



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111441.6

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1996 年 5 月 22 日

C07B 41 / 06

[24]颁证日 96.2.11

[21]申请号 91111441.6

[22]申请日 91.10.31

[30]优先权

[32]90.10.31[33]US[31]607,198

[32]91.10.15[33]US[31]772,948

[73]专利权人 美国BOC氧气集团有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 R·拉马钱德兰 A·I·雪莉
许临龙

C07B 43 / 08

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 51 / 215 C07C235 / 10

代理人 罗才希

C07D307 / 32

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 烃衍生物的生产

[57]摘要

在反应器 2 中,在存在合适催化剂的情况下,使烃与基本上纯的氧气发生汽相反应,从而生产衍生物。在洗涤器 8 中排出产品,在转化器 16 中将作副产品存在于反应器废气中的一氧化碳氧化成二氧化碳,使部分废气(主要含二氧化碳和未反应的烃)循环回到反应器 2 中。从循环气流中除去一氧化碳可减少反应器或有关装置着火或爆炸的危险。用二氧化碳作主要稀释剂可增加从反应器中排出的热量,从而提高反应器的生产力。若烃是苯或直链 C₄ 烃,如丁烷,则产品是马来酐。若烃是邻二甲苯,则产品是邻苯二甲酸酐。通过选择合适的反应物和催化剂还可生产其它衍生物如乙醛、丙烯醛、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、氯乙烯及氧化丙烯。

权利要求书

1.一种生产烃衍生物的方法包括:

(a) 在生成含所说烃衍生物和一氧化碳气体产物的条件下,在有合适氧化催化剂和主要稀释剂二氧化碳的情况下,在反应区中使烃和含氧气体接触,所说烃选自含 6-10 个碳原子的芳香烃及含 2-6 个碳原子的脂族烃;

(b) 从气体产物中分离该石油化学产品;

(c) 将气体产物中的一氧化碳转化成二氧化碳,从而生成缺乏一氧化碳的气流;

(d) 将缺乏一氧化碳气流中除去部分二氧化碳;和

(e) 将步骤 (d) 后剩余的缺乏一氧化碳气流循环回到所说反应区。

2.按权利要求 1 的方法,其特征为在汽相中进行所说的接触,惰性稀释剂是二氧化碳,烃衍生物是一种环酐。

3.按权利要求 1 的方法,其中所说的含氧气体实质上是纯氧气。

4.按权利要求 1 的方法,其中所说的烃衍生物选自腈、环酐、卤代烃、醛、不饱和羧酸、烯化氧及其混合物。

5.按权利要求 4 的方法,其中所说的衍生物是:

(a) 一种不饱和腈,所说的烃含有 3 或 4 个碳原子;或

(b) 一种烯化氧,所说的烃是含 2 或 4 个碳原子的直链烃;或

(c) 一种醛,所说烃含有 2-4 个碳原子;或

(d) 一种卤代烃,所说烃含有 2-6 个碳原子,在该反应区中存在卤代氢;或

(e) 一种不饱和羧酸,所说烃含有 3 或 4 个碳原子;或

(f) 一种环酐。

6.按权利要求 5 的方法,其中所说的衍生物是:

(i) 丙烯腈,所说烃是丙烷或丙烯;或

(ii) 甲基丙烯腈,所说烃是异丁烷或异丁烯;或

(iii) 氧化丙烯,所说烃是丙烯;

(iv) 乙醛,所说烃是乙烯;或

(v) 丙烯醛,所说烃是丙烯;或

(vi) 氯乙烯,所说烃是乙烯;或

(vii) 丙烯酸,所说烃是丙烯,或

(viii) 甲基丙烯酸,所说烃是异丁烯;或

(ix) 马来酐,烃是苯或含 4 个碳原子的直链烃;或

(x) 邻苯二甲酸酐,烃是苯或邻二甲苯。

7.按权利要求 1 的方法,其特征为用氧化铜-氧化锰催化剂或一种贵金属催化剂使一氧化碳转变成二氧化碳。

8.按权利要求 1 的方法,其特征为通过吸附或吸收从所说的气体产物中分离二氧化碳,或从该工序中清除或排出部分气体产物。

9.按权利要求 8 的方法,其特征为通过变压吸附从该气体产物中分离二氧化碳。

10.按权利要求 8 的方法,其中气体产物包括二氧化碳和已反应的烃。

11.按权利要求 10 的方法,其特征为将至少部分未反应烃及二氧化碳分离,再经循环回到反应区。

12.按权利要求 1-11 中任一项的方法,其特征为二氧化碳成分至少占工艺中所含气体成分的 60% (体积)。

13.按权利要求 1-11 中任一项的方法,其特征为进行所说工序时二氧化碳含量始终高达足以单独防止产生可燃性混合物。

本发明涉及在合适催化剂存在的情况下,由烃和含氧气体生产烃衍生物的方法和设备,更详细地说,本发明涉及这样一种方法,它既能增加产量,同时又能使由烃和氧生产石化产品的现有或新汽相反应器系统减少或消除爆炸或着火危险。

工业上通过在存在含氧气体情况下,在有合适催化剂的汽相中,使适当的烃部分氧化来生产某些烃衍生物。例如,环酐的工业生产方法是在存在含氧气体情况下,在含钒催化剂上使芳烃,如邻二甲苯或苯,或直链烃,如正丁烷,或丁烯发生汽相催化部分氧化。同样,在存在精选催化剂的情况下,使合适的链烷烃和链烯烃部分氧化可生产腈、烯化氧、醛和卤代烃。通常用空气作含氧气体,因为它成本低,且容易得到。可在任何合适的反应器(如

固定床、流化床、移动床、滴流床或传送床反应器) 中进行反应, 它生成烃衍生物, 通常还生成一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、水和少量其它部分氧化副产品。反应设备通常包括反应器 (以生成烃衍生物)、洗涤器 (用水或其它的烃溶剂, 从反应器排出气流中洗涤烃衍生物) 及进一步处理已洗涤的排出气体的装置。

过去通常在单通道中实施上述方法, 使烃最大限度转化成所要的石化产品。由于对石化产品的选择性低于最大值, 结果使总效率降低。因此, 该洗涤器排出气体除含有未反应烃以外, 还含有大量 CO 和 CO₂。通常煅烧这些产物, 结果由此回收的仅为热量。在后种方法中, 将一部分洗涤器排出气体循环, 从而降低烃原料的转化率, 提高烃转化成所要石化产品的选择性。从该系统中清除其余的废气以防 CO、CO₂ 和氮 (当用空气作氧源时引入该系统的) 的积累。这些改进结果使“每通道”转化率降低, 但该方法的总效率增加。

DE-A-2544972 公开了一种马来酐的制造方法, 其中反应器原料含有 C₄ 烃、空气、CO 和 CO₂。该专利所述的方法中, 从反应器排出气流中回收马来酐, 将部分剩余气流循环。该专利还提及通过变温吸附从非循环气流中回收丁烷, 并将回收的丁烷循环到反应器。

US4352755 公开了一种循环方法, 在有 CO₂ 的情况下, 使直链 C₄ 烃与氧反应, 在汽相中生产马来酐。该专利公开的方法中, 气体混合物可含有高达 30% (体积) 作惰性稀释剂的二氧化碳, 并至少含有 25% (体积) 的 C₄ 烃。

与单通道方法相比, 使来自气相烃部分氧化反应器的部分废气循环会增加投资费用, 这是因为必须增加反应器和有关装置的体积才能装载由循环步骤得到的 CO、CO₂ 和氮气所增加的体积。当用低热容量气体如氮气作稀释剂时, 这个问题更尖锐, 因为气体流速必须更大, 才能使热充分排出以防反应器过热。

与用含氧气体氧化烃从而气相生产石化产品有关的另一个问题是由于反应在高温下进行, 在反应器或与该反应器有关的装置或管道中始终存在着火或爆炸的危险。因此, 应使体系中反应物浓度保持在该混合物的可燃性范围以外。当用空气作反应的氧源时, 虽然能用氮缩小该混合物的可燃范围, 但

对烃-空气混合物而言, 该混合物的可燃范围仍很宽。因此, 通常控制气相烃氧化反应器中的烃为低浓度, 从而使该反应混合物保持在可燃范围以外。

US4231943 公开了在存在含钒和磷氧化物催化剂的情况下, 使正丁烷和空气反应而生产马来酐的方法。该专利所述方法包括如下步骤: 从气体氧化反应器排出气体中回收马来酐, 将部分无马来酐的排出物直接循环到反应器中, 从其余的气体排出物中分离比较纯的正丁烷, 将比较纯的正丁烷循环到原料流中。

US3904652 提及一种气相马来酐的生产方法, 其中用氧作氧化气体, 将一种惰性气体如氮、氩、氦或低级烃与正丁烷和氧一起加入反应器中, 用该惰性气体作稀释剂, 以使反应器中氧和丁烷的浓度降低到它们生成可燃混合物的数值以下。在该专利公开的方法中, 将除丁烷外还含有一氧化碳、二氧化碳和惰性气体的部分气体排出物循环。该方法的一个缺点是一氧化碳循环会增加着火和爆炸的危险性, 因为一氧化碳本身是非常易燃的。

US4352775 公开了在存在 CO₂ 的情况下, 使直链 C₄ 烃与氧反应而汽相生产马来酐的循环方法。该专利公开的方法中, 气体混合物含有高达 30% (体积) 作惰性稀释剂的二氧化碳, 并至少含有 25% (体积) C₄ 烃。该专利指出在氧化阶段一氧化碳的含量至多为 2% (V/V), 更优选至多为 1% (V/V)。大量 C₄ 烃的存在会使体系中的气体混合物变的易燃。

US4987239 公开了在有合适催化剂的情况下, 使烃与一种含氧气体反应而生产酐的方法, 在该专利的方法中, 用选择性分离器使大部分未反应烃和可计量气体火焰抑制剂循环。

为尽可能增加安全性并降低能耗费用, 工业上正继续努力使包含氧和易燃化合物的化学方法的操作没有危险, 而且更经济。本发明可提供具有这些优点的方法。

本发明提供一种改进的循环方法, 在存在合适催化剂的情况下, 使选择的烃与氧进行氧化反应以生产烃衍生物如, 腈、烯化氧、卤代烃、羧酸和醛。在该方法中, 反应器流出物含有石油化学产品 (作主要产品)、一氧化碳和二氧化碳 (作副产品) 以及在多数情况下还含有未反应的烃。本发明的步骤包括使排出气流中的一些或所有的一氧化碳

与合适的氧化催化剂接触从而使一氧化碳转变成二氧化碳以及将部分二氧化碳和未反应烃循环。

按本发明提供的生产烃衍生物的方法包括:

(a) 在生成含所说烃衍生物和一氧化碳气体产物的条件下, 在有合适氧化催化剂和惰性稀释剂的情况下, 在反应区中使烃和含氧气体接触;

(b) 从气体产物中除去该石油化学产品;

(c) 将气体产物中的一氧化碳转化成二氧化碳, 从而生成缺乏一氧化碳的气流; (d) 从缺乏一氧化碳的气流中除去部分二氧化碳;

(e) 将步骤 (d) 后剩余的缺乏一氧化碳的气流循环回到所说反应区。

通常二氧化碳是作为稀释剂, 最好作为主要的稀释剂存在在反应区中。所生成的烃衍生物种类取决于反应的链烷烃和/或链烯烃, 所用的特定催化剂以及在某些情况下, 存在的其它反应物。烃氧化反应器产物流通常还含有一氧化碳和二氧化碳、未反应的烃、氧、惰性气体 (引入该反应器中, 即使有也很少), 还可能含有少量其它反应副产物。然后将离开氧化反应器的气体产物流引入用于排出所要衍生物的装置中, 该装置为如冷凝器或洗涤器, 其中它与一种液体溶剂接触以从该气流中基本上除去所有的石油化学产品。回收来自该排出装置的液体或固体衍生物。在石化产品排出步骤之前或之后, 在一氧化碳转化器中处理所有或部分气体产物流以使该物流中的一些或所有一氧化碳转变成二氧化碳。在优选实施例中, 选择一种催化剂, 它只氧化一氧化碳, 而使气流中所含的未反应烃基本上不氧化。接着从该气流中除去部分二氧化碳, 而将剩余的气流循环到烃氧化反应器中。

在本发明方法的优选实施例中, 含氧气体基本上是纯氧, 体系中主要稀释剂是二氧化碳。在另一个优选实施例中, 反应系统所有部分中所含的二氧化碳浓度均足够高, 能单独防止系统中生成可燃混合物。在再一个优选实施例中, 烃氧化步骤是在固定床反应器中进行。在另一个优选实施例中, 烃反应物含有 2-12 个碳原子; 在一个更优选实施例中, 烃选自具有 2-12 个碳原子的链烷烃和链烯烃; 在最优选实施例中, 烃选自具有 2-6 个碳原子的链烷烃和链烯烃。在另一个优选实施例中, 通过清洗吸附或吸收从气体产物流中除去二氧化碳。

下面将参照附图举例说明本发明方法, 其中:

图 1 的方框图说明按本发明的一个实施例生产石油化学产品的系统。

图 2 的方框图说明按本发明的第二个实施例生产石油化学产品的系统。

图 3 的方框图说明图 1 所示系统的改进方案。

本发明方法能用来生产任何石油化学产品, 该产品是通过烃与氧在高温下进行气相反应而生成的。能用本发明生产石油化学产品的方法通常为:

1、在存在钒基催化剂的情况下, 使芳族化合物或直链 C_4 烃与氧反应而生产环酐。其例子包括使苯或饱和或不饱和 C_4 烃与氧反应而生产马来酐, 使邻二甲苯或萘与氧反应而生产邻苯二甲酸酐。用直链 C_4 烃生产马来酐通常比用苯好, 因为苯的成本高。正丁烷是用于生产马来酐的最好的烃, 因为它比不饱和 C_4 烃便宜, 但后者更有用, 因为它们可用作单体。商品级正丁烷常常含有其它烃, 如异-丁烷, 但这些杂质不是有害到不能接受, 因为它们不会影响由正丁烷生产马来酐。

2、在二氧化硅或氧化铝载带的铈钨氧化物催化剂或铁铈氧化物催化剂存在的情况下, 使低碳链烷烃或链烯烃与氧和氨反应而生产烯化不饱和腈。这类方法的例子包括使丙烷或丙烯与氧和氨反应以生成丙烯腈, 使异丁烷或异丁烯与氧和氨反应生成甲基丙烯腈。

3、在有二氧化硅或氧化铝载带的氧化银催化剂或混合的熔融硝酸盐存在的情况下, 使低碳链烷烃或链烯烃与氧反应而生产烯化氧。该例子包括使乙烷或乙烯与氧反应生成环氧乙烷, 以及在有熔融钠和硝酸钾的情况下使丙烷或丙烯与氧反应而生成环氧丙烷。

4、在有二氧化硅或氧化铝载带的氯化铜催化剂的情况下, 使低碳链烷烃或链烯烃与氧反应而生产氯化烃。该例子包括使乙烯或乙烷与氯化氢或氯气反应而生产氯乙烯或二氯乙烯。

5、在存在各种金属卤化物或金属氧化物催化剂的情况下, 使低碳链烷烃或链烯烃与氧反应而生产醛。该方法例子包括在存在氯化铜和氯化钼的情况下, 使乙烯与氧反应而生产乙醛, 及在铜-铈-铁催化剂上使丙烯与氧反应而生产丙烯醛。

从上述例子可见, 通过合适的烃与氧反应能用本发明方法生产上述类型的各种石油化学产品。在本发明方法中所进行的特定部分氧化反应不是本发

明的关键。一般说来, 本发明方法可包括在高温下在汽相中进行的任何烃氧化反应以生成上述任何石油化学产品, 它包括在存在一种催化剂的情况下, 使烃和氧(其它反应物如, 氨、氯化氢或氯也适用)反应而生成石油化学产品(作主要产品)及二氧化碳和一氧化碳(作副产品)。

本发明方法的烃氧化步骤中用作反应物的特定烃或烃类将由待生产的特定石化产品决定。一般说来, 原料烃可为芳族、脂族或环脂族, 它可为饱和的或烯化不饱和的及直链或支链的。合适的芳烃包括至多有 12 个或更多个碳原子的芳烃, 合适的脂族和环脂族烃包括有 2-12 个或更多个碳原子的烃。优选的芳烃是具有 6-10 个碳原子的芳烃, 如苯、邻二甲苯和萘, 优选的脂族烃是具有 2-6 个碳原子的饱和或烯化不饱和直链烃, 如乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、正丁烯、异丁烯、丁二烯及戊烷、戊烯、己烷和己烯。

适用于本发明方法的氧源可为纯氧或含氧气体, 如空气、富-氧空气或其它氧-惰性气体混合物。所谓富氧空气意思是指该空气含氧量比天然存在于空气中的氧更多。氧-惰性气体混合物包括氧-氮混合物、氧-氩混合物、氧-二氧化碳混合物等。纯氧最好, 因为使用它可避免系统中引入过量惰性气体, 如氮气和氩气, 并可避免后来需要从产物气流中除去这些过量的惰性气体以防它们在系统中积累。

参见附图能更好的理解本发明, 在附图中用相同的参数表示不同图中的相同或类似装置。辅助装置(包括阀、压缩器和热交换器)对理解本发明而言是多余的, 为简化本发明的讨论, 已将它们从附图中省去。

先就图 1 而言, 该实施例的设备包括一个烃部分氧化反应器 2, 它具有原料加入装置 4 和产物排出管 6。产物排出管 6 与产品回收装置如洗涤器 8 相连, 洗涤器 8 接收流经管 10 的清洗液, 并经输出管 12 排放液体产品。洗涤器 8 还装有已洗涤的气体输出管 14, 该管与一氧化碳转化器 16 相连。转化器 16 通过管道 18 排放已氧化的气体, 管 18 与二氧化碳分离器 20 相连接。分离器 20 装有废气排放管道 22, 分离器 20 还通过循环管道 24 与原料加入装置 4 相连。图 1 所示系统还装有支管 26 (它用阀 28 和 30 控制), 支管 32 (用阀 34 控

制)。

图 2 说明图 1 所示系统的一种变更, 实质上该系统与图 1 系统相同, 但在图 2 系统中, 用清洗管 36 (用阀 38 控制) 代替图 1 中的二氧化碳分离器 20。

图 3 说明图 1 系统的另一种变化。在图 3 的实施例中, 一氧化碳转化器 16 和二氧化碳分离器 20 是平行安装的。这些装置均能接收来自洗涤器 8 的作为原料的部分排出气。转化器 16 接收通过管道 14 的洗涤器排出物, 并排出已氧化气体, 通过管道 40 和 24 将其循环到反应器 2 中; 分离器 20 接收通过管道 14 和 36 的洗涤器排出物, 并经管道 22 排放废气流, 经管道 44 和 24 将气流循环到反应器 2 中。图 3 的系统也装有支管 26, 用阀 28 控制。可将流经转化器 16、分离器 20 和支管 26 的气流调到任何所要的流速。

反应器 2 可为任何合适的反应器, 但它通常为固定、移动、流化、滴流或传送催化剂床结构。当在固定床反应器中生产石油化学产品时, 本发明特别有效, 这是因为这类反应器中积累的热量明显高。反应器 2 装有热交换装置以除去反应(它是放热的)中产生的热量。合适的反应器的具体结构细节是众所周知的, 它们不构成本发明部分。石油化学产品回收装置 8 通常是一个普通的气体洗涤器, 即一个吸收器, 一般为填充床结构, 如这里所示, 该洗涤器(产品气体由反应器 2 进入该装置)装有喷水或含水或不含水液体的装置。转化器 16, 如同反应器 2, 可为任何合适的结构。在本发明优选实施例中, 转化器 16 是一个固定床反应器。虽然在该附图中, 转化器 16 安装在石化产品洗涤器的下方, 但它也可安装在石化产品洗涤器的上方, 或者若需要的话, 甚至可与反应器 2 合并。二氧化碳分离器 20 的用途是从系统中除去二氧化碳和其它惰性气体, 该分离器可为达到该结果的任何装置。分离器 20 通常是一个吸附器或一个吸收器。在本发明的优选实施例中, 分离器 20 是一个变压吸附(PSA)部件或一个变温吸附(TSA)部件。

在本发明方法中, 含有合适的烃、含氧气体、其它合适的反应物的原料及循环气流通过进料装置 4 进入反应器 2, 该进料装置 4 可包括一个单一进料管, 气体反应物和稀释剂的混合物经该管引入反应器 2 中, 或它包括几根独立的进料管, 分别将各

种反应物引入该反应器。进料装置的具体结构通常取决于用于实施本发明的反应器类型。在固定床反应器系统中，通常在原料进入反应器前先将各组份混合，然后经单一管道加入该反应器中，而在流化床反应器系统中，通常将各组分分别加入该反应器中。

由此可见，将一氧化碳氧化成二氧化碳，二氧化碳必须作为稀释剂在系统中循环，这充分体现本发明的主要优点。在优选实施例中，二氧化碳作主要惰性稀释剂存在在该系统中，即，反应体系中所含的二氧化碳浓度高于其它惰性气体组分。因此，体系中还存在其它惰性气体组分，如氮、氩、水蒸汽和未反应的化合物，包括未反应的烃，然而，以体积计，体系中的这些其它惰性组分其浓度均少于体系中二氧化碳的浓度。所谓“惰性气体组分”是体系中存在的在反应条件下未进行反应的一种组分。最好使系统中二氧化碳浓度保持足够高以使其能单独防止该系统任何部分气体形成易燃混合物。在优选实施例中，二氧化碳含量至少为系统中气体总体积的 50%，在最优选实施例中二氧化碳含量至少为 70%。

在开始进行本发明方法的操作时，先使二氧化碳或任何其它惰性气体与原料一起引入系统中以确保气体混合物保持在易燃范围外。在开始操作时，通常除用二氧化碳外，还可方便地使用一种惰性气体。例如，在开始阶段，若用空气作氧源，可用空气的氮成分作稀释剂直到二氧化碳浓度增加到所需程度。然后，在优选实施例中，该空气可逐渐用基本上纯的氧或富氧空气代替。通过控制循环的二氧化碳量可易于保持二氧化碳浓度。

进入反应器 2 的原料气体与催化剂接触并反应以生成产品气体。在特定条件下使烃部分氧化成所要石化产品的任何公知催化剂均能用于本发明方法。合适的催化剂包括用于制备环氧的钒基催化剂；用于制备腈的多组分钼酸盐催化剂或含铈催化剂；用二步法由链烯烃制备不饱和羧酸所用的钼酸铋（第一步）和混合的钼-锡-钒（第二步）催化剂；及用于制备烯化氧的氧化银或混合熔融硝酸盐。对本领域技术人员来说，在生产石油化学产品时使用这些催化剂是众所周知的。用于本发明方法的具体烃部分氧化催化剂不构成本发明的一部分。

烃部分氧化条件是众所周知的，同样也不构成

本发明部分。一般，进行氧化反应的温度约为 120—600℃，通常约为 150—500℃，压力一般约为 2—500 磅/英寸²，通常约为 3—350 磅/英寸²。通过反应器的反应物其流速一般约为 0.5—5.0 英尺/秒。原料中氧与烃的合适体积比约为 0.3:1—50:1。

从反应器 2 排出的产品气流含有所要的石油化学产品（作主要产品），以及二氧化碳和一氧化碳（作副产品）。如上所述，该产品气流通常还含有未反应的烃和氧，还含有少量其它副产品，杂质气体和未反应烃。附图所示的实施例中，由反应器 2 排出的产品气流经管 6 进入产品洗涤器 8。装置 8 的用途是从烃反应器排出气体中除去所选烃衍生物。在洗涤器 8 中，该产品气体直接与石化产品的溶剂接触。该溶剂实质上能溶解来自产品气流的所有石化产品，该溶液经管 12 从洗涤器 8 排出。通常再作进一步处理以回收石化产品。从洗涤器 8 排出的已洗涤气流经管 14 进入一氧化碳转化器 16。

一氧化碳转化器 16 的用途是将烃氧化反应中产生的一氧化碳转化成二氧化碳，以防止一氧化碳在系统中积累。转化器 16 含有一种能促进一氧化碳氧化成二氧化碳的催化剂。任何能促进一氧化碳氧化成二氧化碳的催化剂均能用于本发明方法。优选的催化剂是在进入一氧化碳转化器的气流中烃不氧化或很少氧化的条件下，使一氧化碳氧化成二氧化碳。适用于转化器 16 的催化剂之一是混合的铜-锰氧化物，和贵金属催化剂，如铂-镍催化剂。这些组合物可单独使用，或将它们载带在合适的基质上，如二氧化硅或氧化铝。从下面的讨论可清楚知道，由于从转化器 16 排出的未反应烃和二氧化碳再循环到反应器 2，所以该方法最佳。因此，若一氧化碳（也与未反应烃一起循环）不除去，即不转化成二氧化碳，则系统中一氧化碳浓度会增加，最后达到存在易燃混合物的程度。为避免该问题，应使一氧化碳的去除量足以等于反应器 2 中各通道中所产生的量。因此，转化器 16 可为比较小的反应器。

通常，进入反应器 2 的烃约 1—20%（摩尔）（如 5—20%），转化成二氧化碳，约 1—20%（摩尔）（如 5—20%）转化成一氧化碳。由于在转化器 16 中转化成二氧化碳的一氧化碳量常常基本上等于反应器 2 中产生的一氧化碳量，所以在反应过程

中产生的二氧化碳总量约为 2—40% (摩尔) (以进入反应器 2 的烃量计)。由此可见, 本发明优点是在许多情况下, 启动期间二氧化碳浓度能迅速提高到所要的操作水平。

在某些情况下, 不必将所有已洗涤气体通过转化器 16 以使一氧化碳的转化达到所要程度。在此情况下, 打开阀 28 和 30, 关闭管 32 中的阀 34, 使管 14 中排出的部分已洗涤气体流经转化器 16 附近的支管 26。在其它情况下, 要使管 14 中的某些已洗涤气体流经转化器 16 和分离器 20。在此情况下打开阀 28 和 34, 关闭阀 30。因此, 该体系操作时, 能使管 14 中的所有或部分已洗涤气体流经转化器 16。

一氧化碳氧化步骤后, 离开转化器 16 的气流经管 18, 进入分离器 20。分离器 20 的作用是除去要循环的过量二氧化碳和其它惰性气体。例如, 当用空气作氧源时, 要使过量的二氧化碳循环, 在分离器 20 中除去体系中的氮和氢。当用空气作氧源时, 为防止体系中氮和氢的积累, 通常必须从体系中基本上除去所有与新鲜原料一起进入反应器 2 的氮气和氢气。用这样方式操作分离器 20 容易达到该目的, 使通过该分离器的氮和氢, 烃和一些或所有二氧化碳被吸收或吸附。氮、氢和过量二氧化碳经管 22 从分离器 20 中排出, 其余的二氧化碳、未反应烃和少量一氧化碳经管 24 循环到反应器 2。管 24 可与管 4 相连, 如附图所示, 或将管 24 直接与反应器 2 相连。

如上所述, 分离器 20 可为任何用于分离来自转化器 16 排出物的未反应烃和二氧化碳的装置, 但在优选实施例中, 该装置是一种变压吸附装置。变压吸附是一种众所周知的方法, 在固定系中装有颗粒吸附剂, 利用该吸附剂对气体混合物的各组分吸附程度不同而将其分离。通常, 在较高压力下, 在包括吸附的循环工序中, 使二个或更多个这样的床运转, 并在较低的压力或真空中进行解吸或使床再生。在吸附或解吸过程中可得到所要的一种或多种组分。除了吸附和再生这二个主要步骤外, 该循环还包括其它步骤, 通常有二个或多个 180℃ 不同相循环的吸附床以确保所要产品能连续流动。然而通常在压力下进行 PSA 循环的吸附步骤, 在真空中在常压下进行解吸步骤。

在本发明的一个优选实施例中, 用基本上纯的

氧作氧化剂, 用二氧化碳作主要稀释气体。在此情况下, 引入该系统的氮很少或没有, 进入分离器 20 的气流实质上只含有未反应烃、二氧化碳和一氧化碳。然后用分离器 20 仅从系统中除去少量二氧化碳, 将进入分离器 20 其余部分的气流 (含二氧化碳、未反应烃和一氧化碳) 循环到反应器 2。在某些情况下不必使所有的二氧化碳流经分离器 20, 此时通过打开阀 30 和 34, 关闭阀 28, 部分转化器 16 的排出物能直接排入循环管道 24。若需要的话, 也可同时打开阀 28、30 和 34 使该系统运转。

按图 2 实施例进行本发明方法时, 打开阀 38, 使体系中已清洗的部分转化器 16 的排出气流流经管 36, 其余的排出气流通过管 24 循环到反应器 2。由于待清洗气体的组分与待循环气体相同, 当氧化剂基本上是纯氧时, 该实施例的方法最简便。在此情况下, 在循环到反应器 2 的气体中将含有大量氮。而在图 1 实施例的情况下, 通过打开阀 28 使部分离开洗涤器 8 的已洗涤气体流经转化器 16 附近的支管 26。

在图 3 的系统中实施本发明方法时, 使部分洗涤器 8 的排出物通过转化器 16 以使所要量的一氧化碳氧化成二氧化碳, 将部分洗涤器排出物送入分离器 20 以除去所要量的二氧化碳和其它惰性气体 (若有的话), 然后经管 22 从系统中排出。来自转化器 16 的排出物 (在管 40 中) 和来自分离器 20 的用于循环的经选择的气流 (在管 44 中) 合并, 经管 24 返回反应器 2 中。在某些情况下, 不必将所有洗涤器排出物通过转化器 16 和分离器 20。在此情况下, 通过打开阀 28, 使部分排出物经管 26 和 24 直接循环到反应器 2。

由此可见, 利用普通装置监测并自动控制系统内气体的流速从而以有效的方式完全自动进行连续运转也属本发明范围。

实施本发明方法具有某些优点, 例如, 采用一氧化碳转化器可使该方法进行时不会有一氧化碳排入大气; 从反应系统中除去过量的一氧化碳, 从而使该方法所用设备着火或爆炸危险减少; 并能缩短将系统中二氧化碳浓度增加到所要操作水平所需的时间。用二氧化碳作惰性稀释剂可提高反应系统的生产力, 因为二氧化碳的热容量较高, 能使反应在不存在惰性气体的情况下进行。因此, 可在高流速

下将反应物加入反应器中。本发明方法的其它优点是简便，易操作，投资和操作费用低。另外，能在烃原料变成所要产品的转化率较低的情况下进行该方法，从而能明显提高选择性。

通过下列实施例来进一步说明本发明，除另有说明外，其中的百分数、比率、份数，包括份数/百万 (ppm) 均在体积计。

实施例 I

将含有表 I 所列组分 (作原料) 的气体混合物加入 1/2 英寸碳钢反应器中，该反应器含有 2 克氧化铜-氧化锰混合催化剂 (由 Carus 化学公司销售，商标名为 Carulite 200)。在该反应器中催化剂床所占体积为 2.2CC。将该气体混合物加热到 200℃ 的温度，以 67.6cm³/分的特定流速加到反应器中。该试验结果列于表 I 中。

表 I 说明，加到反应器中的一氧化碳，其中 99.16% (体积) 已转变成二氧化碳，而烃的转化量最小。

表 I				
组分	原料		排出物	
	cm ³ /分	体 积	cm ³ /分	体 积 %
CO ₂	139.73	93.97	143.81	97.85
O ₂	2.77	1.86	0.51	0.35
CO	3.49	2.35	0.03	0.02
C ₄ H ₁₀	2.72	1.82	2.62	1.78
合计	148.70	100.00	146.97	100.00

实施例 II

基于实施例 I 的试验结果，在固定床反应器中进行汽相生产马来酐的模拟试验。该反应器系统与图 3 的系统类似。加到烃反应器中的模拟原料含有新鲜的原料组分和循环气流组分。进行模拟反应时，所用的汽相烃反应器具有含钒磷氧化物的固定催化剂床，一氧化碳转化器含有固定床催化剂 (该催化剂含有 Carulite 200) 和变压吸附剂 (含分子筛吸附床)。流速的变化和预定结果列于表 II 中。(表 II 见文后)

实施例 III

基于类似实施例 I 的试验结果，在约 300℃，在固定床反应器中进行汽相生产丙烯腈的模拟试验。该反应器系统类似于图 2 的系统。加到烃反应器的原料含有新鲜原料组分和循环气流组分。进行

模拟反应时，所用汽相烃反应器具有铋钨氧化物的固定催化剂床，一氧化碳转化器具有 Carulite[®] 200 催化剂的固定床。流速的变化及预定结果列于表 III 中。(表 III 见文后)

同样，用异丁烯作烃反应物可制备甲基丙烯腈。

实施例 IV

将含有表 IV 所列组分 (作原料) 的气体混合物加入 1/2 英寸碳钢反应器中，该反应器含有 5 克 Pt-Ni/Al₂O₃ 催化剂，由联合催化剂公司销售，商标名为 G#43D。将该气体混合物加热到 150℃ 的温度，以 85cm³/分的流速加到反应器中。试验结果列于表 IV 中。

表 IV 说明，加到反应器中的一氧化碳，其中 80% (体积) 转变成二氧化碳，而烃的转化量最少。

组分	原料		排出物	
	cm ³ /分	体 积	cm ³ /分	体 积 %
CO ₂	74.80	88.00	75.66	89.52
N ₂	4.67	5.5	4.67	5.53
O ₂	4.25	5.0	3.64	4.31
CO	0.85	1.0	0.17	0.20
C ₃ H ₆	0.43	0.5	0.37	0.44
合 计	85.0	100.00	84.51	100.00

实施例 V

基于实施例 IV 的试验结果，在固定床反应器中进行二步汽相生产丙烯酸模拟试验。该反应器系统类似于图 2 的系统。加到烃反应器中的模拟原料含有新鲜的原料组分和循环气流组分。进行模拟反应所用的汽相烃反应器具有钨酸铋的第一个固定催化剂床和混合的钨-钨-钒催化剂的第二个固定床。在该试验中所用的系统还包括具有固定 G#43D 催化剂床的一氧化碳转化器。流速的变化和预定结果列于表 V 中。(表 V 见文后)

同样，用异丁烯作烃反应物能制备甲基丙烯酸。

表 V 说明，加到反应器中的一氧化碳，其中 80% (体积) 转变成二氧化碳，而烃的转化量最少。

实施例 VI

在存在含硝酸钠和硝酸钾熔融盐催化剂的情况

下，使丙烯反应可生产环氧丙烷，如 US4785123 所述，其说明书已列入本文参考文献。在实施例 I 或 IV 中所用的一氧化碳氧化催化剂能用于本试验方法中。

虽然参照具体实例已对本发明作了描述，但是该实施例仅是本发明的示范，可进行各种变更。例如，可在液相或混合相或在其它条件下进行反应以生产其它石油化学产品。同样，若需要的话，其它催化剂和吸附剂以及其它气体分离装置也能用于本发明。而且，若需要的话离开该系统流经管 22 的产物气体可再进一步处理，例如进行冷冻或再进行吸附分离步骤以回收该气流中的特定组分，如氩或二氧化碳。

也应明白，本发明不限于附图中所示设备。如上所述，若需要的话，一氧化碳转化器 16 可安装在石化产品回收装置 8 的上方。事实上，甚至可将它并入反应器 2 中，它也含有烃氧化催化剂，该催化剂整体混合催化剂或床或单作独立床的形式。假若它作独立的床并入反应器 2 中，最好安装在烃氧化催化剂床的下方。由此可见，对于本发明这种变化中所用的连接液体输送管道的装置将不同于附图所示的装置。

表 II

组分	新鲜原料		加到 MA 反应器(1)		加到 MA 洗涤器		加到 CO 转化器		加到 PSA 摩尔 体积 %		循环		从 PSA 排出	
	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %	摩尔 体积 %
丁烷	78.7	17.9	141.9	2.4	63.9	1.1	25.6	1.1	38.3	1.1	63.2	1.2	0.0	0.0
异丁烷	3.7	0.8	6.7	0.1	3.0	0.1	1.2	0.1	1.8	0.1	3.0	0.1	0.0	0.0
O ₂	353.9	80.5	445.4	7.5	119.9	2.0	48.0	2.1	71.9	2.1	91.5	1.7	0.0	0.0
N ₂	3.5	0.8	319.2	5.4	319.2	5.3	127.7	5.7	191.5	5.7	315.7	5.8	3.5	2.8
马来酐	0.0	0.0	0.0	0.0	53.2	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.0	0.0	111.6	1.9	167.8	2.8	67.1	3.0	100.7	3.0	111.6	2.0	0.0	0.0
CO ₂	0.0	0.0	4802.7	81.3	4849.5	80.9	1939.8	86.3	2909.7	86.3	4802.7	87.9	103.6	82.1
H ₂ O	0.0	0.0	76.5	1.3	418.1	7.0	38.2	1.7	57.3	1.7	76.5	1.4	19.0	15.1
合 计	439.9	100.0	5904.1	100.0	5994.6	100.0	2247.5	100.0	3371.3	100.0	5464.2	100.0	126.1	100.0

(1)新鲜原料和循环物总量

表Ⅲ

组分	新鲜原料		丙烯腈反应器		骤冷		CO 反应器		循环		排出	
	摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%	
C ₃ H ₆	654.0	23.8	654.0	7.92	19.6	0.2	19.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
O ₂	1395.8	50.7	1520.7	18.4	242.2	2.8	242.2	4.2	124.9	2.3	2.5	2.3
N ₂	14.5	0.5	724.2	8.8	724.2	8.4	724.2	12.6	709.7	12.9	14.5	12.9
C ₃ H ₈	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH ₃	687.2	25.0	687.2	8.32	86.5	1.0						
AN(1)				490.4	5.7							
HCN				104.7	1.2							
ACR(2)					4.4	0.1						
ACN(3)					5.7	0.1						
CO			0.0	0.0	51.4	0.6	51.4	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂			4230.9	51.2	4482.1	51.8	4258.0	74.0	4230.9	76.8	86.3	76.8
H ₂ O			440.5	5.3	2439.3	28.2	460.5	8.0	440.5	8.0	9.0	8.0
合 计	2751.8	100	8257.9	100	8650.8	100	5756.0	100	5506.0	100	112.0	100

(1)AN=丙烯腈

(2)ACR=丙烯醛

(3)ACN=乙腈

表V

组分	新鲜原料		反应器		反应排出物(1)		CO 转化		循环		排出	
	摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%		摩尔%	
O ₂	382.6	63.59	589.1	14.8	237.2	6.00	237.2	6.73	206.5	6.01	4.2	6.01
N ₂	3.86	0.64	193.2	4.78	193.2	4.89	193.2	5.48	189.4	5.51	3.9	5.51
H ₂ O			137.5	3.40	366.9	9.28	141.0	4.00	137.5	4.00	2.8	4.00
CO			2.8	0.07	14.2	0.36	14.2	0.40	2.8	0.08	0.1	0.08
CO ₂			2890.3	71.61	2922.2	73.91	2922.5	82.89	2890.5	84.06	59.0	84.14
甲醛					1.5	0.04						
甲酸					2.7	0.07						
乙醛					2.5	0.06						
乙酸					11.4	0.29						
丙烷	0.5	0.08	7.2	0.18	7.2	0.18	9.8	0.28	6.7	0.19	0.1	0.19
丙烯	214.7	35.69	220.0	5.44	8.8	0.22	7.7	0.22	5.3	0.15	0.1	0.15
丙烯醛					5.3	0.13						
丙烯酸					180.8	4.57						
合 计	601.6	100.0	4040.3	100.0	3954.14	100.0	3525.6	100.0	3438.71	100.0	70.2	100.0

(1)二级反应器,其中在第一个反应器中丙烯转化成丙烯醛,然后在第二个反应器中再进一步氧化成丙烯酸。

说明书附图

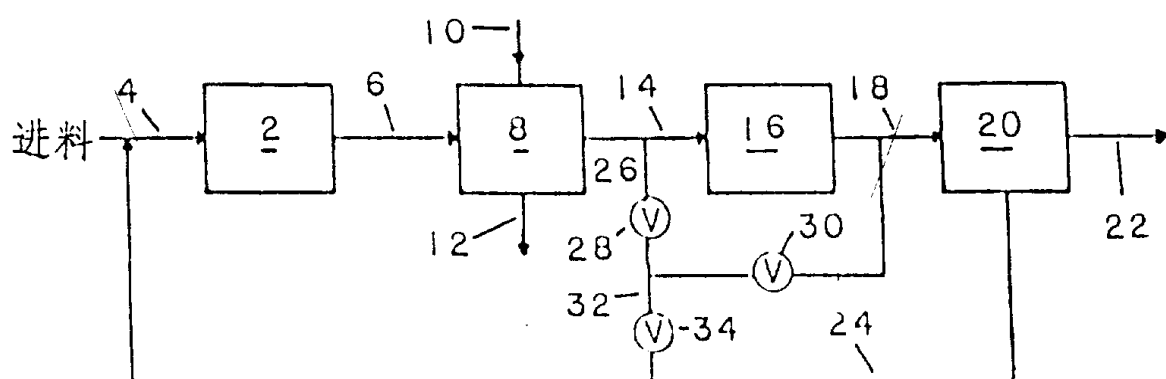


图 1

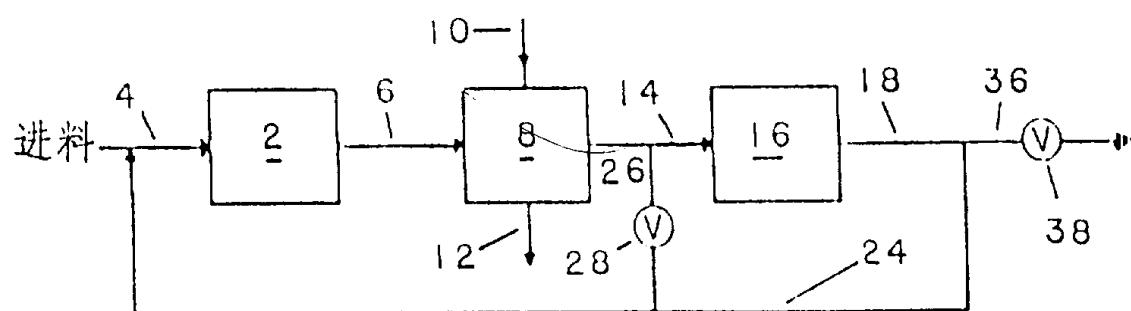


图 2

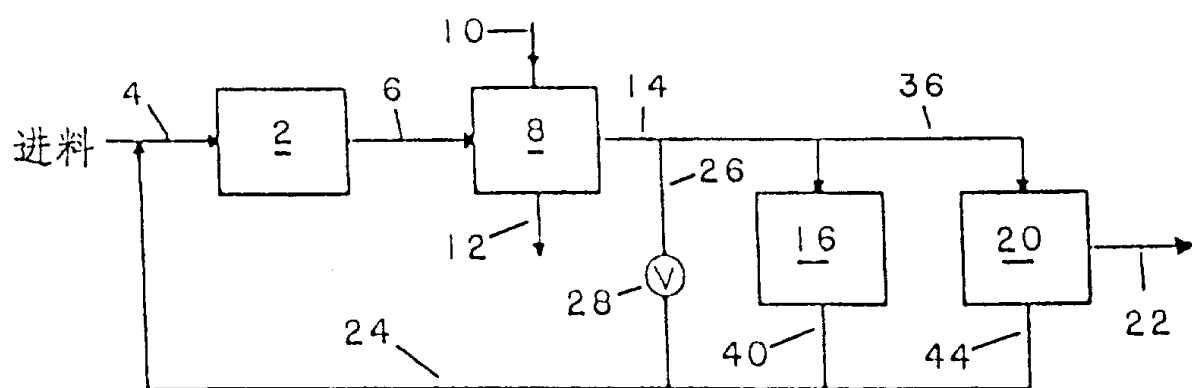


图 3