



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89102236.8

[45]授权公告日 1995 年 8 月 2 日

[51]Int.Cl⁶

C07C253 / 24

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 89102236.8

[22]申请日 89.4.10

[73]专利权人 标准石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 小詹姆斯·弗兰克·布雷茨德迪尔

琳达·克莱尔·格莱泽

B01J 27 / 198

马克·安东尼·托夫特

B01J 23 / 30

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烷烃的催化氮氧化方法

[57]摘要

公开了应用含有 V、Sb、W 和某些任选元素的某种复合金属氧化物催化剂由 C₃-C₄ 烷烃与 O₂ 和 NH₃ 反应制取 α,β -不饱和腈和烯烃的方法。

权 利 要 求 书

1. 应用一种复合金属氧化物催化剂, 由 C_3-C_q 烷烃与氧及氨进行反应, 制取 C_3-C_q 的 α , β - 不饱和单腈及 C_3-C_q 单烯的方法, 该方法是将前述反应物在一个反应区由一种复合金属氧化物催化剂进行催化反应, 所述催化剂具有如下列实验式所表示的元素和比率:



其中 A 是W、Sn、Mo、B、P 和Ge 中之一或几种;

H 是Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Mn、Zn、Se、Te、Ga、Zr、In 和As 中之一或多种;

C 是碱金属再加上Tl 之中的一种或几种;

T 是Ca、Sr、Mg 和Ba 之中的一种或几种;

其中m 是0.01-1; a 是0.2-10; b 是0-10; C 是0-1; t 是0-10; $(a + b + c + t) : (1 + m)$ 的比率为0.1-6; 对于每个原子的V, Mo 原子的存在量不超过2; 其中x 是决定于其他元素的氧化态; 还有其中Sb 的平均价数高于+3, V 的平均的价数低于+5; 其中A 按每个原子的V 计算包括至少0.2 原子的W; 并且上述催化剂中含有一种载体/ 稀释剂物质, 此物质是选自氧化硅- 氧化铝和氧化铝, 并且含有20-100% (重量) 的氧化铝。

2. 权利要求1 的方法, 其中所述催化剂中每一原子的V 含有至少0.4 原子的W。

3. 权利要求1 的方法, 其中所述催化剂中每一原子的V 含有至少0.5 原子的P。

4. 权利要求2 的方法, 其中所述催化剂中每一原子的V 含有至少0.5 原子的P。

5. 权利要求1 的方法, 在送至该反应区的进料中, 所述烷烃对分

子氧摩尔比率范围为1-10，所述烷烃对 NH_3 摩尔比率范围为2-16。

6. 权利要求1的方法，其中所述载体/稀释剂中含有50-100% (重量)的氧化铝。

7. 权利要求4的方法，其中所述载体/稀释剂中含有50-100% (重量)的氧化铝。

8. 权利要求1的方法，其中所述载体/稀释剂中含有60-100% (重量)的氧化铝。

9. 权利要求4的方法，其中所述载体/稀释剂中含有60-100% (重量)的氧化铝。

10. 权利要求1、2和4中任一项的方法，其中所述烷烃是选自于丙烷和异丁烷。

烷烃的催化氮氧化方法

本发明涉及 C_3 - C_4 烷烃的催化氮氧化生成 α , β - 不饱和单腈的方法。更主要是丙烷氮氧化制取丙烯腈以及异丁烷制取甲基丙烯腈, 而以前者为重点。

由于丙烯和丙烷的价格差异较大, 因此对于研究一种可行的丙烷催化转化为丙烯腈的方法是很有经济刺激作用的。

在1985年4 月17日提交的申请案号724,226 中, 披露了一类催化剂并提出权利要求, 该类催化剂含有Sb和V 并且其原子比 $Sb:V > 1$, 同时还含有至少一种其他阳离子和氧, 并且是载于一种可改进其催化活性的无机氧化物载体上。这些催化剂是用于烷烃与氨及氧反应而生成腈和烯烃特别是利用丙烷制取丙烯腈和丙烯。

在1987年5 月15日提交的申请案号049,252 中, 披露了一类催化剂并提出权利要求, 该类催化剂含有Sb和V 并且其原子比为 $Sb:V > 1$ 。在其中的优选催化剂中含有W, 同时还含有磷和可改进其催化活性的无机氧化物载体。这些催化剂是用于烷烃与氨和氧反应而制取腈和烯; 特别是利用丙烷制取丙烯腈和丙烯。

在1987年5 月8 日提交的申请案047,949 号中, 披露了烷烃与氧和氨反应生成烯烃和 α , β - 不饱和腈, 其中亦使用V 、Sb、W 和一种载体的催化剂, 其原子比 $Sb:V$ 为大于1 。这些催化剂中含有磷也是有利的。

本发明的目的是提供将烷烃氮氧化制取不饱和的单腈和相应单烯的改进方法。

本发明的目的还包括提供用于此反应的新颖催化剂。

本发明的目的还包括提供由低级烷烃制取不饱和腈和烯并且不使用

卤素促进剂的改进的催化氨氧化方法。

本发明的其它目的、方面、特点和优点将由下面披露的内容和权利要求来阐明。

按本发明的一个方面，通过所提供的由 C_3-C_4 烷烃与氨和氧进行催化反应制取 C_3-C_4 α , β 不饱和单腈和 $C-C$ 单烯的方法，从而达到了本发明的各项目的，所述方法是将前述反应物于一个反应区中与其元素和有关比例具有如下实验式的一种复合金属氧化物催化剂进行催化接触反应：



其中A 是W、Sn、Mo、B、P 和Ge 之中的一种或几种；

H 是Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Mn、Zn、Se、Te、Ga、Zr、In 和As 之中的一种或多种；

C 是碱金属和Tl 之中的一种或几种；

T 是Ca、Sr、Mg、和Ba 之中的一种或几种；

其中m 是0.01-1；a 是0.2-10；b 是0-10；C 是0-10；(a + b + c + t) : (1 + m) 的比例为0.1-6；对于每一个原子的V，Mo 原子的存在量不超过2；其中的x 是决定于其它元素的氧化态；还有其中Sb 的平均价数高于+3，V 的平均价数低于+5；其中A 按每个原子的V 计算包括至少0.2 原子的W；并且上述催化剂中含有一种载体/ 稀释剂物质，它们是选自氧化硅- 氧化铝和氧化铝，并且含有20-100% (重量) 的氧化铝。

本发明的腈产物含有一个C 对C 双键和一个腈基。所要的烯产物含有一个双键，并且其C 原子数与原料烷烃相同。

在上述催化剂中，A 通常包括每个原子的V 为至少0.4 个原子的W。在特别适用的催化剂中，A 包括每个原子的V 为至少0.1，通常至少0.5 原子的P。

通常，该载体/ 稀释剂含有50-100% 的氧化铝，更常见的是含60-

100%(重量)氧化铝。

应指出,本发明的氨氧化反应是在基本上不存在卤素或硫或它们的化合物的情况下进行的。最好是在催化剂制备的一切阶段中都不使用卤化物或卤素。此外,本发明的催化剂中不含有铀。

本发明的方法特别适用于丙烷和异丁烷的氨氧化。

按本发明,前述催化剂制备条件是使得最后所得组合物中V的平均氧化态为低于5。制备本发明催化剂的方法之一是在一种三价Sb化合物如 Sb_2O_3 和一种5价V化合物如 V_2O_5 之间进行氧化还原反应,反应后,至少一部分Sb被氧化,至少一部分V被还原。

进行该氧化还原反应的方便条件是在水介质中加热到最低80℃并且不超过200℃,例如,将 V^{+5} 化合物,例如 NH_4VO_3 或 V_2O_5 的水中分散液与一种 Sb^{3+} 化合物进行加热,通常还混有无机氧化物载体物质,从而使其中的V的平均价数低于+5,并且反应后的Sb的平均价数高于+3。

所得的催化剂前体浆液在含有分子氧的气体中干燥和焙烧,焙烧温度为350-850℃,通常为400-650℃,制成适用于本发明中 C_3-C_4 烷烃氨氧化的催化剂。在氧化还原反应后,各添加物质A、H、C和/或T可加入到浆液中,或者把从水相介质分出的含有V和Sb的固体颗粒在催化剂最后焙烧之前在任何适宜的阶段以已知方式涂布或浸渍此等添加物质。

若本发明的V-Sb催化剂是应用5价V和5价Sb化合物所制成,则应取消该氧化还原反应,并且V和Sb两者都保持在最高氧化态,无论加入或不加入添加物质,所得的催化剂都是较差的。

所以,按本发明将烷烃氨氧化制取相应不饱和单腈和烯所达到的优良催化性能,是应用本发明的催化剂获得的,所述催化剂是一种含有复合的钒-锑氧化物并含有钨的组合物,其中的V是处于低于+5的较低氧化态,并且Sb是处于高于+3的较高氧化态,并且还含有一种无机氧

化物载体。

式(1) 中所示的磷和任选元素可以加入到基本的钒/ 锑/ 载体前体浆液中, 或加入到用本技术领域已知的一般方法从该浆液所回收的固体物中, 加入时使用这些元素的氧化物、氢氧化物、酸、盐(特别是有机酸盐如乙酸盐) 以及其他化合物。在后文的具体实例中有加入这些的例子。

以偏- 或正钨酸铵、钨酸和三氧化钨的形式将钨加入是有利的。P 可以采取磷酸铵或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或磷酸的形式加入。

催化剂载体不仅能改进催化剂的机械稳定性, 并且使催化活性也显著改进。

当然, 式(1) 的催化剂可以含有在式(1) 中未提到的其他元素, 但必须对于烷烃催化氨氧化成为目的腈没有实质性的不利效应。当任选使用了氧化物形式的铋作为式(1) 催化剂的成分时, 通常其含量为每个原子的V 不超过0.2 原子的Bi。

具有实验式(1) 各成分的催化剂对载体/ 稀释剂物质的重量比可变化范围为9:1 至1:99。

在本发明的方法中, 最好在气相进行反应, 即将该烷烃、氨和含分子氧的气体(例如空气) 的混合物, 与置于固定床、重力流动床、流化床或快速输送反应器中的本发明的催化剂相接触。其中还可以含有其他稀释剂, 如水蒸汽、氮、 CO_2 或He。

在送至反应区的进料气中, 烷烃(如丙烷) 与分子氧的摩尔比率可以变化在0.1:1 至10:1 范围, 更常用的是0.2:1 至8:1 比率范围。在送至反应区的进料中, 烷烃(如丙烷) 与氨的摩尔比率可以变化在0.2:1 至16:1 范围, 常用的是0.4:1 至8:1 。当丙烷对 NH_3 的摩尔比率在2-16 范围, 烷烃对 O_2 的摩尔比率在1-10 范围, 能得到特别好的结果, 于是烷烃对 O_2 和 NH_3 的比率与将烷烃转化为腈所需化学计算量相比是大比数过

量的。

应指出，当烷烃对氧和氨的比率是过量于化学计算量时，从理论上讲烷烃不能达到100%转化。但是，当如此操作时，优点是烷烃转化为相应的腈和相应的烯的选择性大大提高，而产物烯可以进一步用 O_2 和 NH_3 氨氧化而制出更多量的腈。所以，在本发明中，腈和相应的烯都是有用的产物。当然，未反应的烯和烷烃可以再送入氨氧化工序。

反应温度范围为400-650 °C，常用的是460-520 °C。后一温度范围特别适用于丙烷氨氧化制取丙烯腈。

平均接触时间通常为0.02-20 秒，常用的是0.2-8 秒，但也可采用更长或更短的接触时间。

Harris 在美国专利3,860,534 中披露了烷烃的氨氧化，所用催化剂只含有氧化物形式的V 和Sb，并且在焙烧之后用水洗涤。本发明的催化剂未用水洗，并且采用钨与一种含氧化铝载体的组合是本发明专利性之所在。

英国专利1,336,136 披露了烷烃的氨氧化，所用催化剂含有氧化物形式的V 和Sb，还任选含有另一种金属氧化物(仅提出了Sn)。据说可以应用一种载体，但未指出所用载体名称。英国专利1,336,135 是一份相似的专利，其中披露了二组分或三组分氧化物催化剂，包括某些兼含有V 和Sb的催化剂。关于钨或氧化铝(载体)均未披露可用于此等催化剂。

前述的专利中均未披露存在有平均价数低于+5 的钒。

加拿大专利901,006 中也提到烷的氨氧化，所披露的催化剂含有选自Sb、Sn、Ti、V 和U 之中任何3 种金属的氧化物形式，但不包括Sb-Sn-V的组合。还有，此专利未披露含有W 的V/Sb催化剂，亦未披露采用含氧化的载体的催化剂，也未披露催化剂中含有平均价数低于+5 的V。

Shaw 在美国专利4,138,366 中披露了不饱和醛转化为不饱和酸，所

用催化剂含有Mo、Sb和V 并且含有可能是氧化铝的一种载体物质，但是W 亦未包括在所列举的任选元素中。

关于同一反应，美国专利3,773,692 和3,867,345 披露了含有Mo、V、Sb、W 的催化剂。

这些专利中均指出，氧化铝和氧化硅都是适用的载体。但是，两份专利都优选用SiO₂、硅藻土和/或蒙脱土，并没有举出使用高氧化铝含量的载体的实例。两份专利的全部实例中，所用的Mo:V比率都远在本发明的权利要求范围之外。此外，两份专利均未提出含有平均价数低于+5 或平均价数高于+3 的Sb 催化剂。

Decker 的美国专利3,637,797 披露了通过烷基取代的芳族烃与氨和分子氧在催化剂存在下制取芳族腈，该催化剂含有V、Sb、碱金属、Fe (任选) 和W (任选) 的氧化物以及氧化铝、其中V 是+5 价，Sb 是+3 价。

本发明的以下实例供示范之用，并非对本发明的限定。

在这些实例中，转化率、收率和选择性的定义如下：

反应掉的烷烃摩尔数

转化率 $\times 100 (\%)$

进料的烷烃摩尔数

生成的产物摩尔数

收 率 $\times 100 (\%)$

进料的烷烃摩尔数

生成的产物摩尔数

选择性 $\times 100 (\%)$

反应掉的烷烃摩尔数

实例I

按下述制备具实验式组成VSbPW_{0.5}O₄ (占50% 重量) 和Al₂O₃ (占50%,

重量) 的催化剂:

将偏钒酸铵(5.48 克) 和偏钨酸铵(12.64 克) 溶于约100 毫升热水中。然后加入85% 磷酸(5.34 克), 同时再加入20-30 毫升水, 此时溶液从黄色转变为红葡萄酒色。强力搅拌下加入三氧化二锑(6.75 克), 得到初始的红/ 橙色浆液。将此浆液盖住, 任其“回流”1 小时, 然后颜色变为深蓝/ 绿色。

在另一烧杯中将Catapal SB Al_2O_3 (29.41 克, 相当于25.0 克 Al_2O_3) 在100 毫升水中制成浆液, 然后用冰乙酸(4.2 克) 使之胶溶, 形成似溶胶的分散的氧化铝。在老化1 小时后, 将此分散液慢速加入上述的蓝/ 绿色浆液中。同时加入足够的水以防止浆液胶凝(约100 毫升) 。然后将得到的蓝/ 绿色浆液在电热板上蒸发至接近全干, 再将稠厚的蓝色浆料于110 °C 再干燥约16 小时。将此已干的催化剂前体于350 °C 热处理5 小时, 然后磨碎并筛分出20-35 目的颗粒。然后将一部分已筛好的颗粒于610 °C 进行3 小时最后焙烧。

实例2

按实例1 制备相同的实验式组成为 $\text{VSb}_{0.5}\text{PWO}_x$ (50%, 重量) Al_2O_3 (50%, 重量) 的催化剂, 但使用以下物料量:

NH_4VO_3	7.16 克
偏钨酸铵	16.70 克
85% H_3PO_4	7.06 克
Sb_2O_3	0.89 克
Al_2O_3 (Catapal SB 氧化铝)	29.41 克

实例3

按下述制备具实验式组成为 $\text{VSb}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{WO}_x$ (50%, 重量) — Al_2O_3 (50%, 重量) 的催化剂:

将偏钒酸铵(5.82 克) 和偏钨酸铵(14.62 克) 溶解于约100 毫升热

水。然后加入85% 磷酸(6.18 克),同时再加入20-30 毫升水,此溶液由黄色变为红葡萄酒色。强力搅拌下向此溶液加入三氧化二锑(4.12 克),得到初始的红/ 橙色浆液。将此溶液盖住,任其“回流”1 小时,其后颜色变为深蓝/ 绿色。

在另一烧杯中,将Catapal SB Al_2O_3 (29.41 克,相当于 25.0 克 Al_2O_3) 在 100 毫升 H_2O 中制成浆液,加入冰乙酸(4.5 克) 使之胶溶,形成似溶胶的氧化铝分散液。在老化1 小时后,将此分散液慢速加入该蓝/ 绿色浆液中,同时加入足量的水以防浆液胶凝(约加入100 毫升)。所得蓝/ 绿色浆液在电热板上蒸发至接近全干,然后将此稠厚的蓝色浆料于 110℃干燥约16 小时。对此已干的催化剂前体于350℃热处理5 小时,随后磨碎并筛分出20-35 目的颗粒。将已筛出颗粒取一部分于610℃进行3 小时最后焙烧。

实例4

按下述制备具实验式组成为 $\text{VSb}_{0.1}\text{PWO}_x$ (50% 重量) — Al_2O_3 (50%, 重量) 的催化剂:

将偏钒酸铵(7.16) 和偏钨酸铵(16.70 克) 溶解于约100 毫升热水。然后加入85% 磷酸(7.06 克),另加入20-30 毫升水,溶液的黄色转变为红葡萄酒色。在强力搅拌下加入三氧化二锑(0.89 克),得到初始红色/ 橙色浆液。将此浆液盖住,任其“回流”1 小时,然后颜色转变为深蓝/ 绿色。

在另一个烧杯中,将Catapal SB Al_2O_3 (29.41 克,相当于25.0 克 Al_2O_3) 在100 毫升的水中制成浆液,并加入冰乙酸(4.5 克) 进行胶溶,形成似溶胶的氧化铝分散液。在老化1 小时后,将此分散液加入该蓝色/ 绿色浆液中,同时加入足量水(约100 毫升) 以防胶凝。将所得蓝色/ 绿色浆液在电热板上蒸发至接近全干,将所得稠厚的蓝色浆料于 110℃干燥约16 小时。对此已干的催化剂前体于350℃热处理5 小时,

随后磨碎并筛分出20-35 目的颗粒。将此已筛分颗粒取一部分于610 °C焙烧3 小时。

实例5

按下述制备具实验式组成为 $\text{VSb}_{0.1}\text{P}_{1.5}\text{WO}_x$ (50%, 重量) — Al_2O_3 (50%, 重量) 的催化剂:

将偏钒酸铵(6.59 克) 和偏钨酸铵(15.37 克) 溶于约100 毫升热水中。加入85% 磷酸(9.74 克), 同时补加入20-30 毫升水, 此溶液由黄色转变为红葡萄酒色。强力搅拌下加入三氧化二锑(0.82 克), 得到初始的红色/ 橙色浆液。将此浆液盖上并任其“回流”1 小时, 使颜色转变为深蓝/ 绿色。

在另一个烧杯中, 将Catapal SB Al_2O_3 (29.41 克, 相当于25.0 克 Al_2O_3) 在100 毫升水中制成浆液, 并加入冰乙酸(4.5 克) 进行胶溶, 形成似溶胶的氧化铝分散液。老化1 小时后, 将此分散液慢速加入到该蓝/ 绿色浆液中, 同时加入足量水(约100 毫升) 以防止胶凝。将所得蓝/ 绿色浆液于电热板上蒸发至接近全干, 并将所得稠厚蓝色浆料于110 °C干燥约16 小时。对此已干的催化剂前体于350 °C热处理5 小时, 随后磨碎并筛分得到20-35 目颗粒。将所筛分的物料取一部分于610 °C进行3 小时焙烧。

在以下各实例的氨氧化操作中, 将本催化剂装在内径3/8 英寸的不锈钢管式固定床反应器中。该反应器配备一个浸于控温熔盐浴中的预热段。将原料送入该催化剂1 小时后, 本次操作正式开始, 并收集产物和进行分析: 对每一实例, 正式操作时间为30-60 分钟。

实例6

各进料气体组分通过流量控制器计量后, 经过上述预热段而进入反应器底部。使用实例1 的催化剂。通过位于预热段顶部的隔膜用一个注射器将水注入。反应温度为470 °C, 进料摩尔比率为丙烷: NH_3 : O_2 : H_2O =

5:1:2:1。接触时间为0.2秒。分析反应器流出物表明,丙烷转化率为20.7%;对丙烯腈的收率和选择性分别为4.0%和19.5%;对丙烯的选择性为52.1%。

实例7

各进料气体组分通过流量控制器计量后,经过上述预热段进入反应器底部。使用实例2的催化剂。通过位于预热段顶部的隔膜用注射器将水注入。反应温度为470℃,进料摩尔比率为丙烷: NH_3 : O_2 : H_2O =5:1:2:1。接触时间为0.3秒。对反应器流出物分析显示,丙烷转化率为20.4%;对丙烯腈收率及选择性分别为4.1%和20.1%;对丙烯选择性为48.6%。

实例8

各进料组分通过流量控制器计量后,经过上述预热段而进入反应器底部。使用实例3的催化剂。通过位于预热段顶部的隔膜用注射器注入水。反应温度为470℃,进料摩尔比为丙烷: NH_3 : O_2 : H_2O =5:1:2:1。接触时间为0.2秒。对反应器流出物分析显示,丙烷转化率为21.0%;对丙烯腈的收率和选择性分别为4.3%和20.6%;对丙烯的选择性为49.5%。

实例9

各进料组分通过流量控制器计量后,经过上述预热段而进入反应器的底部。使用实例5的催化剂,通过位于预热段顶部的隔膜用注射器注入水。反应温度为470℃,进料摩尔比为丙烷: NH_3 : O_2 : H_2O =5:1:2:1。接触时间为0.3秒。对反应器流出物分析显示,丙烷转化率为21.0%;对丙烯腈的收率和选择性分别为3.7%和17.8%;对丙烯的选择性为47.4%。

实例10

各进料组分通过流量控制器计量后,经过上述预热段而进入反应器底部。使用实例4的催化剂。通过位于预热段顶部的隔膜用注射器注入水。反应温度为470℃,进料摩尔比为丙烷: NH_3 : O_2 : H_2O =5:1:2:1。接触时间为0.3秒。对反应器流出物分析显示,丙烷转化率为20.5%对丙

烯腈的收率和选择性分别为3.5%和17.0%;对丙烯的选择性为48.6%。

以下是按本发明的另一些催化剂组合物,其中有起到促进剂作用的含量的磷。当使用这些催化剂按实例7的条件进行丙烷氨氧化时,所得结果表明对丙烯腈加丙烯的总选择性也达到同样的很高百分率。

50 wt% VSbSn_{0.5}Te_{0.5}Fe_{0.5}P_{0.5}W_{0x} + 50 wt% Al₂O₃
50 wt% VSb_{0.8}P_{0.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_x + 50 wt% Al₂O₃
50 wt% VSb_{0.6}P_{0.5}W₃O_x + 25 wt% Al₂O₃ + 25 wt% SiO₂
50 wt% VSbCoNiP_{0.5}W_{0x} + 50 wt% Al₂O₃
50 wt% VSb_{0.6}PW_{0x} + 40 wt% Al₂O₃ + 10 wt% SiO₂
50 wt% VSb_{0.5}P_{0.5}WCs_{0.01}O_x + 50 wt% Al₂O₃
50 wt% VSbP₃CrW_{0x} + 40 wt% Al₂O₃ + 10 wt% SiO₂
50 wt% VSbP_{0.5}W₃O_x + 40 wt% Al₂O₃ + 10 wt% SiO₂

(以上数据中,“wt”表示“重量”)

对于本技术领域的技术人员可以显而易见的是,根据前面披露和讨论的内容,并且在不背离所披露内容的精神实质或是超出本发明的权利要求的范围的情况下,能对本发明作出各种修改。