

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/20

C07C253/18 C01G 31/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96100672.2

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1126596C

[22] 申请日 1996.1.23 [21] 申请号 96100672.2

[30] 优先权

[32] 1995.1.24 [33] FR [31] 9500999

[71] 专利权人 罗纳·布朗克纤维和树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 S·阿尔伯尼提 G·布兰查德

P·布拉提恩 F·卡瓦尼

F·特里芬罗

[56] 参考文献

US-4388248 1993.06.14 C07C120/14

US-5094989 1992.03.10 B01J23/18

US-5258543 1993.11.02 C07C253/26

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王杰

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 氨氧化反应催化剂的制备方法与该  
催化剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及具有金红石型 TiO<sub>2</sub> 结晶相的特征 X 衍射线的钒、铈和钛的混合氧化物。本发明还涉及制备这些混合氧化物的方法，以及它们用作链烷氨氧化反应的催化剂。上述混合氧化物的制备方法，其特征在于：一将钒、铈和钛各自的化合物在至少一种饱和醇中制成溶液，一这样得到的醇溶液与含有铵盐的水溶液接触，以便使混合氧化物沉淀，一分离并煅烧所得到的混合氧化物。

ISSN 1008-4274

1. 含有钒、锑和钛的满足下述经验通式 (I) 的混合氧化物的制备方法:



式中:

- a 代表等于或大于 0.1 的整数或分数,
- b 代表等于或大于 0.1 的整数或分数,
- x 代表由其他元素的氧化度确定的整数或分数,

其特征在于:

- 将钒、锑和钛各自的化合物溶解在至少一种饱和醇中,
- 这样得到的醇溶液与水接触以便使混合氧化物沉淀, 以及
- 分离并煅烧所得到的混合氧化物.

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于该方法被用于制备式 (I) 所示混合氧化物, 其中:

- a 代表等于或小于 100 的整数或分数,
- b 代表等于或小于 100 的整数或分数,
- x 代表由其他元素的氧化度确定的整数或分数.

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述可溶性钒化合物选自钒氧基乙酰丙酮酸盐、三氯化氧钒、三氯化钒、四氯化钒、五氯化钒、三溴化钒、二氯化钒、三氯化钒、四氯化钒和三碘化钒.

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其特征在于所述可溶性锑

化合物选自五氯化铈、三氯化铈、三溴化铈、三氟化铈、三碘化铈、三氧化铈、铈的氢化物。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于所述可溶性钛化合物选自二氯化钛、四氯化钛、三氯化钛、三溴化钛、四溴化钛、四氯化钛、二碘化钛。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于使用的饱和醇是链烷醇和环烷醇。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于然后将得到的醇溶液与选自羧酸铵、草酸铵、碳酸铵或磷酸氢铵的能够使 pH 值达到 5-9 的铵盐水溶液混合以便使所述混合氧化物沉淀。

8. 权利要求 7 的方法,其特征在于所述混合溶液的 pH 值通过采用碱性化合物逐渐中和混合氧化物沉淀时产生的酸度被保持在接近 7。

9. 权利要求 1-8 中任一项的方法,其特征在于在分离所述混合氧化物之后,将所述混合氧化物在温度 400-800℃ 下煅烧。

10. 在含有至少一种活性相的固体催化剂存在下进行链烷烃蒸汽相氯化反应的方法,其特征在于所述活性相含有权利要求 1-9 中任一项的方法制备的满足经验通式 (I) 的至少一种混合氧化物。

11. 权利要求 10 的方法,其特征在于每个分子具有 3-12 个碳原子的链烷烃与氯和氧进行汽相反应。

12. 权利要求 10 或 11 的方法,其特征在于在由链烷烃、氯和氧构成的反应气体中,链烷烃含量为 5-70%,氯的含量为 3-50%,氧的含量为 3-45%。

---

**13. 权利要求 10 - 12 中任一项的方法，其特征在于反应温度为 300 - 550℃。**

## 氮氧化反应催化剂的制备方法与该催化剂的用途

本发明涉及钒、铈和钛的混合氧化物,其混合氧化物含有金红石型  $TiO_2$  结晶相。

本发明尤其还涉及这些混合氧化物的制备方法,以及它们作为链烷烃氮氧化反应催化剂的用途。

钒和铈或钒、铈和其他金属的某些混合氧化物是在 FR-A-2072334 中描述过的已知化合物,其中有许多其他的混合氧化物。

同样地,在 FR-A-0492805 中,曾描述大量化合物的制备,其中有钒、铈、锡和钛的混合氧化物,所述的制备方法是将不同的金属化合物混合在过氧化氢水溶液中,接着在高于  $750^{\circ}C$ ,优选为高于  $780^{\circ}C$  的温度下煅烧所述的混合物,再用单羟基或二羟基化合物处理所述的煅烧混合物。所有这些化合物具有  $Ti/V$  摩尔比为 0.1 或 0.2。

本发明首先涉及含有钒、铈和钛,满足下述经验通式(I)的混合氧化物的制备方法:



式中:

— $a$  代表等于或大于 0.1 的整数或分数,

— $b$  代表等于或大于 0.1 的整数或分数,

— $x$  代表由其他元素氧化度确定的整数或分数，

其特征在于：

- 将钒、锑和钛的各自化合物在至少一种饱和醇中制成溶液，
- 让这样得到的醇溶液与水接触，以便使混合氧化物沉淀，
- 分离并煅烧所得到的混合氧化物。

这些混合氧化物具有金红石型  $TiO_2$  结晶相的特征 X 衍射线，不具有黄锑矿  $\alpha-Sb_2O_4$  和/或  $Sb_6O_{13}$  结晶相的特征 X 衍射线。

金红石型  $TiO_2$  结晶相的特征 X 衍射线符合以下内网距离  $d$  (以  $\text{\AA}$  计)：

3.24—3.27

2.48—2.52

2.29—2.31

2.18—2.21

2.05—2.07

1.68—1.70

1.62—1.64

1.48—1.51

1.45—1.50

1.42—1.46

1.36—1.37

1.30—1.31

1.24—1.26

黄锑矿  $\alpha-Sb_2O_4$  结晶相的特征 X 衍射线符合以下内网距离  $d$  (以  $\text{\AA}$  计)：

4.45

3.45

3.07

2.93

2.73

2.65

2.47

2.40

2.24

2.16

2.00

1.91

1.86

1.78

1.72

1.63

1.59

1.56

1.52

1.47

1.42

1.37

$Sb_6O_{13}$  结晶相的特征 X 衍射线符合以下内网距离  $d$  (以  $\text{\AA}$  计):

5.95

3.11

2.97

2.58

2.36

2.10

1.98

1.82

1.74

1.57

1.55

1.48

1.44

在上面采用本发明方法制备定义的化学式(I)的混合氧化物中,对于优选混合氧化物,其中:

— $a$ 代表等于或小于100的整数或分数,

— $b$ 代表等于或小于100的整数或分数,

— $x$ 代表由其他元素氧化度确定的整数或分数。

最后,对于尤其优选化学式(I)的混合氧化物,其中:— $a$ 代表0.5—50的整数或分数,

— $b$ 代表1—40的整数或分数,

— $x$ 代表由其他元素氧化度确定的整数或分数。

本方法使用的钒、铈和钛化合物在饱和醇或饱和醇的混合物中应是可溶的。在本文中,一种化合物在25℃测定的溶解度为每升



饱和醇至少 5 克时,被认为是可溶的。这些化合物可以一起加入;还可以先分别制成醇溶液,然后将这样制得的不同醇溶液相互混合。一般地,但非限制性地,通过溶解不同的化合物制备醇溶液,不需要中间制备钒、铈和钛每一种化合物的溶液。

作为钒的可溶性化合物实例,可以列举钒氧基乙酰丙酮盐、三氯化钒、三氟化钒、四氯化钒、五氯化钒、三溴化钒、二氯化钒、三碘化钒、四氯化钒、三碘化钒。

作为铈的可溶化合物实例,可以列举五氯化铈、三氯化铈、三溴化铈、三氟化铈、三碘化铈、三氧化铈、铈的氢化物。

作为钛的可溶化合物实例,可以列举二氯化钛、四氯化钛、三氯化钛、三溴化钛、四溴化钛、四氯化钛、二碘化钛。

本发明方法中使用的饱和醇尤其是链烷醇和环烷醇。优选地,使用其沸点不很高的链烷醇和环烷醇,以便有利于采用蒸馏或蒸发的分离或循环操作。因此,具有 1—6 个碳原子的链烷醇,例如甲醇、乙醇、正—丙醇、2—丙醇、正—丁醇、2—丁醇、叔丁醇、戊醇和己醇、和环己醇是优选的。

然后,将上面得到的醇溶液与水混合,以便使混合氧化物沉淀。优选地,在铵盐水溶液中进行,具体是铵的羧酸盐(例如乙酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐)、草酸铵、碳酸铵、磷酸氢铵,它们具有  $pH5-9$ , 优选接近 7。这样,在水中浓度为每升 2 摩尔的乙酸盐的  $pH$  接近 7。

为了使该溶液的  $pH$  值最好保持在 7 附近,可能需要用碱性化合物逐渐中和在混合氧化物沉淀时或许形成的酸度(例如,使用铈的卤化物和/或钛的卤化物和/或钒的卤化物时生成的氢卤酸)。在

本发明的方法中,最好通过有控制地逐渐添加氨进行这种中和。

在本发明的混合氧化物沉淀之后,采用这类操作通常使用的任何技术,特别是采用过滤方法将所述的混合氧化物与饱和的醇/水液体分离。然后在大气压或减压下,在温度例如为 30—200℃干燥已分离的混合氧化物,而这些值不是非常关键的。

然后,将化学式(I)的混合氧化物在温度 400—800℃下煅烧。优选地,在温度 500—750℃下进行所述的煅烧。

本发明还涉及在固体催化剂存在下,一种蒸汽相链烷烃的氨氧化的方法,所述固体催化剂含有至少一种活性相,而活性相包括至少一种满足经验通式(I)的混合氧化物,其特征在于所述混合氧化物是根据前述方法制备的。

根据本发明,每个分子具有 3—12 个碳原子的链烷与氨和氧在其中活性相如上所述的催化剂存在下以蒸汽相进行反应。

当然,在本方法的范围内,在所述的反应条件下,可以使用惰性稀释气体,例如氮、氩和氦。同样地,在反应的气体混合物中添加水蒸汽的范围可以很大。这样,反应气体(链烷、氨、氧)可以用惰性稀释剂和/或水蒸汽稀释。在这种混合物中,水蒸汽含量的变化范围很大,具体为 0—50%,优选地为 3—30%。为了很好地实施本发明的方法,反应气体的含量为至少 3%,优选为至少 20%。

在反应气体中,链烷、氨和氧的各自含量(体积)的变化范围可以很大。

在反应气体中链烷的含量优选为 5—70%。氨的含量优选为 3—50%,氧的含量优选为 3—45%。

为了很好地实施本发明的方法,优选地在爆炸范围之外选择

该反应混合物的组成。

由丙烷开始，得到的混合物主要含有丙烯和丙烯腈。丙烯腈是工业上大规模生产的中间产品，丙烯是生产丙烯腈和本技术领域技术人员熟知的各种其他中间产品通常使用的原料。

由异丁烷开始，得到的混合物含有甲基丙烯腈和异-丁烯或正-丁烯。

本发明的方法尤其适合丙烷的氨氧化反应。

若使用的链烷可能为工业质量，它不含有大量的乙烯不饱和化合物。这样，加入的丙烷一般只含有少量的丙烯，例如低于10%。

本发明的方法以汽相反应的形式进行。因此，可以使用适于进行汽相氨氧化反应或氧化反应的任何设备。该方法可以连续或间断进行，并且它可以包括使用固定床或流化床。

该反应温度一般为300—550℃，优选为400—500℃。

反应混合物的总压力可以高于或等于大气压。所述的压力一般为1—6巴，优选为1—4巴。

气体的流量固定，以便每小时的体积速度为100—36000h<sup>-1</sup>，优选为200—20000h<sup>-1</sup>。

每小时的体积速度定义为总的气体体积/催化剂的体积/小时之比。

当然，本技术领域的技术人员将能够在温度、气体流量、所用催化剂确定的性质和生产这些物品所考虑反应的各种其他参数之间找到一种折中方案。

在链烷氨氧化反应方法中使用的催化剂可以只含有一种或多种上述定义的钒、铈和钛的混合氧化物，构成催化剂的活性相，或者

还可以含有无机氧化物,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化铈、氧化镁、钛的氧化物、铈的氧化物,使用本技术领域技术人员已知的不同技术,如浸渍或用“浆体”沉积,将所述的活性相沉积在所述的无机氧化物上,或让所述的活性相与无机氧化物混合。

然后,由单一活性相,或由沉积在无机氧化物上的或与所述的无机氧化物混合的活性相所构成的催化相,可以制成块状或“颗粒状”;因此,所述的催化相可以粉末状使用,或根据已知的不同技术成型,例如,小球、锭、挤出物、磨碎的颗粒。

为了使用固定床方法,这些技术可以是例如制锭,在惰性基体上或整体类型的陶瓷或金属基体上涂层。

为了使用移动床或流化床方法,催化相一般采用雾化、干燥和煅烧成型。

催化相可以例如采用压制成型以得到锭。然后将这些锭磨碎成碎粒。压力、锭的直径与厚度和碎粒粒度的准确值,可以由本领域的技术人员根据反应器中可使用物料的损耗情况进行选择。

一种催化相的制备方式在于,以单独一步实施活性相的合成,和其活性相沉积在无机氧化物上,或者其活性相与所述的无机氧化物混合。

催化相还可以沉积在惰性基体上或涂其基体。这种基体的性质不是关键,只是在所选择的反应的条件下它对反应物呈化学惰性。作为适合制备在本发明方法范围内可使用的催化剂基体实例,可以列举:二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、已焙烧的粘土、刚

五、氧化镁、硅酸镁、硅藻土。这种基体最好没有孔,尤其可以是颗粒状的以耐高温氧化物为主要成分。最常用的基体是以粘土为主要成分。例如,这种基体可以由粗糙惰性实心固体粘土小球构成,其直径为0.5—6毫米。

根据在反应器中所使用物料的损耗情况,可以选择所述小球的直径的准确值。这种基体还可以采用上釉的方法将其变成无孔的。

这种基体还可以是陶瓷基体,所述的基体优选呈整体类型的坚硬惰性结构状,它有通道或沟。这种载体为人们所熟知,并且在文献中作了大量描述。所使用的陶瓷材料基体具体是包括堇青石、氧化铝、富铝红柱石、瓷、碳化硼或碳化硅作为主要材料的基体。

这种基体还可以是金属基体。这类基体为人们所熟知。适用的金属基体具体是由铁、镍和铬合金得到的基体,或由铁、铬、铝和钴合金得到的基体,例如以商标KANTHAL所知的基体,或以商标FECCRALLOY所知的由铁、铬、铝和钨合金得到的基体。该金属还可以是含碳钢或单一的铸铁。

当人们需要涂层的催化剂时,催化相的量的变化范围可以很大,实际上其量以基体和催化相重量之和计为1—50%,优选为5—35%。

这样,固定床方法使用的某些催化剂,可以用本身已知的方法涂敷磨碎的,中等或细碎的催化相得到。这种经典的方法在于,在惰性而粗糙的小球周围沉积一层中等或细碎的催化相。一旦所述的小球被涂敷了需要量的催化相,所述小球就用热空气在70—150℃干燥至少30分钟,然后,放进炉中于300—600℃,优选为450—

500℃煅烧至少3小时。

本发明移动床或流化床方法使用的某些催化剂，可以用本身已知的空气雾化干燥技术，优选为非还原的干燥技术得到。关于这样一种操作，如果发生这种情况的话接着于温度为400—800℃煅烧，则得到直径为5—700微米的球形粉末。至少80%(重量)直径为5—200微米的颗粒所构成的粉末在流化床应用范围内是很可取的。

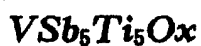
单独的或以块状或呈颗粒状如此使用的催化相构成所述的催化剂。

可以采用任何适宜的方法回收流出气体中的反应产物。例如，可以让流出的气体通过装有稀硫酸的冷凝器，以便中和未转化的氨。然后，让所述的气体通过冷却吸收塔，以便冷凝丙烯腈、乙腈和氢氰酸，未冷凝的蒸汽主要含有未转化的丙烷、丙烯、轻质烃，以及可能存在的CO<sub>2</sub>。然后采用蒸馏从乙腈中分离丙烯腈和氢氰酸，再蒸馏所回收的丙烯腈—氢氰酸混合物，以便将氢氰酸与丙烯腈分离。

下面的实施例说明本发明。

### 混合氧化物的制备实施例

实施例1—具有下述经验化学式的本发明混合氧化物(A)的制备：



制备在100毫升无水乙醇中10.92克无水TiCl<sub>4</sub>，3.05克钒氧基乙酰丙酮酸盐和17.22克SbCl<sub>5</sub>溶液。

将乙醇溶液滴加到500毫升含有乙酸铵的水溶液(2摩尔/升)

中,以便溶液的起始 pH 为 7.0。在 V, Sb 和 Ti 混合氧化物沉淀时,由于释放盐酸而使 pH 降低,通过加入浓的氨溶液(30%(重量))而使其 pH 保持恒定。

过滤分离这样生成的沉淀,用水洗涤,在 140°C 干燥 12 小时,然后在 700°C 煅烧 3 小时。

然后,将这样得到的化学式  $VSb_5Ti_5O_x$  化合物在 4300 巴的压力下进行压制。这时得到的锭的直径为 3 厘米,厚度约 0.5 厘米。将这些锭磨碎成构成本发明催化剂(A)的粒度为 0.3—0.8 厘米的碎粒。

### 实施例 2 和 3—本发明不同混合氧化物的制备

按照实施例 1 描述的操作方式制备不同的混合氧化物,但使用不同量的钒氧基乙酰丙酮酸盐(实施例 3)或五氯化锑(实施例 2)。

这样得到的本发明混合氧化物具有如下的化学式:

实施例 2       $VSb_{10}Ti_5O_x$  (标号 D)

实施例 3       $VSb_{10}Ti_{10}O_x$  (标号 E)

### 对比试验 1—根据现有的技术制备下述经验化学式的混合氧化物

(B):  $VSb_5Ti_5O_x$

由含水介质中共沉淀分 3 步操作制备  $VSb_5Ti_5O_x$  组成的混合氧化物。

在 100 毫升 pH 为 0.5—1.0 的  $H_2O/HCl$  溶液中,溶解 9.52 克四氯化钛。用冰/水浴将其溶液保持在低的温度下。然后,再将所述溶液加热到 90°C,并在此温度下保持 1 小时。

在与上述溶液类似的第二种溶液中,溶解 2.65 克钒氧基乙酰丙酮酸盐和 15.0 克五氯化铈。这时将这种溶液倒入乙酸铵缓冲溶液中,用氨将其溶液的 pH 保持恒定在约 7.0。

将这样制备的二种溶液混合并继续搅拌 30 分钟。离心分离沉淀出的混合氧化物、洗涤、于 140℃ 干燥 12 小时,然后在 700℃ 煅烧 3 小时。

这样得到化学式  $VSb_5Ti_5O_x$  的化合物再在 4300 巴的压力下进行压制。这时得到直径 3 厘米厚度约 0.5 厘米的锭。将这些锭磨成构成本发明催化剂(B)的粒度为 0.3—0.8 厘米的碎粒。

#### 对比试验 2—根据现有的技术制备下述经验化学式的混合氧化物 (J): $VSb_5Ti_5O_x$

根据 US5008427 实施例 M 描述的方式操作制备  $VSb_5Ti_5O_x$  组成的混合氧化物。

这样得到的化学式  $VSb_5Ti_5O_x$  化合物再在 4300 巴压力下进行压制。这时得到直径为 3 厘米、厚度约 0.5 厘米的锭。将这些锭磨碎成构成本发明催化剂(J)的粒度为 0.3—0.8 厘米的碎粒。

#### 实施例 4—6—制备本发明不同的混合氧化物

按照实施例 1 描述的操作方式,但使用不同量的钒氧基乙酰丙酮酸盐、四氯化钛、或五氯化铈制备本发明不同的混合氧化物。

这样得到的本发明混合氧化物具有如下的化学式:

实施例 4       $VSbTi_{6.75}O_x$  (标号 F)

实施例 5       $VSb_{1.5}Ti_{0.2}O_x$  (标号 H)



## 实施例6 $VSb_{1.5}Ti_{10x}$ (标号 I)

### 所制备的混合氧化物的特性

本发明不同的混合氧化物 A、D、E、F、H 和 I 与非本发明的混合氧化物 B，使用商标为 PHILIPS P1800 衍射仪在  $10^{\circ}$ — $70^{\circ}$  ( $2\theta$ ) 测量范围内用 X 射线衍射表征。然后，将不同氧化物的特征辐射与在 X 射线结晶学国际表中所报道的纯产品特征辐射进行比较。

所得到的衍射图清楚地证明，催化剂(A)、(D)和(E)是由金红石相构成的，它的晶胞参数非常接近金红石  $TiO_2$  的晶胞参数。现有技术氧化物(B)的衍射图表明，氧化物(B)是由金红石  $TiO_2$  相和氧化物  $Sb_2O_3$  组成的。

### 氮氧化反应试验的一般操作方式

预先将催化剂试样置于温度为  $150^{\circ}C$  的测量台上，用氮气吹扫 10 分钟，然后，将它置于气流中，每个实施例的气流组成都已确定，它含有丙烷、氮、氧、氮和可能存在的水蒸汽。

反应混合物的总压力为 1—6 巴，每个实施例的总压力另外确定。

将气体的总流量确定为每小时的体积速度为  $100-36000h^{-1}$ ，每个实施例将指出其确定值。

活性相的体积：25 厘米<sup>3</sup>。

丙烷氮氧化反应试验原则如下：

一将催化剂加热到温度  $T_1$ ，例如  $310^{\circ}C$ ，在  $T_1$  温度下稳定 30 分钟后，用气相色谱法测定反应器出口处的混合物组成，

—用下述类型关系式计算在进口温度  $T_1$  下由所研究的催化剂得到的转化率和选择性：

丙烷转化率(摩尔%) = 已转化的丙烷/加入的丙烷，

丙烯腈的选择性(摩尔%) = 转化成丙烯腈的丙烷/转化的丙烷。

—然后以  $20^\circ\text{C}$  增量将该催化剂的温度从  $310^\circ\text{C}$  升到  $550^\circ\text{C}$ ，并且每 40 分钟测定一次转化率和选择性。

在下面的氨氧化反应实施例 7 中，使用下述的规定：

$Temp$  = 反应温度

$TTC_3H_8$  = 丙烷转化率

$SACN$  = 丙烯腈的选择性

$SACN + C_3H_6$  = 丙烯腈和丙烯的选择性

$SAMMOX$  = 丙烯腈、氢氰酸和其他氨氧化反应副产物的选择性

$Prod ACN$  = 以克表示的丙烯腈的产率，其产率为生成的丙烯腈/催化剂的升数  $\times$  小时。

达到 100% 选择性的差额相应于  $CO$  和  $CO_2$  以及可能存在的甲烷、乙烷和乙烯的生成量。

### 丙烷氨氧化反应实施例

#### 实施例 7—12 和对比试验 3 和 4

如前面所描述的那样进行丙烷的氨氧化反应，但使用由本发明的混合氧化物 A、D、E、F、H 和 I 构成的活性相，以及非本发明

的混合氧化物 *B* 和 *J* 构成的活性相作为催化剂。

使用的特定条件如下：

—每小时体积速度 =  $1700h^{-1}$

—总压力 = 1.3 巴

—反应混合物的体积组成： $C_3H_8 = 25\%$

$NH_3 = 10\%$

$O_2 = 20\%$

$He = 45\%$

温度条件和所得到的结果汇集于下表 1 中。

实施例	使用的 催化剂	温度 (°C)	TT C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (en %)	SACN ( %)	SACN + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ( %)	SAMMOX ( %)	Prod ACN (g/l x h)
实施例7	A	388	6	25	31	42	15
		408	11	34	39	28	37
		428	22	36	39	14	79
		447	24	43	46	15	102
实施例8	D	404	12	40	48	23	48
		422	14	46	51	21	71
		442	16	53	56	16	83
		461	18	53	57	15	95
实施例9	E	407	13	32	38	25	41
		426	19	39	43	21	74
		445	19	49	52	14	92
		465	19	51	54	14	96
实施例10	F	407	8	21	48	33	17
		427	13	25	40	36	32
		447	17	31	42	23	52
		468	21	36	43	18	75
实施例11	H	389	10	29	46	25	29
		407	14	32	46	23	44
		428	21	35	47	18	73
		446	24	37	50	17	88
实施例12	I	388	15	20	35	30	30
		408	20	35	45	29	69
		425	24	37	44	12	88
		446	25	39	48	7	97
对比试验 3	B	424	5	60	83	8	30
		443	7	58	77	8	40
		464	9	49	72	6	44
		485	15	35	57	5	52
对比试验 4	J	426	2	22	57	22	4
		448	3	32	63	21	9
		468	4	42	67	16	17

表 1