

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480039654.X

[45] 授权公告日 2009年9月16日

[11] 授权公告号 CN 100540515C

[22] 申请日 2004.12.30

[21] 申请号 200480039654.X

[30] 优先权

[32] 2003.12.30 [33] DE [31] 10361822.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/014834 2004.12.30

[87] 国际公布 WO2005/063656 德 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.30

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·约翰 G-P·申德勒

A·布罗德哈根 S·克罗内

M·杜达

[56] 参考文献

GB-628 686 A 1949.9.2

审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

制备丁二烯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由正丁烷制备丁二烯的方法，其包括下列步骤：A) 提供含有正丁烷的进料气流 a；B) 将所述含有正丁烷的进料气流 a 供入至少一个第一脱氢区域并且以非氧化性催化的方式使正丁烷脱氢，由此得到含有正丁烷、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分以及任选蒸汽的产物气流 b；C) 将来自非氧化性催化脱氢工艺的产物气流 b 和含氧气体供入至少一个第二脱氢区域并使 1-丁烯和 2-丁烯氧化性脱氢，由此得到含有正丁烷、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分和蒸汽的产物气流 c，所述第二产物气流 c 的丁二烯含量比产物气流 b 高；D) 除去氢气、低沸点次级组分和蒸汽，由此得到基本包含正丁烷、2-丁烯和丁二烯的 C<sub>4</sub> 产物气流 d；E) 将 C<sub>4</sub> 产物气流 d 供入蒸馏区域并分离出作为有价值产物料流 e<sub>1</sub> 的丁二烯/

丁烷混合物，使得留下基本包含正丁烷和 2-丁烯的料流 e<sub>2</sub>；F) 将料流 e<sub>2</sub> 再循环至第一脱氢区域。

1. 一种由正丁烷制备丁二烯的方法，其具有下列步骤：

A) 提供包含正丁烷的进料气流 a；

B) 将包含正丁烷的进料气流 a 供入至少一个第一脱氢区域并辅助供入氧气，并使正丁烷在包含 Pd 和/或 Pt 的催化剂存在下非氧化性催化脱氢而得到包含正丁烷、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分、蒸汽和二氧化碳的产物气流 b；

C) 将非氧化性催化脱氢的产物气流 b 和含氧气体供入至少一个第二脱氢区域并在基于 Mo-Bi-O 多金属氧化物体系的催化剂存在下使 1-丁烯和 2-丁烯氧化性脱氢而得到包含正丁烷、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分和蒸汽的产物气流 c，所述产物气流 c 的丁二烯含量比产物气流 b 高；

D) 除去氢气、低沸点次级组分和蒸汽，得到基本由正丁烷、2-丁烯和丁二烯组成的 C<sub>4</sub> 产物气流 d；

E) 将 C<sub>4</sub> 产物气流 d 供入蒸馏区域并取出作为有价值产物料流 e1 的丁二烯/正丁烷混合物而留下基本由正丁烷和 2-丁烯组成的料流 e2；

F) 将料流 e2 再循环至第一脱氢区域。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中由液化石油气得到含有正丁烷的进料气流。

## 制备丁二烯的方法

本发明涉及一种制备丁二烯的方法。

丁二烯是重要的基础化学品并且例如用于制备合成橡胶(丁二烯均聚物、丁苯橡胶或丁腈橡胶)或者用于制备热塑性三元共聚物(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)。还将丁二烯转化为环丁砜、氯丁二烯和1,4-六亚甲基二胺(由1,4-二氯丁烯和己二腈)。还可使丁二烯二聚而产生乙烯基环己烯,可使乙烯基环己烯脱氢得到苯乙烯。

丁二烯可通过热裂化(蒸汽裂化)饱和烃制备,此时通常将石脑油用作原料。在蒸汽裂化石脑油的过程中,得到含有如下化合物的烃混合物:甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙炔、丙二烯、丁烯、丁二烯、丁炔、甲基丙二烯、 $C_5$ 烃和更高级烃。

由裂化法产生丁二烯的缺点在于不可避免地得到大量不希望的副产物。

本发明的目的是提供一种由正丁烷制备丁二烯的方法,其中在最小程度上得到副产物。

该目的通过一种具有下列步骤的由正丁烷制备丁二烯的方法实现:

A) 提供包含正丁烷的进料气流 a;

B) 将包含正丁烷的进料气流 a 供入至少一个第一脱氢区域并使正丁烷非氧化性催化脱氢而得到包含正丁烷、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分以及有时还有蒸汽的产物气流 b;

C) 将非氧化性催化脱氢的产物气流 b 和含氧气体供入至少一个第二脱氢区域并使1-丁烯和2-丁烯氧化性脱氢而得到包含正丁烷、2-丁烯、丁二烯、氢气、低沸点次级组分和蒸汽的产物气流 c, 所述产物气流 c 的丁二烯含量比产物气流 b 高;

D) 除去氢气、低沸点次级组分和蒸汽, 得到基本由正丁烷、2-丁烯和丁二烯组成的  $C_4$  产物气流 d;

E) 将  $C_4$  产物气流 d 供入蒸馏区域并取出作为有价值产物料流 e1 的丁二烯/正丁烷混合物而留下基本由正丁烷和 2-丁烯组成的料流 e2;

F) 将料流 e2 再循环至第一脱氢区域。

本发明方法的特征在于特别有效地利用了原料。因此, 通过将未转化的正丁烷再循环至脱氢而使正丁烷原料的损失最小化。非氧化性催化脱氢和氧化性脱氢的联合实现了高丁二烯产率。

在第一个工艺部分即 A 中, 提供了包含正丁烷的进料气流 a。起始原料通常为富含正丁烷的气体混合物如液化石油气(LPG)。LPG 基本包含饱和  $C_2-C_5$  烃。此外, 它也含有甲烷和微量的  $C_6^+$  烃。LPG 的组成可显著变化。有利的是所用 LPG 含有至少 10 重量%丁烷。

或者, 可以使用来自裂化器或精炼厂的精制  $C_4$  料流。

在本发明方法的一个变型中, 包含正丁烷的脱氢进料气流的提供包括下列步骤:

(A1) 提供液化石油气(LPG)料流,

(A2) 从 LPG 料流中除去丙烷以及任何甲烷、乙烷和  $C_5^+$  烃(主要为戊烷, 还有己烷、庚烷、苯、甲苯), 得到包含丁烷(正丁烷和异丁烷)的料流,

(A3) 从含有丁烷的料流中取出异丁烷而得到包含正丁烷的进料气流, 以及如果需要的话, 使取出的异丁烷异构化而得到正丁烷/异丁烷混合物并将正丁烷/异丁烷混合物再循环至异丁烷取出部分。

将丙烷以及任何甲烷、乙烷和  $C_5^+$  烃例如在一个或多个常规精馏塔中除去。例如在第一个塔中, 可从塔顶除去低沸点组分(甲烷、乙烷、丙烷), 在第二个塔中, 可从塔底除去高沸点组分( $C_5^+$  烃)。得到了包含丁烷(正丁烷和异丁烷)的料流, 例如在常规精馏塔中将异丁烷从该料流中取出。将包含正丁烷的剩余料流作为进料气流用于下游丁烷脱氢。

优选将取出的异丁烷料流进行异构化。为此将包含异丁烷的料流供入异构化反应器中。可如 GB-A 2 018 815 中所述使异丁烷异构化为正丁烷。得到正丁烷/异丁烷混合物并将该混合物供入正丁烷/异丁烷分离塔中。

也可将取出的异丁烷料流送至其它应用, 例如用于制备甲基丙烯酸、聚异丁烯或甲基·叔丁基醚。

在一个工艺部分即 B 中，将包含正丁烷的进料气流供入脱氢区域并进行非氧化性催化脱氢。在该脱氢中，正丁烷在脱氢反应器中在脱氢催化剂上部分脱氢而得到 1-丁烯和 2-丁烯，但也形成丁二烯。此外，得到了氢气和少量甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯。取决于脱氢方法，在非氧化性催化正丁烷脱氢的产物气体混合物中也可存在碳氧化物(CO、CO<sub>2</sub>)、水和氮气。在产物气体混合物中还可能存在未转化的正丁烷。

可使用或不使用作为辅助进料的含氧气体进行非氧化性催化正丁烷脱氢。

与氧化性方法相比，非氧化性方法的特征之一为废气中存在氢气。在氧化性脱氢中，并没有显著量的游离氢气形成。

非氧化性催化正丁烷脱氢原则上可在现有技术公开的任何类型的反应器和方法中进行。根据本发明合适脱氢工艺的比较全面的描述包括在“Catalytica<sup>®</sup> Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes” (研究号 4192OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, 美国)中。

合适的反应器形式为固定床管式或管束式反应器。在这些反应器中，将催化剂(脱氢催化剂，以及在使用氧气作为辅助进料操作时任选的特定氧化催化剂)作为固定床置于反应管或反应管束中。通常通过在围绕反应管的空间燃烧气体，例如烃如甲烷而间接加热反应管。有利的是仅在固定床的最初约 20-30% 的长度使用这种间接加热形式并且通过在间接加热过程中释放的辐射热将剩余长度加热至所需反应温度。常规反应管的内径为约 10-15cm。典型的脱氢管束式反应器包括约 300-1000 根反应管。反应管中的内部温度通常在 300-1200℃，优选 500-1000℃ 的范围内变化。当使用少量蒸汽稀释时(与用于丙烷脱氢的 Linde 法类似)，操作压力通常为 0.5-8 巴，经常为 1-2 巴，或者当使用大量蒸汽稀释时(与 Phillips Petroleum Co. 的用于丙烷或丁烷脱氢的蒸汽活化重整法(STAR 法)类似，参见 US 4,902,849、US 4,996,387 和 US 5,389,342)为 3-8 巴。典型的气时空速(GHSV)基于所用烃为 500-2000h<sup>-1</sup>。催化剂的几何形状例如可以为球形或圆柱形(空心或实心)。

非氧化性催化正丁烷脱氢也可在流化床中使用非均相催化进行，如 Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47(9-11), 2313 中所述。合适的是操作两个并联的流化床，其中一个通常处于再生操作。操作压力通常为 1-2 巴，脱氢温度通常为 550-600℃。通过将脱氢催化剂预热至反应温度而将脱氢所需的热量引入反应体系中。含氧辅助进料的混入允许不使用预热器且允许所需热量通过在氧气存在下燃烧氢气和/或烃在反应器体系中直接产生。另外可任选混入含氢辅助进料。

非氧化性催化正丁烷脱氢可在盘式反应器中进行并且可使用或不使用作为辅助进料的含氧气体。该反应器包括一个或多个连续的催化剂床。催化剂床的数目可以为 1-20 个，有利的是 1-6 个，优选 1-4 个，尤其是 1-3 个。优选使反应气体径向或轴向流过催化剂床。通常使用固定床催化剂操作该类盘式反应器。在最简单的情况下，将固定床催化剂轴向置于竖式炉反应器中或置于同心的圆柱形栅格的环隙中。一个竖式炉反应器对应于一个塔板。在单个竖式炉反应器中进行脱氢对应于其中可使用含氧辅助进料操作的优选实施方案。在另一优选实施方案中，可在具有 3 个催化剂床的盘式反应器中进行脱氢。在不使用含氧气体作为辅助进料的方法中，在反应气体混合物从一个催化剂床至下一个催化剂床的途中，例如通过使反应气体混合物穿过由热气加热的热交换器板或通过使其穿过由热燃烧气体加热的管而将其在盘式反应器中进行中间加热。

在本发明方法的优选实施方案中，自热进行非氧化性催化正丁烷脱氢。为此，在至少一个反应区域中另外使正丁烷脱氢的反应气体混合物与氧气混合，并且至少部分燃烧存在于反应气体混合物中的氢气和/或烃，这在至少一个反应区域中，在反应气体混合物中直接产生至少部分脱氢所需热量。

通常而言，通常以这样的方式选择含氧气体在反应气体混合物中的加入量，以使通过燃烧存在于反应气体混合物中的氢气和存在于反应气体混合物中的任何烃和/或以焦炭形式存在的碳而产生正丁烷脱氢所需的热量。通常而言，提供的氧气的总量基于丁烷的总量为 0.001-0.5mol/mol，优选 0.005-0.2mol/mol，更优选 0.05-0.2mol/mol。可以使用纯氧气或与惰性气体混合的含氧气体，如空气。惰性气体和燃烧产生的气体通常提供了额外的

稀释，因此促进了非均相催化脱氢。

燃烧产生热量的氢气是在催化正丁烷脱氢中形成的氢气以及作为含氢气体另外加入反应气体混合物的任何氢气。氢气的存在量应优选使在刚供入氧气之后的反应气体混合物中的  $H_2/O_2$  摩尔比为 1-10mol/mol，优选 2-5mol/mol。在多级反应器中，这适用于含氧气体和任何含氢气体的每个中间进料。

催化燃烧氢气。所用的脱氢催化剂通常也催化烃与氧气燃烧和氢气与氧气燃烧，因此除它之外原则上不需要特定的氧化催化剂。在一个实施方案中，在一种或多种这样的氧化催化剂存在下进行操作，该氧化催化剂在烃存在下选择性催化氢气与氧气燃烧。因此，这些烃与氧气燃烧为  $CO$ 、 $CO_2$  和水仅在很小程度上进行。脱氢催化剂和氧化催化剂优选存在于不同反应区域中。

当反应以超过一段进行时，氧化催化剂可以存在于仅一个，一个以上或所有反应区域中。

优选将选择性催化氢气氧化的催化剂置于其中氧气分压比反应器中其它位置高的位置，尤其是接近含氧气体进料点的位置。含氧气体和/或含氢气体可在反应器的一个点或多个点供入。

在本发明方法的一个实施方案中，在盘式反应器的各个塔板的上游中间供入含氧气体和含氢气体。在本发明方法的另一优选实施方案中，除第一个塔板之外，在各个塔板的上游供入含氧气体和含氢气体。在一个实施方案中，特定的氧化催化剂层存在于每个进料点的下游，其后为脱氢催化剂层。在另一实施方案中，不存在特定的氧化催化剂。脱氢温度通常为 400-1100℃，在盘式反应器的最后的催化剂床中的压力通常为 0.2-5 巴，优选 1-3 巴。GHSV 通常为 500-2000 $h^{-1}$ ，在高负载操作中甚至高达 100 000 $h^{-1}$ ，优选 4000-16 000 $h^{-1}$ 。

优选的选择性催化氢气燃烧的催化剂包含选自锗、锡、铅、砷、铋和铋的氧化物和/或磷酸盐的氧化物和/或磷酸盐。催化氢气燃烧的其它优选催化剂包含周期表的第 VIII 和/或 I 过渡族贵金属。

所用的脱氢催化剂通常包含载体和活性组合物。载体通常由耐热氧化

物或混合氧化物组成。脱氢催化剂优选包含选自氧化锆、氧化锌、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、氧化镧、氧化铈及其混合物的金属氧化物作为载体。混合物可以为物理混合物或者化学混合相如镁铝氧化物或锌铝氧化物的混合氧化物。优选载体为二氧化锆和/或二氧化硅，特别优选二氧化锆和二氧化硅的混合物。

脱氢催化剂的活性组合物通常包含一种或多种周期表的第 VIII 过渡族元素，优选铂和/或钯，更优选铂。此外，脱氢催化剂可包含一种或多种周期表的第 I 主族和/或第 II 主族元素，优选钾和/或铯。脱氢催化剂还可包含一种或多种周期表的第 III 过渡族元素，其包括镧系元素和铜系元素，优选镧和/或铈。最后，脱氢催化剂可包含一种或多种周期表的第 III 主族和/或第 IV 主族元素，优选一种或多种选自硼、镓、硅、锗、锡和铅的元素，更优选锡。

在优选实施方案中，脱氢催化剂包含至少一种第 VIII 过渡族元素、至少一种第 I 主族和/或第 II 主族元素、至少一种第 III 主族和/或第 IV 主族元素以及至少一种包括镧系元素和铜系元素的第 III 过渡族元素。

例如，根据本发明可使用由 WO 99/46039、US 4,788,371、EP-A 705 136、WO 99/29420、US 5,220,091、US 5,430,220、US 5,877,369、EP 0 117 146、DE-A 199 37 106、DE-A 199 37 105 和 DE-A 199 37 107 公开的所有脱氢催化剂。用于上述正丁烷自热脱氢变型的特别优选的催化剂为根据 DE-A 199 37 107 的实施例 1、2、3 和 4 的催化剂。

优选在蒸汽存在下进行正丁烷脱氢。加入的蒸汽用作热载体并且使催化剂上的有机沉积物气化，这抵消了催化剂碳化并延长了催化剂的操作时间。有机沉淀物转化为一氧化碳、二氧化碳，有时还有水。

脱氢催化剂可以本身已知的方式再生。例如，可在反应气体混合物中加入蒸汽，或可在升高温度下使含氧气体不时穿过催化剂床并烧掉沉淀的碳。用蒸汽稀释使平衡向脱氢产物方向移动。再生之后，可任选用含氢气体使催化剂还原。

非氧化性催化正丁烷脱氢提供了除丁二烯、1-丁烯、2-丁烯和未转化的正丁烷之外还包含次级组分的气体混合物。常规的次级组分包括氢气、



蒸汽、氮气、CO、CO<sub>2</sub>、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯。取决于脱氢方法，离开第一脱氢区域的气体混合物的组成可高度不同。例如，在优选的供入氧气和额外氢气的自热脱氢中，产物气体混合物包含较高含量的蒸汽和碳氧化物。在不供入氧气的方法中，非氧化性脱氢的产物气体混合物具有较高含量的氢气。

非氧化性正丁烷自热脱氢的产物气流通常含有 0.1-15 体积% 丁二烯、1-15 体积% 1-丁烯、1-25 体积% 2-丁烯(顺/反-2-丁烯)、20-70 体积% 正丁烷、1-70 体积% 蒸汽、0-10 体积% 低沸点烃(甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯)、0.1-40 体积% 氢气、0-70 体积% 氮气和 0-5 体积% 碳氧化物。

优选将离开第一脱氢区域的产物气流 b 分离成两股子流，其中仅使两股子流之一进行进一步的工艺部分 C-F，第二股子流可再循环至第一脱氢区域。合适的程序描述于 DE-A 102 11 275 中。然而，也可使非氧化性催化正丁烷脱氢的全部产物气流 b 进行进一步的工艺部分 C-F。

根据本发明，在非氧化性催化脱氢之后的下游为作为工艺部分 C 的氧化性脱氢(氧化脱氢)。基本使 1-丁烯和 2-丁烯脱氢为 1,3-丁二烯，这实际上通常使 1-丁烯几乎完全消耗。

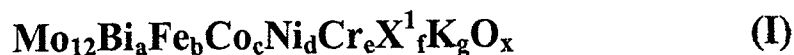
这原则上可在现有技术公开的所有类型的反应器和方法中进行，例如在流化床中、在盘式炉中、在固定床管式或管束式反应器中或者在板式热交换器反应器中。板式热交换器反应器例如描述于 DE-A 19 52 964 中。为进行氧化性脱氢，需要其中氧气与正丁烯的摩尔比为至少 0.5 的气体混合物。优选在氧气与正丁烯之比为 0.55-50 下操作。为得到该值，使源于非氧化性催化脱氢的产物气体混合物与氧气或含氧气体如空气混合。然后将所得含氧气体混合物供入氧化脱氢。

特别适合氧化脱氢的催化剂通常基于 Mo-Bi-O 多金属氧化物体系，所述 Mo-Bi-O 多金属氧化物体系通常另外包含铁。通常而言，催化剂体系也包含来自周期表的 1-15 族的另外组分，例如钾、镁、钙、铬、镍、钴、镉、锡、铅、锗、镧、锰、钨、磷、铈、铝或硅。

合适的催化剂及其制备例如描述于 US 4,423,281(Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>8</sub>Pb<sub>0.5</sub>Cr<sub>3</sub>K<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> 和 Mo<sub>12</sub>Bi<sub>b</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>3</sub>Cr<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>)、US 4,336,409(Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>6</sub>Cd<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0.5</sub>

O<sub>x</sub>)、DE-A 26 00 128(Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>0.5</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0.5</sub>Mg<sub>7.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>+SiO<sub>2</sub>)以及 DE-A 24 40 329(Mo<sub>12</sub>BiCo<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>)中。

适用于氧化脱氢的许多多金属氧化物催化剂的活性组合物的化学计量可以通式(I)表示:



其中变量的定义如下:

X<sup>1</sup>=W、Sn、Mn、La、Ce、Ge、Ti、Zr、Hf、Nb、P、Si、Sb、Al、

Cd 和/或 Mg;

a=0.5-5, 优选 0.5-2;

b=0-5, 优选 2-4;

c=0-10, 优选 3-10;

d=0-10;

e=0-10, 优选 0.1-4;

f=0-5, 优选 0.1-2;

g=0-2, 优选 0.01-1; 和

x=由(I)中除氧之外的元素的价态和出现率而决定的数值。

在本发明方法中, 优选将 Mo-Bi-Fe-O 多金属氧化物体系用于氧化脱氢, 特别优选 Mo-Bi-Fe-Cr-O 或 Mo-Bi-Fe-Zr-O 金属氧化物体系。优选的体系例如描述于 US 4,547,615(Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>0.1</sub>Ni<sub>8</sub>ZrCr<sub>3</sub>K<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> 和 Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>0.1</sub>Ni<sub>8</sub>AlCr<sub>3</sub>K<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>)、US 4,424,141(Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>P<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>+SiO<sub>2</sub>)、DE-A 25 30 959(Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>、Mo<sub>13.75</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>K<sub>0.8</sub>O<sub>x</sub>、Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> 和 Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>La<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>)、US 3,911,039(Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>)、DE-A 25 30 959 以及 DE-A 24 47 825(Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4.5</sub>Ni<sub>2.5</sub>W<sub>0.5</sub>K<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>)中。所述催化剂的制备和表征详细描述于所引用的文献中。

氧化脱氢催化剂通常以平均尺寸大于 2mm 的成型体使用。由于在进行操作时会观察到压降, 较小的成型体通常是不合适的。有用的成型体的实例包括片、圆柱体、空心圆柱体、环、球、线材、轮形体或挤出物。特殊形状, 例如“三叶体”和“三星体”(参见 EP-A-0 593 646)或外部具有至

少一个凹槽的成型体(参见 US 5,168,090)也是可以的。

所用催化剂通常可以为无载体催化剂。在这种情况下,整个催化剂成型体由包括任何助剂如石墨或造孔剂以及其它组分的活性组合物组成。已证明尤其有利的是将优选用于使正丁烯氧化脱氢为丁二烯的 Mo-Bi-Fe-O 催化剂用作无载体催化剂。此外,可将催化剂的活性组合物用于载体如无机氧化物成型体上。这类催化剂通常是指涂敷催化剂。

氧化脱氢通常在 220-490℃, 优选 250-450℃, 更优选 300-350℃ 的温度下进行。选择反应器的进压使其足以克服在装置和随后的后处理中的流阻。该反应器的进压通常比大气压力高 0.005-1MPa, 优选高 0.01-0.5MPa。就其本质而言, 施加在反应器进口区域的气体压力基本在整个催化剂床上下降。

非氧化性催化脱氢, 优选自热脱氢与形成的正丁烯的氧化性脱氢的联合基于所用正丁烷提供了非常高的丁二烯产率。非氧化性脱氢也可以温和的方式操作。单独使用非氧化性脱氢仅能以明显降低的选择性为代价获得相当的丁二烯产率。单独使用氧化脱氢仅获得低的正丁烷转化率。

除丁二烯和未转化的正丁烷之外, 离开氧化脱氢的产物气流 c 包含 2-丁烯和蒸汽。作为次级组分, 它通常包含一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯, 并且含有或不含氢气以及已知为含氧化合物的含氧烃。它通常仅包含很小比例的 1-丁烯。

通常而言, 离开氧化脱氢的产物气流 c 具有 1-40 体积%丁二烯、20-80 体积%正丁烷、0.5-40 体积%2-丁烯、0-5 体积%1-丁烯、0-70 体积%蒸汽、0-10 体积%低沸点烃(甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯)、0.1-40 体积%氢气、0-70 体积%氮气、0-10 体积%碳氧化物以及 0-10 体积%含氧化合物。含氧化合物例如可以为呋喃、乙酸、马来酸酐、甲酸和丁醛。

在一个工艺部分即 D 中, 将除 C<sub>4</sub> 烃(正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺式/反式-2-丁烯、异丁烯、丁二烯)之外的低沸点次级组分至少部分, 但优选基本完全从正丁烷脱氢的产物气流中除去而得到 C<sub>4</sub> 产物气流 d。

在本发明方法的一个实施方案中, 首先在工艺部分 D 中将水从产物气流 c 中除去。例如可通过冷却和/或压缩产物气流 c 使水冷凝除去并且可以

在一个或多个冷却和/或压缩段中进行。

低沸点次级组分可通过常规分离方法如蒸馏、精馏、膜方法、吸收或吸附从产物气流中除去。

为取出存在于产物气流 c 中的氢气，将如果合适的话完成冷却的产物气体混合物穿过例如在间接热交换器中的通常构造成管的膜，该膜仅可透过分子氢。如果需要的话，可将如此取出的分子氢至少部分用于脱氢或者输送至其它应用，例如用于燃料电池中产生电能。

存在于产物气流 c 中的二氧化碳可通过 CO<sub>2</sub> 气体洗涤而除去。在二氧化碳洗涤的上游可先有独立的燃烧段，其中将一氧化碳选择性地氧化成二氧化碳。

在本发明方法的优选实施方案中，在吸收/解吸循环中借助高沸点吸收剂除去不可冷凝或低沸点气体组分如氢气、氧气、碳氧化物、低沸点烃(甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯)和任何氮气而得到基本由 C<sub>4</sub> 烃组成的 C<sub>4</sub> 产物气流 c。通常而言，至少 80 体积%，优选至少 90 体积%，更优选至少 95 体积%的 C<sub>4</sub> 产物气流 c 由 C<sub>4</sub> 烃组成。料流 d 基本由正丁烷、2-丁烯和丁二烯组成。

为此，在吸收段中将先除去水之后的产物气流 c 与惰性吸收剂接触，C<sub>4</sub> 烃由惰性吸收剂吸收而得到 C<sub>4</sub> 烃负载的吸收剂和包含剩余气体组分的废气。在解吸段中，又从吸收剂中释放 C<sub>4</sub> 烃。

用于吸收段的惰性吸收剂通常为待取出的 C<sub>4</sub> 烃混合物在其中的溶解度明显高于待除去的剩余气体组分的高沸点非极性溶剂。可通过使产物气流 c 简单地穿过吸收剂而进行吸收。然而，也可以在塔中或在旋转吸收器中进行。可以并流、逆流或错流进行操作。合适的吸收塔的实例包括具有泡罩，离心和/或筛板的板式塔，具有规整填料，例如比表面积为 100-1000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 的片状金属填料如 Mellapak<sup>®</sup> 250 Y 的塔，以及无规填充塔。然而，有用的吸收塔还包括滴流和喷雾塔，石墨块吸收器，表面吸收器如厚膜吸收器和薄膜吸收器以及旋转塔，板式洗涤器，交叉喷雾洗涤器和旋转洗涤器。

合适的吸收剂为极性较小的有机溶剂，例如脂族 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 链烯，或芳烃

如来自石蜡蒸馏的中间馏分，或具有大基团的醚或这些溶剂的混合物，其中在每种溶剂中可加入极性溶剂如 1,2-苯二甲酸二甲酯。其它合适的吸收剂包括苯甲酸和邻苯二甲酸与直链  $C_1-C_8$  链烷醇的酯如苯甲酸正丁酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯，以及热载体油如联苯和二苯醚，它们的氯衍生物以及三芳基链烯。有用的吸收剂为联苯和二苯醚的混合物，优选为共沸组合物如市售的 Diphyl<sup>®</sup>。这些溶剂混合物经常含有 0.1-25 重量%的邻苯二甲酸二甲酯。其它合适的吸收剂为辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷和十八烷，或者由精炼具有所述线性链烷作为主要组分的料流而得到的馏分。

为解吸  $C_4$  烃，可将负载吸收剂加热和/或降压至较低压力。或者，也可通过在一个或多个工艺步骤中汽提或将降压、加热和汽提组合而进行解吸。将在解吸段中再生的吸收剂再循环至吸收段。

在一个工艺步骤中，通过降压和/或加热负载吸收剂进行解吸步骤。

除去步骤 D 通常并不完全，以至于取决于除去操作类型，在  $C_4$  产物气流中仍可存在少量或甚至仅微量的其它气体组分，尤其是低沸点烃。

在一个工艺部分即 E 中，将  $C_4$  产物气流 d 供入蒸馏区域并分离成由丁二烯/丁烷共沸物组成的有价值产物料流 e1 以及基本由正丁烷和 2-丁烯组成的料流 e2。

蒸馏区域通常由具有 30-80 个，优选 40-75 个理论塔板的蒸馏塔构成。合适的例如为泡罩盘式塔、具有无规填料或规整填料的塔或者分隔壁塔。回流比通常为 10-50。蒸馏通常在 5-20 巴的压力下进行。

在塔的上部，优选在塔顶排出丁二烯/正丁烷混合物 e1。丁二烯/正丁烷混合物可以具有共沸物的组成或具有较低丁二烯含量；丁二烯/正丁烷混合物通常含有至少 60 体积%丁二烯。

在塔的下部，优选在塔下部五分之一，更优选在塔底到塔底以上至多 5 块理论塔板处排出基本由正丁烷和 2-丁烯组成的料流 e2。此外，底部排出料流也可以包含丁二烯。料流 e2 通常含有 80-100 体积%正丁烷以及 0-20 体积%2-丁烯和丁二烯。体积%的数据基于气态混合物。

可从料流 e2 中除去吹扫气流以防止高沸点化合物累积。将料流 e2 再循环至第一脱氢区域。

没有进一步分离就将丁二烯/正丁烷混合物用于使丁二烯氢氰化为己二腈。

### 实施例

将包含正丁烷的进料气流(4)供入第一自热操作的非氧化性催化正丁烷脱氢段(BDH), 所述料流通过将新鲜气流(1)和再循环料流(12)结合而得到。为提供吸热脱氢所需的热量, 将氢气选择性燃烧并与燃烧空气一起作为料流(2)供入。为抵消催化剂碳化并延长催化剂的连续操作时间, 还加入蒸汽(3)。得到脱氢气体混合物(5), 将其在离开 BDH 之后冷却并供入第二氧化正丁烷脱氢段(ODH)。还将空气料流(6)供入 ODH。对于 BDH 和 ODH, 基于试验结果, 评价了再现于表 1 的转化程度和选择性。

表 1

反应段	转化率[%]	选择性[%]
自热脱氢(BDH)	50.5 (正丁烷)	98.4 (转化为丁烯/丁二烯)
氧化脱氢(ODH)	100.0(1-丁烯) 92.7(2-丁烯)	95.0 (转化为丁二烯)

在若干段中压缩并中间冷却 ODH 的出口气体(7)。将在中间冷却中得到的含水冷凝物(8)从工艺中排出。将压缩的含丁二烯的气体(9)供入吸收段, 用十四烷作为吸收剂操作该段。在吸收段中, 从 C<sub>4</sub> 烃料流(11)中除去惰性气流(10)。将 C<sub>4</sub> 烃料流(11)在蒸馏段中分离成富含丁二烯的料流(13)和基本由正丁烷组成的再循环料流(12)。

模拟的结果再现于表 2。以体积份报道料流(1)至(13)的组成。

表 2

料流编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
量 [kg/h]	28904	18977	1180	50051	70209	70834	141043	13456	127587	79734	47852	21147	26705
丙烷	0.0000	0.0000	0.0000	0.0157	0.0095	0.0000	0.0042	0.0019	0.0047	0.0001	0.0213	0.0362	0.0100
丙烯	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
丁烷	1.0000	0.0000	0.0000	0.9374	0.1894	0.0000	0.0847	0.0000	0.1000	0.0004	0.4590	0.8555	0.1600
1-丁烯	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0597	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2-丁烯	0.0000	0.0000	0.0000	0.0183	0.1293	0.0000	0.0042	0.0056	0.0040	0.0000	0.0182	0.0422	0.0000
1,3-丁二烯	0.0000	0.0000	0.0000	0.0087	0.0119	0.0000	0.0816	0.0000	0.0964	0.0004	0.4422	0.0200	0.7605
水	0.0000	0.0000	1.0000	0.0200	0.1513	0.0000	0.1600	0.9908	0.0103	0.0018	0.0410	0.0461	0.0371
二氧化碳	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0031	0.0000	0.0174	0.0013	0.0204	0.0212	0.0172	0.0000	0.0302
氢气	0.0000	0.2853	0.0000	0.0000	0.2074	0.0000	0.0928	0.0000	0.1095	0.1399	0.0000	0.0000	0.0000
氧气	0.0000	0.1429	0.0000	0.0000	0.0001	0.2100	0.0450	0.0001	0.0531	0.0676	0.0008	0.0000	0.0014
N2	0.0000	0.5718	0.0000	0.0000	0.2383	0.7900	0.5099	0.0002	0.6018	0.7686	0.0004	0.0000	0.0007
温度 [°C]	25.0	25.0	150.0	500.0	550.0	115.0	400.0	55.0	55.0	35.0	81.5	87.0	79.0
压力 [巴]	3.1	3.1	3.1	3.1	2.7	2.7	2.4	15.0	15.0	15.0	12.0	12.0	12.0