



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308019 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201480021126.5

(22)申请日 2014.04.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105308019 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
1353478 2013.04.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2014/050924 2014.04.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/170604 FR 2014.10.23

(73)专利权人 科学研究国家中心
地址 法国巴黎
专利权人 里尔中央理工大学
里尔第一大学

(72)发明人 S·保罗 B·考特尼克
F·杜梅尼尔 C·李比希
W·赫尔德里奇 C·吉隆

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.
C07C 253/26(2006.01)

(56)对比文件
US 3197419 A,1965.07.27,
GB 2302291 A,1997.01.15,
Carsten Liebig等.Glycerol conversion
to acrylonitrile by consecutive
dehydration over WO₃/TiO₂ and
amoxidation over Sb-(Fe,V)-O.《Applied
Catalysis B: Environmental》.2012,第170-
182页.

审查员 吴俊威

权利要求书1页 说明书5页

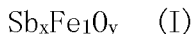
(54)发明名称

使用基于锑和铁的催化剂生产腈的方法

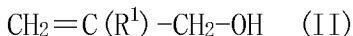
(57)摘要

本发明涉及式Sb_xFe₁O_y(I)的化合物(其中x为在0.4至1且包括0.4和1范围内,且y为在1.6至4且包括1.6和4范围内)作为催化下式(II)CH₂=C(R¹)-CH₂-OH(II)的醇(其中R¹代表氢原子或甲基)的氨氧化反应的催化剂的用途,以产生下式(III)CH₂=C(R¹)-C≡N(III)的腈,其中R¹具有与上式(II)中相同的含义,所述反应在气相中进行,所述气相包含至少氧和氨。本发明还涉及使用式(I)的化合物作为催化剂的式(II)的醇的氨氧化方法。

1. 下式 (I) 的化合物作为催化下式 (II) 的醇的氨氧化反应的催化剂的用途:



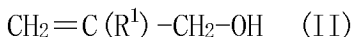
其中 x 在 0.4 至 1 且包括 0.4 和 1 范围内, 且 y 在 1.6 至 4 且包括 1.6 和 4 范围内,



其中 R^1 代表氢原子或甲基,

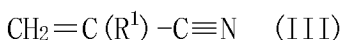
以产生下式 (III) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}\equiv\text{N}$ (III) 的腈, 其中 R^1 具有与上式 (II) 中相同的含义, 所述反应在气相中进行, 所述气相包含至少氧和氨。

2. 在催化剂存在下由醇生产腈的方法, 其特征在于其包括下式 (II) 的醇的氨氧化阶段:



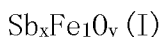
其中 R^1 代表氢原子或甲基,

以产生下式 (III) 的腈:



其中 R^1 具有与上式 (II) 中相同的含义,

所述反应在气相中进行, 所述气相包含至少氨和氧, 并在选自下式 (I) 的化合物的固体催化剂存在下进行:



其中 x 为在 0.4 至 1 且包括 0.4 和 1 范围内, 且 y 为在 1.6 至 4 且包括 1.6 和 4 范围内。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于 R^1 代表氢原子且其包含烯丙醇的氨氧化以产生丙烯腈的阶段。

4. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于所述催化剂选自 x 在 0.5 至 0.8 且包括 0.5 和 0.8 范围内的化合物。

5. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于式 (I) 的化合物选自 $x=0.6$ 的化合物。

6. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于所述氨氧化反应在 350 至 450 °C 范围内的温度下进行。

7. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于在反应温度和反应压力下计算的催化剂体积与注入反应器的气体的总体积流速的比率在 0.05 至 2 秒范围内。

8. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于, 在所述气相内, 式 (II) 的醇/氨摩尔比为在 1/1 至 1/4 范围内。

9. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于, 在所述气相内, 式 (II) 的醇/氧摩尔比为在 1/1.5 至 1/5 范围内。

10. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于使用式 (II) 的醇/氧/氨摩尔比为 1/3.5/3 的气相进行所述氨氧化反应。

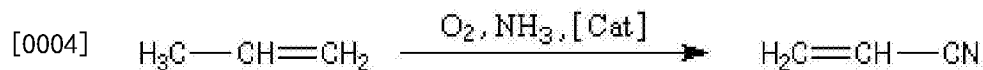
11. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于式 (I) 的催化剂被多孔固体载体负载。

使用基于铈和铁的催化剂生产腈的方法

[0001] 本发明涉及基于铈和铁的催化剂用于催化腈,特别是丙烯腈的生产的用途,以及在气相中在这种催化剂存在下生产腈,特别是丙烯腈的方法。

[0002] 氰基乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$),更常被称作丙烯腈,是可用作有机化学中的许多聚合物,特别是纺织纤维,如丙烯酸纤维、尼龙或合成橡胶或含氮弹性体(在与丁二烯共聚后)或高性能固体树脂(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)树脂)(在与丁二烯和苯乙烯共聚后)的制备中的单体的原材料。

[0003] 丙烯腈的工业生产现今依赖于丙烯或丙烷,两者都是来自化石资源的化合物。具体而言,丙烯腈的合成通常根据60年代开发并如例如专利申请GB 709 337中描述的“Sohio”法(取自Standard Oil of Ohio公司的名字)进行。这种方法包括根据下列反应在氨存在下进行丙烯的氧化(氨氧化):

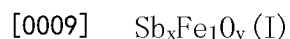


[0005] 这一反应在流化床反应器中、在通常350-400°C的高温下、在不存在水和存在基于铈和铁的催化剂的情况下在气相中进行。

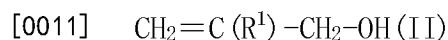
[0006] 但是,这种方法的缺点是使用成本价一直在上涨的丙烯。

[0007] 因此需要不依赖于丙烯、同时产生优异收率的丙烯腈制备方法。本发明人特别为自己设立了开发可由烯丙醇制造丙烯腈的方法的目标。此外,烯丙醇可以是生物来源的,这为此类方法提供环境优势,即使这后者没有证实是经济的。正是在这些研究过程中本发明人发现,使用基于铈和铁的特定催化剂特别能够催化在气相中由烯丙醇以极好收率制造丙烯腈的反应。

[0008] 本发明的第一个主题因此是下式(I)的化合物作为催化下式(II)的醇的氨氧化反应的催化剂的用途:



[0010] 其中x在0.4至1且包括0.4和1的范围内,且y在1.6至4且包括1.6和4的范围内,



[0012] 其中 R^1 代表氢原子或甲基,

[0013] 以产生下式(III) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}\equiv\text{N}$ (III) 的腈,其中 R^1 具有与上式(II)中相同的含义,所述反应在气相中进行,所述气相包含至少氧和氨。

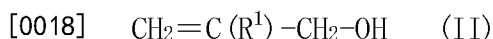
[0014] 上式(I)的催化剂的使用能够在气相中以极好收率进行式(II)的醇的氨氧化反应以产生式(III)的腈,其特别对应于丙烯腈。这一反应还能作为副产物获得丙烯醛(和通过丙烯醛的随后氧化,丙烯酸)、丙酮、乙醛、乙腈和丙醛,它们也可以增值,因为它们是化学工业中广泛使用的中间体。此外,鉴于这些产物各自不同的沸点(乙醛:22°C;丙醛:47°C;丙烯醛:52°C;丙酮:57°C;丙烯腈:77°C;乙腈:82°C;丙烯酸:147°C),它们的分离在理论上容易进行,例如甚至在专用的集成工艺内。

[0015] 此外,如上文提到,可以由可再生资源生产原材料(式(II)的醇),这可以省去化石资源来获得式(III)的腈,特别是丙烯腈。例如,甘油,其独自或作为与甲酸的混合物,可用

于根据文献中,特别是国际申请WO 2008/092115和WO 2011/08509中描述的在气相或液相中的各种催化法生产烯丙醇。

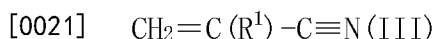
[0016] 例如,上式(I)的催化剂特别可根据Li K.-T.等人描述的方法(Applied Catalysis A:General,156,1997,117-130)制备。简言之,这种方法包括使铁盐,例如硝酸铁的酸性水溶液在大约80°C的温度下与氧化锑(Sb₂O₃)反应,然后使温度在80至90°C之间保持数小时以蒸发溶剂和获得糊状产物,其随后在大约100°C下干燥数天。所得催化剂粉末随后压成丸粒形式,随后将其研磨成粉末,优选在静态空气下在优选300至700°C的温度下煅烧至少30分钟。

[0017] 本发明的另一主题是在催化剂存在下由醇生产腈的方法,其特征在于其包括下式(II)的醇的氨氧化阶段:



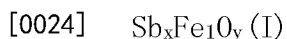
[0019] 其中R¹代表氢原子或甲基,

[0020] 以产生下式(III)的腈:



[0022] 其中R¹具有与上式(II)中相同的含义,

[0023] 所述反应在气相中进行,所述气相包含至少氮和氧,并在选自下式(I)的化合物的固体催化剂存在下进行:



[0025] 其中x在0.4至1且包括0.4和1的范围内,且y在1.6至4且包括1.6和4的范围内。

[0026] 本发明的方法在原材料(式(II)的醇,特别是烯丙醇)获自生物质的情况下可以摒弃化石资源进行。其在实施上简单(只有一个阶段)并且非常有选择性。其以大于80%的收率产生式(III)的腈,特别是丙烯腈(R¹=H)。反应副产物的分离可以根据本领域技术人员已知的技术进行且这些副产物也可以增值,因为它们都是化学工业中的有利的中间体。

[0027] 当R¹代表氢原子时,式(II)的醇是烯丙醇且式(III)的腈是丙烯腈。

[0028] 当R¹代表甲基时,式(II)的醇是甲基烯丙醇且式(III)的腈是甲基丙烯腈。

[0029] 根据本发明的一个优选实施方案,R¹代表氢原子。因此,根据这一优选实施方案,本发明的方法包含烯丙醇的氨氧化以产生丙烯腈的阶段。

[0030] 该催化剂优选选自x在0.5至0.8(包括0.5和0.8)范围内的式(I)的化合物。根据本发明特别优选的式(I)的催化剂选自x=0.6的化合物。

[0031] 该氨氧化反应优选在大于或等于大约400°C的温度下,更优选在大约350至450°C(包括350和450°C)范围内的温度下进行。

[0032] 根据本发明的方法的一个优选实施方案,该氨氧化反应在大气压下进行。

[0033] 接触时间被定义为在反应温度和反应压力下计算的催化剂体积(以毫升计)与注入反应器的气体的总体积流速(以毫升/秒计)的比率,其优选在大约0.05至2秒范围内,更优选在大约0.05至0.5秒范围内。

[0034] 在该气相内,式(II)的醇/氮摩尔比可以在大约1/1至1/4范围内。根据本发明的一个优选实施方案,使用式(II)的醇/氮摩尔比等于大约1/3的气相进行该氨氧化反应。

[0035] 在该气相内,式(II)的醇/氧摩尔比可以为在大约1/1.5至1/5范围内。根据本发明的一个优选实施方案,使用式(II)的醇/氧摩尔比等于大约1/3.5的气相进行该氨氧化反

应。

[0036] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,使用式(II)的醇/氧/氨摩尔比为大约1/3.5/3的气相进行该氨氧化反应。

[0037] 根据本发明的方法的一个具体实施方案并且尽管这决不是令人满意地进行氨氧化反应所必须的,但式(I)的催化剂可以被多孔固体载体负载。在这种情况下,该多孔固体载体可以选自基于二氧化硅的载体,特别是硅胶(CARiACT®型)或介孔结构化二氧化硅(例如SBA-15型介孔结构化二氧化硅)形式,以及选自基于混合氧化硅的载体,例如SiO₂-TiO₂或SiO₂-ZrO₂;和由碳化硅(SiC)制成的载体等。

[0038] 这样的多孔固体载体优选表现出在0.1立方厘米/克和2.0立方厘米/克之间(范围包括0.1立方厘米/克和2.0立方厘米/克),更优选在0.5立方厘米/克和1.5立方厘米/克之间(范围包括0.5立方厘米/克和1.5立方厘米/克)的平均孔隙率。

[0039] 在终止反应时,可以通过本领域技术人员已知的任何适当技术,例如通过蒸馏进行反应副产物的分离。

[0040] 通过下列实施例例示本发明,但其不限于此。

实施例

[0041] 在下列实施例中,使用下列原材料:

[0042] -97%草酸(Fluka),

[0043] -九水合硝酸铁(Sigma Aldrich),

[0044] -氧化锑(III)(Sigma Aldrich),

[0045] -99%烯丙醇(Fluka),

[0046] -氨(Praxair),

[0047] -氧(Alphagaz)。

[0048] 由这些原材料制备x=0.4至1的式(I)的催化剂。根据元素的电中性和/或化合价测定这些催化剂各自的y值。其不根据实验测量。

[0049] 在具有15毫米直径和120毫米长度的管式固定床反应器中在气相中进行丙烯腈的合成。通过热电偶精确调节和控制反应器的温度。

[0050] 实施例1

[0051] x=0.6的式(I)的催化剂的合成

[0052] 通过在搅拌下将2.21克草酸溶解在500毫升80℃的水中,制备0.05M溶液。一旦溶解完成,在使温度保持在80℃的同时将140.97克九水合硝酸铁添加到草酸溶液中。在九水合硝酸铁完全溶解后,加入30.51克氧化锑(III)。在搅拌下,在使温度保持在80℃的同时使所得溶液蒸发,直至获得粘稠溶液,其随后在烘箱中在120℃下干燥72小时。在干燥后,将所得产物压成丸粒形式,随后将其研磨以获得包含尺寸在250和630微米之间的粒子的粉状产物。这些粒子然后在静态空气下在观察到1℃/分钟的升温梯度的同时从环境温度煅烧到500℃,然后在500℃下保持8小时。随后使该催化剂留在烘箱中直至温度回到50℃。获得表现出0.6的Sb/Fe比(即x=0.6)的催化剂。

[0053] 实施例2

[0054] x=0.8的式(I)的催化剂的合成

[0055] 根据与上述实施例1相同的程序但使用2.21克草酸、27.7克九水合硝酸铁和8克氧化铈(III)制备 $x=0.8$ 的式(I)的催化剂。

[0056] 实施例3

[0057] $x=0.4$ 的式(I)的催化剂的合成

[0058] 根据与上述实施例1相同的程序但使用2.21克草酸、87.3克九水合硝酸铁和12.6克氧化铈(III)制备 $x=0.4$ 的式(I)的催化剂。

[0059] 实施例4

[0060] $x=1.0$ 的式(I)的催化剂的合成

[0061] 根据与上述实施例1相同的程序但使用2.21克草酸、22.2克九水合硝酸铁和8.0克氧化铈(III)制备 $x=1.0$ 的式(I)的催化剂。

[0062] 实施例5

[0063] 由烯丙醇合成丙烯腈

[0064] 将5克根据实施例1制成的催化剂置于固定床反应器中。用7.2重量%烯丙醇水溶液进行该反应。将反应器加热至400°C,然后在大气压下装入反应物(烯丙醇/ O_2 / NH_3)。反应物与催化剂的接触时间为0.1秒量级且反应时间为5小时。

[0065] 在反应器出口捕集在保持低温(-4°C)的鼓泡器中后,分析获自该反应的产物。随后在配有火焰电离检测器的气相色谱仪上分析所得液体。

[0066] 所用运行条件概括在下表I中:

[0067] 表I

[0068]

	对照(*)	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
烯丙醇/ O_2 / NH_3 摩尔比	1/1.6/0.4	1/1.6/0.4	1/3.5/0.8	1/3.5/1.5	1/3.5/3
烯丙醇的转化率	14%	87%	95%	99%	99%
%丙烯腈	0	17	38	52	63
%丙烯醛	24	52	43	26	3
%乙醛	16	5	4	1	1
%丙醛	21	5	4	0	<1
%乙腈	0	1	2	2	1

[0069] (*) :无催化剂的方法法:不是根据本发明

[0070] 这些结果证实,首先,为了在氨和氧存在下进行烯丙醇的氨氧化反应以产生丙烯腈,必须存在本发明的催化剂。此外,它们表明,本发明的催化剂的存在在相同运行条件下提高烯丙醇的转化率(从14%提高到87%),也提高对丙烯腈和对丙烯醛的选择性,分别从0%和24%提高到17%和52%。此外,根据本发明的方法的一个优选实施方案看出, NH_3 /烯丙醇摩尔比的提高可以进一步改进对丙烯腈的选择性以及烯丙醇的转化率。在此实施例的最佳实施条件下,烯丙醇的转化率为99%,且对丙烯腈的选择性为63%。

[0071] 实施例6

[0072] 由烯丙醇合成丙烯腈

[0073] 在此实施例中,根据上述实施例5中详细描述的方法在能使烯丙醇完全转化的运行条件下、使用根据实施例1制成的催化剂、在400或450°C的温度下、使用不同烯丙醇/NH₃摩尔比进行烯丙醇的氨氧化反应。

[0074] 反应时间为5小时。

[0075] 如同实施例5,在反应器出口捕集在保持低温(-4°C)的鼓泡器中后,分析获自该反应的产物。随后在配有火焰电离检测器的气相色谱仪上分析所得液体。

[0076] 所用运行条件概括在下表II和III中:

[0077] 表II

[0078]

	试验5	试验6	试验7
反应温度	400°C	450°C	450°C
接触时间(s)	0.1	0.1	0.16
烯丙醇/O ₂ /NH ₃ 摩尔比	1/3.5/2	1/3.5/1	1/3.5/2
烯丙醇的转化率	100%	100%	100%
%丙烯腈	67	51	76
%丙烯醛	11	24	9
%乙醛	1	1	1
%丙醛	1	1	1
%乙腈	4	2	3
碳平衡	97%	101%	101%

[0079] 表III

[0080]

	试验8	试验9	试验10
反应温度	450°C	400°C	400°C
接触时间(s)	0.1	0.16	0.16
烯丙醇/O ₂ /NH ₃ 摩尔比	1/3.5/3	1/3.5/1	1/3.5/3
烯丙醇的转化率	100%	100%	100%
%丙烯腈	83	50	76
%丙烯醛	4	27	1
%乙醛	<1	2	1
%丙醛	1	1	1
%乙腈	3	3	5
碳平衡	92%	93%	85%

[0081] 这些试验表明,对于在450°C下以0.1秒的接触时间和1/3的烯丙醇/NH₃摩尔比进行的试验8,获得在丙烯腈形成方面的选择性的最佳结果。随后在烯丙醇完全转化下获得83%的丙烯腈收率。