

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号



# [12] 发明专利说明书

CN 1020597C

[21] 专利号 ZL 88 1 08115

[51]Int.Cl<sup>3</sup>

C07C 253 / 24

[45]授权公告日 1993年5月12日

[24]颁证日 93.3.19

[21]申请号 88108115.9

[22]申请日 88.11.24

[30]优先权

[32]87.11.25 [33]JP [31]295054 / 87

[32]88.2.18 [33]JP [31]33999 / 88

[32]88.8.9 [33]JP [31]197126 / 88

[73]专利权人 三菱化成株式会社

地 址 日本东京

[72]发明人 波多野正克 加养笃志

C07C 255 / 08 B01J 23 / 28

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 张元忠

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 生产腈的方法

[57]摘要

本发明是关于生产腈的方法,该方法包括使链烷和氨在由钼、钒、铈和铈组成的复合氧化固体催化剂的存在下进行气相催化氧化反应。

按照本发明方法,在不使用卤化物、水等的情况下,在大约 350 到 480 ° C 最好是约 400 到 450 ° C 的较低温度下,可以高选择性的生产所需的腈。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种生产脞的方法。该方法包括使含 1 - 4 个碳原子的链烷和氨在通式如下的复合氧化物固体催化剂存在下进行气相接触催化氧化反应：



其中 a, b 和 c 表示每种元素对一个钼原子的原子比, a 是 0.01 到 1.0, b 是 0.01 到 0.5 和 c 是 0.01 到 1.0, 而 x 是由各金属元素的总化合价决定的数。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中该气相接触催化反应是在分子氧的存在下进行的。

## 生产腈的方法

本发明叙述的是关于生产腈的方法。更详细地叙述了用链烷作原材料生产腈的改进方法。

腈如丙烯腈和甲基丙烯腈作为制备纤维、合成树脂、合成橡胶等的重要中间体已工业化生产。生产这种腈的最普通的方法是使烯烃如丙烯，异丁烯或其他同类物质，在高温气相中，在催化剂存在下与氮和氧进行催化反应。

近来，已经提出有关用所谓氮氧化方法生产丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，按照这种方法低级链烷如丙烷、异丁烷等等在气相中，在催化剂的存在下与氮和氧经受催化反应。例如已知使用Mo类催化剂的方法（日本专利公开NO S48-16887（1973），47-13312（1972）（相当于GB1,333,639），和47-13313（1972）（相当于USP3,833,638）和日本专利公布N55-42071（1980）），使用V类催化剂的方法（日本专利申请公开NO S47-33783（1972）和52-148022（1977），日本专利公布NO S. 50-23016（1975）（相当于GB1,336,135和GB1,336,136）和47-51331（1972）（相对于USP3,433,823）），使用Sb类催化剂的方法（日本专利公布NO S45-4733（1970）（相当于GB1,194,855），47-14371（1972）（相当于USP3,670,008，USP3,678,090和USP3,816,506），50-17046（1975）（相当于USP3,670,006，USP3,686,267和USP3,743,527），50-28940（1975）（相当于GB1,334,859），56-47901（1981），和USP3,686,295），和使用其它类型催化剂的方法（日本专利公布N50-16775（1975）（相当于USP, 3,652.638）），但是这些已知方法中没有一种方法对所要的腈的选择性是满意的。

为了改进腈的选择性，企业在反应系统里加入小量的有机卤化物，无机卤化物或硫化物或将水加入到反应系统。但是，前一方法可能有腐蚀反应装置问题，而后一方法由于副反应涉及到形成副产品的问题。

此外，使用常规催化剂的方法需要大约500 °C或更高的反应温度，因此在反应器的材料，产品价格等方面这种方法是有缺点的。

本发明者对用链烷作原材料生产腈的方法进行了深入的研究，其结果发现，通过使用特定的复合催化剂生产的所要求的腈比常规方法选择性要高，不需要将卤化物或水加入反应系统而且比常规方法需要的温度低（大约380 到480 °C）。基于这种发现完成了本发明。

本发明提供了一种生产腈的方法。该方法包括：链烷在由钼、钒、碲和铌组成的复合氧化物固体催化剂存在下与氨进行气相催化氧化反应。

本发明的特征是在链烷的氨氧化反应中使用作为主要成分的含有钼（Mo），钒（V）、碲（Te）和铌（Nb）的复合氧化物固体催化剂。这种复合氧化物固体催化剂的典型例子由下面的经验式表示：



其中a, b和c 表示以Mo 为基础各组份元素的原子比，a 是0.01到1.0, b是0.01到0.5 和c 是0.01到1.0,而x 由金属元素的化合价的总数决定的数。

这些催化剂可由下面列举的方法来制备，将草酸铌铵的水溶液，碲酸水溶液和仲钼酸铵盐的水溶液按照以上规定的范围内的各金属元素的原子比的量依次加入到含有给定量的偏钒酸铵的水溶液中，加热混合物并在大约70 °C下浓缩约30分钟，其后在130 °C蒸发至干，生成的干燥固体在350 到650 °C高温下，最好350 ~450 °C，煅烧大约3 小时，以获得所要求的催化剂。

在上面的制备方法中，没有规定钼、钒、碲和铌各金属元素的添加次序，但要求加入钼组份，例如仲钼酸铵的水溶液，最后很容易获得均匀的

水溶液。

在上面的制备中，偏钒酸铵可由  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  或其它类似物质代替，草酸铌铵可由  $NbCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $Nb_2(C_2O_4)_5$  或其它类似的物质代替。同样，碲酸可由  $TeO_2$  或其他类似物质代替，而仲钼酸铵可由  $MoO_3$ ,  $MoCl_5$ , 磷钼酸，硅钼酸或其它类似物质代替。也可用含有混合配位的钼和钒的杂多酸，例如：磷钼钒酸 (molybdovanadophosphoric acid)。

本发明所使用的催化剂的金属元素的含量是这样选择的：钒与一原子钼的比是0.01到1.0 原子，最好是0.2 至0.4 原子，碲与一原子钼的比是0.01至0.5 原子，最好是0.2 至0.4 原子，而铌与一原子钼的比是0.01至1.0 原子，最好是0.1 至0.2 原子。

这种催化剂或是单独使用，或是与已知载体，例如硅、铝、铝硅酸盐等联合使用。根据反应规模和反应系统和/或其它现行的实际操作技术中的因素将该催化剂加工成适合的颗粒直径和形状。

本发明的方法是在以上给定的催化剂存在下通过链烷与氨进行气相催化氧化反应生产腈。

作为原材料的链烷，不是特别受限制的，例如，1 到7 个碳原子的链烷如甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，异丁烷，戊烷，己烷，庚烷等，但是，考虑到所生产腈的工业应用，最好用1 到4 碳原子的低级链烷。因此，本发明的氧化反应是通过存在于催化剂中的氧原子或由原料气体供给的分子氧来完成。

由原料供给氧分子的情况下，虽然可以使用纯氧，但由于不要求纯净的氧气体，使用含有分子氧的气体如空气是经济的。在分子氧不包含在作为原材料供给的气体中的情况下，交替地供给链烷和氨的气体混合物和含分子氧的气体是可取的，以防止催化剂的还原退化，或者在使用移动床型反应器时将使用过的催化剂不断地转化成一种普通的氧化再生剂，以便使

用这种再生催化剂。

本发明使用的反应器，至今用于气相接触催化反应中的任何一种反应器都可以使用。而且，可以按常规方法进行催化剂的加入和提取。催化剂用量一般以每小时供给0.02到2.4cc 最好是0.1 到0.5cc 链烷为好。

将链烷、氨、任选的含分子氧的气体和用于调节空速和氧分压的稀积剂气体可分别地送入反应器里，但是最好预先混合这些物质，然后将制备的气体混合物供给反应器。

反应中每一摩尔链烷所用的氨量是0.5 到3 摩尔，以0.8 到1.5 摩尔最好。

关于腈的选择性，在必要的情况下使用含有分子氧的气体的量很重要，使用含分子氧的气体为的是每摩尔链烷的分子氧量不多于5 摩尔，以1 到3 摩尔为最好。

作为稀积剂气体，可使用不活泼的气体如氮、氩、氦等等。通过增加或减少上述范围内的稀积剂的用量，可以调节氧的空速和分压于适当的范围内。

供给气体的空速（链烷、氨、任选的含分子氧的气体和任选的稀积剂气体的混合物）是100 ~ 10,000小时<sup>-1</sup>，最好是500 ~ 2,000 小时<sup>-1</sup>。

本发明中，链烷和氨的气相接触反应在比常规的氨氧化反应温度低的温度，即380 到480 °C，最好在400 到450 °C，在大气压下，缓慢地增加压力或缓慢的减压进行。

链烷的氨氧化反应根据本发明的方法进行，例如， $\alpha$ ， $\beta$ - 不饱和腈如甲基丙烯腈，丙烯腈等是由异丁烷和丙烷形成的，乙腈是由乙烷形成的，而氰化氢由甲烷形成的。除这些化合物以外，一氧化碳，二氧化碳，不需要的腈等都是副产品，不过，副产品的量非常小。

用下面的常规方法可以从反应混合物中分离出所要的腈并纯化分离出的这种腈。

下面借助非限制性的实例更详细地说明本发明。

在实例和比较例中链烷的转化率 (%) 和腈的选择性 (%)、分别由下面公式表示：

$$\text{链烷的转化率 (\%)} = \frac{\text{消耗链烷的摩尔}}{\text{供给链烷的摩尔}} \times 100$$

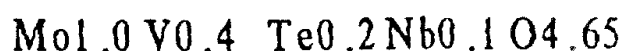
$$\text{所要腈的选择性 (\%)} = \frac{\text{获得所要腈的摩尔}}{\text{消耗链烷的摩尔}} \times 100$$

#### 参考实例1 (催化剂的制备)

将1170mg的偏钒酸铵溶解到100ml 的温水中，并将12.5ml的草酸铌铵水溶液(0.2Nb 原子/升)，1000ml 的碲酸水溶液(0.5碲原子/升)和25.0ml的仲钼酸铵水溶液(1.0Mo 原子/升)加入到形成的这种溶液中以制备均匀的水溶液。

加热这种水溶液之后，在干燥器中，在130 °C蒸发至干以获得固体物质。

获得的这种固体物质在350 °C，在空气流下煅烧，并用压片机将煅烧的物质压模成直径5mm,厚3mm 的片之后，将该片磨碎并使粉末通过16到28目筛。制得的催化剂的经验式如下：



#### 参考实例2 (催化剂的制备)

和参考实例1 中的方法相同，只是变化碲酸的量获得下面两种催化

剂:

Mol.0 V0.4 Te0.3 Nb0.1 O4.85和Mol.0 V0.4 Te0.4 Nb0.1 O5.05

#### 实例1 到4

将由参考实例1 获得的催化剂0.5cc 送入反应器之后, 将表1 所示摩尔比的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物以1400 小时<sup>-1</sup>的空速供给反应器, 在422 °C下进行气相催化反应。其结果如表1 所示。



表 1

实例	气体组份(摩尔比)				丙烷的转化率 (%)	丙烯腈的选择性 (%)
	丙烷	NH <sub>3</sub>	空气	H <sub>2</sub>		
1	1	1.2	12.4	2.4	24.4	51.8
2	1	1.2	10.4	4.9	22.6	61.5
3	1	1.2	7.6	7.3	20.9	71.6
4	1	1.2	5.1	9.8	11.0	78.4

### 比较实例1

除了不使用 Nb 组分之外，在使用以参考实例1 相同方法制备的表2 中表示的原子比的催化剂的同时，将和实例1 中组份相同的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物，用和实例1 同样的空速送入反应器，在以表2 所示的温度下进行反应。其结果如表2 所示。

### 比较实例2

除了不使用碲组份以外，在使用以参考实例1 相同方法制备的表2 中所示的原子比的催化剂的同时，把和实例1 同样组分的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物，以和实例1 相同的空速送入反应器，在表2 所示的温度下进行反应。其结果如表2 所示。

### 比较实例3

除了不用 V 组份之外，在使用以参考实例1 相同方法制备的原子比的催化剂同时，把和实例1 中相同组份的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物，以与实例1 同样的空速供给反应器，在表2 所示的温度下进行反应。其结果示于表2 中。

### 比较实例4

除了不使用 Mo 组份以外，在使用以参考实例1 同样方法制备的表2 所示的原子比的催化剂的同时，把和实例1 的组成相同的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物以实例1 中同样的空速供给反应器，在表2 中所示的温度下进行反应。其结果如表2 所示。

从实例1 到4 的和比较实例1 到4 的比较，可以了解到本发明的催化剂的组分，Mo、V、Te 和 Nb 都是得到高选择性不可缺少的组分。

表 2

比较实例	催化 剂 (原子比)	温 度 (°C)	丙烷的转化率 (%)	丙烯腈的选择性 (%)
1	$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.4}\text{Te}_{0.2}\text{O}_{4.4}$	464	7.6	2.0
2	$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.25}$	417	34.2	10.5
3	$\text{Mo}_{1.0}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_{3.65}$	423	0.3	极小
4	$\text{V}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_{1.65}$	421	2.4	"

### 实例5

将参考实例1 获得的催化剂1cc 送入反应器之后，将1 : 1.2 : 2 : 14.9摩尔比的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物以700 小时<sup>-1</sup>的空速供给反应器5 分钟，在401 °C 下进行气相接触催化反应。

转化率9.9 % ，选择性76.3% 。

虽然在这个实例中没有供给分子氧，仅仅通过催化剂本身存在的氧原子发生氧化反应完成丙烷的氧化，但可获得高选择性的丙烯腈。

### 实例6 到7

在使用参考实例2 中获得的两种催化剂各0.5cc 和1 : 1.2 : 7.6 : 7.3 原子比的丙烷、氨、空气和氮的气体混合物于1400小时<sup>-1</sup>空速下分别地送入反应器，在422 °C 下进行气相接触催化反应。

其结果如表3 所示。

表 3

实例	催化劑 (原子比)	温度 (°C)	丙烷转化率 (%)	丙烯腈的选择性 (%)
6	Mo <sub>1.0</sub> V <sub>0.4</sub> Te <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>4.85</sub>	423	20.2	60.9
7	Mo <sub>1.0</sub> V <sub>0.4</sub> Te <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>5.05</sub>	424	15.2	52.7

### 实例8 到10

将参考实例1 中获得的催化剂0.5cc 送入反应器之后，将表4 中表示的异丁烷、氨、空气和氮组成的气体混合物，以1400小时<sup>-1</sup>空速供给反应器，在448 °C进行气相接触催化反应。其结果如表4 所示。

表 4

实 例	气体组份 (摩尔比)				异丁烷的转化率 (%)	甲基丙烯腈的选择性 (%)
	异丁烷	NE <sub>3</sub>	空 气	H <sub>2</sub>		
8	1	1:2	7.6	7.3	15.2	22.4
9	1	1:2	5.1	9.8	11.0	42.7
10	1	1:2	2.7	12.2	6.0	41.6