

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 45/35

C07C253/26

C07C 5/333



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813023.5

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688530A

[22] 申请日 2002.6.21 [21] 申请号 02813023.5

[30] 优先权

[32] 2001.6.29 [33] DE [31] 10131297.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006878 2002.6.21

[87] 国际公布 WO2003/011804 德 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·普罗尔 O·马赫哈默

G-P·申德勒

K·J·米勒-恩格尔

[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 2 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备至少一种烯属烃的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产至少一种烯属烃 A' 的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法。本发明方法的特征在于在正常操作中通过烃 A 的部分脱氢和/或氧化脱氢生产所述烃 A' 并在脱氢和/或氧化脱氢的部分操作或完全不操作中将其由另一供应源供入。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备至少一种烯属烃 A'的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法，其中

A) 在第一反应区 A 中，使至少一种链烷烃 A 进行部分脱氢和/或氧化脱氢，形成含有未转化量的至少一种链烷烃 A 和至少一种通过部分脱氢和/或氧化脱氢形成的烯属烃 A'的产物混合物 A，

B) 将一部分或全部量的含于产物混合物 A 中且不同于至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A'的组分与所述产物混合物 A 分离，需要的话在分离区中进行，得到产物混合物 A'，并将产物混合物 A 或产物混合物 A'用于向氧化和/或氨氧化区 B 加料，以及在氧化和/或氨氧化区 B 中，至少使至少一种烯属烃 A'进行部分氧化和/或氨氧化，形成含有至少一种烯属烃 A'的至少一种部分氧化和/或氨氧化产物 B 作为所需产物的产物混合物 B，

C) 在加工区 C 中将所需产物与产物混合物 B 分离并将至少一部分含于产物混合物 B 中的未转化的至少一种链烷烃 A 作为再循环链烷烃 A 再循环到反应区 A，以及

D) 至少一部分反应区 A 在非操作相中不时地不进行用于将至少一种链烷烃 A 部分脱氢和/或氧化脱氢的操作，其中在至少一部分反应区 A 的非操作相过程中，进一步操作氧化和/或氨氧化区 B 且与该非操作相相关的至少一种烯属烃 A'的生产损失至少部分地通过如下方式补偿：将来自反应区 A 以外的供应源的至少一种烯属烃 A'以及需要的话，一种或多种来自反应区 A 以外的供应源的链烷烃 A 供入氧化和/或氨氧化区 B，然后将至少一部分存在于氧化和/或氨氧化区 B 的产物混合物 B 中的至少一种链烷烃 A 作为再循环链烷烃 A 不经由反应区 A 再循环到氧化和/或氨氧化区 B。

2. 如权利要求 1 所要求的方法，其中反应区 A 仅包括一个用于部分脱氢和/或氧化脱氢的反应器 A。

3. 如权利要求 2 所要求的方法，其中在该一个反应器 A 中使至少一种链烷烃 A 进行非均相催化部分脱氢。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的方法，其中至少一种链烷烃 A 为

丙烷且至少一种烯属烃 A' 为丙烯。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所要求的方法, 其中在分离区中将至少一部分含于产物混合物 A 中且不同于其中所含至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离, 得到产物混合物 A'。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所要求的方法, 其中在分离区中将基本全部的含于产物混合物 A 中且不同于其中所含至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离, 得到产物混合物 A'。

7. 如权利要求 5 或 6 所要求的方法, 其中将来自反应区 A 以外的供应源的烯属烃 A' 以还通过分离区的方式供入氧化和/或氨氧化区 B。

8. 如权利要求 7 所要求的方法, 其中以还通过分离区的方式将至少一部分存在于氧化和/或氨氧化区 B 的产物混合物 B 中的至少一种链烷烃 A 不经反应区 A 再循环到氧化和/或氨氧化区 B。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所要求的方法, 其中来自反应区 A 以外的供应源的烯属烃 A' 为化学试剂级和/或聚合物级丙烯。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所要求的方法, 其为用于制备丙烯醛和/或丙烯酸的方法。

## 制备至少一种烯属烃的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法

本发明涉及一种制备至少一种烯属烃 A' 的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法，其中

A) 在第一反应区 A 中，使至少一种链烷烃 A 进行部分脱氢和/或氧化脱氢，形成含有未转化量的至少一种烃 A 和至少一种通过部分脱氢和/或氧化脱氢形成的烯属烃 A' 的产物混合物 A，

B) 将一部分或全部量的含于产物混合物 A 中且不同于至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离，需要的话在分离区中进行，得到产物混合物 A'，并将产物混合物 A 或产物混合物 A' 用于向氧化和/或氨氧化区 B 加料，以及在氧化和/或氨氧化区 B 中，至少使至少一种烯属烃 A' 进行部分氧化和/或氨氧化，形成含有至少一种烯属烃 A' 的至少一种部分氧化和/或氨氧化产物 B 作为所需产物的产物混合物 B，

C) 在加工区 C 中将所需产物与产物混合物 B 分离并将至少一部分含于产物混合物 B 中的未转化的至少一种链烷烃 A 作为再循环链烷烃 A 再循环到反应区 A，以及

D) 至少一部分反应区 A 在非操作相中不时地不进行用于将至少一种链烷烃 A 部分脱氢和/或氧化脱氢的操作。

烯属烃的部分氧化产物是例如用于制备聚合物的重要中间体。

在本文中，氧化脱氢应理解为指由所存在的氧促进的脱氢，其中不在中间段形成氢气。

在本文中，链烷烃应理解为指饱和烃。在本文中，烯属烃应理解为指具有至少一个烯属不饱和双键的烃(实例有丙烯、异丁烯和丁二烯)。

在本文中，链烷烃和烯属烃通常含有不超过 10 个碳原子。在本文中，链烷烃和烯属烃优选具有两个、三个或四个碳原子。在本文中优选的链烷烃是乙烷、丙烷和丁烷。在本文中，优选的烯属烃是丙烯、乙烯和丁烯。在本文中，优选的烯属烃的部分氧化和/或氨氧化产物是丙烯醛、丙烯酸、

氧化乙烯、异丁烯醛、甲基丙烯酸、氧化丙烯、丙烯腈和甲基丙烯腈。

在本文中，烯属烃的完全氧化应理解为指所有含于烯属烃中的碳原子转化为碳氧化物(CO、CO<sub>2</sub>)。在本文中，所有与其不同的烯属烃与分子氧的反应均归属在术语部分氧化下。在该反应中额外涉及氨时称为氨氧化。

通常已知许多关键化学品可以通过烯属烃的部分氧化和/或氨氧化而生产。实例是丙烯向丙烯醛和/或丙烯酸的转化(例如参见 DE-A 2 351 151)，乙烯向氧化乙烯的转化(例如参见德国申请公开 DAS 1,254,137, DE-A 2 159 346, EP-A 372 972 和 WO-89/0710)，丁二烯向马来酸酐的转化(例如参见 DE-A 2 106 796 和 DE-A 1 624 921)，丁二烯向乙烯基环氧乙烷的转化(例如参见 US-A 5 312 931)，丙烯向丙烯腈的转化(例如参见 DE-A 2 351 151)，异丁烯向异丁烯醛的转化(例如参见 DE-A 10101695)，异丁烯向甲基丙烯腈的转化(例如参见 US-A 3 882 159)以及丙烯向氧化丙烯的转化(例如参见 EP-A 372 972)。

通常而言，制备方法是非均相催化气相氧化和/或气相氨氧化。氨氧化通常因存在氨而不同于氧化。通过熟练选择氨含量，烯属烃的气相氧化和氨氧化也可同时在气体混合物中进行。常用的氧化剂是分子氧，其可以例如以纯净形式或以与对部分氧化基本呈惰性的气体的混合物(例如空气)加入反应气体起始混合物中。通常将多金属氧化物用作催化剂且通常用惰性气体(例如 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、He 和/或 Ar 等)稀释反应气体起始混合物中的反应物分子氧和烯属烃。

然而，烯属烃的液相部分氧化和/或液相部分氨氧化的方法也是已知的。

通常将通常除了次级组分外基于其重量含有至少 90%烯属烃的粗烯属烃用作在现有技术中评价的部分氧化和/或部分氨氧化的起始烯属烃。通常而言，烯属烃的含量甚至基于其重量为至少 95%或至少 99%。

该较纯的粗烯属烃的分离较复杂和昂贵。它通常从链烷烃开始且通常包括至少一个提纯段，在该段中通过物理方法将未转化的链烷烃与形成的烯属烃分离(例如参见 DE-A 3521458)。该分离通常涉及高资金成本且由于烯属烃和链烷烃的相似性，非常耗能。因此通常仅与精炼裂化器和蒸汽裂

化器结合使用且仅因为如此得到的主要量的粗烯属烃一方面在随后的聚合中大量需要且另一方面与高净产物相关而是可行的。

这些粗烯属烃在部分氧化和/或部分氨氧化中的用量倾向于不太重要且实际上是根据需要使用的少量次级料流。因此，以此方式生产的粗烯属烃甚至对部分氧化和/或部分氨氧化具有可接受的原料价格。

然而，若省去链烷烃和所形成的烯属烃的所述分离且将所得粗烯属烃直接用于该烯属烃的随后部分氧化和/或部分氨氧化，则可以显著降低该原料价格。原则上讲这是可能的，因为链烷烃通常对烯属烃的部分氧化和/或部分氨氧化，特别是在气相中非均相催化的那些基本呈惰性。这意味着它们主要用作惰性稀释剂，基本不变地通过氧化和/或氨氧化过程。然而，该程序可能仅在离开烯属烃的部分氧化和/或部分氨氧化的链烷烃与所需产物分离且随后进一步用于另一目的，如 EP-A 731 080 所建议的目的时才是经济的。另一方面，再循环到裂化器不是非常有利且伴随该链烷烃的次级组分实际上通常会干扰裂化器操作。

因此，作为对该问题的解决方案，还提出通过链烷烃的部分脱氢和/或氧化脱氢来生产部分氧化和/或氨氧化所需要的烯属烃，必要的话将部分或全部量的所存在的烯属烃和剩余的链烷烃以外的组分与产物混合物分离，然后将含有伴随剩余链烷烃的烯属烃的产物混合物供入烯属烃的部分氧化和/或氨氧化中。然后将所需产物与部分氧化和/或氨氧化的产物混合物分离，并随后将该产物混合物中含有的链烷烃至少部分地作为再循环链烷烃再循环到脱氢和/或氧化脱氢中。

然而，该程序的缺点在于链烷烃的脱氢和/或氧化脱氢通常总是伴随碳沉积物的产生，这些沉积物必须不时除去。为了避免还要在这些非操作相中停止部分氧化和/或氨氧化的必要性，脱氢和/或氧化脱氢通常使用至少两个脱氢和/或氧化脱氢反应器(它们一起形成脱氢和/或氧化脱氢区)进行，这些反应器的非操作相在时间上错开。

然而，该设计方案的缺点在于它需要至少两个脱氢和/或氧化脱氢反应器的投资，导致总的成本效率成问题。

然而，烯属烃的部分氧化和/或氨氧化现在在许多位置操作，其中烯属

烃来自另一供应源，通常是还供应其他客户的供应源。

PCT/EP/01/06528 特别是对于这样的设置提出如上所述实施脱氢和/或氧化脱氢作为正常操作烯属烃的部分氧化和/或氨氧化所需烯属烃的供应源并在至少一部分该区的非操作相过程中补偿来自常规供应源的烯属烃的生产损失。该程序使得可以将脱氢和/或氧化脱氢区的反应器需求降至最低。然而，该程序的缺点在于来自常规供应源的烯属烃通常比来自上述脱氢和/或氧化脱氢区的烯属烃具有显著更低比例的链烷烃。

因此，用于部分氧化和/或氨氧化的装置(包括用于加工其产物混合物的装置)在至少一部分脱氢和/或氧化脱氢区的非操作相过程中不断地显著偏离其正常稳态操作点，这将在调节方面要求额外的成本。

本发明的目的是提供一种较少程度地具有(如果有的话)上述缺点的程序。根据本发明，现已发现例如可以从至少一部分脱氢和/或氧化脱氢区的非操作相开始将用于该部分的再循环链烷烃至少部分地不经由脱氢和/或氧化脱氢区再循环到氧化和/或氨氧化区以及随后在非操作相内不断地将其供入该小再循环回路。当然，还可以从该非操作相开始首先通过出口除去一部分用于脱氢和/或氧化脱氢区的非操作部分的再循环链烷烃并在此将对应新鲜量的链烷烃供入氧化和/或氨氧化区，该新鲜量随后至少部分地供入小回路中。

我们发现该目的由一种制备至少一种烯属烃 A' 的部分氧化产物和/或部分氨氧化产物的方法实现，在该方法中

A) 在第一反应区 A 中，使至少一种链烷烃 A 进行部分脱氢和/或氧化脱氢，形成含有未转化量的至少一种链烷烃 A 和至少一种通过部分脱氢和/或氧化脱氢形成的烯属烃 A' 的产物混合物 A，

B) 将一部分或全部量的含于产物混合物 A 中且不同于至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离，需要的话在(第一)分离区(分离设备)中进行，得到产物混合物 A'，并将产物混合物 A 或产物混合物 A' 用于向氧化和/或氨氧化区 B 加料，以及在氧化和/或氨氧化区 B 中，至少使至少一种烯属烃 A' 进行部分氧化和/或氨氧化，形成含有至少一种烯属烃 A' 的至少一种部分氧化和/或氨氧化产物 B 作为所需产物的产

物混合物 B,

C) 在加工区 C 中将所需产物与产物混合物 B 分离并将至少一部分含于产物混合物 B 中的未转化的至少一种链烷烃 A 作为再循环烃 A(作为再循环料流的一部分)再循环到反应区 A, 以及

D) 至少一部分反应区 A 在非操作相中不时地不进行用于将至少一种链烷烃 A 部分脱氢和/或氧化脱氢的操作,

其中在至少一部分反应区 A 的非操作相过程中, 进一步操作氧化和/或氨氧化区 B 且与该非操作相相关的至少一种烯属烃 A' 的生产损失至少部分地通过如下方式补偿: 将来自反应区 A 以外的供应源的至少一种烯属烃 A' 以及需要的话, 一种或多种来自反应区 A 以外的供应源的链烷烃 A(优选没有这种新鲜链烷烃 A 的供入的制备)供入氧化和/或氨氧化区 B, 然后将至少一部分存在于氧化和/或氨氧化区 B 的产物混合物 B 中的至少一种链烷烃 A(作为在循环料流的组分)作为再循环链烷烃 A 不经由反应区 A(即排除反应区 A)再循环到氧化和/或氨氧化区 B. 这意味着最后提到的再循环根据本发明以没有脱氢和/或氧化脱氢沿返回路径通过的方式进行。

若在反应区 A 和反应区 B 之间在分离设备(分离区)中将部分或全部量的含于产物混合物 A 中且不同于至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离, 则在本发明方法中优选将来自反应区 A 以外的供应源的至少一种烯属烃 A' 以使其通过分离设备(分离区)的方式供入。

此外, 在这种情况下优选将未经由反应区 A 再循环到反应区 B 的那部分再循环链烷烃 A(作为再循环料流的组分)以使其通过上述分离设备(分离区)的方式再循环到反应区 B。

根据本发明, 反应区 A 可以包括两个、三个、四个或更多个用于部分脱氢和/或氧化脱氢的单个反应器。

根据本发明, 反应区 A 优选仅包括一个用于部分脱氢和/或氧化脱氢的反应器。

此外, 本发明方法优选以如下方式进行: 从至少一部分反应区 A 的非操作相开始, 至少一半, 优选至少 75%, 非常特别优选全部的那部分用于



反应区 A 的所述部分的至少一种再循环链烷烃 A 不再经由反应区 A 再循环到氧化和/或氨氧化区 B。因为该部分至少一种再循环链烷烃 A 对至少一种烯属烃 A' 的部分氧化和/或氨氧化基本呈惰性，它在部分氧化和/或氨氧化过程中基本不变且因此可以供入该小回路中(大回路经由反应区 A)，直到至少一部分反应区 A 的非操作相结束。以此方式，可以基本完全维持部分氧化和/或氨氧化的操作状态不变，包括用于在至少一部分反应区 A 的非操作相过程中分离至少一种所需产物所需的加工。

根据本发明，因此将所需产物与产物混合物 B 在加工区 C 中分离，得到残留产物 B(通常分离全部量的所需产物)。含于残留产物 B 中且不同于至少一种链烷烃 A 的次级组分随后可以部分或完全与残留产物混合物 B 分离，需要的话在(另一个，第二个)分离区(分离段)中进行，得到含有至少一种链烷烃 A 的残留产物 B，并因此在正常操作过程中(即在不存在非操作相下)可以将残留产物混合物 B 本身或残留产物混合物 B' 作为含有至少一种再循环链烷烃 A 的再循环料流再循环到反应区 A 中(根据本发明，优选仅使用第一或第二分离区；优选仅使用第一分离区)。相比之下，根据本发明，随后在非操作相过程中将残留产物混合物 B 或残留产物混合物 B' 作为含有至少一种再循环链烷烃 A 的再循环料流至少部分地(优选全部)不经(绕过)反应区 A 而再循环到氧化和/或氨氧化区 B 中。该再循环优选经由第一分离区(若使用该区的话)进行。

这意味着若用于进行本发明方法的反应区 A 仅包括一个用于部分脱氢和/或氧化脱氢的反应器 A，则本发明方法有利的是按如下进行：

在反应器 A 中，将至少一种链烷烃 A 进行部分脱氢和/或氧化脱氢，得到含有未转化量的至少一种链烷烃 A 和通过部分脱氢和/或氧化脱氢形成的至少一种烯属烃 A' 的产物混合物 A。

然后将部分或全部量的含于产物混合物 A 中且不同于至少一种链烷烃 A 和至少一种烯属烃 A' 的组分与所述产物混合物 A 分离，需要的话在(第一)分离设备(分离区)中进行，得到产物混合物 A'，然后将产物混合物 A 或产物混合物 A' 用于向氧化和/或氨氧化区 B 供料。

通常(且这非常常见地用于本发明方法)，氧化和/或氨氧化区 B 的进料

混合物 A”不仅包括产物混合物 A 或 A’。通常还将额外的组分，如氧化剂、氨、惰性稀释剂等引入产物混合物 A 或 A’来生产进料混合物 A”。当然，可以将分别来自反应区 A 以外的供应源的额外烯属和/或链烷烃 A’和 A 引入进料混合物 A”中以生产特别优选组成的进料混合物 A”。

在氧化和/或氨氧化区 B(反应区 B)中，然后将存在于进料混合物 A”中的至少一种烯属烃 A’部分氧化和/或氨氧化，得到产物混合物 B。该产物混合物 B 含有至少一种烯属烃 A’的至少一种部分氧化和/或氨氧化产物 B 作为至少一种所需产物和未转化的至少一种链烷烃 A。

在加工区 C 中，然后将所需产物与产物混合物 B 分离并随后将至少一部分(优选至少一半，特别优选至少 75%，非常特别优选全部量)含于产物混合物 B 中的未转化的至少一种链烷烃 A(再循环烃 A)作为再循环料流 R 的组分再循环到反应器 A 中。

当然，再循环料流 R 除了至少一种再循环链烷烃 A 外还可含有其他组分。例如，作为这些其他组分(次级组分)可以存在来自部分氧化脱氢和/或脱氢的副产物，来自部分氧化和/或氨氧化的副产物，不完全消耗的氧化剂，任何因不完全分离而残留的所需产物以及任何未转化量的至少一种烯属烃 A’和所用原料的杂质。

当然，这些次级组分根据需要还可以在将再循环料流 R 再循环到反应器 A 中之前部分或基本完全地(在第二分离区)中与再循环料流 R 分离。然后该再循环料流 R 通过新鲜量的至少一种链烷烃 A 和需要的话，其他脱氢和/或氧化脱氢所要求的组分来补充并再次通过生产循环。

若从任何时间点开始反应器 A 不再操作一定时间来脱氢，则根据本发明从该时间点开始并在该段时间内再循环链烷烃 A 不再作为再循环料流 R 的一部分再循环到反应区 A，而是将它的至少一部分，优选至少一半，更优选至少 75%，特别优选全部沿不经由反应区 A(不经由脱氢和/或氧化脱氢)的路径再循环到氧化和/或氨氧化区 B(作为其进料混合物 A”的组分)。例如，然后将再循环链烷烃 A(作为再循环料流 R 的组分)基本直接再循环到氧化和/或氨氧化区 B(反应区 B)中(进入进料混合物 A”中)。

若将至少一部分不同于至少一种烯属烃 A’和残留的至少一种链烷烃 A

的组分与产物混合物 A 在(第一)分离设备(分离区)中在操作反应器 A 以进行脱氢和/或氧化脱氢时分离,则在所述部分的所述组分用作供入反应区 B 中的产物混合物 A'之前,有利地将那部分未经由反应器 A 再循环到反应区 B 中的(再循环料流 R 的)再循环烃 A 在反应器 A 不进行脱氢和/或氧化脱氢操作时再循环到反应区 B 中,从而使其通过(第一)分离设备(分离区)。

在所述期间从反应器 A 以外的供应源得到至少一部分,优选至少一半,更优选至少 75%,特别优选全部的进料混合物 A'所需的至少一种烯属烃 A'并将其供入反应区 B。

在上述情况下,根据本发明优选将来自反应器 A 以外的供应源的至少一种烯属烃 A'以所述烯属烃同样通过(第一)分离设备的方式供入。

若例如至少一种烯属烃 A'为丙烯且至少一种链烷烃为丙烷,则具有下列纯度的市售裂化器丙烯可以作为该其他供应源:

a) 聚合物级丙烯:

> 99.6 重量%丙烯,

< 0.4 重量%丙烷,

< 300ppm(重量)乙烷和/或甲烷,

< 5ppm(重量) C<sub>4</sub>-烃,

< 1ppm(重量)乙炔,

< 7ppm(重量)乙烯,

< 5ppm(重量)水,

< 2ppm(重量) O<sub>2</sub>,

< 2ppm(重量)含硫化合物(以硫计算),

< 1ppm(重量)含氯化物(以氯计算),

< 5ppm(重量) CO<sub>2</sub>,

< 5ppm(重量) CO,

< 10ppm(重量)环丙烷,

< 5ppm(重量)丙二烯和/或丙炔,

< 10ppm(重量) C<sub>>5</sub>-烃, 和

< 10ppm(重量)含羰基化合物(以 Ni(CO)<sub>4</sub> 计算);

b) 化学试剂级丙烯:

- > 94 重量%丙烯,
- < 6 重量%丙烷,
- < 0.2 重量%甲烷和/或乙烷,
- < 5ppm(重量)乙烯,
- < 1ppm(重量)乙炔,
- < 20ppm(重量)丙二烯和/或丙炔,
- < 100ppm(重量)环丙烷,
- < 50ppm(重量)丁烯,
- < 50ppm(重量)丁二烯,
- < 200ppm(重量) C<sub>4</sub>-烃,
- < 10ppm(重量) C<sub>>5</sub>-烃,
- < 2ppm(重量)含硫化合物(以硫计算),
- < 0.1ppm(重量)硫化物(以 H<sub>2</sub>S 计算),
- < 1ppm(重量)含氯化物(以氯计算),
- < 1ppm(重量)氯化物(以 Cl<sup>o</sup>计算), 和
- < 30ppm(重量)水。

因此, 进料混合物 A”的组成以及因此氧化和/或氨氧化区 B 和加工区 C 的操作状态可以以所述方式维持基本不变, 甚至在中断反应器 A 中的脱氢和/或氧化脱氢过程中, 没有产生过高的资金成本。

在本发明方法中, 至少一种链烷烃 A 优选为乙烷、丙烷、正丁烷和/或异丁烷。其纯度不必满足任何特殊要求。

至少一种链烷烃 A 的部分脱氢和/或氧化脱氢可以以本领域熟练技术人员本身已知的方式进行, 例如在丙烷情况下如 DE-A 19 837 517、DE-A 19 837 519、DE-A 19 837 520、EP-A 117 146、DE-A 3 313 573、US-A 3,161,670、DE-A 10028582、PCT/EP/01/06708、EP-A 328 280、EP-A 193 310、EP-A 372 972 和 US-A 4,849,538 所述。其可以以均相和/或非均相催化氧化脱氢以及以非均相催化脱氢进行。通常而言, 它在气相中于高温下进行。在对应的方式中, 至少一种链烷烃 A 的部分氧化和/或氨

氧化可以以本领域熟练技术人员已知的方式进行。

通常而言，其同样在气相中以非均相催化的部分氧化和/或氨氧化进行，所用催化剂是固体多金属氧化物。具体的实施方案也在上面就实施部分脱氢和/或氧化脱氢提到的现有技术中发现。

具体而言，丙烯醛、丙烯酸、异丁烯醛、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基环氧乙烷、氧化丙烯和氧化乙烯作为本发明方法的所需产物是令人感兴趣的。

它们与产物混合物 B 的分离可以在加工区 C 中同样以本领域熟练技术人员本身已知的方式进行。这一方面的其他细节同样可以在上面就实施部分脱氢和/或氧化脱氢提到的现有技术中发现。

有利的是，在本发明方法中基本上仅在反应区 A 中对一种链烷烃 A 进行脱氢和/或氧化脱氢。这尤其在将基本不含其他链烷烃的粗链烷烃 A 用于这一目的时是可能的。

本发明方法的某些特殊可能实施方案在下面作为举例使用由丙烷开始制备丙烯醛和/或丙烯酸的新方法来说明。它们可以类似方式应用于在本文中所述的其他新方法且可以类似方式用于所述方法。

在丙烷氧化脱氢情况下，这可以通过使用分子氧在气相中将丙烷均相和/或非均相催化氧化脱氢成丙烯而进行。可以将空气、纯分子氧或富含分子氧的空气用作分子氧供应源。

若反应区 A 设计成均相氧化脱氢，则这通常可以例如如 US-A 3,798,283、CN-A 1 105 352、Applied Catalysis(应用催化)，70(2)(1991)，175-187，Catalysis Today(当代催化) 13，(1992)，673-678 和 DE-A 19 622 331 所述进行。有利的氧供应源是空气。均相氧化脱氢的温度有利的是选择为 300-700°C，优选 400-600°C，特别优选 400-500°C。操作压力可以为 0.5-100 巴，尤其是 1-10 巴。停留时间通常为 0.1 或 0.5-20 秒，优选 0.1 或 0.5-5 秒。

所用反应器例如可以是管式反应器或管束反应器，例如使用烟道气作为加热介质的逆流管式加热炉或使用盐熔体作为加热介质的管束反应器。起始混合物中的丙烷/氧气比优选为 0.5:1-40:1，尤其是 1:1-6:1，特别优选

2:1-5:1。起始混合物还可包含其他基本惰性的组分，如水、二氧化碳、一氧化碳、氮气、稀有气体和/或丙烯，这些组分还可以是再循环组分。

若将丙烷脱氢设计成非均相催化氧化脱氢，则这通常可以例如如 US-A 4 788 371、CN-A 1073893、Catalysis Letters(催化快报) 23(1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(高等学校化学学报), 14(1993), 566, Z. Huang, Shiyou Huagong(石油化工), 21(1992), 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis(催化杂志) 167(1997), 560-569, J. of Catalysis 167(1997), 550-559, Topics in Catalysis(催化论坛) 3(1996), 265-275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10(1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 35(1996), 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100(1993), 111-130, J. of Catalysis 148(1994), 56-67, V. Cortés Corberán 和 S. Vic Bellón(Ed.), New Developments in Selective Oxidation(选择性氧化新进展) II, 1994, Elsevier Science B.V., 第 305-313 页, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney 和 J.E. Lyons(Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., 第 375 及以下各页所述进行。空气也可用作氧供应源。然而，这里的氧供应源经常包含至少 90mol%分子氧，常常是至少 95mol%氧气。

对适于非均相催化氧化脱氢的催化剂没有任何特殊限制。所有在该领域对本领域熟练技术人员来说已知的且能够将丙烷氧化成丙烯的氧化脱氢催化剂都合适。具体而言，可以使用在上述出版物中描述的所有氧化脱氢催化剂。合适的催化剂例如为包含 MoVNb 氧化物或焦磷酸氧钒的氧化脱氢催化剂，在每种情况下均含有促进剂。有利的氧化脱氢催化剂的一个实例是含有混合金属氧化物的催化剂，其以 Mo、V、Te、O 和 X 作为基本组分，其中 X 为至少一种选自铈、钽、钨、钛、铝、锆、铬、锰、铁、钨、钴、铈、镍、钼、铂、铋、铟、铪和铀的元素。此外，特别合适的氧化脱氢催化剂是 DE-A-197 53 817 的多金属氧化物材料或催化剂 A，在上述出版物中描述为优选的多金属氧化物材料或催化剂 A 是非常特别有利的。这意味着尤其是式 IV 的多金属氧化物材料(IV)适于作为活性物质：



其中

$M^1$  为 Co、Ni、Mg、Zn、Mn 和/或 Cu,

$M^2$  为 W、V、Te、Nb、P、Cr、Fe、Sb、Ce、Sn 和/或 La,

a 为 0.5-1.5,

b 为 0-0.5, 和

x 为由(IV)中氧以外的元素的价键和出现率决定的数。

原则上讲,合适的活性物质(IV)可以通过由它们的单质组分的合适供应源生产非常紧密的,优选细碎的干共混物(其组成对应于其化学计量比)并在 450-1000°C 下煅烧所述干共混物而以简单方式制备。多金属氧化物活性物质(IV)的单质组分的合适供应源是已经为氧化物的那些化合物和/或可以通过至少在氧气存在下加热而转化成氧化物的那些化合物。这些化合物尤其是卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐、氨配合物盐、铵盐和/或氢氧化物。用于制备多金属氧化物材料(IV)的起始化合物的彻底混合可以以干燥形式(例如以细碎粉末)或以湿润形式(例如使用水作为溶剂)而进行。多金属氧化物材料(IV)可以以粉末形式使用和成型得到特定催化剂几何形状后使用,其中成型可以在最终的煅烧之前或之后进行。可以使用未负载的催化剂。然而,粉末形式的活性物质或前体物质的成型也可以通过施加于预模塑的惰性催化剂载体上而进行。常规的多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、碳化硅或硅酸盐可以用作载体材料,其中载体可以具有规则或不规则形状。

对于丙烷的非均相催化氧化脱氢,反应温度优选为 200-600°C,尤其是 250-500°C,特别优选 350-440°C。操作压力优选为 0.5-10 巴,尤其是 1-10 巴,特别优选 1-5 巴。高于 1 巴的操作压力,例如 1.5-10 巴的操作压力已经证明是特别有利的。通常而言,丙烷的非均相催化氧化脱氢在催化剂固定床上进行。后者有利的是倾入管束反应器的管中,例如如 EP-A-0 700 893 和 EP-A-0 700 714 以及这些出版物中所引用的文献所述。反应气体混合物在催化剂床中的平均停留时间有利地为 0.5-20 秒。丙烷与氧气的比例随所需转化率和催化剂的选择性而变化且有利地为 0.5:1-40:1,尤其是

1:1-6:1, 特别优选 2:1-5:1。通常而言, 丙烯选择性随丙烷转化率的增加而降低。丙烷到丙烯的反应因此优选以获得较低的丙烷转化率和高丙烯选择性的方式进行。丙烷转化率特别优选为 5-40mol%, 通常为 10-30mol%。这里的术语“丙烷转化率”是指供入的丙烷在单程中转化的比例。通常而言, 丙烷形成的选择性为 50-98mol%, 特别优选 80-98mol%, 其中术语“选择性”是指每摩尔转化的丙烷所产生的丙烯摩尔数, 以摩尔百分数表示。

通常而言, 丙烷氧化脱氢中所用的起始混合物含有 5-95mol%丙烷(基于 100mol%起始混合物)。除了丙烷和氧气外, 用于非均相催化氧化脱氢的起始混合物还可包含其他尤其呈惰性的组分, 如二氧化碳、一氧化碳、氮气、稀有气体和/或丙烯。非均相氧化脱氢也可在稀释剂如蒸汽存在下进行。

对本领域熟练技术人员来说任何已知的反应器序列可以用于进行丙烷的均相氧化脱氢或非均相催化氧化脱氢。例如, 氧化脱氢可以在一个反应器中进行或在两个或更多个反应器的级联中进行, 在反应器级联情况下可根据需要在反应器之间引入氧气。还可以将均相和非均相催化氧化脱氢相互结合进行。

丙烷氧化脱氢的产物混合物可以含有例如下列组分作为可能的组分: 丙烯、丙烷、二氧化碳、一氧化碳、水、氮气、氧气、乙烷、乙烯、甲烷、丙烯醛、丙烯酸、氧化乙烯、丁烷、乙酸、甲醛、甲酸、氧化丙烯和丁烯。典型的是, 丙烷氧化脱氢得到的产物混合物含有 5-10mol%丙烯、1-2mol%一氧化碳、1-3mol%二氧化碳、4-10mol%水、0-1mol%氮气、0.1-0.5mol%丙烯醛、0-1mol%丙烯酸、0.05-0.2mol%乙酸、0.01-0.05mol%甲醛、1-5mol%氧气、0.1-1.0mol%其他上述组分和作为剩余物质的基本上是丙烷, 在每种情况下基于 100mol%产物混合物。

通常而言, 在反应区 A 中的丙烷脱氢也可在基本排除氧气下以非均相催化的丙烷脱氢进行, 例如如 DE-A 33 13 573 所述或如下所述。

因为非均相催化脱氢反应的进行伴随着体积增加, 因此可以通过降低产物的分压而增加转化率。这可以例如通过在减压下脱氢和/或通过掺混基本惰性的稀释气体如蒸汽(其通常为用于脱氢反应的惰性气体)而以简单方



式实现。使用蒸汽稀释通常作为另一优点导致所用催化剂的结焦降低，因为蒸汽与所形成的焦炭根据煤气化的原理发生反应。此外，蒸汽可以同时在下游氧化和/或氮氧化区 B(在本文中也被称为反应区 B)中用作惰性气体。然而，蒸汽也可部分或完全与产物混合物 A 以简单方式(例如通过冷凝)而分离，这使得可以在将可得到的产物气体混合物 A'进一步用于反应区 B 中时增加稀释气体 N<sub>2</sub> 的比例。其他适于非均相催化丙烷脱氢的稀释剂是例如 CO、甲烷、乙烷、CO<sub>2</sub>、氮气和稀有气体，如 He、Ne 和 Ar。所有提到的稀释剂可以同时直接使用或以宽范围的混合物使用。有利的是所述稀释剂通常也是反应区 B 中的合适稀释剂。通常而言，优选在各段中呈惰性(即发生化学变化的程度低于 5mol%，优选低于 3mol%，特别优选低于 1mol%)的稀释剂。原则上讲，所有现有技术中已知的脱氢催化剂适于非均相催化丙烷脱氢。它们通常可以分成两组，即呈氧化性的那些(例如氧化铬和/或氧化铝)以及由至少一种沉积于通常为氧化性的载体上的通常相对贵重的金属(例如铂)组成的那些。

因此，尤其可以使用所有在如下文献中推荐的脱氢催化剂：WO 99/46039, US-A 4 788 371, EP-A-0 705 136, WO 99/29420, US-A 4 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A-0 117 146, DE-A 199 37 196, DE-A 199 37 105 和 DE-A 199 37 107。尤其可以使用根据 DE-A 199 37 107 的实施例 1、实施例 2、实施例 3 和实施例 4 的催化剂。

这些催化剂是含有如下成分的脱氢催化剂：10-99.9 重量%二氧化锆、0-60 重量%氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛以及 0.1-10 重量%至少一种元素周期表第 1 或 2 主族的元素、一种元素周期表第 3 副族的元素、一种元素周期表第八副族的元素、镧和/或锡，条件是重量百分数之和为 100 重量%。

原则上讲，现有技术中已知的所有反应器类型和工艺变体均适于进行非均相催化丙烷脱氢。该类工艺变体的描述例如包含于所有就脱氢催化剂引用的现有技术出版物中。

根据本发明合适的脱氢方法的较详细描述也包含于 Catalytica<sup>®</sup> Studies Division, 氧化脱氢和替换脱氢方法, Study Number 4192 OD,

1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A  
中。

丙烷的部分非均相催化脱氢典型的是以吸热方式进行。这意味着建立所需反应温度必需的热(能量)必须在反应气体起始混合物之前供入和/或在非均相催化脱氢过程中供入。

此外, 由于需要高反应温度, 对丙烷非均相催化脱氢尤其典型的是形成少量高沸点高分子量有机化合物, 包括碳在内, 这些化合物沉积在催化剂表面上并因此使催化剂失活。为了将伴随该现象的缺点降至最小, 可以用蒸汽稀释待通过催化剂表面以在高温下进行非均相催化脱氢的含丙烷的反应混合物。在所得条件下, 任何沉积的碳根据煤气化的原理而部分或完全消除。

另一消除沉积的碳化合物的可能性是在高温下不时使含氧气体通过脱氢催化剂并因此基本上将沉积的碳烧掉。然而, 碳沉积物形成的显著抑制也可通过在待在非均相催化下脱氢的丙烷在高温下通过脱氢催化剂之前将分子氢加入其中而进行。

当然, 还可以将蒸汽和分子氢以混合物加入待在非均相催化下脱氢的丙烷中。将分子氢加入丙烷的非均相催化脱氢中还降低了丙二烯和乙炔作为副产物的不希望的形成。

适于非均相催化丙烷脱氢的反应器形式是固定床管式反应器或管束反应器。这意味着脱氢催化剂以固定床存在于反应管或反应管束中。反应管通过气体, 例如烃, 如甲烷在环绕反应管的空间中燃烧而加热。有利的是应用该催化剂管的直接形式, 其仅加热到该固定床最初的约 20-30%, 并通过在燃烧过程中释放的辐射热将剩余的床长度加热到所需反应温度。以此方式可达到基本等温的反应。反应管的合适内径为约 10-15cm。典型的脱氢管束反应器包含 300-1 000 根反应管。反应管内部的温度为 300-700°C, 优选 400-700°C。反应气体起始混合物有利的是在供入管式反应器之前预热到反应温度。通常而言, 产物气体混合物离开反应管的温度低 50-100°C。在上述程序中, 使用基于氧化铬和/或氧化铝的氧化性脱氢催化剂是有利的。通常而言, 不存在稀释气体且相反使用基本纯净的丙烷作为起始反应

气体。脱氢催化剂也通常以未稀释形式使用。

在工业规模上，许多这类管束反应器(例如三个)可以平行操作。根据本发明，这些反应器中的两个可以以脱氢模式存在，而催化剂加料在第三个反应器中再生，不经历在反应区 B 中的操作。

该程序是有利的，例如在文献中已知的 BASF-Linde 丙烷脱氢方法中。然而，根据本发明重要的是使用该管束反应器就足够了。

该程序还可以用于由 Phillips Petroleum Co.开发的蒸汽活性重整 (STAR)方法(例如参见 US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 和 US-A 5 389 342)中。含促进剂的载于作为载体的铈(镧)尖晶石上的铂在 STAR 方法中有利地用作脱氢催化剂(例如参见 US-A 5 073 662)。与 BASF Linde 丙烷脱氢方法相反，在 STAR 方法中待脱氢的丙烷用蒸汽稀释。蒸汽与丙烷的摩尔比通常为 4-6。该操作压力通常为 3-8atm 且反应温度有利地选择为 480-620°C。典型的催化剂空间速度对总反应气体混合物为 0.5-10h<sup>-1</sup> (LHSV)。

非均相催化丙烷脱氢还可在移动床中进行。例如，催化剂移动床可以装于径向流反应器中。催化剂在其中从顶部向底部缓慢移动，同时反应气体混合物径向流动。该程序例如用于 UOP Oleflex 脱氢方法中。因为该方法中的反应器以准绝热方式操作，有利的是以级联形式操作多个串联的反应器(典型的是至多 4 个)。这使得可以避免反应气体混合物的温度在反应器入口和反应器出口之间出现过大差异(在绝热操作模式的情况下，反应气体起始混合物用作加热介质，反应温度的下降取决于其热含量)，但获得吸引人的总转化率。

当催化剂床离开移动床反应器时，将其进行再生并随后再利用。例如，基本包含载于球形氧化铝载体上的铂的球形脱氢催化剂可以用作该方法的脱氢催化剂。在 UOP 的工艺变体中，将氢气加入待脱氢的丙烷中，以避免催化剂早期老化。操作压力通常为 2-5atm。氢气/丙烷摩尔比有利地为 0.1-1。反应温度优选为 550-650°C 且催化剂与反应气体混合物的接触时间选择为约 2-6h<sup>-1</sup>。

在所述固定床方法中，催化剂同样可以具有球形几何形状，但还可以

呈圆柱形(中空或实心)或具有另一几何形状。

Proceedings de Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1 描述了在流化床中非均相催化丙烷脱氢的可能性,其中未稀释丙烷,这构成了非均相催化丙烷脱氢的另一工艺变体。

例如根据本发明,可以并排操作两个流化床,其中一个可以不时呈再生状态而不会对总体方法产生任何不利影响。这里使用的活性物质为载于氧化铝上的氧化铬。操作压力通常为 1-1.5atm 且脱氢温度通常为 550-600°C。脱氢所需的热通过将脱氢催化剂预热到反应温度而引入反应器中。操作压力通常为 1-2atm 且反应温度通常为 550-600°C。上述脱氢程序在文献中也已知为 Snamprogetti-Yarsintez 方法。

作为上述程序的替换方案,也可通过 ABB Lummus Crest 开发的方法(参见 Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1)在基本排除氧气的情况下实现非均相催化丙烷脱氢。

迄今为止对丙烷在基本排除氧气下进行非均相催化脱氢所述的方法的共同方面是它们在 >30mol%(通常 < 60mol%)(基于单程通过反应区)的丙烷转化率下操作。根据本发明有利的是获得 > 5mol%- < 30mol% 或 < 25mol% 的丙烷转化率就足够了。这意味着非均相催化丙烷脱氢也可在 10-20mol%(转化率涉及单程通过反应区)的丙烷转化率下操作。这尤其是因为剩余量的未转化丙烷在下游反应区 B 中用作惰性稀释气体并可随后基本无损失地再循环到反应区。

为了实现上述丙烷转化率,有利的是在 0.3-3atm 的操作压力下进行非均相催化丙烷脱氢。此外,有利的是用蒸汽稀释在非均相催化下脱氢的丙烷。以此方式,首先水的热容可以使一部分脱氢的吸热效应得到补偿,其次用蒸汽稀释降低了起始材料和产物的分压,这对脱氢的平衡位置具有有利的效果。此外,如上所述,蒸汽的存在对脱氢催化剂的在流时间(Standzeit)具有有利效果。若需要,也可将分子氢作为其他组分加入。分子氢与丙烷的摩尔比通常 < 5。相应地,在 > 0-30 的较低丙烷转化率下,蒸汽与丙烷的摩尔比可以有利地为 0.1-2,有利的是 0.5-1。还证明对丙烷转化率低的程序有利的是仅在反应气体单程通过反应器时消耗较少量的热且较低的反应

温度就足以在单程通过反应器时达到该转化率。

因此可能有利的是具有较低丙烷转化率的丙烷脱氢以(准)绝热方式进行。这意味着反应气体起始混合物通常首先加热到 500-700°C(或 550-650°C) 的温度(例如通过直接加热环绕它的壁)。通常而言, 随后单程绝热通过催化剂床就足以达到所需转化率, 其中反应气体混合物被冷却约 30°C-200°C(取决于转化率)。作为加热介质的蒸汽的存在从绝热程序来看也是有利的。反应温度低允许所用催化剂床更长的在流时间。

原则上讲, 无论是绝热进行还是等温进行, 较低丙烷转化率下的非均相催化丙烷脱氢可以在固定床反应器和移动床或流化床反应器中进行。

值得注意的是在本发明方法中, 特别是在绝热操作中, 单轴反应器足以作为反应气体混合物轴向和/或径向流过的固定床反应器。

在最简单的情况下, 这是单一封闭的反应空间, 例如其内径为 0.1-10m, 可能的话也为 0.5-5m 且其中催化剂固定床应用于支撑设备(如隔栅)上的容器。含丙烷的热反应气体轴向流过载有催化剂的反应空间并在绝热操作中热绝缘。催化剂几何形状可以是球形和环形或条状。因为在该情况下该反应空间可以通过非常经济的设备实现, 所以优选所有具有特别低的压降的催化剂几何形状。这些尤其是导致大空腔体积或例如构造成单块或蜂窝状元件的催化剂几何形状。为了实现含丙烷的反应气体的径向流动, 例如反应器可以由两个以壳存在且一个套一个相互同心设置的圆柱形隔栅组成且催化剂床可以设置在它们的环隙中。在绝热情况下, 该金属壳也将被热绝缘。

DE-A 199 37 107 所公开的催化剂, 尤其是作为举例公开的所有催化剂特别适于作为在单程中具有较低丙烷转化率的非均相催化丙烷脱氢的催化剂加料。

在延长的操作之后, 上述催化剂可以例如通过首先将用氮气稀释的空气在 300-600°C, 通常 400-500°C 下在第一再生段中通过催化剂床而以简单方式再生。再生气体通过催化剂的空间速度可以例如为 50-10 000h<sup>-1</sup> 且再生气体的氧气含量可以为 0.5-20 体积%。

在其他方面相同的再生条件下, 在其他下游的再生段中, 可以将空气

用作再生气体。在应用技术方面有利的是在再生之前用惰性气体(如  $N_2$ )冲洗催化剂。

然后,通常有利的是用纯分子氢或用惰性气体稀释的分子氢(氢气含量应  $> 1$  体积%)在其他方面相同的条件下进行再生。

在较低丙烷转化率( $< 30\text{mol}\%$ )下的非均相催化丙烷脱氢在所有情况下可以在与高丙烷转化率( $> 30\text{mol}\%$ )的方案相同的催化剂空间速度下操作(涉及整个反应气体和含于其中的丙烷)。该反应气体的空间速度例如可以为  $100-10\,000\text{h}^{-1}$ , 通常为  $100-3\,000\text{h}^{-1}$ , 即常常为约  $100-2\,000\text{h}^{-1}$ 。

在较低丙烷转化率下的非均相催化丙烷脱氢可以以特别有利的方式在塔盘反应器中实现。

该反应器在空间上依次包含不止一个催化脱氢过程的催化剂床。催化剂床的数目可以为 1-20 个, 有利的是 2-8 个, 但还可为 3-6 个。催化剂床优选径向或轴向一个接一个地排列。在应用技术方面有利的是在该塔盘反应器中使用催化剂固定床。

在最简单的情况下, 将催化剂固定床轴向排列在轴向反应器中或一个套一个同心设置的圆柱形隔栅的环隙中。然而, 还可以将环隙分段一个置于一个之上地排列并在气体径向通过一段之后使气体通入上面或下面的紧接段中。

有利的是使反应气体混合物在由一个催化剂床进入下一个催化剂床的过程中在塔盘反应器中进行中间加热, 例如通过使其通过换热器肋条, 该肋条通过使热气体通过用热燃烧气体加热的管而加热。

若塔盘反应器在绝热下操作, 则尤其在使用 DE-A 199 37 107 中所述催化剂, 特别是示例性实施方案中的那些催化剂时在如下操作下对所需丙烷转化率( $< 30\text{mol}\%$ )是足够的: 将反应气体混合物在供入脱氢反应器之前预热到  $450-550^\circ\text{C}$  的温度并在塔盘反应器中保持该温度范围。这意味着总丙烷脱氢因此应在极低温度下实现, 这证明在两个再生之间对催化剂固定床的在流时间是特别有利的。

甚至更有利的是通过直接法(自热程序)进行上述中间加热。为此, 在反应气体混合物流过第一催化剂床和/或在下游催化剂床之间流过之前将

有限量的分子氧加入反应气体混合物中。取决于所用脱氢催化剂，反应气体混合物中所含烃、任何沉积于催化剂表面上的碳或碳类化合物和/或在非均相催化丙烷脱氢过程中形成的氢气和/或加入反应气体混合物中的氢气发生有限燃烧(在应用技术方面也可有利地向塔盘反应器中引入装有催化剂的催化剂床，该催化剂特异性(选择性)地催化氢气(和/或烃)的燃烧(这类合适催化剂例如是 US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 和 US-A 5 563 314 中的那些，例如该催化剂床可以装于塔盘反应器中以与含有脱氢催化剂的床交替排列)。由此放出的反应热允许以准自热方式基本等温操作非均相催化丙烷脱氢。随着催化剂床中对反应气体选择的停留时间增加，丙烷脱氢的温度可能降低或基本恒定，这尤其允许在两个再生之间的长流时间。

通常而言，上述氧气的进料应使反应气体混合物的氧气含量基于其中所含丙烷和丙烯量为 0.5-30 体积%。合适的氧气供应源是纯分子氧和用惰性气体如 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 或稀有气体稀释的氧气，尤其是空气。所得燃烧气体通常具有额外的稀释效果且因此促进非均相催化的丙烷脱氢。

非均相催化丙烷脱氢的等温性质可以通过在塔盘反应器中的催化剂床之间的空间中安装封闭内件(如环形内件)进一步改善，有利但不必要地在引入之前进行抽空。这些内件还可以设置在各催化剂床中。这些内件含有合适的固体或液体，它们在特定温度以上蒸发或熔融并因此消耗热并冷凝，从而在温度降到该温度以下时释放热。

一种将非均相催化丙烷脱氢的反应气体起始混合物加热到所需反应温度的可能方式是借助分子氧燃烧部分含于其中的丙烷和/或 H<sub>2</sub>(例如在具有特定作用的合适燃烧催化剂上，例如通过简单地在催化剂上通过和/或在催化剂中通过)并借助由此释放的燃烧热加热至所需反应温度。所得燃烧产物如 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 以及任何伴随燃烧所需的分子氧的 N<sub>2</sub> 有利地形成惰性稀释气体。

在非均相催化丙烷脱氢过程中形成的产物气体混合物 A 通常含有丙烷、丙烯、分子氢、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、甲烷、乙烷、乙烯、CO 和 CO<sub>2</sub>。通常而言，其存在压力为 0.3-10atm 且温度通常为 400-500°C，在有利的情况下为

450-500°C。

尽管 EP-A 117 146、DE-A 3 313 573 和 US-A 3 161 670 推荐直接将在非均相催化丙烷脱氢中形成的产物气体混合物 A 供入反应区 B，但 DE-A 10028582 推荐将至少一部分在非均相催化丙烷脱氢过程中形成的氢气与产物气体混合物 A 在进一步用于供入反应区 B 中之前分离。

例如这可以通过将产物气体混合物 A，必要的话预先在间接换热器中冷却(有利的是将除去的热用于加热本发明方法所需的进料气体)之后于膜上通过而进行，该膜通常在管中形成且仅能透过分子氢。需要的话，以此方式分离的一些分子氢可以再循环到丙烷的非均相催化脱氢中或以其他方式利用。在最简单的情况下，可以将其在燃料电池中燃烧。

另外，氢气也可以通过部分冷凝、吸附和/或精馏(优选在减压下)而部分或完全分离。分子氢与产物气体混合物 A 的部分或完全分离在本发明方法中还可通过将其用分子氧选择性(例如非均相催化)燃烧而进行。所得反应水可以与气体混合物部分或完全分离或留在气体混合物中，因为它能够在反应区 B 中用作惰性稀释气体。在该方面合适的催化剂例如公开于 US-A 4 788 371、US-A 4 886 928、US-A 5 430 209、US-A 5 530 171、US-A 5 527 979 和 US-A 5 563 314 中。

分子氢的选择性燃烧还可在非均相催化脱氢过程中就地进行，例如借助也加入脱氢催化剂中的还原性金属氧化物的氧化，例如如 EP-A 832056 所述。

根据本发明有利的是将至少 10mol% 或至少 25mol%，通常是至少 35mol% 或至少 50mol%，经常是至少 75mol% 且常常是全部量的在非均相催化脱氢过程中形成的分子氢在将剩余的产物气体混合物 A' 用于对反应区 B 进料之前分离。需要的话，也可在进一步在反应区 B 中加工之前将任何存在的水从产物气体混合物 A 中分离(例如冷凝)。需要的话，产物气体混合物 A 中丙烷和丙烯以外的其他组分的除去当然也可在分子氢的除去过程中进行。

分离产物气体混合物 A 中丙烷和丙烯以外的基本上全部组分的简单方式包括将优选已经冷却(优选冷却至 10-70°C 的温度)的产物气体混合物 A



例如在 0.1-50atm 和 0-100°C 下与(优选高沸点)有机溶剂(优选疏水性溶剂)接触,其中丙烷和丙烯优选被吸收(例如通过简单地将所述产物气体混合物 A 通过而进行)。通过随后的解吸、精馏和/或用对反应区 B 呈惰性和/或在反应区要求作为反应物的气体(如空气)汽提,混合物中的丙烷和丙烯以较纯形式回收并用于向反应区 B 进料。吸收的排出气体(含有分子氢)例如可以再次进行膜分离并随后根据需要可将分离的氢气同时用于非均相催化丙烷脱氢。

具体而言,上述除去对消除将纯丙烷用于非均相催化丙烷脱氢的必要性构成优异的基础。相反,所用丙烷可以含有至多 50 体积%的其他气体,如乙烷、甲烷、乙烯、丁烷、丁烯、乙炔、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、戊烷等,因为毕竟大部分这些副产物同时在所述分离步骤过程中分离。作为对借助吸收进行的所述分离步骤的替换,变压吸附也是可能的。有利的是待使用的粗丙烷含有至少 60 体积%,有利的是至少 70 体积%,优选至少 80 体积%,特别优选至少 90 体积%,非常优选至少 95 体积%的丙烷。具体而言,丙烷、丙烯和来自氧化段的再循环气体的混合物也可用于非均相催化丙烷脱氢。

适于上述分离的吸收剂原则上为所有可以吸收丙烷和丙烯的吸收剂。吸收剂优选为有机溶剂,其优选呈疏水性和/或具有高沸点。该溶剂有利地具有的沸点(在 1atm 的大气压力下)为至少 120°C,优选至少 180°C,尤其是 200-350°C,特别是 250-300°C,特别优选 260-290°C。闪点(在 1atm 的大气压力下)有利的是高于 110°C。通常而言,合适的吸收剂是相对非极性的有机溶剂,如优选不含外部作用的极性基团的脂族烃,但还有芳族烃。通常而言,理想的是吸收剂具有非常高的沸点以及非常高的丙烷和丙烯溶解性。吸收剂的实例是脂族烃,如  $C_8$ - $C_{20}$ -链烷烃或  $C_8$ - $C_{20}$ -链烯烃,以及芳族烃,如来自链烷烃蒸馏的中间油馏分或在氧原子上具有庞大基团的醚及其混合物,其中极性溶剂如 DE-A 43 08 087 所公开的邻苯二甲酸 1,2-二甲基酯可以加入所述吸收剂中。还合适的是苯甲酸和邻苯二甲酸与 1-8 个碳原子的直链链烷醇的酯,如苯甲酸正丁基酯、苯甲酸甲基酯、苯甲酸乙基酯、邻苯二甲酸二甲基酯和邻苯二甲酸二乙基酯,以及传热油,如联苯、二苯基醚以及联苯和二苯基醚的混合物或它们的氯衍生物以及三芳基链烯

烃，如 4-甲基-4'-苄基二苯基甲烷及其异构体 2-甲基-2'-苄基二苯基甲烷、2-甲基-4'-苄基二苯基甲烷和 4-甲基-2'-苄基二苯基甲烷以及该类异构体的混合物。合适的吸收剂是包含联苯和二苯基醚的溶剂混合物，优选具有恒沸组成，尤其包含约 25 重量%联苯和约 75 重量%二苯基醚，例如市售联苯。通常而言，该溶剂混合物含有添加的溶剂如邻苯二甲酸二甲基酯，其量基于总溶剂混合物为 0.1-25 重量%。其他特别合适的吸收剂是辛烷、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，十四烷已经证明特别合适。有利的是所用吸收剂一方面具有上述沸点，但同时另一方面并不具有太高的分子量。该吸收剂的分子量有利地为 300g/mol。DE-A 33 13 573 中所述的 8-6 个碳原子的液体石蜡也是合适的。合适市售产品的实例是由 Haltermann 销售的产品，如 Halpasols i，如 Halpasol 250/340 i 和 Halpasol 250/275 i，以及名为 PKWF 和 Printosol 的印刷油墨用油。

对进行吸收没有任何特殊限制。对本领域熟练技术人员来说常规的所有方法和条件均可使用。优选使气体混合物与吸收剂在 1-50 巴，优选 2-20 巴，特别优选 5-10 巴和 0-100°C，尤其是 30-50°C 下接触。吸收可以在塔中和在急冷设备中进行。可以使用并流或逆流方法。合适的吸收塔例如为盘式塔(具有鼓泡塔盘和/或筛板)、含有结构填料(例如比表面积为 100-500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 的片状金属填料，例如 Mellapak<sup>®</sup> 250 Y)的塔和填充塔(例如填充有 Raschig 填料)。然而，也可使用喷淋塔和喷雾塔，石墨阻塞吸收器，表面吸收器，如厚膜和湿壁吸收器以及板式涤气塔，交叉膜涤气塔和旋转涤气塔。还可有利地允许吸收在带或不带内件的泡罩塔中进行。

丙烷和丙烯与吸收剂的分离可以通过汽提、闪蒸和/或蒸馏而进行。

丙烷和丙烯与吸收剂的分离优选通过汽提和/或解吸而进行。解吸可以通过压力和/或温度的变化而以常规方式进行，优选压力为 0.1-10 巴，尤其是 1-5 巴，特别优选 1-3 巴且温度为 0-200°C，尤其是 20-100°C，特别优选 30-50°C。适于汽提的气体例如为蒸汽，但特别优选氧气/氮气混合物，例如空气。使用空气或其中氧气含量大于 10 体积%的氧气/氮气混合物时，可以有利地在汽提工艺之前或之中加入降低爆炸范围的气体。在 20°C 下比

热容 $>29 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 的气体, 例如甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、丁烷、戊烷、己烷、苯、甲醇、乙醇以及氨、二氧化碳和水特别适于该目的。带内件和不带内件的泡罩塔也特别适于汽提。

丙烷和丙烯与吸收剂的分离还可以通过蒸馏而进行, 可以使用本领域熟练技术人员熟知的且含有规整填料、堆积填料或相应内件的塔。在蒸馏过程中优选的条件是压力为 0.01-5 巴, 尤其是 0.1-4 巴, 特别优选 1-3 巴且温度(在底部)为  $50\text{-}300^\circ\text{C}$ , 尤其是  $150\text{-}250^\circ\text{C}$ 。

在用于加料于反应区 B 之前, 可以将通过从吸收剂汽提得到的产物气体混合物 A' 供入另一工艺段中, 以例如降低同时汽提的吸收剂的损失并因此同时保护反应区 B 不被吸收剂污染。吸收剂的该除去可以通过所有本领域熟练技术人员已知的工艺步骤进行。在本发明方法中优选的该除去的一个实施方案是例如用水急冷来自汽提设备的出口料流。在该情况下, 吸收剂被水从该负载的出口料流中洗涤出来。该洗涤或急冷可以例如在解吸塔的顶部在液体收集盘上通过以相反方向喷水或在单独的设备中进行。

为了维持分离效果, 可以在急冷空间中安装扩大急冷表面的内件, 它们对本领域熟练技术人员而言可以从精馏、吸收和解吸已知。

水是优选的洗涤剂, 因为它通常不会在下游反应区 B 中产生问题。在用水洗出载有丙烷和丙烯的出口料流中的吸收剂后, 可以将水/吸收剂混合物供入相分离 D 中并可以将处理过的出口料流作为产物气体混合物 A' 供入反应区 B。

经汽提而不含  $\text{C}_3$  的吸收剂以及在相分离中回收的吸收剂均可再用于吸收目的。

产物气体混合物 A 或由其产生的产物气体混合物 A' 随后可以以本身已知的方式加料于使用进料气体混合物 A'' 将丙烯非均相催化气相氧化成丙烯醛和/或丙烯酸的过程。纯分子氧、空气或富含氧气的空气可以作为氧化剂加入。

在本发明方法中, 进料气体混合物 A'' 的组成通常通过同时使用产物气体混合物 A' 以使其满足下列摩尔比而调节:

丙烷: 丙烯:  $\text{N}_2$ :  $\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$ : 其他物质 = 0.5-20: 1: 0.1-40: 0.1-10: 0-20:

0-1.

根据本发明,上述摩尔比有利地为 2-10: 1: 0.5-20: 0.5-5: 0.01-10:

0-1.

根据本发明,还有利的是上述摩尔比为 3-6: 1: 1-10: 1-3: 0.1-2: 0-0.5.

通常而言,使用分子氧将丙烯非均相催化气相部分氧化得到丙烯酸沿反应坐标依次以两个步骤进行,其中第一步骤导致得到丙烯醛且第二步骤导致由丙烯醛得到丙烯酸。

该就时间而言依次呈两步的反应序列以本身已知的方式开辟了在本发明方法中在两个串联排列的氧化区中设计反应区 B 的可能性,其中可以将待使用的氧化性催化剂在这两个氧化区的每一个中优化。因此通常对第一氧化区(丙烯→丙烯醛)优选基于含有 Mo-Bi-Fe 的元素组合的多金属氧化物的催化剂,而对第二氧化区(丙烯醛→丙烯酸)通常优选基于 Mo-V 的元素组合的多金属氧化物的催化剂。

用于这两个氧化区的对应多金属氧化物催化剂在过去已经得到广泛描述且对本领域熟练技术人员而言是众所周知的。例如 EP-A 253 409 在第 5 页提到了对应的美国专利。

对这两个氧化区有利的催化剂公开于 DE-A 4 431 957 和 DE-A 4431949 中。这尤其应用于上述两篇出版物的式 I 所示催化剂。通常而言,来自第一氧化区的产物混合物被转移到第二氧化区而不进行中间处理。

因此,通过使用管束反应器以最简单的方式实现这两个氧化区,在其中催化剂加料沿各催化剂管在第一反应步骤结束时发生对应变化(这类根据本发明适于作为反应区 B 的丙烯部分氧化例如描述于 EP-A 911313、EP-A 979813、EP-A 990636 和 DE-A 2830765 中)。若需要,在该催化剂管中的催化剂加料可以被惰性床隔开。

然而,这两个氧化区优选以两个串联的管束体系实现。这些体系可以存在于一个反应器中,从一个管束到另一管束的过渡通过未装入催化剂管中的(且有利地可以得到的)惰性材料床形成。尽管加热介质通常在催化剂管周围流动,但所述加热介质不会到达如上所述安装的惰性床。这两个催化剂管束因此有利的是相互在空间上隔开地安装在反应器中。通常而言,

中间冷凝器存在于这两个管束反应器之间，以在离开第一氧化段的产物气体混合物中产生任何丙烯醛后燃烧。代替管束反应器，还可以使用具有盐水冷却和/或蒸发冷区的板式换热器型反应器，例如如 DE-A 19 929 487 和 DE-A 19 952 964 所述。

在第一氧化区中的反应温度通常为 300-450°C，优选 320-390°C。在第二氧化区中的反应温度通常为 200-300°C，经常为 220-290°C。在两个氧化区中的反应压力有利的是 0.5-5 大气压，更有利的是 1-3 大气压。反应气体对氧化催化剂的负载(I(S.T.P.)/l·h)在两个氧化区中通常为 1 500-2 500h<sup>-1</sup> 或至多 4 000 h<sup>-1</sup>。丙烯负载可以为 100-200 I(S.T.P.)/l·h 或更大。

原则上讲，在本发明方法中的两个氧化区可以例如如 DE-A 19 837 517、DE-A 19 910 506、DE-A 19 910 508 和 DE-A 19 837 519 所述进行设计。通常而言，在这两个氧化区中的外部加热，任选在多区反应器系统中，以本身已知的方式适应于反应气体混合物的特殊组成和催化剂加料。

作为氧化剂用于本发明所要求的反应区 B 的分子氧的总量可以以其总量事先加入反应区 B 的进料气体混合物中。然而，当然还可以在第一氧化区之后加入氧气。

在第一氧化区中将丙烯：分子氧的摩尔比优选设定为 1：1-1：3，通常是 1：1.5-1：2。类似的数值适于在第二氧化区中的丙烯醛：分子氧的摩尔比(优选 1：0.5-1：1.5)。

在两个氧化区中，过量的分子氧通常对气相氧化动力学具有有利的作用。与待用于本发明反应区 A 中的条件相反，热力学条件基本不受反应物摩尔比的影响，因为将丙烯非均相催化气相部分氧化成丙烯酸在动力学控制下发生。例如，在第一氧化区中，丙烯原则上还可以首先相对于分子氧呈摩尔过量。在该情况下，过量的丙烯实际上起稀释气体的作用。

然而，原则上讲丙烯非均相催化气相部分氧化成丙烯酸也可在一个氧化区中实现。在这种情况下，两个反应步骤均在装有催化剂的氧化反应器中进行，该催化剂能够催化这两个反应步骤中的反应。当然，在氧化区中的催化剂加料还可以沿反应坐标连续或突然改变。在待用于本发明且呈两

个串联连接的氧化区形式的反应区 B 的一个实施方案中, 含于离开第一氧化区的产物气体混合物中且以副产物在第一氧化区中形成的二氧化碳和蒸汽需要的话当然可以部分或完全与上述产物气体混合物在将其进一步送入第二氧化区中之前分离。根据本发明, 优选不要求该分离的程序。

纯分子氧和用惰性气体如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、稀有气体、 $\text{N}_2$  和/或饱和烃稀释的分子氧均适于作为在反应区 B 中要求的且与产物气体混合物 A 或 A' 在其用于向反应区 B 加料之前混合的分子氧的供应源。

有利的是将空气用作氧气供应源以至少补偿一部分分子氧需求。

在本发明方法中, 产物气体混合 A' 有利地基本仅包含丙烷和丙烯(与其不同的组分量有利的是  $<5$  体积% 或  $<2$  体积%) 且用于下游反应区 B 的分子氧供应源仅包括空气, 其在加入前通常是压缩的(通常为 2-3 巴)和加热的(通常为  $130-180^\circ\text{C}$ )。

通过将冷空气计量加入热产物气体混合物 A' 中, 产物气体混合物 A' 的冷却也可在本发明方法中以直接方式进行。

若丙烯醛为所需产物, 则有利的是在反应区 B 中不再使用第二氧化区。

离开待用于本发明的反应区 B 的产物气体混合物 B 通常基本由所需产物丙烯醛或丙烯酸或其与丙烯醛、未转化的分子氧、丙烷、未转化的丙烯、分子氮、以副产物形成和/或以稀释气体存在的蒸汽、以副产物形成和/或以稀释气体存在的碳氧化物以及少量低级醛、低级链烷烃羧酸(如乙酸、甲酸和丙酸)和马来酸酐、苯甲醛、烃类和其他惰性稀释气体的混合物组成。

所需产物可以以本身已知的方式与产物气体混合物 B 分离(例如通过部分冷凝丙烯酸或通过在水或高沸点疏水性有机溶剂中吸收丙烯酸或通过在水或低级羧酸的水溶液中吸收丙烯醛, 并随后加工被吸收物质; 或者也可将产物气体混合物 B 进行分凝; 例如参见 EP-A 117146、DE-A 4308087、DE-A 4335172、DE-A 4436243、DE-A 19 924 532 和 DE-A 19 924 533)。

需要的话, 还分离未转化的丙烯和/或丙烯醛并将其再循环到反应区 B。

否则, 这些在分离所需产物后残留的且不同于丙烯酸和丙烯醛的主要组分可以根据需要和所用脱氢催化剂而各自直接分离和/或与丙烷一起作为再循环气体(再循环料流)再循环到反应区 A 中, 以如上所述影响在脱氢

反应中的转化率。然而，未转化的丙烷当然还可以与未转化的丙烯的混合物(作为再循环料流)再循环到反应区 A 中。当本发明方法连续进行时，丙烷连续转化成丙烯酸(丙烯醛)。

丙烷和丙烯与分离所需产物后剩余的残留气体的分离(所述残留气体通常含有  $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 、稀有气体和其他低级醛、低级链烷烃羧酸(如乙酸、甲酸和丙酸)以及马来酸酐、苯甲醛和烃类)可以如上所述通过吸收而进行，随后在高沸点疏水性有机溶剂中解吸和/或汽提(以及再利用吸收剂)。分离的其他可能性是吸附、精馏和部分冷凝。

使用对氧气或含氧化合物敏感的脱氢催化剂时，在将再循环气体再循环到 A 段之前将这些氧化物与再循环气体分离。该氧气的分离对于避免丙烷在脱氢段 A 中氧化也可能是有利的。DE-A 19 937 107 的脱氢催化剂对氧化物并不敏感(尤其是该 DE-A 实施例 1-4 中的那些)。

分离的另一可能性是分馏，其同样如上所述。优选在超计大气压力和低温下进行分馏。待用的压力例如为 10-100 巴。所用精馏塔可以是含有堆积填料的塔，盘式塔或含有规整填料的塔。合适的盘式塔是具有双流塔盘、鼓泡塔盘或浮阀塔盘的那些。回流比例例如可以为 1-10。其他分离的可能性例如是加压提取、变压吸附、加压洗涤和部分冷凝。

根据本发明，当然还可以将全部量的残留气体(作为再循环料流)再循环到反应区 A 中，例如当将次级组分的除去整合到反应区 A 的下游时。在这种情况下，丙烷、丙烯和分子氧以外的气态组分的出口可以仅位于产物气体混合物 A 和产物气体混合物 A' 之间。

当然，可以在分离所需产物的下游设置另一出口。若再循环到丙烷脱氢中的再循环气体含有一氧化碳，则其可以在补充新鲜丙烷之前催化燃烧得到  $CO_2$ 。释放的反应热可以用于加热到脱氢温度。

含于残留气体中的  $CO$  催化后燃烧得到  $CO_2$  在需要将碳的氧化物与残留气体在其作为再循环气体再循环到丙烷脱氢之前分离时也是可行的，因为  $CO_2$  分离起来较简单(例如通过用碱性液体洗涤)。

还可以采用这样一种程序：将部分残留气体不变地再循环到丙烷脱氢中并仅将丙烷和丙烯以混合物与剩余部分分离并同样再循环到丙烷脱氢和

/或反应区 B 中。在后一情况下，剩余部分的残留气体有利地与产物气体混合物 A 或 A' 合并。

在分馏残留气体时，操作线例如可以设置成使基本上所有沸点低于丙烯沸点的组分可以在塔顶部在精馏塔具有上行料流的那部分分离和取出。这些组分主要是碳氧化物 CO 和 CO<sub>2</sub> 以及未转化的氧气和乙烯，还有甲烷和 N<sub>2</sub>。

应再次说明的是对本发明必需的是将在正常操作过程中再循环到反应区 A 中的含丙烷的残留气体至少部分(优选在一个反应器 A 的情况下全部)通过经由反应区 A 以外的途径在反应区 A 中的非操作相过程中再循环到反应区 B，同时丙烯的损失至少部分或优选全部由另一供应源补充。

优选在这种情况下进行这种补充和再循环，以使得在分离设备在正常操作过程中整合在反应区 A 的下游时，该补充和该再循环在该非操作相过程中也必须通过该分离设备。当然，该补充和该再循环也可在分离设备之后进行。

在由丙烷制备丙烯酸的情况下，本发明方法通常以如下方式进行：在产物气体混合物 B 中，供入各反应区的分子氧的总量中至少 70mol%，优选至少 85mol% 已经发生反应。

优选在反应区 B 的第二氧化区中丙烯醛：分子氧：蒸汽：丙烷：分子氮：其他稀释气体的摩尔比为 1：0.5-1.5：0.1-2：0.5-6：1-10：0-5。

有利的是在反应区 B 的第一氧化区中使用对应于 DE-A 19 910 506 的式 I 或 II 或 III 的多金属氧化物催化剂，而在反应区 B 的第二氧化区中使用对应于 DE-A 19 910 508 的式 I 或 I' 或 II 的那些多金属氧化物催化剂。

根据本发明适于第一和第二氧化区的催化剂几何形状是分别在 DE-A 19 910 506 和 DE-A 19 910 508 中提到的那些。

此外，推荐用于反应区 B 的管束反应器就反应气体和加热介质(如盐浴)的流动而言可以并流和逆流操作。当然也可以叠加交叉流。特别有利的是将加热介质以曲折方式在催化剂管周围供入，在反应器上的该进料又可以与反应气体混合物呈并流或逆流。

通常而言，将具有钝化内表面的反应器用于反应区 A。该钝化可以例



如通过在脱氢之前将烧结氧化铝施用于内表面上进行。

然而，还可以通过向反应气体混合物中加入少量钝化助剂(如硫化物)而就地地进行。

本发明方法在使用基本仅包含至少一种链烷烃 A 和至少一种链烷烃 A'的产物混合物 A'时是优选的。当然，在本发明方法中也可将纯料流用于分离次级组分。

### 实施例

该文件所附的图 1 示意说明正常操作中的本发明程序。反应区 A 应仅包括一个反应器 A。

该文件所附的图 2 说明与图 1 相关的本发明非操作相。这里的数字代表下列含义：

- 1=新鲜链烷烃 A 和需要的话，其他用于脱氢和/或氧化脱氢的原料；
- 2=反应区 A(用于氧化脱氢和/或脱氢)；
- 3=产物气体混合物 A，含有链烷烃 A 和烯属烃 A'；
- 4=任何同时使用的分离区，用于分离链烷烃 A 和烯属烃 A' 以外的次级组分；
- 5=任何在分离区 4 中分离的次级组分；
- 6=产物混合物 A 或产物混合物 A'，取决于 4 的使用；
- 16=反应区 B 的进料混合物；
- 15=除了产物混合物 A 或产物混合物 A'外用于制备 16 所需要的起始材料(如分子氧)；
- 7=反应区 B；
- 8=产物混合物 B；
- 9=所需产物与产物混合物 B 的分离；
- 10=所需产物；
- 11=含链烷烃 A 的残留混合物；
- 12=任何用于链烷烃 A 以外的次级组分的分离设备；
- 13=任何分离的副产物；
- 14=含有链烷烃 A 的再循环料流；

17=来自反应区 A 以外的供应源的烯属烃 A'。

该文件所附的图 3 示意说明正常操作的本发明程序。反应区 A 应包含不止一个反应器 A。

该文件所附的图 4 说明与图 3 相关的本发明非操作相。相同的数字与图 1 和 2 中的具有相同的含义。另外，下列数字代表：

1'=对应于反应区 A 中的非操作部分的较少量的新鲜链烷烃 A 和用于脱氢和/或氧化脱氢的较少量的其他起始材料；

3'=降低量的产物气体混合物 A，含有链烷烃 A 和烯属烃 A'；

17=来自反应区 A 以外的供应源且补偿 2 中降低的生产的烯属烃 A'；

14'=含有链烷烃 A 的再循环料流量，该量根据 2 中的非操作部分降低；

14''=含有链烷烃 A 且对应于 2 中的非操作部分的那部分再循环料流(14'+14'' ≈ 14)。

图1

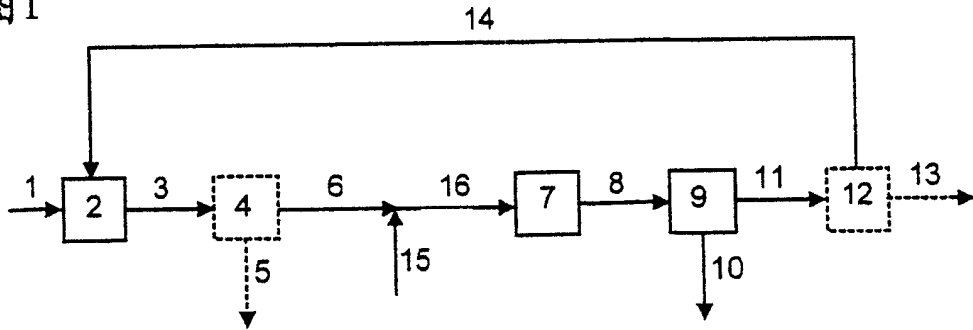


图2

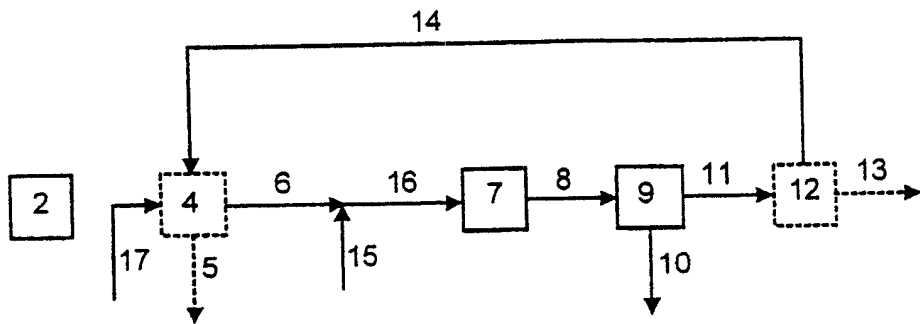


图3

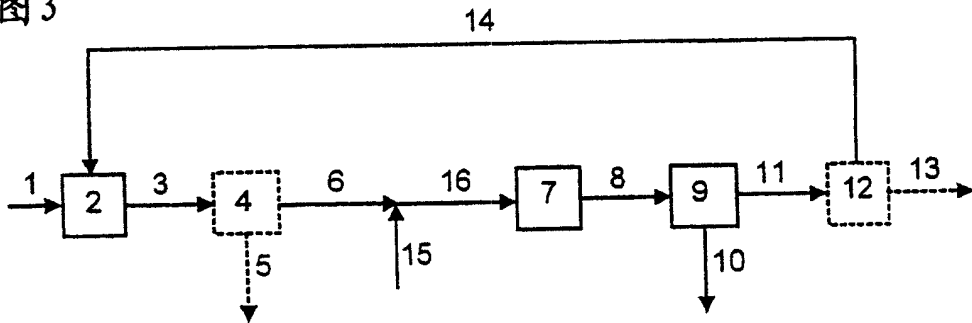


图4

