

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813092.8

[51] Int. Cl.

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 45/35 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年3月22日

[11] 授权公告号 CN 1246269C

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02813092.8

[30] 优先权

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

[32] 2002.3.13 [33] DE [31] 10211275.4

[32] 2002.5.2 [33] DE [31] 10219686.9

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007174 2002.6.28

[87] 国际公布 WO2003/002492 德 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 S·贝恩特 K·J·米勒-恩格尔

G-P·申德勒 F·罗索夫斯基

J·佩佐尔特

审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书2页 说明书41页

[54] 发明名称

从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法，其特征在于使异丁烷在气相中进行部分催化脱氢和将含有异丁烯的产品气混合物加入氧化反应区，在该反应区中异丁烯在气相中利用非均相催化被氧化成甲基丙烯醛。分子氧作为氧源，并一起加入分子氮。

1. 一种从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法，包括如下步骤：

A) 让异丁烷在反应区A中在气相中进行部分选择性的非均相催化脱氢，以形成包括异丁烯和未转化异丁烷的产品气混合物A，

B) 将含有异丁烷和异丁烯的产品气混合物A通入到反应区B中和让异丁烯在反应区B中在气相中使用分子氧进行选择性的非均相催化部分氧化，形成含有甲基丙烯醛的产品气混合物B，和

C) 将在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸或用于另一个目的，或者将在产品气混合物B中所含的至少未转化的异丁烷再循环到反应区A中或将它用于另一个目的，

该方法包括将在反应区B中所需要的分子氧与分子氮一起按照1:1至1:10的分子氧与分子氮的摩尔比率加入反应区B中。

2. 根据权利要求1所要求的方法，其中在反应区B中所需要的分子氧至少部分地作为空气被加入到反应区B中。

3. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸，其中从在产品气混合物B中所含的并在大气压力具有比甲基丙烯醛更低沸点的那些组分中脱除至少含异丁烷和异丁烯的部分，和将剩余的含有甲基丙烯醛的混合物加入到反应区，在反应区中甲基丙烯醛进行选择非均相催化气相部分氧化而形成甲基丙烯酸。

4. 根据权利要求3所要求的方法，其中异丁烷和异丁烯通过非极性有机溶剂中吸收而从含异丁烷和异丁烯的部分中除去，以及异丁烷和异丁烯通过后来的解吸和/或抽提而从被吸收物中分出，并再循环到反应区A中。

5. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸甲酯，其中从在产品气混合物B中所含的并在大气压力具有比甲基丙烯醛更低沸点的那些组分中脱除至少含异丁烷和异丁烯的部分，和将剩余的含有甲基丙烯醛的混合物加入到反应区，在

反应区中甲基丙烯醛与甲醇在液相中在氧气和催化剂存在下进行反应而得到甲基丙烯酸甲酯。

6. 根据权利要求5所要求的方法，其中异丁烷和异丁烯通过非极性有机溶剂中吸收而从含异丁烷和异丁烯的部分中除去，以及异丁烷和异丁烯通过后来的解吸和/或抽提而从被吸收物中分出，并再循环到反应区A中。

7. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸，其中将含有甲基丙烯醛的产品气混合物B原样加入到反应区中，在该反应区中甲基丙烯醛进行选择性非均相催化气相部分氧化而形成甲基丙烯酸。

## 从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法

本发明涉及通过如下步骤从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法：

A) 让异丁烷在反应区A中在气相中进行部分选择性的非均相催化脱氢，以形成包括异丁烯和未转化异丁烷的产品气混合物A，

B) 将含有异丁烷和异丁烯的产品气混合物A通入到反应区 B中，让异丁烯在反应区B中在气相中使用分子氧进行选择性的非均相催化部分氧化，形成含有甲基丙烯醛的产品气混合物B，和

C) 将在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸或用于另一个目的，或者将在产品气混合物B中所含的至少未转化的异丁烷再循环到反应区A中或将它用于另一个目的。

甲基丙烯醛是重要的中间体，例如可用于制备甲基丙烯酸。甲基丙烯酸是重要的主要化学品，它以原样或以其甲基酯的形式用于制备聚合物，该聚合物例如精细地分散在含水介质而作为粘结剂。

DE-A 3313573公开了如在一开始所述的从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法。在DE-A 3313573的28页中推荐几乎纯的分子氧用作在反应区B中所需要的分子氧的来源。虽然有可能利用不太纯的分子氧来实施，但优选使用纯分子氧。

然而，基本上纯的分子氧用作反应区B的氧源的缺点是，在反应区B中伴随异丁烯的异丁烷不是完全惰性的，而相反同样部分地和/或完全地氧化到可感觉到的程度。尽管后者尤其引起异丁烷的不希望有的损失，但是异丁烷的部分氧化产物，例如异丁醛或异丁酸，一般是甲基丙烯醛的不希望有的伴随组分和一般干涉它的后期使用并且只能十分困难地从甲基丙烯醛中除去(即使当它们仅仅少量形成时)。

本发明的目的是提供在一开始所述的从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法，该方法仅仅在减低的程度上具有上述缺点。

我们已经发现这一目的是通过以下步骤从异丁烷制备甲基丙烯醛的方法来实现：

A) 让异丁烷在反应区A中在气相中进行部分选择性的非均相催化脱氢，以形成包括异丁烯和未转化异丁烷的产品气混合物A，

B) 将含有异丁烷和异丁烯的产品气混合物A通入到反应区B中和让异丁烯在反应区B中在气相中使用分子氧进行选择性的非均相催化部分氧化，形成含有甲基丙烯醛的产品气混合物B，和

C) 将在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸或用于另一个目的，或者将在产品气混合物B中所含的至少未转化的异丁烷再循环到反应区A中或将它用于另一个目的，

该方法包括将在反应区B所需要的分子氧与分子氮一起按照1:1至1:10的分子氧与分子氮的摩尔比率R加入到反应区B中。

换句话说，根据本发明，R可以是1:2，或1:3，或1:4，或1:5，或1:6，或1:7，或1:8，或1:9，或1:10。理想的比例R是在1:2至1:8的范围内或在1:3至1:8的范围内，或在1:4至1:7的范围内。在根据本发明的方法中，上述的分子氧伴随分子氮可以以这样一种方式有利地实现，即分子氧作为早已包括按上述比率R的分子氧和分子氮的或仅仅按此比率R由分子氧和分子氮组成的一种气体的组分被引入到反应区B中。在根据本发明的方法，优选至少部分地、更优选主要地或唯一地使用空气作为在反应区B中所需要的分子氧的来源。然而，还有可能在反应区B中引入例如空气和另外的分子氧，或空气和附加的分子氮，或空气和另外地分子氮和分子氧的混合物，该混合物包括按照与空气不同的比率的两种气体组分。对于本发明来说唯一重要的是总体上保持该比率R。根据本发明，分子氧和分子氮也可以以空间分开的方式被引入到反应区B中。

换句话说，尽管DE-A 3313573教导了异丁烯在反应区B中在反应气体混合物中的选择性非均相催化部分氧化，该混合物包括尤其异丁烯、异丁

烷和分子氧，但是在本发明方法中在反应区B中的反应气体混合物必然地含有异丁烯、异丁烷、分子氧和分子氮。后者在根据本发明方法中的附加存在令人吃惊地确保了从异丁烷到不希望有的副产物的不利转化得到减少。

将会认识到，在根据本发明的程序中反应区B的进料气体混合物(=被引入反应区中的全部气流的混合物)还包括，除早已提到的组分之外，其它组分例如CO，CO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O，稀有气体如He和/或Ar，氢气，甲烷，乙烯，乙烷，丁烷，丁烯，丁炔，戊烷，丙炔，丙二烯，丙烷，丙烯，丙烯醛和/或甲基丙烯醛。

根据本发明，反应区B的进料气体混合物的分子氮含量，基于在这一进料气体混合物所含有的异丁烯量计，应该一般不低于500 摩尔%。换句话说，在根据本发明的方法中反应区B的进料气体混合物的分子氮含量，基于所存在的异丁烯的量计，可以是至少500 摩尔%，或至少600 摩尔%，或至少900 摩尔%。然而，根据本发明，在反应区B的进料气体混合物中所含有的分子氮的摩尔量与在反应区B的进料气体混合物中所含有的异丁烯的量的比率通常是<20:1，常常<12:1。

在根据本发明的方法中，在反应区B的进料气体混合物中所含有的分子氮的量与在反应区B的进料气体混合物中异丁烷的量的摩尔比率一般不低于1:1。通常地，这一比率也不高于20:1。

换句话说，在反应区B的进料气体混合物中所含有的分子氮的量与在反应区B的进料气体混合物中所含有的异丁烷的量的摩尔比率根据本发明是1:1至20:1，或2:1至16:1，或2:1至6:1。

常常，在根据本发明的方法中，反应区B的进料气体混合物的组成按照这样一种方式进行选择，即满足以下摩尔比率：

异丁烷:异丁烯:N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>:其它 = 10-40: 4-8: 20-80: 5-20: 0-20: 0-10: 0-5。

根据本发明，上述摩尔比率有利地是10-25: 4-8: 40-80: 10-15: 5-15: 2-6: 0.1-3。

本发明方法的基本特征是，与异丁烷的非均相的和/或非均相催化的部分氧化脱氢的情况相反，在反应区A中至少在中间阶段形成了分子氢，这是为何该产品气混合物一般包括分子氢的原因。此外，在反应区A中的催化脱氢是吸热的，没有附加的措施，而催化氧化脱氢是放热的。在根据本发明的方法中，在产品气混合物A中所含有的异丁烯与在产品气混合物A中所含有的分子氢的摩尔比率一般是 $<10$ ，通常 $<5$ ，常常 $<3$ ，更常常 $<2$ 。

通常，上述比率的倒数不超过2。换句话说，在根据本发明的方法中，在产品气混合物A中所含有的异丁烯与在产品气混合物A中所含有的分子氢的摩尔比率通常是 $>0.5$ ，通常 $>0.8$ ，和在很多情况下 $<1.2$ ，或 $<1.5$ 。

为了在根据本发明所进行的部分非均相催化脱氢中在反应区A中实现有益的转化，基于单轮计，操作一般必须在较高的反应温度(典型地这些反应温度是 $300 - 700^{\circ}\text{C}$ )下进行。因为与裂解(C-C的分裂)相比，脱氢(C-H的分裂)在动力学上处于不利的地位，所以在选择性催化剂上进行。对于所形成的每一异丁烯分子，氢气分子一般是副产物。由于通常按照一种使得选择性催化剂显示出显著脱氢作用的方式(在例如 $1000 \text{ h}^{-1}$ (在STP下的 $1/1$ 的cat.h)的异丁烷气时空速下，在单轮中异丁烯产率一般是至少30 摩尔%(基于所使用的异丁烷))且在上述温度下(例如在 $600^{\circ}\text{C}$ 下)排除氧来设计选择性催化剂，所以仅仅以可忽略的量形成了副产物，如甲烷、乙烯、丙烷、丙烯和乙烷。

因为该脱氢反应在减少体积的情况下继续进行，所以转化率可通过降低产物的分压来提高。这可以以简单的方式例如通过在降低的压力下脱氢和/或通过在基本上惰性稀释气体例如蒸汽中掺混来实现，该惰性气体通常是用于脱氢反应的惰性气体。用蒸汽稀释一般具有使所用催化剂的结焦减少的附加优点，因为蒸汽与通过煤气化原理所形成的焦炭反应。同时，蒸汽可以在后来的反应区B中用作稀释气。根据本发明，完全可以将根据本发明的反应区B中所用的全部或仅仅一部分分子氢也用于在反应区A中的稀释。用于反应区A的其它稀释剂的例子包括 $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ 和稀有气体如He、Ne和Ar (然而，在反应区A中的操作原则上也可以无需稀释剂来进行；即

反应区A的进料气体混合物仅仅由异丁烷组成或仅仅由异丁烷和分子氧组成)。全部所提到的稀释剂可以单独或以高度变化的混合物形式用于反应区A中。根据本发明,理想的是,适合于反应区A的稀释剂一般也是适合于反应区B的稀释剂。通常,优选在各反应区都表现惰性的稀释剂(即低于5摩尔%、优选低于3摩尔%和更优选低于1摩尔%发生化学变化)。

一般来说,现有技术中已知的全部脱氢催化剂适合于根据本发明的反应区A。它们可以粗略地分成两组,即具有氧化性质的那些(例如氧化铬和/或氧化铝)和由至少一种一般比较贵的金属(例如铂)组成的那些沉积在至少一种一般为氧化物的载体上。

可用于根据本发明的阶段A的脱氢催化剂尤其是由DE-A 10060099(实施例),WO 99/46039,US-A 4,788,371,EP-A 705 136,WO 99/29420,US-A 5 220 091,US-A 5 430 220,US-A 5 877 369,DE-A 10047642,EP-A 117 146,DE-A 19 937 106,DE-A 19 937 105,DE-A 10 211 275和DE-A 19 937 107所推荐的全部那些催化剂。尤其,适合于根据本发明的反应区A的在这一文件中提及的全部脱氢工艺变型可以使用根据DE-A 19 937 107的实施例1、实施例2、实施例3和实施例4的催化剂来进行。

这些是脱氢催化剂,它包括10-99.9wt%的二氧化锆,0-60wt%的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛,和0.1-10wt%的元素周期表的第一或第二主族的至少一种元素、第三过渡族的元素、第八过渡族的元素、镧和/或锡,前提条件是重量百分比的总和是100wt%。

为本发明的目的所需要的至少一种催化剂床(例如流化床,移动床或固定床)可含有不同几何结构的脱氢催化剂。对于根据本发明方法有用的几何结构的例子包括诸如碎片,片,单块,球或挤出物(棒条体,货车轮,星,环)之类的形状。对于挤出物,长度有利地是2-15 mm,常常2-10 mm,在很多情况下是6-10 mm,挤出物横截面的直径有利地是1-5 mm,常常1-3 mm。对于环,壁厚有利地是0.3-2.5mm,长度是2-15 mm,常常5-15 mm,横截面的直径是3-10mm。合适的成形工艺例如已由DE-A 10047642和DE-A 19937107公开。该工艺是基于以下事实:与浓无机酸(例如浓硝酸)



掺混的氧化物载体材料可以比较高效地捏合并利用挤出机或挤出物压机转化成合适的成形体。

该成形体然后干燥和锻烧，然后将盐溶液按照合适的顺序倾倒在它们之上。最后，它们再次干燥和锻烧。

与根据本发明方法相关的反应区A一般可以在现有技术中已知的、用于在固定床催化剂上在气相中进行烃类的非均相催化部分脱氢的全部反应器类型中实现。典型的反应温度是200-800℃，或400-650℃。工作压力典型地是0.5 - 10巴。反应气体的典型气时空速是300 - 16000 h<sup>-1</sup>。

原则上，现有技术中已知的全部反应器类型和工艺变型可以用于实施根据本发明方法的反应区A。此类工艺变型的叙述例如包含在与脱氢催化剂相关提到的全部现有技术文件中。

根据本发明合适的脱氢工艺的比较全面的描述也包含在“Catalytica<sup>®</sup> Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A.”中。

异丁烷的部分非均相催化脱氢的特征在于它是吸热的。换句话说，为了达到所需的反应温度所需要的热(能量)必须在反应气体之前和/或在催化脱氢过程中供应。

同样，由于所需要的高反应温度，对于异丁烷的非均相催化脱氢而言典型的是，形成了少量的高沸点的、高分子量有机化合物，至多和包括碳，它沉积在催化剂表面上和因此使催化剂减活。为了最大程度地减少这一不利的副作用，早已提到可以用蒸汽稀释在催化脱氢所用高温下在催化剂表面上通过的异丁烷。在所达到的条件下，碳的沉积可以部分地或完全地通过煤气化原理来避免。

除去沉积的碳化合物的另一个可能的途径在于让含氧气体在升高的温度下时常穿过脱氢催化剂和高效地烧尽已沉积的碳。然而，还可以在异丁烷在升高的温度下在脱氢催化剂上通过之前，通过在待催化脱氢的异丁烷中添加分子氢来抑制碳沉积物的形成。

可以认识到，还有可能将蒸汽和分子氢的混合物添加到待催化脱氢的异丁烷中。分子氢在异丁烷的催化脱氢中的添加也减少了副产物丙二烯、乙炔和其它碳前体的不利形成。

在已知用于待脱氢的烃类如异丁烷的非均相催化部分脱氢的大部分工艺中，在反应器之外产生了脱氢的热并将它从外部供应给反应气体。然而，这些需要复杂的反应器和工艺概念和尤其在高转化率下导致在反应器中的陡温度梯度，且具有增加的副产物形成的一般缺点。

另外地，脱氢的热也可以通过添加分子氧并放热式燃烧在脱氢中所形成的或另外供给的氢气来形成蒸汽，从而在反应气体本身中直接产生。为此目的，在进入含有脱氢催化剂的反应区之前和/或之后，含有分子氧的气体和任选的氢气被加入到反应气体中。脱氢催化剂本身(这适用于大多数的脱氢催化剂)和/或任何另外安装的氧化催化剂一般使所想望的氢气氧化变得容易(参见DE-A 10028582)。在有利的情况下，利用氢气燃烧以这种方式释放的反应热使得完全可以省去间接的反应器加热，和因此有比较简单的工艺概念和在反应器中甚至在高转化率下也有受限制的温度梯度。

在上述程序中，当应用DE-A 10 211 275的工艺原理时，外部分子氢的使用例如可以避免。

依据这一工艺原理，含有需要脱氢的至少一种烃类(在这种情况下是异丁烷)的反应气体被连续地引入到催化脱氢区段中(在这种情况下是反应区A)。在该催化脱氢区段中，该反应气体在至少一种固定催化剂床上方通过，其中通过催化脱氢形成了分子氢和一部分的至少一种脱氢的烃类(在这种情况下是异丁烯)。在进入催化脱氢区段之前和/或之后，至少一种含有分子氧的气体(它至少部分地氧化在催化脱氢区段内的反应气体中所含的分子氢而得到蒸汽)被加入到该反应气体中。产品气混合物然后从催化脱氢区段中排出，该混合物包括分子氢、蒸汽、至少一种已脱氢的烃和至少一种待脱氢的烃，它被分成相同组成的两份，然后将两份当中的一份返回到催化脱氢区段(循环气)作为分子氢的来源。在根据本发明的方法中，另一份作为产品气混合物A被引入到反应区B中。

将会认识到，在根据本发明方法中的反应区A也按照这样一种方式来设计，即在反应气体的流动方向上在脱氢催化剂固定床的下游还有附加的固定催化剂床，其中在反应气体中所含的分子氢通过选择性的非均相催化而至少部分地燃烧成蒸汽，使得在根据本发明方法中的产品气混合物A可以基本上或完全不含氢。适合于此目的的催化剂例如已由US-A 4788371，US-A 4886928，US-A 5430209，US-A 55530171，US-A 5527979，EP-A 832056和US-A 5563314公开。在反应区A中的后续冷却可用于冷凝在气体混合物中所含的蒸汽(和如果需要的话，将它再循环到反应区A中)和因此获得基本上无蒸汽的产品气混合物A。对于本发明的目的，在获得产品气混合物A的过程中不应该进行深远的蒸汽除去。

用于根据本发明的反应区A的反应器形式是固定床管状或管束状反应器。换句话说，脱氢催化剂和任何特定的氢气氧化催化剂，例如如在文献US-A 4788372，US-A 4886928，US-A 5430209，US-A 5550171，US-A 5527979，US-A 5563314和EP-A 832056中所公开，被置于反应管中或置于一束反应管中作为固定床。这些反应管常常通过在包围该反应管的空间中燃烧一种气体例如烃类(例如甲烷)来间接地加热。理想的是将这一间接形式的加热仅仅应用于该固定床的前面20-30%，然后通过使用在燃烧中释放的辐射热将剩余床长度加热到所需的反应温度。反应气体的间接加热可以理想地与利用该反应气体中的分子氧燃烧所实现的直接加热相结合。以这种方式，以比较简单的形式能实现几乎等温的反应。合适的反应管内径是大约10-15 cm。典型的脱氢管束反应器包括300-1000根反应管。反应管内部的温度是在300-700℃范围内，优选在400-700℃范围内。工作压力通常是在0.5-8巴、常常在1-2巴或3-8巴的范围内。有利地，该反应气体被引入到已预热至反应温度的管式反应器中。通常，该产品气混合物在与入口温度不同的(更高或更低)温度下离开反应管(也参见US-A 4902849，US-A 4996387和US-A 5389342)。对于上述程序的目的，理想的是使用以氧化铬和/或氧化铝为基础的氧化物脱氢催化剂。常常，不使用稀释气体，而

是使用基本上纯的异丁烷将作为起始反应气体。该脱氢催化剂通常也可在未稀释的情况下使用。

典型的异丁烷气时空速是 $500-2000 \text{ h}^{-1}$  ( $= I(\text{STP})/I(\text{催化剂}) \cdot h$ )。

在工业规模上，大约三个管束反应器将并行操作，其中两个一般用于进行脱氢，而这些反应器中的另一个将催化剂装料再生。

将会认识到，根据本发明的反应区A也在移动床内构型设计。例如，该移动催化剂床可以容纳在径向流动反应器内。在其中，该催化剂逐渐从顶向底部运动，而反应气体混合物沿径向流动。这一程序例如用于UOP Oleflex脱氢工艺。因为在该工艺中的反应器是几乎绝热地操作，理想的是操作一个以上的串联反应器(典型地至多四个)。这使得避免在反应器进口和反应器出口处反应气体混合物温度的过高差异(在绝热模式中，起始反应气体混合物用作热载体，反应温度的热焓取决于该载体)，和尽管如此，实现有吸引力的总体转化率。

当该催化剂床离开移动床反应器时，它被再生，然后再使用。用于这一工艺的脱氢催化剂的例子是基本上由在球形氧化铝载体上的铂组成的球形脱氢催化剂。为了避免过早的催化剂老化，氢气有利地被加入到待脱氢的异丁烷中。工作压力典型地是1-5巴。氢气与异丁烷的(摩尔)比率有利地是0.1-1。反应温度优选是 $550-650^\circ\text{C}$ 和反应气体混合物的气时空速是大约 $200-1000 \text{ h}^{-1}$ 。该催化剂装料也可以由脱氢催化剂和 $\text{H}_2$ 氧化催化剂的混合物组成，正如EP-A 832056所推荐。

在所述的固定床工艺中，该催化剂几何结构可以同样地是球形，或圆柱形(空心或实心)。

用于根据本发明的反应区A的其它工艺变型已经由Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston Texas, 1992 a, N1进行了描述，其中考虑到在不稀释异丁烷的情况下在流化床中进行非均相催化脱氢的可能性。

这一变型理想地包括操作并联的两个流化床，其中一个一般用于再生工艺。所使用的活性组合物是在氧化铝上的氧化铬。该工作压力典型地是

1-1.5巴和脱氢温度一般是550-600℃。通过将脱氢催化剂预热到反应温度，将脱氢所需要的热引入到反应体系中。该工作压力一般是1-2巴和反应温度典型地是550-600℃。上述脱氢方法也已经作为Snamprogetti-Yarsintez工艺在文献中公开。

作为上述程序的替代，根据本发明的反应区A也可以根据由ABB Lummus Crest开发的方法来实现(参见Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston Texas, 1992, P1)。

对于迄今描述的异丁烷的非均相催化脱氢工艺所共有的是它们在>30摩尔%的异丁烷转化率下操作(一般<70摩尔%)(以单轮反应器通过为基础)。

本发明的优点是，对于根据本发明的方法来说足够的是在反应区A中达到>5摩尔%至<30摩尔%或<25摩尔%的异丁烷转化率。换句话说，反应区A也可以在根据本发明的10-30摩尔%的异丁烷转化率下操作(该转化率与单轮反应器通过有关)。连同其它因素一道，这是由在下游反应区B中剩余量的未转化的异丁烷被分子氢的稀释所引起，这减少了副产物异丁醛和/或异丁酸。

为了实现上述异丁烷转化率，理想的是在反应区A中在0.3-3巴的工作压力下进行根据本发明的异丁烷脱氢。进一步理想的是用蒸汽稀释待脱氢的异丁烷。一方面，水的热容量允许部分地补偿该脱氢的吸热效应，和另一方面，用蒸汽稀释会降低该反应物和产物分压，这对于脱氢平衡定位具有有利的影响。另外，正如早已提到的，蒸汽的相伴使用对于脱氢催化剂的运转时间具有有利的影响。如果需要的话，分子氢也可作为附加组分添加。分子氢与异丁烷的摩尔比率一般是<5。在具有较低异丁烷转化率的反应区A变型中，蒸汽与异丁烷的摩尔比率因此是>0至30，方便地是0.1-2和有利地是0.5-1。对于异丁烷转化率低的程序也证明有利的是，在反应气体的单轮反应器通过中消耗了仅仅较低的热量而且较低的温度就足以在单轮反应器通过中达到该转化率。

所以根据本发明，理想的是在反应区A变型中以较低的异丁烷转化率来绝热地进行异丁烷脱氢(quasi)。换句话说，起始反应气体混合物一般被加热至500-700℃的温度(例如对包围它的壁在加热器中的直接加热来实现)，或加热至550-650℃。通常，单轮绝热穿过催化剂床将足以达到所希望的转化率，和该反应气体混合物将被冷却了大约30-200℃(取决于转化率)。从绝热方法考虑，作为热载体的蒸汽的存在也是有利的。较低的反应温度允许所使用的催化剂床的运转时间较长。

原则上，具有较低异丁烷转化率的根据本发明的反应区A变型，不论绝热地或等温地进行，也可在固定床反应器中或在移动床或流化床反应器中进行。

显著地，作为固定床反应器的单个竖炉反应器(反应气体混合物沿轴向和/或径向流过它)足以实现这一变型，尤其在绝热操作中。

在最简单的情况下，这一反应器是单个反应管，它的内径是0.1-10 m，也可能是0.5-5 m，其中该固定催化剂床安装在支承装置(例如栅板)上。在绝热操作中绝热的、装有催化剂的该反应管被热的、含异丁烷的反应气体沿轴向流过。该催化剂几何结构可以是球形、挤出物形状或环形。然而，在上述情况下该催化剂也可以以碎片形式使用。为了实现含有异丁烷的反应气体的径向流动，该反应器例如由位于夹套内的两个同轴的圆柱形栅板组成，而该催化剂床可以排列在它们之间的环形间隙中。对于绝热的情况，夹套进而是绝热的。

用于在单轮通过中具有较低异丁烷转化率的、根据本发明的反应区A的有用催化剂装料尤其是由DE-A 19 937 107公开的催化剂，特别是由实施例所公开的那些。

在较长的操作时间后，例如通过最初让氮气和/或蒸汽稀释的空气在第一再生阶段中在300-900℃、常常400-800℃、更常常500-700℃的温度下在催化剂床上通过，以简单方式将上述催化剂再生。再生气体的气时空速可以是例如50-10000 h<sup>-1</sup>，再生气体的氧含量可以是0.5-20%(按体积)。

在更下游的再生阶段中，空气可以在另外相同的再生条件下用作再生气体。从应用观点考虑已证明有利的是在用惰性气体(例如 $N_2$ )再生之前吹洗该催化剂。

然后一般被推荐在另外相同的条件下进一步用纯分子氢或用被惰性气体稀释的分子氢(氢含量应该是 $\geq 1\%$ (按体积))来再生。常常，理想的是该再生程序接连进行两次或更多次。

具有较低异丁烷转化率( $< 30$  摩尔%)的根据本发明的该反应区A变型在所有情况下可以在与有高异丁烷转化率( $> 30$  摩尔%)的变型相同的气时空速(同时与总反应气体和与其中所含的异丁烷有关)下操作。反应气体的气时空速可以是例如 $100-10000\text{ h}^{-1}$ ，常常 $100-3000\text{ h}^{-1}$ ，即在很多情况下 $100-2000\text{ h}^{-1}$ 。

以特别精致的方式，有较低异丁烷转化率的根据本发明的该反应区A变型可以在塔板反应器中实现。

这包括在空间上相继的用于催化脱氢的一个以上的催化剂床。催化剂床数目可以是1-20，有利地是2-8个，和4-6个。催化剂床优选沿径向或沿轴向相继排列。从应用观点考虑，理想的是在该塔板反应器中使用固定催化剂床类型。

在最简单的情况下，在竖炉反应器中的固定催化剂床沿轴向排列或同轴的圆柱形栅板的环形缝隙中排列。

有利地，该反应气体混合物将在它从一个催化剂床到下一个催化剂床的途中接受在塔板反应器中的中间加热，例如通过让它在热气体加热的热交换器肋线上流过或让它穿过被热的燃烧气体加热的管路。

当该塔板反应器另外绝热操作时，对于所需的异丁烷转化率( $< 30$  摩尔%)，尤其当使用在DE-A 19 937 107中描述的催化剂、尤其举例性的实例的那些时，足够的是让反应气体混合物通入到预热至 $450-550^\circ\text{C}$ 温度的脱氢反应器中并使它在塔板反应器内部维持在这一温度范围内。换句话说，整个异丁烷脱氢作用因此可以在非常低的温度下完成，这对于固定催化剂床的运转时间是特别有利的。

甚至更有益的是以直接方式进行上述中间加热。为此目的，将有限量的分子氧或含有分子氧的气体在它流过第一催化剂床和/或在后续的催化剂床之间流过之前被加入到反应气体混合物中。取决于所使用的脱氢催化剂，因此进行了在反应气体混合物中所含有的烃类、早已沉积在催化剂表面上的任何焦炭或焦炭状化合物和/或在异丁烷脱氢过程中形成的和/或被加入到反应混合物中的氢气的限制燃烧(从应用观点考虑，也理想的是在装有催化剂的塔板反应器中添加催化剂床，该催化剂专门(选择性地)催化氢气(和/或烃类)的燃烧(有用催化剂的例子包括文件US-A 4 788 371, US-A 4886928, US-A 5430209, US-A 55 530 171, US-A 5 527 979和US-A 5 563 314的那些); 例如，此类催化剂床可以与含有脱氢催化剂的床交替容纳在塔板反应器中)。所释放的反应热因此允许按照准自热方式的非均相催化异丁烷脱氢的几乎等温操作。随着在催化剂床中反应气体的所选择的停留时间增加，异丁烷脱氢作用因此在下降和基本上恒定的温度下是可能的，这允许特别长的运转时间。

通常，如上所述的氧添加应该以这样一种方式进行，即反应气体混合物的氧含量基于其中所含的异丁烷和异丁烯的量计是0.5-10%(按体积)。有用的氧源既包括纯分子氧又包括用惰性气体例如CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>或稀有气体稀释的氧，但尤其也是空气。所产生的燃烧气体一般具有附加的稀释效应和因此支持了非均相催化的异丁烷脱氢作用。

在根据本发明方法中的塔板反应器中的脱氢温度一般是400-800℃，和压力一般是0.2-10巴，优选0.5-4巴和更优选1-2巴。气时空速一般是500 - 2000 h<sup>-1</sup>，和在高负荷的操作中甚至高达16 000 h<sup>-1</sup>，正常地是4000 - 16 000 h<sup>-1</sup>。

非均相催化异丁烷脱氢的等温性可以通过引入密闭的内部构件(例如管)来进一步改进，该内部构件在填充入塔板反应器中催化剂床之间的空间中之前已经抽空。将会认识到，此类内部构件也可置于各催化剂床中。这些内部构件含有合适的固体或液体，它们在高于一定温度时蒸发或熔化，因此消耗热，和当温度降到这一温度之下时，再次冷凝，从而释放热。



在根据本发明方法的反应区A中加热反应气体混合物到所需温度的另一个可能方法在于通过使用分子氧燃烧在其中所含的一部分异丁烷和/或 $H_2$ (例如在特定的燃烧催化剂上,例如简单地让它们在催化剂上通过和/或穿过该催化剂)和利用以这种方式释放的燃烧热来加热到所需的反应温度。所产生的燃烧产物如 $CO_2$ 、 $H_2O$ 以及伴随为燃烧所需要的分子氧的任何 $N_2$ 起着惰性稀释气体的作用。

将会认识到,根据本发明的反应区A也可以在由DE-A 10 211 275所述的喷射泵循环反应器中实现。十分一般地,在DE-A 10 211 275中描述的全部脱氢工艺变型可用于根据本发明的反应区A。

对于本发明重要的是,用于反应区A中的异丁烷不是纯异丁烷。相反地,所使用的异丁烷可以包括至多50%(按体积)的其它气体,例如乙烷,甲烷,乙烯,正丁烷,正丁烯,丙炔,乙炔,丙烷,丙烯, $H_2S$ ,  $SO_2$ , 戊烷,等等。有利地,要使用的粗异丁烷包括至少60%(按体积)、有利地至少70%(按体积)、优选至少80%(按体积)、更优选至少90%(按体积)和最优选至少95%(按体积)的异丁烷。尤其,来自反应区B的异丁烷、异丁烯和循环气的混合物也用于根据本发明的反应区A。

离开本发明方法中反应区A的产品气混合物A包括至少组分异丁烷和异丁烯,以及一般还有分子氢。此外,它一般也包括由 $N_2$ 、 $H_2O$ , 甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、 $CO$ 和 $CO_2$ 和也可能的 $O_2$ 组成的组中的气体。

混合物一般处于0.3-10巴的压力下和常常450-500 $^{\circ}C$ 的温度下。十分一般地,具有钝化内壁的反应器用于根据本发明的反应区A。该钝化例如可通过在脱氢之前在内壁上施涂烧结氧化铝或通过使用含硅的钢作为反应器材料(它在反应条件下在表面上形成钝化 $SiO_2$ 层)来进行。然而,钝化也可通过向反应区A进料气体混合物中添加少量的钝化助剂(例如硫化物)来就地实现。

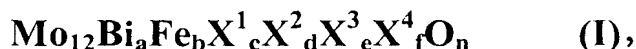
离开反应区A的产品气混合物A(它包括异丁烷和异丁烯)根据本发明的程序用于加入到反应区B,以便在该反应区中让异丁烯进行选择非均相催化气相部分氧化而获得含有甲基丙烯醛的产品气混合物。如果需要的

话,该产品气混合物A可以预先通过间接热交换被调节至在反应区B中所需要的反应温度。

用于反应区B中的合适的多金属氧化物催化剂已经在前面描述了多次并且是现有技术的那些技术人员所熟知的。通常,根据本发明,优选的是包括元素组合Mo-Bi-Fe的以多金属氧化物为基础的催化剂。

例如,US-A 4954650,US-A 5166119,DE-A 10 121 592(在该DE-A中的具有通式I、II和III的多金属氧化物组合物),DE-A 10 046 957(在该DE-A中的具有通式I和II的多金属氧化物组合物),DE-A 10 101 695(在该DE-A中的具有通式I、II和III的多金属氧化物组合物),DE-A 10 063 162(在该DE-A中的具有通式I的多金属氧化物组合物),DE-A 10 059 713(在该DE-A中的具有通式I的多金属氧化物组合物)和DE-A 10 049 873(在该DE-A中的具有通式I的多金属氧化物组合物)公开了适合于反应区B的多金属氧化物催化剂。

适合作为反应区B的催化剂的各种多金属氧化物组合物可以由通式I所表示



其中变量定义如下:

$\text{X}^1$  = 镍和/或钴,

$\text{X}^2$  = 碱金属, 铈和/或碱土金属,

$\text{X}^3$  = 锌, 磷, 砷, 硼, 铈, 锡, 铈, 铅和/或钨,

$\text{X}^4$  = 硅, 铝, 钛和/或锆,

$a = 0.5-5,$

$b = 0.01-5,$  优选2-4,

$c = 0-10,$  优选3-10,

$d = 0-2,$  优选0.02-2,

$e = 0-8,$  优选0-5,

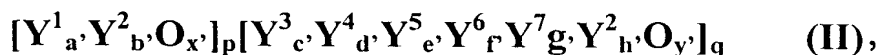
$f = 0-10$  和

$n =$  由通式I中除氧以外的元素的价态和频率决定的数。

该组合物可按照本身已知的方式来获得(参见,例如,DE-A 10 121 592)和通常作为成形为球形、环、圆柱体或以涂层催化剂形式(即涂有活性组合物的预先成形的惰性载体颗粒)来使用。

合适的未担载催化剂几何结构的例子包括具有2-10mm的外径和长度的实心圆柱体和空心圆柱体。对于空心圆柱体而言,1-3mm的壁厚是有利的。可以认识到,未担载的催化剂也可具有球面几何学 and 该球直径可以是2-10 mm。有用的涂层催化剂几何结构同样被DE-A 10 121 592公开。

根据本发明,用作反应区B的催化剂的其它多金属氧化物组合物是通式II的组合物



其中变量定义如下:

$Y^1$  = 仅仅铋,或铋和选自碲、锑、锡和铜中的至少一种元素,

$Y^2$  = 钼和/或钨,

$Y^3$  = 碱金属,铷和/或铯,

$Y^4$  = 碱土金属,镍,钴,铜,锰,锌,锡,镉和/或汞,

$Y^5$  = 铁,或铁和选自铬、铈和钒中的至少一种元素,

$Y^6$  = 磷,砷,硼和/或锑,

$Y^7$  = 稀土金属,钛,锆,铌,钽,铈,钕,银,金,铝,镓,铟,硅,锗,铅,钪和/或铀,

$a'$  = 0.01-8,

$b'$  = 0.1-30,

$c'$  = 0-4,

$d'$  = 0-20,

$e'$  = 0-20,

$f'$  = 0-6,

$g'$  = 0-15,

$h'$  = 8-16,

$x',y'$  = 由通式II中除氧以外的元素的价态和频率决定的数,和

$p, q =$  数, 它们的比率 $p/q$ 是0.1-10。

在有利的情况下, 多金属氧化物组合物II包括三维的区域, 这些区域与它们的局部环境分隔(归因于它们与它们的局部环境不同的组成)和具有化学组成 $Y^1a'Y^2b'Ox'$ , 它们的最大直径(连接在该区域的表面(界面层)上的两点的且穿过该区域主焦点的最长线)是1nm-100  $\mu m$ , 常常10 nm-500 nm 或1  $\mu m$ -50或25  $\mu m$ 。

就形状而言, 对于多金属氧化物组合物I所作的陈述适用于多金属氧化物组合物II催化剂。

多金属氧化物组合物II催化剂的制备例如已经在被EP-A 575897, DE-A 19855913, DE-A 10 046 957和DE-A 10 121 592中描述。

反应区B最容易通过管束反应器来实现, 后者的催化剂管装有催化剂。该构型可以完全地类似于EP-A 911313、EP-A 979813、EP-A 990636和DE-A 2830765对于从丙烯到丙烯醛的部分氧化的教导。另外, 反应区B可以按照在US-A 4954650和US-A 5166119所教导的那些来构型设计。

反应温度一般是250-450 $^{\circ}C$ 。反应压力有利地是0.5-5巴, 常常1-3巴。在氧化催化剂上的气时空速( $I(STP)/l \cdot h$ )常常是1500-2500  $h^{-1}$ 或4000  $h^{-1}$ 。

原则上, 反应区B也可以按照例如在DE-A 19837517、DE-A 19910506、DE-A 19910508以及DE-A 19837519中对于类似反应所描述的那些来设计。

通常, 外部加热, 如果在多区段反应器体系中合适的话, 按照本身已知的方式针对特定的反应气体混合物组合物以及催化剂装料来调节。

在本发明的反应区B中所需要的分子氧通常预先全部添加到反应区B的进料气体混合物中。

通常, 在反应区B的进料气体中的异丁烯:分子氧摩尔比设定为1:1-3、常常1:1.5-2.5。

过量(以气相部分氧化的化学计量为基础计算)的分子氧一般对于在反应区B中的气相氧化的动力学具有积极影响。与根据本发明在反应区A中采用的条件相反, 在反应区B中的热力学比率基本上不受反应物摩尔比例的

影响，因为从异丁烯到甲基丙烯醛的非均相催化气相部分氧化是在动力学控制之下。

原则上，因此也可能以最初将相对于分子氧而言摩尔过量的异丁烯加入到反应区B中。在这种情况下，过量的异丁烯实际上设想起着稀释气的作用。

总体上在反应区B中所需要的分子氧的有用来源(它通常在产品气混合物A被用于供应反应区B之前与该混合物掺混)尤其是被分子氮稀释的氧。有利地，空气将被用作该氧源来至少满足一部分的对于分子氧的需求，这是因为也要用于反应区B中的氮气可以通过非常简单的途径以这种方式被引入到反应体系中。

然而，在反应区B中全部所需的分子氧中的一部分也可以早已包含在被引入到反应区B中的产品气混合物A中。优选的是，在该产品气混合物A中不包含氧。用于该反应区的其它有用的氧源包括被惰性气体如CO<sub>2</sub>、CO、稀有气体、N<sub>2</sub>和/或饱和烃稀释的分子氧。该氧源的例子是从根据本发明的方法中引出并再循环到反应区B中的循环气体

在根据本发明的方法中，在下游反应区B中的分子氧的来源，除了早已包含在产品气混合物A中的任何分子氧，理想地是至少部分地是空气，优选唯一是空气。

在本发明方法中在室温下将冷空气计量加入到热的产品气混合物A中的操作也可直接用于在产品气混合物A进入反应区B中的途中来冷却该产品气混合物A。

离开根据本发明所用的反应区B的产品气混合物B一般基本上由目标产物甲基丙烯醛或它与以下物质的混合物：甲基丙烯酸、未转化的分子氧、异丁烷、未转化的异丁烯、分子氮、分子氢、作为副产物形成的和/或用作稀释气的氢气、作为副产物形成的和/或用作稀释气的碳氧化物、以及少量的其它低级醛、烃类和其它惰性稀释气体。然而，异丁醛和异丁酸含量根据本发明被最大程度地减少。当最后所需的目标产物不是甲基丙烯醛而是甲基丙烯酸时，正如由DE-A 3313573所推荐的，可以将含有甲基丙烯醛的

产品气混合物本身引入到反应区C中，和通过使用分子氧让甲基丙烯醛在反应区C中在气相中进行选择性催化剂部分氧化，以形成含有甲基丙烯酸的产品气混合物C。

在一个实施方案中，在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸，其中从在产品气混合物B中所含的并在大气压力具有比甲基丙烯醛更低沸点的那些组分中脱除至少含异丁烷和异丁烯的部分，并将剩余的含有甲基丙烯醛的混合物加入到反应区，在反应区中甲基丙烯醛进行选择性非均相催化气相部分氧化而形成甲基丙烯酸。其中，异丁烷和异丁烯通过非极性有机溶剂中吸收而从含异丁烷和异丁烯的部分中除去，以及异丁烷和异丁烯通过后来的解吸和/或抽提而从被吸收物中分出，并再循环到反应区A中。

在另一个实施方案中，在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸甲酯，其中从在产品气混合物B中所含的并在大气压力具有比甲基丙烯醛更低沸点的那些组分中脱除至少含异丁烷和异丁烯的部分，并将剩余的含有甲基丙烯醛的混合物加入到反应区，在反应区中甲基丙烯醛与甲醇在液相中在氧气和催化剂存在下进行反应而得到甲基丙烯酸甲酯。其中，异丁烷和异丁烯通过非极性有机溶剂中吸收而从含异丁烷和异丁烯的部分中除去，以及异丁烷和异丁烯通过后来的解吸和/或抽提而从被吸收物中分出，并再循环到反应区A中。

在另一个实施方案中，在产品气混合物B中所含的甲基丙烯醛用于制备甲基丙烯酸，其中将含有甲基丙烯醛的产品气混合物B原样加入到反应区中，在该反应区中甲基丙烯醛进行选择性非均相催化气相部分氧化而形成甲基丙烯酸。

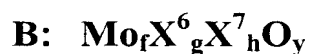
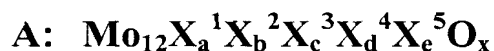
用于该反应区C的理想催化剂例如已描述在DE-A 44 05 060, US-A 5 166 119, US-A 5 153 162, US-A 4 954 650, US-A 4 558 028和DE-A 19 815 279中。这些专利也教导了此类催化剂的使用。通常，优选的是以包括元素组合Mo-P的多金属氧化物为基础的催化剂。除钼和磷以外，它们通常包括

金属和过渡金属元素，尤其铜、钒、砷、锑、铯以及钾(参见DE-A 4329907, DE-A 2610249, JP-A 7/185354)。

DE-A 19922113建议了通式III的多金属氧化物组合物



其中变量定义如下:



$X^1 = H$ , 其中至多97 摩尔%可以被铵、K、Rb和/或Cs替代,

$X^2 = V, Nb, Ta, W$ 和/或Re,

$X^3 = B, Si, P, Ge, As$ 和/或Sb,

$X^4 = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca, Sr$ 和/或Ba,

$X^5 = S$ ,

$X^6 = Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr$ 和/或Ba,

$X^7 = Nb, Ta$ 和/或Sb,

$a = 1-3$ ,

$b = 0.1-2$ ,

$c = 0-5$ ,

$d = 0-1$ ,

$e = 0-1$ ,

$f = 0-2$ ,

$g = 0.5-1.5$ ,

$h = 2-4$ ,

$x, y =$  由通式(I)中除氧以外的元素的价态和频率决定的数。

$p = 1$ 和 $q = 0$ 或

$p, q =$ 是非零的整数, 它们的比率 $p/q$ 是160:1至1:1, 和在多金属氧化物组合物的组分A内各晶体的 $X^1$ 变量的化学计量系数 $a$ 的标准偏差是低于0.40, 优选低于0.20, 尤其低于0.11。

该组合物优选包括具有化学组成A的呈三维区域A形式的级分 $[A]_p$ (它们因为不同化学组成而与它们的局部环境分隔开)和具有化学组成B的呈三维区域B形式的级分 $[B]_q$ (它们因为它们的与局部环境不同的化学组成而与它们的局部环境分隔开), 和区域A和B是作为A和B的细分散混合物彼此分布。

DE-A 4405060推荐了类似的多金属氧化物组合物用于反应区C。与用于反应区B的多金属氧化物催化剂一样, 用于反应区C的多金属氧化物催化剂通常原样成形为球形、环、圆柱体或以涂层催化剂的形式即涂有活性组合物的预先成形的惰性载体颗粒来使用。

合适的未担载催化剂几何结构的例子包括具有2-10mm的外径和长度的实心圆柱体和空心圆柱体。对于空心圆柱体而言, 1-3mm的壁厚是有利的。可以认识到, 未担载的催化剂也可具有球面几何形状和该球直径可以是2-10 mm。有用的涂层催化剂几何结构的例子公开在DE-A 10121592中。

与反应区B的情况一样, 实现反应区C的最简单的途径是管束反应器, 因此, 与反应区B的管束反应器相关所作的全部描述也类似地适用于反应区C的管束反应器。

对于反应气体和加热介质(例如盐浴)的流动, 为反应区B和反应区C两者所推荐的管束反应器可以并流或逆流地操作。将会了解到, 十字流也可以叠加。温度介质沿着催化剂管的蜿蜒流动是特别理想的, 和在反应器上方观察, 可再次与反应气体混合物保持并流或逆流。



实现反应区B和C的特别简单的途径因此是管束反应器，在反应器内催化剂装料沿着各催化剂管相应地变化。催化剂管被催化剂的填装可以任性地被惰性床中断(EP-A 911313, EP-A 979813, EP-A 990636和DE-A 2830765教导了使用从丙烯到丙烯酸的部分氧化的实施例，按相同方式的该程序)。对于这一实现途径，在反应区C中所需要的分子氧早已包含在反应区B的进料气体混合物中。

然而，优选的是实现呈现串联的双管束体系形式的两个反应区B和C。这些任选在一个反应器中，一个管束可以借助于不容纳在催化剂管中的惰性材料的床(有利地走路可到达(advantageously accessible on foot))连接到另一管束。尽管该催化剂管一般通过热载体冲洗，但未达到如上所述安装的惰性床。然而，两个催化剂管束有利地容纳在空间分开的反应器中。在两个管束反应器之间可能有中间冷却器，以便减少在离开反应区B的产品气混合物中任何继续的甲基丙烯醛燃烧。代替管束反应器，也可使用具有盐和/或蒸发冷却的板式热交换反应器，例如由DE-A 19929487和DE-A 19952964所述。

在反应区C中的反应温度一般是230-350℃，常常250-320℃。在反应区C中的反应压力理想地是0.5-5，常常1-3或2巴。有进料气体混合物的反应C的氧化催化剂的气时空速( $l(\text{STP})/l\cdot\text{h}$ )常常是1000-2500  $\text{h}^{-1}$ 或到4000  $\text{h}^{-1}$ 。

正如早已提到的，在反应区C中全部作为氧化剂所需要的分子氧可以早已预先全部加入到反应区B的进料气体混合物中。然而，将会认识到，在反应区B之后也可以补充氧。使用最后的可能性，尤其当两个反应区B和C是以串联的两个管束体系形式实现时。

因为用于反应区B中的分子氧也是反应区C的进料气体混合物的组分，该氧补充可利用纯分子氧来进行。可用于该补充目的其它氧源是被惰性气体如 $\text{CO}_2$ 、CO、惰性气体、 $\text{N}_2$ 和/或饱和烃类稀释的分子氧。该氧源的例子是从根据本发明的方法中引出并再循环到反应区C中的循环气体。根据本发明，优选将空气用于该氧补充。

甚至在反应区C中,过量(以反应化学计量为基础计算)的分子氧一般对于气相氧化的动力学具有积极影响。优选的是设定该反应区C中的甲基丙烯醛:分子氧摩尔比率为1:1-3,常常1:1.5-2.5。

常常,根据本发明的方法是以这样一种方式来进行,即在已经被引入到各反应区中的产品气混合物C中的分子氧总量的至少50摩尔%、优选至少60摩尔%已经转化。

常常,在反应区C中的根据本发明的方法将在2-6:2-20:5-30:0-40:20-80:0-6的甲基丙烯醛:分子氧:蒸汽:异丁烷:分子氮:其它稀释气摩尔比率下进行。

然而,反应区B和C原则上也可合并成单个反应区。在这种情况下,两个反应阶段(异丁烯→甲基丙烯醛;甲基丙烯醛→甲基丙烯酸)是在装有能催化两个反应阶段的反应的催化剂的氧化反应器中进行。将会认识到,在合并的氧化区内的催化剂装料也可以沿着该反应坐标连续地或突然地变化。

在根据本发明的方法中将冷空气(在环境温度下)计量加入到热的产品气混合物B中的操作也可以用作在产品气混合物B被用于供应反应区C之前冷却产品气混合物B的直接途径。

离开反应区C的产品气混合物C一般基本上由甲基丙烯酸、甲基丙烯醛、未转化的分子氧、异丁烷、分子氮、作为副产物形成的和/或用作稀释气的蒸汽、分子氢、作为副产物形成的和/或用作稀释气的碳氧化物,以及少量的其它低级醛类、烃类和其它惰性稀释气体组成。它的异丁醛和异丁酸含量根据本发明被最大程度地减少。

甲基丙烯酸可以按照本身已知的方式从该产品气混合物C中除去。

例如,产品气混合物C(它可具有例如220℃的出口温度)首先通过与10wt%甲基丙烯酸水溶液直接接触来冷却,该水溶液可以是聚合-抑制的,例如,通过少量氢醌单甲醚(MEHQ)的添加来实现,和具有80℃的温度。为此目的,甲基丙烯酸水溶液在基本上无内部构件的装置中被喷射到产品气混合物C中并与它保持并流。形成的雾可以在两个文丘里沉淀器中与气

相分离。然后，冷却了的产品气混合物然后被通入到吸收塔(例如无规填充的塔)的底部。在塔的顶部，含所溶解的聚合抑制剂的水是作为吸收液与上升气体逆流地添加。顶部温度可以是例如63℃和底部温度是例如70℃。

与中高沸点的副产物如乙酸、丙酸、丙烯酸、马来酸、富马酸、柠康酸、甲酸以及甲醛和所形成的任何异丁醛和异丁酸一起，甲基丙烯酸在吸收器中从气相中分离到水相中。

甲基丙烯酸可以通过使用合适的萃取剂例如乙基己酸从由吸收器底部排出的10-20wt%甲基丙烯酸水溶液中以萃取方式取出，随后以精馏方式分离。

在顶部离开吸收器的残留气体一般包括异丁烷、异丁烯、甲基丙烯醛、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、稀有气体以及其它低级醛类和烃类。

甲基丙烯醛可以通过随后用水洗涤来从中分出，并通过使用空气进行抽提从洗涤水中再次脱出，并与空气一起再循环到反应区C中。

另外，在甲基丙烯酸分出之后保留的残留气体中所含有的异丁烷和异丁烯可以通过吸收、随后解吸和/或抽提以及吸收剂再使用而在高沸点的疏水性有机溶剂中与其中所含的其它气体如O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、稀有气体等分离，和再循环到反应区A中。如果需要的话，来自混合物的剩余其它气体可作为稀释气再循环到反应区A、B和/或C中。

通常，用作上述目的的吸收剂的溶剂包括相对非极性的有机溶剂，例如脂肪族烃，它优选不具有外部极性基团，和芳族烃。通常希望的是，该吸收剂具有非常高的沸点和同时对异丁烷和/或异丁烯的非常高的溶解度以及对于其它残留气体组分的非常低的溶解度。

有用的吸收剂的例子包括脂肪族烃，例如C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-链烷烃或-链烯烃，或芳族烃，例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类，或它们的混合物，对于极性溶剂，例如公开在DE-A 4308087中的1,2-邻苯二甲酸二甲酯。其它合适的吸收剂包括苯甲酸和邻苯二甲酸与具有1-8个碳原子的直链链烷醇的酯类，如苯甲酸正丁基酯，苯甲酸甲酯，苯甲酸乙酯，邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯，以及热载体油如联苯

或二苯醚和联苯和二苯醚的混合物或它们的氯衍生物，还有三芳基链烯烃，例如4-甲基-4'-苄基二苯基甲烷和它的异构体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'-苄基二苯基甲烷和此类异构体的混合物。有用的吸收剂也可以是联苯和二苯醚的溶剂混合物，优选按共沸组成，尤其大约25wt%的联苯和大约75wt%的二苯醚(例如可商购获得的Diphyl)的混合物。常常，这一溶剂混合物包括0.1-25wt%的溶剂如邻苯二甲酸二甲酯，以全部溶剂混合物为基础。特别有用的吸收剂也包括辛烷，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，而十四烷尤其被证明是特别有用的。当所使用的吸收剂一方面达到上述沸点和另一方面同时不具有太高的分子量时，则是有利的。有利地，吸收剂的分子量是 $\leq 300$  g/mol。描述在DE-A 3313573中的具有8-10个碳原子的链烷烃油同样地是合适的。有用的商购产品的例子包括由Haltermann销售的产品，其中包括Halpasols<sup>®</sup>i，例如Halpasol 250/340i和Halpasol 250/275i，和作为PKWF和Printosol销售的印刷油墨馏出物。

吸收的性能不受到特别的限制。可以使用为本领域的技术人员所熟知的全部工艺和条件。优选的是让气体混合物与吸收剂在1-50巴、优选2-20巴、更优选5-10巴的压力和0-100℃、尤其30-50℃的温度下接触。该吸收可以在吸收塔例如具有泡罩和/或筛盘的板式塔，具有规整填料的塔或无规填充的塔中，在喷淋和喷雾塔，石墨块吸收器，表面吸收器如厚膜和薄膜吸收器以及板式涤气器，十字喷雾涤气器和旋转涤气器中进行。理想的是在有或没有内部构件的泡罩塔中进行该吸收。

异丁烷和/或异丁烯可以通过抽提、减压-蒸发(闪蒸)和/或蒸馏(精馏)与被吸收物分离。

适合于抽提的气体尤其是与异丁烷和异丁烯一起再循环到反应区A中的那些。

此类气体包括氮气，空气，氧气，氧/氮气混合物，异丁烷和蒸汽。当使用其中氧含量高于10%(按体积)的空气或氧气/氮气混合物时，敏感的是在抽提过程之前或过程中添加可降低爆炸范围的气体。用于这一目的的特

别合适的气体具有  $> 29 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  (以  $25^\circ\text{C}$  和 1 大气压为基础) 的热容量。例如，异丁烷也可用作此类气体。

异丁烷和/或异丁烯也可通过蒸馏与被吸收物分离。为了最大程度地减少吸收剂损失，从抽提产生的气相和从蒸馏产生的上升气相都可以使用水来逆流地洗涤。所使用的洗涤水可以是在残留气体中所含的冷凝蒸汽。

另外，该程序可以按照在 WO-0196271 中通过使用丙烷/丙烯的实例来描述。

从残留气体中分出异丁烷和/或异丁烯的其它可能的的方法是吸附精馏和部分冷凝。优选的是在低温下进行压力分馏。所施加的压力可以是例如 10-100 巴。有用的精馏塔包括无规填充的塔、板式塔或具有规整填料的塔。有用的板式塔包括具有双流塔盘、泡罩塔盘或浮阀塔盘的那些。该回流比可以是例如 1-10。其它可能的分离方法的例子包括压力萃取、变压吸附、压力洗涤、部分冷凝和压力萃取。对于分馏的目的，分离操作线例如可以以这样一种方式来定义：在精馏塔的顶部除去基本上全部的、沸点比异丁烯沸点低的那些组分。这些组分主要地是碳氧化物类  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  以及未转化的氧和  $\text{N}_2$  和任选的  $\text{H}_2$ 。蒸汽可以与异丁烷和异丁烯一起再循环到反应区 A 中。

上面描述的从产品气混合物如产品气混合物 C 中除去甲基丙烯酸和甲基丙烯醛的更全面的描述可以见于 EP-B 297445。

然而，将会认识到，US-A 4925981 和 US-A 4554054 的分离方法也可用于这一目的。

全部这些工艺的共同点是在甲基丙烯酸除去之后留下包括未转化的异丁烷的残留气体。

这一气体也可以原样被再循环到反应区 A 中。为了在这种情况下在整个过程中避免气体如氮气或  $\text{CO}_2$  的积聚，一部分的残留气体可以泄放和例如为能量回收的目的而燃烧。对于本发明的目的，可以不将反应区 A 中的残留气体再循环并且为了能量产生的目的而燃烧全部残留气体。

将会认识到,根据本发明的方法也可以通过将仅仅一部分无变化的残留气体再循环到反应区A中和通过将混合物中的仅仅异丁烷和异丁烯与剩余部分分离和同样地将它们再循环到反应区A和/或反应区B中来进行。在后一种情况下,残留气体的剩余部分理想地与产品气混合物A合并。

还可以将所分出的异丁烷和/或异丁烯用于除了再循环到反应区A以外的其它目的(例如用于异丁醇的制备)。

如果被再循环到反应区A中的含有异丁烷和异丁烯的气体仍然含有一氧化碳,则这可以在进入反应区A中之前(或之后)催化地选择性燃烧成 $\text{CO}_2$ 。释放的反应热可用于加热到脱氢温度。

当在残留气体再循环到反应区A(或另一个区段)中之前寻求从残留气体除去碳氧化物时也可推荐在残留气体中所含的CO的催化后燃烧成 $\text{CO}_2$ ,因为 $\text{CO}_2$ 可以比较地容易地除去(例如通过用碱性液体洗涤)。

当使用对氧或含氧化合物敏感的脱氢催化剂时,这些含氧化合物将在残留气体再循环到反应区A中之前从残留气体中除去。这对于在这一文献中特别被推荐用于催化脱氢的催化剂是不必要的。

根据本发明的减少异丁醛和异丁酸副产物的优点基本上与用于反应区B和C中的多金属氧化物催化剂无关。优选的是使用在这一文献中明确地提到的那些多金属氧化物催化剂。这一优点是也基本上与在反应区B和C中的体积-特定的催化剂活性是否保持恒定或沿着反应坐标提高或下降都无关。

然而,含有甲基丙烯醛的产品气混合物B立即用于供应反应区C不是根据本发明的优选工艺变型。深入的研究已经显示,这归因于在产品气混合物B中所含有的除甲基丙烯醛以外的其它组分通过对催化剂性能具有消极影响而降低在下游反应区C中甲基丙烯酸形成的选择性,尤其考虑到长期行为。并不推荐含有甲基丙烯醛的产品气混合物B立即用于供应反应区C,当在反应区B中异丁烯的转化率低于95 摩尔%或低于98 摩尔%时(常常,在反应区B中异丁烯的转化率是60-95 摩尔%)。

换句话说,根据本发明的理想程序是,在使用产品气混合物B供应反应区C或供应用于制备甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯的反应区之前,除

去至少一部分(通常包括异丁烷和异丁烯)、优选至少80 摩尔%、更优选至少90 摩尔%和最优选至少95 摩尔%(摩尔百分比的基础是在产品气混合物B中所含的各组分的摩尔量的总和;对于不同的组分该除去不必是均匀的;相反,它可以例如定量地捕获单独组分和仅仅部分地捕获其它组分;只有该总和必须达到所提及的百分比)的那些组分,这些组分在大气压下在比甲基丙烯醛沸点更低的温度下沸腾。根据本发明,还推荐基本上原样地从产品气混合物B中除去甲基丙烯醛和然后将其用于供应反应区C或用于另一个其它用途,如甲基丙烯酸的烷基酯的制备,例如甲基丙烯酸甲酯的制备。对于上述的应用目的,甲基丙烯醛也任选地用在产品气混合物B中所含的任何蒸汽基本上除去。

上述的除去可使用已知方法来进行。据此参考DE-A 3313573, DE-A 2400260, GB-A 1199432和US-A 4234519。例如,该产品气混合物可以经历多阶段分馏,优选在压力下进行。在第一阶段中,甲基丙烯醛和具有比甲基丙烯醛更高的沸点的组分是在液相中被除去。这一液体随后可以原样用于供应反应区C或用于酯化目的或其中所含的甲基丙烯醛首先在其它分馏阶段中作为纯塔顶馏分被分出。所存在的异丁烷和异丁烯可以在其它分馏阶段中经由液相与一些组分分离,这些组分是在第一个分馏阶段中由塔顶蒸馏出来,具有比甲基丙烯醛更低的沸点和包括异丁烯和异丁烷,并且再循环到反应区A中。经塔顶馏出的气体混合物可以例如通过焚烧而废弃,或如果需要的话在反应区 A、B和C中用作稀释气。当仅仅有限的敏锐度在上述分离步骤中就足够时,分馏也可以用简单的冷凝所替代。

所希望的除去也可以例如通过冷却该产品气混合物B和使含水的甲基丙烯醛冷凝来实现。为了完全地将甲基丙烯醛从剩余气相中除去,后者用循环水流洗涤。所形成的甲基丙烯醛水溶液然后被抽提出来而获得含有甲基丙烯醛的蒸汽,它用于酯化目的或供应反应区C。

在实践中,该程序将是通过用水或用甲基丙烯醛水溶液(它们当中每一种通过使用氢醌或它的甲醚来实施聚合抑制)(通过将水或甲基丙烯醛水溶液喷射到产品气混合物B中和随后并流地引导)直接冷却来冷却产品气混合

物B。为了除去所形成的任何雾，气体产品流随后可通过文丘里管分离器来引导。该冷却液例如经由热交换器来循环。将会了解到，该冷却也可以是间接的。冷却了的气体混合物然后被引导至吸收装置(例如无规填充的塔或板式塔)，在其中该甲基丙烯醛(一般在逆流操作中)被吸收在循环水的料流中(例如在15-20℃范围内的温度下)。

所获得的被吸收物是甲基丙烯醛水溶液，它包括例如至多2摩尔%或更多的甲基丙烯醛。在抽提器中，甲基丙烯醛可以在减压下和通过使用热来从水中抽提并作为蒸汽流导出(其中所含的水，如果需要的话，加以冷冻和/或冷凝)。被抽取的水例如再循环回到甲基丙烯醛吸收器中来满足吸收目的。在该过程中形成的该部分的水(在产品气混合物B中所含的蒸汽会冷凝和随甲基丙烯醛吸收在吸收液中)可以废弃(例如排出到下水道中)和/或作为蒸汽再循环到反应区A中。

离开甲基丙烯醛吸收器的气流包括异丁烯，异丁烷，稀有气体，碳氧化物，氢气，氧，氮气和其它副产品如乙烷、丙烷或甲烷。它可以原样再循环到反应区A中(同时排出一部分以防止副产物积聚)或者其中所含的有价值产品异丁烷和异丁烯可以通过吸收在非极性有机溶剂中(参见在这一文献中早已描述的从残留气体中分出异丁烷和异丁烯的方法；其中列举的全部方法相应地可用于这里)和随后解吸来分出并再循环到反应区A中。未被吸收的气体组分进而可以废弃和/或作为稀释气用于反应区A、B和/或C中。

若不将所分出的异丁烷、异丁烯或包括这些组分的气体再循环到反应区A中，它们也可以以另一种方式来利用。例如，它们可以在发电厂燃烧以用于能量产生或用于制备异丁醇。

将会认识到，另一个可能的程序是将已经基本上脱除甲基丙烯醛的含有异丁烷和异丁烯的气体的仅仅一部分原样再循环到反应区A中和通过将混合物中的仅仅异丁烷和异丁烯与剩余部分分离和同样地将它们再循环到反应区A和/或反应区B中或以另一个方式使用它们。



这里同样是这样的情况，如果被再循环到反应区A中的含有异丁烷和异丁烯的气体仍然包括CO，则该CO可以在它进入反应区A中之前(和/或之后)催化地和有选择地燃烧成CO<sub>2</sub>。释放的反应热进而可用于加热到脱氢温度。

当希望在将该气流再循环到反应区A中(或到另一个区段中)之前除去碳氧化物时，从CO到CO<sub>2</sub>的这种催化后燃烧也是可推荐的，因为CO<sub>2</sub>可以比较地容易地除去(例如通过用碱性液体洗涤；有用液体的例子包括碳酸盐或胺的水溶液或有机胺；因为CO<sub>2</sub>的存在不会介入这些不同反应区中的任何一个中，碳氧化物将允许以经济性理由在再循环料流中积累到一定浓度，在该浓度下它们可以方便地和经济地氧化和/或除去)。

当使用对氧或含氧化合物敏感的脱氢催化剂时，这些含氧化合物将在气流再循环到反应区A中之前从气流中除去。当气体料流同时包括氢气时，它可以通过例如使用O<sub>2</sub>的由H<sub>2</sub>选择性催化燃烧成H<sub>2</sub>O的途径来除去。同样地，氢气可以从含有H<sub>2</sub>的废气中除去，该废气必须例如通过薄膜工艺来处置和如果需要的话被供应给反应区A。

然而，甲基丙烯醛可以通过其它已知的方法从产品气混合物B中除去，例如通过使用合适的有机溶剂萃取和随后精馏后处理或通过吸收和随后解吸。

对于本发明来说重要的是，按照所述方法已经部分或完全脱除副组分的甲基丙烯醛将总是含有比根据最靠近的现有技术工艺用同样分离措施所获得的甲基丙烯醛更少的异丁醛或异丁酸。

已经以这一方式部分或完全脱除副组分的甲基丙烯醛然后理想地例如用于制备甲基丙烯酸的烷基酯类，尤其甲基丙烯酸甲酯。为此目的，该甲基丙烯醛将与合适的醇例如甲醇在氧和合适催化剂存在下直接反应。为此目的，现有技术可以用于按照所述例如DE-A 3018071、US-A 6 107 515或GB-A 2070601中。通常，该反应是通过使用包括贵金属如钯的催化剂在液相中进行。

然而，它也可以以本身已知的方式用于甲基丙烯酸的选择性气相催化氧化制备。

可使用的催化剂包括早已为反应区B所推荐的多金属氧化物催化剂。另外，从甲基丙烯醛到甲基丙烯酸的气相氧化可以按照在现有技术中所推荐的那样来进行(参见例如US-A 5 166 119, US-A 5153162, US-A 4 954 650, US-A 4 558 028和DE-A 19 815 279)。甲基丙烯酸可以按照早已对于反应区C所述的方法从产品气混合物中除去(参见DE-A 19 836 477)。

所述适合于反应区C的反应器也可以在这里使用。由于相当大的反应热，优选用惰性气体如 $N_2$ 、 $CO_2$ 、饱和烃(例如异丁烷)和/或用蒸汽稀释反应参与物甲基丙烯醛和 $O_2$ 。

所使用的氧源可以是纯分子氧或用惰性气体、例如(优选)空气稀释的分子氧。

通常，操作是按照2-6 : (2-20) : (5-30) : (0-6)，更优选3-5 : (7-12) : (15-25) : (0-4)的甲基丙烯醛 : 氧 : 蒸汽 : 惰性气体摩尔比率来进行。气相氧化本身，像反应区B一样，可以在流化床反应器中或在固定床反应器中实现。优选的是后者。该反应温度通常是在230 - 350 $^{\circ}C$ 范围内，反应压力是在0.5 - 3巴范围内，总的空速优选是1000 - 4000 l(STP)/l.h。以单轮反应器通过为基础的甲基丙烯醛转化率(在这一文献中总是如此)通常是60-90摩尔%。甲基丙烯酸从产品气混合物中的除去可以按照早已对于反应区C所述的方法来进行。换句话说，该产品气混合物可以在40 $^{\circ}C$  - 80 $^{\circ}C$ 的温度下直接和/或间接冷却之后用水洗涤而获得甲基丙烯酸水溶液，通过用有机溶剂萃取从该溶液中分出甲基丙烯酸和通过精馏从中分出。当需要时，离开吸收器的残留气体可以在反应区 A、B和C中用作惰性稀释气体和/或例如通过燃烧来废弃掉。

当异丁烷是所使用的稀释气中的一种时，含有异丁烷的残留气体有利地原样或在早已推荐的非极性有机溶剂中吸收和解吸收之后被再循环到反应区A中。

完全一般是这样的情况：当再循环到反应区A中的气体包括O<sub>2</sub>时，氧可以在反应区A中用于有选择地燃烧可燃性物质如烃类、焦炭、CO，或优选在反应区A中燃烧H<sub>2</sub>，为的是因此产生在反应区A中所需的脱氢用热量。有利地，甲基丙烯醛氧化将用合适的过量氧来进行，使得被再循环到反应区A中的上述残留气体有足够量的氧用于这一目的。

### 实施例

#### 1. 脱氢反应器的制备

11.993g的SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O和7.886g的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O在600 ml乙醇中的溶液被倾倒在1000g的散裂ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>混合氧化物上。

混合氧化物具有95 : 5的ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>重量比。该混合氧化物是由Norton(USA)制造。

该混合氧化物具有下列规格：

Type AXZ 311070306, Lot No. 2000160042, 筛分粒度级为1.6-2 mm, BET表面积: 86 m<sup>2</sup>/g, 孔隙容积: 0.28 ml/g (水银孔率法测量)。

上层清澈的乙醇是通过在旋转蒸发器(Rotavapor)上在40℃的水浴温度下在水喷射泵真空(20毫巴)中旋转来驱除。然后在100℃下进行干燥和然后在560℃下进行3小时，都在静态空气下进行。7.71g的CsNO<sub>3</sub>、13.559g的KNO<sub>3</sub>和98.33g的La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O在2500ml水中的溶液然后被倾倒在干固体上。上层清澈的水是通过在旋转蒸发器(Rotavapor)上在85℃的水温度下在水喷射泵真空(20毫巴)中旋转来驱除。然后在100℃下进行干燥和然后在560℃下进行3小时，都在静态空气下进行。

所形成的催化剂前体具有担载于(ZrO<sub>2</sub>)<sub>95</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (化学计量系数表示重量比率)上的Pt<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.6</sub>Cs<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>La<sub>3.0</sub> (化学计量系数表示重量比率)的一种组成。

20 ml的所获得的催化剂前体用于供应立管式反应器(反应器长度: 800 mm; 壁厚: 2 mm, 内径: 20 mm; 反应器材料: 内部涂铝(即有氧化铝涂层的)钢管; 加热: 电加热(HTM Reetz的电热炉, LOBA 1100-28-650-2)到650 mm的纵向平均长度; 催化剂床的长度: 75mm; 催化剂床的位置: 在

管式反应器的纵向中点；上下的剩余反应器体积用4-5 mm直径的皂石球(惰性材料)填充，自下承载在催化剂基料上)。

反应管然后在闭回路控制(以相同惰性气体流流过的管为基础)下在500℃的沿着加热区的外壁温度下经过30分钟供应9.3 l/h(STP)的氢气。氢气然后在恒定的壁温下首先被80%(按体积)的氮气和20%(按体积)的空气中的23.6 l/h(STP)气流替代30分钟，然后被纯净空气的相同气流替代30分钟。在维持该壁温的同时，然后使用相同的N<sub>2</sub>气流经过15分钟进行吹洗，最后使用9.3 l/h(STP)的氢气再次经过30分钟还原。催化剂前体的活化然后得以完成。这获得了装有脱氢催化剂A的脱氢反应器(反应区A反应器)。

## 2. 反应区B反应器的制备

### a) 起始组合物B1的制备

为了制备起始催化剂B1，将2000g的(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O分几份溶于5.4 l的60℃水中并在搅拌下与9.2g的在20℃下47.5wt% KOH水溶液掺混，然后与387.8g的47.5wt%的在20℃下CsNO<sub>3</sub>水溶液掺混，同时维持该温度在60℃(起始溶液1)。通过将1123.6 g的硝酸铁水溶液(13.8wt%的Fe)搅拌到2449.5 g的60℃硝酸钴水溶液(12.5wt%的Co)中，同时维持温度在60℃下，来制备起始溶液2。

在30分钟的时间内，在60℃下的起始溶液2被搅拌到60℃的起始溶液1中。在搅拌之后的15分钟结束时，将157.0g的二氧化硅溶胶(密度: 1.39 g/ml; pH = 8.8; 碱金属含量: < 0.5wt%, 50.0wt%的SiO<sub>2</sub>; 制造商: Dupont; Ludox®TM)搅拌到所获得的水悬浮液(在60℃下)中。含水混合物然后被搅拌另外15分钟。含水悬浮液然后喷雾干燥(出口温度: 110℃, 从Niro DK购得的喷雾干燥器; 型号: Niro A/S Atomizer Mobile Minor, 从Niro, DK获得的离心雾化器), 获得了具有大约30wt%的辉光损耗(在空气下在600℃下3小时)的粒度为20-25 μm的喷雾粉末。这一喷雾粉末形成了起始组合物B1。

### b) 起始组合物B2的制备

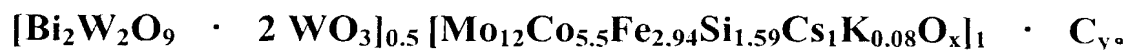
在搅拌下将1715.6g的钨酸(72.94wt%的W)分几份添加到6344.6 g的处于20℃下的在硝酸中的硝酸钨水溶液(游离硝酸: 4wt%, 密度: 1.24 mg/l; 11.2wt%的铋)。这得到了水悬浮液, 它在20℃下搅拌另外2小时。然后通过喷雾干燥来干燥(出口温度: 110℃, 制造商: Niro DK; 型号: Niro A/S Atomizer Mobile Minor, 从Niro, DK获得的离心雾化器)。以这种方式, 获得粒度为20-25 μm的喷雾粉末, 它具有大约12wt%的辉光损耗(在空气下在600℃下3小时)。在添加37g水之后, 400g的该粉末通过使用Werner & Pfleiderer LUK 075捏合机(捏合机具有反向转动的两个sigma刀片)捏合30分钟。在捏合之后, 所捏合的材料然后粗略地分散并在干燥箱中于120℃干燥2小时(粘结剂, DE, 类型: FD 53)。全部量的干燥材料在Nabertherm的马弗炉(容量大约120 l)中, 在1000 l/h(STP)的空气流下在800℃下煅烧2小时。该空气流是约20℃, 当它通入到该马弗炉时。加热到煅烧温度是在8小时内线性地从25℃进行。

已煅烧的材料然后被碾磨到大约5 μm的数均粒度(窄分布, 最长的尺寸)并与1wt%(基于不含SiO<sub>2</sub>的组合物)的细分散SiO<sub>2</sub>(堆积密度: 150 g/l; 数均粒度: 10 μm(最长的尺寸, 窄分布); BET表面积: 100 m<sup>2</sup>/g)。

这一混合物形成起始组合物B2

### c) 催化剂制备

1096g的起始组合物B1和200g的起始组合物B2均匀混合, 同时添加(基于所使用的B1和B2的总组成计)1.5wt%的作为压片助剂的细分散石墨(根据筛析最小50wt% < 24 μm; 24 μm < 最大10wt% < 48 μm; 5wt% > 48 μm; BET表面积: 10 m<sup>2</sup>/g)。这得到了具有以下按摩尔数计的元素化学计量关系(在煅烧之后)的混合物:



从混合物压制了直径16 mm和高度3 mm的圆形固体片。加压的压力是9巴。该片被粉碎和通过筛子(0.8mm筛目尺寸)过筛。穿过该筛子的材料, 在添加2wt%的石墨(以穿过筛子的材料的重量为基准)之后, 在压片机

(Kilian S100, 压制力: 15-20 N)压片为几何结构5mm(外径)×3mm(高度)×2mm(孔径)的圆筒环。

150g的这些环在强制通空气的烘箱(Nabertherm, 大约80l容量)中如下煅烧:

- a) 线性加热是在2小时内从室温加热到180℃, 然后该温度保持1小时;
- b) 线性加热是在1小时内从180℃加热到210℃, 然后该温度保持1小时;
- c) 线性加热是在1小时内从210℃加热到250℃, 然后该温度保持1小时;
- d) 线性加热是在1.5小时内从250℃加热到450℃, 然后该温度保持10小时;
- e) 最后, 该烘箱本身冷却至室温(大约25℃)。

在整个煅烧过程中, 150 l/h(STP)的空气流过该烘箱。

最终产品形成了用于反应区B中的多金属氧化物催化剂B。

#### d) 反应区B反应器的进料

垂直反应管(管长度: 1500mm; 壁厚: 2.5 mm; 内径: 15 mm; 反应器材料: V2A钢; 在HTM Reetz的炉中在1300 mm的纵向中点长度, 在管入口的剩余管长度和在管出口的剩余管长度用电加热带来加热)装入100g的催化剂B。催化剂床的长度是650 mm。该催化剂床在反应管中的位置是在纵向的中点。上下的剩余反应管体积用皂石球(惰性材料; 2-3 mm直径)填充, 和整个反应管是自下被承载于10cm高度的催化剂基料上。

### 3. 反应区C反应器的制备

#### a) 起始组合物C1的制备

4620g的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和153.2g的 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 在恒定搅拌下于60℃溶解于已预热到60℃的5l水中。在维持该温度在60℃下的同时, 在搅拌下经过1分钟向这一溶液中滴加421.7g的76wt%的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液。首先10.9g的硫酸二胺和然后317.8g的粉状 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (方锑矿)然后被引入。所形成的混合物在30分钟内被加热至90℃(混合物1)。同时, 将424.9g的 $\text{CsNO}_3$ 在90℃下

溶于850 ml的预热到90℃的水中，得到溶液1。在维持该温度在90℃下的同时，将446.5g的处于90℃下的硝酸铜水溶液(15.5wt%的铜)在连续搅拌下在4分钟内滴加到混合物1中。然后在110℃的出口温度下进行喷雾干燥(Niro DK; 型号: Niro A/S Atomizer Mobile Minor, 从Niro, DK获得的离心雾化器)。获得粒度为20-30 μm的喷雾粉末，它形成起始组合物C1并具有下面的按摩尔数计的元素化学计量式(在煅烧之后):



#### b) 起始组合物C2的制备

在搅拌下将880g的具有83wt%的Sb含量的粉状 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (方锑矿)悬浮于4 l的20℃水中。在维持该温度在20℃下的同时，将670.5g的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在4 l水中的溶液搅拌到该悬浮液中。这得到水悬浮液，它在80℃下搅拌另外2小时和然后喷雾干燥(出口温度: 110℃, Niro DK; 型号: Niro A/S Atomizer Mobile Minor, 从Niro, DK获得的离心雾化器)。该喷雾粉末具有20-30 μm的粒度。700g的喷雾粉末在圆柱形旋转炉(煅烧室的长度0.50 m; 内径: 12.5cm)中进行热处理，同时有200 l/h(STP)的空气流过，如下: 在1小时内，线性加热进行到150℃。线性加热然后在4小时内进行到200℃。然后，线性加热在2小时内进行到300℃和然后在2小时内进行到400℃。最后，线性加热在48小时内进行到900℃。

在冷却到室温之后，获得粉末，它具有0.3 m<sup>2</sup>/g的BET比表面积。这一粉末形成起始组合物C2并基本上具有 $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ 的衍射反射(从JCPDS-ICDD指数获得的比较光谱17-0284)。起始组合物C2具有下面的按摩尔数计的元素化学计量式:



#### c) 催化剂制备

与混合化学计量式(在煅烧之后) $(\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.6}\text{Cs}_1\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_1\text{S}_{0.04}\text{O}_x)_1 \cdot (\text{Cu}_1\text{Sb}_2\text{O}_6)_{0.5}$ 对应的那些用量的起始组合物C1和起始组合物C2进行彻底混合。然后将2wt%的细分散的石墨(根据筛析, 最小50wt% < 24 μm; 24 μm < 最

大10wt% $<48\ \mu\text{m}$ ; 5wt% $>48\ \mu\text{m}$ ; BET表面积:  $10\ \text{m}^2/\text{g}$ )作为压片助剂被掺合到500g的上述混合物中。

使用压片机(Kilian S 100), 无需添加其它添加剂, 从混合物成形具有几何结构7 mm(外径) $\times$ 7 mm(高度) $\times$ 3 mm(孔径)的圆筒环。

500g的环然后在强制通空气的烘箱(Nabertherm, 容量大约80 l)中在恒定空气流下(500 l/h (STP). kg的固体)如下进行热处理: 以 $4\ ^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度从 $25\ ^\circ\text{C}$ 加热至 $270\ ^\circ\text{C}$ , 同时维持 $180\ ^\circ\text{C}$ 和 $220\ ^\circ\text{C}$ 的中间温度和 $270\ ^\circ\text{C}$ 的最终温度各30分钟。最后, 该温度以 $2\ ^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热到 $370\ ^\circ\text{C}$ , 和该温度维持6小时。

然后冷却到室温和该空心圆柱体被加工成具有1.6-3 mm最长尺寸的散片。这一散片形成了用于反应区C中的多金属催化剂C。

#### d) 反应区C反应器的进料

垂直反应管(管长度: 1800 mm; 壁厚: 1 mm; 内径: 8 mm; 反应器材料: V2A钢; 在HTM Reetz的炉中在1600mm的纵向中点长度)装入75g的多金属氧化物催化剂C。催化剂床的长度是1000 mm。该催化剂床在反应管中的位置是在纵向的中点。其上和其下的剩余反应管体积用皂石球(惰性材料; 直径: 2-3 mm)填充, 整个反应管投料是自下被承载于10cm高度的催化剂基料上。在管入口的剩余管长度和在管出口的剩余管长度用电加热带来加热。

#### 4. 根据本发明方法的性能

A)在闭回路控制(以相同惰性气体流流过的管为基础)下在 $500\ ^\circ\text{C}$ 的沿着加热区的外壁温度下向来自1.的反应区A反应器中加入20 l/h(STP)的异丁烷、10 l/h(STP)的空气和8 g/h的蒸汽的反应气体混合物。

该异丁烷通过使用Brooks的质量流量调节器来计量加入, 而水首先使用Kontron的HPLC泵420计量加入到蒸发器中, 在其中进行蒸发和然后与异丁烷和空气混合。在投料过程中, 进料气体混合物的温度是 $150\ ^\circ\text{C}$ 。在管式反应器中的起始压力利用设置在反应器出口的从REKO购买的压力调节器被设定到1.5巴。



在压力调节器的下游，产品气混合物A被减压到大气压力和冷却，其中所含的蒸汽发生冷凝。剩余气体利用GC分析(HP 6890 with Chem.-Station, 检测器: FID; TCD, 分离柱:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco))。以相应方式也分析进料气体混合物。

在三个星期的操作时间后，获得下列分析结果：

	进料气体混合物(体积%)	产品气混合物A(体积%)
异丁烷	50	33
异丁烯	-	10
氮气	20	17.5
蒸汽	25	26
氧气	5	-
CO	-	<0.1
CO <sub>2</sub>	-	2.5
H <sub>2</sub>	-	11
丙烯	-	< 0.1
丙烷	-	< 0.1
乙烯	-	< 0.1
乙烷	-	< 0.1

这些值对应于25摩尔%的以单轮为基础的异丁烷转化率和90 摩尔%的异丁烯形成选择性。

在烘箱中的来自2.的反应区B反应器的该部分通过闭回路控制被保持在某一外壁温度(以被相同的惰性气体流流过的管为基础)，在该温度下反应混合物的单轮通过的异丁烯转化率是92摩尔%。在反应管入口(催化剂基料设置在这里)处的加热带同样地设定到这一温度和反应管出口的加热带被设定到比其低50℃的温度。

进料由45 l/h (STP)的空气(温度= 22℃)和46 l/h (STP)的产品气混合物A (温度= 500℃)的混合物组成。该空气利用Brooks的质量流量调节器来计量加入。进料气体混合物的温度提高到该反应器外壁温度。在反应器中的起始压力利用设置在反应器出口的压力调节器设定到1.3巴。

在压力调节器的下游, 产品气混合物B(温度 = 300℃)减压和通过GC分析(HP 6890 with Chem.-Station, 检测器: TCD, FID, 分离柱: Poraplot Q (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco))。以相同方式也分析进料气体混合物。

在3个星期的操作时间后, 获得下列分析结果:

	进料气体混合物(体积%)	产品气混合物B(体积%)
异丁烷	16.5	16.5
异丁烯	5	0.40
H <sub>2</sub>	5.5	5.5
O <sub>2</sub>	10	2.5
N <sub>2</sub>	48	47.5
H <sub>2</sub> O	13	19.5
甲基丙烯醛	-	3.8
甲基丙烯酸	-	0.1

这些值对应于92 摩尔%的以单轮为基础的异丁烷转化率和84 摩尔%的甲基丙烯醛形成选择性。

在炉中的反应区C反应器的该部分通过闭回路控制被保持在290℃的外壁温度(以被相同的惰性气体流流过的管为基础)。在反应管入口(催化剂基料设置在这里)处的加热带设定到290℃, 在反应管出口的加热带被设定到200℃。进料气体混合物由40 l/h (STP)的空气(20℃)、25 l/h(STP)的氮气(20℃)和在除去比甲基丙烯醛有更低沸点的全部组分之后留下的产品气混合物B的剩余部分组成。这一剩余物基本上包括18 l/h (STP)的蒸汽, 3.5 l/h

(STP)的甲基丙烯醛和0.1 l/h (STP)的甲基丙烯酸。该空气和氮气利用Brooks的质量流量调节器来计量加入。进料气体混合物的温度提高到290℃。

在反应管出口处的压力利用设置在反应器出口的压力调节器设定到1.3巴。

在压力调节器的下游，产品气混合物C(温度：200℃)减压和通过GC分析(HP 6890 with Chem.-Station, 检测器：TCD, FID, 分离柱：Poraplot Q (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco))。以相应方式也分析进料气体混合物。

在3个星期的操作时间后，获得下列分析结果：

	进料气体混合物(体积%)	产品气混合物C (体积%)
N <sub>2</sub>	66	66
O <sub>2</sub>	9	6
H <sub>2</sub> O	21	21
甲基丙烯醛	4	1.6
甲基丙烯酸	0.1	2

这些值对应于60摩尔%的以单轮为基础的甲基丙烯醛转化率和83 摩尔%的甲基丙烯酸形成选择性。

B) 重复A)的根据本发明的方法的性能，只是没有从产品气混合物B中除去组分。相反地，该产品气混合物B原样(92 l/h (STP))以与29 l/h(STP) 的空气混合物形式作为进料气体用于反应区C反应器。

在反应区C反应器中的催化剂装料上的甲基丙烯醛和氧气流速因此与A)中一样是3.5 l/h(STP)的甲基丙烯醛和8.0 l/h (STP)的氧气。

在3个星期的操作时间后，获得下列分析结果：

	进料气体混合物(体积%)	产品气混合物C(体积%)
N <sub>2</sub>	55.5	55
O <sub>2</sub>	6.5	4.5
H <sub>2</sub> O	14.5	15.5
甲基丙烯醛	2.9	1.8
甲基丙烯酸	0.10	0.9
异丁烷	12.5	12
异丁烯	0.3	0.1
H <sub>2</sub>	4	4

这些值对应于40摩尔%的以单轮为基础的甲基丙烯醛转化率和75 摩尔%的甲基丙烯酸形成选择性。

### 5. 对比实施例

A) 重复根据本发明的方法4.A)。然而，当反应区B反应器进料时，使用9 l/h(STP)的纯氧，代替45 l/h(STP)的空气。与实验程序4.A)相比，产品气混合物B的总异丁醛+异丁酸含量显然提高。

B) 重复根据本发明的方法 4.B)，只是用于反应区 C 反应器的进料气体不是 29 l/h(STP)的空气而是 5.8 l/h(STP)的纯氧。与实验程序 4.B)相比，产品气混合物 C 的总异丁醛+异丁酸含量显然提高。