



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102105421 B

(45) 授权公告日 2013.09.25

(21) 申请号 200980128522.7

代理人 林柏楠 刘金辉

(22) 申请日 2009.07.17

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 7/12 (2006.01)

08160796.2 2008.07.21 EP

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1813153 A, 2006.08.02, 全文.

2011.01.21

WO 2007113118 A, 2007.10.11, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

WO 2007233921 A, 2007.10.11, 全文.

PCT/EP2009/059252 2009.07.17

审查员 王加松

(87) PCT申请的公布数据

WO2010/010050 DE 2010.01.28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·舒伯特 I·里希特 U·米勒

F·波普洛 W·多朗 C·基纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

工业分离丙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从含有至少丙烯和丙烷的气体料流工业分离丙烯的方法,此方法包括以下步骤:使所述气体料流与含有多孔金属有机骨架的吸附剂接触,所述多孔金属有机骨架含有至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物,其中吸附剂变得被丙烷负载,所以气体料流具有增加的丙烯比例,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐,其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、C₁₋₆烷基、苯基、NH₂、NH(C₁₋₆烷基)、N(C₁₋₆烷基)₂、OH、O⁻苯基和O-C₁₋₆烷基中的取代基。本发明还涉及这种多孔金属有机骨架用于通过从包含至少丙烯和丙烷的气体料流至少部分地除去丙烷而从此气体料流工业分离丙烯的用途。

CN 102105421 B

1. 一种从含有至少丙烯和丙烷的气体料流工业分离丙烯的方法,此方法包括以下步骤:

- 使所述气体料流与含有多孔金属有机骨架的吸附剂接触,所述多孔金属有机骨架含有至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物,其中吸附剂变得被丙烷负载,所以气体料流具有增加的丙烯比例,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐,其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基、苯基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基)、 $N(C_{1-6}$ 烷基)₂、OH、O- 苯基和 O- C_{1-6} 烷基中的取代基。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述气体料流含有 20-80 体积%的丙烯,基于丙烯和丙烷的体积比例的总和计。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述气体料流是来自丙烯制备的任选提纯过的产物料流。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述任选提纯过的产物料流来源于以下工艺:裂解工艺,丙烷的脱氢,烯烃转化,或用于制备丙烯的甲醇/二甲醚转化,或来自两种或多种这些丙烯制备工艺的料流的混合物。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述任选提纯过的产物料流来源于丙烷脱氢以制备丙烯的反应。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述气体料流在接触之后具有超过 80 体积%的丙烯含量,基于丙烯和丙烷的体积比例的总和计。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中满足至少一个以下条件:

(a) 接触在 $-20^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 的温度下进行;

(b) 接触在 2-30 巴的绝对压力下进行。

8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述至少一种金属离子是选自铜、铁、铝、锌、镁、镉、钛、钒、钼、钨、钽、钙、锶、钴、镍、铂、铈、铉、钡、铟、铪、铀、镧系元素、锰和铯。

9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述咪唑酸盐具有一个或多个 C_{1-6} 烷基。

10. 多孔金属有机骨架用于通过从包含至少丙烯和丙烷的气体料流至少部分地除去丙烷而从此气体料流工业分离丙烯的用途,所述多孔金属有机骨架包含至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐,其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基、苯基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基)、 $N(C_{1-6}$ 烷基)₂、OH、O- 苯基和 O- C_{1-6} 烷基中的取代基。

工业分离丙烯的方法

[0001] 本发明涉及一种从含有至少丙烯和丙烷的气体料流工业分离丙烯的方法,以及涉及多孔金属有机骨架材料用于富集丙烯的用途。

[0002] 丙烯是重要的有价值产物,其例如用做制备聚丙烯的原料。

[0003] 丙烯及其同系烯烃在天然气或石油中仅仅以非常少的量存在。所以,从天然来源直接分离它们是没有经济价值的。

[0004] 但是,有许多其中形成尤其丙烷和丙烯的混合物的工业方法,例如丙烷脱氢、FCC 或水蒸气裂解,MTO(甲醇向烯烃的转化)等。所以在所有这些方法中,必须从烃产物混合物分离出丙烯。这也适用于通过烯烃易位制备丙烯。如果合适的话,此分离之前需要许多提纯步骤。

[0005] 一种可能的分离方法是蒸馏,但是尤其因为丙烷和丙烯具有相似的沸点(根据 **VDI-Wärmeatlas**,在 1 巴下是 5.7K;在 5 巴下是 6.1K)以及需要丙烯必须具有高纯度,这需要许多理论塔板并因此是复杂和昂贵的。

[0006] 一种比蒸馏更好的分离出丙烯的方法是吸附。

[0007] 用于从含有丙烯和其它烃(尤其丙烷)的气体混合物工业分离丙烯的典型吸附剂是沸石。

[0008] 这些基于沸石的方法例如参见 F. A. Da Silva 等, Int. Eng. Chem. Res. 40(2001), 5758-5774; F. A. Da Silva 等, AIChE Journal 47(2001), 341-357 和 CA. Grande 等, Int. Eng. Chem. Res. 44(2005), 8815-8829。

[0009] WO-A 2007/113118 也描述了一种通过金属有机骨架材料工业分离丙烯的方法,但是其中丙烯是按照常规通过吸附从气流除去的。

[0010] 尽管现有技术已经知道工业分离丙烯的方法,但是仍然需要其它方法。

[0011] 所以,本发明的目的是提供这样的方法。

[0012] 此目的通过一种从含有至少丙烯和丙烷的气体料流工业分离丙烯的方法实现,此方法包括以下步骤:

[0013] - 使气体料流与含有多孔金属有机骨架的吸附剂接触,所述多孔金属有机骨架含有至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物,其中吸附剂变得被丙烷负载,所以气体料流具有增加的丙烯比例,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐(imidazolate),其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、C₁₋₆烷基、苯基、NH₂、NH(C₁₋₆烷基)、N(C₁₋₆烷基)₂、OH、O-苯基和 O-C₁₋₆烷基中的取代基。

[0014] 发现了与一般已知的来自金属有机骨架和沸石的常规吸附性能相比,特定的基于咪唑酸盐的多孔有机金属骨架优先吸附丙烷,使得获得含有丙烯和至少丙烷并且在与含有特定金属有机骨架的吸附剂接触之后富含丙烷的气体料流。这样的优点是有价值产物保留在气体料流中,所以随后的解吸并不是必要的。解吸通常是不利的,因为通常必须降低压力,以使富含丙烯的级分通常在进一步加工之前必须解压,这涉及相当大的能耗。另外,在采用压力变换和/或温度变换原理的分离时,通常难以在解吸阶段中以高纯度分离被吸附的组分,因为不可能完全防止尚未分离出的粒间体积部分进入产物。

[0015] 在气体料流中的丙烯的比例具有各种值,此比例很大程度上取决于气体料流的来源。但是,基于在气体料流中存在的丙烯和丙烷的体积比例的总和计,丙烷的比例是特别重要的,因为此分离代表了主要问题。气体料流的其它成分的去除了可以任选地在先前步骤中出现,也可以通过用其它吸附剂代替多孔金属有机骨架进行。此外,其它方法例如蒸馏也可以用于此目的。

[0016] 除了丙烯之外,气体料流含有至少丙烷。通常可以另外含有多种其它烃。

[0017] 优选气体料流含有 20-80 体积%的丙烯,基于在气体料流中的丙烯和一种或多种其它烃的体积比例的总和计。

[0018] 丙烯的比例更优选是 30-70 体积%。也优选在气体料流中的丙烯的绝对含量可以具有这些值。

[0019] 在一个优选实施方案中,气体料流是来自丙烯制备的任选提纯过的产物料流。

[0020] 除了丙烯之外,这些产物料流通常还含有其它同系物烷烃,尤其是丙烷,以及烯烃,以及其它气态成分,但是它们可以通过简单的提纯步骤除去。这种来自丙烯制备的可通过提纯除去的产物料流成分的例子是气态水,其可以合适地通过常规干燥剂除去,或通过压缩和冷却期间冷凝来除去。另一个例子是二氧化碳,其可以通过简单的气体洗涤除去。其它例子是乙炔和丙二烯,其可以预先进行选择性的氢化。

[0021] 作为相对于裂解工艺的另一个选择,烯炔易位也可以用于生产丙烯。在这里,乙烯和 2-丁烯可以反应形成丙烯。

[0022] 最后,甲醇或二甲醚的转变也是或多或少的制备丙烯的特定方法。这些反应也称为“甲醇向烯烃的转化”。这些在沸石 (ZSM-5 或 SAPO) 上的反应旨在制备丙烯 / 乙烯和痕量的 C_5^+ 或制备丙烯 / 汽油。在这两种情况下,丙烯必须尤其从或多或少大量的 LPG 中分离出去。

[0023] 特别优选的制备用于生产任选提纯的产物料流的丙烯的方法是丙烷的脱氢。

[0024] 在本发明的一个优选实施方案中,所以,任选提纯过的产物料流来源于裂解工艺、丙烷的脱氢、烯炔易位或用于制备丙烯的甲醇转化工艺,尤其是来源于丙烷的脱氢。

[0025] 也可以使用这些不同产物料流的合适混合物。

[0026] 优选的丙烷脱氢方法包括以下步骤:

[0027] A) 提供含有丙烷的进料气体料流 a;

[0028] B) 将含有丙烷的进料气体料流 a、任选地水蒸气和任选地含氧气的气体料流加入脱氢区并使丙烷脱氢成丙烯,得到含有丙烷、丙烯、甲烷、乙烷、乙烯、氢气、可能的一氧化碳、二氧化碳、水蒸气和氧气的产物气体料流 b;

[0029] C) 将产物气体料流 b 冷却,任选地压缩,并且通过冷凝分离出水蒸气,得到贫化水蒸气的产物气体料流 c。

[0030] 在此方法的第一部分 A) 中,提供含有丙烷的进料气体料流 a。其通常含有至少 80 体积%的丙烷,优选 90 体积%的丙烷。另外,含丙烷的进料气体料流 a 一般还含有丁烷(正丁烷、异丁烷)。含丙烷的进料气体料流的典型组成公开在 DE-A 102 46 119 和 DE-A 102 45 585 中。含丙烷的进料气体料流 a 通常从液体石油气 (LPG) 获得。

[0031] 在此方法的部分 B) 中,将含有丙烷的进料气体料流加入脱氢区并进行通常的催化脱氢。在这里,丙烷在脱氢反应器中在脱氢活性催化剂上被部分脱氢成丙烯。另外,形成

氢气和少量的甲烷、乙烷、乙烯和 C_4^+ 烃（正丁烷、异丁烷、丁烯、丁二烯）。一般而言，碳氧化物（CO、CO₂）、尤其是 CO₂、水蒸气和可能的少量惰性气体也包含在催化丙烷脱氢的产物气体混合物中。来自脱氢的产物气体料流通常含有被加入脱氢气体混合物中和 / 或在氧气存在下脱氢的情况下（氧化或非氧化）在脱氢中形成的水蒸气。将惰性气体（氮气）与当在氧气存在下进行脱氢时加入的含氧气的气体料流一起加入脱氢区，除非加入纯氧气。如果加入含氧气的气体，则其氧含量通常是至少 40 体积%，优选至少 80 体积%，特别优选至少 90 体积%，尤其是氧含量大于 99% 的工业氧气，从而避免在产物气体混合物中存在过高比例的惰性气体。另外，在产物气体混合物中存在未反应的丙烷。

[0032] 丙烷的脱氢可以原则上在所有类型的现有技术已知的反应器类型中进行。关于适用于本发明目的的反应器类型的综述也参见“**Catalytica**[®] Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes”（研究编号 41920D, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA）。

[0033] 脱氢可以作为氧化或非氧化性脱氢进行。脱氢可以按照等温或绝热方式进行。脱氢可以在固定床、移动床或流化床反应器中催化进行。

[0034] 丙烷的氧化催化脱氢优选按照自热方式进行。为此，将额外的氧气混合入反应混合物中以用于在至少一个反应区中的丙烷脱氢，并且在此反应混合物中所含的氢气和 / 或烃是至少部分燃烧过的，导致脱氢所需的至少部分热量是在至少一个反应区中在此反应气体混合物中直接产生的。

[0035] 与氧化操作模式相比，非氧化操作模式的特征是至少中间形成氢气，这表现为在来自脱氢的产物气体中存在氢气。在氧化脱氢的情况下，在来自脱氢的产物气体中不存在游离的氢气。

[0036] 合适的反应器形状是固定床管或管壳式反应器。在这些中，催化剂（脱氢催化剂和任选的特定氧化催化剂）是作为固定床存在于反应管或反应管束中的。反应管的常规内直径是约 10-15cm。典型的管壳式脱氢反应器含有约 300-1000 个反应管。在反应管内部中的温度通常是 300-1200°C，优选 500-1000°C。操作压力通常是 0.5-8 巴，当使用低度水蒸气稀释时经常是 1-2 巴，当使用高度水蒸气稀释时也在 3-8 巴范围内（对应于“水蒸气活性重整工艺”（STAR 工艺）或 Linde 工艺）用于 Phillips Petroleum Co. 的丙烷或丁烷的脱氢。催化剂的典型空间速率（GHSV）是 500-2000h⁻¹，基于所用的烃计。催化剂的几何形状可以例如是球形或圆柱形（中空或实心）。

[0037] 丙烷的催化脱氢也可以在流化床中在多相催化剂上进行，对应于 Snamprogetti/Yarsintez-FBD 工艺。其中，两个流化床有利地肩并肩地操作，其中一个流化床通常处于再生状态。

[0038] 操作压力通常是 1-2 巴，脱氢温度通常是 550-600°C。脱氢所需的热量可以通过将脱氢催化剂预热到反应温度而引入反应体系中。预热器可以通过引入含氧气的助进料而部分地省略，而所需的热量一般直接在反应器体系中通过在氧气存在下燃烧氢气和 / 或烃来产生。如果合适的话，可以另外混入含有氢气的助进料。

[0039] 丙烷的催化脱氢可以在塔板反应器中进行。如果脱氢在引入含氧气体料流的情况下以自热方式进行，则优选在塔板反应器中进行。这包括一个或多个接连的催化剂床。催化剂床的数目可以是 1-20，有利地是 1-6，优选 1-4，尤其是 1-3。反应气体优选径向或轴向

地流过催化剂床。一般而言,这种塔板反应器是使用一个催化剂固定床操作的。在最简单的情况下,催化剂的固定床轴向排列在竖式炉反应器中或排列在同心排列的圆柱格栅的环形间隙中。竖式炉反应器对应于一个塔板。在单个竖式炉反应器中脱氢对应于一个实施方案。在另一个优选实施方案中,脱氢是在具有 3 个催化剂床的塔板反应器中进行。

[0040] 一般而言,选择加入反应混合物中的含氧气体的量,使得在反应气体混合物中存在的氢气和任选地在反应气体混合物中存在的烃和 / 或以含碳沉积物形式存在的碳的燃烧产生丙烷脱氢所需的热量。一般而言,基于丙烷的总量计,加入的氧气的总量是 0.001-0.8mol/mol,优选 0.001-0.6mol/mol,特别优选 0.02-0.5mol/mol。氧气可以作为纯氧气或作为含有惰性气体的含氧气体存在。但是,为了避免在操作中的高的丙烷和丙烯损失(参见下文),重要的是使用的含氧气体中的氧含量是高的,并且是至少 40 体积%,优选至少 80 体积%,特别优选至少 90 体积%。特别优选的含氧气体是工业级氧气,其具有约 99 体积%的氧气含量。

[0041] 用于燃烧以产生热量的氢气是在丙烷的催化脱氢中形成的氢气以及任何作为含氢气的气体加入反应气体混合物中的额外氢气。优选氢气的存在量使得刚好在引入氧气之前的反应气体混合物中的 H_2/O_2 摩尔比率是 1-10mol/mol,优选 2-5mol/mol。在多阶段反应器的情况下,这适用于各自引入含氧气和任选含氢气的气体。

[0042] 氢气的燃烧是以催化方式出现的。所用的脱氢催化剂也通常通过氧气催化了烃的燃烧和氢气的燃烧,使得原则上与此不同的特定氧化催化剂不是必要的。在一个实施方案中,脱氢是在一种或多种氧化催化剂的存在下进行的,所述催化剂通过氧气在烃的存在下选择性地催化了氢气的燃烧。结果,这些通过氧气进行烃的燃烧形成 CO 、 CO_2 和水的过程仅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的反应区中。

[0043] 在多阶段反应的情况下,氧化催化剂可以仅仅在一个反应区、多个反应区或所有反应区中存在。

[0044] 选择性地催化氢气氧化反应的催化剂优选布置在与反应器中其他地方相比更高的氧气分压占主导地位的地方,尤其是在加入含氧气体的位置的附近。含氧气体和 / 或含氢气的气体可以在反应器上加入一个或多个位置。

[0045] 在本发明方法的一个实施方案中,含氧气的气体和含氢气的气体的中间引入是在塔板反应器的每个塔板之前进行的。在本发明方法的另一个实施方案中,含氧气的气体和含氢气的气体的引入是在除了第一塔板的每个塔板之前进行的。在一个实施方案中,特定氧化催化剂层存在于每个引入点的下游,随后是脱氢催化剂层。在另一个实施方案中,不存在特定氧化催化剂。脱氢温度一般是 400-1100°C,在塔板反应器的最后一个催化剂床中的压力一般是 0.2-15 巴,优选 1-10 巴,特别优选 1-5 巴。空间速率 (GHSV) 一般是 500-2000 h^{-1} ;在高载荷操作中,空间速率也可以达到 100,000 h^{-1} ,优选 4000-16000 h^{-1} 。

[0046] 选择性地催化氢气燃烧的优选催化剂包括氧化物和 / 或磷酸盐,选自锆、锡、铅、砷、铈或铋的氧化物和磷酸盐。其它的催化氢气燃烧的优选催化剂包含过渡族 VIII 和 / 或 I 的贵金属。

[0047] 所用的脱氢催化剂通常包含载体和活性组合物。载体一般含有耐热性氧化物或混合氧化物。脱氢催化剂优选含有选自以下的金属氧化物作为载体:二氧化锆、氧化锌、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、氧化镧、氧化铈和它们的混合物。这些混合物可以是物理

混合物或化学混合相,例如混合的镁-或锌-氧化铝。优选的载体是二氧化锆和/或二氧化硅,特别优选二氧化锆和二氧化硅的混合物。

[0048] 合适的催化剂成型体几何形状是特征尺寸为 1-100nm 的棒、星形物、环、鞍形物、球、泡沫材料和整料。

[0049] 脱氢催化剂的活性组合物通常含有一种或多种过渡族 VIII 的元素,优选铂和/或钯,特别优选铂。另外,脱氢催化剂可以含有一种或多种主族 I 和/或 II 的元素,优选钾和/或铯。此外,脱氢催化剂可以含有一种或多种过渡族 III 的元素,包括镧系元素和铜系元素,优选镧和/或铈。最后,脱氢催化剂可以含有一种或多种主族 III 和/或 IV 的元素,优选一种或多种选自硼、镓、硅、锗、锡和铅的元素,特别优选锡。

[0050] 在一个优选实施方案中,脱氢催化剂含有至少一种过渡族 VIII 的元素、至少一种主族 I 和/或 II 的元素、至少一种主族 III 和/或 IV 的元素和至少一种包括镧系和铜系的过渡族 III 的元素。

[0051] 为了本发明目的,可以使用例如所有在 WO 99/46039、US 4,788,371、EP-A 705136、WO 99/29420、US 5,220,091、US 5,430,220、US 5,877,369、EP 0117146、DE-A 19937106、DE-A 19937105 和 DE-A 199 37 107 中描述的脱氢催化剂。特别优选的用于上述丙烷自热脱氢的方案中的催化剂是在 DE-A 19937107 的实施例 1、2、3 和 4 中描述的催化剂。

[0052] 丙烷的自热脱氢优选在水蒸气的存在下进行。所加入的水蒸气用做热载体并辅助在催化剂上的有机沉积物的气化,这从而防止催化剂的碳化,并增加催化剂的操作寿命。有机沉积物在这种情况下被转化成一氧化碳、二氧化碳和可能的的水。用水蒸气稀释增加了平衡转化率。

[0053] 脱氢催化剂可以按照公知的方式再生。因此,可以将水蒸气加入反应气体混合物中,或者含氧气体可以时不时地在高温下经过催化剂床,使得沉积的碳被烧掉。如果合适的话,催化剂在再生后用含氢气的气体还原。

[0054] 产物气体料流 b 可以被分成两个子料流,其中一个子料流被循环到自热脱氢,对应于在 DE-A 102 11 275 和 DE-A 100 28 582 中描述的气体循环工艺。

[0055] 丙烷的脱氢也可以作为氧化脱氢进行。丙烷的氧化脱氢可以作为均相氧化脱氢或作为多相催化的氧化脱氢进行。

[0056] 如果丙烷的脱氢是在本发明方法中作为均相氧化脱氢进行的,则这可以如 US-A 3,798,283, CN-A 1,105,352, Applied Catalysis, 70(2), 1991, 第 175-187, Catalysis Today 13, 1992, 第 673-678 页以及更早的专利申请 DE-A 1 96 22 331 所述进行。

[0057] 均相氧化脱氢的温度一般是 300-700°C, 优选 400-600°C, 特别优选 400-500°C。压力可以是 0.5-100 巴或 1-50 巴。压力经常是 1-20 巴, 尤其是 1-10 巴。

[0058] 反应气体混合物在氧化脱氢条件下的停留时间通常是 0.1 或 0.5 至 20 秒, 优选 0.1 或 0.5 至 5 秒。作为反应器, 可以使用例如管式炉或管壳式反应器, 例如其中使用烟道气体作为传热介质的逆流管炉或者使用盐熔体作为传热介质的管壳式反应器。

[0059] 在所用原料混合物中的丙烷:氧气的比率可以是 0.5 : 1 至 40 : 1。在原料混合物中的丙烷:分子氧的摩尔比率优选是 $\leq 6 : 1$, 更优选 $\leq 5 : 1$ 。一般而言, 上述比率将是 $\geq 1 : 1$, 例如 $\geq 2 : 1$ 。原料混合物可以还含有基本惰性的成分, 例如 H₂O、CO₂、CO、N₂、稀有气体和/或丙烯。丙烯可以包含在来自精炼的 C₃ 级分中。在丙烷向丙烯的均相氧化

脱氢中有利的是反应空间的表面积与反应空间的体积之比尽可能地小,这是因为丙烷的均相氧化脱氢是通过自由基机理进行的,并且反应空间的表面通常用做自由基清除剂。特别有利的表面材料是氧化铝、热解法二氧化硅、硼硅酸盐、不锈钢和铝。

[0060] 如果在本发明方法中的第一反应阶段是作为非均相催化的氧化脱氢设计的,则这可以原则上如以下文献所述进行:US-A 4,788,371, CN-A1,073,893, Catalysis Letters 23(1994)103-106, W. Zhang, 高等学校化学学报, 14(1993)566, Z. Huang, Shiyou Huagong, 21(1992)592, WO 97/36849, DE-A 19753817, US-A 3,862,256, US-A 3,887,631, DE-A 19530454, US-A 4,341,664, J. of Catalysis 167,560-569(1997), J. of Catalysis 167, 550-559(1997), Topics in Catalysis 3(1996)265-275, US-A 5,086,032, Catalysis Letters 10(1991)181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14-18, US-A 4,255,284, Applied Catalysis A:General, 100(1993)111-130, J. of Catalysis 148, 56-67(1994), V. Cortes **Corberán** 和 S. Vic Bellon (编辑), 选择性氧化的新进展 II (New Developments in Selective Oxidation II), 1994, Elsevier Science B. V., 第 305-313 页, 第 3 届氧化催化世界会议 R. K. Grasselli, ST. Oyama, A. M. Gaffney 和 J. E. Lyons (编辑), 1997, Elsevier Science B. V., 第 375 页起。尤其是,可以使用在上述文献中提到的所有氧化脱氢催化剂。关于上述文献的叙述也适用于以下文献:

[0061] i) Otsuka, K.; Uragami, Y.; Komatsu, T.; Hatano, M., 天然气转化 (Natural Gas Conversion), Stud. Surf. Sci. Catal.; Holmen A.; Jens, K.-J.; Kolboe, S., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1991; 第 61 卷, 第 15 页;

[0062] ii) Seshan, K.; Swaan, H. M.; Smits, R. H. H.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H., 选择性氧化的新进展 (New Developments in Selective Oxidation); Stud. Surf. Sci. Catal.; Centi, G.; **Trifirö**, F., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam 1990; 第 55 卷, 第 505 页;

[0063] iii) Smits, R. H. H.; Seshan, K.; Ross, J. R. H., 通过非均相催化进行选择性氧化的新进展 (New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis); Stud. Surf. Sci. Catal.; Ruiz, P.; Delmon, B., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1992a; 第 72 卷, 第 221 页;

[0064] iv) Smits, R. H. H.; Seshan, K.; Ross, J. R. H. Proceedings, 催化选择性氧化论文集 (Symposium on Catalytic Selective Oxidation), Washington DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992b; 1121;

[0065] v) Mazzocchia, C.; Aboumradi, C.; Daigne, C.; Tempesti, E.; Herrmann, J. M.; Thomas, G. Catal. Lett. 1991, 10, 181;

[0066] vi) Bellusi, G.; Conti, G.; Perathoner, S.; **Trifirö**, F. Proceedings, 催化选择性氧化论文集 (Symposium on Catalytic Selective Oxidation), Washington, DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p1242;

[0067] vii) Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2137-2143, 和

[0068] viii) 在石油化学公司第 211 届国际会议之前的非均相烃氧化论文集 (Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 211th National Meeting), American Chemical Society, New Orleans, LA, March 24-29, 1996。

[0069] 特别合适的氧化脱氢催化剂是 DE-A 19753817 所述的多金属氧化物组合物或催化剂 A, 其中作为优选提到的多金属氧化物或催化剂 A 是非常特别有用的, 即可能的活性组合物尤其是通式 I 的多金属氧化物组合物:



[0071] 其中:

[0072] $M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn}$ 和 / 或 Cu ,

[0073] $M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn}$ 和 / 或 La ,

[0074] $a = 0.5-1.5$,

[0075] $b = 0-0.5$, 和

[0076] $x =$ 由在 I 中除氧之外的元素的价键和个数决定的数。

[0077] 适合作为氧化脱氢催化剂的其它多金属氧化物组合物如下所述:

[0078] 合适的 Mo-V-Te/Sb-Nb-O- 多金属氧化物催化剂参见 EP-A 0318295、EP-A 0529853、EP-A 0603838、EP-A 0608836、EP-A 0608838、EP-A0895809、EP-A 0962253、EP-A 1192987、DE-A 19835247、DE-A 10051419 和 DE-A 10119933。

[0079] 合适的 Mo-V-Nb-O- 多金属氧化物催化剂尤其参见 E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasei, Journal of Catalysis 52(1978), 第 116-132 页和 US 4, 250, 346 以及 EP-A 0294845。

[0080] 合适的 Ni-X-O- 多金属氧化物催化剂参见 WO 00/48971, 其中 $x = \text{Ti, Ta, Nb, Co, Hf, W, Y, Zn, Zr, Al}$ 。

[0081] 原则上, 合适的活性组合物可以按照简单的方式通过生产非常紧密的、优选细分的干混合物来制备, 所述干混合物具有与其来源于合适组分源的化学计量比对应的组成, 并且将其在 450-1000°C 的温度煅烧。煅烧可以在惰性气体或在氧化气氛例如空气 (惰性气体和氧气的混合物) 以及在还原气氛 (例如惰性气体、氧气和 NH_3 、CO 和 / 或 H_2 的混合物) 下进行。多金属氧化物活性组合物的组分的可能来源是氧化物和 / 或能通过加热被转化成氧化物的化合物, 至少在氧气的存在下。除了氧化物之外, 可能的起始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、胺配合物、铵盐和 / 或氢氧化物。

[0082] 多金属氧化物组合物可以以粉末形式使用和 / 或在本发明方法中成型为特定的催化剂几何形状之后使用, 其中成型能在随后的煅烧之前或之后进行。合适的全活性催化剂几何形状是例如实心的圆柱体或中空的圆柱体, 其具有 2-10mm 的外直径和长度。在中空圆柱体的情况下, 1-3mm 的壁厚度是有利的。合适的中空圆柱体形状是例如 7mmx7mmx4mm 或 5mmx3mmx2mm 或 5mmx2mmx2mm (在每种情况下是长度 x 外直径 x 内直径)。当然, 全活性催化剂也可以具有球形几何形状, 其中球直径可以是 2-10mm。

[0083] 当然, 粉末活性组合物或其粉状的尚未煅烧的前体组合物的成型也可以通过施用到预先成型的惰性催化剂成型体上来进行。施用到载体上的粉末组合物的层厚度有利地在 50-500mm 的范围内, 优选 150-250mm。作为载体材料, 可以使用常规的多孔或无孔的氧化铝、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅或硅酸盐, 例如硅酸镁或硅酸镁。载体可以具有规则或不规则的形状, 其中优选规则的载体成型体, 其具有突出的表面粗糙度, 例如尺寸在 1-100mm 范围内的球、中空圆柱体或鞍形物。使用基本无孔的球形滑石载体是合适的, 其具有粗糙表面以及 1-8mm、优选 4-5mm 的直径。

[0084] 丙烷的非均相催化氧化脱氢反应的反应温度一般是 300–600 °C，通常是 350–500 °C。压力是 0.2–15 巴，优选 1–10 巴，例如 1–5 巴。发现高于 1 巴、例如 1.5–10 巴的压力是特别有利的。一般而言，丙烷的非均相催化氧化脱氢反应是在催化剂的固定床上进行的。将后者有利地倒入管壳式反应器的管中，如 EP-A 700 893 和 EP-A 700714 以及这些文献中描述的参考文献所述。反应气体混合物在催化剂床中的平均停留时间通常是 0.5–20 秒。在用于丙烷的非均相催化氧化脱氢的反应气体起始混合物中的丙烷：氧气比率根据本发明是 0.5 : 1 至 40 : 1。在原料气体混合物中的丙烷：分子氧的摩尔比率有利地是 $\leq 6 : 1$ ，优选 $\leq 5 : 1$ 。上述比率通常是 $\geq 1 : 1$ ，例如 $\geq 2 : 1$ 。原料气体混合物可以还含有基本惰性的成分，例如 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 、稀有气体和 / 或丙烯。另外，可以包含特定比例的 C_1 -、 C_2 - 和 C_4 - 烃。

[0085] 离开脱氢区的产物气体料流 b 一般是处于 0.2–15 巴的压力下，优选 1–10 巴，特别优选 1–5 巴，并具有 300–700 °C 的温度。

[0086] 丙烷的脱氢获得了通常具有以下组成的气体混合物：10–80 体积%的丙烷，5–50 体积%的丙烯，0–20 体积%的甲烷、乙烷、乙烯和 C_4^+ 烃，0–30 体积%的碳氧化物，0–70 体积%的水蒸气，0–25 体积%的氢气，以及 0–50 体积%的惰性气体。

[0087] 优选的丙烷自热脱氢反应得到了通常具有以下组成的气体混合物：10–80 体积%的丙烷，5–50 体积%的丙烯，0–20 体积%的甲烷、乙烷、乙烯和 C_4^+ 烃，0.1–30 体积%的碳氧化物，1–70 体积%的水蒸气，0.1–25 体积%的氢气，以及 0–30 体积%的惰性气体。

[0088] 在本发明方法的部分 C) 中，水首先从产物气体料流 b 中分离出来。水的除去是通过冷却冷凝进行的，并且任选地压缩产物气体料流 b，并且可以在一个或多个冷却和任选的压缩阶段中进行。一般而言，为此，将产物气体料流 b 冷却到 20–80 °C 的温度，优选 40–65 °C。另外，产物气体料流可以通常压缩到 2–40 巴范围内的压力，优选 5–20 巴，特别优选 10–20 巴。

[0089] 在本发明方法的一个实施方案中，产物气体料流 b 经过换热器的级联，并按此方式首先冷却到 50–200 °C 的温度，随后进一步用水在骤冷塔中冷却到 40–80 °C 的温度，例如 55 °C。在此冷却工序中，大部分的水蒸气冷凝出来，而且冷凝出来在产物气体料流 b 中所包含的一部分 C_4^+ 烃，尤其是 C_5^+ 烃。合适的换热器是例如直接换热器和逆流换热器，例如气体–气体逆流换热器以及空气冷却器。

[0090] 这得到贫化水蒸气的产物气体料流 c。这通常仍然含有 0–10 体积%的水蒸气。为了实现从产物气体料流 c 基本上完全除去水，当在步骤 D) 中使用特定吸附剂时可以提供用分子筛干燥，尤其是 3A、4A、13X 分子筛或氧化铝，或膜。

[0091] 在进行本发明方法步骤 (a) 以工业分离丙烯之前，二氧化碳可以通过气体洗涤或通过吸附到固体吸附剂上而从气体料流 c 分离出去。二氧化碳气体洗涤操作之前可以是单独的燃烧阶段，其中一氧化碳被选择性地氧化成二氧化碳。

[0092] 为了分离出 CO_2 ，一般使用氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或链烷醇胺溶液作为洗涤液体，优选是使用活化的 N-甲基二乙醇胺溶液。一般而言，在进行气体洗涤之前，产物气体料流 c 通过单阶段或多阶段压缩被压缩到 5–25 巴范围内的压力。可以获得贫化二氧化碳并具有通常 $< 1000\text{ppm}$ 、优选 $< 100\text{ppm}$ 、特别优选 $< 20\text{ppm}$ 的二氧化碳含量的料流 c。

[0093] 但是，优选通过吸附到合适的固体吸附剂上来分离二氧化碳，例如分子筛 13X、氧

化钙、氧化钡、氧化镁或水滑石。

[0094] 在一个特别优选的实施方案中,以此方式从丙烯制备中获得的经提纯的产物流代表在本发明工业分离丙烯的方法中使用的含有至少丙烷和丙烯的气体料流。

[0095] 吸附剂包含多孔金属有机骨架,其含有至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐,其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基、苯基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基)、 $N(C_{1-6}$ 烷基) $_2$ 、OH、O⁻ 苯基和 O- C_{1-6} 烷基中的取代基。

[0096] 在这里,术语“ C_{1-6} 烷基”表示饱和的脂族无环烷基,其可以是支化的或未支化的,并具有 1-6 个碳原子。例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基。

[0097] 用于本发明方法中的金属有机骨架是现有技术已知的,或可以通过已知方法制备。在这里,骨架材料可以通过从常规的盐、醇盐或金属有机前体进行湿化学沉淀或通过电化学途径制备。在这种情况下,与至少一种金属离子对应的金属是作为阳极材料获得。制备这些金属有机骨架的电化学方法例如参见 WO-A 2007/131955。

[0098] 本发明的金属有机骨架材料包含孔,尤其是微孔和 / 或中孔。微孔定义为直径为 2nm 或更小的孔,中孔定义为直径在 2-50nm 范围内的孔,在每种情况下对应于在 Pure Applied Chem. 57, (1985), 603-619 中的定义,尤其是在第 606 页。微孔和 / 或中孔的存在可以通过吸收措施来检测,其中这些检测确定了根据 DIN 66131 和 / 或 DIN 66134 所述的 MOF 对于氮气在 77K 下的吸收容量。

[0099] 根据 DIN 66135 (DIN 66131, DIN 66134) 的朗格缪尔模型计算,粉末形式的骨架材料的比表面积优选大于 $300m^2/g$,更优选大于 $500m^2/g$,甚至更优选大于 $600m^2/g$,甚至更优选大于 $1000m^2/g$,特别优选大于 $1500m^2/g$ 。

[0100] 作为成型体,本发明的金属有机骨架材料优选具有至少 $50m^2/g$ 的比表面积,更优选至少 $100m^2/g$,甚至更优选至少 $300m^2/g$,甚至更优选至少 $750m^2/g$,尤其是至少 $1000m^2/g$ 。

[0101] 一种或多种金属是元素周期表的 2-15 族的元素。为了本发明目的,优选的金属离子是选自铜、铁、铝、锌、镁、镉、钛、钒、钼、钨、铟、钙、锶、钴、镍、铂、铑、铈、钪、钇、镧系元素、锰和铈。甚至更优选铁、铜、锌、镍和钴。特别优选锌。

[0102] 镧系元素包括 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu。

[0103] 作为可以通过阳极氧化在反应介质中提供的金属离子,可以尤其提到 Cu^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , Re^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pt^{2+} , TiO^{2+} , Ti^{4+} , ZrO^{2+} , Zr^{4+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Pd^{2+} 和 Pd^+ 。特别优选 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ni^+ , Co^{3+} 和 Co^{2+} 。非常特别优选 Zn^{2+} 。

[0104] 非常特别有用的本发明金属有机骨架的例子是 2- 甲基咪唑酸锌和 2- 乙基咪唑酸锌。2- 甲基咪唑酸锌是特别合适的。

[0105] 金属有机骨架一般用做成型体,例如作为球、环、挤出物或粒料的不规则床,或作为规则的内件,例如填料、蜂窝体和整料。

[0106] 成型体的生产例如参见 WO-A 03/102 000。优选使用非常紧密填装的成型体床。所以,成型体通常在其最窄点处的直径不超过 3mm,更优选不超过 2mm,非常特别优选不超过 1.5mm。非常特别优选粒料形式的成型体。另一个方案是整料结构形式的内件,因为通过

大通道实现了良好的流动,同时在壁中的材料也非常紧密地填充。

[0107] 吸附剂通常存在于吸附器中。除了根据本发明使用的金属有机骨架之外,吸附剂或吸附器可以包含其它吸附性材料,例如分子筛等。

[0108] 吸附器反应器优选是吸附器体系的一部分,此体系包含至少三个按照补充阶段操作的三个吸附器。

[0109] 这使得有可能按照假连续方式进行丙烷的释放。

[0110] 丙烷优选通过改变选自压力和温度中的至少一个物理参数来释放。优选进行至少一个压力变化。

[0111] 通过压力变化进行的释放可以通过将压力降低到真空来进行。但是,为了本发明的目的,丙烷分压的降低也足以释放后者。

[0112] 这可以例如通过用惰性气体置换丙烷进行,惰性气体可以容易地随后再次分离出去。

[0113] 本发明方法的接触表示可以进行吸附阶段和解吸阶段以分离丙烷。如果吸附和解吸可以在交替变化压力和 / 或温度的情况下进行,则在工业上实施此措施的许多可能是本领域技术人员公知的。

[0114] 在所有这些方法中,至少两个、优选三个、特别优选至少四个吸附器平行操作,其中至少两个、但优选全部吸附器是作为从其它吸附器补偿的阶段来操作的。可能的方案是 a) 变压吸附 (PSA), b) 真空变压吸附 (VPSA), c) 变温吸附 (TSA) 或各种过程的组合。这些方法原则上是本领域技术人员公知的,并且可以在教科书上找到,例如 W. Käst, "气相吸附 (Adsorption aus der Gasphase-Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren)", VCH Weinheim, 1988, D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, "变压吸附 (Pressure Swing Adsorption)", Wiley-VCH, New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1994, 或 D. Bathen, M. Breitbach, "吸附技术 (Adsorptionstechnik)", Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2001, D. Basmadjian, "吸附小手册 (The Little Adsorption Book)", CRC Press Boca Raton, 1996 或出版物例如 A. Mersmann, B. Füll, R. Hartmann, S. Maurer, Chem. Eng. Technol. 23/11 (2000) 937。吸附器床不是必须含有仅仅单种吸附剂,而是可以含有不同材料的多个层。这可以例如用于使在吸附阶段期间的被吸附物质的突破前沿更尖锐。

[0115] 例如,用于丙烷 / 丙烯分离的变压吸附可以如下设计:四个按照以下补偿阶段平行操作的反应器:在阶段 1 中,通过引入新鲜气体、来自吸附模式的第二个吸附器的气体或来自同时解压的第二个吸附器的废气使一个吸附器达到操作压力 ($p_{\text{最大}}$)。在阶段 2 中,吸附剂通过进一步引入进料而完全用丙烷负载,直到整个吸附前沿被突破并且不再吸附丙烷。在此情况下,第二个反应器优选在突破丙烷前沿之前连接到吸附模式的下游。在阶段 3 中,吸附器用丙烷吹扫。吹扫可以按照顺流或逆流进行,其中优选顺流。吹扫可以在吸附压力下进行。此外,吸附器压力的在先降低是优选的,并且特别优选丙烷分压与吸附阶段 (阶段 2) 和吹扫阶段 (阶段 3) 中的压力相似。在压力降低过程中释放的气体混合物可以加入在阶段 1 中的另一个吸附器中以建立压力。在阶段 4 中,将经过负载和吹扫的吸附器解压。产物优选按照逆流方式排出。

[0116] 另外,可以在阶段 4 中采用超大气压。此实施方案是 VASA 工艺的例子。

[0117] 为了补偿由于吸附的热量 / 解吸的冷却所引起的温度效应,热量的引入或去除可以是有利的。热量的引入可以按照各种方式进行:经由内部换热器传导,经由外部换热器对流,或通过辐射,例如通过用微波或声波辐射。同样,超过用于解吸冷却的补偿的热输入可以用于另外辅助在阶段 4 期间的解吸。这种工艺代表变压吸附和变温吸附的组合。

[0118] 解吸也可以通过用辅助组分置换进行,例如 N_2 、 CO_2 或水蒸气。这引起的事实是:辅助组分降低了在气相中的丙烷分压,同时绝对压力可以保持恒定。另外,更强吸附的辅助组分例如水蒸气或 CO_2 也可以导致从吸附剂表面置换。但是,在后一种情况下,辅助组分必须在其它步骤中从吸附剂表面再次除去,例如通过提高温度。

[0119] 这些阶段并非必须具有相同的持续时间,使得更少或更多数目的吸附剂也可以用于同步作用。

[0120] 吸附通常在 $-20^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 的温度下进行,优选 $0-100^{\circ}C$,特别优选 $10-60^{\circ}C$ 。

[0121] 吸附优选在一般 2-30 巴的压力下进行,更优选 2-5.5 巴。更优选 12-25 巴,非常特别优选 19-21 巴。

[0122] 解吸阶段本身可以通过降低压力或引入热量进行,或通过这两种措施的组合进行。压力优选降低到低于 2.5 巴,尤其低于 2 巴。

[0123] 所示压力值是绝对值。

[0124] 吸附 / 解吸可以作为固定床、流化床或移动床工艺进行。合适的设备是例如固定床反应器、旋转吸附器或铺条板的过滤器。关于可能的设备的综述可以参见 Werner Käst, "气相吸附 (Adsorption aus der Gasphase)", VCH(Weinheim); H. Brauer, "Die Adsorptionstechnik ein Gebiet mit Zukunft", Chem.-Ing. Tech 57(1985)8, 650-653; Dieter Bathen, Marc Breitbach "吸附技术 (Adsorptionstechnik)", VDI-Buch, 2001。

[0125] 为了解吸在吸附剂上吸附的气体,将吸附剂加热和 / 或解压到更低的压力。

[0126] 从用于工业分离丙烯的本发明方法获得的丙烯可以优选以超过 80 体积%的纯度获得,基于丙烷和丙烯的体积比例总和计。纯度更优选大于 90 体积%,更优选至少 95 体积%,尤其是至少 98.5 体积%。

[0127] 本发明还提供包含至少一种与至少一种金属离子配位的至少双齿有机化合物的多孔金属有机骨架用于通过从包含至少丙烯和丙烷的气体料流至少部分地除去丙烷而从此气体料流工业分离丙烯的用途,其中所述至少双齿有机化合物是咪唑酸盐,其是未取代的或具有一个或多个独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基、苯基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基)、 $N(C_{1-6}$ 烷基) $_2$ 、OH、O- 苯基和 O- C_{1-6} 烷基中的取代基。

实施例

[0128] 实施例 1 电化学制备本发明的吸附剂 2- 甲基咪唑酸 $Zn(II)$ ($Zn(MIM)_2$)

[0129] 向电池回路引入电解质,此电解质包含 76.1g 的 2- 甲基咪唑、85.8g 的甲基硫酸甲基三丁基铵 (MTBS)、1810g 的甲醇和 750.2g 的水。测得电导率为 4.8mS/cm。

[0130] 电池回路包含管状电池、玻璃冷却器和循环泵。泵用于按照约 600l/h 循环电解质或所得的悬浮液。

[0131] 管状电池包含不锈钢管 (长度:55cm,内直径:5cm) 作为阴极和锌棒作为阳极 (长度:55cm,直径:1.94cm,表面积:3.41cm²)。在电解池中的布置通过各种密封和螺丝连接确

保了电极按照同心方式排列并保证在阴极和阳极之间的周边均匀间隙,经由此间隙泵送入恒温在 29°C 的电解质。

[0132] 在 5.1A 的电流密度和 4.6-5V 的电池电压下,电池操作 4.8 小时直到已经转移 1 法拉第电量 / 每摩尔 2- 甲基咪唑 (24.6Ah)。在实验期间,电池用惰性气体流吹扫以除去所形成的氢气并防止形成爆炸性的氢气混合物。

[0133] 在电解完成之后,过滤电解质并用 300g 甲醇洗涤。锌阳极的重量降低 29.0g。结晶产物在 80°C 和 1 毫巴下干燥,得到 100.9g 的 $Zn(MIM)_2$ (产率 98%)。表面积是根据 DIN 66135 通过朗格缪尔方法检测的,是 $1718m^2/g$ 。

[0134] 实施例 2 从含有丙烷 / 丙烯的混合物分离丙烷

[0135] 来自实施例 1 的材料与 3 重量%的石墨混合,并成型为 $1.9 \times 1.9mm$ 的粒料 (表面积 = $1266m^2/g$) 并粉碎得到粉碎材料 (0.5-1mm)。在吸附器反应器 (直径约 2.5cm) 中装入 50g 材料。在实验之前,此床用干氮气于 130°C 吹扫超过 16 小时。随后在 25°C 使用纯 He 建立 7.5 巴的压力,并在这些条件下将 5% 丙烷和 5% 丙烯在氦气中的混合物加入反应器。出口气体的组成是在线通过红外光谱 (IR) 监控的。用于出口气体的 IR 信号过程 (浓度 C, %) 作为时间 t (分钟) 的函数显示在图 1 中。开始时,两种组分都被吸附在表面上,使得在 IR 池中都没检测到任一种组分。在一些时间后,丙烯组分 (黑色信号) 首先突破,这通过在红外池中的此信号增加来检测。但是,丙烷继续吸附一段时间,并仅仅在后面的时间点突破 (白色信号)。

[0136] 对比例 3 在 13X 分子筛上分离丙烷 / 丙烯混合物

[0137] 为了对比,向反应器装入 50g 的“分子筛 5A” (来自 Carl Roth GmbH+Co. KG, Schoemperlenstr. 3-5, Karlsruhe, 德国)。分子筛于 180°C 在真空干燥箱中预先干燥 10 小时。此实验按照与实施例 2 类似的方式进行。结果显示在图 2 中 (丙烯:黑色信号,丙烷:白色信号),而 C 和 t 具有与图 1 中相同的含义。在这种情况下,丙烷首先突破,而丙烯继续被吸附并仅仅在吸附剂完全饱和之后的时间点时突破。

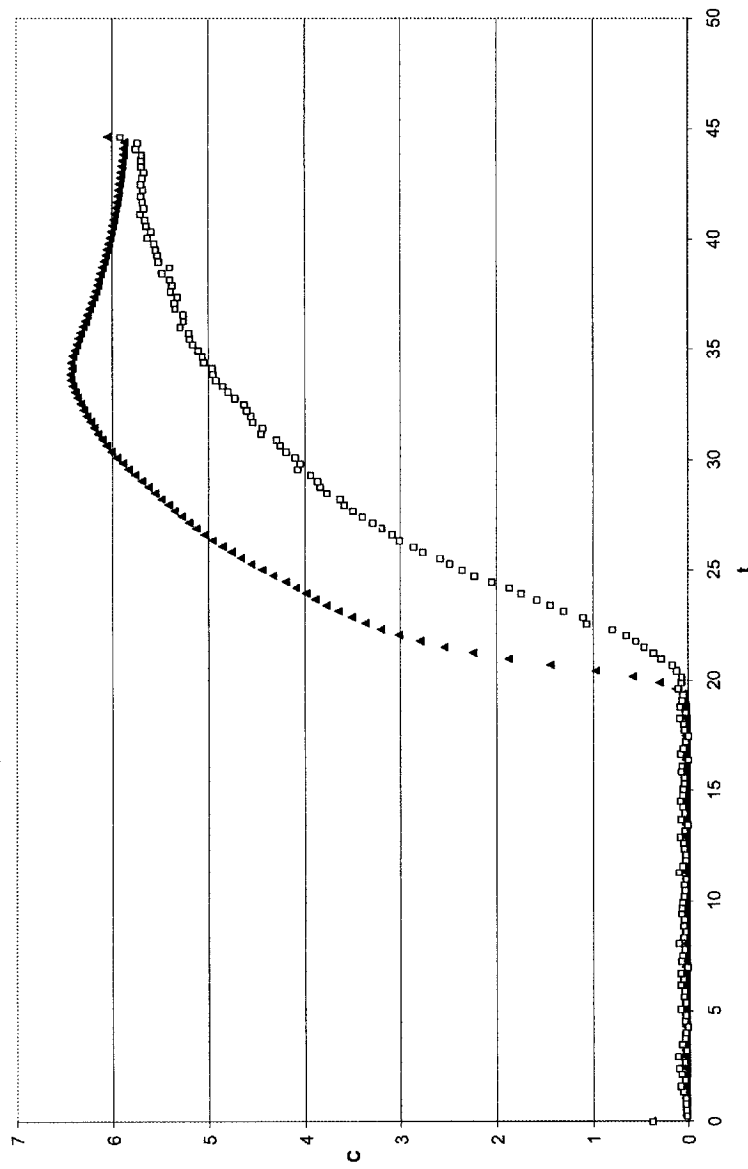


图 1

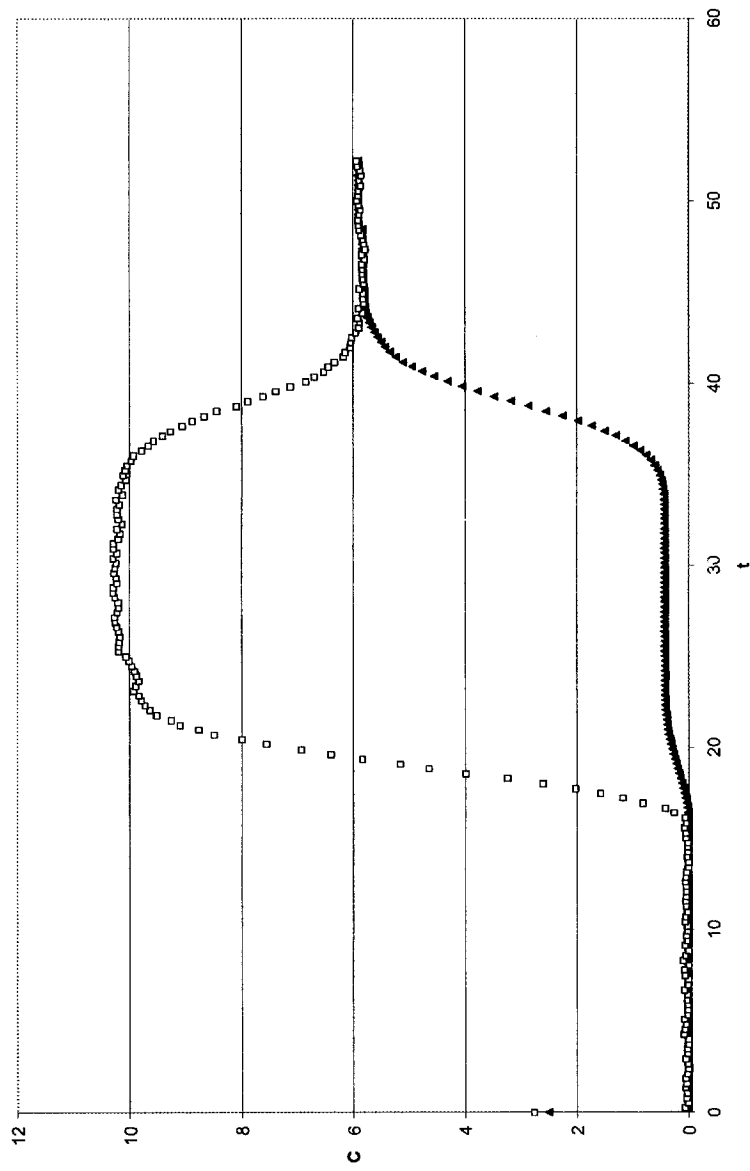


图 2