, которые остаются инертными (химически неактивными) в описанных выше условиях окисления. В качестве примера таких инертных газов можно назвать азот, гелий и их смеси. Равным образом в качестве инертного газа в реактор можно вновь подавать и выходящий из него отходящий газ в виде "рециркулируемого" или "оборотного" газа.

Объектом изобретения являются смешанные оксидные катализаторы общей формулы



в которой

A обозначает висмут,

B обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей никель и кобальт,

C обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Fe, Ce, Mn, Cr и V,

D обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей W и P,

E обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba и Sr,

F обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Zn, Nb, Se, Te, Sm, Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag и Au,

G обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Si, Al, Ti и Zr, а

a обозначает число от 0 до 1, предпочтительно от 0 до 0,1,

b обозначает число от 0 до 1, предпочтительно от 0 до 0,1,

c обозначает число от 0,001 до 1, предпочтительно от 0,005 до 0,1,

d обозначает число от 0,01 до 2, предпочтительно от 0,01 до 0,1,

e обозначает число от 0 до 1, предпочтительно от 0 до 0,1,

f обозначает число от 0,01 до 1,5, предпочтительно от 0,01 до 0,8,

g обозначает число от 0 до 800 и

x обозначает число, определяемое валентностью и содержанием элементов, отличных от кислорода.

Индексы a-x обозначают атомные соотношения между соответствующими

элементами и Мо.

Катализаторы общей формулы I представляют собой каталитически активные твердые тела, наиболее пригодные, например, для использования в реакции по превращению пропана или смесей пропана и пропена в акролеин и акриловую кислоту и приготавливаемые способом, который также является объектом настоящего изобретения. Указанную реакцию наиболее предпочтительно проводить в реакторах, позволяющих использовать в них катализатор в виде неподвижного или псевдооживленного слоя. Вместе с тем катализатор можно использовать и в нанесенном на ограничивающую реакционное пространство стенку виде. Следует также отметить, что катализаторы общей формулы I можно применять и в реакциях по превращению изобутана или смесей изобутана и изобутена в метакролеин и метакриловую кислоту.

Исходя из полученных из соответствующих источников компонентов полиметаллоксидной массы известными из уровня техники способами приготавливают максимально однородную, предпочтительно высокодисперсную, сухую смесь, которую затем подвергают термообработке при температуре в пределах от более 150 до 700°C, предпочтительно от 400 до 700°C, прежде всего от 450 до 600°C. Термообработку в принципе можно проводить и в окислительной, и в инертной атмосфере, а также необязательно в присутствии водяного пара. Для создания окислительной атмосферы можно использовать, например, воздух, обогащенный молекулярным кислородом либо воздух с пониженным содержанием кислорода. Предпочтительно, однако, проводить термообработку в инертной атмосфере, т.е., например, в атмосфере молекулярного азота и/или благородного газа. Обычно термообработку проводят при нормальном давлении (1 атм). Очевидно, что термообработку можно проводить и под вакуумом или же при повышенном давлении.

Продолжительность термообработки может составлять в общей сложности от 0,25 до 24 ч или более, и ее можно проводить в несколько стадий. Продолжительность термообработки предпочтительно должна составлять от 0,25 до 10 ч.

Термообработку сухой смеси предпочтительно проводить в инертной атмосфере при температуре в пределах от более 150 до 400°C, соответственно от 250 до 450°C (стадия предварительного разложения). Непосредственно после этого процесс термообработки целесообразно продолжать в атмосфере инертного газа при температуре в пределах от более 450 до 700°C, прежде всего от 450 до 600°C.

При необходимости придания катализатору определенной формы предпочтительно прерывать термообработку при температуре в интервале от 420 до 490°C, затем проводить процесс формования и после этого возобновлять термообработку при температуре в интервале от 490 до 700°C, прежде всего до 600°C. Вместе с тем возможен также вариант с формованием катализатора из уже окончательно прокаленного порошка.

Исходные соединения можно перемешивать между собой до образования однородной смеси в сухом или мокром виде.

При приготовлении смеси исходных соединений в мокром виде их смешивают между собой в виде их водных растворов и/или суспензий. Затем полученную смесь сушат, обычно при температуре в пределах от 60 до менее 150°C, прежде всего до 130°C, и после сушки подвергают термообработке.

В качестве источников компонентов смешанного оксидного катализатора формулы I при его приготовлении описанным выше способом можно использовать все те из них, которые способны при нагревании (в том числе и на воздухе)

образовывать оксиды и/или гидроксиды. Очевидно, что в качестве подобных исходных соединений можно также одновременно либо исключительно использовать непосредственно оксиды и/или гидроксиды соответствующих элементарных компонентов.

5 Компоненты смешанных оксидных катализаторов в наиболее предпочтительном варианте используют в виде их соединений, выбранных из группы аммониевых соединений, оксалатов, карбонатов, фосфатов, ацетатов, карбониллов и/или нитратов и растворимых индивидуально или совместно и затем смешиваемых между собой.

10 Равным образом можно использовать и кислоты, образующие указанные соли, например азотную, фосфорную или угольную кислоту, или суспензии соответствующих оксидов металлов.

15 В зависимости от типа солей металлов, используемых при осаждении, может потребоваться добавлять к смеси, в которой происходит осаждение, соли и кислоты или их смеси между собой. В оптимальном варианте для этого используют аммиак или соли аммония, например карбонат аммония и гептамолибдат аммония, или нитраты металлов, например нитрат кобальта, однако для регулирования соотношения ионов можно также использовать в необходимых для этого количествах соответствующие 20 кислоты, например азотную кислоту. Значение pH в процессе осаждения обычно составляет менее 8, прежде всего менее 7.

Не менее важное значение имеет и температура раствора, в котором происходит осаждение. Так, в частности, при слишком высокой температуре последующая 25 активность катализатора может заметно снизиться. В принципе же процесс осаждения можно проводить при температуре в интервале от 25 до 90°C.

Соосадов (сопреципитат) можно получать на одной стадии осаждения. Особенно предпочтительно, однако, проводить осаждение в несколько стадий с дискретным добавлением отдельных компонентов либо их смесей. Количество стадий осаждения в 30 принципе не ограничено. Предпочтительно, однако, проводить осаждение в одну-три стадии.

Полученную суспензию можно непосредственно подвергать последующей переработке или же ее можно выдерживать для созревания в течение периода времени от более 0 до 24 ч, предпочтительно от более 0 до 12 ч, особенно предпочтительно от 35 более 0 до 6 ч. Очевидно, что образовавшуюся в процессе осаждения суспензию до ее последующей переработки следует гомогенизировать, например, путем перемешивания.

40 По завершении периода созревания жидкую фазу суспензии можно удалять выпариванием, центрифугированием или фильтрацией. Возможно также одновременно с выпариванием жидкой фазы суспензии подвергать содержащееся в ней твердое вещество (твердую фазу) сушке, например распылительной сушке. Жидкую фазу суспензии следует выпаривать при температуре в интервале от 80 до 130°C. Для сушки твердого вещества можно использовать воздух, 45 кислородсодержащие инертные газы или иные инертные газы, например азот. При проведении сушки в печи температура в ней должна лежать в пределах от 100 до 150°C. В распылительной сушилке начальная температура сушильной среды должна лежать в пределах от 200 до 500°C, а температура при отделении высушенного 50 порошка должна составлять от 80 до 200°C. Размер полученных зерен предпочтительно должен составлять от 15 до 160 мкм при их среднем диаметре в пределах от 15 до 80 мкм.

Высушенный порошок можно в принципе прокалывать в печах самых разных

типов, таких, например, как печь с циркуляцией воздуха, вращающаяся трубчатая печь, решетчатая печь, шахтная печь или ленточная (конвейерная) печь. Качество регулирования, соответственно качество контроля температуры в печи должно быть максимально высоким. Продолжительность пребывания порошка в печи должна в зависимости от ее типа составлять от 0,25 до 10 ч.

Прокаливание и происходящее при этом термическое разложение солей можно также проводить в одну либо несколько стадий. Этот процесс можно проводить при температуре в интервале от 200 до 650°C, прежде всего от 300 до 650°C. Термическое разложение можно проводить при добавлении инертного газа или смесей кислорода с инертным газом. В качестве инертного газа при этом можно использовать, например, азот, гелий, водяной пар или смеси этих газов.

Полученную после термообработки каталитическую массу в предпочтительном варианте можно измельчать и затем полученные частицы можно при необходимости сортировать по крупности.

Полученный таким путем порошок можно непосредственно использовать в качестве катализатора. Однако для промышленного применения порошок наиболее целесообразно после добавления к нему имеющихся в продаже формовочных средств и связующих подвергать переработке для придания катализатору необходимой формы. Подобная переработка порошка может заключаться в его таблетировании, экструзии или нанесении из него покрытия на носитель. На геометрическую форму носителя при этом не накладывается никаких ограничений. Более того, ее выбор определяется особенностями реактора (например, диаметром трубы, длиной насыпного слоя катализатора). Так, например, носитель может иметь форму пирамиды, форму цилиндра, седловидную форму, форму шара или многогранную форму, или же носителем может также служить стенка реактора, в котором происходит взаимодействие между реагентами.

В качестве материала носителей согласно изобретению можно прежде всего использовать оксид алюминия, оксид титана, диоксид кремния, силикаты, такие как глина, каолин, пемза, алюмосиликат и силикат магния, карбид кремния и диоксид циркония.

Поверхность носителя может быть гладкой или шероховатой. Предпочтительно использовать носители с шероховатой поверхностью.

Толщина сплошной оболочки из каталитически активного оксида на катализаторах со структурой типа "сердцевина-оболочка" обычно составляет от 10 до 1000 мкм. Вместе с тем ее толщина может составлять от 50 до 700 мкм, от 100 до 600 мкм или от 150 до 400 мкм. В еще одном возможном варианте оболочка может также иметь толщину от 10 до 500 мкм, от 100 до 400 мкм или от 150 до 300 мкм.

В качестве связующих могут использоваться различные масла, полиолы, например глицерин и поливиниловые спирты, целлюлозы, сахараиды, акрилаты, а также алкильные производные, их смеси или продукты их конденсации.

При переработке каталитического порошка для придания катализатору необходимой формы катализатор предпочтительно подвергать дополнительной термообработке путем его выдержки при температуре в интервале от 490 до 650°C, что обеспечивает упрочнение или затвердевание активной массы для возможности ее применения в промышленных реакторах.

Объектом изобретения является также способ окисления алканов и смесей алканов с олефинами в присутствии предлагаемых в изобретении катализаторов с образованием ненасыщенных альдегидов и необязательно соответствующих кислот.

Олефины при этом отличаются от конкретно используемых алканов наличием двойной связи.

Предлагаемую в изобретении реакцию по получению акролеина и при определенных условиях смесей акролеина и акриловой кислоты обычно проводят при температуре в интервале от 350 до 500°C и при абсолютном давлении в пределах от 1,0 до 2,2 бара. Реакцию по превращению реагентов -алкана или смеси алкана с олефином - в продукты окисления - альдегид и необязательно кислоту - проводят при повышенных температурах и при соотношении между алканом, кислородом, инертным(-и) газом(-ами) и водой, которое предпочтительно должно составлять от 1:0,5-5:0-10:0-15 из расчета 2-20 молей алкана или смеси алкана с олефином на литр насыпного слоя катализатора в час.

Вместо инертного газа можно использовать отходящие газы реакции после предварительного удаления из них способных к конденсации компонентов. Особенно хороших результатов удается достичь при использовании кожухотрубных реакторов, реакторов с пластинчатыми теплообменниками (см., например, EP 0995491, EP 1147807) или реакторов с нанесенным на их внутреннюю стенку катализатором (см., например, Redlingshoefer H., Fischer A., и др., Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2003, с. 5482-5488, EP 1234612).

Внутренний диаметр реакционных труб, соответственно расстояние между пластинчатыми теплообменниками должно составлять от 18 до 28 мм, предпочтительно от 20 до 26 мм, а толщина стенок из стали должна составлять от 1 до 3,5 мм. Типичная длина реактора составляет от 3,00 до 4,00 м. Катализатор предпочтительно распределять равномерно по всей длине реактора без разбавления предназначенными для этой цели формованными изделиями, однако на практике, как очевидно, может возникнуть необходимость в разбавлении насыпного катализатора, например, добавлением в него инертных формованных изделий.

Предлагаемые в изобретении катализаторы даже при высокой удельной нагрузке на них при их применении в описанных выше процессах окисления обладают повышенной активностью и селективностью образования акролеина.

Ниже изобретение более подробно поясняется на примерах его осуществления. При этом

- выход (%) продукта вычисляют по следующей формуле:
(количество образовавшегося продукта в молях/ч)/(количество поданного реагента в молях/ч)×100;

- степень превращения (%) алкана вычисляют по следующей формуле:
[1 - (количество выходящего из реакционной трубы олефина в молях/ч)/(количество поступающего в реакционную трубу алкана в молях/ч)]×100;

- селективность (%) вычисляют по следующей формуле:
(выход продукта)/(степень превращения алкана)×100.

Ниже изобретение для пояснения его сущности проиллюстрировано на приведенных в последующем описании примерах, которые, однако, не ограничивают его объем.

Примеры

Пример 1

2118,6 г гептамолибдата аммония при 80°C растворяли в 2,7 л воды, приготавливая таким путем раствор I. Для приготовления раствора II при 80°C растворяли требуемое количество H₂TeO₄·2H₂O и нитрата кобальта. Оба раствора объединяли при перемешивании и образовавшуюся суспензию концентрировали досуха. Полученный

таким путем, еще влажный порошок сушили при 150°C и затем термообработкой с выдержкой при температуре 600°C переводили в оксиды. Полученный порошок из смешанного оксида металлов имел следующий состав: $(\text{MoCo}_{0,1}\text{Te}_{0,2})\text{O}_x$.

Пример 2

5 Через катализатор из примера 1 пропускали смесь из одной части пропана (химически чистого) (на долю которого приходилось 50% от общего количества смеси) и одной части кислорода (на долю которого приходилось 50% от общего количества смеси). Результирующая среднечасовая скорость подачи газа (СЧСПГ) составляла 3000 ч⁻¹. Температура теплоносителя составляла 450°C. Степень превращения пропана составляла 48,9 мол.% при селективности катализатора по отношению к получаемому акролеину, равной 32%.

Пример 3

15 2118,6 г гептамолибдата аммония при 80°C растворяли в 2,7 л воды, приготавливая таким путем раствор I. Для приготовления раствора II при 80°C растворяли требуемое количество нитрата Вi(III) и нитрата хрома(III). Оба раствора объединяли при перемешивании и образовавшуюся суспензию концентрировали досуха. Полученный таким путем, еще влажный порошок сушили при 150°C и затем термообработкой с выдержкой при температуре 600°C переводили в оксиды. Полученный порошок из смешанного оксида металлов имел следующий состав: $(\text{MoCr}_{0,0286}\text{Vi}_{0,05})\text{O}_x$.

Пример 4

25 Через катализатор из примера 3 пропускали смесь из одной части пропана (химически чистого) и одной части кислорода. Результирующая СЧСПГ составляла 3000 ч⁻¹. Температура теплоносителя составляла 500°C. Степень превращения пропана составляла 38 мол.% при селективности катализатора по отношению к получаемому акролеину, равной 43%.

Пример 5

30 Газообразный продукт из примера 4 возвращали в цикл в качестве оборотного газа и подвергали превращению на катализаторе из примера 3. Результирующая СЧСПГ составляла 3000 ч⁻¹. Температура теплоносителя составляла 500°C. Степень превращения пропана составляла 76 мол.% при выходе акролеина в качестве целевого продукта, равном 33%.

Пример 6

40 2118,6 г гептамолибдата аммония при 80°C растворяли в 2,7 л воды, приготавливая таким путем раствор I. Для приготовления раствора II при 80°C растворяли требуемое количество нитрата Cr(III) и $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба раствора объединяли при перемешивании и образовавшуюся суспензию концентрировали досуха. Полученный таким путем, еще влажный порошок сушили при 150°C и затем термообработкой с выдержкой при температуре 600°C переводили в оксиды. Полученный порошок из смешанного оксида металлов имел следующий состав: $(\text{MoCr}_{0,0286}\text{Te}_{0,05})\text{O}_x$.

Пример 7

45 Через катализатор из примера 6 пропускали смесь из одной части пропана (химически чистого) и одной части кислорода. Результирующая СЧСПГ составляла 3000 ч⁻¹. Температура теплоносителя составляла 450°C. Степень превращения пропана составляла 27,5 мол.% при селективности катализатора по отношению к получаемому акролеину, равной 58%.

Пример 8

2118,6 г гептамолибдата аммония при 80°C растворяли в 2,7 л воды, приготавливая таким путем раствор I. Для приготовления раствора II при 80°C растворяли требуемое

количество нитрата Cr(III), H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба раствора объединяли при перемешивании и образовавшуюся суспензию концентрировали досуха. Полученный таким путем, еще влажный порошок сушили при 150°C и затем термообработкой с выдержкой при температуре 600°C переводили в оксиды. Полученный порошок из смешанного оксида металлов имел следующий состав: $(\text{MoCr}_{0,0286}\text{Te}_{0,05})\text{O}_x$.

Пример 9

Через катализатор из примера 8 пропускали смесь из одной части пропана (химически чистого) и одной части кислорода. Результирующая СЧСПГ составляла 3000 ч^{-1} . Температура теплоносителя составляла 450°C . Степень превращения пропана составляла 30 мол.% при селективности катализатора по отношению к получаемому акролеину, равной 70%.

Пример 10

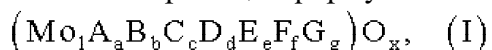
2118,6 г гептамолибдата аммония при 80°C растворяли в 2,7 л воды, приготавливая таким путем раствор I. Для приготовления раствора II при 80°C растворяли требуемое количество нитрата Cr(III), нитрата Co(II) и $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба раствора объединяли при перемешивании и образовавшуюся суспензию концентрировали досуха. Полученный таким путем, еще влажный порошок сушили при 150°C и затем термообработкой с выдержкой при температуре 600°C переводили в оксиды. Полученный порошок из смешанного оксида металлов имел следующий состав: $(\text{MoCr}_{0,0286}\text{Te}_{0,05}\text{Co}_{0,15})\text{O}_x$

Пример 11

Через катализатор состава $(\text{MoCr}_{0,0286}\text{Te}_{0,05}\text{Co}_{0,8})\text{O}_x$ пропускали смесь из 1,2 части пропана (химически чистого) и 1 части кислорода. Результирующая СЧСПГ составляла 3000 ч^{-1} . Температура теплоносителя составляла 450°C . Степень превращения пропана составляла 18 мол.% при селективности катализатора по отношению к получаемому акролеину, равной 72%.

Формула изобретения

1. Способ получения альдегидов и при определенных условиях кислот путем каталитического окисления алканов или смесей алканов воздухом либо кислородом, при необходимости в присутствии инертных газов, водяного пара или отходящих газов реакции, при повышенных температурах, отличающийся тем, что используют катализатор общей формулы



в которой А обозначает висмут,

В обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей никель и кобальт,

С обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Fe, Се, Mn, Cr и V,

Д обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей W и Р,

Е обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Li, К, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba и Sr,

Ф обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Zn, Nb, Se, Те, Sm, Gd, La, Y, Pd, Pt, Ru, Ag и Au,

Г обозначает по меньшей мере один из элементов из группы, включающей Si, Al, Ti и Zr, а

а обозначает число от 0 до 1,

b обозначает число от 0 до 1,

c обозначает число от 0,001 до 1,

d обозначает число от 0,01 до 2,

e обозначает число от 0,001 до 1,

f обозначает число от 0,01 до 1,5,

g обозначает число от 0 до 800 и

x обозначает число, определяемое валентностью и содержанием элементов, отличных от кислорода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что им путем окисления пропана получают акролеин или акролеин и акриловую кислоту.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что им путем окисления изобутана получают метакролеин или метакролеин и метакриловую кислоту.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что через катализатор или над катализатором пропускают газообразную реакционную смесь, содержащую алкан или смесь алканов, кислород, инертный газ и воду при соотношении между ними 1:0,5-5:0-10:0-18.