

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380108271.9

[51] Int. Cl.  
C01C 3/02 (2006.01)  
B01J 19/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年8月15日

[11] 授权公告号 CN 1331750C

[22] 申请日 2003.12.3

[21] 申请号 200380108271.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.4 [33] DE [31] 10256578.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013624 2003.12.3

[87] 国际公布 WO2004/050587 德 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.4

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 P·巴斯勒 W·西格尔

G·阿查默 A·内杰勒 H·梅尼

W·吕佩尔 P·策纳 H·鲁肯

V·福格特

[56] 参考文献

EP0209039A 1987.1.21

DE1000796B 1957.1.17

DE477437C 1930.6.11

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

源自甲酰胺的氢氰酸

[57] 摘要

本发明涉及一种通过在具有由包含铁和铬以及镍的钢制成的内反应器表面的反应器中对气态甲酰胺进行催化脱水而制备氢氰酸 HCN 的方法。本发明还涉及用于通过气态甲酰胺的催化脱水制备氢氰酸的反应器，该反应器具有由包含铁和铬以及镍的钢制成的内反应器表面。本发明还涉及本发明的反应器在通过对气态甲酰胺进行催化脱水而制备氢氰酸的方法中的用途。

1. 一种通过在反应器中于大气氧存在下对气态甲酰胺进行催化脱水而制备氢氰酸 HCN 的方法，所述反应器具有由包含铁、铬和镍的钢制成的内反应器表面，其中所述方法在 200~250 毫巴的压力下进行并且所述反应器不含附加内件和/或催化剂。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述钢含有重量比为 1:1~1:2 的镍和铬。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述内反应器表面由包含  $\geq 60\text{wt}\%$  的铁的钢制成。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述压力/负荷比为 1~100kg 甲酰胺/ $\text{m}^2$  反应器表面。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述氢氰酸的制备在 10~50 标准升空气/kg 甲酰胺的存在下进行。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述方法在 350~650 $^{\circ}\text{C}$  下进行。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述反应器是具有一个或多个管的管式反应器。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述方法在 500~550 $^{\circ}\text{C}$  下进行。
9. 具有由包含铁、铬和镍的钢制成的内反应器表面的反应器在如权利要求 1 或 2 所述的通过对气态甲酰胺进行催化脱水而制备氢氰酸的方法中的用途。

## 源自甲酰胺的氢氰酸

本发明涉及一种通过在大气氧的存在下对气态甲酰胺进行催化脱水制备氢氰酸 (HCN) 的方法。

氢氰酸是一种重要的基础化学物质, 其在例如许多有机合成如甲基丙烯酸酯和乳酸的制备中用作起始物料, 用于制备药品和农用化学品, 用于采矿和冶金工业中。

一种用于工业制备氢氰酸的重要方法是在降低的压力下对甲酰胺进行热脱水, 其根据方程式 ( I ) 进行:



该反应伴有根据方程式 ( II ) 的甲酰胺分解, 从而形成氨和一氧化碳:



形成的氨会催化所需氢氰酸的聚合反应并且因此导致氢氰酸的质量下降和所需氢氰酸的产率降低。

氢氰酸的聚合和与之相关的烟灰形成可以通过加入少量以空气形式的氧气得到抑制, 例如 EP-A 0209039 中公开的。EP-A 0209039 公开了一种用于在高度烧结的氧化铝或氧化铝-二氧化硅的成型体上或者在高温耐腐蚀的铬-镍不锈钢成型体上热解甲酰胺的方法。在该方法中, 甲酰胺的转化不完全, 并且另外根据方程式 ( II ) 形成了作为副产物的氨和一氧化碳。因此必须将残留的甲酰胺分离出来并再循环, 从而形成必须从该方法中除去的高沸点副产物。此外, 加入的空气会导致由根据方程式 ( II ) 产生的一氧化碳形成二氧化碳, 并且其会与同时形成的氨反应得到固体氨基甲酸酯, 因此导致难以处理并会腐蚀所用装置的沉积物 (固体问题)。所述分解通常在不锈钢或铁管中进行, 该管的确切组成没有提及。

US 2,042,451 涉及甲酰胺的脱水以制备 HCN。作为催化剂, 使用的是

涂有 Zn、Al、Mg、Cr 或 Sn 氧化物的催化活性氧化物薄层的受热表面（黄铜或铁）。反应空间为圆柱形金属管与插入该管的圆柱形金属杆之间的中间空间。根据说明书，重要的是没有一部分气体远离所述催化表面超过 1/2 英寸。该方法实现了基于甲酰胺的 73~89% 的转化率。

DE-A 1209561 涉及一种用于通过在通过部分或完全的结合酸以形成盐或者通过与一种或多种 1 至 6 价金属的非挥发性氧化物组合而已经钝化的作为催化剂的氧化铁上甲酰胺蒸气的分解制备 HCN 的方法。所述催化剂通常作为通过柱塞挤出制得的催化剂颗粒或者作为片体存在。该分解在分解炉中进行，该分解炉具有由包含例如 Fe 与 13%Cr、1%Al、1%Si、<1%Mr 和约 0.1%C 一起的 Fe 合金制成的管。

DE-A 1000796 涉及一种用于分解甲酰胺蒸气的方法，其中通过在其壁的催化活性低于分解空间中所述催化剂的活性的分解空间中在已经于高温下烧结并包含氧化铁的颗粒或粒状硅酸盐或者尖晶石上进行所述分解来考虑分解炉中的温度梯度。该壁由例如包含特别是约 84%Fe 和约 16%Cr 的不锈钢所组成。分解空间通过外加热管形成。

DE-A 477437 涉及一种由甲酰胺催化性制备氢氰酸的方法，其中于高于 300℃ 的温度在不存在消去水的催化剂下将高度稀释的甲酰胺蒸气以高速率通过金属催化剂例如铈铁、V2A 钢、镍或铝上。在一个实施方案中，该反应在由催化活性金属制成或者用其作为衬里的并且另外不含催化剂的管中进行。

本发明的目的是提供一种通过在大气氧存在下对气态甲酰胺进行催化脱水制备氢氰酸的方法，其表现出对所需氢氰酸的高选择率并且其中尽可能地抑制根据方程式（II）的氨的形成。以这种方式可实现氢氰酸的高产率。同时，该方法应当可以在高压/负荷比下操作并且使得可以在接近大气压的压力下进行脱水。另外，可提供一种其中催化剂具有长期工作寿命的方法。

我们已经发现可通过一种经在具有由包含铁以及铬和镍的钢制成的内反应器表面的反应器中于大气氧存在下对气态甲酰胺进行催化脱水制备氢

氰酸（HCN）的方法而实现该目的。

如果使用具有由包含铁与铬和镍一起的钢制成的内反应器表面的反应器，可以借助本发明的方法通过气态甲酰胺的催化脱水而以优良的转化率和高产率获得氢氰酸。附加的内件和/或附加的催化剂在本发明方法中不是必需的。

因此，优选使用不含附加内件和/或催化剂的反应器进行本发明的方法，即仅仅所述内反应器表面是活性的作为本发明方法中的催化剂并且不加入另外的催化剂。

以这种方式可提供不含内件的廉价反应器。因此，所述反应器中的压降低，以使得本发明方法可以在于相对高的反应压力下不会出现转化率降低的条件下而进行，从而可以节约用于降低所述压力的复杂装置的成本。此外，用于本发明方法的不含附加内件或催化剂的反应器从机械角度来说比具有内件或催化剂的反应器更坚固，这是因为这些内件或催化剂会在所述反应期间经历增加的腐蚀侵袭作用。此外，在本发明方法中通过氧化或还原步骤对所述内反应器表面的复杂活化不是必需的。

根据本发明，已经发现构成所述内反应器表面的钢的化学性质对于所述气态甲酰胺催化脱水以形成氢氰酸而言是关键所在。

构成所述内反应器表面的钢优选含有重量比为 1:1~1:2、特别优选 1:1.5~1:2 的镍和铬。

在形成所述内反应器表面的钢中铁的比例通常为  $\geq 50\text{wt}\%$ ，优选  $\geq 60\text{wt}\%$ ，特别优选  $\geq 70\text{wt}\%$ 。余量通常是镍和铬，并且可以以通常 0~5wt%、优选 0~2wt% 的比例存在少量其它金属例如钼、锰、硅、铝、钛、钨、钴。

适用于所述内反应器表面的钢等级通常是对应于标准 1.4541、1.4571、1.4573、1.4580、1.4401、1.4404、1.4435、2.4816、1.3401、1.4876 和 1.4828 的钢等级。优选对应于标准 1.4541、1.4571、1.4828、1.3401、1.4876、1.4762 的钢等级，特别优选钢等级 1.4541、1.4571、1.4762、1.4828。

本发明的方法可以在宽负荷范围内操作，特别当优选地所述反应器不含附加内件和/或催化剂时是如此。通常，所述压力/负荷比为 1~100kg 甲

酰胺/m<sup>2</sup>反应器表面，优选为 5~80kg 甲酰胺/m<sup>2</sup>反应器表面，特别优选为 10~50kg 甲酰胺/m<sup>2</sup>反应器表面。通过本发明方法实现的高压力/负荷比下的操作使得可以使用比现有技术中可行的更小的用于给定产物容量的反应器。这使得本发明的方法特别经济。

用于制备氢氰酸 (HCN) 的本发明方法以通常>90%、优选≥94%的高选择率和通常>90%、优选≥95%的转化率得到所需氢氰酸，因而获得通常>85%、优选>90%的产率。

在本发明的方法中，气态甲酰胺通常在大气氧存在下反应，所述大气氧优选为 10~50 标准升空气/kg 甲酰胺，特别优选为 20~30 标准升空气/kg 甲酰胺的。如果加入过多的大气氧，则选择率将会下降。

本发明方法通常在降低的压力下、优选在 70~350 毫巴下、特别优选在 200~250 毫巴的压力下进行。在本发明的方法中，可实现>90%的产率，即使在≥200 毫巴的压力下也是如此。由于在甲酰胺的脱水反应期间必须保持较低的真空，因此本方法可以廉价地进行。

本发明的方法通常在 350~650℃、优选 450~550℃、特别优选 500~550℃下进行。如果选择较低或较高的温度，则选择率和转化率将会下降。

在所述反应器表面上的平均停留时间通常为 0.01~0.25 秒，优选为 0.01~0.15 秒。

通常在本发明的方法中使用气态的过热甲酰胺。优选地通过于通常为 1~350 毫巴、优选 100~250 毫巴的减压和通常为 100~300℃、优选 150~200℃的温度下在换热器、优选壳管式换热器、降膜蒸发器或薄膜蒸发器中使液态甲酰胺气化而获得所述甲酰胺。

然后通常供入空气。如果需要，可以以预热的状态供入所述空气。

在实际脱水中，将处于未稀释状态（即不加入惰性气体和/或氨）的甲酰胺或甲酰胺/空气混合物加热至上述温度，并在用于本发明方法的催化剂上使其分解，以形成氢氰酸和水。优选的停留时间和压力已经在上文提及。

在本发明的优选实施方案中，反应器是具有一个或多个管的管式反应器。

---

本发明方法的特殊优点在于：在本发明方法中用作催化剂的内反应器壁即使在长时间操作之后仍然是高度选择性的，并可以获得具有上述数量

级的优良转化率和因此的优良产率。通常，所述催化剂的工作寿命为500~8000小时，优选1000~3000小时。由于可避免用于催化剂再生的反应器的频繁关闭和相关的生产停工期，因此这使得本发明的方法非常经济。

本发明进一步提供了一种用于通过气态甲酰胺的催化脱水制备氢氰酸的反应器，其具有由包含铁与铬和镍一起的钢制成的内反应器表面。优选的镍/铬比以及铁和形成所述内反应器表面的钢的其他组分的比例已经在上文提及。

该反应器使得可以在不需要附加的必须使用的催化剂或具有附加内件的所述反应器下进行气态甲酰胺的催化脱水以制备氢氰酸。

本发明进一步提供了本发明的反应器用于通过气态甲酰胺的催化脱水制备氢氰酸的方法中的用途。在制备氢氰酸的本方法中使用本发明的反应器使得能够以高选择率和转化率以及优良的产率由甲酰胺获得氢氰酸。所述反应器中附加内件和/或催化剂不是必需的。

以下实施例说明了本发明。

## 实施例

### 实施例 1

将管式反应器（1.4541（V2A钢），长度：400mm，直径：6mm）加热到520℃，并在230毫巴的压力下将100g/h的气态甲酰胺料流（FA）伴随着24标准升空气/kg FA的加入而通过该反应器。这导致了在3000小时内HCN选择率为94%以及FA转化率为95%。

### 实施例 2

将管式反应器（1.4541，长度：400mm，直径：6mm）加热到520℃，并在450毫巴的压力下将200g/h的气态甲酰胺料流（FA）伴随着24标准升空气/kg FA的加入而通过该反应器。这导致了HCN选择率为93.5%以及FA转化率为81%。

### 实施例 3

将管式反应器（1.4541，长度：400mm，直径：6mm）加热到520℃，并在600毫巴的压力下将300g/h的气态甲酰胺料流（FA）伴随着24标准

升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 93.5% 以及 FA 转化率为 70%。

#### 实施例 4

将管式反应器 (1.4541, 长度: 400mm, 直径: 6mm) 加热到 520°C, 并在 230 毫巴的压力下不加入空气的条件下将 100g/h 的气态甲酰胺料流 (FA) 通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 96% 以及 FA 初始转化率为 90%, 该转化率在 300 小时的操作时间内下降到 85%。

#### 实施例 5

将管式反应器 (1.4541, 长度: 400mm, 直径: 6mm) 加热到 520°C, 并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流 (FA) 伴随着 12.5 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 95% 以及 FA 初始转化率为 92%, 该转化率在 500 小时的操作时间内下降到 85%。

#### 实施例 6

将管式反应器 (1.4541, 长度: 400mm, 直径: 6mm) 加热到 600°C, 并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流 (FA) 伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 90% 以及 FA 转化率为 97%。

#### 实施例 7

将管式反应器 (1.4541, 长度: 400mm, 直径: 6mm) 加热到 450°C, 并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流 (FA) 伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 90% 以及 FA 转化率为 85%。

#### 实施例 8

将管式反应器 (1.4541, 长度: 400mm, 直径: 6mm) 加热到 520°C, 并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流 (FA) 伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 94% 以及 FA 转化率为 95%。

#### 实施例 9

将管式反应器（1.3401，长度：400mm，直径：6mm）加热到 520℃，并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流（FA）伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 91%以及 FA 转化率为 94%。

#### 实施例 10

将管式反应器（1.4876，长度：400mm，直径：6mm）加热到 520℃，并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流（FA）伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 90%以及 FA 转化率为 90%。

#### 实施例 11

将管式反应器（1.4828，长度：400mm，直径：6mm）加热到 520℃，并在 230 毫巴的压力下将 100g/h 的气态甲酰胺料流（FA）伴随着 24 标准升空气/kg FA 的加入而通过该反应器。这导致了 HCN 选择率为 94%以及 FA 转化率为 91%。

#### 实施例 12

将由 1.4541 制成并且长度为 4.5m、内径为 10mm、外径为 12mm 的反应管通过电加热到恒定的外部温度 520℃。该反应管的比表面积为  $400\text{m}^2/\text{m}^3$ 。所述管中的内部压力为 200 毫巴（绝对压力），并通过真空泵产生此压力。

在同样处于所述反应压力下的上游气化器中，将 1.3kg/h 的甲酰胺在 210℃下气化并供至所述反应管的顶部。另外，在气化器与反应管之间的连接处供入 13 标准升空气/小时。

在反应管的末端取出样品并进行分析，以测定其组分。

分析显示：甲酰胺转化率为 98.52%，基于甲酰胺的氢氰酸选择率为 93.21%。

#### 实施例 13

将由 1.4541 制成并且长度为 4.5m、内径为 10mm、外径为 12mm 的反应管通过电加热到恒定的外部温度 520℃。该反应管的比表面积为

400m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。所述管中的内部压力为 200 毫巴（绝对压力），并通过真空泵产生此压力。

在同样处于所述反应压力下的上游气化器中，将 2.2kg/h 的甲酰胺在 210℃下气化并供至所述反应管的顶部。另外，在所述气化器与反应管之间的连接处供入 18 标准升空气/小时。

在反应管的末端取出样品并进行分析，以测定其组分。

分析显示：甲酰胺转化率为 97.12%，基于甲酰胺的氢氰酸选择率为 94.74%。

#### 实施例 14

将由 1.4541 制成并且长度为 4.5m、内径为 10mm、外径为 12mm 的反应管通过电加热到恒定的外部温度 500℃。该反应管的比表面积为 400m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。所述管中的内部压力为 200 毫巴（绝对压力），并通过真空泵产生此压力。

在同样处于所述反应压力下的上游气化器中，将 2.4kg/h 的甲酰胺在 210℃下气化并供至所述反应管的顶部。另外，在所述气化器与反应管之间的连接处供入 18 标准升空气小时。

在反应管的末端取出样品并进行分析，以测定其组分。

分析显示：甲酰胺转化率为 94.00%，基于甲酰胺的氢氰酸选择率为 93.85%。

#### 实施例 15

采用以示于表 1 中的不同材料作为衬里的催化活性反应器壁在实施例 1 的条件下重复由甲酰胺制备氢氰酸。

材料	组成	FA <sup>1)</sup> - 转化率	HCN- 选择率	HCN- 产率
V2A钢(1.4541)	74% Fe, 9% Ni, 17% Cr	94%	94%	88,4%
铜	100% Cu	4%	62%	2,5%
镍	100% Ni	53%	40%	21,2%
铝	100% Al	45%	97%	43,7%
合金 601 (2.4851)	60% Ni, 23% Cr, 14% Fe	78%	91%	71%
合金 800 H (1.4876)	30% Ni, 19% Cr, 51% Fe	90%	90%	81%
HT钢(1.4828)	11% Ni, 19% Cr, 70% Fe	91%	94%	85,5%
HT钢(1.4841)	19% Ni, 24% Cr, 57% Fe	77%	94%	72,4%
Sicromal 12( 1.4762)	26% Cr, 1,7% Al, 1,4% Si, 71% Fe	65%	93%	60,5%
铬	100% Cr	88%	83%	73%
Alonized钢 (1.4541)	AL表面, 基质: 1.4541	11%	15%	1,7%
石英		14%	31%	4,3%
铁	100% Fe	97%	90%	87,3%
V4A钢(1.4571)	71% Fe, 10,5% Ni, 16,5% Cr, 2% Mo	91%	92,5%	84,2%

<sup>1)</sup> FA=甲酰胺