



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105618078 B

(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201510888905.1

(22)申请日 2015.12.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105618078 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(73)专利权人 沧州临港亚诺化工有限公司

地址 061108 河北省沧州市化工园区黄驿
市中捷农场化工大道经三路东侧

(72)发明人 刘晓民 刘俊娟 刘志鑫 梁建国

李书建 凌广轩 相聪 李永辉

温宁 张伟燕 吴浪 王佳柳

李舵 李新明 张明翠 史洪波

赵丽雅 张漫 李学艳 吴学强

李燕川 王盼芹

(74)专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

代理人 董金国

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

C07D 213/85(2006.01)

(56)对比文件

CN 1196973 A,1998.10.28,

CN 1502408 A,2004.06.09,

US 6451730 B1,2002.09.17,

审查员 朱佳

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种用于氨氧化烷基吡啶的催化剂

(57)摘要

本发明公开了一种用于氨氧化烷基吡啶制备氰基吡啶的催化剂。由活性组分和载体组成,活性组分由主活性物质和辅助活性物质构成,其中,主活性物质为 V_2O_5 和 Sb_2O_3 ,辅助活性物质为Fe、Mn、Cr、Co、La、Ce的氧化物以及Na、Ca的盐或氧化物,活性组分质量含量为1%~35%;以钛改性的氧化铝球作为载体,载体组成按质量含量表示为: $Al_2O_3 \geq 90\%$ 、 $TiO_2 \geq 3\%$ 、 $SiO_2 \leq 0.1\%$ 、 $Fe_2O_3 \leq 0.04\%$ 、 $Na_2O \leq 0.35\%$ 。本发明的催化剂用于氨氧化烷基吡啶制备氰基吡啶,反应温度低、催化剂使用寿命长、产物的选择性和收率较高,降低了生产成本。

1. 一种用于氨氧化烷基吡啶的催化剂,其特征在于由活性组分和载体组成,其中,活性组分由主活性物质和辅助活性物质构成,主活性物质为 V_2O_5 和 Sb_2O_3 ,V和Sb的摩尔比为1:(0.5-10),辅助活性物质为Fe、Mn、Cr、Co、La、Ce的氧化物以及Na、Ca的盐或氧化物,活性组分中以摩尔比表示为,V:Fe:Mn:Cr:Co:La:Ce:Na:Ca=1:(3-50):(2-20):(0.02-0.5):(0.002-0.08):(0.004-0.1):(0.004-0.2):(0.002-0.5):(0.004-0.1);活性组分质量含量为1%-35%;载体为钛改性的氧化铝球。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于活性组分质量含量为10%-25%。

一种用于氨氧化烷基吡啶的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,特别是一种用于氨氧化烷基吡啶制备氰基吡啶
[0002] 的催化剂,属于有机合成技术领域。

背景技术

[0003] 石油化学中,烷基吡啶化合物部分氧化和氨氧化合成腈类的反应直接关系到中下游产品如医药、农药、染料等的开发和生产。以3-氰基吡啶为例,3-氰基吡啶,又名烟腈,是一种重要的医药中间体,烟腈水解可以制得烟酸和烟酰胺,烟酸和烟酰胺是维生素B的一种,在医药、食品和饲料添加剂等行业中有着广泛应用。烟酰胺经过霍夫曼降解可以制得3-氨基吡啶,3-氨基吡啶在医药方面用作生产治疗胃溃疡和十二指肠溃疡的中间体,在农药方面用作杀菌剂Buthiobate的原料。近年来,3-甲基吡啶氨氧化制备3-氰基吡啶催化工艺取得了一定进展,但催化剂活性、选择性及寿命还有很大的发展空间。现有技术中所公开的文献,浙江师范大学以锐钛相 V_2O_5 为主活性物质,以锐钛相 TiO_2 为载体,把反应温度控制在 $260-300^\circ C$,3-甲基吡啶转化率为87.1%,3-氰基吡啶选择性为58.1-94.6%;武汉大学以 V_2O_5 、 Cr_2O_3 和 MoO_3 为主活性剂,反应温度在 $350-400^\circ C$,3-甲基吡啶的转化率和3-氰基吡啶选择性为90%;孙辉等以 $V_{ti}80x$ 为催化剂组分主体,在沸腾床下催化剂在 $200^\circ C$ 下催化3-甲基吡啶的氨氧化反应,转化率达到99%,3-氰基吡啶收率在98%以上,但此方法操作条件比较严格,控制比较困难,尤其是颗粒在运动中互相碰撞,容易粉粹,影响催化剂的寿命。Degussa公司在专利US4447612中提供以Sb和V的氧化物为主活性组分的催化剂,但催化剂的制备工艺复杂,烷基吡啶的转化率也较低。Mitubshi Gas Chemical公司在US4963687中以V、Cr、B的氧化物作为主活性物质制备的催化剂添加Mo作为协同催化剂,在 $390^\circ C$ 下反应,产品的收率以及3-甲基吡啶的转化率均较低。为此,寻找一种转化率高、选择性好、寿命长的用于氨氧化烷基吡啶制备氰基吡啶的催化剂成为业内共同的课题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用于氨氧化烷基吡啶的催化剂。

[0005] 本发明采取的技术方案是这样的:一种用于氨氧化烷基吡啶的催化剂,由活性组分和载体组成,活性组分由主活性物质和辅助活性物质构成,其中,主活性物质为 V_2O_5 和 Sb_2O_3 ,V和Sb的摩尔比为1:(0.5-10),活性组分中的辅助活性物质为Fe、Mn、Cr、Co、La、Ce的氧化物以及Na、Ca的盐或Na、Ca的氧化物,活性组分中以摩尔比表示为,V:Fe:Mn:Cr:Co:La:Ce:Na:Ca=1:(3-50):(2-20):(0.02-0.5):(0.002-0.08):(0.004-0.1):(0.004-0.2):(0.002-0.5):(0.004-0.1);活性组分质量含量为1%-35%,优选为10%-25%;以钛改性的氧化铝球作为载体。

[0006] 本发明的催化剂,载体钛改性的氧化铝球外形尺寸为3-5mm,载体组成按质量含量表示为: $Al_2O_3 \geq 90\%$ 、 $TiO_2 \geq 3\%$ 、 $SiO_2 \leq 0.1\%$ 、 $Fe_2O_3 \leq 0.04\%$ 、 $Na_2O \leq 0.35\%$,钛改性的氧化铝球的堆积密度 $\geq 200g/m^3$ 、比表面积 $\geq 200m^2/g$ 、孔容 $\geq 0.40ml/g$ 、强度 $\geq 60N/粒$ 。

[0007] 本发明的催化剂的制备方法如下：先将钒和Cr的氧化物和Na、Ca的无机盐或者氧化物溶解于有机酸的水溶液中，于60-80℃下加热溶解，制成深蓝色的溶液，然后再向该溶液中加入其它催化剂组分，搅拌，得到活性物质的悬浮溶液。将催化剂载体置于旋转的糖衣锅中，将活性组分的悬浮液喷涂或滴加到干燥的载体上，直至活性物质达到预计量为止，经过烘干，在300-500℃下活化3-12小时即得所需催化剂。

[0008] 本发明的催化剂用于氨氧化法制备氰基吡啶，氨氧化反应使用的原料为2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶其中一种。

[0009] 本发明的催化剂用于氨氧化烷基吡啶制备氰基吡啶，采用本技术领域公知的方法进行，其工艺条件为：

[0010] 烷基吡啶的氨氧化反应在固定床反应器中进行，用循环流动的熔盐为热源，床温用热电偶测量，反应的工艺条件为：

[0011] 空速：1000-2000m³/hr

[0012] 烷基吡啶：100-150g/hr

[0013] 氨：20-100g/hr

[0014] 反应温度：280-400℃

[0015] 在原料气混合物中，空气用作含氧气体，空气可用氮气之类的惰性气体稀释。本反应通常是在常压下进行的，反应物气体自固定床反应器底部排出，并经过冷却器进入吸收塔，得到固体反应产物。

[0016] 评价催化剂的方法采用以下两个公式：

$$[0017] \quad \text{转化率}\% = \frac{\text{反应的烷基吡啶摩尔数}}{\text{烷基吡啶的进料摩尔数}} \times 100\%$$

$$[0018] \quad \text{产品收率}\% = \frac{\text{生成的氰基吡啶摩尔数}}{\text{烷基吡啶进料摩尔数}} \times 100\%$$

[0019] 本发明取得的有益效果如下：与现有技术相比，采用本发明制备的催化剂以及相应的氨氧化烷基吡啶工艺，反应温度较低，烷基吡啶与氨的摩尔比小，原料的转化率高，产物氰基吡啶的收率高，降低了氰基吡啶的生产成本，具有较好的工业应用价值。

具体实施方式

[0020] 以下实施例用于说明本发明。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 催化剂制备

[0023] 先将 12.73克V₂O₅和0.05gCrO₃、0.824g NaCl、0.40gCaO一起加入90g草酸和800ml去离子水，70℃下加热溶解制成深蓝色的水溶液。向此水溶液中加入103.5g Sb₂O₃、79.4gFe₂O₃、1.08gMnO₂、0.28g LaCe(CO₃)₃、160g甲酰胺，搅拌均匀制成活性物质悬浮液。

[0024] 将直径为3-5mm的钛改性的活性氧化铝球1100g，加入到直径为500mm的旋转的糖衣锅中，将活性物质的悬浮液喷涂或滴加到干燥的载体上，直到催化剂活性物质含量达15%为止。然后在120干燥12小时，在350℃焙烧10小时，得催化剂。活性物质组成的摩尔比为：

[0025] V:Sb:Fe:Mn:Cr:Co:La:Ce:Na:Ca=1: 4.8: 6.5: 9.7: 0.08: 0.004: 0.007:

0.007: 0.09: 0.045

[0026] (2) 催化剂应用

[0027] 在内径为25mm、长3.6m锰钢制的固定床反应器中装填1200g催化剂,以3-甲基吡啶为原料,氨氧化制得3-氰基吡啶,工艺条件如下:

[0028] 空速:1500m³/hr

[0029] 烷基吡啶:120g/hr

[0030] 氨:23g/hr

[0031] 反应温度310℃

[0032] 反应结果:

[0033] 3-甲基吡啶转化率:99.2%

[0034] 3-氰基吡啶的收率:99.5%。

[0035] 实施例2、3

[0036] 以实施例1相同的催化剂制备方法,改变催化剂组成制备不同组分的催化剂,结果列于下表中:

[0037]

实 例	催化剂组成	原料	烷基吡啶 转化率, %	氰基吡啶 收率, %
2	$V_{1.00}Sb_{0.1}Fe_{0.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}Co_{0.005}La_{0.005}Ce_{0.1}Na_{0.15}C_{20.04}$	3-甲基吡啶	99.1	99.4
3	$V_{1.00}Sb_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}Co_{0.005}La_{0.1}Ce_{0.1}Na_{0.4}C_{20.02}$	2-甲基吡啶	99.7	99.5

[0038] 实施例4、5

[0039] 以实施例1相同的催化剂制备方法制备催化剂,改变催化剂应用条件,氨氧化反应条件为:

[0040] 空速:1800m³/hr

[0041] 烷基吡啶:120g/hr

[0042] 氨:20g/hr

[0043] 反应温度305℃

[0044] 结果列于下表中:

[0045]

实 例	催化剂组成	原料	烷基吡啶 转化率, %	氰基吡啶 收率, %
4	$V_{1.00}Sb_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.3}Cr_{0.2}Co_{0.05}La_{0.1}Ce_{0.1}Na_{0.15}C_{20.05}$	2-甲基吡啶	99.0	99.2
5	$V_{1.00}Sb_{0.5}Fe_{0.2}Mn_{0.3}Cr_{0.2}Co_{0.05}La_{0.1}Ce_{0.1}Na_{0.4}C_{20.02}$	4-甲基吡啶	99.5	99.5