



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108883366 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201780012421.8

M·A·赖尔 M·S·帕瓦尼

(22)申请日 2017.01.09

(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 11038

(30)优先权数据

代理人 任宗华

62/276,861 2016.01.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.08.21

B01D 53/94(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01J 23/78(2006.01)

PCT/US2017/012671 2017.01.09

B01J 23/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/120566 EN 2017.07.13

(71)申请人 奥升德高性能材料公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 Y·T·池 S·G·莫法特

M·赫拉莫夫 R·R·卡鲁里

B·F·蒙兹克 S·拉姆钱德兰

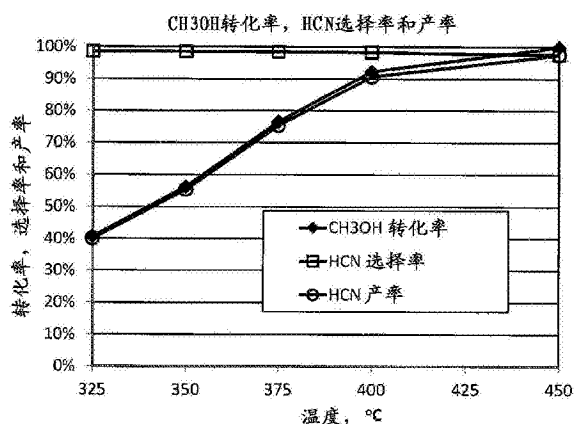
权利要求书9页 说明书33页 附图8页

(54)发明名称

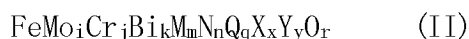
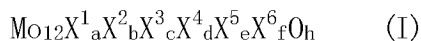
用于在丙烯腈反应器进给物流中氰化氢的直接制备的催化剂组合物及方法

(57)摘要

本发明涉及一种催化剂组合物,它包含本文描述的式(I)或式(II)的混合氧化物催化剂,并涉及它们的制备,和它们在氨氧化各种有机化合物成它们相应的腈的工艺中的用途,和选择性催化氧化流出气体物流内的过量 NH_3 成 N_2 和/或 NO_x 的方法。



1. 一种催化剂组合物,它包含式(I)或(II)的混合氧化物催化剂:



其中在式(I)中:

X^1 为Cr和/或W;

X^2 为Bi,Sb,As,P和/或稀土金属;

X^3 为Fe,Ru和/或Os;

X^4 为Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,和/或Pb;

X^5 为Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se,和/或Te;

X^6 为碱土金属和/或碱金属;

$0 \leq a \leq 5$;

$0.03 \leq b \leq 25$;

$0 \leq c \leq 20$;

$0 \leq d \leq 200$;

$0 \leq e \leq 8$;

$0 \leq f \leq 3$;和

h为满足除存在于式(I)中的氧以外的组成元素的价数要求所需的氧原子数目,其中:

$1 \leq c+d+e+f \leq 200$;

$0 \leq e+f \leq 8$;和

其中在式(II)中:

M为Ce和/或Sb;

N为La,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,P,和/或As;

Q为W,Ru,和/或Os;

X为Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se和/或Te;

Y为碱土金属和/或碱金属;

$0.2 \leq i \leq 100$;

$0 \leq j \leq 2$;

$0 \leq k \leq 2$;

$0.05 \leq m \leq 10$;

$0 \leq n \leq 200$;

$0 \leq q \leq 8$;

$0 \leq x \leq 30$;

$0 \leq y \leq 8$;

j和k<i;

m>j;和

r为满足除了存在于式(II)中的氧以外组成元素的价数要求所需的氧原子数目,其中:

$4 \leq m+n+q+x+y \leq 200$;

$0 \leq q+x+y \leq 30$;和

其中催化剂组合物具有通过Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法所测定的 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

2. 权利要求1的催化剂组合物,

其中在式 (I) 中,

$$0 \leq a \leq 3;$$

$$0.04 \leq b \leq 20;$$

$$0 \leq c \leq 15;$$

$$0 \leq d \leq 175;$$

$$0 \leq e \leq 5;$$

$$0 \leq f \leq 2;$$

$$3 \leq c+d+e+f \leq 175; \text{和}$$

$$0 \leq e+f \leq 5, \text{和}$$

其中在式 (II) 中,

$$0.3 \leq i \leq 50;$$

$$0 \leq j \leq 1.5;$$

$$0 \leq k \leq 1.5;$$

$$0.1 \leq m \leq 8;$$

$$0 \leq n \leq 100;$$

$$0 \leq q \leq 3;$$

$$0 \leq x \leq 10;$$

$$0 \leq y \leq 3;$$

$$j \text{ 和 } k < i;$$

$$m > j;$$

$$4.5 \leq m+n+q+x+y \leq 100;$$

$$0 \leq q+x+y \leq 10。$$

3. 权利要求2的催化剂组合物, 其中在式 (I) 中,

$$0 \leq a \leq 1;$$

$$0.05 \leq b \leq 15;$$

$$0.1 \leq c \leq 9;$$

$$0 \leq d \leq 150;$$

$$0 \leq e \leq 2;$$

$$0 \leq f \leq 1,$$

$$5 \leq c+d+e+f \leq 150; \text{和}$$

$$0 \leq e+f \leq 2, \text{和}$$

其中在式 (II) 中,

$$0.5 \leq i \leq 50;$$

$$0 \leq j \leq 0.5;$$

$$0 \leq k \leq 0.75;$$

$$0.2 \leq m \leq 5;$$

$0 \leq n \leq 60$;

$0 \leq q \leq 1.5$;

$0 \leq x \leq 5$;

$0 \leq y \leq 2$;

j和k<i;

m>j;

$5 \leq m+n+q+x+y \leq 60$; 和

$0 \leq q+x+y \leq 7.5$ 。

4. 权利要求1-3任何一项的催化剂组合物,其中该催化剂组合物由式(I)或(II)的混合氧化物催化剂组成。

5. 权利要求1-3任何一项的催化剂组合物,其中该催化剂组合物进一步包含选自氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铝及其混合物中的载体。

6. 权利要求5的催化剂组合物,其中载体占催化剂组合物重量的20至80wt%。

7. 权利要求5的催化剂组合物,其中载体是平均粒度范围为约2至1000 μ m直径的胶态氧化硅。

8. 权利要求5的催化剂组合物,其中催化剂组合物为选自球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱(rib),环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物中的形式。

9. 权利要求5的催化剂组合物,其中催化剂组合物涂布在单块物结构上。

10. 权利要求9的催化剂组合物,其中单块物选自堇青石,陶瓷,金属,沸石,碳化物,富铝红柱石,氧化铝,粘土,碳及其混合物。

11. 根据权利要求1-3任何一项的式(I)的催化剂组合物的制备方法,该方法包括:

(i) 制备含下述组分的第一混合物:在水溶液中的元素Cr和/或W的源化合物;全部量或部分量的元素Bi,Sb,As,P和/或稀土金属;全部量或部分量的元素Fe,Ru和/或Os,碱金属元素和/或碱土金属元素;全部量或部分量的元素Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se,Te,Hf,B,Ga,In,Tl,Ge,Sn和/或Pb;

(ii) 制备第二混合物,所述第二混合物包含在水溶液中部分量或全部量的Mo,Si,Ti,Zr和Al中的至少一种或多种和在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的剩余量的步骤(i)元素的源化合物;

(iii) 在足以反应并形成沉淀浆料的条件下,将第一混合物添加至第二混合物中,且任选地使用碱性化合物,调节pH;

(iv) 过滤沉淀浆料;

(v) 任选地将沉淀浆料与在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的步骤(ii)任何剩余量的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,形成催化剂前体;和

(vi) 干燥并煅烧该催化剂前体,形成催化剂组合物。

12. 根据权利要求1-3任何一项的式(II)的催化剂组合物的制备方法,该方法包括:

(i) 制备含下述组分的第一混合物:在水溶液中的元素Fe,Cr,和Bi的源化合物;全部量或部分量的至少一种或多种Ce和/或Sb元素;全部量或部分量的元素La,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,P和/或As,W,Ru和/或Os,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se和/或Te;和全部量或部分

量的碱土金属和/或碱金属；

(ii) 制备第二混合物,所述第二混合物包含在水溶液中至少一种或多种全部或部分量的Mo,Si,Ti,Zr和Al和在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的剩余量的步骤(i)元素的源化合物；

(iii) 在足以反应并形成沉淀浆料的条件下,将第一混合物添加至第二混合物中,且任选地使用碱性化合物,调节pH；

(iv) 过滤沉淀浆料；

(v) 任选地将沉淀浆料与在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的步骤(ii)任何剩余量的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,形成催化剂前体；和

(vi) 干燥并煅烧该催化剂前体,形成催化剂组合物。

13. 权利要求11或12的方法,其中将过滤的沉淀浆料与在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的步骤(ii)任何剩余量的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,形成催化剂前体。

14. 权利要求11或12的方法,其中以“全部或部分量”形式和以“剩余量”形式添加的元素量之和等于在催化剂前体和最终的催化剂组合物中存在的单独元素的总量。

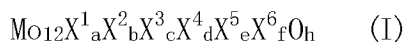
15. 权利要求11或12的方法,其中剩余量是在最终催化剂中所要求的元素全部量的0至100%。

16. 权利要求11或12的方法,其中源化合物含有在式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中所要求的多于一种的元素,其中在最终的催化剂组合物中要求在源化合物中存在的元素。

17. 在单块物载体上涂布的催化剂组合物的制备方法,该方法包括通过浸涂,洗涂,幕涂,真空涂布,化学气相沉积,溅射涂布或其混合方法,用权利要求1的催化剂组合物涂布单块物载体。

18. 权利要求11或12的方法,其中在约300℃至约900℃的温度下,在空气,惰性气体,二氧化碳,蒸汽或其混合物存在下,发生煅烧步骤。

19. 氢氧化醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,或其混合物的方法,该方法包括在催化剂组合物存在下,使醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,或其混合物与NH₃和O₂反应,以提供HCN和/或ACN和/或对应腈,其中催化剂组合物包含式(I)或(II)的混合氧化物催化剂:



其中在式(I)中:

X¹为Cr和/或W;

X²为Bi,Sb,As,P和/或稀土金属;

X³为Fe,Ru和/或Os;

X⁴为Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,和/或Pb;

X⁵为Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se,和/或Te;

X⁶为碱土金属和/或碱金属;和

$$0 \leq a \leq 5;$$

$$0.03 \leq b \leq 25;$$

$$0 \leq c \leq 20;$$

$$0 \leq d \leq 200;$$

$$0 \leq e \leq 8;$$

$$0 \leq f \leq 3; \text{和}$$

h为满足除存在于式(I)中的氧以外的组成元素的价数要求所需的氧原子数目,其中:

$$1 \leq c+d+e+f \leq 200;$$

$$0 \leq e+f \leq 8; \text{和}$$

其中在式(II)中:

M为Ce和/或Sb;

N为La,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,P,和/或As;

Q为W,Ru,和/或Os;

X为Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se和/或Te;

Y为碱土金属和/或碱金属;

$$0.2 \leq i \leq 100;$$

$$0 \leq j \leq 2;$$

$$0 \leq k \leq 2;$$

$$0.05 \leq m \leq 10;$$

$$0 \leq n \leq 200;$$

$$0 \leq q \leq 8;$$

$$0 \leq x \leq 30;$$

$$0 \leq y \leq 8;$$

$$j \text{ 和 } k < i;$$

$$m > j; \text{和}$$

r为满足除了存在于式(II)中的氧以外组成元素的价数要求所需的氧原子数目,其中:

$$4 \leq m+n+q+x+y \leq 200;$$

$$0 \leq q+x+y \leq 30; \text{和}$$

其中催化剂组合物具有通过Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法所测定的 $2m^2/g$ 至 $500m^2/g$ 的表面积。

20. 权利要求19的方法,

其中在式(I)中,

$$0 \leq a \leq 3;$$

$$0.04 \leq b \leq 20;$$

$$0 \leq c \leq 15;$$

$$0 \leq d \leq 175;$$

$$0 \leq e \leq 5;$$

$$0 \leq f \leq 2;$$

$3 \leq c+d+e+f \leq 175$; 和

$0 \leq e+f \leq 5$, 和

其中在式 (II) 中,

$0.3 \leq i \leq 50$;

$0 \leq j \leq 1.5$;

$0 \leq k \leq 1.5$;

$0.1 \leq m \leq 8$;

$0 \leq n \leq 100$;

$0 \leq q \leq 3$;

$0 \leq x \leq 10$;

$0 \leq y \leq 3$;

j 和 $k < i$;

$m > j$;

$4.5 \leq m+n+q+x+y \leq 100$;

$0 \leq q+x+y \leq 10$ 。

21. 权利要求19的方法,

其中在式 (I) 中,

$0 \leq a \leq 1$;

$0.05 \leq b \leq 15$;

$0.1 \leq c \leq 9$;

$0 \leq d \leq 150$;

$0 \leq e \leq 2$;

$0 \leq f \leq 1$,

$5 \leq c+d+e+f \leq 150$; 和

$0 \leq e+f \leq 2$, 和

其中在式 (II) 中,

$0.5 \leq i \leq 50$;

$0 \leq j \leq 0.5$;

$0 \leq k \leq 0.75$;

$0.2 \leq m \leq 5$;

$0 \leq n \leq 60$;

$0 \leq q \leq 1.5$;

$0 \leq x \leq 5$;

$0 \leq y \leq 2$;

j 和 $k < i$;

$m > j$;

$5 \leq m+n+q+x+y \leq 60$; 和 $0 \leq q+x+y \leq 7.5$ 。

22. 权利要求19-21任何一项的方法, 其中催化剂组合物由式 (I) 或 (II) 的混合氧化物催化剂组成。

23. 权利要求19-21任何一项的方法, 其中催化剂组合物进一步包含选自氧化硅, 氧化锆, 氧化钛, 氧化铝及其混合物中的载体。

24. 权利要求23的方法, 其中载体占催化剂组合物重量的20至80wt%。

25. 权利要求23的方法, 其中载体是平均粒度范围为约2至1000 μm 直径的胶态氧化硅。

26. 权利要求23的方法, 其中催化剂组合物为选自球体, 颗粒, 丸粒, 挤出物, 圆柱体, 三叶, 四叶, 肋柱, 环形, 单块物, 车轮, 薄纱网及其混合物中的形式。

27. 权利要求19的方法, 其中醇选自 C_1 - C_{10} 醇, 烯丙基醇, 苯基甲醇, 二苯基甲醇和三苯基甲醇。

28. 权利要求19的方法, 其中醇选自 CH_3OH , EtOH , 丙醇, 丁醇, 多元醇及其混合物。

29. 权利要求19的方法, 其中腈选自烷烃腈, 烯烃腈, 芳族腈及其混合物。

30. 权利要求19的方法, 其中腈选自丙烯腈, 乙腈, 甲基丙烯腈, 丙腈, 丁腈, 苯甲腈及其混合物。

31. 权利要求19的方法, 其中酮选自饱和酮, 二酮, 不饱和酮, 化学式为 $(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ 的环酮, 其中 $n=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ 和13, 羧酸酯及其混合物。

32. 权利要求19的方法, 其中酮选自丙酮, 甲乙酮, 乙酰基丙酮, 环己酮, 甲基异丙基酮, 甲基异丁基酮, 环戊酮及其混合物。

33. 权利要求19的方法, 其中:

醛选自甲醛, 乙醛, 丙醛, 丁醛, 苯甲醛, 甲苯甲醛, 糠醛, 乙二醛, 丁二醛及其混合物;

羧酸选自碳酸, 甲酸, 乙酸, 丙酸, 丁酸, 戊酸, 己酸, 苯甲酸, 草酸, 己二酸及其混合物;

酯选自二甲酯, 甲乙醚酯; 甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 甲酸丙酯, 甲酸丁酯和甲酸戊酯, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 乙酸丁酯和乙酸戊酯, 丙酸甲酯, 丙酸乙酯, 丙酸丙酯, 丙酸丁酯和丙酸戊酯, 丁酸甲酯, 丁酸乙酯, 丁酸丙酯, 丁酸丁酯和丁酸戊酯, 戊酸甲酯, 戊酸乙酯, 戊酸丙酯, 戊酸丁酯和戊酸戊酯, 己酸甲酯, 己酸乙酯, 己酸丙酯, 己酸丁酯和己酸戊酯, 苯甲酸甲酯, 苯甲酸乙酯, 苯甲酸丙酯, 苯甲酸丁酯和苯甲酸戊酯, 及其混合物; 和

醚选自二甲醚, 二乙醚, 二异丙基醚, 甲乙醚, 甲基叔丁基醚(MTBE), 叔戊基甲基醚, 甲基仲丁基醚, 甲基苯基醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 二环戊基醚, 甲基苯基醚, 羟甲基糠醛醚, 及其混合物。

34. 权利要求19的方法, 其中 O_2 来自空气或借助进料管线独立地提供 O_2 , 或者 O_2 是来自反应器流出物的过量未转化 O_2 ; 和

其中借助进料管线独立地提供 NH_3 , 或者 NH_3 是来自反应器流出物的过量未转化的 NH_3 。

35. 权利要求34的方法, 其中反应器流出物源自于氨氧化工艺, 氧化工艺或还原工艺。

36. 权利要求35的方法, 其中氨氧化工艺选自烯烃氨氧化, 烷烃氨氧化, 芳烃氨氧化, 丙烯氨氧化, 丙烷氨氧化, 丁烷氨氧化, 异丁烯氨氧化, 吡啶氨氧化, 甲基吡啶氨氧化, 二甲苯氨氧化, 甲苯氨氧化, 甲基丙烯腈氨氧化, 醇氨氧化和醛氨氧化中之一或更多。

37. 权利要求36的方法, 其中氨氧化工艺选自丙烯, 异丁烯, 丙烷, 丁烷, 醇及其混合物的氨氧化。

38. 权利要求19的方法, 其中氨氧化是 CH_3OH , EtOH , 丙醇及其混合物的氨氧化。

39. 权利要求19的方法, 其中氨氧化是丙腈, 乙腈, 甲基丙烯腈或其混合物的氨氧化。

40. 权利要求19的方法, 其中氨氧化是丙酮; 甲乙酮; 乙酸甲酯, 甲酸甲酯和丙酸甲酯;

草酸二甲酯;甲醛的缩醛,和乙醛的缩醛;丙烯醛;乙酸甲酯,乙酸乙酯和乙酸丙酯;二甲醚,二乙醚,甲乙醚,MTBE;或其混合物的氨氧化。

41. 权利要求19的方法,其中 NH_3 和 O_2 存在于来自一级AN或氨氧化反应器的流出物流内,和在AN或氨氧化反应器下游且在AN或氨氧化反应器外部与一级AN反应器直接或间接相连的二级反应器内的催化剂组合物存在下,使醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,或其混合物与 NH_3 和 O_2 反应。

42. 权利要求41的方法,其中二级反应器与一级AN反应器直接相连。

43. 权利要求41的方法,其中二级反应器包括固定床反应器,其中催化剂组合物为选自球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱,环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物中的形式。

44. 权利要求41的方法,其中二级反应器包括结构化填充床反应器,其中催化剂组合物为涂布或挤出的单块物形式。

45. 权利要求41-44任何一项的方法,其中催化剂组合物包含式(I)的混合氧化物催化剂。

46. 权利要求41-44任何一项的方法,其中催化剂组合物包含式(II)的混合氧化物催化剂。

47. 权利要求41-44任何一项的方法,其中在AN或氨氧化反应器下游且在AN或氨氧化反应器外部与一级AN反应器直接或间接相连的二级反应器内,在催化剂组合物和/或其他氨氧化催化剂存在下,未转化的烷烃,烯烃,芳烃,醇和醛存在于一级AN或氨氧化反应器内的流出物流内,并与也存在于该流出物流内的 NH_3 和 O_2 反应,产生额外的HCN和相应腈。

48. 权利要求47的方法,其中在AN或氨氧化反应器下游且在AN或氨氧化反应器外部与一级AN反应器直接或间接相连的二级反应器内,在催化剂组合物和/或其他氨氧化催化剂存在下,在一级氨氧化反应器的流出物流内存在的未转化的 NH_3 和/或 O_2 与(i)选自醇,含醇混合物,腈,含腈混合物,酮,含酮混合物,醛,含醛混合物,羧酸,含羧酸混合物,酯,含酯混合物,醚,含醚混合物,及其混合物中的注入有机化合物,和(ii)在一级氨氧化反应器的流出物流内存在或者独立地提供的未转化的烷烃,烯烃,腈,芳烃,醇,醛或其混合物反应,产生额外的HCN和相应腈。

49. 权利要求48的方法,其中来自一级氨氧化反应器的流出物流的未转化的烷烃,烯烃,醛和腈包括丙烯,丙烷,异丁烯,异丁烷,PN和丙烯醛,和腈产物包括HCN,丙烯腈和甲基丙烯腈。

50. 一种在 O_2 存在下选择性催化氧化(SCO) NH_3 成 N_2 和/或 NO_x 的方法,该方法包括使 NH_3 与 O_2 在权利要求1的催化剂组合物存在下反应。

51. 权利要求50的方法,其中 NH_3 和 O_2 存在于一级AN反应器或氨氧化反应器的流出物流内。

52. 权利要求50的方法,其中在AN反应器或氨氧化反应器下游且在AN反应器或氨氧化反应器外部与一级AN反应器或氨氧化反应器直接或间接相连的二级反应器内,在催化剂组合物存在下,使 NH_3 和 O_2 反应。

53. 权利要求52的方法,其中二级反应器包括固定床反应器,其中催化剂组合物为选自

球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱(rib),环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物中的形式。

54. 权利要求50的方法,其中催化剂组合物包含式(I)的混合氧化物催化剂。

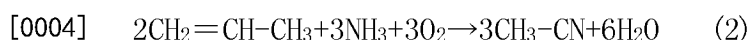
55. 权利要求50的方法,其中催化剂组合物包含式(II)的混合氧化物催化剂。

56. 权利要求50的方法,其中 NH_3 存在于 NH_3 移除系统或工艺中,和 O_2 来自于空气或者借助进料管线独立地提供 O_2 或者 O_2 与 NH_3 一起存在。

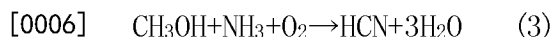
用于在丙烯腈反应器进给物流中氰化氢的直接制备的催化剂 组合物及方法

[0001] 发明背景

[0002] 氰化氢 (HCN) 和乙腈 (ACN) 长期以来在通过SOHIO方法 (美国专利2904580) 制备丙烯腈 (AN) 中以及利用丙烯/丙烷、氧 (O₂) 和氨 (NH₃) 作为在催化流化床反应器中进行的氨氧化反应中的原料的相关合成途径中被视为未经优化的联产物。鉴于在过去十年中对HCN的需求增长且由于HCN转化为多个工业产物 (例如, 用于采矿工业的氰化钠和氰化钾、螯合剂等), 在可预见的未来中预测该需求将持续增长, 对乙腈的需求在药物应用和分析应用中也持续增长。HCN和CAN形成可由在丙烯 (CH₂=CH-CH₃) 氨氧化方法中的以下反应表示:



[0005] 用于自AN反应器共同制造HCN或用于自低碳乙醇直接制造HCN的方法是公知的。制造丙烯氨氧化中的副产物的HCN量与所制造的AN量有关。当HCN需求超出丙烯氨氧化方法中的HCN的制备时, 甲醇 (CH₃OH) 可与丙烯一起进料至氨氧化反应器中, 其中它在AN催化剂的存在下与NH₃和O₂反应, 如下产生HCN:



[0007] 然而, 针对丙烯氨氧化而非针对CH₃OH氨氧化生产HCN, 来优化AN催化剂和反应器。还将CH₃OH引入到丙烯氨氧化进料中可具有缩减催化剂寿命的不良影响。这一方法典型地涉及 (例如) 将CH₃OH或其他醇添加注入到AN反应器中 (例如借助注入); 故意使用CH₃OH至HCN反应器; 在AN反应器内添加一组内部零件 (美国专利6716405); CH₃OH至HCN的方法专利 (特别地当它们涉及AN装置时); 用于在制造AN期间去除废弃材料的方法 (美国专利5288473; 5457723; 5466857和5288473); 和用于自蒸汽流回收并循环NH₃的方法 (美国专利7326391)。

[0008] 将CH₃OH或乙醇 (EtOH) 注入至流化床反应器中以产生HCN或ACN是公知的且将存在于流出物流中的未转化NH₃量减至最少。此外, 常规技术揭示可将CH₃OH或EtOH引入到流化床反应器中以在制造AN时提高联产物 (HCN或ACN) 的量。例如, 美国专利3911089, 4485079和5288473涉及氨氧化CH₃OH, 以借助将CH₃OH注入至含有适用于制造丙烯腈的氨氧化催化剂的流化床反应器中来产生HCN。这些专利各自教导了可在AN反应器中同时进行CH₃OH注入。

[0009] 日本专利申请74-87474, 79-08655和78-35232涉及在制造AN期间增加HCN产率的方法。日本专利申请2[1990]-38333涉及通过在制造AN期间注入丙酮和/或EtOH来改进ACN产率。这些发明的公开内容各自与在AN反应器内的额外HCN或ACN的制备有关, 且因此受到AN反应催化剂、反应器设计和/或可操作约束 (例如, 过量O₂要求, 最佳进料比等) 限制。

[0010] 金属氧化物催化剂已经公开为自CH₃OH氨氧化产生HCN, 诸如Mo-P氧化物 (美国专利2746843), Fe-Mo氧化物 (美国专利4425260), 和Mn-P氧化物 (美国专利4457905)。通过添加各种元素, 诸如揭示于美国专利4485079 (促进型Mo-Bi-Ce氧化物), 4511548 (促进型Sb-P氧化物), 4981830 (促进型Fe-Sb-P氧化物), 5094990 (促进型Fe-Sb-P氧化物), 5158787 (促进型Fe-Cu-Sb-P氧化物), 5976482 (促进型Fe-Sb-P-V氧化物), 和6057471 (促进型Mo氧化物和促进型Sb氧化物) 中的那些, 增强二元金属氧化物的活性和选择性。美国专利7763225揭

示了通过展现来自 CH_3OH 氨氧化的较高HCN产率的K、Ca、Mo、Zn、Fe或其混合物促进的Mn-P氧化物催化剂。

[0011] 用于自丙烯氨氧化共同生产HCN的催化剂包括促进型U-Sb氧化物,诸如美国专利3,816,596;4,000,178;4,018,712;4,487,850;4,547,484;和6,916,763以及W02000/072962中所揭示的。促进型Bi-Mo氧化物揭示于美国专利5,093,299;5,212,137;5,658,842;5,834,394;和8,455,838中。促进型Sb-Fe氧化物揭示于美国专利5094990中。

[0012] 美国专利4040978揭示用于氨氧化催化剂的制备的多步骤方法,该方法包括:单独地形成钴、镍、铁的钼酸盐和铋的氧化物或盐;接着形成单独的钼酸盐和氧化铋或其盐的水性浆料;自浆料分离固相;将氧化硅载体材料添加至由合并固相(沉淀物)产生的浆料中;和煅烧喷雾干燥的浆料,形成催化剂。

[0013] 美国专利5780664揭示了氨氧化催化剂,其通过提供含有氧化硅溶胶和组成金属元素源的浆料,喷雾干燥该浆料,接着进行煅烧来制备。美国专利6916763揭示了一种用于通过由以下步骤制备用于氧化和氨氧化烯烃的催化剂的方法:使水性 Sb_2O_3 浆料与 HNO_3 和一种或多种金属化合物接触,形成基本上不含氧化硅溶胶的第一混合物;加热并干燥第一混合物以形成固体产物;和接着煅烧该固体产物,形成催化剂。

[0014] 在过去四十年中已经在 CH_3OH 和丙烯氨氧化催化剂中取得持续的进展,尤其就活性,选择性和稳定性方面的改进而言。低活性催化剂需要温度增加以实现可接受的转化,其非所需地减少目标产物的选择性且不利地减少催化剂的稳定性。催化剂活性通常随着操作反应时间而降低,最终需要用新制造或再生催化剂部分或全部替换该催化剂。在商业操作中,也需要在操作窗口内的温度增加以补偿催化剂失活。因此,需要能够在较低操作温度下反应的活性改进的催化剂,其展现更高的选择性,更高的产物产率和更大的催化剂稳定性,从而使得商业设备可操作的温度窗口更宽以及还使得在高成本维护与催化剂替换之间的时间延长。在特定应用中,存在对“目的性HCN”高效催化剂的需求,该高效催化剂可利用AN反应器流出物作为 NH_3 和 O_2 源且采用低碳数伯醇进料,以商业可接受的产率选择性生产HCN。

[0015] 催化方法的商业效用高度依赖于催化剂和相关化学转化工艺的成本,反应物的转化率,所需产物的产率以及催化剂在商业操作期间的稳定性。展现所需产物的更高产率的活性改进催化剂可使下游工艺操作减至最少,包括需要产物纯化和处置较大的再循环物流。因此,强烈需要不仅研发新的或改进的催化剂和制作用于HCN和/或ACN制备的催化剂的方法,而且研发用于再使用和/或移除AN反应器流出物流中未转化的 NH_3 的更有效手段。存在于氨氧化反应器流出物中的未转化 NH_3 可来源于甲烷,甲醇,丙烷,丙烯,异丁烷,异丁烯,其衍生物或其混合物的氨氧化,以分别形成HCN,丙烯腈和甲基丙烯腈。相同或不同催化剂也可转化来自第一或先前反应器的未反应的甲烷,甲醇,丙烯,丙烷,异丁烯,异丁烷,其衍生物或其混合物且将存在于氨氧化反应器流出物流中的未经转化的 NH_3 和/或 O_2 分别转化成HCN,丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0016] 将氨(NH_3)选择性催化氧化(SCO)成氮(N_2)已经被用作用于在催化剂的存在下移除氨的手段。贵金属催化剂允许在低温下将 NH_3 氧化成 N_2 ,其避免 NO_x 的非所需的高温形成或将该非所需的高温形成减至最少。美国专利8007735和7410626揭示了安置于载体或基板上的贵金属作为用于该目的的催化剂。需要较便宜的非贵金属催化剂,例如混合型金属氧化物催化剂,以供在低温下在 O_2 存在下将 NH_3 选择性氧化成 N_2 。

发明内容

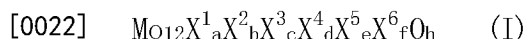
[0017] 本发明的一个方面一般地涉及包含式 (I) 或式 (II) 的混合氧化物催化剂或其混合物或由式 (I) 或式 (II) 的混合氧化物催化剂或其混合物组成的新型催化剂组合物,其制备和它在将醇,腈,酮,醛,羧酸,酯,醚或其混合物氨氧化成HCN或对应腈的用途以及还有在将NH₃选择性氧化(SCO)成N₂中的用途。

[0018] 本发明的另一方面涉及在氨氧化条件下,使用本发明的催化剂组合物作为从AN生产工艺中移除未转化NH₃的手段,将醇,例如CH₃OH和/或EtOH添加到含有未转化的NH₃和O₂的AN反应器流出物流中的方法。

[0019] 本发明的一个例举实施方案通过具体地利用置放在一级AN反应器下游的专用二级反应器来使与AN反应器设计及其可操作约束相关联的任何潜在负面影响最小化,其中使用本发明的催化剂组合物具体地调整二级反应器的特征,用于HCN和/或ACN制备和/或NH₃消除。

[0020] 在一个例举的实施方案中,二级反应器利用具有所需形状(例如挤压粒子,球体,圆柱形挤出物,单块物以及类似物)的固定床类型催化剂组合物。在另一例举的实施方案中,将本发明的催化剂组合物涂布在二级单块物基板上或直接挤压至单块物区块中。

[0021] 本发明的一个方面是催化剂组合物,其包含下式 (I) 或式 (II) 所表示的混合氧化物催化剂组合物或由下式 (I) 或式 (II) 所表示的混合氧化物催化剂组合物组成:



[0024] 或 (I) 和 (II) 的混合物,

[0025] 其中在式 (I) 中,

[0026] X¹为Cr和/或W;

[0027] X²为Bi, Sb, As, P和/或稀土金属;

[0028] X³为Fe, Ru和/或Os;

[0029] X⁴为Ti, Zr, Hf, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, 和/或Pb;

[0030] X⁵为Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mn, Re, V, Nb, Ta, Se, 和/或Te;

[0031] X⁶为碱土金属和/或碱金属;和

[0032] 其中下标a, b, c, d, e, f和h分别为X¹, X², X³, X⁴, X⁵, X⁶元素和氧(O)相对于12个钼(Mo)原子的原子比率,其中:

[0033] $0 \leq a \leq 5$;

[0034] $0.03 \leq b \leq 25$;

[0035] $0 \leq c \leq 20$;

[0036] $0 \leq d \leq 200$;

[0037] $0 \leq e \leq 8$;

[0038] $0 \leq f \leq 3$;和

[0039] h为满足除存在于式 (I) 中的氧以外的组成元素的价数要求所需的氧原子数目,其中:

[0040] $1 \leq c+d+e+f \leq 200$;

- [0041] $0 \leq e+f \leq 8$; 和
- [0042] 其中在式 (II) 中:
- [0043] M 为 Ce 和/或 Sb;
- [0044] N 为 La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, 和/或 As;
- [0045] Q 为 W, Ru, 和/或 Os;
- [0046] X 为 Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mn, Re, V, Nb, Ta, Se 和/或 Te;
- [0047] Y 为碱土金属和/或碱金属; 和
- [0048] 下标 i, j, k, m, n, q, x, y 和 r 分别为钼 (Mo), 铬 (Cr), 铋 (Bi), M, N, Q, X, Y 和氧 (O) 相对于 1 个铁 (Fe) 原子的原子比率, 且其中:
- [0049] $0.2 \leq i \leq 100$;
- [0050] $0 \leq j \leq 2$;
- [0051] $j < i$;
- [0052] $0 \leq k \leq 2$;
- [0053] $k < i$;
- [0054] $0.05 \leq m \leq 10$;
- [0055] $m > j$;
- [0056] $0 \leq n \leq 200$;
- [0057] $0 \leq q \leq 8$;
- [0058] $0 \leq x \leq 30$;
- [0059] $0 \leq y \leq 8$; 和
- [0060] r 为满足除了存在于式 (II) 中的氧以外组成元素的价数要求所需的氧原子数目, 其中:
- [0061] $4 \leq m+n+q+x+y \leq 200$;
- [0062] $0 \leq q+x+y \leq 30$;
- [0063] 其中催化剂具有如通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法所测定的 $2m^2/g$ 至 $500m^2/g$ 的表面积。
- [0064] 在上述催化剂组合物的例举实施方案中, 对于式 (I), $0 \leq a \leq 3$; $0.04 \leq b \leq 20$; $0 \leq c \leq 15$; $0 \leq d \leq 175$; $0 \leq e \leq 5$; $0 \leq f \leq 2$; $3 \leq c+d+e+f \leq 175$; 和 $0 \leq e+f \leq 5$; 和对于式 (II), $0.3 \leq i \leq 50$; $0 \leq j \leq 1.5$; $j < i$; $0 \leq k \leq 1.5$; $k < i$; $0.1 \leq m \leq 8$; $m > j$; $0 \leq n \leq 100$; $0 \leq q \leq 3$; $0 \leq x \leq 10$; $0 \leq y \leq 3$; $4.5 \leq m+n+q+x+y \leq 100$; 和 $0 \leq q+x+y \leq 10$ 。
- [0065] 在上述催化剂组合物的另一例举实施方案中, 对于式 (I), $0 \leq a \leq 1$; $0.05 \leq b \leq 15$; $0.1 \leq c \leq 9$; $0 \leq d \leq 150$; $0 \leq e \leq 2$; $0 \leq f \leq 1$; $5 \leq c+d+e+f \leq 150$; 和 $0 \leq e+f \leq 2$; 和对于式 (II), $0.5 \leq i \leq 50$; $0 \leq j \leq 0.5$; $j < i$; $0 \leq k \leq 0.75$; $k < i$; $0.2 \leq m \leq 5$; $m > j$; $0 \leq n \leq 60$; $0 \leq q \leq 1.5$; $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 2$; $5 \leq m+n+q+x+y \leq 60$; 和 $0 \leq q+x+y \leq 7.5$ 。
- [0066] 在一个例举的实施方案中, 催化剂组合物包含式 (I) 和式 (II) 的混合氧化物催化剂的混合物。
- [0067] 在一个例举的实施方案中, 催化剂组合物由式 (I) 和式 (II) 的混合氧化物催化剂的混合物组成。

[0068] 在一个例举的实施方案中,催化剂组合物包含式(I)的混合氧化物催化剂。

[0069] 在一个例举的实施方案中,催化剂组合物包含式(II)的混合氧化物催化剂。

[0070] 在一个例举的实施方案中,催化剂组合物由式(I)的混合氧化物催化剂组成。

[0071] 在一个例举的实施方案中,催化剂组合物由式(II)的混合氧化物催化剂组成。

[0072] 在一个例举的实施方案中,本发明的催化剂组合物可以以或者未承载(块状)或者承载形式使用。适合的载体(在本文中也被称为“载剂”)包括,但不限于,氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铝及其混合物。按照催化剂组合物的重量计,载体可占0%至最多99%,例如10%至最多95%,例如10%至最多90%,例如20%至最多80%,例如30%至最多80%,例如40%至最多80%,例如50%至最多80%。

[0073] 在一个例举的实施方案中,载体为具有直径范围介于约2nm至1000nm,例如2nm至900nm,例如10nm至700,例如10nm至500nm,例如10nm至300nm,例如10nm至200nm,例如10nm至100nm的平均粒度的胶态氧化硅。

[0074] 在一个例举的实施方案中,本发明的催化剂组合物可在利用或不利用有机或无机粘合剂的情况下成形为适合形式,包括例如球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱(rib),环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物。

[0075] 在各种特定的实施方案中,Mo/Fe的摩尔比在约50至2的范围内变化且得到如通过高HCN产率和CH₃OH转化率证实的未预期的结果。

[0076] 在一个实施方案中,将本发明的催化剂组合物涂布到堇青石单块物上。可视需要调整或优化涂布方法参数,浆料固体含量,粒度,pH,粘度和其他参数,以实现商业上持久粘着力和均匀涂层。将催化剂组合物涂布至单块物结构上以得到较低背压。也可将催化剂组合物载入至载剂之一或多个所需形式上,该一个或多个所需形式选自例如球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱,环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物。单块物可由选自堇青石,陶瓷,金属,沸石,碳化物,富铝红柱石,氧化铝,粘土或碳及其混合物的一种或多种材料制备。单块物优选包含选自堇青石,陶瓷或金属及其混合物的一种或多种材料。可通过例如浸涂,洗涂,幕涂,真空涂布,化学气相沉积或溅涂或其组合在单一步骤中或在多个步骤中进行涂布。

[0077] 本发明的另一方面涉及制备催化剂组合物的方法,该催化剂组合物包括本文所描述的式(I)所表示的混合氧化物催化剂或由其组成,该方法包括:

[0078] (i) 使用以下各种材料制备第一混合物(混合物A):在水溶液中的元素Cr和/或W的源化合物;全部量或部分量的元素Bi,Sb,As,P和/或稀土金属;全部量或部分量的元素Fe,Ru和/或Os;碱金属元素和/或碱土金属元素;全部量或部分量的元素Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se,Te,Hf,B,Ga,In,Tl,Ge,Sn,和/或Pb;

[0079] (ii) 使用在水溶液中部分量或全部量的Mo,Si,Ti,Zr和Al中的至少一种或多种的源化合物和剩余量的步骤(i)元素的源化合物,制备第二混合物(混合物B),以符合以上鉴别的催化剂组合物;

[0080] (iii) 将混合物A添加至混合物B中,以进行反应且形成沉淀浆料,任选使用氨或其他常规的碱性化合物,调节pH;

[0081] (iv) 过滤沉淀浆料且任选地将沉淀物与步骤(ii)剩余量的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,以符合以上鉴别的催化剂组合物,形成催化剂前体;和

[0082] (v) 干燥并煅烧该催化剂前体,形成催化剂组合物。

[0083] 本发明的另一方面涉及一种用于制备催化剂组合物的方法,该催化剂组合物包括本文所描述的式(II)所表示的混合氧化物催化剂或由其组成,该方法包括:

[0084] (i) 使用以下各种材料制备第一混合物(混合物A):在水溶液中的元素Fe,Cr和Bi的源化合物;全部量或部分量的元素Ce和/或Sb中的至少一种或多种;全部量或部分量的元素La,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ti,Zr,Hf,B,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,P和/或As;全部量或部分量的元素W,Ru和/或Os;全部量或部分量的元素Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se和/或Te;和碱金属和/或碱土金属;

[0085] (ii) 使用水溶液中部分量或全部量的Mo,Si,Ti,Zr和Al中的至少一种或多种的源化合物和剩余量的步骤(i)元素的源化合物,制备第二混合物(混合物B),以符合以上鉴别的催化剂组合物;

[0086] (iii) 将混合物A添加至混合物B中,以进行反应且形成沉淀浆料,任选地使用氨或其他常规的碱性化合物,调节pH;

[0087] (iv) 过滤沉淀浆料且任选地将沉淀物与步骤(ii)剩余量的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,以符合以上鉴别的催化剂组合物,形成催化剂前体;和

[0088] (v) 干燥并煅烧该催化剂前体,形成催化剂组合物。

[0089] 在用于制备本发明的催化剂组合物的方法的一个例举的实施方案中,将过滤过的沉淀浆料与存在于式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中的任何剩余量的步骤(ii)的Mo,Si,Ti,Zr和Al元素的源化合物混合,以形成催化剂前体。

[0090] 在用于制备本发明的催化剂组合物的方法的另一例举的实施方案中,以“全部量或部分量”形式以及以“剩余量”形式添加的元素的数量的总和等于存在于催化剂前体和最终催化剂组合物中的单独元素的总量。剩余量为存在于最终催化剂组合物中元素全部量的0%至100%。

[0091] 在用于制备本发明的催化剂组合物的方法的另一例举的实施方案中,可使用含有存在于式(I)和式(II)的混合氧化物催化剂中的大于一种元素的任何适合的源化合物,其中存在于源化合物中的所有元素为存在于最终催化剂组合物中的元素。

[0092] 在空气中干燥且煅烧催化剂前体以形成最终(亦即,成品)催化剂组合物。可使用任何常规的干燥手段,包括箱式干燥,喷雾干燥,带式干燥,真空干燥,加热板蒸发,旋转蒸发等。优选的干燥温度在100℃至250℃之间,例如110℃至230℃。可使用任何常规的煅烧手段,包括箱式煅烧器,旋转煅烧炉,带式煅烧炉等。优选的煅烧温度在300℃至900℃之间,例如450℃至700℃,例如450℃至550℃。可在各种条件下进行煅烧,例如在空气,惰性气体,二氧化碳,蒸汽或其组合的存在下。在一个例举的实施方案中,煅烧温度引起自 γ 形态学至 α 或 β 形式的相转换。在一个特定的实施方案中, γ 形式比 α 或 β 形式更具反应性。

[0093] 催化剂前体(在干燥之前和/或在干燥之后),可应用部分煅烧催化剂和完全煅烧催化剂,载入和/或涂布至任何其他基板和/或结构化材料上,且也可成形为所需形式。在一个实施方案中,将煅烧过的催化剂浸涂至堇青石单块物上,以得到低背压。

[0094] 本发明的另一方面是在氨氧化条件下,在本发明的催化剂组合物存在下处理醇,尤其低碳醇,例如甲醇,乙醇和丙醇或含醇混合物,或腈或含腈混合物,或酮或含酮混合物,或醛或含醛混合物,或羧酸或含羧酸混合物,或酯或含酯混合物,或者醚或含醚混合物或前

述任何一种的混合物,以提供HCN及其对应腈的方法。

[0095] 本发明的另一方面是在氨氧化条件下,在本发明催化剂组合物存在下注入一种醇或醇混合物,例如 CH_3OH , EtOH , 丙醇, 丁醇, 烯丙醇, 苯甲醇, 二苯基甲醇和三苯基甲醇, 和/或腈, 例如丙腈(PN)或含腈混合物, 和/或酮, 例如丙酮或含酮混合物, 和/或醛, 例如甲醛, 乙醛、丙烯醛或含醛混合物, 和/或羧酸, 例如乙酸, 甲酸和草酸或含羧酸混合物, 和/或酯, 例如乙酸、甲酸和草酸的甲酯或二甲酯或甲基-乙基醚酯, 或含酯混合物, 或醚, 例如二甲醚, 乙醚, 和甲乙醚, 或含醚混合物, 或前述任何一种的混合物, 以提供HCN和/或ACN或其他对应腈的方法。其他适合的化合物包括, 但不限于, 甲醛, 乙醛或丙烯醛的缩醛, 烯炔腈, 芳族腈, 多元醇, 例如乙二醇, 丙二醇或丙三醇, 三噁烷(甲醛三聚体)或前述任何一种的混合物。

[0096] 在本发明的一个例举的实施方案中,在氨氧化条件下,在本发明的催化剂组合物存在下,将甲醇注入至含有过量未转化的 NH_3 和 O_2 的常规AN制备反应器流出物流中,以产生HCN。图1说明用于常规AN制备方法或设备中的“目的HCN”制备反应器(107)的适合位置。

[0097] 本发明的一个例举的实施方案涉及使用专用二级反应器,所述专用二级反应器含有为产生额外HCN和腈或用于分解过量 NH_3 而特别设计的催化剂。将二级反应器结合一级AN反应器的这一布局是所需的,因为与常规技术中所描述的用于改进催化剂效率的方法相比,其产生显著更高的益处。在一个特定的实施方案中,二级反应器/催化剂设计采用本发明的催化剂组合物。在另一实施方案中,催化剂可以是任何已知的氨氧化催化剂,例如在本文中所提及的那些。图1说明展示用于常规AN制备方法或装置中的二级反应器(107)的适合位置的具体实施方案。

[0098] 在本发明的一个例举的实施方案中,在意图将自AN反应器(丙烯氨氧化工艺)的常规HCN的共同制备与自 CH_3OH 氨氧化(CH_3OH 氨氧化方法)的HCN制备分开的情况下,将甲醇自AN反应器外部注入至含有未转化的氨(NH_3)和氧(O_2)的AN反应器流出物流中,在本发明的催化剂组合物存在下在氨氧化条件下在气相中产生HCN且不受限于第一AN反应器的过量 O_2 的局限性。

[0099] 本发明的另一方面是用于在本发明的催化剂组合物存在下将存在于氨氧化反应器流出物流中的未转化的 NH_3 和 O_2 转化为HCN的方法,作为移除 NH_3 的手段,其优于在基于丙烯,丙烷,异丁烯,异丁烷或其混合物的氨氧化的AN和/或甲基丙烯腈制备方法的下游操作中所要求的 NH_3 的常规酸性中和。

[0100] 本发明的另一方面是由与已存在于AN反应器流出物流中的过量 O_2 反应,将 NH_3 转化为 N_2 来氧化并消除存在于AN排出气流中的未转化和/或过量 NH_3 的选择性催化氧化(SCO)方法,其与通过AN制备方法的下游操作中的 NH_3 的酸性中和的常规 NH_3 移除相比更优。

[0101] 在本发明的一个例举的实施方案中,在本发明的催化剂组合物和/或其他适合的已知氨氧化催化剂的存在下将甲醇注入至来自第一或在前反应器的含有过量未转化 NH_3 和/或未转化的 O_2 和/或未转化的丙烯和/或丙烷和/或未转化的异丁烯和/或异丁烷或前述任何一种的混合物的常规AN制备反应器流出物流中,以分别产生HCN,丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0102] 在本发明的一个例举的实施方案中,在本发明的催化剂组合物和/或其他适合的已知的氨氧化催化剂存在下,将一种醇或醇混合物,例如 CH_3OH 和/或 EtOH ,和/或腈,例如丙

腈(PN),和/或酮,例如丙酮,或醛或含醛混合物,或羧酸或含羧酸混合物,或酯或含酯混合物,或醚或含醚混合物,其衍生物或前述任何一种的混合物注入至来自第一或先前反应器的含有过量未转化的 NH_3 和/或未转化的 O_2 ,和/或未转化的甲烷和/或甲醇,乙烷,和/或乙烯和/或乙醇,丙烯和/或丙烷和/或未转化的异丁烯和/或异丁烷或前述任何一种的混合物的反应器流出物流中,以产生HCN和/或ACN和/或丙烯腈和/或甲基丙烯腈和/或其他对应腈。甲醇,甲醛和二甲醚均可氧化为甲酸,从而表明反应产物和/或这些不同官能团(亦即,羟基,羰基和醚基)的反应就氧化而言是相同或非常类似的。醚和酯二者含有醚键且类似进行反应,如通过二甲醚($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$)和甲酸甲酯(H-COO-CH_3)二者,可以以催化方式转化为乙醇(EtOH)的事实所证明。类似地,醇和腈可类似地与甲醇(CH_3OH)和PN反应。除了 CH_3OH ,乙醇(EtOH),丙酮和PN以外,其他适合的进料包括,但不限于丙醇,丁醇,烯丙醇,苯甲醇,二苯基甲醇,三苯基甲醇,甲醛,乙醛,丙烯醛的缩醛(例如单缩醛和二甲基缩醛),酮(例如甲乙酮,十六烷基丙酮,环己酮,甲基异丙基酮,甲基异丁基酮和环戊酮),醛和二醛(例如甲醛,乙醛,丙醛,丁醛,苯甲醛,甲苯甲醛,糠醛和乙二醛与丁二醛),饱和羧酸和不饱和羧酸(例如碳酸,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸和己酸作为直链饱和羧酸的例举;和苯甲酸作为芳族羧酸的例举;和草酸与己二酸作为二羧酸的代表),直链和非直链酯(例如,二甲酯和甲乙醚酯,和甲酸甲酯,甲酸乙酯,甲酸丙酯,甲酸丁酯和甲酸戊酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸丁酯和乙酸戊酯,丙酸甲酯,丙酸乙酯,丙酸丙酯,丙酸丁酯和丙酸戊酯,丁酸甲酯,丁酸乙酯,丁酸丙酯,丁酸丁酯和丁酸戊酯,戊酸甲酯,戊酸乙酯,戊酸丙酯,戊酸丁酯和戊酸戊酯,己酸甲酯,己酸乙酯,己酸丙酯,己酸丁酯和己酸戊酯,苯甲酸甲酯,苯甲酸乙酯,苯甲酸丙酯,苯甲酸丁酯和苯甲酸戊酯和乳酸甲酯,乳酸乙酯,乳酸丙酯,乳酸丁酯和乳酸戊酯),对称醚和不对称醚(例如,二甲醚和乙醚,二异丙基醚,甲乙醚,甲基叔丁基醚(MTBE),叔戊基甲基醚,甲基仲丁基醚,甲基苯基醚,四氢呋喃,二噁烷,二环戊基醚,甲基苯基醚,羟甲基糠醛醚),烷腈而非PN,烯炔腈,芳族腈,多元醇(例如,甲醇聚合物,乙二醇,丙二醇或丙三醇),三噁烷(甲醛三聚体),其衍生物或前述任何一种的混合物。

[0103] 本发明的另一方面是用于氨氧化醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,其衍生物或其混合物的方法,该方法包括在催化剂组合物存在下,使醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,酸或含酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,其衍生物或其混合物与 NH_3 和 O_2 反应,以提供HCN和/或ACN和/或对应腈,其中催化剂组合物包括式(I)或式(II)的混合氧化物催化剂或其混合物或由其组成。

[0104] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,醇选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 醇(例如, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 醇,例如 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 醇,例如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 醇),烯丙醇,苯甲醇,二苯基甲醇和三苯基甲醇。

[0105] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,醇选自 CH_3OH ,EtOH,丙醇,丁醇,多元醇(例如,乙二醇,丙二醇和丙三醇)及其混合物。

[0106] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,腈选自烷腈,烯炔腈,芳族腈及其混合物。

[0107] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,腈选自丙烯腈,乙腈,甲基丙烯腈,丙腈,丁腈,苯甲腈及其混合物。

[0108] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,酮选自饱和酮,二酮,不饱和酮,具

有式 $(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ 的环状酮 (其中 $n=2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13$) 及其混合物。

[0109] 在用于氨氧化的方法的一个特别的实施方案中,酮选自丙酮,甲乙酮,乙酰丙酮,环己酮,甲基异丙基酮,甲基异丁基酮和环戊酮及其混合物。

[0110] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,醛选自甲醛,乙醛,丙醛,丁醛,苯甲醛,甲苯甲醛,糠醛和乙二醛与丁二醛及其混合物;羧酸选自碳酸,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,苯甲酸,草酸和己二酸及其混合物;酯选自二甲基酯和甲乙醚酯,和甲酸甲酯,甲酸乙酯,甲酸丙酯,甲酸丁酯和甲酸戊酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸丁酯和乙酸戊酯,丙酸甲酯,丙酸乙酯,丙酸丙酯,丙酸丁酯和丙酸戊酯,丁酸甲酯,丁酸乙酯,丁酸丙酯,丁酸丁酯和丁酸戊酯,戊酸甲酯,戊酸乙酯,戊酸丙酯,戊酸丁酯和戊酸戊酯,己酸甲酯,己酸乙酯,己酸丙酯,己酸丁酯和己酸戊酯,苯甲酸甲酯,苯甲酸乙酯,苯甲酸丙酯,苯甲酸丁酯和苯甲酸戊酯及其混合物;和醚选自二甲醚,乙醚,二异丙基醚,甲乙醚,甲基叔丁基醚 (MTBE),叔戊基甲基醚,甲基仲丁基醚,甲基苯基醚,四氢呋喃,二噁烷,二环戊基醚,甲基苯基醚和羟甲基糠醛醚及其混合物。

[0111] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中, O_2 的来源为空气或来自反应器流出物的过量未转化的 O_2 ,且 NH_3 的来源为通过进料管线独立地提供的 NH_3 或来自反应器流出物的过量未转化的 NH_3 。

[0112] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,反应器流出物流来自氨氧化方法,氧化方法或还原方法。

[0113] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,氨氧化方法选自丙烯氨氧化,异丁烯氨氧化,丙烷或异丁烷氨氧化,醇 (例如 CH_3OH 或 EtOH 或丙醇) 氨氧化及其组合。

[0114] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,氨氧化为腈 (例如丙腈 (PN),乙腈或甲基丙烯腈) 或其混合物的氨氧化。

[0115] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,该氨氧化为丙酮,甲乙酮,乙酸,甲酸和丙酸的甲酯,草酸的二甲酯,甲醛和乙醛的缩醛,丙烯醛,乙酸甲酯,乙酸乙酯和乙酸丙酯,二甲醚,乙醚,甲乙醚,MTBE 或其混合物的氨氧化。

[0116] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中, NH_3 和 O_2 存在于来自一级AN或氨氧化反应器的AN流出物流中,且醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物或其混合物在催化剂组合物存在下在位于AN或氨氧化反应器外部的一级AN反应器下游且直接或间接地连接至该一级AN反应器的二级反应器中与 NH_3 和 O_2 反应。

[0117] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物包含式 (I) 的混合氧化物催化剂。

[0118] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物由式 (I) 的混合氧化物催化剂组成。

[0119] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物包含式 (II) 的混合氧化物催化剂。

[0120] 在用于氨氧化的方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物由式 (II) 的混合氧化物催化剂组成。

[0121] 在用于氨氧化方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物包含式 (I) 的混合氧化

物催化剂和式(II)的混合氧化物催化剂。

[0122] 在用于氨氧化方法的一个例举实施方案中,催化剂组合物由式(I)的混合氧化物催化剂和式(II)的混合氧化物催化剂组成。

[0123] 本发明的另一方面是一种用于氨氧化醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,其衍生物或前述任何一种的混合物的方法,该方法包括在本发明的催化剂组合物和/或其他适合的已知氨氧化催化剂存在下,在第一或前述氨氧化或AN反应器外部,使醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,其衍生物或前述任何一种的混合物与来自第一或前述反应器的未转化的 NH_3 和/或 O_2 和/或未转化的烷烃,烯烃,芳烃,醇,醛,其衍生物(包括腈)和/或前述任何一种的混合物反应,以产生HCN和/或ACN和/或丙烯腈和/或甲基丙烯腈和/或其他对应腈。

[0124] 本发明的另一方面是在本发明的催化剂组合物和/或其他适合的氨氧化催化剂存在下,在位于AN或氨氧化反应器外部的一级AN反应器下游且直接或间接地连接至该一级AN反应器的二级反应器中,使存在于一级氨氧化反应器的流出物流中的未转化的 NH_3 和/或 O_2 与(i)包括醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,其衍生物或其混合物的注入有机(例如烃)化合物和/或(ii)存在于一级氨氧化反应器中的反应器流出物中或独立地提供的未转化的烷烃,烯烃,芳烃,醇,醛,其衍生物(包括腈)和/或其混合物的额外组分反应,以产生额外的HCN和腈产物的方法。

[0125] 本发明的另一方面是一种用于在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法,该方法包含在SCO催化剂组合物存在下,使 NH_3 与 O_2 (存在于空气中或来自另一来源)反应。

[0126] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物包含式(I)的混合氧化物催化剂。

[0127] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物由式(I)的混合氧化物催化剂组成。

[0128] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物包含式(II)的混合氧化物催化剂。

[0129] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物由式(II)的混合氧化物催化剂组成。

[0130] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物包含式(I)的混合氧化物催化剂和式(II)的混合氧化物催化剂。

[0131] 在 O_2 存在下将 NH_3 选择性催化氧化(SCO)为 N_2 的方法的一个例举的实施方案中,催化剂组合物由式(I)的混合氧化物催化剂和式(II)的混合氧化物催化剂组成。

[0132] 在一个例举的实施方案中, NH_3 和 O_2 存在于一级AN反应器或氨氧化反应器流出物流中。

[0133] 在一个例举的实施方案中, NH_3 和 O_2 在位于AN或氨氧化反应器外部的一级AN或氨氧化反应器下游且直接或间接地连接至该一级AN或氨氧化反应器的二级反应器中,在催化剂组合物存在的情况下进行反应。

[0134] 在一个例举的实施方案中,二级反应器中的选择氧化催化剂为常规的选择氧化催化剂。

[0135] 在用于二级反应器中氧化的方法的一个例举的实施方案中,二级反应器直接地连接至一级AN反应器。

[0136] 在用于二级反应器中氧化的方法的一个例举的实施方案中,二级反应器间接地连接至一级AN反应器。

[0137] 在一个例举的实施方案中,二级反应器包括固定床反应器,其中催化剂为选自球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,三叶,四叶,肋柱,环形,单块物,车轮,薄纱网及其混合物的形式。

[0138] 在一个例举的实施方案中, NH_3 存在于 NH_3 移除系统或方法中且 O_2 或空气独立地通过进料管线提供或者已经与 NH_3 一起存在。

[0139] 在一个例举的实施方案中,待氧化为 N_2 和/或 NO_x 以供移除 NH_3 的 NH_3 存在于排出气流中,其中排出气流在 O_2 存在下接触本发明的催化剂。

附图说明

[0140] 以下附图阐述本发明的特定实施方案且并不意欲以其他方式限制如本文描述的本发明的范围。

[0141] 图1说明用于其他常规AN制备装置中的“目的性HCN”制备反应器(107)的适合位置。

[0142] 图2说明指示来自测试数据的最佳催化剂配方的测试结果的曲线图。该图还展示在数据峰值处出现的催化剂组合物在高产率下在将 NH_3 转化为HCN时尤其有效。

[0143] 图3说明与比较催化剂CE1-CE5相比,本发明的氨氧化催化剂组合物E1至E12与 CH_3OH 反应,以产生HCN的高效能,其中CE1为 CH_3OH 氨氧化的催化剂,以产生HCN且CE2为丙烯氨氧化的催化剂。

[0144] 图4说明 CH_3OH 转化率(图4A)与HCN产率(图4B)的测试结果比较,其展示低Mo/Fe摩尔比(在实施例11中Mo/Fe=2.17)催化剂可展现与高Mo/Fe比(在实施例10中,Mo/Fe=47.97)催化剂类似的效能。

[0145] 图5说明使用催化剂组合物E1的实施例13中所描述的温度最佳化研究的测试结果,其展示在425℃下出乎意料实现的HCN的最大产率。

[0146] 图6说明催化剂组合物E1提供以直接1:1比例 NH_3 转化的 CH_3OH 的线性转化率(图6A);和在各种温度下的 NH_3 与 CH_3OH 使用效率(图6B)。

[0147] 图7说明指示催化剂组合物E12实现将 CH_3OH 注入至HCN以供在425℃下或高于425℃执行的所有操作的出乎意料地高的转化率(约97%至100%)的测试结果。

[0148] 图8说明使用催化剂组合物E12由丙腈(PN)氨氧化制备HCN的测试结果。

[0149] 图9说明使用催化剂组合物E12由EtOH氨氧化形成HCN和ACN的测试结果。

[0150] 图10说明使用催化剂组合物E12由丙酮氨氧化形成HCN和ACN的测试结果。

具体实施方式

[0151] 定义

[0152] 正如本文所提及的,“促进剂”是添加至催化剂组合物中以提高性能(亦即,活性,选择性,产率和稳定性)的一种或多种物质(包括载体),这通过增加的 CH_3OH 和 NH_3 转化率, HCN 产率和/或其他联产物产率以及减少的原材料和产物燃烧(包括减少的 AN 燃烧)和/或减少的非所需的副产物产率作为佐证。

[0153] 正如本文中所提及的,“目的性 HCN ”是为满足特定需求而特意生产和/或通过使用专用进料供应或进料储备制造的 HCN 。更具体地,在本发明中,“目的性 HCN ”是指通过在主 AN 反应器外部注入 CH_3OH ,通过使用 AN 制备反应器流出物流中的未转化的 NH_3 和 O_2 所制备的 HCN 。

[0154] 如本文中所提及的,“流出物流”是离开化学反应器的液流或流体。更具体地,在本发明中,“流出物流”是指存在于 AN 制备反应器中的热液流且含有未转化的 NH_3 , O_2 , AN 产物和任选的其他副产物。

[0155] 正如本文所提及的,“氨氧化”是使用氨和氧制备腈的方法。在该方法中,与 NH_3 和 O_2 反应的基质通常为包括烯烃,烷烃,醇,醛,酮,酯,醚和羧酸的化合物。通常该化合物在催化剂存在下在气相中与 NH_3 和 O_2 反应。

[0156] 正如本文中所提及的,“氨氧化催化剂”是能够使化合物可以与 NH_3 和 O_2 氨氧化,以产生腈的催化剂。可包括各种材料,例如金属氧化物和沸石的催化剂也可随进料组合物而变化。

[0157] 正如本文中所提及的,“涂布的单块物”是在表面上涂布或涂覆有材料的薄层的单块物。层厚随涂覆和待涂布材料而变化且通常小于300微米。本发明的催化剂的薄层涂布至陶瓷蜂巢式单块物上作为本发明的说明。

[0158] 正如本文中所提及的,“ AN 反应器”和/或“ AN 制备反应器”是制造或制备丙烯腈(AN)作为目标物或关键产物的反应器。在本发明的一个特定实施方案中,反应器由丙烯, NH_3 和 O_2 产生 AN 和/或副产物 HCN 且在 350°C 至 490°C 的温度范围下操作。

[0159] 正如本文中所提及的,“流化床”是催化反应区或床,其中催化剂组合物的粒子和气体混合物被流化或表现得类似于流体。在本发明的一个特定实施方案中,气体混合物以足够高的速度穿过催化剂组合物的粒子(视情况呈微球体形式),使粒子悬浮且使得床能够表现为流体。这种流化特征通常造成有效混合,加热和质量转移,使得其广泛地用于为放热反应(亦即释放热量)的氨氧化方法中。

[0160] 正如本文中所提及的,“流化床反应器”是一类反应器,其中例如催化剂组合物和/或反应物粒子的固体被流化。一般地,反应器含有促进广泛混合,均匀温度和增加的质量转移与反应速率的特征。

[0161] 正如本文中所提及的,“DOE”是“实验设计”-亦即测定影响工艺和该工艺的输出因素之间关系的系统方法。使用DOE,基于展示为催化剂组合物与效能相关性所披露的因果关系而优化催化剂设计。

[0162] 正如本文中所提及的,“未预期结果”是指意外的正面结果,例如与通常预期或正常获得的结果相比,氨氧化反应中的更高或更好的 HCN 产率, CH_3OH 转化率和/或 HCN 选择性。

[0163] 正如本文中所提及的,符号“ $\leq$ ”包括“小于”($<$)和“等于”(=)的单独和不同的实施方案。类似地,符号“ $\geq$ ”包括“大于”($>$)和“等于”(=)的单独和不同的实施方案。

[0164] 正如本文中所提及的,“稀土金属”是熟知的来自周期表的镧系和铪系的元素,且

在呈氧化物形式或其他形式的所得催化剂材料中所报告的氧储存特征及其不同氧化状态相关,例如CeO₂中的Ce (4+),和在Ce₂O₃中的Ce (3+)。与Ce类似,相同镧系中的其他稀土元素可以各种含量水平使用。例举的针对的组合物在式 (I) 中为 $0.03 \leq b \leq 25$;或在式 (II) 中为 $0.2 \leq i \leq 100$; $0 \leq k \leq 2$; $k < i$; $0.05 \leq m \leq 10$; $m > j$; 和 $0 \leq n \leq 200$ 。

[0177] 在特定的实施方案中,使用铁(Fe)。在催化剂组合物中的Fe量可从0变化到最佳的非0水平或更高。Fe的功能可与其在呈氧化物或其他形式的所得催化剂材料内的不同氧化状态相关,例如在Fe₂O₃中的Fe (3+);在Fe₃O₄中的Fe (3+/2+);和在FeO中的Fe (2+)。类似地,作为与Fe相同的第VIII族的列元素,Ru和Os可以以各种含量水平使用。例如,在多个实施方案中,使用Ru/Fe摩尔比为0和1.0的Ru。所针对的组合物在式 (I) 中为 $0 \leq c \leq 20$,或在式 (II) 中,为Fe=1和 $0 \leq q \leq 8$ 。

[0178] 可以以未承载(本体)或承载形式使用本发明的催化剂组合物。合适的载体包括,但不限于氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铝或其混合物。载体可包括多达催化剂组合物重量的90%。载体可起到多种作用,其中包括作为载体,以增加分散和反应物吸收(即,CH₃OH和/或NH₃),和/或作为粘合剂,以改进物理强度和催化剂稳定性。氧化硅溶胶是优选的载体材料。在多个实施方案中,在Si/Fe摩尔比从0变化到38.44下使用氧化硅溶胶。可使用具有不同粒度和钠含量的氧化硅溶胶,但优选氧化硅溶胶具有20nm的平均粒度且分布范围为2nm至100nm和钠含量小于1000ppm,优选小于600ppm,和甚至更优选小于200ppm。在一个实施方案中,使用表面积为730m²/g的氧化硅粉末,和所得催化剂展现出出乎意料的结果和BET表面积为359.8m²/g。

[0179] 在另一实施方案中,未承载的催化剂组合物展现出出乎意料的结果,甚至当BET表面积为9.3m²/g时。因此,可在有和无有机或无机粘合剂的情况下将本发明的催化剂组合物以合适的形式成型为活性未承载的催化剂。

[0180] 在一个特定的实施方案中,使用粉末形式的二氧化钛(TiO₂),在0和14.64的Ti/Fe摩尔比下,得到出乎意料的结果。在一个特定的实施方案中,在Zr/Fe=3.11和Si/Fe=14.95的摩尔比下,一起使用Ce-改性的氧化锆(Zr)和/或氢氧化物粉末和氧化硅溶胶并得到出乎意料的结果。使用氧化铝作为粘合剂(不包括的实施方案),和所得催化剂也得到出乎意料的结果。类似地,在与Ti和Zr相同的第IVB族中的Hf元素,与Al相同的第IIIA族中的B,Ga,In,和Tl元素,和与Si相同的第IVA族中的Ge,Sn,Pb元素可在各种含量水平和形式下使用。针对的组合物在式 I 中为 $0 \leq d \leq 200$,或在式 (II) 中为 $0 \leq n \leq 200$ 。可以各种形式或形状使用各种合适的载体或改性载体(包括氧化硅),其中包括浆料,溶胶,凝胶,粉末,条形,薄片,丸粒及其混合物。

[0181] 在含Ce-和/或Sb-的实施方案中,存在Co,Ni,Zn,Mn,和/或Re得到出乎意料的结果。这些元素可促成多种作用,例如由不同氧化状态形成氧化还原对,增加反应物(即CH₃OH和NH₃)的吸收,促进反应物(即CH₃OH和NH₃)的利用,提高氨氧化反应速率,稳定活性位点,提供具有温和氧化能力和类似于Fe的等电子构造的路易斯酸。在Ce和/或Sb存在下,具有0至6.04摩尔比的合并的Co,Ni,Zn,Mn,和Re的实施方案得到出乎意料的结果。观察到在不含Ce-和/或不含Sb-的实施方案中,催化剂组合物没有得到出乎意料的结果。类似地,可在各种含量水平下和以各种形式使用Rh,Ir,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Cd,Hg,V,Nb,Ta,Se和/或Te。针对的组合物在式 (I) 中为 $0 \leq e \leq 8$,或在式 (II) 中为 $0 \leq x \leq 30$ 。

[0182] 在含有Ce-和/或Sb-的实施方案中,在0和1.17的Mg/Fe摩尔比下,Mg得到出乎意料的结果。Mg元素可增加粘结和稳定性,脱碳,和/或辅助外延品格匹配。在不含Ce-和/或Sb-的实施方案中,当Mg/Fe摩尔比为0或1.17时,所得催化剂组合物得不到出乎意料的结果。类似地,可在各种含量水平下和以各种形式使用任何其他碱土金属,碱金属和/或其混合物。针对的组合物在式(I)中为 $0 \leq e \leq 8$; $0 \leq f \leq 3$; $1 \leq c+d+e+f \leq 200$; $0 \leq e+f \leq 8$,或者在式(II)中,为 $0 \leq y \leq 8$; $4 \leq m+n+q+x+y \leq 200$; 和 $0 \leq q+x+y \leq 30$ 。

[0183] 在各种例举的实施方案中,本发明的催化剂组合物的BET表面积可以从未承载的催化剂组合物的 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 变化到在高表面积氧化硅粉末上承载的 $360\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0184] 在各种例举的实施方案中,Mo/Fe摩尔比为48:1且得到出乎意料的结果。在例举的实施方案中,Mo/Fe摩尔比下降到2.2:1且得到出乎意料的结果。在另一例举的实施方案中,Mo/Fe摩尔比为2.8:1且得到出乎意料的结果。

[0185] 在一个例举的实施方案中,将本发明的催化剂组合物涂布至堇青石单块物上。观察到涂布的单块物得到出乎意料的结果。可视需要调节或优化涂布工艺参数,浆液固体含量,粒度,pH,粘度,和其他参数,以实现商业上耐久的粘合和均匀的涂层。在一个例举的实施方案中,将催化剂组合物涂布到单块物结构上,得到低背压。也可将该催化剂组合物负载在一种或多种所需的载体形式上。在一个例举的实施方案中,由选自堇青石,陶瓷,金属,沸石,碳化物,富铝红柱石,氧化铝,粘土或碳及其混合物中的一种或多种材料制造单块物。优选由选自堇青石,陶瓷或金属及其混合物中的一种或多种材料制造单块物。

[0186] 正如本文中提到的,“源化合物”是提供针对本发明的催化剂组合物存在的一种或多种金属的化合物。正如本文中提到的,“全部或部分量”是指基于针对的催化剂组合物化学式的要求,在以上描述的工艺步骤(i)和(ii)中这些元素的全部或部分所需量,从而表明可在大于一个步骤中使用这些元素并添加大于一次。若添加部分量的这些元素,则表明存在剩余量的待添加的这些元素,以满足来自以上针对的催化剂组合物化学式的最终催化剂组合物中所要求量的这些元素。正如本文中所提到的,“剩余量的步骤(i)的元素”是指在工艺步骤(i)中使用的这些元素,但基于以上针对的催化剂组合物,不包括它们的确切量。正如本文中提及的,“剩余量的步骤(ii)的元素”是指在工艺步骤(ii)中使用的这些元素,但基于以上针对的催化剂组合物,不包括它们的确切量。因此,“剩余量的步骤(i)的元素”和“剩余量的步骤(ii)的元素”分别是指不存在于步骤(i)和步骤(ii)中的在最终的催化剂组合物中所要求的步骤(i)和步骤(ii)元素的那些量。正如本文中所提及的,在干燥并煅烧催化剂前体形成最终的催化剂组合物之前,必须提供和/或添加“剩余量的步骤(i)的元素”和“剩余量的步骤(ii)的元素”到该工艺中。“全部或部分量”或“剩余量”可以是0,但对于在针对的催化剂组合物化学式中存在的那些元素中每一单独的元素来说,它们不可能同时都为0。以“全部或部分量”形式添加,然后以“剩余量”形式添加的这些单独的元素用量之和等于在最终催化剂组合物中存在的这些单独元素所要求的总量。

[0187] 在上述步骤(ii)中剩余量的步骤(i)的元素和在上述步骤(iv)中剩余量的步骤(ii)的Mo,Si,Ti,Zr,和Al元素可以同时为0,从而表明通过以上针对的催化剂组合物化学式要求的以全部所需量添加这些元素。在一个例举的实施方案中,Fe,Cr,Co,Gd,Mg,Sb,Ru,和Bi元素的源化合物以其全部所需要量添加在混合物A中。Mo和Si的源化合物以其全部所需要量添加在混合物B中。不使用和/或需要剩余量的上述源化合物,形成催化剂前体,干燥

并煅烧所述催化剂前体,形成最终的催化剂组合物。

[0188] 可一次,但在不同的制备步骤中添加最终的催化剂组合物中所要求的全部量的一些元素,特别地在步骤(i)和(ii)中那些任选的元素之源化合物。在一个特定的实施方案中,在制备混合物A中以最终催化剂组合物所要求的全部量添加以化学式 NH_4ReO_4 表示的过铼酸铵作为Re之源化合物。在另一特定的实施方案中,在制备混合物B中,以最终催化剂组合物所要求的全部量添加过铼酸铵作为Re之源化合物。在这两个实施方案中不同地添加相同量的 NH_4ReO_4 ,观察到这两个实施方案得到出乎意料的结果。可在混合物A中添加部分量的Re之源化合物和在混合物B中进一步添加剩余量,以满足最终催化剂组合物中存在的全部量。因此,取决于事先供应的元素的一部分,剩余量可以是在最终催化剂中所要求的那些元素的全部量的0-100%。

[0189] 在一个例举的实施方案中,首先将七钨酸铵(AHM)作为Mo之源化合物溶解在水中以供制备混合物B。在一个特定的实施方案中,将AHM溶解在水中,形成最终混合物B,其不含载体材料或任何其他元素。在一个例举的实施方案中,添加AHM作为Mo之源化合物和氧化硅溶胶(40%)作为Si之源化合物以供制备混合物B,其中首先将AHM溶解在水中,且在添加AHM和氧化硅溶胶二者之后,在混合物B中没有出现沉淀。添加到混合物B中的顺序不是关键的,但在一个特定的实施方案中,优选的是在添加低溶解度的源化合物之前,将可溶的源化合物或高溶解度的源化合物溶解在水溶液中。在一个例举的实施方案中,首先将AHM作为Mo之源化合物溶解在水中以供制备混合物B,然后添加 TiO_2 粉末作为Ti之源化合物到混合物B中,其中在添加 TiO_2 之后所述混合物B变为粒状浆料。在另一实施方案中,首先将AHM作为Mo之源化合物溶解在水中以供制备混合物B,然后添加 SiO_2 粉末作为Si之源化合物到混合物B中,其中在添加 SiO_2 之后所述混合物B也变为粒状浆料。观察到在催化剂制备中,添加Mo之源化合物的顺序不是关键的。可在混合物制备、沉淀和过滤期间和之后的任何时刻处添加Mo之源化合物,但必须在干燥催化剂前体之前添加。在一个特定的实施方案中,添加三氧化钼并与湿沉淀混合,形成催化剂前体。在另一特定的实施方案中,添加钼酸并与湿沉淀混合,形成催化剂前体。

[0190] 混合物B的pH可从3变化到11,这取决于所添加的源化合物和它们各自的浓度,但优选中性或碱性混合物B,特别地在高于7的pH下。高pH的混合物B(即,在 $\text{pH} > 9$ 或更高)可与任何常规的无机或有机酸一起添加,所述无机或有机酸例如,但不限于,硝酸,硫酸,盐酸,磷酸,和/或柠檬酸,甲酸,乙酸,乳酸,琥珀酸,乙醇酸,或其混合物,以降低pH到约7至9。可视需要添加各种常规的碱,例如,但不限于,氨水,碳酸铵,碳酸氢铵,碳酸钠,碳酸氢钠,氢氧化钠,碳酸钾,碳酸氢钾,氢氧化钾,和有机碱,例如但不限于,脲,胺和胺盐,或其混合物,以提高pH到约7至9,当混合物B具有低于7的pH时。

[0191] 在工艺步骤(i)中,在水溶液中结合Fe,Cr,和Bi元素,以及任选的一种或多种Sb,Sn,碱金属,和碱土金属元素,和任选的全部或部分量的一种或多种稀土金属,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Hg,Mn,Re,V,Nb,Ta,Se,Te,Hf,B,Ga,In,Tl,Ge,Pb,Ru,Os,W,As,和P元素之源化合物,形成混合物A。所得混合物A可以是均相或非均相混合物,其中包括溶液,粒状浆料,悬浮液和胶体。优选均相混合物,但在源化合物当中,反应也可形成非均相混合物,这取决于所添加的每一单独的源化合物的性能,和所得混合物的性能,例如酸度。优选酸性混合物(即,pH低于7,特别地在pH低于3下)。高pH混合物(即, $\text{pH} > 8$ 或更高)可以用

常规的无机或有机酸处理,所述无机或有机酸例如,但不限于硝酸,硫酸,盐酸,磷酸,和/或柠檬酸,以降低pH到约3或到约2或更低。在一个实施方案中,在水溶液中Fe,Cr,Co,Gd,Mg,Sb,和Ru的源化合物,和在硝酸和水混合物中溶解的Bi的源化合物以全部所需量添加,形成非均相的混合物A。

[0192] 在如上描述完成混合物B的制备之后和在工艺步骤(ii)中,添加混合物A到混合物B中反应并形成浆料。视需要,可添加常规的碱,沉淀和/或辅助沉淀工艺。在一个实施方案中,将包含以它们全部所需量添加的所要求元素的混合物A添加至包含以其全部要求量添加的所需元素的混合物B中,紧接着在接触后形成沉淀物。在一个特定的实施方案中,添加氨水,以辅助沉淀工艺。沉淀浆料的pH可从5变化到10,例如从6变化到9,例如从7变化到8。温度可从4变化到150℃,例如10到90℃,例如20到70℃。可使用任何常规的混合装置,器件和/或设定,在混合物的制备、沉淀和过滤中,在溶剂内充分地结合和/或混合源化合物与沉淀浆料。均匀的混合物是所需和/或优选的,以导致更加均匀的催化剂前体和最终的催化剂组合物。

[0193] 在一个例举的实施方案中,水作为在催化剂组合物制备中的溶剂使用,但也可使用其他溶剂,例如醇,有机酸,稀无机酸(例如硝酸),及其混合物。水性和/或有机溶剂能溶解这些元素中的至少一种源化合物。在一个特定的实施方案中,水用作制备混合物A和B的溶剂。在制备混合物A和B中所使用的水量随着源化合物的溶解度而变化,但应当以至少充足的量存在,以部分溶解一部分源化合物,形成搅拌的混合物。使用不同比值的水对源化合物之比,溶解源化合物,和可进一步优化该比值,促进混合。

[0194] 本发明催化剂组合物所要求的元素的源化合物可以衍生于任何合适的来源,其中包括已知的无机和金属-有机材料。例如,Mo的源化合物包括,但不限于,七钼酸铵(AHM),钼酸,二氧化钼,三氧化钼,五氧化钼,乙酸钼,和氯化钼。在本发明中,AHM,钼酸和三氧化钼是优选的Mo源化合物。磷酸(H_3PO_4)是磷(P)的源化合物的代表。以化学式 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 表示的磷钼酸铵通过煅烧可提供Mo和P的氧化物。因此,磷钼酸铵是合适的Mo和P的源化合物,其中在最终的催化剂组合物中要求Mo和P二者。

[0195] 在例举的实施方案中,Fe,Cr,和Bi的源化合物是它们相应的硝酸盐。含硝酸根离子的金属盐通常在水中可溶,因此它们是这些金属元素的优选的源化合物,特别地若它们可容易获得。硝酸铁,硝酸铬和硝酸铋分别是优选的Fe,Cr,和Bi的源化合物。Fe,Cr,和Bi的其他源化合物可包括,但不限于它们的氢氧化物,氧化物,氯化物,硫酸盐,和乙酸盐。

[0196] 在例举的实施方案中,Sb和Sn的源化合物是三氯化锑(SbCl_3)和氯化锡五水合氯化物($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。 SbCl_3 可溶于醇,例如EtOH,但容易水解并在水中沉淀。 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在水中容易可溶。Sb和Sn的其他源化合物可包括,但不限于,它们的氧化物,氯化物(例如, SbCl_5 和 SnCl_2),乙酸盐和硫酸盐。

[0197] 在一个特定的实施方案中,Mg的源化合物是硝酸镁。碱金属和碱土金属元素的源化合物包括,但不限于,它们的氧化物,氢氧化物和盐。通常水溶性的氢氧化物通过干燥或煅烧,容易分解成氧化物。

[0198] 在一个特定的实施方案中,Ce的源化合物是硝酸铈七水合物。Ce的源化合物包括,但不限于硝酸铈,硝酸铈铵,氧化铈,氢氧化铈,氯化铈,草酸铈,碳酸铈,硫酸铈,乙酸铈,和氧化铈掺杂的材料。在一个例举的实施方案中,Ce的源化合物是氧化铈掺杂的氢氧化铈,它

同时充当Zr的源化合物。可由可引入到催化剂组合物内的任何合适的常规来源供应其余稀土金属。例如,在一个特定的实施方案中,Gd的源化合物是硝酸钆六水合物。在氧化铈掺杂的氢氧化锆中Ce和Zr二者应当是在最终的催化剂组合物内所要求的Ce和Zr总量的一部分。类似于磷钼酸铵和氧化铈掺杂的氢氧化锆,可使用含有在催化剂组合物化学式中列出的多于一种元素的任何合适的常规源化合物,且在源化合物内存在的所有元素应当是在最终的催化剂组合物内所要求的这些元素总量的一部分。

[0199] 其余元素可以来自于任何合适的常规来源且可引入到催化剂组合物内。在例举的实施方案中,元素钴,镍,铜,锌和锰可以使用它们的硝酸盐和/或碳酸盐引入。可由氯化钌(RuCl_3)提供元素钌。

[0200] 在一个特定的实施方案中,Si,Ti,Zr,Al或它们的混合物在制备中无一用作载体或粘合剂。如前所述,可以以未承载(本体)形式或者以承载形式使用催化剂组合物。合适的载体包括,但不限于氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铝或其混合物。载体可包括多达催化剂组合物重量的90%,例如最多85%,例如最多80%,例如最多75%,例如最多70%,例如最多65%,例如最多60%,例如最多50%。在多个实施方案中,氧化硅溶胶作为载体和/或粘合剂在混合物B的制备中在沉淀之前添加。正如在上述制备步骤(ii)-(iv)中所描述的,剩余量的Mo,Si,Ti,Zr,和Al元素可与沉淀混合,形成催化剂前体。可在混合物的制备,沉淀和过滤期间和之后在任何时刻处添加载体,但必须在催化剂前体干燥之前添加。类似地,可在制备工艺的任何时刻处添加任何有机和/或无机粘合剂。所描述的制备工艺提供具有出乎意料结果或性能的催化剂。可借助一釜合成路线,一起结合所有这些源化合物,改进工艺效能,只要最终的催化剂组合物满足性能要求即可。

[0201] 在空气中干燥并煅烧催化剂前体,形成最终催化剂。可使用任何已知的干燥手段,其中包括箱式干燥,喷雾干燥,带式干燥,真空干燥,热板蒸发,旋转蒸发等。在一个例举的实施方案中,干燥温度为 100°C 至 250°C ,例如 110°C 至 230°C 。可使用任何已知的煅烧手段,其中包括箱式煅烧器,旋转煅烧器和带式煅烧器。在一个例举的实施方案中,煅烧温度为 300°C 至 700°C ,例如 450°C 至 600°C 。

[0202] 在干燥之前和/或之后的催化剂前体,部分煅烧的催化剂,和煅烧的催化剂组合物可负载到一种或多种所需形式的载体上,所述载体选自三叶,四叶,肋柱,环形,单块物,球体,颗粒,丸粒,挤出物,圆柱体,车轮,薄纱网及其混合物。在一个实施方案中,煅烧的催化剂组合物浸涂在堇青石单块物上,得到低背压。可施加,负载和/或涂布催化剂前体和催化剂组合物到其他基板和/或结构化材料上,且可成型为所需形式。

[0203] 本发明的催化剂组合物可用于催化氨氧化和/或氨选择性氧化。在一个特定的实施方案中,在间歇工艺中生产催化剂组合物,其中各种组分元素的源化合物借助一个或多个步骤结合,形成催化剂前体和最终在煅烧之后形成最终的催化剂组合物。也可使用连续工艺和/或使用和/或结合间歇工艺的工艺,以生产本发明的催化剂组合物。

[0204] 可通过本领域技术人员已知的任何常规的工序或方法,例如沉积,浸渍,溶胶-凝胶,机械研磨和/或共混,水热处理,和/或燃烧的方法,制备本发明的催化剂组合物。也可通过回流/沸腾催化剂前体金属氧化物,微细的金属粉末和/或金属前体盐的混合物,接着回收,干燥和煅烧,制备本发明的催化剂或催化剂前体的混合组合物。

[0205] 本发明的催化剂组合物可用于醇或含醇混合物,或腈或含腈混合物,或酮或含酮

混合物,或共同含有醇和腈和酮的混合物的氨氧化工艺中,以提供HCN和相应的腈类。

[0206] 本发明的催化剂组合物可用于醇或醇的混合物,例如CH₃OH和/或EtOH,和/或腈,例如丙腈(PN),和/或酮,例如丙酮的氨氧化工艺成HCN和/或ACN和其他对应的腈类。

[0207] 本发明的催化剂组合物可用于将常规的AN制备反应器外部的CH₃OH注入至含有未转化的NH₃和O₂的AN反应器流出物流中,在包括常规条件的氨氧化条件下在气相中产生HCN的氨氧化方法。

[0208] 本发明的催化剂组合物可用于将AN反应器外的CH₃OH注入至含有未转化的NH₃和O₂的AN反应器流出物流的氨氧化方法,将来自AN反应器的HCN的常规共同制备(丙烯氨氧化方法)和来自CH₃OH氨氧化的HCN制备(CH₃OH氨氧化方法)分开,以产生HCN,且因此不受限于第一AN氨氧化反应器的过量O₂的局限性。

[0209] 作为比需要在AN制备工艺的下游操作中进行酸处理的常规NH₃中和技术更有效的NH₃移除手段,本发明的催化剂组合物可用于使用并转化在AN反应器流出物流中存在的过量未转化NH₃和O₂成HCN的氨氧化工艺。

[0210] 作为比需要在AN制备工艺的下游操作中进行酸处理的常规NH₃中和技术更有效的NH₃移除手段,通过与已经存在于AN反应器流出物流中的过量O₂反应,本发明的催化剂组合物可用于将未转化的和/或过量的NH₃氧化为N₂且消除的SCO方法。

[0211] 醇氨氧化的常规条件也是现有技术熟知的,这通过美国专利7,763,225佐证,本文通过参考将其全文引入。本发明中所使用的氨氧化反应条件是在现有技术针对氨氧化CH₃OH所披露的那些,且典型的温度范围为200至600℃,和优选范围为250至550℃,和最优选范围为300至500℃。NH₃和O₂对CH₃OH或腈的摩尔比为大致化学计量,结果大多数反应物在反应中被消耗。通常NH₃对CH₃OH或腈之比为0.7:1至2:1,优选0.9:1至1.3:1。不期望使用过量NH₃,因为未转化的NH₃必须移除,回收并循环或者废弃。空气是优选的O₂源,因为它廉价。然而,也可使用纯O₂或富含O₂的空气。尽管在各种实施方案中可优选流化床操作,但可在固定床,沸腾床或移动床类型操作中发生操作工艺。

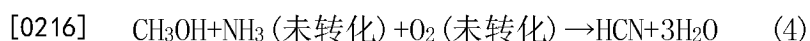
[0212] 本发明的催化剂组合物可用于由氨氧化醇,例如CH₃OH和/或EtOH,和/或腈,和/或酮制备HCN和/或腈并提供比对比催化剂显著较高的CH₃OH转化率和HCN产率,所述对比催化剂包括CH₃OH氨氧化催化剂(即,由CH₃OH生产HCN)和丙烯氨氧化催化剂(即,来自AN反应器的常规的HCN联产)。在使用本发明催化剂的一个例举的实施方案中,CH₃OH转化率随温度而增加,HCN选择性也出乎意料地随例如介于350℃至400℃的温度而增加,和HCN的最大产率出乎意料地在425℃下实现。在一个特定的实施方案中,本发明的催化剂提供呈NH₃转化的直接1:1比例的CH₃OH线性转化率及其在≥425℃的温度下至少95%的使用率。在另一实施方案中,由EtOH氨氧化生产HCN和ACN,且HCN和腈二者的形成增加。在再一实施方案中,由丙腈(PN)的氨氧化生产HCN。在进一步的实施方案中,由丙酮氨氧化生产HCN。

[0213] 本发明还涉及通过使用存在于工艺流出物,例如氨氧化反应器流出物中的未转化的NH₃的CH₃OH氨氧化,生产HCN。使用含CH₃OH, NH₃, AN, 和O₂的进料组合物,模拟氨氧化反应器流出物,其中NH₃, O₂和AN代表离开AN制备反应器的残留NH₃, 残余物和任选地添加的O₂和产物AN,且在AN反应器外部注入CH₃OH。在各种例举的实施方案中,本发明的催化剂在模拟的AN反应器流出物的进料中提供出乎意料地高的CH₃OH转化率和HCN产率。在一个实施方案中,发现CH₃OH转化率和HCN产率在AN注入至含CH₃OH, NH₃和O₂的CH₃OH氨氧化进料内之前和之

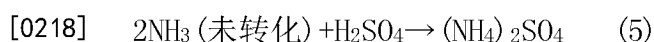
后几乎不变。发现在多个实施方案中,在测试条件下的AN燃烧忽略不计。值得注意的是,在进料内存在的AN在氨氧化工艺中没有显著氧化和/或改变。在再一实施方案中,在例如325至450℃的温度下,在含AN的进料中,本发明的催化剂提供接近于100%的HCN选择率。

[0214] 以下反应(4)代表在本发明中使用CH₃OH注入的HCN合成的化学反应,其中残余的NH₃和O₂来自AN反应器流出物流,其涉及与如反应(3)中所展示的常规CH₃OH氨氧化为HCN相同的化学反应。然而,反应(4)中的NH₃和O₂来源于来自AN反应器流出物的未转化或残留的NH₃。反应(4)中的O₂来源于AN反应器流出物且也可随CH₃OH注入至反应器流出物组合物中且在工艺条件下单独地或共同地添加。用于本发明中HCN制备的工艺不受限于第一AN氨氧化反应器中过量O₂的局限性。反应(5)说明在常规的氨氧化工艺中移除未转化NH₃的常规手段。

[0215] 用于将未转化NH₃转化成HCN的本发明方法:



[0217] 用于以(NH₄)₂SO₄形式移除未转化NH₃的常规方法:



[0219] 本发明的商业目的是制备额外的HCN,其优于通过使用热AN反应器流出物流进料由AN制备反应器正常制备的HCN,所述热AN反应器流出物流进料通过由注入至第二“目的性HCN制备”反应器进料的CH₃OH。这一流程防止来自AN制备反应器的热反应性气体物流中已经包含的NH₃,热量和O₂组分的浪费。在没有降解已经存在于来自一级反应器的排气中的AN,ACN,和HCN产物的情况下实现这一目的。由结合来自两个连续置放的反应器的产物流来实现显著的优势,因为它使得来自两个反应器的所有结合的产物能够一起分离而无需额外分离和纯化操作。这一工艺还具有下述益处:显著降低用于中和过量或未转化NH₃所需的酸量或用于自流出物流消除NH₃的其他替代性手段。大量高度受污染的硫酸铵废物形成的减少也是本发明的显著的附加益处。

[0220] 本发明的催化剂组合物使得能够使用低NH₃和O₂气体含量水平,尤其在高(例如400至500℃)温度下和在来自AN制备反应器的流出物流中产生的许多污染物和产物存在下从AN制备反应器的出口物流中离开的那些。在常规技术中,这种气体物流污染物和副产物被视为废弃的且作为废物处理。在使用模拟进料条件的各种例举的实施方案中,未转化的NH₃通过与CH₃OH,EtOH或其他醇反应,转化成HCN和/或ACN。来自两个连续置放反应器(已有的AN反应器和在AN反应器外部的氨氧化反应器)的新的流出物流含有在没有额外分离和纯化操作下,作为催化工艺的结果生产的总量增加的HCN和/或ACN。移除未转化的NH₃也有益地导致显著降低量的硫酸铵废物和中和所需的硫酸。因此,本发明的催化剂提供环境和经济优越于常规工艺的工艺。

[0221] 由于在常规AN制备催化剂和工艺性能中固有的局限性,AN反应器流出物流典型地含有未转化的NH₃和O₂。这一残留的NH₃要求额外的加工(即,分离/中和),以避免快速和不需要的聚合和在下游设备形成非所需的副反应和/或结垢固体和/或减轻潜在有害的环境释放的措施。移除未转化的NH₃还导致中和氨以及作为中和的结果生成的硫酸铵废物所需求的硫酸显著减少。本发明现使得可能有机会通过使用如本文所描述的本发明的新型催化剂组合物,使源自AN制备装置的“原样”进料气体产物流出物与诸如CH₃OH之类的醇反应而将当前未使用的废弃的和潜在有害的NH₃(和O₂)转化为适用的HCN产物,从而增加HCN的总产率。

[0222] 尽管AN和HCN制备催化剂已经在商业上存在多年,但催化剂通常为不可预测和复杂的,通常由含有这类不同元素(例如,Sb,Bi,Fe,和Mo)的微晶和纳米级固体的混合物组成且需要载体粘着化学,将催化剂附着至惰性表面材料上,以确保其起恰当作用。相反,甚至在严苛的热和剪切条件下,本发明催化剂以0.001至50秒的短停留时间实现高产率,且具有>90%,例如>95%,例如>97%,例如>99%的选择率。这些观察到的性能在常规的工程控制下也是可能的。

[0223] 在一个例举的实施方案中,针对使用模拟进料作为AN反应器流出物的目的性HCN生产来说,使用先进填充床反应器,以满足现有AN制备装置中存在的压降和热转移限制的双重限制。

[0224] 在一个例举的实施方案中,结构化填充床为本发明的主要特征之一,其使用涂布有本发明组合物催化剂的单块物,借助CH₃OH氨氧化生成目的性HCN,同时引起低压降和AN的最低程度降解或AN不降解。这一结构化填充床技术的一个优点是基于常规技术温和改性现有AN制备装置,以适应与本发明相同关联的益处,进而显著降低用于商业规模的HCN制备的新的独立装置另外所需的大部分资本和操作成本。除蜂巢式单块物以外,可使用其他结构化材料和/或基板,例如,但不限于,包含以下各种或者由以下各种组成的催化性泡沫体:金属,堇青石,陶瓷,金属,沸石,碳化物,富铝红柱石,氧化铝,粘土,碳或其他材料。

[0225] 本发明反映了发明人努力以较低资本成本通过利用AN反应器流出物流中所产生的可用的残留NH₃制备“目的性”HCN的结果。这一工艺是足够通用的,以容易且快速地整合至流出物流中产生废料和/或残留NH₃和/或O₂的其他现有方法中。

[0226] 硫酸铵代表在硫酸用于擦洗自AN反应器流出物流产生的NH₃时所形成的大体积的废物。使用硫酸的同时酸化AN产物以防止其潜在地严重聚合成工艺积垢聚-AN(PAN)固体。还观察到AN缩合物含有联产物HCN和若干有机副产物,随后送至废料。AN制备反应器热流出物流的稀释和复合物含量与通过和CH₃OH反应生产HCN所要求的条件相关联。当源浓度低时,若所使用的任何接触器件的反应时间和背压可显著地降低,且使其在存在于典型的AN反应器流出物流中的低NH₃和O₂分压/含量水平下有效,则NH₃含量代表HCN的显著商业数量。物流中AN和HCN组分不通过催化剂和反应区处理来降解的要求对于本发明的成功来说是关键的。

[0227] 在解决常规技术无法避免产生硫酸盐废料的缺陷中,本发明通过使用残余NH₃代替原材料用于在AN制备方法的酸中和之前生产HCN联产物而显著减少所需数量的硫酸铵废料。

[0228] 常规技术描述美国专利6,838,069中基于Zn²⁺离子的可逆NH₃回收技术,该美国专利通过参考全文引入。本发明的技术表明了预浓缩在流出物流中存在的NH₃以使其更加浓缩的手段。

[0229] 本发明在AN反应器中制备AN之后,增加主要的联产物(即HCN和ACN)之一或二者的产率,同时(1)节省与联产物产率增加相关联的原料成本;和(2)实现与使用诸如CH₃OH, EtOH等之类的醇获得的所需联产物(基于碳)相同或更优的转化率和选择率。在多个实施方案中,CH₃OH氨氧化主要产生HCN,同时EtOH氨氧化在含有AN的模拟流出物进料中得到HCN和ACN二者。可通过使用CH₃OH对EtOH的比例变化的醇混合物,控制HCN和ACN的相对量。可提供使用粗醇混合物,实现在AN生产期间HCN和ACN生产的所需增加。

[0230] 本发明和常规技术的显著区别是如本文所描述的新型高效能催化剂组合物和借助在流出线路中使用单独串联的反应器由 NH_3 转化分离一级反应器催化剂/方法及其局限性的手段。这一布局使得一级反应器能够继续采用下述条件(例如, O_2 /烃比值, NH_3/NH_3 比值,温度,空塔速度等),所述条件是由本发明的串联反应器独立地优化的催化剂。本文中所使用的“烃”是指在流出物中自然存在或者添加到流出物中的有机化合物,它们通常能在与本发明的催化剂组合物的氨氧化反应中反应。

[0231] 本发明相对于常规技术的另一优点是主要AN和HCN流体物流结合(即,借助串联连接的反应器)制备HCN,以便消除执行HCN的这一第二源的单独分离和纯化步骤的需求。相反,常规技术执行AN制备反应器改性且不采用第二反应器,例如在本发明一个实施方案中存在的第二反应器。还与通过独立方法(Andrussow方法或直接的 CH_3OH 至HCN反应器)生产HCN相反的是,本发明将专用后端端部分离单元(蒸馏管柱等)所需的额外资本显著地减至最小,因为它利用已有的AN后端分离单元的优势。

[0232] 在本发明与常规技术之间仍然存在另外的主要差异。值得注意的是,在主AN反应器外部执行本发明的目的性HCN生产,但仍然优选利用来自AN反应器的高度反应性和热的流出物流作为单独的“目的性”HCN合成反应器的进料。通过本发明的高度活性的催化剂组合物(它还导致高度选择性的 CH_3OH 氨氧化,当与AN反应器流出物流接触时),通过本发明实现的这一出乎意料的能力使得变为可能。还发现,在本发明的例举实施方案中,可通过新颖地使用结构化催化性填充床,催化剂涂布的管道壁设计或其他高的气体对固体表面积反应器设计,在显著低的总压力下实现商业上显著较高的产出率,以适应高速度,实现高热量移除速率且实现所要求的低压降。与现有技术的填充床设计和流化床设计相比,该反应器设计还具有显著紧凑的益处/优点。

[0233] 本发明的催化剂组合物可用于 CH_3OH ,或其他伯醇,或醇的共混物与选自丙烯,异丁烯或其混合物中的烯烃或烯烃共混物的结合进料的氨氧化方法,进而分别形成HCN,AN,甲基丙烯腈,及其混合物。

[0234] 在本发明中,使用含有残留的过量原材料(例如,丙烯, NH_3 和 O_2)和副产物(例如, H_2O , CO ,和 CO_2)和其他联产物(例如, CH_3CN 和类似物)与第一HCN部分的热的、化学不稳定(相对于聚合)的粗AN气体物流,将目的性HCN制备应用到一级AN制备反应器外部上并在其外部发生。这一热的气体混合物从第一AN反应器完全离开且代表到达本发明的(二级)反应器的进料气体,其中将低分子量的脂族醇,例如 CH_3OH 注入到该物流内,该物流典型地紧接着本发明催化剂组合物的上游。在一个例举的实施方案中,在进入氨氧化反应器内之前,预热该模拟的进料。

[0235] 通过本发明,由与结构化床反应器的新颖用途组合的最新配制的、高活性和独特选择性的 CH_3OH 氨氧化催化剂结合使用,实现在以上描述的气体物流内形成的HCN产物的第二部分的制备。这一设计提供在低压降下利用高速度的紧凑构造,使得能够进行非降解、高速和有效的质量接触,以促进选择性HCN形成反应。尽管涉及大的气体流速,但与规则填充和流化的常规床设计相比,该反应器是紧凑的。

[0236] 在一个例举的实施方案中,通过使用含有高活性和选择性的 CH_3OH 氨氧化催化剂的二级流化床或固定床反应器,且优选使用结构化固定床反应器(催化剂床可置放在热传导管的内部,在热交换器管表面外部或者涂布在热交换器管表面上),在一级AN合成反应器

外执行目的性HCN制备,以实现所需的热量移除和将压降减至最小。与现有技术的流体床设计相比,优选的反应器也将是紧凑的。这一在线处理提供将未转化NH₃转化成增值HCN的新型、充足和所需的解决方案。

[0237] 在各种例举的实施方案中,在进料内缺少CH₃OH情况下,选择性氧化NH₃成N₂,而与模拟进料内AN存在或者不存在无关。可简单地使用本发明,通过与已经存在于AN反应器流出物流内的过量O₂反应,氧化并消除过量NH₃。在这一实施方案中,没有产生额外的HCN或ACN,但这一方法导致在AN制备工艺中在下游猝灭中所要求的NH₃中和显著减少或完全消除。也可将本发明简单地引入或整合到任何NH₃移除工艺中,以避免常规的萃取,汽提或吸收手段。在各种例举的实施方案中,本发明的催化剂组合物允许在O₂存在下将NH₃,例如来自化学方法或NH₃移除系统的反应器流出物,例如来自移动排气源和/或静态排气源选择性催化氧化(SCO)为N₂。O₂源可以来自空气或者借助进料管线独立地提供或者已与NH₃一起存在。

[0238] 实施例

[0239] 催化剂组合物的制备

[0240] 在一个例举的实施方案中,在水溶液中混合例如来自组成DOE的元素Fe, Bi, Cr, Co, Sb, Gd, Mg, 和Ru的源化合物,形成混合物A。例如在水溶液中混合Mo和Si的源化合物,形成混合物B。在氨存在下,结合混合物A和混合物B,形成沉淀浆料混合物。在过滤之后,干燥并煅烧所得沉淀,形成催化剂组合物。所形成的催化剂组合物可借助常规手段,进一步施加到各种常规载体上。仅仅出于说明目的,提供若干制备例。

[0241] 测试条件

[0242] 在一个特定的实施方案中,在大气压下,在3/8" 不锈钢固定床管式反应器内进行CH₃OH氨氧化反应。混合该催化剂与0.5g惰性 α -Al₂O₃。

[0243] 使用下式,计算CH₃OH转化率(X_{CH_3OH}):

$$[0244] \quad X_{CH_3OH} = (1 - [CH_3OH]_{出} / ([CH_3OH]_{出} + [CO]_{出} + [CO_2]_{出} + [HCN]_{出})) * 100\%$$

[0245] 其中[CH₃OH]_出, [CO]_出, [CO₂]_出, 和[HCN]_出是反应器流出物内的浓度(vol. %)。

[0246] 使用下式,计算HCN选择率(S_{HCN}):

$$[0247] \quad S_{HCN} = ([HCN]_{出} / ([CO]_{出} + [CO_2]_{出} + [HCN]_{出})) * 100\%$$

[0248] 使用下式,计算HCN产率(Y_{HCN}):

$$[0249] \quad Y_{HCN} = X_{CH_3OH} * S_{HCN}$$

[0250] W/F (g • s) / (STP ml) 为接触时间,其中W是催化剂的重量;F是气体的总入口进料(单位(STP ml) / s)。对于CH₃OH氨氧化来说,针对E1-E9,典型地在370℃, W/F=0.2 (g • s) / ml和在W/F=0.20 (g • s) / ml下,在用氢气平衡的NH₃ (7vol. %), CH₃OH (6.9vol. %), O₂ (13vol. %)的进料组合物下测试催化剂,且针对CE1*和CE2*,在W/F=0.51 (g • s) / ml下进行测试,针对E10和E11,在W/F=0.025 (g • s) / ml下进行测试,针对E1-E6和CE1-CE5,在370℃下进行测试,和针对E7-E11,在400℃下进行测试。采用NH₃ (2.8vol. %), CH₃OH (1.49vol. %), O₂ (4.97vol. %), AN (2.18vol. %)的进料组合物测试在实施例20中的E12,且在W/F=0.0083 (g • s) / ml和400℃下用氢气平衡。

[0251] 在单块物上涂布的催化剂

[0252] 用催化剂粉末浆料浸涂约230个孔/英寸² (cps)的堇青石单块物。在典型的浆料制备中,将约1.2kg催化剂与20kg CeZr研磨介质球和4.8kg去离子水一起添加,且将其球磨

24小时,得到固体含量为约20wt%的浆料。视需要,可添加各种添加剂,例如水和粘合剂,例如氧化硅溶胶(例如,Nalco 2327,40%氧化硅)。使用平均粒度为0.3微米和pH为1.5的所得浆料,浸涂所需的单块物试片。使用最多约20psi的压缩空气,从通道中吹出过量浆料。在130-150℃下干燥涂布的单块物最多3小时。重复以上的浸涂和干燥步骤若干次,获得约0.1-0.3g/cc单块物体积的目标催化剂负载。在空气中,在550℃下煅烧如此涂布的单块物3小时,其中温度梯升和梯降速率为10℃/min。视需要调节或优化浆料的固体含量,粒度,pH,粘度和其他参数,实现商业上耐久的粘合和均匀的涂层。

[0253] 对比例1 (CE1, $\text{Mn}_{1.25}\text{P}_1\text{Zn}_{0.01}\text{O}_x$)

[0254] 根据美国专利7,763,225 (其揭示了 CH_3OH 氨氧化催化剂和HCN制备方法),通过沉淀方法,制备 $\text{Mn}_{1.25}\text{P}_1\text{Zn}_{0.01}\text{O}_x$ 催化剂。在370℃和 $W/F=0.51 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下测试催化剂。进料组合物为 NH_3 (7vol.%), CH_3OH (6.9vol.%), O_2 (13vol.%), 且用氮气平衡。结果表明12.4%的 CH_3OH 转化率和11.6%的HCN产率。在表1和图3中也展示了测试结果。

[0255] 表1.

[0256]

本发明催化剂与对比催化剂的比较

实施例	催化剂	W/F (g·s) / ml	X CH ₃ OH, %	Y HCN, %
CE1	$\text{Mn}_{1.25}\text{P}_1\text{Zn}_{0.01}\text{O}_x$	0.51	12.4	11.6
CE2	Fe-Sb-U 基混合氧化物	0.20	32.1	31.4
		0.51	36.1	33.9
E1	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.26}\text{Gd}_{2.0}\text{Ru}_{1.0}\text{Co}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{O}_x$	0.20	91.7	79.5
E2	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.26}\text{Ce}_{0.22}\text{Gd}_{2.0}\text{Re}_{0.26}\text{Ru}_{1.0}\text{Ni}_{2.89}\text{Sn}_{0.22}\text{O}_x$	0.20	89.3	76.4
E3	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Ce}_{0.22}\text{Re}_{0.26}\text{Ru}_{1.0}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_x$	0.20	87.0	73.2
[0257]				
E4	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Ce}_{0.22}\text{Co}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_x$	0.20	83.5	75.0
E5	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.26}\text{Re}_{0.26}\text{Ru}_{1.0}\text{Ni}_{2.89}\text{Zn}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{O}_x$	0.20	77.1	67.4
E6	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.26}\text{Gd}_{2.0}\text{Ni}_{2.89}\text{Mn}_{0.26}\text{Zn}_{2.89}\text{Sn}_{0.22}\text{O}_x$	0.20	81.7	70.8
CE3	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Gd}_{2.0}\text{Re}_{0.26}\text{Ni}_{2.89}\text{Mn}_{0.26}\text{Cu}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{O}_x$	0.20	51.4	7.1
CE4	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Gd}_{2.0}\text{Re}_{0.26}\text{Ni}_{2.89}\text{Co}_{2.89}\text{Zn}_{2.89}\text{O}_x$	0.20	27.9	23.8
CE5	$\text{FeMo}_{47.97}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Cu}_{2.89}\text{Zn}_{2.89}\text{Co}_{2.89}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{1.17}\text{O}_x$	0.20	50.8	31.8

[0258] 备注: X CH_3OH , % = CH_3OH 转化率; Y HCN , % = HCN 产率。E1-E6代表本发明的催化剂; CE1-CE5代表对比催化剂; CE1是 CH_3OH 氧化生产HCN的对比催化剂。在370℃和 $W/F=0.20 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下进行所有测试, 例外的是针对CE1, 在 $0.51 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下, 和针对CE2, 在 $W/F=0.20$ 和 $0.51 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下进行测试。

[0259] 对比例2 (CE2, Fe-Sb-U基混合氧化物)

[0260] 根据美国专利7,763,225 (其揭示了丙烯氨氧化催化剂), 通过沉淀方法, 制备Fe-Sb-U基混合氧化物催化剂。在370℃, NH_3 (7vol.%), CH_3OH (6.9vol.%), O_2 (13vol.%) 的进料组合物下, 且用氮气平衡和分别在 $W/F=0.2$ 和 $0.51 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 条件下测试催化剂。这一催

化剂在W/F 0.20 (g · s) /ml下展现出比在W/F=0.51 (g · s) /ml下低的HCN产率。从0.20增加W/F到0.51轻微增加CH₃OH转化率和HCN产率。为了比较,在表1和图3中也列出了结果。

[0261] 实施例1 (E1, FeMo_{0.47.79}Bi_{0.13}Cr_{0.07}Co_{2.89}Sb_{0.26}Gd_{2.0}Mg_{1.17}Ru_{1.0}Si_{33.48}O_x)

[0262] 通过搅拌1250ml去离子水,然后添加有7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 15.8g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 17g Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, 5.64g Mg(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.1g SbCl₃, 3.84g RuCl₃, 和1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O与20ml按体积计HNO₃ (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。通过搅拌500ml去离子水,然后添加有159.334g七钼酸铵 (AHM) 和94.6g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。添加混合物A与氨 (28-30%) 和去离子水的50/50混合物到pH为7.8-8.2的混合物B中,形成催化剂前体的沉淀浆料。过滤该沉淀浆料,然后在120℃下干燥过夜,得到干燥粉末。将该干燥粉末转移到在300℃下预热的烘箱内1小时,并在从300℃到550℃的10℃/min的加热速率下,在550℃下煅烧3小时。然后所得煅烧过的粉末直接用作催化剂以供测试。在370℃, W/F=0.2 (g · s) /ml和NH₃ 7 (vol. %), CH₃OH (6.9vol. %), O₂ (13vol. %) 的进料组合物,并用氢气平衡下测试催化剂。结果展示出91.7%的CH₃OH转化率和86.7%的HCN选择率。HCN产率为79.5%。

[0263] 实施例2 (E2, FeMo_{0.47.79}Bi_{0.13}Cr_{0.07}Ni_{2.89}Sn_{0.22}Sb_{0.26}Gd_{2.0}Re_{0.26}Ce_{0.22}Ru_{1.0}Si_{34.88}O_x)

[0264] 类似于实施例1,使用1250ml去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 15.8g Ni(NO₃)₃ · 6H₂O, 17g Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.8g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.45g SnCl₄ · 5H₂O, 1.12g SbCl₃, 3.84g RuCl₃, 和1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O与20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。类似于实施例1,使用159.334g七钼酸铵 (AHM), 2.12g NH₄ReO₄, 和98.6g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。后续的混合,沉淀,过滤,干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出89.3%的CH₃OH转化率和85.6%的HCN选择率。HCN产率为76.4%。

[0265] 实施例3 (E3, FeMo_{0.47.79}Bi_{0.13}Cr_{0.07}Mn_{0.26}Re_{0.26}Ce_{0.22}Ru_{1.0}Si_{24.36}O_x)

[0266] 类似于实施例1,使用1250ml去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 1.8g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.23g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, 2.12g NH₄ReO₄, 3.84g RuCl₃, 和1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O与20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。类似于实施例1,使用159.33g七钼酸铵 (AHM) 和68.84g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。后续的混合,沉淀,过滤,干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出87.0%的CH₃OH转化率和84.1%的HCN选择率。HCN产率为73.2%。

[0267] 实施例4 (E4, Mo_{0.47.79}FeBi_{0.13}Cr_{0.07}Ce_{0.22}Co_{2.89}Mg_{1.17}Mn_{0.26}O_x)

[0268] 类似于实施例1,使用1250ml去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 1.77g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 15.46g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 5.49g Mg(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.21g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, 和1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O与20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。类似于实施例1,使用159.39g七钼酸铵 (AHM) 和62.5g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。后续的混合,沉淀,过滤,干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出83.5%的CH₃OH转化率和89.8%的HCN选择率。HCN产率为75.0%。

[0269] 实施例5 (E5, Mo_{0.47.79}FeBi_{0.13}Cr_{0.07}Ni_{2.89}Zn_{2.89}Sb_{0.26}Mg_{1.17}Re_{0.26}Ru_{1.0}Si_{32.42}O_x)

[0270] 类似于实施例1,使用1250ml去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ ·

9H₂O, 15.8g Ni(NO₃)₃ · 6H₂O, 16.17g Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 5.64g Mg(NO₃)₃ · 6H₂O, 2.12g NH₄ReO₄, 3.84g RuCl₃, 1.11g SbCl₃, 和 1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 与 20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的 50/50 混合物的混合物, 制备混合物A。通过搅拌 500ml 去离子水, 然后添加有 159.33g 七钼酸铵 (AHM) 和 91.6g 氧化硅溶胶 (40wt% 氧化硅), 制备混合物B。后续的混合, 沉淀, 过滤, 干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出 77.1% 的 CH₃OH 转化率和 87.3% 的 HCN 选择率。HCN 产率为 67.4%。

[0271] 实施例6 (E6, Mo_{47.79}FeBi_{0.13}Cr_{0.07}Ni_{2.89}Zn_{2.89}Mn_{0.26}Sn_{0.22}Sb_{0.26}Gd_{2.0}Si_{31.36}O_x)

[0272] 类似于实施例1, 使用 1250ml 去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 15.8g Ni(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.22g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, 17g Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, 1.45g SnCl₄ · 5H₂O, 1.12g SbCl₃, 和 1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 与 20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的 50/50 混合物的混合物, 制备混合物A。通过搅拌 500ml 去离子水, 然后添加有 159.33g 七钼酸铵 (AHM) 和 88.6g 氧化硅溶胶 (40wt% 氧化硅), 制备混合物B。后续的混合, 沉淀, 过滤, 干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出 81.7% 的 CH₃OH 转化率和 86.7% 的 HCN 选择率。HCN 产率为 70.8%。

[0273] 对比例3 (CE3, FeMo_{47.79}Bi_{0.13}Cr_{0.07}Ni_{2.89}Cu_{2.89}Mn_{0.26}Gd_{2.0}Mg_{1.17}Re_{0.26}Si_{35.75}O_x)

[0274] 类似于实施例1, 使用 1250ml 去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 15.8g Ni(NO₃)₃ · 6H₂O, 12.64g Cu(NO₃)₂ · 6H₂O, 1.23g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, 5.64g Mg(NO₃)₃ · 6H₂O, 17g Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, 和 1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 与 20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的 50/50 混合物的混合物, 制备混合物A。类似于实施例4, 使用 159.33g 七钼酸铵 (AHM), 2.12g NH₄ReO₄, 和 101g 氧化硅溶胶 (40wt% 氧化硅), 制备混合物B。后续的混合, 沉淀, 干燥和煅烧步骤相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出 51.4% 的 CH₃OH 转化率和 13.9% 的 HCN 选择率。HCN 产率为 7.1%。

[0275] 对比例4 (CE4, Mo_{47.79}FeBi_{0.13}Cr_{0.07}Ni_{2.89}Zn_{2.89}Co_{2.89}Gd_{2.0}Re_{0.26}Si_{38.44}O_x)

[0276] 类似于实施例1, 使用 1250ml 去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 15.8g Ni(NO₃)₃ · 6H₂O, 16.2g Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 15.8g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 17g Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, 和 1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 与 20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的 50/50 混合物的混合物, 制备混合物A。类似于实施例4, 使用 159.33g 七钼酸铵 (AHM), 2.12g NH₄ReO₄, 和 108.6g 氧化硅溶胶 (40wt% 氧化硅), 制备混合物B。后续的混合, 沉淀, 干燥和煅烧步骤相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出 27.9% 的 CH₃OH 转化率和 85.3% 的 HCN 选择率。HCN 产率为 23.8%。

[0277] 对比例5 (CE5, Mo_{47.79}FeBi_{0.13}Cr_{0.07}Cu_{2.89}Zn_{2.89}Co_{2.89}Mn_{0.26}Mg_{1.17}Si_{32.67}O_x)

[0278] 类似于实施例1, 使用 1250ml 去离子水, 7.6g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 0.56g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, 12.64g Cu(NO₃)₂ · 6H₂O, 1.22g Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, 16.17g Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 5.644g Mg(NO₃)₃ · 6H₂O, 15.82g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 和 1.16g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 与 20ml HNO₃ (70%) 和去离子水的 50/50 混合物的混合物, 制备混合物A。类似于实施例1, 使用 159.33g 七钼酸铵 (AHM), 和 92.3g 氧化硅溶胶 (40wt% 氧化硅), 制备混合物B。后续的混合, 沉淀, 干燥和煅烧步骤相同。在与实施例1相同的条件下测试催化剂。结果展示出 50.8% 的 CH₃OH 转化率和 62.5% 的 HCN 选择率。HCN 产率为 31.8%。

[0279] 实施例7 (E7, FeMo_{47.79}Bi_{0.13}Cr_{0.07}Ce_{0.22}Co_{2.89}Mg_{1.17}Mn_{0.26}Ti_{14.64}O_x)

[0280] 通过搅拌1250ml去离子水,然后添加有7.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.56g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1.77g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15.46g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.49g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.21g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 和1.16g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与20ml HNO_3 (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。通过搅拌500ml去离子水,然后添加有159.39g七钼酸铵(AHM),和25g二氧化钛粉末(TiO_2 ,约88%),制备混合物B。将混合物A和 NH_3 (28-30%) 与去离子水的50/50混合物添加到pH为7.8-8.2的混合物B中,形成催化剂前体的沉淀浆料。在使用1000ml去离子水的洗涤辅助下,过滤该沉淀浆料。后续的干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在400℃下测试催化剂,且其他条件与实施例1中的那些相同。结果展示出97.6%的 CH_3OH 转化率和75.8%的HCN选择率,且也列于表2中。

[0281] 实施例8 (E8, $\text{FeMo}_{47.79}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Ce}_{0.22}\text{Co}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{Mn}_{0.26}\text{Si}_{22.12}\text{O}_x$)

[0282] 类似于实施例7,制备实施例8,但在制备混合物B中,使用25g SiO_2 粉末(高表面积, $\text{BET SA}=730\text{m}^2/\text{g}$),替代 TiO_2 粉末。所有其他制备条件与实施例7中的那些相同。在与实施例7中的那些相同的条件下测试催化剂。结果展示出92.1%的 CH_3OH 转化率和74.6%的HCN选择率,且也列于表2中。

[0283] 表2.

对于 CH_3OH 氨氧化, 添加各种载体的测试结果								
实施例	流出物产物, %							
	CO_2	NH_3	CH_3OH	O_2	HCN	CO	X CH_3OH , %	Y HCN, %
[0284] E7 (TiO_2)	0.95	3.12	0.13	6.49	4.16	0.25	97.6	75.8
E8 (SiO_2)	0.85	2.64	0.48	6.71	4.57	0.22	92.1	74.6
E9	0.26	2.99	1.60	8.04	4.31	0.04	74.2	69.4

[0285] 备注:E9没有载体添加。

[0286] 实施例9 (E9, $\text{FeMo}_{47.79}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Ce}_{0.22}\text{Co}_{2.89}\text{Mg}_{1.17}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_x$)

[0287] 类似于实施例7,制备实施例9,但没有添加 TiO_2 粉末。通过搅拌500ml去离子水,并且然后添加有159.39g七钼酸铵(AHM),制备混合物B。在过滤中没有使用去离子水,和所有其他制备条件与实施例7中的那些相同。在与实施例7中的那些相同的条件下测试催化剂。结果展示出74.2%的 CH_3OH 转化率和69.4%的HCN产率。表2比较了实施例7,8,和9的结果。

[0288] 实施例10 (E10, $\text{FeMo}_{47.79}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sn}_{1.12}\text{Sb}_{0.76}\text{Si}_{24.91}\text{O}_x$)

[0289] 类似于实施例1,使用7.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.56g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 3.26g SbCl_3 , 7.4g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 和1.16g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,制备混合物A。类似于实施例1,使用159.334g七钼酸铵(AHM),和使用70.4g氧化硅溶胶(40wt%氧化硅),制备混合物B。后续的混合,沉淀,过滤,干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在 $W/F=0.025(\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 和 NH_3 (9.2vol. %), CH_3OH (8.0vol. %), O_2 (12vol. %) 的进料组合物下,并在各种温度下用氢气平衡,测试催化剂。结果展示出在400℃下,71.9%的 CH_3OH 转化率和67.5%的HCN产率。在图4A和4B中展示出额外的结果。

[0290] 实施例11 (E11, $\text{FeMo}_{2.17}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.53}\text{Sn}_{0.48}\text{Si}_{22.65}\text{O}_x$)

[0291] 类似于实施例1,使用3000ml去离子水和76.0g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5.60g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 29.0g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 22.3g SbCl_3 , 和11.6g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与100ml HNO_3 (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。没有添加七钨酸铵 (AHM) 到混合物B中。通过搅拌4000ml去离子水,然后添加有640g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。在混合并沉淀之后,过滤沉淀浆料,得到总计1950.4g湿沉淀。将约79.52g湿沉淀与2.766g三氧化钼一起添加并混合1小时。后续的干燥和煅烧步骤与实施例10相同。在与实施例10中的那些相同的条件下测试催化剂。结果展示出在400℃下,76.4%的 CH_3OH 转化率和65.7%的HCN产率。在图4A和4B中展示了额外的结果。

[0292] 实施例12 ($\text{E12}, \text{FeMo}_{2.81}\text{Bi}_{0.13}\text{Cr}_{0.07}\text{Sb}_{0.76}\text{Sn}_{1.12}\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{3.11}\text{Si}_{14.95}\text{O}_x$)

[0293] 使用200ml去离子水和7.64g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.56g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7.4g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3.27g SbCl_3 , 和1.16g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与10ml HNO_3 (70%) 和去离子水的50/50混合物的混合物,制备混合物A。使用400ml去离子水,11.3g氧化铈掺杂的氢氧化锆 (25.5% CeO_2) 和42.25g氧化硅溶胶 (40wt%氧化硅),制备混合物B。在混合并沉淀之后,过滤沉淀浆料,得到总计102g湿沉淀。将约54.59g湿沉淀与4.71g钼酸一起添加并混合1小时。后续的干燥和煅烧步骤与实施例1相同。在实施例19, 20, 和21中列出的条件下,测试催化剂。

[0294] 实施例13 (E1催化剂的温度优化研究)

[0295] 在350℃, 375℃, 400℃, 425℃, 450℃, 475℃和500℃和 $W/F=0.05 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下,采用用氢气平衡的含 NH_3 (7vol.%), CH_3OH (6.9vol.%), 和 O_2 (13vol.%) 的进料组合物,测试E1催化剂。在图5中展示了试验结果。该结果表明 CH_3OH 转化率随温度增加,和HCN选择率出乎意料地随350℃至400℃之间的温度增加且在高于400℃的温度下开始下降。在425℃下出乎意料地实现最大HCN产率。

[0296] 实施例14 (E1催化剂的 CH_3OH 和 NH_3 使用效率)

[0297] 在350℃至450℃的温度和 $W/F=0.097 (\text{g} \cdot \text{s})/\text{ml}$ 下测试E1催化剂。进料组合物为 NH_3 (7vol.%), CH_3OH (6.9vol.%), 和 O_2 (13vol.%) 并用氢气平衡。在图6A和6B中展示了试验结果。该结果还表明 CH_3OH 和 NH_3 转化率之间的线性关系。在425℃下和425℃以上的温度下其使用率超过95%。

[0298] 实施例15 (E15,在单块物上涂布E10催化剂)

[0299] 将6" x 6"的标准230cpsi单块物钻孔成1.5" x 6"片的芯。正如所描述的,将约1.32kg E10催化剂粉末与3.98kg去离子水一起添加并球磨24小时,制造固体含量为约25wt%的浆料。在每一浸涂之后,在20psi下通过气刀移除过量液体。在150℃下干燥涂布的单块物1小时和最后在550℃下煅烧3小时,得到样品。重复以上的浸涂和干燥步骤两次,最终获得约0.11g/cc单块物体积的目标催化剂负载。

[0300] 实施例16 (在固定床单块物反应器内模拟的AN反应器流出物试验)

[0301] 在含有1% CH_3OH , 1% NH_3 , 3%AN, 4% O_2 和剩余部分 N_2 的模拟的AN反应器流出物内,测试根据实施例15中描述的方法涂布的单块物。将到达这一催化剂单块物反应器中的进料设定在351℃和20psig下,并维持 4.1s^{-1} 的空塔空间速度。在这些条件下,实现99.8%的 CH_3OH 转化率和97.1%的 NH_3 转化率以及88.6%的HCN产率和可忽略不计的AN燃烧。

[0302] 实施例17 (在固定床单块物反应器内,在不存在 CH_3OH 情况下 NH_3 的分解)

[0303] 重复实施例16中的单块物和试验条件,例外的是在405℃下进入且在进料内没有CH₃OH。用于这一试验的进料组合物为1%NH₃,4%AN,4%O₂,并在377℃,405℃和430℃与19.4psig下用N₂平衡。在这些条件下,实现在377℃下78%的NH₃转化率和在405℃与430℃下100%的NH₃转化率以及可忽略不计的AN燃烧。既不产生显著量也不产生可检测量的NO_x和N₂O。预期大多数NH₃氧化成N₂和水。在表3中列出了结果。

[0304] 表3.

[0305]

AN/O ₂ 中和用 N ₂ 平衡的 O ₂ 流中的氨分解				
试验	进料	温度 (℃)	NH ₃ 转化率	AN 燃烧
实施例 17	1% NH ₃ , 4% AN, 4% O ₂	377	78%	可忽略不计
实施例 17	1% NH ₃ , 4% AN, 4% O ₂	405	100%	可忽略不计
实施例 17	1% NH ₃ , 4% AN, 4% O ₂	430	100%	可忽略不计
实施例 18	1% NH ₃ , 4% O ₂	398	100%	不适用

[0306] 实施例18(在固定床单块物反应器内O₂内的NH₃分解)

[0307] 重复实施例17中的单块物和试验条件,例外的是在398℃进入且在进料中没有AN。用于这一试验的进料组合物为1%NH₃,4%O₂,并在398℃和19.6psig下用N₂平衡。在这些条件下,实现100%的NH₃转化率。既不产生显著量也不产生可检测量的NO_x和N₂O。预期大多数NH₃氧化成N₂和水。在表3中列出了结果。

[0308] 实施例19(在填充的固定床反应器内的模拟AN反应器流出物试验)

[0309] 在450℃和W/F=0.025(g·s)/ml下测试E10催化剂。在进料内存在和不存在AN情况下进行试验。E10是煅烧的粉末样品,且在任何其他载体或载剂上没有涂布和/或施加。在表4中列出了反应器进料和流出物组合物。在流出物内仅仅存在CO和CO₂浓度的轻微变化,当添加AN到反应器进料中时,从而表明在本发明的方法中AN实际上没有被氧化。

[0310] 表4.

[0311]

在填充的固定床反应器内模拟的 AN 反应器流出物的测试结果									
	进料和/或流出物产物, %							CH ₃ OH	HCN
	CO ₂	NH ₃	CH ₃ OH	O ₂	HCN	CO	AN	转化率	选择率
进料		7.0	6.9	17.9				—	—
流出物	0.18	1.37	0.03	8.41	6.37	0.10	0.00	99.58%	95.80%
进料		7.0	6.9	17.9			0.79	—	—
流出物	0.20	2.09	0.02	10.48	5.14	0.05	0.79	99.56%	95.24%

[0312] 实施例20(在E12上出乎意料的高活性和选择性)

[0313] 在325℃至450℃的温度,W/F=0.0083(g·s)/ml,和用氦气平衡的NH₃(2.8vol.%),CH₃OH(1.49vol.%),O₂(4.97vol.%),AN(2.18vol.%)的进料组合物下测试E12催化剂。在图7中展示了结果。CH₃OH转化率和HCN产率随反应温度增加而增加。在400℃下实现约90%的HCN选择率和产率,和在450℃下实现>97%的HCN选择率和产率。

[0314] 实施例21(在E12上由丙腈(PN)氨氧化制备HCN)

[0315] 在范围为350℃至475℃的温度,W/F=0.2(g·s)/ml,和用氦气平衡的O₂(10.1vol.%),NH₃(6.10vol.%),丙腈(PN)(4.1vol.%)的进料组合物下测试E12催化剂。

使用下式计算PN转化率：

$$[0316] \quad X_{PN} = (1 - [PN]_{\text{出}} / [PN]_{\text{进}}) * 100\%$$

[0317] 其中 $[PN]_{\text{进}}$ 是在进料内的PN浓度(单位vol. %), 和 $[PN]_{\text{出}}$ 是流出物内的PN浓度(单位vol. %)。使用下式计算对HCN的选择率：

$$[0318] \quad S_{HCN} = ([HCN]_{\text{出}} / ([CO]_{\text{出}} + [CO_2]_{\text{出}} + [HCN]_{\text{出}} + 2 * [PN]_{\text{出}})) * 100\%$$

[0319] 其中 $[CO]_{\text{出}}$, $[CO_2]_{\text{出}}$, $[HCN]_{\text{出}}$ 和 $[PN]_{\text{出}}$ 是在反应器流出物内的浓度(vol. %)。在图8中展示了试验结果。

[0320] 实施例22(由EtOH氨氧化制备HCN和ACN)

[0321] 在范围为350℃至500℃的温度下, 在 $W/F = 0.2 \text{ (g} \cdot \text{s) / ml}$ 下测试E12催化剂。进料的组合物是 O_2 (9.6vol. %), NH_3 (6.17vol. %), EtOH (7vol. %)。使用下式计算EtOH转化率：

$$[0322] \quad X_{EtOH} = (1 - [EtOH]_{\text{出}} / [EtOH]_{\text{进}}) * 100\%$$

[0323] 其中 $[EtOH]_{\text{进}}$ 是在进料内EtOH的浓度(单位vol. %), 和 $[EtOH]_{\text{出}}$ 是在流出物内的EtOH浓度(vol. %)。使用下式计算对HCN和ACN的选择率：

$$[0324] \quad S_{HCN} = ([HCN]_{\text{出}} / ([CO]_{\text{出}} + [CO_2]_{\text{出}} + [HCN]_{\text{出}} + 2 * [ACN]_{\text{出}})) * 100\%$$

$$[0325] \quad S_{ACN} = ([ACN]_{\text{出}} / ([EtOH]_{\text{进}} - [EtOH]_{\text{出}})) * 100\%$$

[0326] 其中 $[CO]_{\text{出}}$, $[CO_2]_{\text{出}}$, $[HCN]_{\text{出}}$, 和 $[ACN]_{\text{出}}$ 是在反应器流出物内的浓度(vol. %)。在图9中展示了试验结果。该结果表明EtOH转化成HCN和ACN。

[0327] 实施例23(由丙酮氨氧化制备HCN和ACN)

[0328] 在范围为350℃至475℃的温度下, 在 $W/F = 0.2 \text{ (g} \cdot \text{s) / ml}$ 下测试E12催化剂。进料组合物是 O_2 (9.6vol. %), NH_3 (6.10vol. %) 和丙酮 (5.1vol. %)。使用下式计算丙酮转化率：

$$[0329] \quad X_{\text{丙酮}} = (1 - [\text{丙酮}]_{\text{出}} / [\text{丙酮}]_{\text{进}}) * 100\%$$

[0330] 其中 $[\text{丙酮}]_{\text{进}}$ 是在进料内丙酮的浓度(单位vol. %), 和 $[\text{丙酮}]_{\text{出}}$ 是在流出物内的丙酮浓度(vol. %)。使用下式计算对HCN和ACN的选择率：

$$[0331] \quad S_{HCN} = ([HCN]_{\text{出}} / ([CO]_{\text{出}} + [CO_2]_{\text{出}} + [HCN]_{\text{出}} + 2 * [ACN]_{\text{出}})) * 100\%$$

$$[0332] \quad S_{ACN} = (2 * [ACN]_{\text{出}} / ([CO]_{\text{出}} + [CO_2]_{\text{出}} + [HCN]_{\text{出}} + 2 * [ACN]_{\text{出}})) * 100\%$$

[0333] 其中 $[CO]_{\text{出}}$, $[CO_2]_{\text{出}}$, $[HCN]_{\text{出}}$, 和 $[ACN]_{\text{出}}$ 是在反应器流出物内的浓度(vol. %) ; ACN代表丙腈。没有观察到除了 CO , CO_2 , ACN和HCN以外的产物。在图10中展示了试验结果。该结果表明丙酮转化成HCN和ACN。

[0334] 结果

[0335] 本发明的催化剂组合物将在模拟AN反应器流出物流内存在的未转化的 NH_3 和 O_2 有效地转化成增值产品HCN, 这在图1中作为本发明的在线加工说明, 且消除了对常规工艺借助酸中和移除 NH_3 的需求。正如本文描述的, 也可使用本发明的催化剂组合物和氨氧化工艺, 借助引入醇, 例如EtOH和/或腈, 和/或酮的氨氧化来增加AN反应器流出物内的HCN和腈产物, 例如ACN。

[0336] 根据图3和表1可看出, 与类似的对比催化剂组合物相比, 本发明的新型催化剂组合物在 CH_3OH 氨氧化条件下, 显示出较高的 CH_3OH 和 NH_3 转化率, 以及HCN选择率和产率。如图2所示的连续的DOE方法或类似方法超出表5中所进行的DOE研究的所列元素组合物范围或可在不背离本发明的范围的情况下对表5中的组合物进行额外的改性和变化。图4A和4B展示了在高和低的 Mo/Fe 摩尔比下, 相当的 CH_3OH 转化率和HCN产率, 从而表明可进一步优化和/

或改变来自各种源化合物的钼使用率,以实现改进的效能。

[0337] 表5.

DOE 研究的元素组合物范围		
元素	Fe=1 时的最小值	Fe=1 时的最大值
Mo	2.17	47.97
Bi	0.127	0.127
Cr	0.074	0.074
Fe	1	1
Ni	0	2.89
Cu	0	2.89
Zn	0	2.89
Co	0	2.89
Mn	0	0.26
Sn	0	1.22
Sb	0	0.76
Gd	0	2.00
Mg	0	1.17
Re	0	0.26
Ce	0	2.81
Ru	0	1.00
Ti	0	14.64
Zr	0	6.39
Al	0	12.73
Si	0	47.22

[0340] 表2说明未承载的催化剂提供高的HCN产率和引入载体,例如TiO₂和高表面积SiO₂到催化剂内进一步增加CH₃OH转化率和HCN产率。因此,本发明的催化剂可在有或无载体情况下执行。视需要,合适的载体包括,但不限于,氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铝及其混合物。

[0341] 在图5中说明了优化研究,其中在350℃至425℃下CH₃OH转化率随提高温度而增加,但HCN选择率从350至425℃几乎保持不变。在425℃下出乎意料地实现最大的HCN产率。类似地,也可优化其他反应条件,例如压力,空速,线速度,和停留时间,使用本发明的催化剂组合物,由氨氧化加工醇和/或腈成HCN,ACN,和/或对应的腈,实现较高的产物产率。

[0342] 在图6中所示的CH₃OH和NH₃使用效率清楚地表明CH₃OH转化率和NH₃转化率之间的线性关系,几乎1:1的反应效率。除了观察到的高HCN选择率,低的能耗(因热流出物转移热量到本发明工艺中所致),和避免硫酸铵废物以外,本发明的催化剂组合物还促进高的材料使用效率,低的能量和环境友好的氨氧化工艺。

[0343] 表3表明在固定床催化单块物反应器内,使用本发明的催化剂,AN燃烧是可忽略不

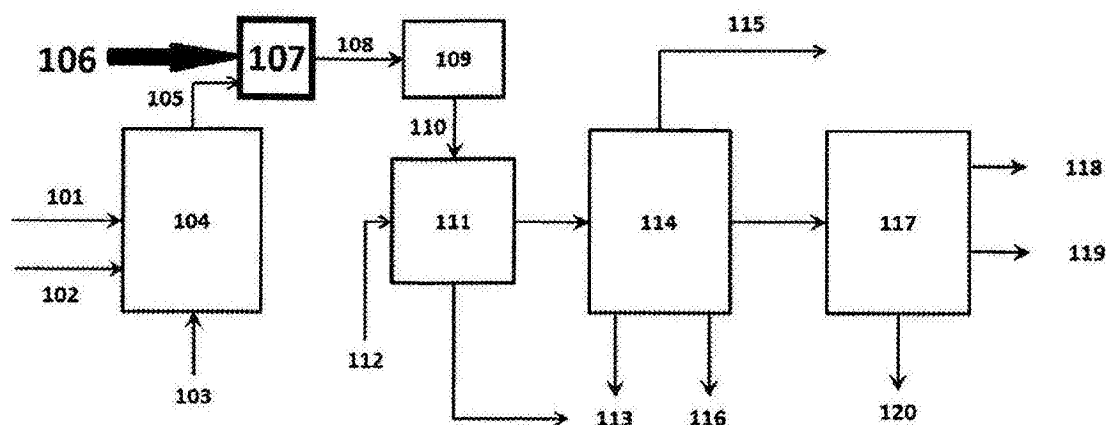
计的。在以上描述的本发明的CH₃OH氨氧化工艺中,AN燃烧或分解是非所需的。该结果清楚地表明,在AN制备反应器流出物内存在的AN产物在本发明随后的CH₃OH氨氧化工艺中,没有被破坏,燃烧和/或损坏。另外,在NH₃/AN/O₂/N₂进料内存在的NH₃在CH₃OH不存在情况下在405℃和430℃下完全(100%)转化成N₂。这些令人感兴趣的结果表明本发明的催化剂可完全氧化NH₃成N₂,且在进料内存在的AN没有燃烧。实际而言,本发明的催化剂可将AN反应器流出物内未转化的NH₃转化成为N₂,且在进料内存在的AN没有燃烧,进而避免未转化的NH₃通过酸中和和随后如常规实践那样分离并弃置。此外,在398℃下,在CH₃OH和AN不存在情况下,在NH₃/O₂/N₂进料内存在的NH₃也完全(100%)转化成N₂。这些结果表明,本发明的催化剂组合物也可在O₂/N₂,一种富氧环境内完全并选择性氧化NH₃仅仅成N₂。正因为如此,在从工业流出物,例如移动的排气源(其中包括机动车和卡车)和静态排气源(其中包括发电厂)中移除NH₃中,也可在与已有的贵金属催化剂如Pt-基催化剂相比,在显著较低的成本下使用本发明的催化剂。除了使用表3所示的催化剂涂布的单块物,可忽略不计的AN燃烧以外,正如表4中所说明的,使用催化剂粉末的结果不仅证实缺少可检测量的AN燃烧,而且揭示了CH₃OH转化率和HCN选择率和产率几乎不变和/或不受进料内存在的AN影响。

[0344] 图7中所示的结果描绘了在325℃至450℃之间的任何温度下高的CH₃OH转化率和出乎意料地高(接近于100%)的HCN选择率。这一观察结果说明下述事实:高的催化剂活性和高的HCN选择率是出乎意料的且本领域技术人员不可能预期到。正如图8-10所示的,可使用本发明的催化剂,分别由丙腈(PN),EtOH和丙酮氨氧化,制备HCN和HCN/ACN。来自PN的HCN选择率以及来自EtOH和丙酮氨氧化的HCN/ACN选择率是可接受的,但可借助优化催化剂组合物和测试条件来进一步增加。可借助使用具有变化的CH₃OH对EtOH之比的醇混合物,通过图1所示的本发明方法,控制HCN和ACN的相对量。可使用醇混合物,实现在AN制备期间HCN和ACN制备的增加。在进一步类似进行的试验中,可使用本发明的催化剂组合物和/或方法,实现氨氧化醇和/或腈和/或酮成HCN和/或相应的腈。

[0345] 除了在一级AN反应器的流出物流内存在的未转化的NH₃和/或O₂以外,还存在以工艺副产物形式存在的额外的组分,例如PN,ACN,丙烯醛,和甲基丙烯腈。在多个例举的实施方案中,AN燃烧是可忽略不计的。在实施例21中PN与NH₃反应制备HCN,此建议在一级AN反应器外部的二级反应器内,在本发明的催化剂组合物存在下,在反应器流出物内的额外组分能与未转化的NH₃和/或O₂反应,制备额外的HCN和/或腈。也可独立地提供来自一级氨氧化反应器流出物的以副产物形式存在的这些额外的有机化合物组分。额外的有机化合物组分包括以丙烯进料杂质形式存在或者以与丙烯共同进料到一级AN反应器中的形式的丙烷。在一级AN反应器外部的二级反应器内,在本发明的催化剂组合物和/或合适的氨氧化催化剂存在下,这一未转化的丙烷和/或丙烯可与未转化的NH₃和/或O₂反应,制备额外的HCN和AN。也可独立地提供在未转化的进料内存在的这些额外的组分,例如来自一级氨氧化反应器流出物的丙烯/丙烷和异丁烯/异丁烷。因此,当将CH₃OH注入至一级氨氧化反应器外部的二级反应器内时,未转化的NH₃和/或O₂与注入的CH₃OH和与在氨氧化反应器流出物内存在(或独立地提供)的任何额外的有机化合物组分二者反应,制备额外的HCN和腈。当醇或含醇混合物,腈或含腈混合物,酮或含酮混合物,醛或含醛混合物,羧酸或含羧酸混合物,酯或含酯混合物,醚或含醚混合物,它们的衍生物,或其混合物被注入至二级反应器内时,在一级氨氧化反应器的流出物流内存在的未转化的NH₃和/或O₂与(i)注入的有机化合物组分和(ii)在反

应器流出物内存在(或独立地提供)的任何额外的有机化合物组分(例如未转化的烷烃,烯烃,芳烃,醇,醛,它们的衍生物,其中包括腈和/或其混合物)二者反应,制备额外的HCN和腈。

[0346] 尽管就选择的实施方案揭示了本发明,但对本领域普通技术人员来说,显而易见的是,可在没有背离本文列出的其精神或范围的情况下对本发明做出变化和改性。本文提到的所有专利和其他出版物通过参考全文引入。



101. 丙烯/丙烷/ CH_3OH

102. 氮

103. 空气

104. 流化床AN反应器作为一级反应器

105. AN产物流

106. CH_3OH (液体/蒸气)

107. 二级反应器

108. 具有移除和在HCN中富集的 NH_3 的产物气体

109. 产物气体冷却器

110. 冷却的产物气体

111. 猝灭剂系统

112. 硫酸

113. 废水

114. AN/HCN回收系统

115. 粗ACN (任选)

116. 吸收剂流出物流

117. AN/HCN纯化系统

118. HCN产物

119. AN产物

120. 重质物料清洗

图1

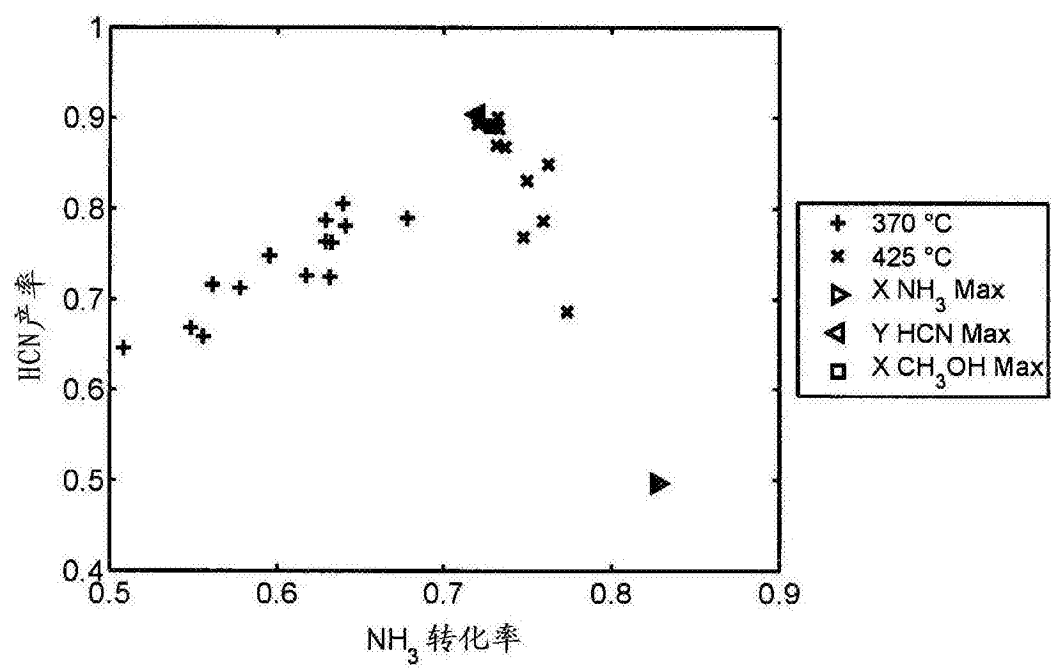


图2

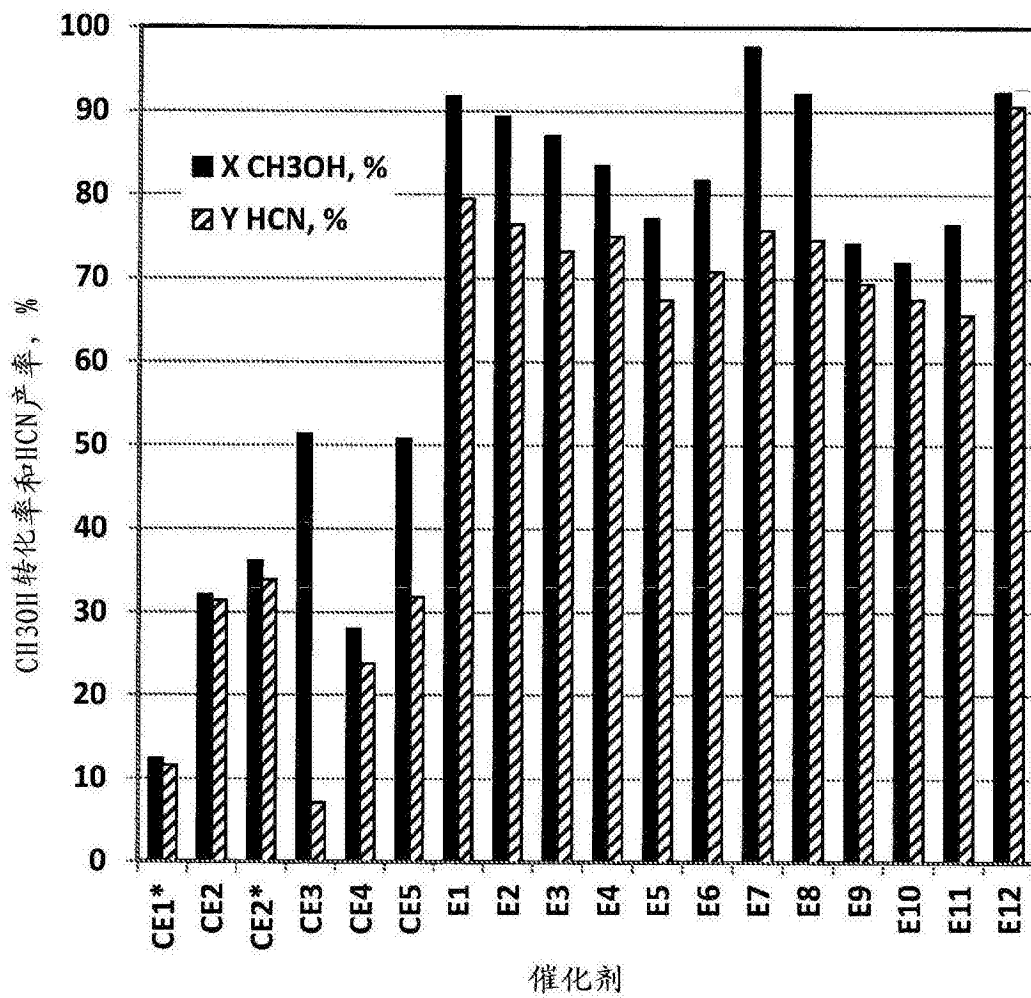


图3

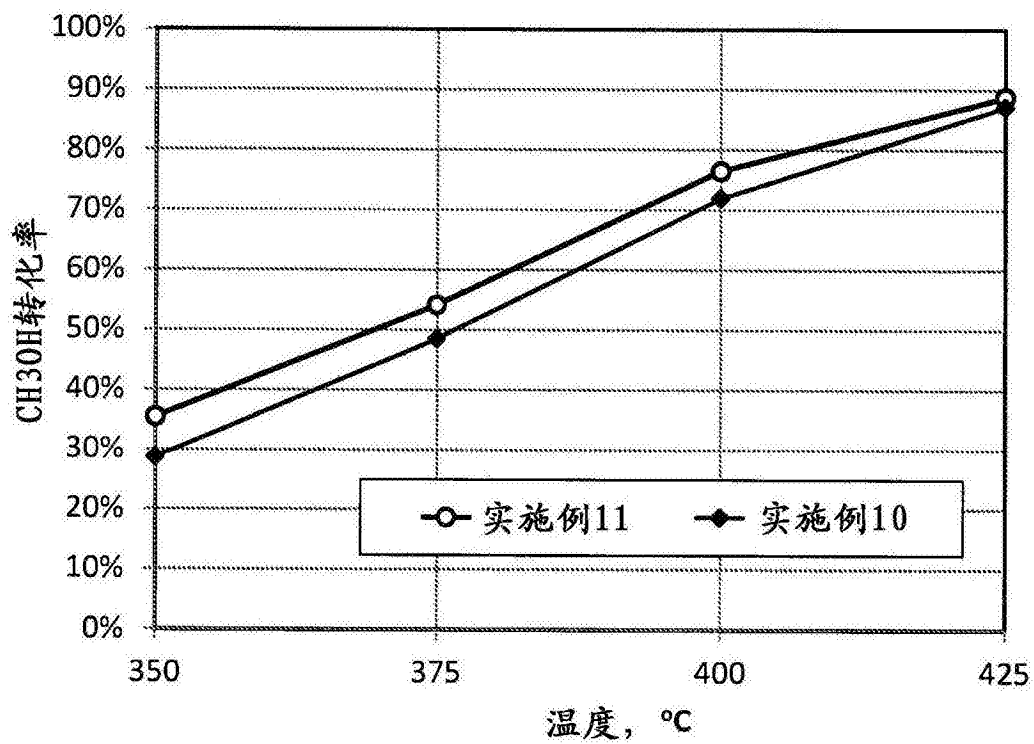


图4A

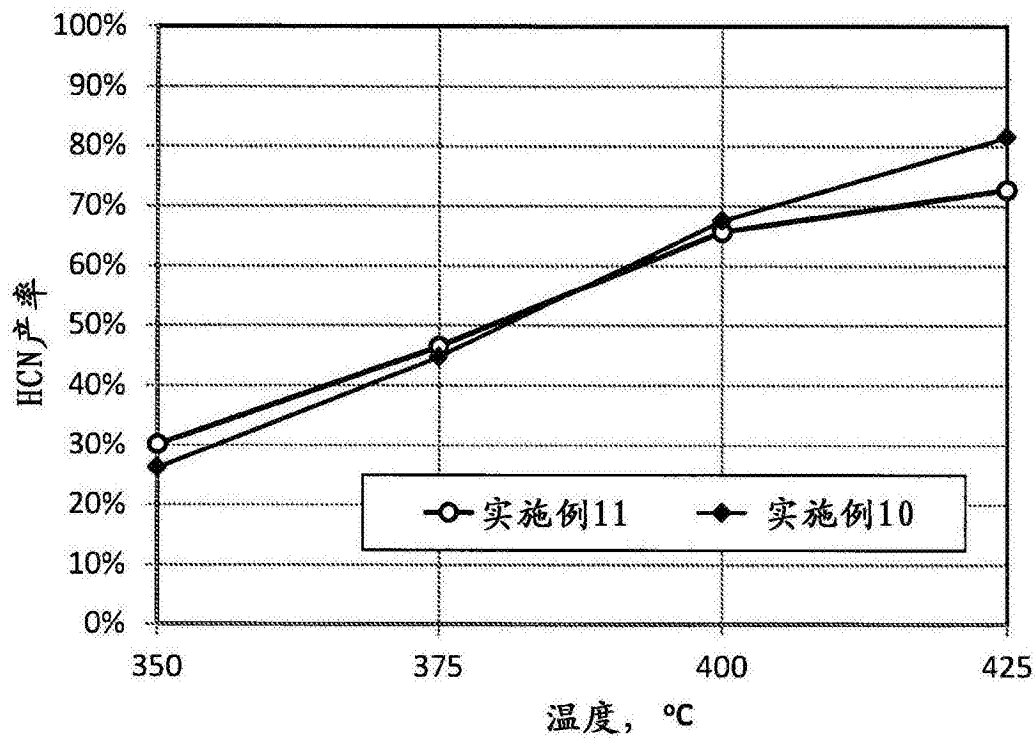


图4B

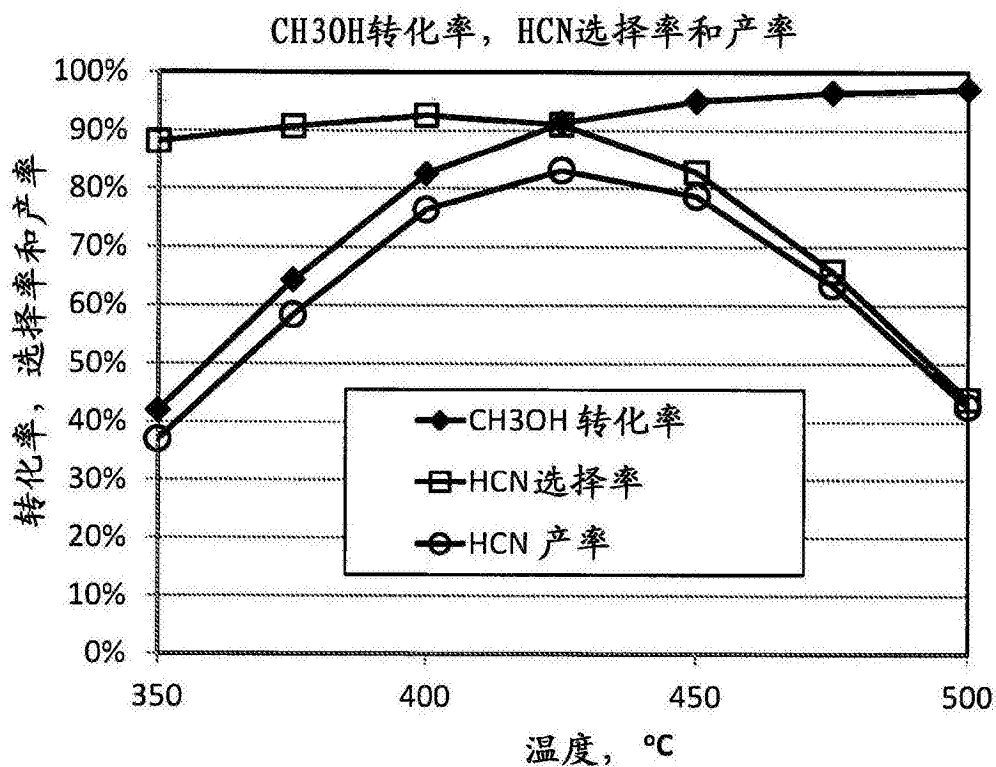


图5

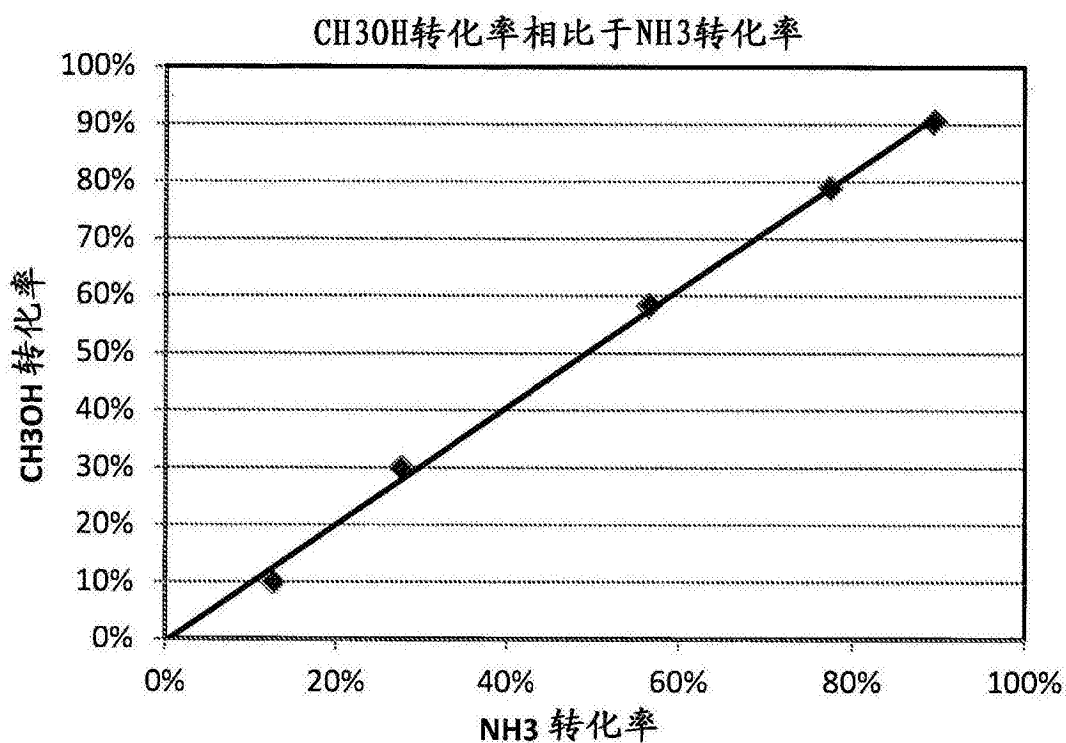


图6A

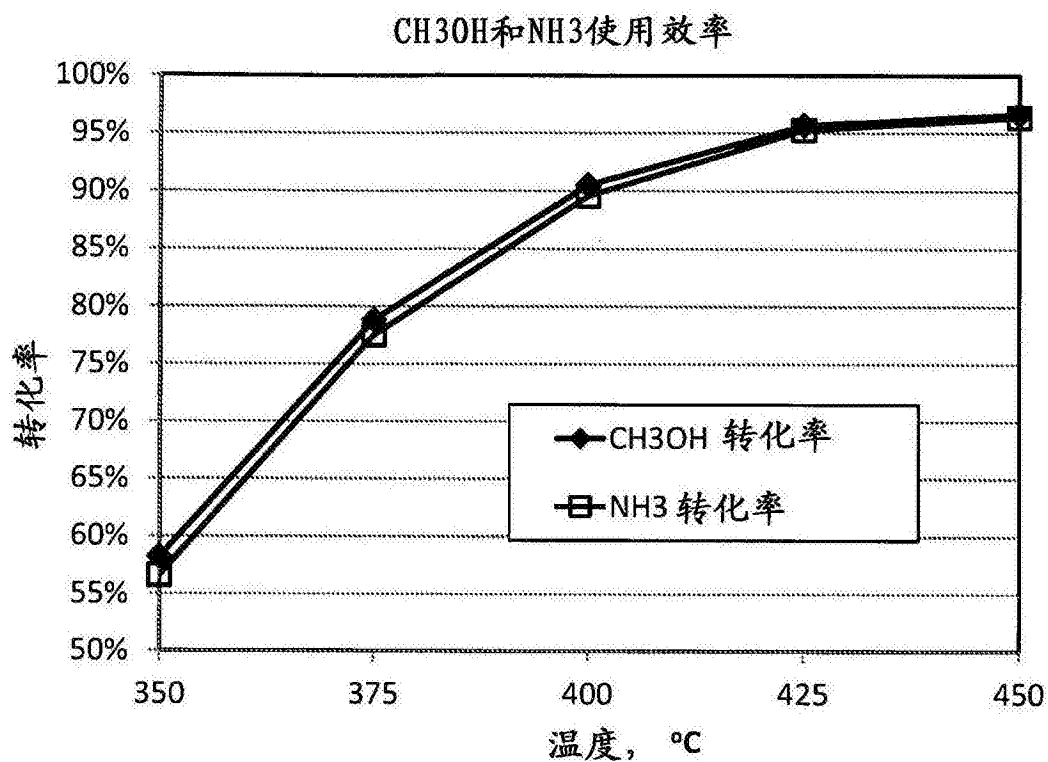


图6B

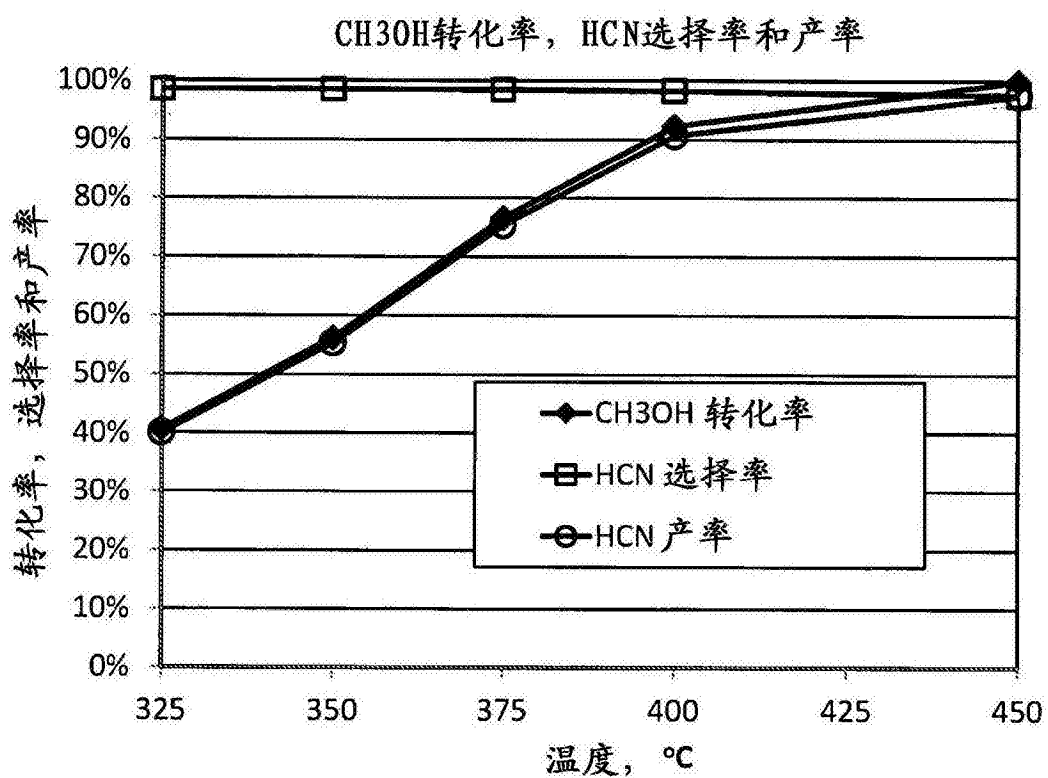


图7

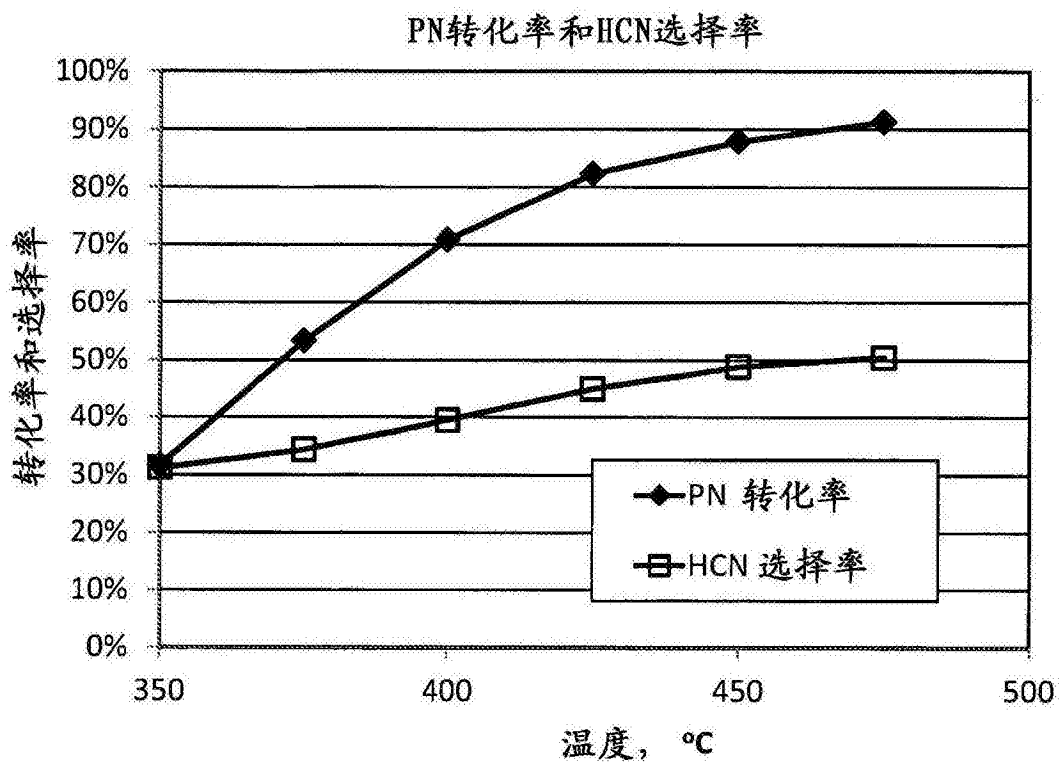


图8

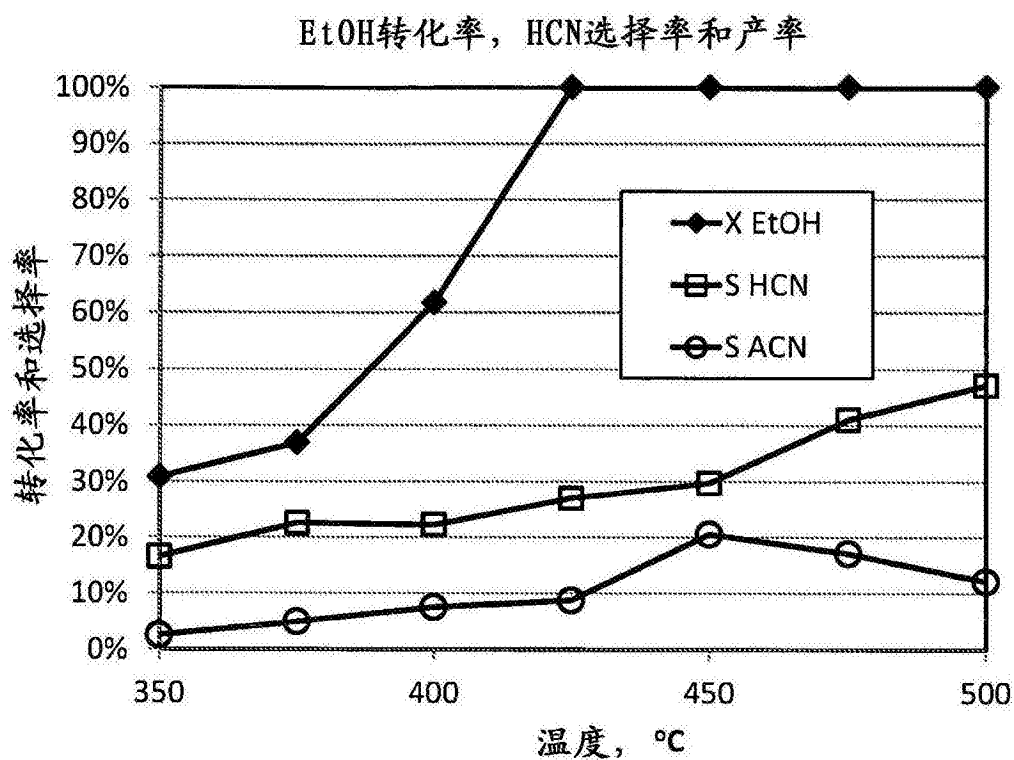


图9

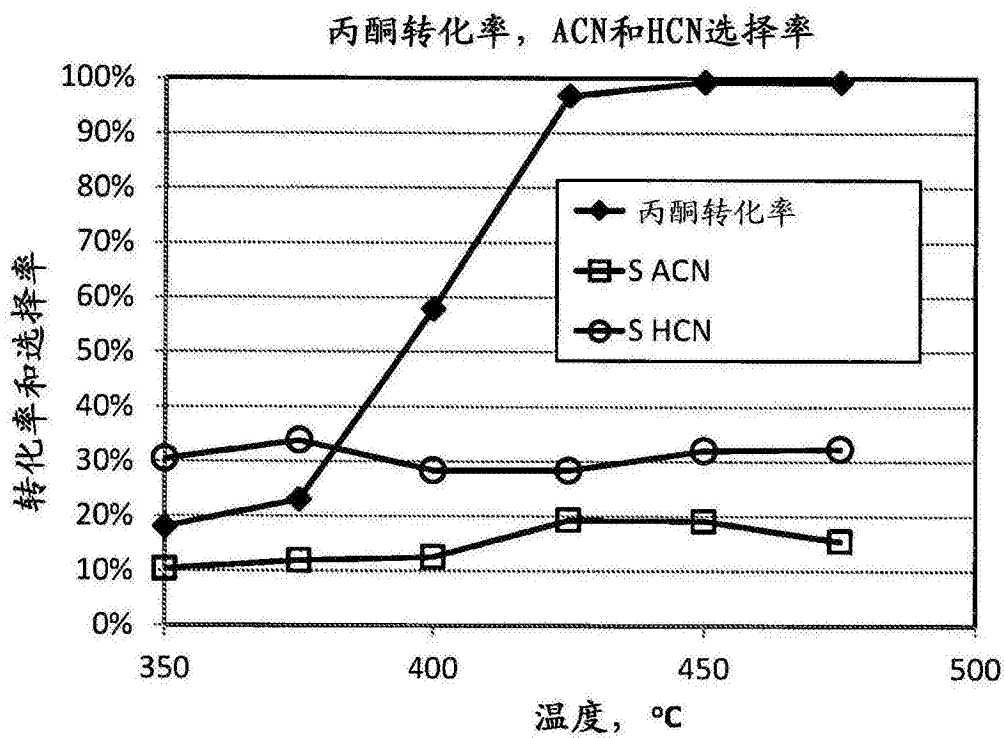


图10