



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102329248 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201110190564. 2

(22) 申请日 2011. 07. 08

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区河北工业大学北
辰校区

(72) 发明人 赵继全 张月成 徐卫华 魏天宇

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(51) Int. Cl.

C07C 255/33(2006. 01)

C07C 253/00(2006. 01)

B01J 23/06(2006. 01)

B01J 23/80(2006. 01)

B01J 23/26(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种合成苯乙腈的方法及其使用的催化剂

(57) 摘要

本发明为一种催化合成苯乙腈的方法,该方法为氧化苯乙烯与氨气在固定床反应器中合成苯乙腈。该方法所用催化剂由载体和催化活性组分组成,其中载体为 γ - Al_2O_3 或 SiO_2 ,催化活性组分为金属 M 的氧化物,催化活性成分总含量为催化剂总质量的 19%~35%;催化剂颗粒大小为 4 目~20 目。发明中使用的催化剂制备简单,价廉易得,催化活性高;催化活性稳定;催化反应条件温和、三废少,氧化苯乙烯转化率为 100%,苯乙腈的收率为 87.91%。

1. 一种合成苯乙腈的方法,其特征为所用原料为氧化苯乙烯和氨气,包括如下步骤:采用固定床反应器,氧化苯乙烯与甲苯混合溶液经平流泵进入反应器,氨气经质量流量计进入反应器,反应为常压、温度 $300^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$;氧化苯乙烯与甲苯质量比为 1:4,氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 $1:10 \sim 30$;氧化苯乙烯、甲苯与氨气混合气体通过催化剂床层的体积空速为 500h^{-1} 到 600h^{-1} ,在催化剂作用下,氨化得到苯乙腈。

2. 如权利要求 1 所述的合成苯乙腈的方法,其特征为该反应使用的催化剂由载体和催化活性组分组成,其中载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 SiO_2 ,催化活性组分为金属 M 的氧化物,催化活性成分总含量为催化剂总质量的 $19\% \sim 35\%$;催化剂颗粒大小为 4 目 \sim 20 目。

3. 如权利要求 2 所述的合成苯乙腈的方法,其特征为所述的金属 M 为 Fe、Ni、Co、Zn、Cr 或 Cu 中的一种或多种。

4. 如权利要求 2 所述的合成苯乙腈的方法,其特征为催化活性组分为 Zn、Zn/Co 或 Zn/Cr 的氧化物。

5. 如权利要求 2 所述的合成苯乙腈的方法,其特征为所述的催化剂以捏合挤条法或浸渍法制备。

一种合成苯乙腈的方法及其使用的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种医药化工行业的中间体苯乙腈的合成技术,首次提出以氧化苯乙烯和氨为原料催化合成苯乙腈路线及其催化剂的制备和应用。

背景技术

[0002] 苯乙腈是一种重要的精细化工中间体,主要用于医药、农药、香料和染料中间体的生产,可用来合成苯巴比妥、苯乙酸、稻丰散和辛硫磷。

[0003] 制备苯乙腈主要有以下几种方法:

[0004] 方法1:以氯化苄和氰化钠为原料合成法,该法是国内外生产苯乙腈的主要方法,相关报道较多。德国专利GB1200970报道了以水为溶剂,0.001-5mol的甲胺、二甲胺或三甲胺为催化剂,回流反应1h,苯乙腈的收率为86%。德国专利DE1083250中用二甲基酰胺和苯为混合溶剂,回流反应35min,苯乙腈的收率89%。美国专利US2734908采用丙酮为溶剂,碘化钠为催化剂,水浴加热回流反应24h,苯乙腈收率94%。《试验与研究》1999,2(80)研究了在叔胺催化作用下,用氯化苄和氰化钠直接合成苯乙腈,收率为97.5%,纯度为98.8%。该类方法工艺简单,苯乙腈的收率较高,但原料氰化钠有剧毒并且严重污染环境。

[0005] 方法2:德国专利DE1117121报道了 $C_6H_5CH_2NHC(=O)H$ 在硅胶或硅酸盐催化作用下,反应温度460-560℃,惰性气体存在下,常压、加压或减压反应得到苯乙腈。美国专利US3118925以 $C_6H_5CH_2NHC(=O)Cl_3$ 热解制得苯乙腈。该类方法苄基胺经甲酰后再高温脱水制得苯乙腈,步骤相对较多,生产成本增大。

[0006] 方法3:日本专利GB1075393报道了以乙苯为原料,活性氧化铝为催化剂。在350℃时,乙苯0.173ml/min,氨气36ml/min,氮气20ml/min,空气362ml/min,稳定90min后,苯乙腈的收率仅为4.2%。该类方法苯乙腈的收率太低,不宜工业化生产。

[0007] 方法4:J. Am. Chem. Soc. 53, (321-330)报道了以苯乙酸为原料,硅胶为催化剂合成苯乙腈,反应条件:90℃的苯乙酸与过量氨通过500℃的硅胶层,苯乙腈的收率为87%。美国专利US3002990中2mol苯乙酸和1mol氯化氰溶解到适量的苯中,在石英管反应器内,495℃,反应7-8s后,冷却提纯,苯乙腈收率为27%。该类方法中原料苯乙酸强酸性,对金属设备有腐蚀,并且反应温度较高,对设备要求较高。

[0008] 方法5:J. Am. Chem. Soc. 78, (1066-1068)研究苯乙酰胺在244-279℃,经 $(Me_2N)_3P$ 脱水,生成苯乙腈,收率为50%。美国专利GB1005647报道了苯乙酰胺在环状磷氯化物作用下,100℃反应1小时,苯乙腈的收率为80%。该类方法用到价格较贵的催化剂,并且文献中没有报道催化剂寿命及循环利用。

发明内容

[0009] 本发明的目的是开发了一种催化合成苯乙腈的新方法,打破了国外对苯乙腈合成技术的垄断。该方法常压下合成苯乙腈,催化剂制备简单,催化性能好,反应条件温和,三废少,更加适合工业化下固定床催化合成苯乙腈。

[0010] 本发明的技术方案为：

[0011] 一种催化合成苯乙腈的新方法，该方法为氧化苯乙烯与氨气在固定床反应器中合成苯乙腈。该方法所用催化剂由载体和催化活性组分组成，其中载体为 γ - Al_2O_3 或 SiO_2 ，催化活性组分为金属 M 的氧化物，催化活性成分总含量为催化剂总质量的 19%~35%；催化剂颗粒大小为 4 目~20 目。

[0012] 上面所述载体优选 γ - Al_2O_3 ；

[0013] 所述的金属 M 为 Fe、Ni、Co、Zn、Ni、Cr 或 Cu 中的一种或多种；

[0014] 催化活性组分优选为 Zn、Zn/Co 或 Zn/Cr 的氧化物。

[0015] 上面所述用于催化合成苯乙腈的催化剂的制备方法，该催化剂以捏合挤条法或浸渍法制备。

[0016] 上面所述用于催化合成苯乙腈的催化剂的应用：采用固定床反应器，氧化苯乙烯与甲苯混合溶液经平流泵进入反应器，氨气经质量流量计进入反应器，反应为常压、温度 300°C ~ 450°C ；氧化苯乙烯与甲苯质量比为 1：4，氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1：10~30；氧化苯乙烯、甲苯与氨气混合气体通过催化剂床层的体积空速为 500h^{-1} 到 600h^{-1} ，在催化剂作用下，氨化得到苯乙腈。

[0017] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于：发明中的方法首次报道了以氧化苯乙烯和氨气合成苯乙腈。发明中使用的催化剂制备简单，采用常规的捏合挤条法或浸渍法即可；催化活性组分采用 Zn、Zn/Co 或 Zn/Cr 等常见金属，载体及催化活性组分价廉并易于购买。所制备的催化剂用于催化合成苯乙腈，其中氧化苯乙烯转化率为 100%，苯乙腈的收率为 87.91%，连续工作 200h 后，氧化苯乙烯的转化率保持不变，苯乙腈收率下降为 72.53%，在线活化后的催化剂活性与新制备催化剂活性相比较没有降低。较方法 1，苯乙腈的收率相差不大，但避免使用可严重污染环境的氰化钠，且可以连续生产，提高了生产效率。较 J. Am. Chem. Soc. 53, (321-330) 方法，合成苯乙腈的收率高，反应温度较低。较其他合成方法，操作简单，苯乙腈收率较高。该催化反应为常压反应，对反应设备要求不高，提高了操作过程的安全性。催化过程中副产物为苯甲腈，该化合物也是一种用途较广的化工产品。过量的氨气以及溶剂甲苯可以回收重复利用，三废少。综上所述，发明中合成苯乙腈的方法较新颖，使用的催化剂制备简单，价廉易得，催化活性高；催化活性稳定；催化反应条件温和、三废少。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体示例，对本发明所用催化剂的制备过程进行详细叙述，实施中所用的各种化学品均为市售产品：

[0019] 催化剂的制备：

[0020] 实施示例 1：浸渍法制备催化剂 Zn/ Al_2O_3

[0021] 将 22.75g 硝酸锌加热 50°C 使之溶于 20ml 去离子水中，加入 20g 球型 γ - Al_2O_3 ，搅拌均匀，浸渍过夜、于 110°C 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550°C 焙烧 5h，即得所需催化剂，催化剂大小为 4 目~20 目；催化剂的组成为 ZnO20.2%， Al_2O_3 79.8%。（本发明的催化剂成分由 ICP（电感耦合等离子光谱发生仪）分析得到，以下实施例同）

[0022] 实施示例 2：浸渍法制备催化剂 Zn/ SiO_2

[0023] 将 22.75g 硝酸锌加热溶于 20ml 去离子水中，加入 20g 球型 SiO_2 ，搅拌均匀，浸渍

过夜、于 110℃ 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550℃ 焙烧 5h, 即得所需催化剂, 催化剂大小为 4 目~20 目; 催化剂的重量组成为 ZnO 19.7%, SiO₂ 81.3%。

[0024] 实施示例 3: 捏合挤条法制备催化剂 Zn/Al₂O₃

[0025] 将 22.75g 硝酸锌加热溶于 10ml 质量百分含量 1% 硝酸水溶液中, 加入 20g γ -Al₂O₃ 粉, 搅拌均匀, 充分研磨至完全混合均匀、挤条成型、于 110℃ 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550℃ 焙烧 5h, 即得所需催化剂, 催化剂大小为 4 目~20 目; 催化剂的重量组成为 ZnO 19.9%, Al₂O₃ 80.1%。

[0026] 实施示例 4: 捏合挤条法制备催化剂 Zn/Al₂O₃

[0027] 将 34.12g 硝酸锌加热溶于 15ml 质量百分含量 1% 硝酸水溶液中, 加入 17.5g γ -Al₂O₃ 粉, 搅拌均匀, 充分研磨至完全混合均匀、挤条成型、于 110℃ 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550℃ 焙烧 5h, 即得所需催化剂, 催化剂大小为 4 目~20 目; 催化剂的重量组成为 ZnO 30.8%, Al₂O₃ 69.2%。

[0028] 实施示例 5: 捏合挤条法制备催化剂 Zn-Co/Al₂O₃

[0029] 将 34.12g 硝酸锌、5.56g 硝酸钴加热溶于 18ml 去离子水中, 加入 16.38g γ -Al₂O₃ 粉, 搅拌均匀, 充分研磨至完全混合均匀、挤条成型、与 110℃ 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550℃ 焙烧 5h, 即得所需催化剂, 催化剂大小为 4 目~20 目; 催化剂的重量组成为 ZnO 29.5%、Co₂O₃ 4.4%、Al₂O₃ 66.1%。

[0030] 实施示例 6: 捏合挤条法制备催化剂 Zn-Cr/Al₂O₃

[0031] 将 34.12g 硝酸锌、8.65g 硝酸铬加热溶于 18ml 去离子水中, 加入 16.38g γ -Al₂O₃ 粉, 搅拌均匀, 充分研磨至完全混合均匀、挤条成型、与 110℃ 在干燥箱内干燥 20h、于马弗炉中、空气氛围下 550℃ 焙烧 5h, 即得所需催化剂, 催化剂大小为 4 目~20 目; 催化剂的重量组成为 ZnO 30.7%、Cr₂O₃ 4.7%、Al₂O₃ 64.6%。

[0032] 下面结合具体示例, 对本发明制备的催化剂应用于催化氧化苯乙烯和氨气合成苯乙腈:

[0033] 实施示例 7:

[0034] 在固定床反应器(反应器长为 1100mm, 内径为 15mm, 催化剂体积为 30ml, 粒径 2-3mm, 以下实施例同)中加入采用实施示例 1 制备的催化剂 30ml, 在 N₂ 保护下升温至 350~450℃, 以气体空速 500h⁻¹, 向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨气(甲苯质量含量占氧化苯乙烯与甲苯混合液质量之和的 80%, 以下实施中甲苯的百分含量相同), 其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1:15, 经催化氨化得反应液, 精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测, 其中氧化苯乙烯的转化率为 100%, 苯乙腈收率为 75.4%。

[0035] 实施示例 8:

[0036] 在固定床反应器中加入采用实施示例 2 制备的催化剂 30ml, 在 N₂ 保护下升温至 350~450℃, 以气体空速 550h⁻¹, 向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨气, 其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1:25, 经催化氨化得反应液, 精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测, 其中氧化苯乙烯的转化率为 100%, 苯乙腈收率为 73.7%。

[0037] 实施示例 9:

[0038] 在固定床反应器中加入采用实施示例 3 制备的催化剂 30ml, 在 N₂ 保护下升温至 350~450℃, 以气体空速 500h⁻¹, 向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨

气,其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1 : 25,经催化氨化得反应液,精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测,其中氧化苯乙烯的转化率为 100%,苯乙腈收率为 77.4%。

[0039] 实施示例 10 :

[0040] 在固定床反应器中加入采用实施示例 4 制备的催化剂 30ml,在 N_2 保护下升温至 380 ~ 450℃,以气体空速 $600h^{-1}$,向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨气,其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1 : 20,经催化氨化得反应液,精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测,其中氧化苯乙烯的转化率为 100%,苯乙腈收率为 79.28%。

[0041] 实施示例 11 :

[0042] 在固定床反应器中加入采用实施示例 5 制备的催化剂 30ml,在 N_2 保护下升温至 380 ~ 450℃,以气体空速 $600h^{-1}$,向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨气,其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1 : 20,经催化氨化得反应液,精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测,其中氧化苯乙烯的转化率为 100%,苯乙腈收率为 84.33%。

[0043] 实施示例 12 :

[0044] 在固定床反应器中加入采用实施示例 6 制备的催化剂 30ml,在 N_2 保护下升温至 380 ~ 450℃,以气体空速 $600h^{-1}$,向固定床反应器中输入氧化苯乙烯和甲苯混合溶液和氨气,其中氧化苯乙烯与氨气摩尔比为 1 : 20,经催化氨化得反应液,精馏得产品苯乙腈。经气相色谱法分析检测,其中氧化苯乙烯的转化率为 100%,苯乙腈收率为 87.91%。

[0045] 实施示例 13 :

[0046] 按上述实施示例 12 所选用的催化剂及反应条件,每间隔 20 小时取样,经气相色谱法分析检测,氧化苯乙烯的转化率和苯乙腈的选择性,对催化剂稳定性和寿命进行考察,结果见表 1。

[0047] 表 1 :催化剂稳定性和寿命实验结果★

[0048]

反应时间 (h)	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
苯乙腈收率 (%)	87.7	87.6	86.8	86.0	82.2	79.0	76.1	73.4	72.5	71.5

[0049] ★氧化苯乙烯转化率为 100%

[0050] 由表 1 可以看出,催化剂连续反应 200h 后,氧化苯乙烯转化率为 100%,苯乙腈收率降至 71.5%,因此本催化剂活性较稳定。

[0051] 实施示例 14 :

[0052] 在上述实施实例 13 所用催化剂连续反应 200h 后,停止通氨气和液体物料,充 N_2 降温至 300 ~ 450℃,用空气泵向体系内通空气,气速为 300 ~ 400ml/min,反应 4h 后,按上述实施示例 12 所选用的反应条件,每间隔 20 小时取样,经气相色谱法分析检测氧化苯乙烯的转化率和苯乙腈的选择性,对活化再生后的催化剂的催化活性及稳定性进行考察,结果见表 2。

[0053] 表 2 :催化剂稳定性和寿命实验结果★

[0054]

反应时间 (h)	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
苯乙腈收率 (%)	87.6	87.8	86.5	85.8	83.0	78.7	75.6	73.8	72.5	71.5

[0055] ★氧化苯乙烯转化率为 100%

[0056] 由表 2 可以看出,再生后的催化剂连续反应 200h 后,氧化苯乙烯转化率依然为 100%,苯乙腈收率同新制备催化剂活性没有降低,因此本催化剂可循环利用。

[0057] 由上述具体实施示例可得,本发明合成苯乙腈的方法较新颖,催化剂制备简单,廉价易得,催化活性较高,其中氧化苯乙烯转化率为 100%,苯乙腈的收率为 87.91%,连续工作 200h 后,氧化苯乙烯的转化率保持不变,苯乙腈收率下降为 72.53%,在线活化后的催化剂活性与新制备催化剂活性相比较没有降低,催化剂的稳定性好,可循环利用。

[0058] 本发明使用的球型、粉体 γ - Al_2O_3 及球型 SiO_2 均为南开大学催化剂厂购得。