

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C255 / 07

C07C253 / 30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93105786.8

[45]授权公告日 1998 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1038837C

[22]申请日 93.5.18 [24]颁证日 98.4.2

[21]申请号 93105786.8

[30]优先权

[32]92.5.20 [33]FR[31]9206391

[73]专利权人 罗纳布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 M·古贝尔曼

[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 吴大建

[56]参考文献

USA3347902 1967.10.17 C07C121 / 30

审查员 42 15

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 脂族二腈脱氢氰化方法

[57]摘要

本发明涉及脂族二腈汽相脱氢氰化方法。

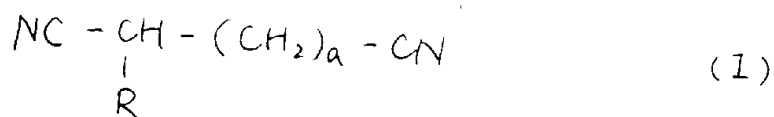
本发明特别提出支链饱和二腈脱氢氰化方法，其特征在于将一或许多所说支链饱和二腈蒸汽与酸性阳离子交换体接触。

可按本发明方法脱氢氰化的支链饱和二腈具体为 2-甲基戊二腈或 2-乙基丁二腈，其相互混合物或含有这些二腈的工业混合物。

专利文献出版社

权 利 要 求 书

1. 支链饱和二腈脱氢氰化方法, 其特征在于将一种或许多如下式所示的支链饱和二腈蒸汽与酸性阳离子交换体在 300 - 600 °C 下接触,



其中:

R 为 1 - 4 碳直链或支链烷基,

a 为 1 - 6 的整数。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于式 (1) 二腈为 2 - 甲基戊二腈或 2 - 乙基丁二腈, 其相互混合物及其与己二腈和/或戊烯腈的混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于进行脱氢氰化的湿度足以让脱氢氰化饱和二腈成为蒸汽状态, 其数值为 350 - 500 °C。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于水与饱和二腈同时引入。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于水/支链饱和二腈的摩尔比为 0 - 10。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于水/支链饱和二腈的摩

尔比为 0 ~ 5。

7.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于为有利于饱和二腈的引入可用在操作条件下呈惰性的载气，可单独或与其它惰性气体混用。

8.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所用催化剂选自部分或完全酸化阳离子交换体。

9.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于酸化阳离子交换体基本上属于：

分子筛，

粘土，

柱连或桥连粘土，

酸氧化物，

桥连或未桥连层叠磷酸盐。

10.权利要求 9 的方法，其特征在于酸性分子筛为五面或八面结构沸石。

11.权利要求 10 的方法，其特征在于其中与二氧化硅结合的氧化物为三价金属氧化物的式表示具有五面结构的酸性沸石。

12.权利要求 9 的方法，其特征在于五面结构酸性沸石为：
以氧化物比例表示的 (II) ZSM 5 类沸石：



其中：

M 选自氢以及一，二，三和四价金属且 M 至少部分为氢原子，

X 选自三价 Al, Ga, Fe 和 B，

n 为 1 - 4 的数，

m 为等于或大于 20 的数,

p 为 0 - 40 的数,

以氧化物比例表示的式 (III) ZSM - 11 类沸石:



其中:

M 选自氢以及一, 二, 三和四价金属且 M 至少部分为氢原子,

Z 选自三价 Al, Ga, Fe 和 B,

n 为 1 - 4 的数,

m 为等于或大于 20 的数,

x 为 6 - 12 的数。

13. 权利要求 9 的方法, 其特征在于沸石如式 (II) 或 (III) 所示, 其中 M 选自氢, 碱金属如 Na, K, Li 或 Rb, 碱土金属如 Be, Mg, Ca, Sr 或 Ba, 稀土金属如 La 或 Ce 或过渡金属且 M 至少部分为氢。

说明书

脂族二腈脱氢氰化方法

本发明涉及脂族二腈汽相脱氢氰化方法。

本发明特别涉及支链饱和脂族二腈脱氢氰化,在某些情况下这些二腈构成直链饱和二腈生产过程中形成的几乎没有很高价值的副产物,将其脱氢氰化可得到可重复使用的乙二腈,尤其是用于直链二腈合成工艺。

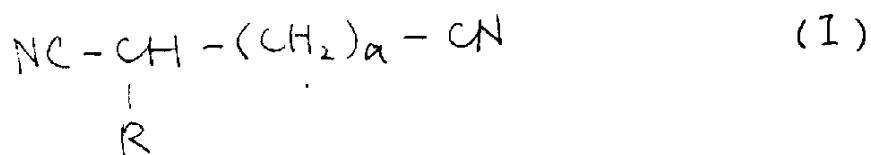
US3795694 说明了一般在液相中 d 碱性催化剂存在下将 1,2,4-三氰基丁烷脱氢氰化生产 1,4-二氰基丁烯和 2-亚甲基戊二腈并说明了在碱性催化剂存在下用氢氰酸将 2-亚甲基戊二腈转化为 1,4-二氰基丁烯的方法。

该法不能用于饱和支链脂族二腈,而这些二腈为目前一般废弃了的大量副产品。

本发明提出提高这些副产品价值的方法。

本发明特别提出支链饱和二腈脱氢氰化方法,其特征在于将一种或许多所说支链饱和二腈蒸汽与酸性阳离子交换体接触。

可按本发明方法脱氢氰化的支链饱和二腈具体如下式(I)所示:



其中:

R 为 1—4 碳直链或支链烷基,

α 为 1—6 整数。

式(1)中工业上经氢氰化合成己二腈过程中可大量得到并且其提质仍成严峻问题的二腈具体为 2—甲基戊二腈和 2—乙基丁二腈。

本发明方法因此优选宜用这些腈及其相互混合物和与己二腈和/或戊烯腈的混合物。

进行本发明方法的温度必须足以让脱氢氰化饱和二腈成为蒸汽状态。

优选温度 300—600°C, 更优选 350—500°C。

优选方案是在进水同时进饱和二腈。

水/支链饱和二腈 mol 比一般 0—10, 优选 0—5。

为有利于饱和二腈引入, 可用在操作条件下呈惰性的载气。

最常用氮气, 可单独或与其它惰性气混用。

本发明方法所用催化剂选自部分或完全酸化阳离子交换体, 尤其是阳离子交换能力 0.001—5 毫当量/g 的固体。

部分或完全酸化阳离子交换体基本上属于:

分子筛,

粘土,

柱连或桥连粘土,

酸氧化物,

桥连或束桥连层叠磷酸盐。

酸性分子筛具体为五面 (*pentasil*) 结构沸石 (如 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, 镁碱沸石和丝光沸石) 以及八面结构沸石。

五面结构酸性沸石为本发明优选, 尤其为式中与二氧化硅结合的氧化物为三价金属的沸石。

这些沸石特别是:

以氧化物比例表示的式 (II) ZSM-5 类沸石:



其中:

M 选自氢以及一, 二, 三和四价金属且 M 至少部分为氢原子,

X 选自三价 Al, Ga, Fe 和 B ,

n 为 1—4 的数,

m 为等于或大于 20 的数,

p 为 0—40 的数,

以氧化物比例表示的式 (III) ZSM-11 类沸石:



其中:

M 选自氢以及一,二,三和四价金属且 M 至少部分为氢原子,

Z 选自三价 Al, Ga, Fe 和 B ,

n 为 1—4 的数,

m 为等于或大于 20 的数,

x 为 6—12 的数。

一般优选的式 (II) 或 (III) 的沸石中 M 选自氢,碱金属如 Na , K , Li 或 Rb ,碱土金属如 Be, Mg, Ca, Sr 或 Ba ,稀土金属如 La 或 Ce 或过渡金属且 M 至少部分为氢。

这些沸石中优选 X 和 Z 为 Al, Ga 或 B 的式 (II) 或 (III) 的沸石。

对粘土更详细的说明可参见 $FR-A-2622575$,该文献引用于此供参考。

本发明方法中优选用绿土如蒙脱土,贝得石,囊脱石,水辉石,富镁蒙脱石和滑石粉。

可在本发明方法中用作催化剂的桥连粘土为层间连有桥或柱以保持基本间隔的粘土,其中基本间隔为粘土层厚和层间间隔之和。

这些桥连粘土的制备方法尤其见于 $FR-A-2543446$ 和 $FR-A-2618143$ 。

原料粘土一般优选为贝得石。

粘土的桥连过程可特别用铝,钒,钼,锆,铁,铌,钽,铬,镧,铈,钛或镓的氢氧化物或许多这些金属的混合氢氧化物进行。

本发明方法中优选用氢氧化铝桥连的粘土,特别是贝得石。

可在本发明方法中用作催化剂的桥连或非桥连层叠磷酸盐具体为锆, 铈, 钪, 铀, 钍, 镧, 铈, 铉, 铊, 铋, 铋或锡的磷酸盐, 磷酸氢盐或磺基磷酸盐或许多这些化合物的混合物。

磺基金属膦酸盐(或 MELS=分子工程层状结构)尤其为见于 US4235990 的盐。

这些化合物中尤其可举出磺基磷酸锆, 见于 *Reactive Polymers*, 5(1987), P13-21。

本发明方法可连续应用,将饱和二腈引入设备的流速达到 0.1—10g 二腈/g 催化剂/h(即每小时重量产率或 HWP,计为 h^{-1})。

饱和二腈和催化剂的接触时间常为 0.12—20 秒。

下述实施例详述本发明。

例 1—5

石英管反应器长 230mm, 内径 15mm, 其下部含烧结盘并装有 3 个电偶, 3 个流体供料器(氮气入口和 2 个注射驱动器)和柱状炉的壳体, 向该反应器中烧结盘上引入:

石英粒(直径 0.8—1.2mm),达到 1—2cm 高度。

催化剂: 2.31g(4cm³)ZSM-5 类沸石(阳离子交换能力 0.63 毫当量 H⁺/g, 通式(II)中 M 为 H, X 为 Al, SiO₂/Al₂O₃ 之 mol 比 51 且粒径 0.2—1.0mm)。

第二层石英粒,达到1—2cm高度。

450°下引入反应物。

供料流速如下：

氮：	1l/h
2—甲基戊二腈(MGN)：	1g/h
H ₂ O：	0—0.2g/h

操作参数如下：

每小时重量产率(HWP): 0.43h⁻¹

450°C接触时间：

MGN/N₂ 17/83; 4.9 秒

H₂O/MGN/N₂ 17/14/69; 4.1 秒

操作时间 1—2 小时，产品在设备出口用 3 个顺序设置的收集器回收(收集器中第一个冷到室温，后两个用丙酮/固体二氧化碳冷却)。

下表示出随试验变化的参数值和所得结果。

该表中：

ct=MGN/催化剂接触时间

DC—MGN 转化率%

RY(%)DH₂CN=以送入 MGN 计的脱氢氰化产率%(所得戊烯腈和丁烯腈之和)。

RY(%)C=以送入 MGN 计的裂化产率%(所得裂化化合物之和)。

$Sel(\%)DHCN$ = 脱氢氟化反应选择性%:

$$\frac{RY(\%)DHCN}{RY(\%)DHCN + RY(\%)C}$$

表 1

例	供料物流组成 (mol %)			H ₂ O/MGN mol 比	ct (s)	DC (%) MGN	RY (%) DHCN	RY (%) C	Sel (%) DHCN
	H ₂ O	MGN	N ₂						
例 1	0	17	83	0	4.9	28	3.5	6.4	35
例 2	2	17	81	0.12	4.8	17	6.6	7.2	48
例 3	4	17	79	0.24	4.7	15	7.7	5.3	59
例 4	12	15	73	0.78	4.3	15	9.1	3.8	71
例 5	17	14	69	1.2	4.1	18	13.4	4	77