



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

для служебного пользования экз 000126

(SU) (11) 1236641 A

(SU) 4 В 01 J 23/88; С 07 С 57/055

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3741316/23-04

(22) 10.05.84

(72) Э.И. Яременко, В.М. Белоусов,  
О.Л. Василенко, В.И. Симонцев,  
Л.С. Луйксаар и Н.П. Лазарева

(53) 66.097.3(088.8)

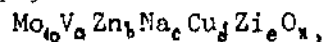
(56) Патент США № 3857796,  
кл. 252-467, опублик. 1974.

Авторское свидетельство СССР  
№ 899112, кл. В 01 J 23/16, 1980.

Авторское свидетельство СССР  
№ 1175063, кл. В 01 J 23/88, 1983.

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ  
АКРОЛЕИНА в акриловую кислоту, со-  
держащий 30-60 мас.% активной части,  
включающей молибден, ванадий, цинк,

натрий, медь и кислород, и носитель-  
двуокись кремния - остальное, о т -  
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с це-  
лью повышения активности и селектив-  
ности катализатора, активная часть  
дополнительно содержит литий и сос-  
тав ее соответствует эмпирической  
формуле



где  $a = 0,5-4,0$ ;

$b = 0,05-1,0$ ;

$c = 0,05-1,0$ ;

$d = 0,2-4,0$ ;

$e = 0,05-1,0$ ;

$x$  - количество атомов кислорода,  
соответствующее числу и ва-  
лентности входящих элементов.

(SU) (11) 1236641 A

Изобретение относится к катализаторам для окисления, в частности к катализатору для окисления акролеина в акриловую кислоту, которая используется для производства эфиров, пластмасс и т.д.

Целью изобретения является повышение активности и селективности катализатора за счет дополнительного содержания в активной части его лития в указанном количестве.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

**Пример 1.** 2,05 г парамолибдата аммония (ПМА) растворяют при нагревании на водяной бане в 5-10 мл дистиллированной воды (раствор А).

0,29 г метаванадата аммония (МВА) растворяют при нагревании на той же бане в 10-12 мл дистиллированной воды и добавляют к полученному раствору после его охлаждения 0,6-0,7 мл 70%-ного раствора этилендиамина (раствор В).

0,0085 г  $\text{NaNO}_3$ , 0,0296 г  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,0080 г  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или 0,0186 г  $\text{LiClO}_4$  растворяют в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (раствор В).

0,74 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (раствор Г).

Навеску аэросила (2,48 г) заливают смешанным раствором (А+В), затем раствором В и, наконец, раствором Г.

Растворы упаривают и высушивают при 150°C, а затем полученную сухую массу прогревают в воздухе при 290-320°C в течение 4 ч. После термообработки каталитическую массу растирают в порошок, просеивают через сито с отверстиями 0,25-0,5 мм и таблетуют.

При прогреве в воздухе исходные соли разлагаются на соответствующие окислы, в результате чего получают катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,05}\text{O}_x$ , где  $x=35,25-37,25$ . Масса полученного таким образом катализатора 4,12 г. Содержание активной части (в мас.%) составляет:

$$\frac{4,12-2,48}{4,12} \cdot 100 = 39,8 \approx 40$$

4 см<sup>3</sup> готового катализатора загружают в стеклянный реактор диаметром 25 мм. Обогревают селитровой баней. Смесь, содержащую, об.-%: 5 акролеина, 60 воздуха, 15-40 паров воды, остальное азот, пропускают через

реактор. Катализатор в течение 2-5 ч прирабатывается к реакционной смеси при температуре 280-330°C.

Признаком полной приработки катализатора является абсолютная конверсия акролеина. Затем температуру в реакторе понижают до необходимой. При времени контакта 3 с, температуре 230°C получают выход акриловой кислоты 98,7% при конверсии акролеина 98,7% и селективности практически 100%.

**Пример 2.** Катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,05}\text{O}_x$ , где  $x=35,25-37,25$  (30 мас.% активной массы), готовят смешением водных растворов тех же количеств реактивов, что и в примере 1, за исключением количества аэросила. В этом случае навеска аэросила 3,84 г. Катализатор испытывают, как в примере 1. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,4%, селективность 100%, выход акриловой кислоты 98,4%.

**Пример 3.** Катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,05}\text{O}_x$ , где  $x=35,25-37,25$  (60 мас.% активной массы), готовят смешением водных растворов тех же количеств реактивов, что и в примере 1, за исключением количества аэросила. В этом случае навеска аэросила 1,10 г. Катализатор испытывают, как в примере 1. На данном катализаторе конверсия акролеина 99,3%, селективность 99,2%, выход акриловой кислоты 98,5%.

**Пример 4.** Катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,05}\text{O}_x$ , где  $x=35,2-37,2$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают, как в примере 1, за исключением количества взятого лития. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0040 г, или 0,0093 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 99,0%, селективность 99,6%, выход акриловой кислоты 98,6%.

**Пример 5.** Катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{O}_x$ , где  $x=35,35-37,35$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают, как в примере 1, за исключением количества взятого лития. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0160 г, или 0,0372 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 98,7%, селективность 99,8, выход акриловой кислоты 98,5%.

**Пример 6.** Катализатор состава  $\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,3}\text{O}_x$ , где  $x=$

35,45-37,45 (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого лития. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0240 г, или 0,0558 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 98,6%, селективность 93,0%, выход акриловой кислоты 97,6%.

Пример 7. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_2\text{Li}_{0,5}\text{O}_x$ , где  $x=35,65-37,65$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого лития. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0400 г, или 0,0930 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 98,6%, селективность 98,0%, выход акриловой кислоты 96,6%.

Пример 8. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_2\text{Li}_{0,7}\text{O}_x$ , где  $x=35,85-37,85$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого лития. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0560 г, или 0,1302 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 98,1, селективность 97,5%, выход акриловой кислоты 95,6%.

Пример 9. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_4\text{Li}_{1,9}\text{O}_x$ , где  $x=37,15-40,15$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого лития и меди. Навеска нитрата лития в этом случае 1,48 г, или 0,1860 г  $\text{LiClO}_4$ . Навеска нитрата меди 1,48 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,5%, селективность 97,0%, выход акриловой кислоты 95,6%.

Пример 10. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_3\text{Li}_{0,1}\text{O}_x$ , где  $x=35,75-38,25$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятой меди. Навеска нитрата меди в этом случае 1,11 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,8%, селективность 99,8%, выход акриловой кислоты 98,6%.

Пример 11. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Li}_{0,05}\text{O}_x$ , где  $x=34,7-36,2$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятых

лития и меди. Навеска нитрата лития в этом случае 0,0040 г, или 0,0093 г  $\text{LiClO}_4$ . Навеска нитрата меди 0,37 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 99,1%, селективность 99,5%, выход акриловой кислоты 98,6%.

Пример 12. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Li}_{0,1}\text{O}_x$ , где  $x=34,35-35,45$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятой меди. Навеска нитрата меди в этом случае 0,074 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,6%, селективность 98,4%, выход акриловой кислоты 97,0%.

Пример 13. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_4\text{Li}_{0,8}\text{O}_x$ , где  $x=36,95-39,95$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятых меди и лития. Навеска нитрата меди в этом случае 1,48 г, навеска нитрата лития 0,0640 г, или 0,1488 г  $\text{LiClO}_4$ . На данном катализаторе конверсия акролеина 97,8%, селективность 97,6%, выход акриловой кислоты 95,4%.

Пример 14. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{0,05}\text{Cu}_{2,0}\text{Li}_{0,1}\text{O}_x$ , где  $x=35,2-37,2$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого натрия. Навеска нитрата натрия в этом случае 0,0042 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 99,0%, селективность 98,5%, выход акриловой кислоты 97,5%.

Пример 15. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{0,1}\text{Na}_{1,0}\text{Cu}_2\text{Li}_{1,1}\text{O}_x$ , где  $x=36,2-38,2$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого натрия. Навеска нитрата натрия в этом случае 0,0850 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 99,0%, селективность 95,2%, выход акриловой кислоты 94,3%.

Пример 16. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{Zn}_{1,1}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_2\text{Li}_{0,1}\text{O}_x$ , где  $x=36,15-38,15$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества взятого цинка. Навеска нитрата цинка 0,296 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,5%, селективность 97,0%, выход акриловой кислоты 95,5%.

Пример 17. Катализатор состава  $\text{Mo}_{10}\text{V}_4\text{Zn}_{0,05}\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_2\text{Li}_{0,1}\text{O}_x$ , где

$x=39,2-42,2$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количеств взятых ванадия и цинка. Навеска метаванадата аммония 0,58 г, навеска нитрата цинка 0,0148 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 99,0%, селективность 96,0%, выход акриловой кислоты 95%.

Пример 18. Катализатор состава  $Mo_{0,5}V_{0,5}Zn_{0,1}Na_{0,1}Cu_2Li_{0,1}O_x$ , где  $x=32,25-34,5$  (40 мас.% активной массы), готовят и испытывают по примеру 1, за исключением количества

взятого ванадия. Навеска метаванадата аммония 0,0072 г. На данном катализаторе конверсия акролеина 98,5%, селективность 95,7%, выход акриловой кислоты 94%.

Результаты испытаний катализаторов по примерам 1-18, проведенных в проточной установке при температуре 210-270°C и времени контакта 3 с, представлены в табл. 1.

Катализатор по примеру 1 испытывают в различных режимах работы. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Номер при- мера	Состав активной части ката- лизатора						Темпе- ратура, °C	Кон- вер- сия, %	Селек- тив- ность, %	Выход акрило- вой кис- лоты, %
	атомное соотношение									
	Mo	V	Zn	Na	Cu	Li				
1	10	2	0,1	0,1	2	0,1	230	98,7	100	98,7
1a <sup>*)</sup>	10	2	0,1	0,1	2	-	240	99,9	95,6	95,5
2	10	2	0,1	0,1	2	0,1	230	98,4	100	98,4
3	10	2	0,1	0,1	2	0,1	220	99,3	99,2	98,5
4	10	2	0,1	0,1	2	0,05	220	99,0	99,6	98,6
4a	10	2	0,1	0,1	2,5	-	240	100	95,3	95,3
5	10	2	0,1	0,1	2	0,2	235	98,7	99,8	98,5
5a	10	2	0,1	0,1	2,5	-	240	100	95,3	95,3
6	10	2	0,1	0,1	2	0,3	240	98,6	99,0	97,6
6a	10	2	0,1	0,1	2,5	-	240	100	95,3	95,3
7	10	2	0,1	0,1	2	0,5	250	98,6	98,0	96,6
7a	10	2	0,1	0,1	2,5	-	240	100	95,3	95,3
8	10	2	0,1	0,1	2	0,7	260	98,1	97,5	95,6
8a	10	2	0,1	0,1	2,5	-	240	100	95,3	95,3
9	10	2	0,1	0,1	4	1	260	98,5	97,0	95,6
9a	10	2	0,1	0,1	4	-	240	99,5	95,0	94,5
10	10	2	0,1	0,1	3	0,1	230	98,8	99,8	98,6
10a	10	2	0,1	0,1	3	-	240	100	95,2	95,2

Продолжение табл. 1

Номер при- мера	Состав активной части ката- лизатора						Темпе- ратура, °C	Кон- вер- сия, %	Селек- тив- ность, %	Выход акрило- вой кис- лоты, %
	атомное соотношение									
	Mo	V	Zn	Na	Cu	Li				
11	10	2	0,1	0,1	1	0,1	220	99,1	99,5	98,6
11a	10	2	0,1	0,1	1	-	240	99,0	94,9	94,0
12	10	2	0,1	0,1	0,2	0,1	240	98,6	98,4	97,0
12a	10	2	0,1	0,1	0,2	-	240	98,5	94,5	93,1
13	10	2	0,1	0,1	4	0,8	260	97,8	97,6	95,4
13a	10	2	0,1	0,1	4	-	240	99,5	95,0	94,5
14	10	2	0,1	0,05	2,0	0,1	240	99,0	98,5	97,5
14a	10	2	0,1	0,05	1	-	300 <sup>*)</sup>	99,3	96,2	95,5
15	10	2	0,1	1,0	2	0,1	250	99,0	95,2	94,3
15a	10	2	0,1	1,0	1	-	260	98,0	94,2	92,3
16	10	2	1,0	0,1	2	0,1	250	98,5	97,0	95,5
16a	10	2	1,0	0,1	1	-	260	99,0	96,0	95,0
17	10	4	0,05	0,1	2	0,1	250	99,0	96,0	95,0
17a	10	4	0,05	0,1	1	-	260	99,3	94,0	93,3
18	10	0,5	0,1	0,1	2,0	0,1	250	98,5	95,7	94,3
18a	10	0,5	0,1	0,1	1,0	-	260	98,5	93,7	92,3

<sup>\*)</sup> В примерах с порядковым номером с индексом "а" приведены результаты испытаний известных катализаторов при оптимальных температурах и времени 4 с.

<sup>\*\*)</sup> Результаты получены при времени контакта 1 с.

Т а б л и ц а 2

Темпе- рату- ра, °C	Содержание, об. %		Время кон- такта, с	Кон- вер- сия, %	Селек- тив- ность, %	Выход акри- ловой кисло- ты, %
	пара	акролеина				
230	40	5,0	3,0	98,7	100	98,7
220	5	5,0	3,0	97,5	98,8	96,3
210	20	5,0	3,0	99,2	98,1	97,3
220	0	14,0	6,0	99,6	97,4	97,0

ВНИИПИ Заказ 504/ДСП Тираж 404 Подписное  
Прозв.-полигр. пр-тие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

