



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C07C 45/35 (2006.01)

C07C 5/32 (2006.01)

C07C 5/48 (2006.01)

C07C 7/05 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 27/00 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 57/05 (2006.01)

C07C 235/24 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005113155/04, 18.09.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.09.2003(30) Конвенционный приоритет:
27.09.2002 DE 10245585
01.10.2002 DE 10246119

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2006

(45) Опубликовано: 27.02.2009 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 01/96270 A, 20.12.2001. US 5268497
A, 07.12.1993. WO 00/20404 A, 13.04.2000. RU
96104337 A, 10.06.1998.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
27.04.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/10375 (18.09.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/031107 (15.04.2004)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, пат.пов.
В.П.Квашину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ХЕХЛЕР Клаус (DE),
ШИНДЛЕР Гётц-Петер (DE),
ПЕТЦОЛЬДТ Иохен (DE),
АДАМИ Кристоф (DE),
МАХХАММЕР Отто (DE),
МЮЛЛЕР-ЭНГЕЛЬ Клаус Иохим (DE),
МАРТАН Ханс (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ Акциенгезельшафт (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ, ОДНОГО ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ И/ИЛИ АММОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения, по меньшей мере, одного продукта частичного окисления и/или аммокисления пропилена, выбранного из группы, включающей пропиленоксид, акролеин, акриловую кислоту и акрилонитрил, исходным веществом которого является сырой пропан, при котором а) на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или при отсутствии кислорода подвергают гомогенному и/или гетерогенно-катализируемому дегидрированию и/или оксидегидрированию, причем получают содержащую пропан и пропилен

газовую смесь 1, b) от полученной на первой стадии газовой смеси 1, от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов, таких как водород, моноокись углерода, в случае необходимости, отделяют некоторое количество и/или превращают его в другие соединения, такие как вода, двуокись углерода, причем из газовой смеси 1 получают газовую смесь 1', содержащую пропан и пропилен, а также отличные от кислорода, пропана и пропилена соединения, и на, по меньшей мере, еще одной стадии c) газовую смесь 1 и/или газовую смесь 1' в качестве компонента, содержащего молекулярный кислород, газовой смеси 2 подвергают гетерогенно-катализируемому

частичному газофазному окислению и/или
частичному газофазному аммоксислению
содержащегося в газовой смеси 1 и/или в газовой
смеси 1' пропилена, где содержание бутена-1 в

газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об.%. Способ
позволяет увеличить выход целевых продуктов и
производительность процесса. 71 з.п. ф-лы.

RU 2 3 4 7 7 7 2 C 2

RU 2 3 4 7 7 7 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

<i>C07C 45/35</i>	(2006.01)	<i>C07C 235/24</i>	(2006.01)
<i>C07C 5/32</i>	(2006.01)	<i>C07C 253/26</i>	(2006.01)
<i>C07C 5/48</i>	(2006.01)	<i>C07C 255/08</i>	(2006.01)
<i>C07C 7/05</i>	(2006.01)	<i>C07D 301/10</i>	(2006.01)
<i>C07C 11/06</i>	(2006.01)		
<i>C07C 27/00</i>	(2006.01)		
<i>C07C 47/22</i>	(2006.01)		
<i>C07C 51/215</i>	(2006.01)		
<i>C07C 51/25</i>	(2006.01)		
<i>C07C 57/05</i>	(2006.01)		

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005113155/04, 18.09.2003**(24) Effective date for property rights: **18.09.2003**

(30) Priority:
27.09.2002 DE 10245585
01.10.2002 DE 10246119

(43) Application published: **10.01.2006**(45) Date of publication: **27.02.2009 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **27.04.2005**

(86) PCT application:
EP 03/10375 (18.09.2003)

(87) PCT publication:
WO 2004/031107 (15.04.2004)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4

(72) Inventor(s):
KhEKhLER Klaus (DE),
ShINDLER Getts-Peter (DE),
PETTsOL'DT Iokhen (DE),
ADAMI Kristof (DE),
MAKhKhAMMER Otto (DE),
MJuLLER-EhNGEL' Klaus Iokhim (DE),
MARTAN Khans (DE)

(73) Proprietor(s):
BASF Aktsiengezel'shaft (DE)

(54) **METHOD OF OBTAINING, AT LEAST, ONE PRODUCT OF PARTIAL OXIDATION AND/OR AMMOXIDISING OF PROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention pertains to perfection of the method of obtaining at least, one product of partial oxidation and/or ammoxidising of propylene, chosen from a group, comprising propylene oxide, acrolein, acrylic acid and acrylonitrile. The starting material is raw propane. a) At the first stage, raw propane, in the presence and/or absence of oxygen, is subjected to homogenous and/or heterogeneous catalysed dehydrogenation and/or oxydehydrogenation. Gas mixture 1, containing propane and propylene is obtained. b) If necessary, a certain quantity of the other components in gas mixture 1, obtained in the first stage, besides propane and propylene, such as hydrogen and carbon monoxide is separated

and/or converted to other compounds, such as water and carbon dioxide. From gas mixture 1, gas mixture 1' is obtained, containing propane and propylene, as well as other compounds, besides oxygen, propane and propylene. c) At the third stage, gas mixture 1 and/or gas mixture 1' as a component, containing molecular oxygen, of gas mixture 2, is subjected to heterogeneous catalysed partial gas-phase oxidation and/or propylene, contained in gas mixture 1 and/or gas mixture 1', undergoes partial gas-phase ammoxidising. Content of butane-1 in gas mixture 2 is ≤ 1 vol.%. The method increases output of desired products and efficiency of the process.

EFFECT: increased output of desired products and efficiency of the process.

72 cl, 10 ex

Текст описания приведен в факсимильном виде.

Настоящее изобретение относится к способу получения, по меньшей мере, одного продукта частичного окисления и/или аммоксисления (окисления в присутствии аммиака) пропилена, при котором

- a) на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или в отсутствии кислорода подвергают гомогенному и/или гетерогенно-катализируемому дегидрированию и/или оксидегидрированию, причем получают содержащую пропан и пропилен газовую смесь 1,
- и
- b) от полученной на первой стадии газовой смеси 1 от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов, в случае необходимости, отделяют некоторое количество и/или превращают его в другие соединения, причем из газовой смеси 1 получают газовую смесь 1', содержащую пропан и пропилен, а также отличные от кислорода, пропана и пропилена соединения, и на, по меньшей мере, еще одной стадии
- c) газовую смесь 1 и/или газовую смесь 1' в качестве компонента газовой смеси 2 подвергают гетерогенно-катализируемому частичному газофазному окислению и/или частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1 и/или в газовой смеси 1' пропилена.

Под сырым пропаном в настоящей заявке следует понимать содержащий пропан газ, который наряду с пропаном, а также, в случае необходимости, пропиленом в качестве примеси содержит, по меньшей мере, одно, часто, по меньшей мере, два или три и многократно, по меньшей мере, четыре или пять отличных от пропана и пропилена химических соединений. Последнее имеет место тогда, когда такие химические соединения могут быть обнаружены в сыром пропане хроматографически, например, посредством газовой хроматографии.

Под оксидегидрированием пропана в настоящей заявке следует понимать дегидрирование, которое вызывается присутствующим кислородом и при котором промежуточно не образуется, соответственно, не обнаруживается свободный водород. В отличие от обычного дегидрирования, которое протекает эндотермически, тепловой эффект оксидегидрирования является экзотермическим. Оксидегидрирование пропана можно катализировать при воздействии повышенной температуры как гомогенно (т.е. без присутствия, например, неподвижного катализатора, ср. например, US-A 3 798 283), так и гетерогенно (например, на неподвижных катализаторах, ср. DE-A 2058054 и DE-A 19530494).

То же самое действительно по сущности для обычного дегидрирования, при котором стадия дегидрирования осуществляется без активного участия кислорода (ср., например, EP-A 731 077 и WO 01/96270). Это означает то, что в качестве первичного побочного продукта здесь образуется водород, а не вода, как в случае оксидегидрирования.

Под полным окислением пропилена в настоящей заявке понимается то, что содержащийся в общем в пропилене углерод превращается в оксиды углерода (CO , CO_2). Все отличные от этого реакции превращения пропилена при реакционноспособном воздействии молекулярного кислорода в настоящей заявке обозначаются термином частичного окисления. Дополнительное реакционноспособное воздействие аммиака характеризует аммоксисление.

Предпочтительными продуктами частичного окисления и/или аммоксисления пропилена являются в настоящей заявке акролеин, акриловая кислота, пропиленоксид и акрилнитрил.

Продукты частичного окисления и/или аммоксисления пропилена являются важными промежуточными продуктами, например, для получения полимеров.

Проведение подобного частичного окисления и/или аммоксисления (регулируемым известным самим по себе образом выбором содержания аммиака в реакционной смеси реакция может осуществляться по существу

исключительно как частичное окисление или исключительно как частичное аммоксисление или же как наложение обеих реакций) само по себе известно. При этом речь идет о гетерогенно - катализируемых газофазных реакциях на неподвижных, как правило, оксидных катализаторах.

В качестве примера следует привести DE-A 2 351 151 (пример превращения пропилена в акролеин, а также пропилен в акрилнитрил) и EP-A 372 972 (пример превращения пропилен в пропиленоксид).

В качестве окисляющего агента обычно применяется молекулярный кислород, который может добавляться к реакционной газовой смеси, например, в чистом виде или в смеси с газами, в основном инертными при частичном окислении и/или аммоксислении (например, воздух). Часто реагенты в реакционной газовой смеси разбавлены, с целью отвода тепла и надежного проведения реакции, по меньшей мере, одним инертным газом (например, N_2 , H_2O , CO , CO_2 , насыщенными, например, C_1 - C_5 -углеводородами (например, согласно DE-A 1924431 и EP-A 293224), He и/или Ar и т.п.). В DE-AS 2251364 в качестве инертного газа для разбавления рекомендуется, среди прочего, бутан. Аммоксисление характеризуется при этом, как уже было упомянуто, дополнительным присутствием аммиака.

В качестве исходного пропилен в отличие от лабораторных и технических испытаний обычно в крупных технических масштабах может применяться химически не чистый, а содержащий примеси сырой пропилен, который однако имеет сравнительно высокую чистоту (например "чистый для полимеризации" или "химически чистый", см. DE-A 10131297).

Получение такого сравнительно чистого сырого пропилен является сравнительно сложным и связанным с высокими затратами процессом. Обычно оно исходит из сырых парафиновых углеводородов и, как правило, содержит, по меньшей мере, одну стадию очистки, на которой непрореагировавший парафиновый углеводород отделяется от образовавшегося пропилен посредством физических процессов (см., например, DE-A 3 521 458)). Обычно, по меньшей мере, одна стадия очистки включает также отделение отличных от пропилен

олефинов, а также отличных от пропилена других побочных продуктов, включая уже содержащиеся в сыром парафиновом углеводороде побочные компоненты.

5 Вышеупомянутое отделение, как правило, связано с большими затратами средств и, в следствие схожести олефиновых/парафиновых углеводородов, с большими затратами энергии. Поэтому оно применяется обычно только в
10 сочетании с нефтеперерабатывающим крекингом и парофазным крекингом и выгодно только потому, что преобладающее количество полученного таким образом сырого пропилена требуется в больших количествах, с одной стороны, для последующей полимеризации (например, для получения полипропилена)
15 (ключевое слово: "ступенчатая экономика") и при этом, с другой стороны, приводит к созданию высокой ценности.

20 Доля этих сырых пропиленов, идущая на частичное окисление и/или аммоксисление, имеет скорее подчиненное значение и имеется в качестве как бы побочного потока, вследствие чего полученный таким образом сырой
25 пропилен имеет также и для частичного окисления и/или аммоксисления еще приемлемую цену как сырье.

30 Эту цену сырья можно понизить только за счет того, что можно отказаться, по меньшей мере, от части упомянутых процессов отделения или от всего количества таких процессов.

35 Для решения описанной проблемы в EP-B 938463 предлагается на первой стадии при гетерогенном катализе частично дегидрировать, например, пропан в присутствии кислорода, при этом получать первую, содержащую пропилен и
40 пропан газовую смесь, как таковую, т.е. без промежуточной обработки, которую в качестве компонента второй газовой смеси подвергают гетерогенно-катализируемому газофазному частичному окислению содержащегося в первой газовой смеси пропилена с получением акролеина и/или акриловой кислоты.
45

Относительно чистоты применяемого сырого пропана в EP-B 938463 в столбце 3, строки 40 и далее приведено следующее: "чистота исходного
50 материала, алкана, отдельно не ограничена". „Далее исходный материал алкан

может быть смесью различных алканов. Типичным образом загрузка составляет, по меньшей мере, 30 мол.%, предпочтительно, по меньшей мере, 50 мол.% и более предпочтительно 50 мол.% и еще более предпочтительно 80 мол.%. Источник алкана, т.е. загрузка пропана не является критическим для настоящего изобретения“.

Кроме того, в EP-B 938463 в столбце 3, строки 17 и далее говорится: “Следовательно, после восстановления акролеина несконденсированные газы, содержащие пропан, могут быть рециркулированы без стадий дополнительной значительной очистки.”

Изложенное в EP-A 117146 по существу соответствует изложенному в EP-B 938463, если не принимать во внимание то, что в EP-A 117146 рекомендуется проводить гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана при исключении кислорода.

Дальше в EP-A 117146 на стр. 11, строки 14 и далее изложено относительно упомянутого рециркуляционного потока следующее: “Поскольку побочные продукты, представляющие собой легкие и тяжелые углеводороды, такие как метан, этан, этилен, бутан и бутены, кипят при температурах, значительно отличающихся от температур кипения акролеина или C₃ углеводородов, их можно отделять дистилляцией (перегонкой). Альтернативно потоки, содержащие побочные продукты в концентрированных количествах, могут быть удалены.” Возможность такого очистного потока рециркуляционного газа предусмотрена также и в EP-B 938463 в столбце 11, строка 10.

На необходимость отделения указанных побочных компонентов перед частичным окислением и/или аммоксислением в обоих известных документа не указывается.

Изложенные в WO 01/96270 высказывания примыкают к приведенным в EP-B 938463 и EP-A 117 146 высказываниям. Так например, на стр. 4, строка 10 и далее приводится следующее: “само собой разумеется загружаемая газовая смесь стадии окисления В при предлагаемом способе может содержать наряду

с уже упомянутыми компонентами дополнительно еще и другие компоненты, такие, как, например, CO, CO₂, H₂O, благородные газы, такие, как He и/или Ar, водород, метан, этилен, бутан, бутен, бутин, пентан, пропин, аллен и/или акролеин.”

Дальше в WO 01/96270 на стр. 15, строки 26 и далее относительно применяемого для дегидрирования сырого пропана указывается на то, что: “существенным для изобретения является то, что примененный на стадии А пропан не должен быть чистым пропаном. Более того, применяемый пропан может содержать до 50 об.% других газов, таких, как, например, этан, метан, этилен, бутан, бутен, пропин, ацетилен, H₂S, SO₂, пентан и т.п..”

Правда в WO 01/96270 рекомендуется из образовавшейся на стадии дегидрирования, содержащей пропан и пропилен первой газовой смеси перед ее дальнейшим применением для частичного окисления содержащегося в ней пропилена, отделять, по меньшей мере, частичное количество содержащегося в первой газовой смеси водорода, и в рамках этого отделения, в случае необходимости, также отделять и другие, в случае необходимости, в сущности все отличные от пропана и пропилена компоненты, и в EP-B 731077 количественное отделение всех отличных от пропана, пропилена и, в случае необходимости, молекулярного кислорода компонентов из такой первой газовой смеси перед ее дальнейшим применением рассматривается даже как особенно предпочтительное, с одной стороны каждый применяемый в этой связи процесс отделения снижает экономичность общего процесса и, с другой стороны, некоторые рекомендуемые в вышеприведенных документах для количественного отделения способы проявляют себя как мало пригодные. Последнее подтверждается, например, рекомендуемым в WO 01/96270 на стр. 16 внизу абсорбционно/десорбционным способом, который при ближайшем рассмотрении проявляет себя как менее пригодный для отделения, например, C₄-углеводородов от C₃-углеводородов.

Приведенный уровень техники не предусматривает необходимости отделения определенных побочных компонентов при замене сырья, а именно сырого пропилена сырым пропаном, после стадии дегидрирования и/или

оксидегидрирования или уже перед этой стадией, чтобы, по меньшей мере, на одной стадии окисления и/или аммоксисления наряду с получением желаемого целевого продукта снизить образование побочных продуктов. В уровне техники правда известно изменяющееся при замене сырья образование побочных продуктов (согласно WO 01/96270 присутствие, например, пропана при частичном окислении обуславливает повышенное образование пропиональдегида и/или пропионовой кислоты; преимущество непроведения отделения пропана от образовавшегося при дегидрировании пропилена оценивается однако выше), однако оно не рассматривается как особенно критическое, так как предварительное отделение, как правило, является более сложным, чем отделение целевого продукта и побочного продукта. Это также на фоне того, что в любом случае должно проводиться отделение целевого продукта от образовавшихся побочных продуктов.

Это мнение разделяется очевидно теми, кто рекомендует как и в EP-A 1192987 или в DE-A 10122027, или в EP-A 608838, или в EP-A 529853, или в DE-A 10051419, или в DE-A 10119933, охарактеризованный в начале настоящего описания способ проводить в одной единственной реакционной зоне (в большинстве случаев это проводится в, по меньшей мере, двух реакционных зонах) на катализаторной загрузке (катализаторном слое), активная оксидная масса которой является, по меньшей мере, одним оксидом металлов, который содержит элементы Mo, V и Te и/или Sb. Основой этого способа является то, что указанная активная масса, с одной стороны, катализирует оксидегидрирование пропана в пропилен (см., например, EP-B 938463, столбец 4, строки 37 и далее) и, с другой стороны, также и частичное окисление и/или аммоксисление в пропилен. Само собой разумеется при таком способе газовая смесь 1 применяется как таковая для последующей, по меньшей мере, одной стадии частичного окисления и/или аммоксисления.

Несмотря на это, например, в EP-A 1192987 на стр. 9, строка 26 и далее говорится „также не существует ограничений относительно источника алкана. Он может быть использован как таковой, или в смеси с алкеном и/или другими примесями. Кроме того, алкан, независимо от источника, и алкен, независимо от источника, при необходимости могут быть смешаны.” В полном соответствии

с этим в DE-A 10122027 на стр. 3, строки 35/36 указывается: "К применяемому для способа по изобретению пропану не предъявляются особенно высокие требования относительно его чистоты." В WO 0196271 сырой пропан различной чистоты рассматривается как применимый.

Недостатком вышеприведенных известных решений является то, что они не останавливаются на вопросе о том, какие уже возможно содержащиеся в недорогом сыром пропане компоненты или образующиеся из таких компонентов в процессе первой стадии и содержащиеся потом в первой газовой смеси химические соединения (которые обычно не содержатся в примененном сыром пропилене или содержатся в следовых количествах, так что их негативное действие до сих пор осталось незамеченным) действуют относительно последующего гетерогенно-катализируемого частичного окисления и/или аммоксисления как катализаторный яд, снижая его активность и/или селективность в отношении преследуемого частичного окисления и/или аммоксисления пропилена.

Как результат тщательного и подробного исследования заявителем было установлено, что C₄-углеводороды (химические соединения, которые состоят из четырех атомов углерода и водорода) в общем и среди них прежде всего группа олефиновых представителей (бутен-1, транс-бутен-2, цис-бутен-2 и изо-бутен) и среди этих опять же, в частности, бутен-1, образуют такие катализаторные яды. Также и насыщенные представители и другие ненасыщенные представители этих соединений действуют негативно.

Как раз C₄-углеводороды (например, н-бутан, изо-бутан, транс-бутен-2, цис-бутен-2, изо-бутен, бутadiен-1,3, бутadiен-1,2, 1-бутин и/или 2-бутин) образуют повсеместно распространенные сопутствующие вещества пропана и поэтому обычно содержатся в значительных количествах в недорогом сыром пропане. Это утверждение действительно в особой степени для насыщенных C₄-углеводородов, из которых при условиях частичного дегидрирования и/или оксидегидрирования пропана неизбежно образуются, по меньшей мере, олефиновые C₄-углеводороды, прежде всего, особенно мешающий бутен-1.

Задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы в отличие от известных из уровня техники способов разработать описанный выше способ получения, по меньшей мере, одного продукта частичного окисления и/или аммоксисления пропилена, который устраняет вышеописанные недостатки.

В соответствие с этим был разработан способ получения, по меньшей мере, одного продукта частичного окисления и/или аммоксисления пропилена, при котором

a) на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или в отсутствии кислорода подвергают гомогенному и/или гетерогенно-катализируемому дегидрированию и/или оксидегидрированию, причем получают содержащую пропан и пропилен газовую смесь 1,

и

b) из полученной на первой стадии газовой смеси 1 от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов, в случае необходимости, отделяют частичное количество и/или превращают его в другие соединения, причем из газовой смеси 1 получают газовую смесь 1', содержащую пропан и пропилен, а также отличные от кислорода, пропана и пропилена соединения, и на, по меньшей мере, еще одной стадии

c) газовую смесь 1 и/или газовую смесь 1' в качестве компонента газовой смеси 2 подвергают гетерогенно-катализируемому частичному газофазному окислению и/или частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1 и/или в газовой смеси 1' пропилена,

отличающийся тем, что содержание в газовой смеси 2 бутена-1 составляет ≤ 1 об. %.

Количество отделенных из газовой смеси 1 на пути к газовой смеси 1' и/или превращенных в другие соединения, отличных от пропана и пропилена компонентов может составлять, в пересчете на содержащееся в газовой смеси 1 количество этих компонентов, при способе согласно изобретению до 5 вес. %, или до 10 вес. %, или до 20 вес. %, или до 30 или 40 вес. %, или до 60 вес. %, или

до 70 или 80 вес.%, или до 85 или 90 вес.%, или до 94 вес.%, или до 96 или 98 вес.%, или до 99 вес.% или более.

5 Согласно изобретению предпочтительное содержание в газовой смеси 2
бутена-1 составляет $\leq 0,9$ об.%, или $\leq 0,75$ об.%, или $\leq 0,6$ об.%, соответственно
10 $\leq 0,5$ об.%, или $\leq 0,4$ об.%, предпочтительно $\leq 0,3$ об.%, особенно предпоч-
тительно $\leq 0,2$ об.% и еще лучше $\leq 0,1$ об.%, соответственно $\leq 0,05$ об.%, или
15 $\leq 0,03$ об.%, соответственно $\leq 0,01$ об.%. При газовой смеси 2, которая больше
вообще не содержит бутена-1, ее негативное воздействие вообще не
проявляется. В рамках рассмотрения общей экономичности может иметь место
20 определенное негативное действие бутена-2 в газовой смеси 2 и его
содержание в газовой смеси 2 можно оставлять при значениях $\geq 0,001$ об.%, или
 $\geq 0,003$ об.%, или $\geq 0,006$ об.%, или в особом случае $\geq 0,009$ об.%.

25 Вышеприведенные граничные значения действительны в рамках способа
согласно изобретению предпочтительно не только для количеств содержа-
щегося в газовой смеси 2 бутена-2, но и, независимо друг от друга,
одновременно для каждого другого представителя в пределах бутенов (т.е., для
30 транс-бутена-2, для цис-бутена-2 и для изо-бутена), и особенно предпоч-
тительно, одновременно также и для общего количества бутенов в газовой
смеси 2. Это означает то, что пригодными согласно изобретению газовыми
смесями являются, например, такие, для которых действительно следующее:

- 35 - содержание бутена-1 ≤ 1 об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%; или
- содержание бутена-1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%; или
- содержание бутена-1 $\leq 0,3$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%; или
- 40 - содержание бутена-1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов $\leq 0,75$ об.%;
или
- содержание бутена-1 $\leq 0,75$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%;
или
- 45 - содержание бутена-1 $\leq 0,4$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%; или
- содержание бутена-1 $\leq 0,2$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.%; или
- содержание бутена-1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов $\leq 0,5$ об.%;
- 50 и т.д.

Для соблюдения вышеприведенных граничных значений способ согласно изобретению предлагает в основном две возможности, из которых могут использоваться или только одна или обе.

5

При одной возможности можно исходить из сырого пропана, который или вообще больше не содержит C_4 -углеводородов, или содержит C_4 -углеводороды только в таком количестве, что имеются подлежащие соблюдению согласно изобретению пределы содержания бутена-1, (общих) бутенов, а также (общих) C_4 -углеводородов в газовой смеси 2. Какое содержание каких возможных C_4 -углеводородов в сыром пропане при этом приемлемо в способе согласно изобретению зависит, среди прочего, от применяемых для первой стадии способа специфичных граничных условий и может определяться специалистом в данной области путем небольшого количества предварительных экспериментов.

20

Требуемое, в случае необходимости, отделение C_4 -углеводородов от коммерчески приобретаемого сырого пропана может осуществляться известным образом, например, ректификацией. Само собой разумеется могут быть пригодны также дополнительно и все другие способы разделения, такие, как, например, адсорбция/десорбция (например, адсорбция со сменой давления), экстракция и/или абсорбция/десорбция.

30

Дополнительно и/или альтернативно от газовой смеси 1 перед ее дальнейшим применением согласно изобретению в качестве газовой смеси 1' могут отделяться в общем C_4 -углеводороды и, в частности, бутен-1, соответственно, бутены в такой степени, что достигаются, соответственно, понижаются подлежащие соблюдению согласно изобретению границы. Эти меры применимы, например, тогда, когда в процессе оксидегидрирования, соответственно, дегидрирования, например, вследствие диспропорционирования и/или метатезиса мешающие C_4 -углеводороды образуются, например, из пропана. Вероятность этого повышается, среди прочего, тогда, когда для первой стадии способа согласно изобретению (в случае катализируемого дегидрирования) применяется метод рециркуляции некоторого количества газа, описанный в

50

DE-A 10211275. В качестве способа разделения при этом может применяться, например, описанная в DE-A 10131297 комбинация абсорбции и десорбции, соответственно, стриппинга (предпочтительно как абсорбция под давлением), адсорбция при смене давления, способ ректификации и/или экстракции. В случае стриппинга следует следить за тем, чтобы применяемым стриппинг-газом не вводились C₄-углеводороды.

Если содержащийся в абсорбционном агенте (например, абсорбционно забранный из газовой смеси продукта катализируемого дегидрирования) пропан и пропен при стриппинге высвобождается посредством воздуха, может иметься одно из условий согласно изобретению, при котором полученная высвобождающим стриппингом газовая смесь 1' при удачном выборе количества стриппинг-газа может применяться непосредственно для частичного газофазного окисления и/или частичного газофазного аммоксисления и вместе с этим идентична газовой смеси 2. Как правило, в этом случае содержание отличных от пропана, пропена и кислорода компонентов в газовой смеси 1' будет составлять от 35 до 55 об.%. В случае получения акролеина и/или акриловой кислоты согласно изобретению такое ведение процесса предпочтительно.

Само собой разумеется, что в рамках описанного отделения C₄-углеводородов также подразумевается отделение других, отличных от пропана и пропилена компонентов. Конечно могут отделяться вместе и частичные количества пропана и/или пропилена.

Согласно изобретению целесообразным образом описанные способы отделения направляют нацеленно на отделение C₄-углеводородов, чтобы ограничить затраты на требуемое отделение и связанное с этим снижение экономичности.

Это означает то, что в нормальном случае газовая смесь 1' при способе согласно изобретению будет содержать еще, по меньшей мере, $\geq 0,1$ об.%, часто $\geq 0,2$ об.%, или $\geq 0,3$ об.%, соответственно, $\geq 0,4$ об.%, или $\geq 0,5$ об.%, многократно $\geq 0,6$ об.%, или $\geq 0,8$ об.%, соответственно, ≥ 1 об.%, часто ≥ 2 об.%, или ≥ 3 об.%, соответственно, ≥ 5 об.%, вполне обычно ≥ 10 об.%, или ≥ 15 об.%,

соответственно, ≥ 20 об.%, или ≥ 25 об.%, или ≥ 30 об.%, или ≥ 35 об.% отличных от пропана и пропилена, а также кислорода компонентов.

В нормальном случае доля отличных от пропана и пропилена, а также кислорода компонентов в газовой смеси 1' при способе согласно изобретению будет составлять, однако, ≤ 80 об.%, соответственно, ≤ 70 об.%, или ≤ 60 об.%, или ≤ 50 об.%, или ≤ 40 об.%.

Преимуществом согласно изобретению является проведение вышеописанных процессов отделения таким образом, что газовая смесь 2 имеет не только пригодное согласно изобретению содержание бутена-1, а также, в случае необходимости, прочих изомеров бутена и, в случае необходимости, общее содержание бутенов, но и одновременно имеет общее содержание C_4 -углеводородов, которое составляет ≤ 3 об.%, или $\leq 2,5$ об.%, предпочтительно ≤ 2 об.% и особенно предпочтительно $\leq 0,5$ об.%, или $\leq 0,3$ об.%, соответственно, $\leq 0,1$ об.%. Это объясняется тем, что присутствие C_4 -углеводородов (в частности, н-бутана и/или изо-бутана) при частичном окислении и/или аммоксислении пропилена проявило себя в общем как связанное с недостатками.

При газовых смесях 2, которые вообще больше не содержат C_4 -углеводородов, их негативное действие само собой разумеется вообще не проявляется. В рамках рассмотрения общей экономичности однако можно смириться с определенным малым воздействием C_4 -углеводородов в газовой смеси 2 и оставить их общее содержание в газовой смеси 2 при значениях $\geq 0,05$ об.%, или $\geq 0,07$ об.%, или $\geq 0,09$ об.%, или $\geq 0,1$ об.%, соответственно, в экстремальных случаях $\geq 0,2$ об.%.

Это означает то, что цели способа согласно изобретению достигаются, в частности, тогда, когда для газовой смеси 2 соблюдена поставленная для содержания бутена-1 граница согласно изобретению и одновременно поставленная в настоящей заявке для общего содержания C_4 -углеводородов граница.

Другими словами, пригодными согласно изобретению газовыми смесями 2 являются, например, такие, при которых одновременно имеется следующее:

- содержание бутена -1 ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- 5 - содержание бутена -1 ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- 10 - содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,75$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- 15 - содержание бутена -1 $\leq 0,75$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,4$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- 20 - содержание бутена -1 $\leq 0,4$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; или
- 25 - содержание бутена -1 $\leq 0,4$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 1 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,3$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- 30 - содержание бутена -1 $\leq 0,3$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; или
- 35 - содержание бутена -1 $\leq 0,3$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 1 об.%; и т.д..

Особенно выгодными для способа согласно изобретению являются газовые смеси 2, для которых одновременно соблюдена дополнительно, по меньшей мере, одна поставленная в настоящей заявке граница для общего содержания бутенов в газовой смеси 2.

Другими словами, пригодными согласно изобретению газовыми смесями 2 являются, в частности, такие, для которых одновременно выполняется

следующее:

- содержание бутена -1 ≤ 1 об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,75$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,3$ об.% и общее содержание бутенов ≤ 1 об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов $\leq 0,75$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов $\leq 0,5$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 3 об.%; или
- содержание бутена -1 $\leq 0,5$ об.% и общее содержание бутенов $\leq 0,5$ об.% и общее содержание C₄-углеводородов ≤ 2 об.%; и т.д..

Согласно изобретению особенно выгодным является способ, при котором имеется не только вышеприведенное сочетание содержания бутена-1 и общего содержания C₄-углеводородов, а также, в случае необходимости, общего содержания бутенов в газовой смеси 2, но и одновременно применяется газовая смесь 1', которая содержит еще, по меньшей мере, $\geq 0,1$ об.%, или $\geq 0,2$ об.%, или $\geq 0,3$ об.%, или $\geq 0,4$ об.%, или $\geq 0,5$ об.%, или $\geq 0,6$ об.%, или $\geq 0,8$ об.%, или ≥ 1 об.%, или ≥ 2 об.%, или ≥ 3 об.%, или ≥ 5 об.%, или ≥ 10 об.%, или ≥ 15 об.%, или ≥ 20 об.%, или ≥ 25 об.%, или ≥ 30 об.%, (в большинстве случаев, однако, ≤ 80 об.%, или ≤ 70 об.%, или ≤ 60 об.%, или ≤ 50 об.%) отличных от пропана и пропилена, а также кислорода компонентов.

Проведенные в рамках настоящего изобретения исследования показали, что способ согласно изобретению в смысле предотвращения нежелательного полного сгорания пропилена при частичном окислении и/или аммоксислении в общем выгоден, если содержание пропана в газовой смеси 2 сравнительно ограничено. Согласно изобретению содержание пропана в газовой смеси 2 предпочтительно составляет ≤ 60 об.%, или ≤ 50 об.%. Особенно выгодным

является содержание пропана в газовой смеси 2 от 20 до 40 об.%, например, прибл. 30 об.%.

Если не принимать во внимание совместно применяемого, в случае необходимости, для получения нитрила содержания аммиака, (т.е. не учитывать его также и в пересчете на об.%), пригодными для способа согласно изобретению газовыми смесями 2, как правило, являются такие, которые, с одной стороны, соблюдают границы согласно изобретению в отношении содержания бутена-1, предпочтительно, дополнительно общего бутена и, особенно предпочтительно, дополнительно общего C₄-углеводорода, и, с другой стороны, имеют следующее содержание:

от 7 до 15 об.% O₂

от 5 до 10 об.% пропилена,

от 15 до 40 об.% пропана, часто от 25 до 35 об.%,

от 25 до 60 об.% азота, часто от 40 до 60 об.%,

от 1 до 5 об.% суммы из CO, CO₂ и H₂O и

от 0 до 5 об.% прочих компонентов.

Вышесказанное действительно в частности тогда, когда газовая смесь 2 применяется для гетерогенно-катализируемого частичного окисления содержащегося в газовой смеси 2 пропилена для получения акролеина и/или акриловой кислоты.

Впрочем, для всех, включенных в способ согласно изобретению гетерогенно-катализируемых процессов частичного окисления и/или аммоксисления пропилена пригодны в качестве газовых смесей 2 прежде всего такие, которые, если опять же не учитывать имеющееся, в случае необходимости, содержание NH₃ для получения нитрила, имеют следующий состав:

H₂O ≤ 60 об.%, в большинстве случаев ≤ 20 об.%, как правило от 0 до 5 об.%;

N₂ ≤ 80 об.%, в большинстве случаев ≤ 70 об.%, как правило от 40 до 60 об.%;

	O ₂	до 20 об.%, в большинстве случаев от 2 до 20 об.%, как правило от 5 до 15 об.%;
5	CO	≤ 2 об.%, в большинстве случаев ≤ 1 об.%, как правило от 0 до 0,5 об.%;
	CO ₂	≤ 5 об.%, в большинстве случаев ≤ 3 об.%, как правило от 0 до 2 об.%;
10	этан	≤ 10 об.%, в большинстве случаев ≤ 5 об.%, как правило от 0 до 2 об.%;
	этилен	≤ 5 об.%, в большинстве случаев ≤ 2 об.%, как правило от 0 до 0,5 об.%;
15	метан	≤ 5 об.%, в большинстве случаев ≤ 2 об.%, как правило от 0 до 0,2 об.%;
20	пропан	> 0, ≤ 50 об.%, в большинстве случаев от 10 до 50 об.%, как правило от 20 до 40 об.%;
	циклопропан	≤ 0,1 об.%, в большинстве случаев ≤ 0,05 об.%, как правило от 0 до 150 об ч/млн.
25	пропин	≤ 0,1 об.%, в большинстве случаев ≤ 0,05 об.%, как правило от 0 до 150 об ч/млн;
	пропадиен	≤ 0,1 об.%, в большинстве случаев ≤ 0,05 об.%, как правило от 0 до 150 об ч/млн;
30	пропилен	> 0, ≤ 30 об.%, в большинстве случаев ≥ 2, ≤ 20 об.%, как правило от 5 до 10 об.%;
35	H ₂	≤ 30 об.%, в большинстве случаев ≤ 20 об.%, как правило от 0 до 10 об.%;
	изо-бутан	≤ 3 об.%, предпочтительно ≤ 2 об.%, часто от 0,1 до 1 об.%;
	н-бутан	≤ 3 об.%, предпочтительно ≤ 2 об.%, часто от 0,1 до 1 об.%;
40	транс-бутен-2	≤ 1 об.%, предпочтительно ≤ 0,5 об.%, часто ≥ 0,003 об.%, ≤ 0,1 об.%;
	цис-бутен-2	≤ 1 об.%, предпочтительно ≤ 0,5 об.%, часто ≥ 0,003 об.%, ≤ 0,1 об.%;
45	бутен-1	≤ 1 об.%, предпочтительно ≤ 0,5 об.%, часто ≥ 0,003 об.%, ≤ 0,1 об.%;
50	изо-бутен	≤ 1 об.%, предпочтительно ≤ 0,5 об.%, часто ≥ 0,003 об.%, ≤ 0,1 об.%;

бутадиен-1,3 ≤ 1 об.%, предпочтительно $\leq 0,5$ об.%, часто $\geq 0,003$ об.%,
 $\leq 0,1$ об.%;

бутадиен-1,2 ≤ 1 об.%, предпочтительно $\leq 0,5$ об.%, часто ≥ 0 до 0,1 об.%;

5 1-бутин $\leq 0,5$ об.%, предпочтительно $\leq 0,3$ об.%, часто от 0 до 0,1 об.%; и

2-бутин $\leq 0,5$ об.%, предпочтительно $\leq 0,3$ об.%, часто от 0 до 0,1 об.%.
 10 Пригодными согласно изобретению газовыми смесями 2 являются также и

такие, которые выполняют не только вышеприведенные характеристики, но и
 одновременно еще и следующие характеристики:

15 прочие ненасыщенные C₄-углеводороды в целом $\leq 0,5$ об.%, предпочтительно
 $\leq 0,3$ об.%, часто от 0 до 0,1 об.%;

20 C₅-углеводороды в целом $\leq 0,1$ об.%, в большинстве случаев $\leq 0,05$ об.%, как
 правило, от 0 до 300 об. ч/млн;

25 C₆- до C₈-углеводороды в целом ≤ 200 об. ч/млн, в большинстве случаев
 ≤ 150 об. ч/млн, как правило, от 0 до 30 об. ч/млн;

30 ацетон ≤ 100 об. ч/млн;

C₁- до C₄-спирты ≤ 100 об. ч/млн;

35 C₂- до C₄-альдегиды ≤ 100 об. ч/млн;

ацетилен ≤ 10 об. ч/млн;

40 содержащие карбонильные группы соединения, в целом (рассчитанные как
 Ni(CO)₄) ≤ 100 об. ч/млн;

45 ионогенный хлор ≤ 1 мг/кг, как правило, от 0 до 0,2 мг/кг;

50 содержащие Cl соединения, в целом и выраженные как Cl ≤ 1 мг/кг, как правило,
 от 0 до 0,2 мг/кг;

содержащие F соединения в целом и выраженные как $F \leq 1$ мг/кг, как правило, от 0 до 0,2 мг/кг; и

5 содержащие S соединения в целом и выраженные как $S \leq 10$ мг/кг, часто, от 0 до 1 мг/кг, как правило, от 0 до 0,1 мг/кг;

10 с условием, что во всех вышеприведенных случаях общее содержание всех бутенов составляет предпочтительно ≤ 1 об.% (особенно предпочтительно $\leq 0,75$ об.% и очень предпочтительно $\leq 0,5$ об.%) и особенно предпочтительно
15 одновременно общее содержание C₄-углеводородов составляет ≤ 3 об.% (предпочтительно ≤ 2 об.% и особенно предпочтительно ≤ 1 об.%).

20 Не специфицированные (не охарактеризованные) соединения (компоненты) в газовых смесях 2 согласно изобретению предпочтительно не содержатся, т.е. не обнаруживаются.

25 Подобные газовые смеси 2 в рамках способа согласно изобретению, в частности, при применении вышеупомянутых способов разделения для перевода газовых смесей 1 в газовые смеси 1', могут быть получены по всем правилам и тогда, когда на первой стадии применяют сырые пропаны, которые содержат
30 >100 вес. ч/млн, или ≥ 150 вес. ч/млн, или ≥ 200 вес. ч/млн C₄-углеводородов или, например, до 6 об.% C₄-углеводородов (например, 0,1 об.% или 0,5 об.% до 6 об.%), в частности, если они отвечают следующим требованиям:

35 содержание пропана ≥ 90 об.%, в большинстве случаев ≥ 93 об.%, как правило ≥ 95 об.%;

40 содержание пропана и пропилена $\leq 99,75$ об.%, или $\leq 99,5$ об.%, в большинстве случаев ≤ 99 об.% или ≤ 98 об.%, как правило ≤ 97 об.%;

45 общее содержание C₄-углеводородов ≤ 6 об.%, в большинстве случаев ≤ 5 об.%, как правило ≤ 4 об.%; часто $\geq 0,5$ об.%, или ≥ 1 об.%, иногда ≥ 2 об.%, или частично ≥ 3 об.%;

содержание бутена-1 $\leq 0,5$ об.%, в большинстве случаев $\leq 0,3$ об.%, как правило $\leq 0,1$ об.%; однако часто ≥ 5 об. ч/млн, иногда ≥ 10 об. ч/млн, или частично ≥ 20 об. ч/млн;

5

общее содержание бутенов $\leq 0,5$ об.%, в большинстве случаев $\leq 0,3$ об.%, как правило $\leq 0,1$ об.%; однако часто ≥ 10 об. ч/млн, иногда ≥ 20 об. ч/млн, или частично ≥ 30 об. ч/млн;

10

содержание этана ≤ 10 об.%, в большинстве случаев ≤ 5 об.%, как правило 0 до 2 об.%;

15

содержание этилена ≤ 5 об.%, в большинстве случаев ≤ 2 об.%, как правило от 0 до 0,5 об.%;

20

содержание метана ≤ 5 об.%, в большинстве случаев ≤ 2 об.%, как правило от 0 до 0,2 об.%;

25

содержание циклопропана $\leq 0,1$ об.%;

содержание пропилена ≤ 10 об.%, в большинстве случаев ≤ 5 об.%, как правило ≤ 2 об.%;

30

общее содержание отличных от пропана и пропилена C_3 -углеводородов $\leq 0,3$ об.%;

35

общее содержание C_5 -углеводородов $\leq 0,3$ об.%; и

40

общее содержание C_6 - до C_8 -углеводородов ≤ 600 об. ч/млн.

Пригодными согласно изобретению сырыми пропанами являются также и такие, которые отвечают не только вышеприведенным требованиям, но и одновременно еще отвечают следующим требованиям:

45

50

общее содержание содержащих кислород органических соединений ≤ 300 об. ч/млн;

5 содержание ацетилена ≤ 30 об. ч/млн;

содержание ионогенного хлора ≤ 1 мг/кг;

10 общее содержание содержащих Cl соединений и выраженных как Cl ≤ 1 мг/кг;

15 общее содержание содержащих F соединений и выраженных как F ≤ 1 мг/кг.

Общее содержание содержащих S соединений и выраженных как S ≤ 10 мг/кг (при катализируемом дегидрировании может быть целесообразным, если
20 реакционная смесь в пересчете на содержащийся в ней пропан содержит от 1 до 1000 об. ч/млн, предпочтительно от 1 до 100 об. ч/млн, содержащих серу соединений (например, H₂S и/или диметилсульфид), т.к. они способны, с одной
25 стороны, пассивировать компоненты стали (реактора), такие, как Ni, Cr и Fe (что снижает нежелательный крекинг пропана) и, с другой стороны, активировать примененные катализаторы (см. публикацию „Catalytic dehydrogenation of lower
alkanes, Resasco, Daniel E.; Haller, Gary L., University Oklahoma, USA, Catalysis (1994), 11, 379–411”);
30

с условием, что содержание бутена-1 составляет предпочтительно $\leq 0,1$ об.%,
35 и особенно предпочтительно одновременно общее содержание бутенов составляет $\leq 0,1$ об.% и очень предпочтительно одновременно общее содержание C₄-углеводородов составляет ≤ 3 об.%, или $\leq 2,5$ об.%, или ≤ 2 об.%.

40 Определенные при этих условиях характеристики сырого пропана пригодны для способа согласно изобретению, как правило, тогда, когда газовая смесь 1 как
45 таковая в качестве компонента газовой смеси 2 подвергается гетерогенно-катализируемому газофазному окислению и/или частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1 пропилена. При этом положительно проявляется то, что на первой стадии способа согласно изобретению
50 ограниченная конверсия оксидегидрирования и/или дегидрирования в общем

согласно изобретению выгодна. Как правило, эта конверсия при каждом отдельном, содержащемся, насыщенном углеводороде составляет прибл. ≥ 5 мол.%, или же ≤ 30 мол.%, часто ≤ 25 мол.% и многократно ≤ 20 мол.%.

5

Обычно выше охарактеризованные (также и все другие) пригодные для способа согласно изобретению сырые пропаны содержат, по меньшей мере, 0,25 об.%, или, по меньшей мере, 0,5 об.%, или, по меньшей мере, 1 об.%, часто, по меньшей мере, 1,5 об.% или по меньшей мере 2 об.% и многократно, по меньшей мере, 2,5 об.% или, по меньшей мере, 3 об.% отличных от пропана и пропилена компонентов (однако, часто ≤ 10 об.%, в большинстве случаев ≤ 7 об.% и как правило ≤ 5 об.% этих компонентов). Это содержание действительно в большинстве случаев для других пригодных для способа согласно изобретению сырых пропанов, например, таких, которые свободны от C_4 -углеводородов. Они могут содержать также и $\geq 0,1$ об.%, или $\geq 0,5$ об.%, часто до 6 об.% C_4 -углеводородов (например, 0,1 или 0,5 об.% до 6 об.%). Кроме того, они могут содержать одновременно в 5 об. ч/млн, часто до 0,5 об.% бутенов (например, от 5 об. ч/млн до 0,5 об.%). Далее они могут содержать одновременно ≥ 5 об. ч/млн, часто до 0,5 об.% бутена-1 (например, от 5 об. ч/млн до 0,5 об.%).

30

Согласно изобретению особенно пригодными сырыми пропанами являются также и такие, которые отвечают не только вышеприведенным требованиям, но и одновременно еще отвечают следующим требованиям:

35

$Ag \leq 1$ мкг/кг;

$Al \leq 10$ мкг/кг;

40

$As \leq 1$ мкг/кг;

$Au \leq 1$ мкг/кг;

$Ba \leq 1$ мкг/кг;

45

$Be \leq 1$ мкг/кг;

$Bi \leq 1$ мкг/кг;

$Ca \leq 2$ мкг/кг;

$Cd \leq 1$ мкг/кг;

50

$Co \leq 1$ мкг/кг;

$\text{Cr} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Cu} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Fe} \leq 10 \text{ мкг/кг};$

5

$\text{Ga} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Ge} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Hg} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

10

$\text{In} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Ir} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{K} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

15

$\text{Li} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Mg} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Mn} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Mo} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

20

$\text{Na} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Nb} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Ni} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

25

$\text{Pb} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Pd} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Pt} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

30

$\text{Rh} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Sb} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Sn} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Sr} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

35

$\text{Ta} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Ti} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Tl} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

40

$\text{V} \leq 1 \text{ мкг/кг};$

$\text{Zn} \leq 1 \text{ мкг/кг};$ и

$\text{Zr} \leq 1 \text{ мкг/кг}.$

45

Согласно изобретению особенно пригодными сырыми пропанами являются такие, которые отвечают не только отвечают вышеприведенным требованиям, но и одновременно еще отвечают следующим требованиям:

50

плотность массы при $20^{\circ}\text{C} = 500 \pm 2,0 \text{ кг/м}^3$;

давление пара при $20^{\circ}\text{C} = 7,6 \pm 0,2 \text{ бар}$;

вода $\leq 10 \text{ мг/кг}$;

остаток испарения $\leq 2 \text{ мг/кг}$.

Указанные характеристики определены посредством хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Остаток испарения определен гравиметрически. Он состоит, как правило, из высококипящих углеводородов (например, green oil (нефтяной дистиллят с зеленым отливом)).

Не специфицированные (не охарактеризованные) компоненты в пригодном согласно изобретению сыром пропане предпочтительно не содержаться, т.е. не обнаруживаются.

Особое значение имеет способ согласно изобретению тогда, когда он применяется в рециркуляционном режиме.

В этом случае от газовой смеси продукта газофазного частичного окисления и/или аммоксисления согласно одному из известных способов отделяют желаемый целевой продукт и, по меньшей мере, содержащийся в этой газовой смеси, непрореагировавший пропан, как правило, совместно с содержащимся в ней непрореагировавшим пропиленом рециркулируют на стадию оксидегидрирования и/или дегидрирования и/или на газофазное частичное окисление и/или частичное аммоксисление. Обычно эта рециркуляция (круговой процесс) пропана и пропилена осуществляется как компонент остающегося после отделения целевого продукта остаточного газа без его промежуточной обработки или, если он подвергается промежуточной обработке (например, отделению содержащихся в нем CO , CO_2 , H_2 и/или O_2 перед рециркуляцией), эта промежуточная обработка производится только с ограниченными затратами. Это означает то, что даже если применяемый сырой пропан содержит только малые доли бутена-1, прочих бутенов и/или прочих C_4 -углеводородов (например, общее содержание C_4 -углеводородов $\geq 0,01 \text{ об.}\%$, возможно до 6 об.%), они могут повышаться в рамках процесса рециркуляции в газовой смеси 2 и превышать граничные значения согласно изобретению, если не будут

приняты особые меры. Эти меры могут заключаться, например, в том, что из оставшегося после отделения целевого продукта остаточного газа C₄-углеводороды специфично отделяются ректификацией и/или абсорбцией/десорбцией и/или стриппингом (отпариванием) и/или адсорбцией/десорбцией и/или конденсацией и/или мембранным способом и только тогда оставшийся, содержащий пропан и пропилен остаточный газ применяется в цикле.

В EP-A 938463 такая стадия отделения признана как не требующаяся, несмотря на то, что здесь рекомендуется применять газовую смесь 1 как таковую для частичного окисления и на первой стадии применять сырые пропаны по существу любой чистоты.

Альтернативно к круговому газовому процессу упомянутые остаточные газы для предотвращения нежелательного повышения уровня C₄-углеводородов могут быть использованы для других целей применения. Например, они могут вместе с содержащимися в них пропанами и пропиленами сжигаться с целью выработки электроэнергии и/или применяться для получения синтез-газа и т.п.

Впрочем способ согласно изобретению может проводиться как различные, описанные в уровне техники основные варианты.

Это означает то, что в самых простых вариантах все стадии способа согласно изобретению осуществляют в одной единственной реакционной зоне (однозонально) и на находящейся в ней катализаторной загрузке, как это описано, например, в документах EP-A 608838, EP-A 529853, DE-A 19835247, EP-A 895809, JP-A 7-232071, JP-A 11-169716, EP-A 1192987, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, EP-A 767164, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-574719, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 3423262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745, DE-A 10046672, DE-A 10118814, DE-A 10119933, JP-A 2000/143244, EP-A 318295, EP-A 603836, DE-A 19832033, DE-A 19836359, EP-A 962253, DE-A 10119933, DE-A 10051419, DE-A 10046672, DE-A 10033121, DE-A 101 459 58, DE-A 10122027, EP-A 1193240 и в цитируемых в них источниках

При подлежащей применению активной массе катализаторной загрузки (катализаторного слоя) речь идет по существу о массах оксидов металлов, которые содержат элементы Mo, V, по меньшей мере, один из двух элементов

5 Te и Sb, и, по меньшей мере, один из элементов из группы, включающей Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au и In в комбинации.

10 Предпочтительно при этом комбинация содержит из последней группы элементов элементы Nb, Ta, W и/или Ti и особенно предпочтительно элемент Nb.

15 Предпочтительно применяемые активные массы оксидов металлов содержат вышеприведенные комбинации элементов согласно стехиометрии I



где

$\text{M}^1 = \text{Te}$ и/или Sb ,

25 $\text{M}^2 =$ по меньшей мере, один из элементов из группы, включающей Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au и In,

$b =$ от 0,01 до 1,

30 $c =$ > 0 до 1, и

$d =$ > 0 до 1.

35 Согласно изобретению предпочтительно $\text{M}^1 = \text{Te}$ и $\text{M}^2 = \text{Nb}$, Ta, W и/или Ti. Предпочтительно $\text{M}^2 = \text{Nb}$.

40 Стехиометрический коэффициент **b** составляет преимущественно от 0,1 до 0,6. Соответствующим образом предпочтительный интервал для стехиометрического коэффициента **c** составляет от 0,01 до 1, соответственно, от 0,05 до 0,4 и значение для **d** составляет от 0,01 до 1, соответственно, от 0,1 до 0,6.

Согласно изобретению особенно предпочтительным является такой вариант, при котором стехиометрические коэффициенты b, c и d одновременно лежат в вышеприведенных предпочтительных интервалах.

Вышеприведенное в особенности действительно тогда, когда активная масса катализаторной загрузки в отношении ее отличных от кислорода элементов состоит из вышеприведенной комбинации элементов.

Таковыми, в частности, являются активные массы оксидов металлов общей стехиометрии II



где переменные имеют приведенные для стехиометрии I значения и n равно числу, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в стехиометрии (II).

Далее при однозональном проведении способа согласно изобретению применяются такие активные массы оксидов металлов, которые, с одной стороны, или содержат одну из вышеприведенных комбинаций элементов или, в отношении отличных от кислорода элементов состоят из них и одновременно имеют рентгеновскую дифрактограмму, которая имеет дифракционные рефлексы h и i, пики которых имеют углы дифракции (2θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h) и $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) (все относящиеся к рентгеновской дифрактограмме значения в настоящем описании относятся к рентгеновской дифрактограмме, полученной при применении Cu-K α -излучения в качестве рентгеновского излучения (дифрактометр фирмы Siemens, Theta-Theta D-5000, напряжение трубки: 40 кВ, ток трубки : 40 мА, апертурная диафрагма V20 (переменная), диафрагма рассеянного излучения V20 (переменная), диафрагма вторичного монохроматора (0,1 мм), диафрагма детектора (0,6 мм), измерительный интервал (2Θ) : $0,02^\circ$, время измерения шага : 2,4 сек, детектор : сцинтилляционный счетчик).

Полуширина пика этих дифракционных рефлексов может быть при этом очень малой или же очень выраженной.

Особенно предпочтительными для способа согласно изобретению являются те приведенные активные массы оксидов металлов, рентгеновская дифрактограмма которых дополнительно к дифракционным рефлексам h и i имеет дифракционный рефлекс k , пик которого составляет $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k).

Среди последних предпочтительна согласно изобретению та, при которой дифракционный рефлекс h внутри рентгеновской дифрактограммы является самым интенсивным, а также полуширина пика имеет максимально $0,5^\circ$, и особенно предпочтительны те, при которых полуширина пика дифракционного рефлекса i и дифракционного рефлекса k составляет каждая одновременно $\leq 1^\circ$ и интенсивность P_k дифракционного рефлекса k и интенсивность P_i дифракционного рефлекса i выполняет соотношение $0,2 \leq R \leq 0,85$, лучше $0,3 \leq R \leq 0,85$, предпочтительно, $0,4 \leq R \leq 0,85$, особенно предпочтительно $0,65 \leq R \leq 0,85$, еще более предпочтительно $0,67 \leq R \leq 0,75$ и чрезвычайно предпочтительно $R = 0,70$ до $0,75$, соответственно, $R = 0,72$, в которой R является определяемым формулой

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

соотношением интенсивности. Предпочтительно вышеприведенные рентгеновские дифрактограммы не имеют дифракционного рефлекса, максимум которого составляет $2\Theta = 50 \pm 0,3^\circ$.

Определение интенсивности дифракционного рефлекса на рентгеновской дифрактограмме ссылается в настоящей заявке на описанное в DE-A 19835247, DE-A 10122027, а также DE-A 10051419 и DE-A 10046672 определение. То же самое действительно для определения полуширины пика.

Наряду с дифракционными рефлексами h , i и k вышеприведенные рентгеновские дифрактограммы предпочтительно применяемых согласно изобретению активных масс оксидов металлов содержат еще и другие дифракционные рефлексy, пики которых имеют следующие углы дифракции (2θ):

$9,0 \pm 0,4^\circ$ (l)
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) и
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).

5

Далее имеет преимущество, если рентгеновская дифрактограмма содержит дополнительно дифракционный рефлекс, пик которого имеет угол дифракции $(2\theta) = 45,2 \pm 0,4^\circ$ (q).

10

Часто рентгеновская дифрактограмма содержит еще рефлексы $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) и $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n).

15

Далее также имеет преимущество, если определенные в формулах I и II комбинации элементов имеются как чистая i-фаза. Если каталитическая активная оксидная масса содержит также еще k-фазу, ее рентгеновская дифрактограмма содержит наряду с вышеприведенными еще другие дифракционные рефлексы, пики которых имеют следующие углы дифракции (2θ) : $36,2 \pm 0,4^\circ$ и $50 \pm 0,4^\circ$ (понятия i- и k-фазы применяются в настоящей заявке как это установлено в DE-A 10122027 и DE-A 10119933).

20

25

Если рефлексу h придают интенсивность 100, то согласно изобретению выгодно, если дифракционные рефлексы i, l, m, n, o, p, q на одинаковой шкале интенсивности имеют нижеприведенную интенсивность:

30

i: 5 до 95, часто, от 5 до 80, частично. от 10 до 60;
 l: 1 до 30;
 m: 1 до 40;
 n: 1 до 40;
 o: 1 до 30;
 p: 1 до 30 и
 q: 5 до 60.

35

40

45

Если рентгеновская дифрактограмма содержит вышеприведенные дополнительные дифракционные рефлексы, то их полуширина пика, как правило, составляет $\leq 1^\circ$.

50

Удельная поверхность применяемых согласно изобретению активных масс оксидов металлов общей формулы II или активных масс оксидов металлов, которые содержат комбинацию элементов общей формулы I, составляет от 1 до 30 м²/г (поверхность по БЭТ, азот), прежде всего тогда, когда их рентгеновская дифрактограмма выполнена как описано.

Получение описанных активных масс оксидов металлов находится в связи с цитируемыми источниками уровня техники. К ним относятся, в частности, DE-A 10122027, DE-A 10119933, DE-A 10033121, EP-A 1192987, DE-A 10029338, JP-A 2000-143244, EP-A 962253, EP-A 895809, DE-A 19835247, WO 00/29105, WO 00/29106, EP-A 529853 и EP-A 608838 (во всех примерах выполнения обоих названных последними документов в качестве метода сушки применяется распылительная сушка, например, с входной температурой от 300 до 350°C и выходной температурой от 100 до 150°C; в противотоке или в параллельном токе).

Описанные активные массы оксидов металлов могут применяться как таковые (т.е. в порошковой форме) или как отформованные в пригодные геометрические формы (см., например, оболочковый (т.е. с нанесенным на носитель катализаторным слоем) катализатор из DE-A 10051419, а также геометрические варианты из DE-A 10122027) для однозонального способа согласно изобретению. Они пригодны, в частности, для получения акролеина и/или акриловой кислоты, а также для получения акрилнитрила.

Основой для однозонального выполнения способа является то, что подлежащие применению катализаторы в состоянии катализировать все стадии способа согласно изобретению.

Его можно осуществлять в неподвижном катализаторном слое или в катализаторном псевдоожиженном слое, соответственно, кипящем слое (подвижный слой). Соответствующее описание способа имеется в документах известного уровня техники. Если способ согласно изобретению применяется для получения акриловой кислоты в однозональном режиме реактора с

неподвижным слоем, его проведение осуществляется целесообразным образом в кожухотрубном реакторе, контактные трубы которого заполнены катализатором. Вокруг контактных труб в обычном случае в качестве теплоносителя подается жидкость, как правило, солевой расплав. Альтернативно может применяться реактор с термопластинами, причем загрузка катализатора (катализаторный слой) находится в качестве плоского элемента между охлаждающими пластинами.

Реакционная газовая смесь направляется через реактор в контактных трубах или в параллельном токе или в противотоке к солевой бане. Сама солевая баня может протекать относительно контактных труб чисто параллельно. Само собой разумеется на него может накладываться также и поперечный поток. В общем солевая баня может выполнять вокруг контактных труб также и меандрообразное движение, которое, рассматривая только через реактор, направляется к реакционному газовому потоку в параллельном токе или в противотоке. Пригодные для способа согласно изобретению кожухотрубные реакторы описаны, например, в EP-A 700714 и EP-A 700893.

Различные возможные составы исходной реакционной газовой смеси для однозонального варианта способа согласно изобретению могут быть найдены в цитируемых в связи с этими вариантами способа источниках уровня техники.

Для получения акриловой кислоты состав исходной реакционной газовой смеси находится типичным образом внутри следующих пределов (молярные соотношения):

пропан : кислород : H_2O : прочие компоненты (прежде всего инертные разбавляющие газы) = 1:(0,1-10):(>0-50):(>0-50).

Предпочтительно это соотношение составляет 1:(0,5-5):(1-30):(1-30).

Вышеприведенные интервалы пригодны, в частности, тогда, когда в качестве прочих компонентов применяется преобладающе молекулярный азот. Температура реакции составляет типичным образом от 250 до 550°C (условия

аммоокисления являются сравнительно такими же, если не учитывать того, что реакционная газовая смесь дополнительно содержит аммиак (см., например, EP-A 929853).

5

Нагрузка неподвижного катализатора пропаном может составлять при однозональном варианте выполнения способа согласно изобретению, например, от 10 до 500 нл/л (неподвижный слой)-ч. Нагрузка исходной реакционной газовой смесью часто составляет от 100 до 10000 нл/л-ч, многократно от 500 до 5000 нл/л-ч.

15

От получаемой газовой смеси в качестве целевого продукта может отделяться, например, акриловая кислота, известным образом, например, как описано в DE-A 10122027. Это означает то, что из газовой смеси продукта содержащаяся в ней акриловая кислота может поглощаться, например, абсорбцией высококипящим инертным гидрофобным органическим растворителем (например, смесью из простого дифенилового эфира и дифенила, которая может содержать еще добавки, такие, как дифенилфталат). Получаемая при этом смесь из абсорбента и акриловой кислоты может затем перерабатываться известным образом ректификацией, экстракцией и/или кристаллизацией с получением чистой акриловой кислоты. Альтернативно основное отделение акриловой кислоты от газовой смеси продукта может осуществляться также и фракционирующей конденсацией, как это описано, например, в источниках DE-A 10053086, DE-A 19627847, DE-A 19740253, DE-A 19740252, DE-A 19606877 и DE-A 19740253. При этом получаемый конденсат акриловой кислоты может далее очищаться, например, фракционированной кристаллизацией (например, суспензионной кристаллизацией и/или слоистой кристаллизацией).

40

Остающаяся при основном отделении акриловой кислоты остаточная смесь содержит, в частности, непрореагировавший пропан и, необязательно непрореагировавший пропилен.

45

В зависимости от содержания в этой остаточной газовой смеси бутена-1, общих бутенов и общих C₄-углеводородов и примененного источника кислорода (будет

50

ли он чистым кислородом, содержащим кислород инертным газом или воздухом), остаточная смесь может быть как таковая рециркулирована. В случае необходимости, ее разделяют на два потока идентичного состава и рециркулируют только один частичный поток, а другой частичный поток утилизируют (например, подают на сжигание или другую утилизацию (например, изготовление синтез-газа)). Последнее может производиться также и со всем количеством остаточной газовой смеси.

При повышенном содержании нежелательных согласно изобретению C₄-компонентов и/или повышенном содержании прочих нежелательных компонентов в остаточной газовой смеси содержащийся в остаточной смеси пропан и, в случае необходимости, пропен может отделяться, например, фракционированной ректификацией под давлением (коэффициент разделения может быть выбран соответствующим образом) и затем рециркулироваться в процесс согласно изобретению и объединяться с сырым пропаном и с прочими компонентами исходной реакционной газовой смеси. В случае необходимости, с точки зрения способа согласно изобретению уже достаточно привести остаточный газ в экстракционном устройстве в контакт с абсорбирующим предпочтительно C₃-углеводороды, гидрофобным органическим растворителем (например, пропуская через него). Последующей десорбцией и/или стриппингом с воздухом (который и так необходим в качестве источника кислорода) можно высвобождать абсорбированный пропан и, в случае необходимости, пропен и снова рециркулировать в процесс согласно изобретению. Само собой разумеется акриловую кислоту можно отделять от газовой смеси продукта также и согласно описанному в DE-A 10059122 способу. Рекомендуемые для однозонального проведения способа активные массы оксидов металлов могут применяться в способе согласно изобретению также и в разбавленной тонкодисперсными, например, коллоидальными материалами, такими, как диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия, оксид циркония и оксид ниобия форме.

Весовое отношение при разбавлении может составлять до 9 (разбавитель) : 1 (активная масса). Это означает то, что весовое отношение при разбавлении составляет, например:

6 (разбавитель) : 1 (активная масса) и 3 (разбавитель) : 1 (активная масса).

Введение разбавителей может осуществляться согласно DE-A 10122027 перед
кальцинированием или после него. Для однозонального ведения способа
согласно изобретению могут применяться также и другие катализаторные
системы, как, например, описано в JP-A 3-170445.

Если способ согласно изобретению осуществляется в одной реакционной зоне,
имеет место один из случаев, при котором газовая смесь 1 и газовая смесь 2
идентичны. Способ согласно изобретению применяется при этом, в частности,
тогда, когда в газовой смеси продукта превышены границы содержания
бутена-1, а также других C₄-углеводородов.

Согласно изобретению предпочтительно проводят способ более, чем в одной
реакционной зоне, как это описано, например, в документах EP-A 938463,
EP-A 117146, DE-A 3313573, GB-A 2118939, US-A 3161670, WO 01/96270, EP-A
731077, DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519, DE-A 19837518,
DE-A 19837520, DE-A 10131297 и DE-A 10211275.

При более чем одной зоне имеется ввиду то, что при этом в первую очередь по
меньшей мере, одна стадия способа согласно изобретению проводится при
условиях, которые, по меньшей мере, частично могут быть выбраны неза-
висимо от условий, по меньшей мере, другой стадии способа согласно изобре-
тению, или, конечно только второстепенно, внутри одной и той же стадии вдоль
пути реакции осуществляются, по меньшей мере, частично независимые друг
от друга условия реакции (последнее имеет место, например, тогда, когда для
одной стадии применяется так называемый многозональный режим (регулируемыми с независимыми друг от друга температурными зонами), как это
описано, например, в B. DE-A 19948241, DE-A 19927624, DE-A 19910508,
DE-A 19910506 и DE-A 19948248). Это означает то, что, если способ согласно
изобретению включает, например, две стадии, то для первой стадии может
применяться, например, другой катализатор, соответственно, другая ката-
лизаторная загрузка, чем для второй стадии. Или же можно проводить способ

таким образом, что при применении идентичных катализаторов, соответственно, катализаторных загрузок для обеих стадий температуры реакции для обеих стадий могут выбираться и регулироваться независимо друг от друга.
5 Конечно обе возможности можно применять с наложением.

Преимущество многозонального режима проведения способа заключается в том, что оно позволяет лучшую подгонку условий реакции к требованиям отдельных стадий способа согласно изобретению.
10

Это преимущество уже известно из гетерогенно-катализируемого газофазного частичного окисления пропилена в акриловую кислоту молекулярным кислородом.
15

Оно проходит вдоль координаты реакции принципиально в две следующие друг за другом стадии, из которых первая стадия приводит к акролеину и вторая от акролеина к акриловой кислоте.
20

Это протекание реакции открывает известным образом возможность выполнения частичного окисления согласно изобретению содержащегося в газовой смеси 2 пропилена в двух расположенных последовательно зонах окисления, причем в каждой из двух зон окисления подлежащий применению оксидный катализатор может быть подогнан оптимальным образом (эта возможность подгонки позволяет также останавливать частичное окисление пропилена на высоте акролеина и выделять акролеин). Таким образом для первой зоны окисления (пропилен $\rightarrow$ акролеин), как правило, предпочтителен катализатор на основе содержащих комбинации элементов Mo-Bi-Fe оксидов металлов, в то время как для второй зоны окисления (акролеин $\rightarrow$ акриловая кислота) обычно предпочтителен катализатор на основе содержащих комбинацию элементов Mo-V оксидов металлов (например, такие, которые в настоящей заявке рекомендуются для однозонального проведения способа). В принципе эти обе стадии реакции могут проводиться в одной реакционной зоне и на одном катализаторе.
25
30
35
40
45
50

В общем при способе согласно изобретению целесообразным образом первую стадию проводят в отдельной реакционной зоне.

В случае оксидегидрирования пропана оно может осуществляться как гомогенное и/или гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование пропана в пропилен молекулярным кислородом в газовой фазе. В качестве источника молекулярного кислорода при этом может применяться воздух, чистый молекулярный кислород или обогащенный молекулярным кислородом воздух.

Если реакционную зону выполняют как гомогенное оксидегидрирование, то в принципе его проводят таким образом, как это описано в публикациях US-A 3,798,283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70(2)1991, S. 175-187, Catalysis Today 13, 1992, S. 673-678 и в заявке DE-A 19 622 331. Целесообразным источником кислорода является воздух. Температура гомогенного оксидегидрирования лежит в интервале от 300 до 700 °C, предпочтительно, в интервале от 400 до 600 °C, особенно предпочтительно, в интервале от 400 до 500 °C. Рабочее давление может составлять от 0,5 до 100 бар, в особенности, от 1 до 10 бар. Время пребывания составляет обычно 0,1 соответственно, от 0,5 до 20 секунд, предпочтительно около 0,1, соответственно, от 0,5 до 5 секунд.

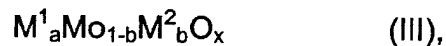
В качестве реактора может применяться трубчатая печь, как например, трубчатая печь с противотоком с дымовым газом в качестве теплоносителя или кожухотрубный реактор с солевым расплавом в качестве теплоносителя. Отношение пропана к кислороду в исходной смеси составляет предпочтительно от 0,5:1 до 40:1, в частности, от 1:1 до 6:1, более предпочтительно, от 2:1 до 5:1. Исходная смесь может включать также и другие, предпочтительно, инертные (под инертными следует в настоящей заявке понимать в общем предпочтительно такие компоненты, которые реагируют на соответствующих стадиях, по меньшей мере, на 5 мол.%, предпочтительно, менее, чем на 3 мол.% и особенно предпочтительно, менее, чем на 1 мол.%, совсем предпочтительно они вообще не реагируют), такие, как вода, диоксид углерода, монооксид углерода, азот, благородные газы, другие углеводороды (например, содержащиеся в сыром пропане побочные компоненты), и/или пропилен и т.п.,

причем здесь речь может идти о рециркулированных (круговой газ) компонентах.

Если дегидрирование пропана выполняют как гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование, его можно проводить в принципе как описано в, например, в источниках US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993) 566, Z. Huang, Shiyou Huagong, 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 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. Cortés Corberán и S. Vic Belló (Ed.), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., S. 305-313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., S. 375ff или в DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 и DE-A 19837518. При этом в качестве источника кислорода может применяться также воздух. Часто источники кислорода имеют, по меньшей мере, 90 мол.% молекулярного кислорода и многократно, по меньшей мере, 95 мол.% кислорода.

Пригодные для гетерогенно-катализируемого оксидегидрирования катализаторы не подлежат особым ограничениям. Пригодны все известные специалисту в данной области катализаторы оксидегидрирования, которые в состоянии окислять пропан в пропилен. В частности, могут применяться все приведенные в вышеупомянутых документах катализаторы оксидегидрирования. Пригодными катализаторами являются, например, катализаторы, которые включают MoVNb-оксиды или ванадилпирофосфат, в случае необходимости, с промотором. Примером для пригодного катализатора оксидегидрирования является катализатор, как он рекомендуется для однозонального проведения способа, который содержит смешанный оксид металлов с Mo, V, Te, O и X в качестве существенных составных частей, причем X является элементом, выбранным из группы, включающей ниобий, тантал, вольфрам, титан, алюминий, цирконий, хром, марганец, галлий, железо, рутений, кобальт, родий, никель, палладий,

платина, сурьма, висмут, бор, индий, кремний, лантан, натрий, литий, калий, магний, серебро, золото и церий (ср. также ЕР-А 938463 и ЕР-А 167109). Далее особенно пригодными катализаторами оксидегидрирования являются массы оксидов металлов, соответственно катализаторы А из DE-A-197 53 817 и катализаторы из DE-A 19838312, причем перечисленные в названном первом документе как предпочтительные массы оксидов металлов, соответственно, катализаторы А особенно выгодны. Это означает то, что в качестве активных масс пригодны, в частности, массы оксидов металлов общей формулы III



причем

$M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn и/или Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn и/или La,}$

$a = 0,5-1,5$

$b = 0-0,5$

а также

x = представляет собой число, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле (III).

В принципе пригодные активные массы формулы (III) могут быть получены простым образом за счет того, что из подходящего источника их элементарных основных компонентов изготавливают по возможности хорошо перемешанную, предпочтительно тонкую, составленную в соответствие с их стехиометрией, сухую смесь и эту смесь кальцинируют при температуре от 450 до 1000°C. В качестве источника элементарных основных компонентов активной массы оксидов металлов (III) пригодны такие соединения, при которых речь идет уже об оксидах и/или такие соединения, которые нагревом, по меньшей мере, в присутствии кислорода могут быть переведены в оксиды. При этом речь идет прежде всего о галогенидах, нитратах, формиатах, оксалатах, цитратах, ацетатах, карбонатах, комплексных аммониевых солях и/или гидроксидах. Хорошее перемешивание исходных соединений для получения масс оксидов металлов (III) может осуществляться в сухой форме, например, в качестве тонкого порошка, или в сырой форме, например, с водой в качестве

растворителя. Массы оксидов металлов (III) могут применяться как в порошковой форме, так и отформованными в определенные геометрические катализаторные формы, причем формование может происходить до и после заключительного кальцинирования. Могут применяться цельные катализаторы. Формование порошкообразной активной массы, соответственно, массы-предшественника может происходить также и посредством нанесения на предварительно отформованные, инертные носители катализатора. В качестве материала носителя могут при этом применяться обычные пористые или непористые оксиды алюминия, диоксид кремния, диоксид тория, диоксид циркония, карбид кремния или силикаты, причем носители могут быть регулярной или нерегулярной формы.

Для гетерогенно-катализируемого оксидегидрирования пропана температура реакции лежит предпочтительно в интервале от 200 до 600°C, в частности, в интервале от 250 до 500°C, особенно предпочтительно, в интервале от 350 до 440°C. Рабочее давление составляет предпочтительно от 0,5 до 10 бар, в частности, от 1 до 10 бар, особенно предпочтительно, от 1 до 5 бар. Рабочие давления выше 1 бара, например, от 1,5 до 10 бар, проявили себя как особенно пригодными. Как правило, гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование пропана происходит на неподвижном катализаторном слое. Последний засыпается целесообразным образом в трубы кожухотрубного реактора, как это описывается, например, в EP-A-0 700 893 и в EP-A-0 700 714, а также в цитируемых в этих документах литературных источниках. Среднее время пребывания реакционной газовой смеси в катализаторной засыпке составляет целесообразным образом от 0,5 до 20 секунд. Отношение пропана к кислороду варьируется с желаемой конверсией и селективностью катализатора и лежит целесообразным образом в интервале от 0,5:1 до 40:1, в частности, от 1:1 до 6:1, особенно предпочтительно, от 2:1 до 5:1. Как правило, селективность пропилена снижается с повышающейся конверсией пропана. Предпочтительно реакция превращения пропана в пропилен проводится таким образом, что достигается относительно низкая конверсия пропана при высокой селективности к пропилену. Особенно предпочтительно конверсия пропана лежит в интервале от 5 до 40 мол.%, часто в интервале от 10 до 30 мол.%. При этом понятие „конверсия пропана“ означает долю подведенного пропана (сумму из

содержащегося в сыром пропане и возможно в рециркулированном циркулирующем газе пропана, которая превращается при одном проходе). Как правило, селективность образования пропилена составляет от 50 до 98 мол.%,
5 предпочтительно, от 80 до 98 мол.%, причем понятие „селективность“ обозначает моли пропилена, которые получают на моль превращенного пропана, выраженные в молярных процентах.

10 Как правило, примененная при окислительном дегидрировании пропана исходная смесь содержит от 5 до 95 мол.% пропана (в пересчете на 100 мол.% исходной смеси). Наряду с пропаном и кислородом исходная смесь для
15 гетерогенно-катализируемого оксидегидрирования может включать другие, в частности, инертные компоненты, такие, как диоксид углерода, монооксид углерода, азот, благородные газы, другие углеводороды, например, содержа-
20 щиеся в сыром пропане побочные компоненты и/или пропилен. Гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование может также проводиться в присутствии разбавителей, например, водяного пара.

25 Для проведения гомогенного оксидегидрирования или гетерогенно-катализируемого оксидегидрирования пропана может применяться любая конфигурация реакторов, известная специалисту в данной области. Например, оксидегидри-
30 рование может проводиться в одном единственном реакторе или в каскаде из двух или более реакторов, между которыми, в случае необходимости, подводится кислород. Также имеется возможность комбинировать гомогенное и
35 гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование друг с другом.

В качестве возможных компонентов смесь продукта оксидегидрирования пропана согласно изобретению может содержать к примеру следующие
40 компоненты: пропилен, пропан, диоксид углерода, монооксид углерода, воду, азот, кислород, этан, этен, метан, акролеин, акриловую кислоту, этиленоксид, бутан (например, н-бутан или изо-бутан), уксусную кислоту, формальдегид,
45 муравьиную кислоту, пропиленоксид и бутены (например, бутен-1). Полученная при оксидегидрировании пропана согласно изобретению смесь продукта содержит типичным образом: от 5 до 10 мол.% пропилена, от 0,1 до 2 мол.%
50 монооксида углерода, от 1 до 3 мол.% диоксида углерода, от 4 до 10 мол.%

воды, от 0 до 1 мол.% азота, от 0,1 до 0,5 мол.% акролеина, от 0 до 1 мол.% акриловой кислоты, от 0,05 до 0,2 мол.% уксусной кислоты, от 0,01 до 0,05 мол.% формальдегида, от 1 до 5 мол.% кислорода, от 0,1 до 1,0 мол.% других
5 вышеприведенных компонентов, а также в качестве остатка в основном пропан, все в пересчете на 100 мол. смеси продукта.

10 В общем дегидрирование пропана в первой реакционной зоне может осуществляться также и как гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана при исключении кислорода, как это описано в публикациях DE-A 3313573, WO 01/96270, DE-A 10131297 или DE-A 10211275 или как описано ниже.

15 В связи с тем, что реакция гетерогенно-катализируемого дегидрирования протекает при увеличении объема, конверсия может быть повышена посредством снижения парциального давления продуктов. Это может быть
20 достигнуто простым образом, например, дегидрированием при пониженном давлении и/или подмешиванием в основном инертных разбавляющих газов, например, водяного пара, который для реакции дегидрирования в нормальном
25 случае представляет собой инертный газ. Разбавление водяным паром обуславливает как еще одно преимущество, как правило, сниженное коксование применяемого катализатора, так как водяной пар реагирует с
30 образовавшимся коксом по принципу газификации угля. Кроме того, водяной пар в качестве разбавляющего газа может также применяться в последующей, по меньшей мере, одной зоне окисления и/или аммоксисления (в настоящем
35 описании в качестве сокращенного обозначения также обозначает как, по меньшей мере, одна частичная зона). Водяной пар можно также простым образом отделять частично или полностью из смеси продукта дегидрирования
40 (например конденсацией), что дает возможность при дальнейшем применении получаемой при этом модифицированной смеси продукта в, по меньшей мере, одной частичной зоне повысить долю разбавляющего газа N₂. Другими
45 пригодными для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана разбавителями являются, например, CO, метан, этан, CO₂, азот и благородные газы, такие, как He, Ne и Ar. Все названные разбавители могут применяться как
50 таковые или в форме различных смесей. Преимущество дает то, что названные разбавители, как правило, являются пригодными в, по меньшей мере, одной

частичной зоне разбавителями. В общем, как уже было сказано, предпочтительны ведущие себя инертно разбавители (т.е. химически изменяющиеся менее чем на 5 мол.%, предпочтительно, менее, чем на 5 мол.% и еще лучше менее, чем на 1 мол.%). В принципе для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана пригодны все известные из уровня техники катализаторы дегидрирования. Они могут быть грубо разделены на две группы, а именно, на такие, которые оксидную природу (например, оксид хрома и/или оксид алюминия) и на такие, которые состоят из, по меньшей мере, одного, осажденного, как правило, на оксидный носитель, как правило, сравнительно благородного металла (например, платины).

Среди прочего могут применяться все катализаторы дегидрирования, которые рекомендуются в публикациях WO 01/96270, EP-A 731077, DE-A 10211275, DE-A 10131297, 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, а также DE-A 199 37 107. В особенности, могут применяться как катализатор согласно примеру 1, примеру 2, примеру 3, так и примеру 4 заявки DE-A 199 37 107.

При этом речь идет о катализаторах дегидрирования, которые содержат от 10 до 99,9 вес.% диоксида циркония, от 0 до 60 вес.% оксида алюминия, диоксида кремния и/или диоксида титана и от 0,1 до 10 вес.%, по меньшей мере, одного элемента первой и второй главных групп, элемента третьей побочной группы, элемента восьмой побочной группы Периодической системы, лантан и/или олово, при условии, что сумма весовых процентов дает 100 вес.%.

Для проведения гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана в принципе пригодны все известные из уровня техники типы реакторов и варианты способа. Описания таких вариантов содержатся, например, во всех цитированных в отношении катализаторов дегидрирования публикаций уровня техники.

Сравнительно подробное описание пригодных согласно изобретению способов дегидрирования содержит также публикация "Catalytica® Studies Division,

Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A..

5

Характерным для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана является то, что оно протекает эндотермически. Это означает то, что требуемая для установки необходимой температуры реакции теплота (энергия) должна или подводиться к исходной реакционной смеси перед и/или в ходе катализируемого дегидрирования.

15

Далее типично в частности для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана вследствие высокой требуемой температуры то, что образуются в малых количествах высококипящие высокомолекулярные органические соединения вплоть до углерода, которые осаждаются на поверхность катализатора и вследствие этого деактивируют его. Для снижения этих отрицательных сопутствующих явлений подлежащую пропусканию по поверхности катализатора для гетерогенно-катализируемого дегидрирования, содержащую пропан реакционную смесь разбавляют водяным паром. Осаждающийся углерод при таких условиях уничтожается полностью или частично по принципу газификации углерода.

30

Другая возможность удаления осадившихся углеродных соединений состоит в пропускании через катализатор дегидрирования время от времени при высокой температуре содержащего кислород газа и этим как бы в сжигании осадившегося углерода. Подавление образования углеродных отложений возможно также и за счет того, что к подлежащему гетерогенно-катализируемому дегидрированию пропану, прежде чем он пропускается при высокой температуре через катализатор дегидрирования, примешивают молекулярный водород.

35

40

Само собой разумеется имеется также возможность добавлять к подлежащему гетерогенно-катализируемому дегидрированию пропану водяной пар и молекулярный кислород в смеси. Добавка молекулярного водорода к гетерогенно-катализируемому дегидрированию пропана снижает нежелательное образование аллена (пропадиена), пропина и ацетилена в качестве побочных продуктов.

45

50

Пригодной формой реактора для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана является катализатор с неподвижным слоем, соответственно, кожухотрубный реактор. Это означает то, что катализатор дегидрирования находится в реакционной трубе или в пучке реакционных труб в качестве неподвижного слоя. Реакционные трубы обогреваются за счет того, что в окружающем реакционные трубы пространстве сжигается газ, например, углеводород, такой как метан. Выгодным является применение этой прямой формы нагрева контактных труб только на прибл. первых от 20 до 30 % неподвижного катализаторного слоя и оставшуюся длину катализаторного слоя нагревать на требуемую температуру реакции высвобождающейся в рамках сжигания теплотой излучения. Этим путем достигается почти изотермическое ведение реакции. Пригодные диаметры реакционных труб составляют прибл. 10 до 15 см. Типичный кожухотрубный реактор дегидрирования включает от 300 до 1000 реакционных труб. Температура внутри реакционных труб лежит в интервале от 300 до 700°C, предпочтительно в интервале от 400 до 700°C. Исходная газовая реакционная смесь подводится к трубчатому реактору предпочтительно предварительно нагретой на температуру реакции. Возможно то, что газовая смесь продукта покидает реакционную трубу с лежащей на 50 до 100°C ниже температурой. Эта выходная температура может быть и выше или лежать на одинаковом уровне. В рамках вышеприведенного ведения способа целесообразно применение оксидных катализаторов дегидрирования на основе оксида хрома и/или алюминия. Часто не применяют никакого разбавляющего газа, а исходят из одного сырого пропана в качестве исходного реакционного газа. Также и катализатор дегидрирования применяется в большинстве случаев не разбавленным.

В крупных технических масштабах можно параллельно эксплуатировать несколько (например, три) таких кожухотрубных реактора. При этом согласно изобретению два этих реактора находятся в режиме дегидрирования, в то время как в третьем реакторе регенерируется катализаторный слой, без того, что эксплуатация затруднена, по меньшей мере, в одной частичной зоне.

Такое ведение способа целесообразно, например, в известном из литературы способе дегидрирования пропана БАСФ-Линде. Согласно изобретению однако важно, что применение такого кожухотрубного реактора для способа по изобретению достаточно.

Такое ведение способа применимо также и при так называемом процессе "steam active reforming (STAR) process", который был разработан фирмой Phillips Petroleum Co. (см. например, US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 и US-A 5 389 342). В качестве катализатора дегидрирования в STAR-процессе применяется с успехом содержащая промоторы платина на цинковой (магние- вой) шпильке в качестве носителя (ср., например, US-A 5 073 662). В отличие от способа дегидрирования БАСФ-Линде подлежащий дегидрированию пропан при STAR-процессе разбавляется водяным паром. Типичным является молярное отношение водяного пара к пропану в интервале от 4 до 6. Исходное давление реактора составляет часто от 3 до 8 атм и температура реакции выбирается целесообразным образом от 480 до 620 °C. Нагрузка на катализатор полной реакционной газовой смесью составляет от 0,5 до 10 ч⁻¹ (LHSV).

Гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана может проводиться также и в подвижном слое. Например, подвижный катализаторный слой может быть размещен в реакторе с радиальным потоком. В нем катализатор медленно движется сверху вниз, в то время как реакционная газовая смесь течет радиально. Такое ведение способа применяется, например, в так называемом способе дегидрирования UOP-Oleflex. В связи с тем, что при этом способе процесс ведут как бы адиабатически, целесообразно применять несколько последовательно подключенных реакторов в качестве каскада (типичным образом до четырех реакторов). Посредством этого можно избежать слишком высоких температур реакционной газовой смеси и на выходе реактора (при адиабатическом процессе исходная реакционная газовая смесь выполняет роль теплоносителя, от теплосодержания которого зависит спад реакционной температуры) и несмотря на это достигается хорошая общая конверсия.

Когда катализаторный слой покинул реактор с подвижным слоем, он подается на регенерирование и затем применяется заново. В качестве катализатора

дегидрирования для этого способа может применяться, например, шарообразный (сферический) катализатор дегидрирования, который по существу состоит из платины на шарообразном носителе из оксида алюминия. При UOP-варианте к подлежащему дегидрированию пропану подается водород, чтобы предотвратить преждевременное старение катализатора. Рабочее давление типичным образом составляет от 2 до 5 атм. Отношение водорода к пропану (молярное) составляет целесообразным образом от 0,1 до 1. Температура реакции лежит предпочтительно в интервале от 550 до 650°C и нагрузка на катализатор реакционной газовой смесью составляет прибл. от 2 до 6 ч⁻¹.

При описанном способе на подвижном катализаторном слое геометрическая форма катализатора может быть шарообразной, однако также и цилиндрической (полый или сплошной) или же может иметь другую форму.

В качестве еще одного варианта гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана публикация „Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 а, N1“ описывает возможность гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана в псевдоожигенном слое, при котором пропан не разбавляется.

Согласно изобретению при этом могут эксплуатироваться, например, два псевдоожигенных слоя рядом друг с другом, из которых один может время от времени находиться в состоянии регенерирования без негативного воздействия на общий процесс. В качестве активной массы при этом применяется оксид хрома на оксиде алюминия. Рабочее давление составляет типичным образом от 1 до 2 атм и температура дегидрирования составляет, как правило, от 550 до 600°C. Требуемая для гидрирования теплота вводится в реакционную систему за счет того, что катализатор дегидрирования предварительно нагревается до температуры реакции. Вышеописанное ведение дегидрирования известно в литературе также как способ Snamprogetti-Yarsintez (Снампрогетти-Ярсинтец).

Альтернативно к вышеописанным способам гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана может осуществляться при исключении кислорода способом, разработанным фирмой ABB Lummus Crest (см. публикацию Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

Для описанных до сих пор способов гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана при исключении кислорода общим является то, что они проводятся при конверсиях пропана ≥ 30 мол.% (как правило, ≤ 60 мол.%) (в пересчете на однократный проход реакционной зоны). Согласно изобретению имеет преимущество такое выполнение, при котором достигается конверсия пропана от ≥ 5 мол.% до ≤ 30 мол.% или ≤ 25 мол.%. Это означает то, что гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана может осуществляться также и при конверсии пропана от 10 до 20 мол.% (конверсия в пересчете на однократный проход реакционной зоны). Это среди прочего происходит от того, что оставшееся количество непрореагировавшего пропана в последующей, по меньшей мере, одной частичной зоне в основном действует как инертный разбавляющий газ и позже может почти полностью без потерь возвращаться в зону дегидрирования и/или в, по меньшей мере, одну частичную зону.

Для реализации вышеприведенной конверсии пропана имеет преимущество проводить его гетерогенно-катализируемое дегидрирование при рабочем давлении от 0,3 до 3 атм. Далее имеет преимущество разбавлять подлежащий гетерогенно-катализируемому дегидрированию пропан водяным паром. Теплоемкость воды позволяет, с одной стороны, компенсировать часть действия эндотермии дегидрирования и, с другой стороны, разбавление водяным паром снижает парциальное давление исходного и конечного продукта, что хорошо отражается на положении равновесия дегидрирования. Далее применение водяного пара, как уже было упомянуто, выгодно воздействует на долговечность содержащих благородные металлы катализаторов дегидрирования. При необходимости в качестве еще одного компонента может добавляться молекулярный водород. Молярное отношение молекулярного водорода к пропану при этом составляет ≤ 5 . В соответствие с этим молярное отношение водяного пара к пропану со сравнительно малой конверсией пропана ≥ 0 до 30, может составлять целесообразным образом от 0,1 до 2 и лучше от 0,5 до 1. Как предпочтительно для способа согласно изобретению с низкой конверсией пропана проявило себя также и то, что при однократном проходе через реактор реакционного газа расходуется только небольшое количество тепла и для

достижения конверсии при однократном проходе реактора достаточны сравнительно низкие температуры реакции.

5 Таким образом может давать преимущество проведение дегидрирования пропана со сравнительно низкой конверсией пропана (как бы) адиабатически. Это означает то, что исходную реакционную газовую смесь сначала нагревают
10 до температуры от 500 до 700°C (соответственно, от 550 до 650°C) (например, прямым нагревом окружающей стенки). В обычном случае тогда будет достаточен единственный адиабатический проход через катализаторный слой, чтобы достичь желаемой конверсии, причем реакционная смесь будет
15 охлаждаться приibl. на 30°C до 200°C (в зависимости от конверсии и разбавления). Присутствие водяного пара в качестве теплоносителя проявляется с точки зрения адиабатического процесса положительно. Низкая температура реакции обеспечивает более высокую долговечность применяемого катали-
20 заторного слоя.

25 В принципе гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана может проводиться со сравнительно низкой конверсией пропана, будет ли это адиабатический или изотермический процесс, как в реакторе с неподвижным катализаторным слоем, так и в реакторе с подвижным или псевдоожиженным
30 слоем.

Следует отметить, что при способе согласно изобретению для его реализации, в частности, в адиабатическом режиме, достаточно одного реактора типа
35 шахтой печи в качестве реактора с неподвижным слоем, через который реакционная газовая смесь пропускается аксиально и/или радиально.

40 В простейшем случае при этом речь идет об одном единственном замкнутом реакционном объеме, например, емкости, внутренний диаметр которой составляет от 0,1 до 10 м, возможно также, от 0,5 до 5 м и в котором катали-
45 заторный слой нанесен на несущее устройство (например, на колосниковую решетку). Через загруженный катализатором реакционный объем, который в адиабатическом режиме теплоизолирован, аксиально пропускается горячий, содержащий пропан реакционный газ. Геометрическая форма катализатора
50

может при этом быть как шарообразной (сферической), так и кольцевой или в форме жгутов. Так как в этом случае реакционный объем реализован очень выгодным в отношении затрат аппаратом, предпочтительны все геометрические формы катализатора, которые имеют низкую потерю давления. Ими являются, прежде всего, геометрические формы катализатора, которые приводят к большим полым объемам или выполнены структурно, например, монолиты, соответственно, элементы сотовой структуры. Для осуществления радиального тока содержащего пропана реакционного газа реактор может состоять, например, из двух находящихся в оболочке, вставленных концентрически друг в друга, цилиндрических колосниковых решеток и катализаторный слой находится в их кольцевом зазоре. В адиабатическом случае оболочка была бы, в случае необходимости, термически изолирована.

В качестве катализаторной загрузки для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана со сравнительно низкой конверсией пропана при однократном проходе пригодны, в частности, приведенные в DE-A 199 37 107, все описанные как примеры катализаторы.

По прохождении продолжительного времени эксплуатации вышеприведенные катализаторы могут регенерироваться, например, простым образом за счет того, что при входной температуре от 300 до 600°C, часто, при температуре от 400 до 550°C, через катализаторный слой пропускают сначала на первой стадии регенерирования разбавленный азотом и/или водяным паром (предпочтительно) воздух. Нагрузка катализатора газом регенерирования может при этом составлять, например, от 50 до 10000 ч⁻¹ и содержание кислорода в газе регенерирования составляет от 0,5 до 20 об.%.
На последующей стадии регенерирования при в остальном одинаковых условиях в качестве газа регенерирования может применяться воздух. С технологической точки зрения рекомендуется прополаскивать катализатор перед его регенерацией инертным газом (например, N₂).

В заключение, как правило, рекомендуется регенерировать в остальном при одинаковых условиях с помощью еще чистого молекулярного водорода или

разбавленного инертным газом (предпочтительно, водяным паром) молекулярного водорода (содержание водорода должно составлять ≥ 1 об.%).

5 Гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана со сравнительно низкой конверсией пропана (≤ 30 мол.%) может производиться во всех случаях при
10 одинаковых нагрузках на катализатор (что касается как реакционного газа в общем, так и содержащегося в нем пропана), что и варианты с высокой конверсией пропана (> 30 мол.%). Эта нагрузка реакционным газом может
15 составлять, например, от 100 до 10000 ч⁻¹, часто, от 300 до 5000 ч⁻¹, т.е. многократно, прибл. от 500 до 3000 ч⁻¹.

Особенно удачно гетерогенно-катализируемое дегидрирование пропана с
20 малой конверсией пропана осуществляется в реакторе с хордовой насадкой.

Он содержит последовательно в пространстве более одного катализирующего
25 дегидрирование катализаторного слоя. Число катализаторных слоев может составлять от 1 до 20, целесообразным образом, от 2 до 8, а также от 3 до 6. Катализаторные
30 слои расположены предпочтительно радиально или аксиально. С технологической точки зрения целесообразно в таком реакторе с хордовой насадкой применять тип неподвижного катализаторного слоя.

В самом простом случае неподвижные катализаторные слои расположены в
35 реакторе с хордовой насадкой аксиально или в кольцевых зазорах вставленных концентрически друг в друга цилиндрических колосниковых решеток. Возможно также размещать кольцевые зазоры в сегментах друг над другом и газ после
40 радиального прохода в одном сегменте подавать в следующий лежащий выше или ниже сегмент.

Целесообразным образом реакционная газовая смесь на ее пути от одного
45 катализаторного слоя к следующему катализаторному слою, подвергается промежуточному нагреву в реакторе с хордовой насадкой, например, перепуском через нагретые горячим горючим газом ребра теплообменника или пропус-
50 канием через нагретые горючим газом трубы.

Если реактор с хордовой насадкой эксплуатируется адиабатически, для желаемой конверсии пропана (≤ 30 мол.%) в частности, при применении описанных в DE-A 199 37 107 катализаторов, в частности, приведенных там 5 примеров форм выполнения, достаточно подавать в реактор дегидрирования реакцию газовую смесь, предварительно нагретую на температуру от 450 до 550 °C, и внутри реактора с хордовой насадкой удерживать этот темпе- 10 ратурный интервал. Это означает то, что общее дегидрирование пропана можно осуществлять при крайне низких температурах, что выгодно отражается на срок службы катализаторных слоев между двумя процессами регенерирования. 15

Еще удачнее такое выполнение, при котором каталитическое дегидрирование проводится автотермически, т.е., например, вышеописанный промежуточный 20 нагрев проводится прямым путем (автотермический режим). Для этого к реакционной газовой смеси добавляется или уже перед проходом через первый катализаторный слой и/или между последующими катализаторными слоями в ограниченном объеме молекулярный кислород. В зависимости от примененного 25 катализатора дегидрирования вызывается такое ограниченное сжигание содержащихся в реакционной газовой смеси углеводородов, в случае необходимости, уже осадившегося на поверхность катализатора угля, соответственно, углеподобных соединений и/или образовавшегося в процессе гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана и/или добавленного к 30 реакционной газовой смеси водорода (с точки зрения техники применения может быть целесообразным ввод в катализатор с хордовой насадкой катализаторных слоев, которые загружены катализатором, который специ- 35 фически (селективно) катализирует сжигание водорода (и/или углеводорода) (в качестве таких катализаторов пригодны, например, описанные в документах 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 и US-A 5 563 314 катализаторы, например, такие катализатор- 40 ные слои могут размещаться в реакторе с хордовой насадкой попеременно с содержащими катализатор дегидрирования слоям. Высвободившаяся при этом теплота реакции позволяет как бы автотермическим образом почти изотерми- 45 ческий режим гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана. С повышающимся выбранным временем пребывания реакционного газа в катали- 50

заторном слое обеспечивается дегидрирование пропана при снижающейся или в основном константной температуре, что приводит к особенно продолжительному сроку службы между двумя процессами регенерирования.

5

Как правило, загрузку кислорода следует проводить таким образом, что содержание кислорода реакционной газовой смеси, в пересчете на содержащееся в ней количество пропана и пропилена, составляет от 0,5 до 30 об.%. В качестве источника кислорода пригодны при этом чистый молекулярный кислород или разбавленный инертным газом, например, CO, CO₂, N₂, благородными газами, кислородом, в частности, воздухом. Образующиеся горючие газы как правило действуют дополнительно разбавляюще и вследствие этого содействуют гетерогенно-катализируемому дегидрированию пропана.

10

15

20

25

30

Изотермия гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана может быть усовершенствована за счет того, что в реакторе с хордовой насадкой в пространствах между катализаторными слоями размещают закрытые, перед их заполнением предпочтительно, однако необязательно вакуумированные насадки (например, трубчатые). Подобные насадки могут также ставиться в соответствующий катализаторный слой. Эти насадки содержат пригодные твердые вещества или жидкости, которые испаряются или плавятся выше определенной температуры и при этом расходуют теплоту и там, где эта температура понижается, снова конденсируются и при этом высвобождают теплоту.

35

40

45

Одна возможность нагрева исходной реакционной газовой смеси для гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана на необходимую температуру реакции состоит в том, что часть содержащегося в смеси пропана и/или H₂ сжигают (например, на пригодном, действующем селективно, катализаторе сжигания, например, простым перепуском и/или пропусканием) и посредством высвобожденной таким образом теплоты сжигания производят нагрев на желаемую температуру реакции. Образующиеся продукты сжигания, такие, как CO₂, H₂O, а также сопровождающий требующийся для сжигания молекулярный кислород N₂ образуют предпочтительно инертные разбавляющие газы.

50

Особенно предпочтительно вышеприведенное сжигание водорода можно осуществлять как описано в документе DE-A 10211275. В этом способе непрерывного гетерогенно-катализируемого частичного дегидрирования пропана в газовой фазе предусматриваются следующие стадии

- к реакционной зоне непрерывно подводят реакционный газ, содержащий подлежащий дегидрированию пропан,
- реакционный газ в реакционной зоне пропускают через, по меньшей мере, один катализаторный слой, в котором посредством каталитического дегидрирования образуется молекулярный водород и, по меньшей мере, частично пропилен,
- к реакционному газу перед и/или после входа в реакционную зону добавляют, по меньшей мере, один газ, содержащий молекулярный кислород
- молекулярным кислородом в реакционной зоне окисляют содержащийся в реакционном газе молекулярный водород частично в водяной пар и
- из реакционной зоны забирают газ, который содержит молекулярный водород, водяной пар, пропилен и пропан,

который отличается тем, что забранный из реакционной зоны газ разделяют на две части количества идентичного состава и одну из обеих частей рециркулируют в качестве циркуляционного газа в зону дегидрирования и другую часть согласно изобретению применяют далее в качестве газовой смеси 1.

Этот вариант способа предпочтителен особенно тогда, когда в зону дегидрирования в качестве еще одного источника пропана наряду с сырым пропаном вводят происходящий, по меньшей мере, из одной частичной зоны, содержащий пропан и, в случае необходимости, пропилен, циркуляционный газ (который, в случае необходимости, подвергают отделению побочных компонентов (например, таких C₄-углеводородов, как бутен-1)). Это действительно прежде всего тогда, когда при этом варианте способа

циркуляционный газ образует единственный источник кислорода для сжигания водорода.

5 Образовавшаяся в рамках гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана газовая смесь содержит при способе согласно изобретению, как правило, пропан, пропен, молекулярный водород, N_2 , H_2O , метан, этан, этилен, 10 бутен-1, прочие бутаны и другие C_4 -углеводороды (н-бутан, изо-бутан, бутадиен и т.п.), CO и CO_2 . Такая смесь находится, как правило, под давлением от 0,3 до 10 атм и часто имеет температуру от 400 до 500°С, в предпочтительных случаях от 450 до 500°С.

15 В то время, как в документах EP-A 117 146, DE-A 3 313 573 и US-A 3 161 670 рекомендуется применять образовавшуюся при гетерогенно-катализируемом дегидрировании пропана газовую смесь (газовую смесь 1) как таковую для 20 загрузки в, по меньшей мере, одну частичную зону, согласно изобретению целесообразно от газовой смеси (газовой смеси 1) оксидегидрирования и/или дегидрирования перед ее дальнейшим применением для загрузки, по меньшей мере, одной частичной зоны, отделять, по меньшей мере, частичное количество содержащихся в ней, в случае необходимости, C_4 -углеводородов (например, бутена-1, н-бутана, изо-бутана, других бутенов, бутадиенов и т.п.). 25 Если газовая смесь 1 содержит водород, упомянутое отделение может осуществляться одновременно с, по меньшей мере, частичным отделением водорода или такое отделение водорода может производиться заранее.

30 Последнее может осуществляться за счет того, что газовую смесь 1, в случае необходимости, после того, как она охладилась в косвенном теплообменнике (целесообразным образом забранная при этом теплота может применяться для 35 нагрева необходимого для способа согласно изобретению загрузочного газа) пропускают через, как правило, выполненную в виде трубы мембрану, которая пропускает только молекулярный водород. Отделенный таким образом 40 молекулярный водород может, при потребности, частично рециркулироваться в процесс гетерогенно-катализируемого дегидрирования пропана или же подводиться для прочих целей использования. Например, он может сжигаться в 45 топливных элементах.

Альтернативно частичное или полное отделение водорода может осуществляться частичной конденсацией, адсорбцией и/или ректификацией (предпочтительно под давлением). Частичное или полное отделение молекулярного водорода от газовой смеси продукта (газовой смеси 1) может производиться при способе согласно изобретению также и посредством его селективного (например, гетерогенно-катализируемого) сжигания с молекулярным кислородом. Образующаяся при этом вода реакции может отделяться частично или полностью или может оставаться в газовой смеси, так как она может выступать в, по меньшей мере, одной частичной зоне в качестве разбавляющего средства. Пригодные для этого катализаторы описываются, например, в US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 553 0171, US-A 5 527 979 и US-A 5 563 314.

Селективное сжигание молекулярного водорода может происходить как уже во время гетерогенно-катализируемого дегидрирования как бы *in situ*, например, окислением с помощью добавленного дополнительно к катализатору дегидрирования восстанавливаемого оксида металла, как это описано в EP-A 832 056.

Согласно изобретению является целесообразным предварительное отделение и/или соотделение, по меньшей мере, 10 мол.%, или, по меньшей мере, 25 мол.%, часто, по меньшей мере, 35 мол.%, или, по меньшей мере, 50 мол.%, предпочтительно, по меньшей мере, 75 мол.% и часто общего количества образовавшегося в рамках гетерогенно-катализируемого дегидрирования молекулярного водорода прежде, чем оставшаяся газовая смесь (газовая смесь 1') применяется для загрузки, по меньшей мере, одной частичной зоны. При необходимости, от газовой смеси 1 перед ее дальнейшей переработкой в, по меньшей мере, одной частичной зоне отделяется возможно содержащаяся вода (например, конденсированием). Само собой разумеется при потребности, в рамках отделения молекулярного водорода и/или C₄-углеводородов, таких, как бутен-1 и т.п. может производиться также и отделение других, отличных от пропилена и пропана компонентов газовой смеси продукта (газовой смеси 1).

Простая возможность для этого заключается в том, что предпочтительно охлажденная (предпочтительно до температуры от 10 до 70°C), газовая смесь 1, например, при давлении от 0,1 до 50 атм и температуре от 0 до 100°C, приводится в контакт с (предпочтительно высококипящим) органическим растворителем (предпочтительно гидрофобным), в котором предпочтительно абсорбируются пропан и пропен (например, простым пропусканием).
Посредством последующей десорбции, ректификации и/или стриппинга инертным относительно, по меньшей мере, одной частичной зоны и/или необходимым в этой реакционной зоне в качестве реагента газом (например, воздухом) регенерируется пропан и пропен в смеси в очищенной форме и применяется для загрузки, по меньшей мере, одной частичной зоны (как уже упомянуто выше, в случае стриппинга воздухом полученная при этом газовая смесь 1' может быть идентичной с газовой смесью 2, т.е. может как таковая применяться непосредственно для загрузки, по меньшей мере, одной частичной зоны). Содержащий, в случае необходимости, молекулярный водород отходной газ абсорбции можно, например, подвергать мембранному отделению и тогда, при необходимости, применять отделенный водород для гетерогенно-катализируемого дегидрирования.

Конечно коэффициент разделения C₃-углеводородов/C₄-углеводородов в вышеприведенном способе разделения сравнительно ограничен и часто не достаточен для потребностей способа согласно изобретению.

В качестве альтернативы для вышеописанной стадии разделения посредством абсорбции для способа согласно изобретению часто предпочтительна адсорбция с переменным давлением или ректификация под давлением.

В качестве абсорбента для вышеописанного абсорбционного разделения пригодны в принципе все абсорбенты, которые в состоянии абсорбировать пропан и пропен. При абсорбенте речь идет предпочтительно об органическом растворителе, который предпочтительно является гидрофобным и/или высококипящим. Предпочтительно этот растворитель имеет точку кипения (при нормальном давлении 1 атм) , по меньшей мере, 120°C, преимущественно, по меньшей мере, 180 °C, предпочтительно, от 200 до 350°C, в частности, от 250

до 300°C, еще более предпочтительно от 260 до 290°C. Целесообразным образом точка воспламенения (при нормальном давлении 1 атм) составляет более 110°C. В общем в качестве абсорбента пригодны относительно неполярные органические растворители, как например, алифатические углеводороды, который предпочтительно не содержат обращенных наружу полярных групп, а также ароматические углеводороды. В общем желательно, чтобы абсорбент имел по возможности высокую точку кипения при одновременно по возможности высокой растворимости пропана и пропена. В качестве абсорбентов следует привести алифатические углеводороды, например, C₈-C₂₀-алканы -алкены, или ароматические углеводороды, например, фракции минеральных масел от дистилляции парафина или простой эфир с объемными (стерически сложными) группами на О-атоме, или их смеси, причем к ним может добавляться полярный растворитель, как например, описанный в DE-A 43 08 087 1,2-диметилфталат. Далее пригодны сложные эфиры бензойной кислоты и фталевой кислоты с неразветвленными, содержащими от 1 до 8 атомов углерода алканоллами, такими, как сложный н-бутиловый эфир бензойной кислоты, сложный метиловый эфир бензойной кислоты, сложный этиловый эфир бензойной кислоты, сложный диметиловый эфир фталевой кислоты, сложный диэтиловый эфир фталевой кислоты, а также так называемые теплонесущие масла, такие, как дифенил, простой дифениловый эфир и смеси из дифенила и простого дифенилового эфира или их хлорпроизводные и триарилалкены, например, 4-метил-4'-бензил-дифенилметан и его изомеры, 2-метил-2'-бензилдифенилметан, 2-метил-4'-бензилдифенилметан и 4-метил-2'-бензилдифенилметан и смеси таких изомеров. Пригодным абсорбентом является смесь растворителей из дифенила и простого дифенилового эфира, предпочтительно, в азеотропном составе, в частности, из 25 вес.% дифенила (бифенила) и прибл. 75 вес.% простого дифенилового эфира, например, имеющегося в продаже Diphyl® (например, фирмы Bayer Aktiengesellschaft). Часто эта смесь растворителей содержит дополнительно растворитель, такой, как диметилфталат в количестве от 0,1 до 25 вес.%, в пересчете на общую смесь растворителей. Особенно пригодными абсорбентами являются октаны, нонаны, деканы, ундеканы, додеканы, тридеканы, тетрадеканы, пентадеканы, гексадеканы, гептадеканы и октадеканы, причем особенно пригодными проявили себя тетрадеканы. Благоприятным является, если применяемый

абсорбент, с одной стороны, имеет вышеприведенную точку кипения, однако, с другой стороны, одновременно не слишком высокий молекулярный вес. Молекулярный вес предпочтительно абсорбента составляет ≤ 300 г/мол.

Пригодны также описанные в DE-A 33 13 573 парафиновые масла с атомами углерода от 8 до 6. Примерами для пригодных, имеющих в продаже продуктов являются поставляемые фирмой Haltermann продукты Halpasole i, например, Halpasol 250/340 i и Halpasol 250/275 i, а также масла для печатных красок под названием PKWF и Printosol. Особенно предпочтительны свободные от ароматических соединений продукты, например, типа PKWFaf.

Проведение абсорбции не подлежит никаким ограничениям. Могут применяться все известные специалисту в данной области способы и условия. Предпочтительно газовая смесь приводится в контакт с абсорбентом при давлении от 1 до 50 бар, предпочтительно, от 2 до 20 бар, более предпочтительно, от 5 до 10 бар и при температуре от 0 до 100°C, в частности, от 30 до 50°C. Абсорбция может производиться как в колоннах, так и в тушильных аппаратах. При этом можно работать в противотоке или в параллельном токе. Пригодными абсорбционными колоннами являются, например, тарельчатые колонны (с колпачковыми тарелками и/или сетчатыми тарелками), колонны со структурированными насадками (например, листовые насадки с удельной поверхностью от 100 до 1000, или до 750 м²/м³, например, Mellapak® 250 Y) и насадочные колонны (например, заполненные насадками Рашига). Также могут применяться башенные градири и скрубберы, графитовый блочный абсорбер, поверхностный абсорбер, такой, как тонко- и толстослойный абсорбер, а также тарельчатый скруббер и ротационный скруббер. К тому же может давать преимущество проведение абсорбции в барботажной колонне со встройками или без них.

Отделение пропана и пропена от абсорбента может происходить стриппингом, редуционным выпариванием (мгновенное равновесное испарение) и/или дистилляцией.

Отделение пропана и пропена от абсорбента происходит предпочтительно стриппингом и/или десорбцией. Десорбция может проводиться обычно посредством изменения давления и/или температуры, предпочтительно при

давлении от 0,1 до 10 бар, в частности, от 1 до 5 бар, более предпочтительно, от 1 до 3 бар, и при температуре от 0 до 200°C, в частности, от 20 до 100°C, более предпочтительно, от 30 до 70°C, особенно предпочтительно, от 40 до 60°C. Пригодным для стриппинга газом является, например, водяной пар, предпочтительны, в частности, смеси кислорода и азота, например, воздух. При применении воздуха, соответственно, смесей кислорода и азота, при которых содержание кислорода составляет более 10 об.%, может быть целесообразной добавка перед или во время процесса стриппинга газа, который уменьшает диапазон взрываемости. Особенно пригодными для этого являются газы с удельной теплоемкостью ≥ 29 дж/мол·К при 20°C, такие, как например метан, этан, пропан, пропен, бензол, метанол, этанол, а также аммиак, диоксид углерода и вода. C₄-углеводородов следует согласно изобретению избегать в качестве таких добавок. Особенно пригодными для стриппинга являются барботажные колонны со встройками и без них.

Отделение пропана и пропена от абсорбента может производиться также и дистилляцией, соответственно, ректификацией, причем могут применяться известные специалисту в данной области колонны с насадками, упаковками и соответствующими встройками. Предпочтительными условиями при дистилляции являются давление от 0,01 до 5 бар, в частности, от 0,1 до 4 бар, более предпочтительно, от 1 до 3 бар и температура (в нижней части колонны) от 50 до 300°C, в частности, от 150 до 250°C.

Полученная стриппингом из абсорбента газовая смесь 1' может перед своим применением для загрузки, по меньшей мере, одной частичной зоны подаваться на, по меньшей мере, еще одну стадию способа, чтобы снизить потери подвергнутого стриппингу абсорбента (например, осаждение в демистерах и/или глубоких фильтрах) и одновременно защищать, по меньшей мере, одну частичную зону от абсорбента или еще больше улучшить разделительное действие между C₃-/C₄-углеводородами. Такое отделение абсорбента может происходить согласно всем известным специалисту в данной области способам. Предпочтительная в рамках способа согласно изобретению форма выполнения такого отделения представляет собой, например, тушение водой выходного потока устройства стриппинга. В этом случае абсорбент вымывается

водой из этого нагруженного выходного потока и выходной поток одновременно нагружается водой. Эта промывка, соответственно, тушение может происходить в верхней части десорбционной колонны над улавливающей жидкостью тарелкой посредством опрыскивания в противотоке водой или в отдельном аппарате.

Для поддержания разделительного эффекта в тушильном пространстве могут быть размещены увеличивающие поверхность тушения встройки, известные специалисту в данной области из ректификации, абсорбции и десорбции.

Вода является предпочтительным промывочным средством, так как она обычно не мешает в последующей, по меньшей мере, одной частичной зоне. После того, как вода вымыла абсорбент из нагруженного пропаном и пропеном выходного потока, смесь воды и абсорбента может подводиться к отделению фаз и обработанный выходной поток может подводиться к частичной зоне в качестве газовой смеси 1'.

Как освобожденный стриппингом от C_3 абсорбент, так и рециркулированный при отделении фаз абсорбент могут снова применяться в целях абсорбции.

Газовая смесь 1 и/или полученная из нее газовая смесь 1' может применяться известным образом в, по меньшей мере, еще одной реакционной зоне для загрузки гетерогенно-катализируемого газофазного окисления и/или аммоксиления пропена в акролеин и/или акриловую кислоту и/или акрилнитрил загрузочной газовой смесью 2. В качестве средства окисления может при этом подаваться чистый молекулярный кислород, воздух, обогащенный кислородом воздух или любая другая смесь из кислорода и инертного газа. Если при частичном окислении речь идет о превращении пропилена в пропиленоксид, то можно поступать как описано в документе EP-A 372972.

Если речь идет о частичном аммоксилении в акрилнитрил, то можно поступать как описано в DE-A 2351151. В случае частичного окисления пропилена в акролеин и/или акриловую кислоту при способе согласно изобретению состав газовой смеси 2 при совместном применении газовой смеси 1 и/или 1' (могут

также применяться смеси обоих, т.е. из одной части производят отделение, а из другой нет) регулируют таким образом, что выполняются следующие молярные соотношения:

пропан : пропен: N_2 : O_2 : H_2O : прочие
 = 0,5 до 20 : 1 : 0,1 до 40 : 0,1 до 10 : 0 до 20 : 0 до 1.

С преимуществом вышеприведенное молярное соотношение составляет согласно изобретению
 = 2 до 10 : 1 : 0,5 до 20 : 0,5 до 5 : 0,01 до 10 : 0 до 1.

Также выгодно, если вышеприведенное молярное соотношение составляет согласно изобретению
 = 3 до 6 : 1 : 1 до 10 : 1 до 3 : 0,1 до 2 : 0 до 0,5.

Как было уже упомянуто, гетерогенно-катализируемое газофазное частичное окисление пропилена в акриловую кислоту молекулярным кислородом протекает в две следующие друг за другом вдоль координат реакции стадии, из которых первая приводит к акролеину и вторая от акролеина к акриловой кислоте.

Такое ведение процесс в две последовательные по времени стадии открывает возможность выполнять, по меньшей мере, одну частичную зону способа согласно изобретению в этом случае в двух расположенных последовательно зонах окисления, причем в каждой из обоих зон окисления применяемый оксидный катализатор может быть подобран оптимальным образом. Таким образом для первой зоны окисления (пропилен $\rightarrow$ акролеин), как правило, предпочтителен катализатор на основе содержащих комбинацию элементов Mo–Bi–Fe оксидов металлов, в то время, как для второй зоны окисления (акролеин $\rightarrow$ акриловая кислота) обычно предпочитается катализатор на основе содержащих комбинацию элементов Mo–V оксидов металлов.

Соответствующие катализаторы оксидов металлов для обеих зон окисления неоднократно описаны в литературных источниках и известны специалисту в

данной области. Как пример в EP-A 253 409 на стр. 5 дается ссылка на соответствующие патенты США.

Пригодные катализаторы для обеих зон окисления описаны также и в DE-A 4 431 957 и DE-A 4431949. Это действительно особенно для общей формулы в обоих приведенных документах.

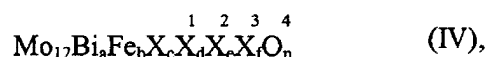
Для первой стадии частичного окисления, гетерогенно-катализируемого газофазного частичного окисления пропилена в акролеин, пригодны в принципе все содержащие Mo, Bi и Fe массы оксидов металлов.

Таковыми массами являются в особенности активные массы оксидов металлов общей формулы I из DE-A 19955176, активные массы оксидов металлов общей формулы I из DE-A 19948523, активные массы оксидов металлов общей формулы I из DE-A 19948523, активные массы оксидов металлов общей формулы I, II и III из DE-A 10101695, активные массы оксидов металлов общей формулы I, II и III из DE-A 19948248 и активные массы оксидов металлов общей формулы I, II и III из DE-A 19955168, а также приведенные в EP-A 700714 активные массы оксидов металлов.

Далее для этих стадий окисления пригодны содержащие Mo, Bi и Fe катализаторы на оксидах металлов, которые раскрыты в документах DE-A 10046957, DE-A 10063162, DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (общей формулы II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 и EP-A 700714. Это действительно особенно для примеров форм выполнения в этих документах, среди которых описанные в EP-A 15565, EP-A 575897, DE-A 19746210 и DE-A 19855913 особенно предпочтительны. Особенно следует выделить в этой связи катализатор согласно примеру 1 из EP-A 15565, а также катализатор, активная масса которого имеет состав $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$. Далее следует выделить пример под номером 3 из DE-A 19855913 (стехиометрия: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) в качестве цельного катализатора из полых цилиндров с геометрией 5 мм x 3 мм x 2 мм (внешний диаметр x высота x внутренний диаметр), а также

цельный катализатор на оксиде металлов II – цельный катализатор согласно
 примеру 1 из DE–A 19746210. Далее следует назвать катализаторы на оксиде
 металлов из US–A 4438217. Последнее действительно тогда, когда эти ката-
 лизаторы имеют форму полого цилиндра с размерами 5,5 мм x 3 мм x 3,5 мм,
 или 5 мм x 2 мм x 2 мм, или 5 мм x 3 мм x 2 мм, или 6 мм x 3 мм x 3 мм, или
 7 мм x 3 мм x 4 мм (каждый раз внешний диаметр x высота x внутренний
 диаметр).

Множество пригодных для стадии превращения пропилена в акролеин
 активных масс оксидов металлов можно выразить общей формулой IV



в которой переменные имеют нижеследующее значение:

X^1 = никель и/или кобальт,

X^2 = таллий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,

X^3 = цинк, фосфор, мышьяк, бор, сурьма, олово, церий, олово и/или
 вольфрам,

X^4 = кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

a = от 0,5 до 5,

b = от 0,01 до 5, предпочтительно от 2 до 4,

c = от 0 до 10, предпочтительно от 3 до 10,

d = от 0 до 2, предпочтительно от 0,02 до 2,

e = от 0 до 8, предпочтительно от 0 до 5,

f = от 0 до 10 и

n = число, которое определяется валентностью и количеством отличных от
 кислорода элементов в формуле IV.

Они могут быть получены известным самым по себе образом (см., например,
 DE–A 4023239) и применяются формованными обычно в шарики, кольца или
 цилиндры, а также в виде оболочкового катализатора, т.е. как предварительно
 формованные, покрытые активной массой, инертные несущие тела. Само собой

разумеется они могут также применяться как катализаторы в порошковой форме.

5 В принципе активные массы общей формулы IV могут быть получены простым образом за счет того, что из пригодного источника их элементарных компонен-
тов производят по возможности тщательно перемешанную, тонкую, составлен-
10 ную в соответствие со ее стехиометрией сухую смесь и эту смесь кальцинируют при температуре от 350 до 650°C. Кальцинирование может осуществляться как под инертным газом, так и под окислительной атмосферой, такой, как воздух (смеси инертного газа и кислорода), а также под восстановительной атмос-
15 ферой (например, смесью из инертного газа, NH_3 , CO и/или H_2). Продолжительность кальцинирования может составлять несколько минут до нескольких часов и обычно снижается с температурой. В качестве источника элементарных компонентов активной массы оксидов металлов формулы IV
20 пригодны такие соединений, при которых речь идет уже об оксидах и/или о таких соединениях, которые при нагреве, по меньшей мере, в присутствии кислорода, могут быть переведены в оксиды.

Наряду с оксидами в качестве таких исходных соединений пригодны, прежде всего галогениды, нитраты, формиаты, оксалаты, цитраты, ацетаты, карбонаты,
30 комплексы аминов, аммониевые соли и/или гидроксиды (такие соединения, как NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ и/или оксалат алюминия, которые самое позднее при последующем кальцинировании могут
35 распадаться и/или разлагаться на улетучивающиеся в газообразном состоянии соединения, могут дополнительно вращиваться в хорошо перемешанную сухую смесь).

40 Тщательное перемешивание исходных соединений для получения активной массы оксидов металлов IV может осуществляться в сухой или влажной форме. Если это происходит в сухой форме, то исходные соединения целесообразным
45 образом применяются как тонкие порошки и после перемешивания и, в случае необходимости, уплотнения подвергаются кальцинированию. Предпочтительно тщательное перемешивание осуществляется во влажной форме. Обычно при
50 этом исходные соединения перемешиваются друг с другом в форме водного

раствора и/или суспензии. Особенно тщательные перемешанные сухие смеси получают при описанном способе перемешивания тогда, когда исходят исключительно из имеющихся в растворенной форме источников элементарных компонентов. В качестве растворителя предпочтительно применяется вода. В заключение полученная водная масса сушится, причем процесс сушки происходит предпочтительно распылительной сушкой водной смеси с выходными температурами от 100 до 150°C.

Активные массы оксидов металлов общей формулы IV могут применяться для стадии „пропен → акролеин“ как в порошковой форме, так и формованными в определенные геометрические каталитические формы, причем формование может осуществляться перед или после заключительного кальцинирования. Например, из порошковой формы активной массы или ее некальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника посредством уплотнения в желаемую геометрическую форму катализатора (например, таблетированием, экструдированием или штранг-прессованием) могут быть получены цельные катализаторы, причем, в случае необходимости, могут быть добавлены вспомогательные вещества, такие, как например, графит или стеариновая кислота в качестве смазки и/или формирующие вспомогательные средства и активные наполнители, такие, как микроволокна из стекла, асбест, карбид кремния, или титанат калия. Пригодные геометрические формы цельных катализаторов представляют собой, например, сплошные или полые цилиндры с внешним диаметром и длиной от 2 до 10 мм. В случае полых цилиндров целесообразной является толщина стенки от 1 до 3 мм. Само собой разумеется, цельный катализатор может иметь шариковую форму, причем диаметр шариков может составлять от 2 до 10 мкм.

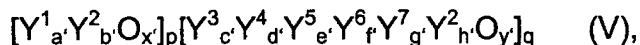
Особенно удачной геометрической формой полых цилиндров является такая, при которой имеются соотношения 5 мм x 3 мм x 2 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр), в частности, в случае цельных катализаторов.

Само собой разумеется, формование порошковой активной массы или ее порошковой еще не кальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника может происходить также и посредством нанесения на

предварительно формованные инертные катализаторные носители. Покрытие носителей для получения оболочкового катализатора, как правило, выполняют в пригодном вращающемся приспособлении, известном, например, из DE-A 2909671, EP-A 293859 или из EP-A 714700. Целесообразным образом для покрытия носителей подлежащая нанесению порошковая масса увлажняется и после нанесения, например, посредством горячего воздуха, снова сушится. Толщина слоя нанесенной на носитель порошковой массы выбирается целесообразным образом в пределах от 10 до 1000 мкм, предпочтительно, от 50 до 500 мкм и особенно предпочтительно, от 150 до 250 мкм.

В качестве материала носителя при этом могут применяться обычные пористые или непористые оксиды алюминия, диоксид кремния, диоксид тория, диоксид циркония, карбид кремния или силикаты, такие, как силикат магния или алюминия. Они являются по сущности инертными по отношению к целевой согласно изобретению реакции. Носители могут быть формованы регулярной или нерегулярной формы, причем предпочтительны формованные носители регулярной формы с четко выраженной шероховатостью поверхности, например, шарики или полые цилиндры. Пригодно применение в основном непористых носителей с шероховатой поверхностью и шарикообразной формой из стеатита, диаметр которых составляет от 1 до 8 мм, предпочтительно, от 4 до 5 мм. Также пригодно применение в качестве носителей цилиндров, длина которых составляет от 2 до 10 мм и внешний диаметр которых равен от 4 до 10 мм. В случае пригодных согласно изобретению колец в качестве носителей толщина стенок обычно составляет от 1 до 4 мм. Предпочтительно применяемые согласно изобретению кольцеобразные носители имеют длину от 2 до 6 мм, внешний диаметр от 4 до 8 мм и толщину стенки от 1 до 2 мм. Согласно изобретению в качестве носителей пригодны также и кольца с геометрической формой 7 мм x 3 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр). Тонкость наносимой на поверхность носителей каталитически активной оксидной массы подгоняется к желаемой толщине оболочки (см. документ EP-A 714 700).

Применяемые для стадии превращения пропилена в акролеин активные массы оксидов металлов являются массами общей формулы V



где переменные имеют следующее значение:

$Y^1 =$ означает только висмут или висмут и, по меньшей мере, один из элементов из группы, включающей теллур, сурьму, олово и медь,

$Y^2 =$ молибден, или молибден и вольфрам,

$Y^3 =$ щелочной металл, таллий и/или самарий,

$Y^4 =$ щелочноземельный металл, никель, кобальт, медь, марганец, цинк, олово, кадмий и/или ртуть,

$Y^5 =$ железо или железо и, по меньшей мере, один из элементов из группы, включающей хром и церий,

$Y^6 =$ фосфор, мышьяк, бор и/или сурьму,

$Y^7 =$ редкоземельный металл, титан, цирконий, ниобий, тантал, рений, рутений, родий, серебро, золото, алюминий, галлий, индий, кремний, германий, свинец, торий и/или уран,

$a' =$ от 0,01 до 8,

$b' =$ от 0,1 до 30,

$c' =$ от 0 до 4,

$d' =$ от 0 до 20,

$e' >$ от 0 до 20,

$f' =$ от 0 до 6,

$g' =$ от 0 до 15,

$h' =$ от 8 до 16,

$x', y' =$ равны числам, которые определяются валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле V и

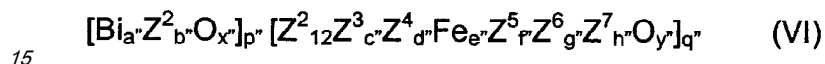
$p, q =$ равны числам, отношение p/q которых составляет от 0,1 до 10,

содержащие трехмерные, отграниченные от их локального окружения вследствие их отличного от локального окружения состава области химического состава $Y^1_a Y^2_b O_x$, наибольший диаметр (самый длинный, идущий через центр тяжести области соединительный отрезок между двумя находящимися на поверхности (граничной поверхности) области точками) которых составляет от

1 нм до 100 мкм, часто от 10 нм до 500 нм или от 1 мкм до 50, соответственно, 25 мкм.

5 Особенно предпочтительными согласно изобретению массами оксидов металлов формулы V являются такие, при которых Y^1 означает только висмут.

10 Среди них в свою очередь предпочтительны такие, которые соответствуют общей формуле VI



в которой переменные имеют следующее значение:

20 Z^2 = означает молибден, или молибден и вольфрам,

Z^3 = никель и/или кобальт,

Z^4 = таллий, щелочной металла и/или щелочноземельный металл,

25 Z^5 = фосфор, мышьяк, бор, сурьму, олово, церий и/или свинец,

Z^6 = кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

Z^7 = медь, серебро и/или золото,

30 a = равно от 0,1 до 1,

b = от 0,2 до 2,

c = от 3 до 10,

35 d = от 0,02 до 2,

e = от 0,01 до 5, предпочтительно, от 0,1 до 3,

f = от 0 до 5,

40 g = от 0 до 10,

h = от 0 до 1,

x, y = равны числам, которые определяются валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле VI,

45 p, q = равны числам, отношение p/q которых составляет от 0,1 до 5, предпочтительно, от 0,5 до 2,

50

причем особенно предпочтительны массы VI, при которых $Z^2_{b^*} = (\text{вольфрам})_{b^*}$ и $Z^2_{12} = (\text{молибден})_{12}$.

Далее имеет преимущество такое выполнение, при котором по меньшей мере, 25 мол.% (предпочтительно, по меньшей мере, 50 мол.% и особенно предпочтительно, по меньшей мере, 100 мол.%) общей доли $[Y^1_a, Y^2_b, O_x]_p$ ($[Bi_a \cdot Z^2_{b^*} O_x]_{p^*}$) пригодных согласно изобретению масс оксидов металлов V (масс оксидов металлов VI) имеются в пригодных согласно изобретению массах оксидов металлов V (массах оксидов металлов VI) в форме трехмерных, отграниченных от их локального окружения вследствие их отличного от локального окружения химического состава областей химического состава Y^1_a, Y^2_b, O_x , $[Bi_a \cdot Z^2_{b^*} O_x]$, наибольший диаметр которых лежит в области от 1 нм до 100 мкм.

Относительно придания формы действительно сказанное в отношении катализаторов на основе масс оксидов металлов IV.

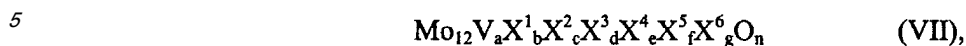
Получение активных масс оксидов металлов формулы V описано, например, в документах EP-A 575897, а также DE-A 19855913.

Рекомендуемые выше материалы для носителей пригодны, среди прочего, в качестве инертных материалов для разбавления и/или ограничения соответствующих катализаторных слоев, соответственно, в качестве их защищающих и/или нагревающих газовую смесь предварительных засыпок (слоев).

В этой связи следует упомянуть то, что все катализаторы и массы оксидов металлов, которые рекомендуются для стадии превращения пропилена в акролеин, пригодны в принципе также и для частичного аммоксисления пропилена в акриловую кислоту.

Для второй стадии, гетерогенно-катализируемого газофазного частичного окисления акролеина в акриловую кислоту, как уже сказано выше, пригодны в принципе все содержащие молибден и ванадий массы оксидов металлов в качестве активной массы, например, описанные в документе DE-A 10046928.

Множество таких активных масс, например, из DE-A 19815281, можно выразить следующей общей формулой VII



где переменные имеют следующее значение:

10

$X^1 =$ означает W, Nb, Ta, Cr и/или Ce,

$X^2 =$ Cu, Ni, Co, Fe, Mn и/или Zn,

$X^3 =$ Sb и/или Bi,

15

$X^4 =$ означает один или несколько щелочных металлов,

$X^5 =$ один или несколько щелочноземельных металлов,

$X^6 =$ Si, Al, Ti и/или Zr,

20

$a =$ равно 1 до 6,

$b =$ 0,2 до 4,

$c =$ 0,5 до 18,

25

$d =$ 0 до 40,

$e =$ 0 до 2,

$f =$ 0 до 4,

$g =$ 0 до 40 и

30

$n =$ означает число, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле VII.

35

Предпочтительными согласно изобретению формами выполнения активных оксидов металлов VII являются такие, которые имеют следующее значение переменных общей формулы VII:

40

$X^1 =$ означает W, Nb, и/или Cr,

$X^2 =$ Cu, Ni, Co, и/или Fe,

$X^3 =$ Sb,

45

$X^4 =$ Na и/или K,

$X^5 =$ Ca, Sr и/или Ba,

$X^6 =$ Si, Al, и/или Ti,

50

$a =$ от 1,5 до 5,

b = от 0,5 до 2,

c = от 0,5 до 3,

d = от 0 до 2,

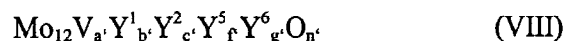
5 e = от 0 до 0,2,

f = от 0 до 1 и

10 n = равно числу, которое определяется валентностью и количеством
отличных от кислорода элементов в формуле VII.

Согласно изобретению особенно предпочтительными оксидами металлов VII
являются оксиды металлов общей формулы VIII

15



(VIII)

20

где

Y^1 = означает W и/или Nb,

Y^2 = Cu и/или Ni,

25 Y^5 = Ca и/или Sr,

Y^6 = Si и/или Al,

a' = от 2 до 4,

b' = от 1 до 1,5,

30

c' = от 1 до 3,

f' = от 0 до 0,5

g' = от 0 до 8 и

35

n' = равно числу, которое определяется валентностью и количеством
отличных от кислорода элементов в VIII.

40

Пригодные согласно изобретению активные массы оксидов металлов (VII) могут
быть получены известным образом, например, как описано в DE-A 4335973 или
в EP-A 714700.

45

Пригодные для стадии „акролеин → акриловая кислота“ активные массы
оксидов металлов, в частности, общей формулы VII, могут быть получены
простым образом за счет того, что из подходящего источника ее элементарных
50 компонентов производят по возможности тщательно перемешанную,

предпочтительно тонкую, составленную соответствующе ее стехиометрии сухую смесь и эту смесь кальцинируют при температуре от 350 до 600°C. Кальцинирование может проводиться как под инертным газом, так и под окислительной атмосферой, например, под воздухом (под смесью из инертного газа и кислорода), а также под восстанавливающей атмосферой (например, под смесью из инертного газа и восстанавливающих газов, таких, как например, H₂, NH₃, CO, метан и/или акролеин или действующих восстанавливающих газов). Продолжительность кальцинирования может составлять от нескольких минут до нескольких часов и обычно снижается с температурой. В качестве источника элементарных компонентов активной массы оксидов металлов VII пригодны такие соединения, при которых речь идет уже об оксидах и/или о таких соединениях, которые могут быть переведены в оксиды посредством нагрева, по меньшей мере, в присутствии кислорода.

Тщательное перемешивание исходных соединений для получения масс оксидов металлов VII может происходить в сухой или влажной форме. Если перемешивание происходит в сухой форме, то исходные соединения применяются целесообразным образом как тонкий порошок и после смешения и, в случае необходимости, уплотнения подвергаются кальцинированию. Предпочтительно тщательное перемешивание проводится во влажной форме.

Обычно при этом исходные соединения перемешиваются друг с другом в форме водного раствора и/или суспензии. Особенно хорошо перемешанные сухие смеси получают описанным способом смешения тогда, когда исходят из имеющихся исключительно в растворенной форме источников элементарных компонентов. В качестве растворителя предпочтительно применяется вода. Полученная водная масса затем сушится, причем процессе сушки проводится предпочтительно как сушка распылением водной смеси с выходной температурой от 100 до 150°C.

Получаемые массы оксидов металлов, в частности, общей формулы VII, могут применяться для окисления акролеина как в порошковой форме, так и формованными в определенные геометрические катализаторные формы, причем формование может осуществляться перед или после заключительного

кальцинирования. Например, из порошковой формы активной массы или ее некальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника посредством уплотнения в желаемую геометрическую форму катализатора (например, таблетированием, экструдированием или штранг-прессованием) могут быть получены цельные катализаторы, причем, в случае необходимости, могут быть добавлены вспомогательные вещества, такие, как например, графит или стеариновая кислота в качестве смазки и/или формующие вспомогательные средства и активные наполнители, такие, как микроволокна из стекла, асбест, карбид кремния, или титанат калия. Пригодные геометрические формы цельных катализаторов представляют собой, например, сплошные или полые цилиндры с внешним диаметром и длиной от 2 до 10 мм. В случае полых цилиндров целесообразной является толщина стенки от 1 до 3 мм. Само собой разумеется, цельный катализатор может иметь шариковую форму, причем диаметр шариков может составлять от 2 до 10 мм.

Само собой разумеется, формование порошковой активной массы или ее порошковой еще не кальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника может происходить также и посредством нанесения на предварительно отформованные инертные катализаторные носители. Покрытие носителей для получения оболочкового катализатора, как правило, выполняют в пригодном вращающемся приспособлении, известном, например, из DE-A 2909671, EP-A 293859 или из EP-A 714700.

Целесообразным образом для покрытия носителей подлежащая нанесению порошковая масса увлажняется и после нанесения, например, посредством горячего воздуха, снова сушится. Толщина слоя нанесенной на носитель порошковой массы выбирается целесообразным образом в пределах от 10 до 1000 мкм, предпочтительно, от 50 до 500 мкм и особенно предпочтительно, от 150 до 250 мкм.

В качестве материала носителя при этом могут применяться обычные пористые или непористые оксиды алюминия, диоксид кремния, диоксид тория, диоксид циркония, карбид кремния или силикаты, такие, как силикат магния или алюминия. Носители могут быть формованы регулярной или нерегулярной

формы, причем предпочтительны формованные носители регулярной формы с четко выраженной шероховатостью поверхности, например, шарики или полые цилиндры с щебневым покрытием. Пригодно применение в основном непористых носителей с шероховатой поверхностью и шарикообразной формой из стеатита, диаметр которых составляет от 1 до 8 мм, предпочтительно, от 4 до 5 мм. Также пригодно применение в качестве носителей цилиндров, длина которых составляет от 2 до 10 мм и внешний диаметр которых равен от 4 до 10 мм. В случае пригодных согласно изобретению колец в качестве носителей толщина стенок обычно составляет от 1 до 4 мм. Предпочтительно применяемые согласно изобретению кольцеобразные носители имеют длину от 2 до 6 мм, внешний диаметр от 4 до 8 мм и толщину стенки от 1 до 2 мм. Согласно изобретению в качестве носителей пригодны также и кольца с геометрической формой 7 мм x 3 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр). Тонкость наносимой на поверхность носителей каталитически активной оксидной массы подгоняется к желаемой толщине оболочки (см. документ EP-A 714 700).

Благоприятными, применяемыми для стадии „акролеин → акриловая кислота“ активными массами оксидов металлов являются кроме того массы общей формулы IX,



в которой переменные имеют следующее значение:

$$D = Mo_{12}V_a \cdot Z^1_b \cdot Z^2_c \cdot Z^3_d \cdot Z^4_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot O_x,$$

$$E: = Z^7_{12}Cu_h \cdot H_i \cdot O_y,$$

$$Z^1 = W, Nb, Ta, Cr \text{ и/или } Ce,$$

$$Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn \text{ и/или } Zn,$$

$$Z^3 = Sb \text{ и/или } Bi,$$

$$Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs \text{ и/или } H$$

$$Z^5 = Mg, Ca, Sr \text{ и/или } Ba,$$

$$Z^6 = Si, Al, Ti \text{ и/или } Zr,$$

$$Z^7 = Mo, W, V, Nb \text{ и/или } Ta, \text{ предпочтительно } Mo \text{ и/или } W$$

$$a'' = \text{от } 1 \text{ до } 8,$$

b" = от 0,2 до 5,

c" = от 0 до 23,

d" = от 0 до 50,

5 e" = от 0 до 2,

f" = от 0 до 5,

g" = от 0 до 50,

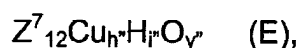
10 h" = от 4 до 30,

i" = 0 до 20 и

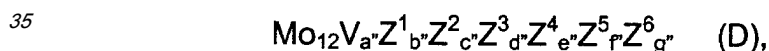
x", y" = равны числам, которые определяются валентностью и количеством
отличных от кислорода элементов в IX и

15 p, q = равны отличным от нуля числам, соотношение которых p/q
составляет от 160:1 до 1:1,

20 и получаемые таким образом, что массу оксидов металлов E



25 предварительно изготавливают отдельно в тонкой форме (исходная масса 1) и
затем предварительно выполненную твердую исходную массу 1 вработывают в
водный раствор, водную суспензию или в тонкую сухую смесь источников
30 элементов Mo, V, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶, которая содержит указанные элементы в
стехиометрии D



(исходная смесь 2), в желаемом количественном соотношении p:q, образу-
40 щуюся при этом водную смесь сушат и полученную таким образом массу-пред-
шественник перед или после ее сушки кальцинируют в желаемую
геометрическую форму катализатора при температуре от 250 до 600°C.

45 Предпочтительны массы оксидов металлов IX, при которых вработка
предварительно выполненной твердой исходной массы 1 в водную исходную
массу 2 проходит при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$. Подробное описание получения
50 катализатора на основе масс оксидов металлов IX содержат такие публикации,

как например, EP-A 668104, DE-A 19736105, DE-A 10046928, DE-A 19740493 и DE-A 19528646.

Относительно формования катализаторов на основе масс оксидов металлов IX действительно сказанное для катализаторов на основе масс оксидов металлов VII.

Особенно пригодными для стадии "акролеин → акриловая кислота" катализаторными массами на основе оксидов металлов являются также описанные в DE-A 19815281, в частности, массы общей формулы I этого документа.

Для стадии превращения пропилена в акролеин предпочтительно применяют кольца цельного катализатора и для стадии превращения акролеина в акриловую кислоту кольца оболочкового катализатора.

Проведение первой стадии частичного окисления, от пропилена в акролеин, может осуществляться с описанными катализаторами. Например, в однозональном многоконтактном трубчатом реакторе с неподвижным слоем, описанным в DE-A 4431957.

В качестве окисляющего агента применяется кислород. Если в качестве инертного разбавляющего газа выбирается N_2 , то особенно предпочтительно применение воздуха в качестве источника кислорода.

Как правило, работают при объемном соотношении (нл) пропилен : кислород : инертные газы (включая водяной пар) от 1:(1,0 до 3,0):(5 до 25), предпочтительно 1:(1,7 до 2,3):(10 до 15). Давление реакции обычно составляет от 1 до 3 бар и общая пространственная нагрузка составляет предпочтительно 1500 до 4000 нл/(1·ч). Нагрузка пропиленом составляет от 90 до 200 нл/(1·ч).

Предпочтительно через однозональный многоконтактный трубчатый реактор с неподвижным слоем загрузочная газовая смесь протекает сверху вниз. В качестве теплообменного средства применяется солевой расплав, предпочтительно состоящий из 60 вес.% нитрата калия (KNO_3) и 40 вес.% нитрита

натрия (NaNO_2), или из 53 вес.% нитрата калия (KNO_3), 40 вес.% нитрита натрия (NaNO_2) и 7 вес.% нитрата натрия (NaNO_3).

Если смотреть вдоль реактора, солевой расплав и реакционная газовая смесь могут подаваться как в параллельном токе, так и в противотоке. Солевой расплав сам подается предпочтительно меандерообразно вокруг контактных труб.

Если контактные трубы обтекаются сверху вниз, то целесообразно загружать контактные трубы снизу вверх следующим образом (для обтекания снизу вверх порядок загрузки целесообразным образом противоположный):

- сначала по длине от 40 до 60 % длины контактных труб загружают или только катализатор или смесь из катализатора и инертного материала, причем весовая часть последнего, в пересчете на смесь, составляет до 20 вес.% (участок С);
- затем, по длине от 20 до 40 % общей длины труб, примыкает загрузка только катализатора или смеси катализатора и инертного материала, причем весовая часть последнего, в пересчете на смесь, составляет до 40 вес.% (участок В); и
- в заключение, по длине от 10 до 20 % общей длины труб, следует засыпка из инертного материала (участок А), которая предпочтительно выбрана таким образом, что она обуславливает по возможности низкую потерю давления.

Предпочтительно участок С является неразбавленным.

Вышеприведенный вариант загрузки целесообразен особенно тогда, когда в качестве катализатора применяются катализатор согласно примеру 1 из документа DE-A 10046957 или согласно примеру 3 из документа DE-A 10046957 и в качестве инертного материала применяют кольца из стеатита с геометрической формой 7 мм x 7 мм x 4 мм (внешний диаметр x высота x

внутренний диаметр). Относительно температуры солевой ванны действительно сказанное в DE-A 4431957.

5 Проведение первой стадии частичного окисления, а именно пропилена в акролеин, может осуществляться с описанными катализаторами, однако также
и в двухзональном многоконтактном трубчатом реакторе с неподвижным слоем,
10 описанном в DE-A 19910506. В обоих вышеприведенных случаях достигаемая конверсия пропена при однократном проходе обычно составляет ≥ 90 мол.%,
соответственно, ≥ 95 мол.%. Проведение второй стадии частичного окисления,
15 а именно от акролеина в акриловую кислоту, может осуществляться с описанными катализаторами, например, в однозональном многоконтактном
трубчатом реакторе с неподвижным слоем, описанном в DE-A 4431949. Как
правило, смесь продукта окисления пропилена в акролеин как таковая (в случае
20 необходимости, после проведенного промежуточного охлаждения), т.е. без
отделения побочных компонентов, подается на окисление акролеина в
акриловую кислоту.

25 Требуемый для второй стадии частичного окисления кислород подается предпочтительно в качестве воздуха и, как правило, добавляется непосредственно в
газовую смесь продукта окисления пропилена.

30 Как правило, загрузочная газовая смесь такого окисления акролеина имеет тогда следующее объемное соотношение (нл): акролеин : кислород : водяной
пар : инертный газ от 1:(1 до 3):(0 до 20):(3 до 30), предпочтительно от 1:(1 до
3):(0,5 до 10):(7 до 18).

40 Давление реакции составляет, как правило, от 1 до 3 бар и общая нагрузка составляет предпочтительно от 1000 до 3800 нл/(л·ч). Нагрузка акролеином
составляет обычно от 80 до 190 нл/(л·ч).

45 Предпочтительно, через однозональный многоконтактный трубчатый реактор с неподвижным слоем загрузочная газовая смесь протекает сверху. В качестве
теплообменного средства применяется солевой расплав, предпочтительно
50 состоящий из 60 вес.% нитрата калия (KNO_3) и 40 вес.% нитрита натрия

(NaNO_2), или из 53 вес.% нитрата калия (KNO_3), 40 вес.% нитрита натрия (NaNO_2) и 7 вес.% нитрата натрия (NaNO_3). Если смотреть вдоль реактора, солевой расплав и реакционная газовая смесь могут подаваться как в параллельном токе, так и в противотоке. Солевой расплав сам подается предпочтительно меандерообразно вокруг контактных труб.

Если контактные трубы обтекаются сверху вниз, то целесообразно загружать контактные трубы снизу вверх следующим образом:

- сначала по длине от 50 до 70 % длины контактных труб загружают или только катализатор или смесь из катализатора и инертного материала, причем весовая часть последнего, в пересчете на смесь, составляет до 20 вес.% (участок С);
- затем, по длине от 20 до 40 % общей длины труб, примыкает загрузка только катализатора или смеси катализатора и инертного материала, причем весовая часть последнего, в пересчете на смесь, составляет до 40 вес.% (участок В); и
- в заключение по длине от 5 до 20 % общей длины труб следует засыпка из инертного материала (участок А), которая предпочтительно выбрана таким образом, что она обуславливает по возможности низкую потерю давления.

Предпочтительно участок С является неразбавленным.

Для обтекания снизу вверх порядок загрузки целесообразным образом является противоположным.

Вышеприведенный вариант загрузки целесообразен особенно тогда, когда в качестве катализатора применяют катализатор согласно примеру 5 из документа DE-A 10046928 или согласно примеру 3 из документа DE-A 19815281 и в качестве инертного материала применяют кольца из стеатита с геометрической формой 7 мм x 7 мм x 4 мм или 7 мм x 7 мм x 3 мм (внешний диаметр x высота x внутренний диаметр). Относительно температуры солевой бани

действительно сказанное в DE-A 4431957. Она, как правило, выбирается таким образом, что полученная конверсия акролеина при однократном проходе обычно составляет ≥ 90 мол.%, , соответственно, ≥ 95 мол.%.

5

Проведение второй стадии частичного окисления, а именно от акролеина к акриловой кислоте, может осуществляться с описанными катализаторами, однако также и в двухзональном многоконтактном трубчатом реакторе с неподвижным слоем, описанном в DE-19910508. Относительно конверсии акролеина действительно сказанное выше. Также и в случае проведения этой второй стадии в двухзональном многоконтактном трубчатом реакторе с неподвижным слоем для получения загрузочной газовой смеси применяют целесообразным образом непосредственно газовую смесь продукта первой стадии частичного окисления (в случае необходимости, после проведенного промежуточного охлаждения) (как описано выше). Требуемый для второй стадии частичного окисления кислород добавляется при этом в виде воздуха и во втором случае добавляют непосредственно к газовой смеси продукта первой стадии частичного окисления.

25

При двухстадийном проведении способа с непосредственным дальнейшим использованием газовой смеси продукта первой стадии частичного окисления для загрузки второй стадии частичного окисления, как правило, последовательно подключают два однозональных реактора с неподвижным слоем и многоконтактными трубами или два двухзональных реактора с неподвижным слоем и многоконтактными трубами. Возможно также и смешанное последовательное подключение (однозональный/двухзональный реакторы и наоборот).

30

35

40

Между реакторами может находиться промежуточный охладитель, который, в случае необходимости, может содержать инертные засыпки (слои), которые могут выполнять функцию фильтра. Температура солевой бани многоконтактных трубчатых реакторов для первой стадии частичного окисления пропилена в акриловую кислоту составляет, как правило, от 300 до 400°C. Температура солевой бани многоконтактных трубчатых реакторов для второй стадии частичного окисления пропилена в акриловую кислоту, частичного окисления

45

50

акролеина в акриловую кислоту, обычно составляет от 200 до 350°C. Кроме того, теплообменные средства (предпочтительно солевые расплавы) пропускаются через соответствующие многоконтактные трубчатые реакторы в таких количествах, что разница между их входной и выходной температурой, как правило, составляет $\leq 5^\circ\text{C}$. Как уже упомянуто выше, обе стадии частичного окисления пропилена в акриловую кислоту могут осуществляться в одном реакторе на одной загрузке, как описано в DE-A 10121592.

Следует еще раз упомянуть, что часть загрузочной газовой смеси (газовая смесь 2) для первой стадии („пропилен в акролеин“) может быть идущим от частичного окисления циркуляционным газом.

При этом речь идет о газе, который остается после отделения целевого продукта (отделения акролеина и/или акриловой кислоты) от газовой смеси продукта частичного окисления и может рециркулироваться в качестве инертного разбавляющего газа в загрузку первой и/или, в случае необходимости, второй стадии частичного окисления пропилена в акролеин и/или акриловую кислоту.

Предпочтительно такой, содержащий пропан и, в случае необходимости, пропилен циркуляционный газ рециркулируется однако в загрузку первой стадии способа согласно изобретению.

Следует также еще упомянуть то, что частичное окисление и/или аммоксисление согласно изобретению может проводиться таким образом, что через катализаторную засыпку пропускается сначала реакционная газовая смесь, которая не содержит кислород. В этом случае необходимый для частичного окисления кислород поставляется в качестве регенерирующего кислорода. На последующей стадии регенерирования содержащим кислород газом (например, воздухом, обогащенным кислородом воздухом или обедненным кислородом воздухом) регенерируется катализаторный слой, чтобы потом снова быть в распоряжении для свободной от кислорода реакционной газовой смеси и т.д.

Обобщая, следует то, что кожухотрубный реактор, внутри которого катализаторная загрузка соответственно изменяется вдоль отдельных контактных труб по окончании первой стадии реакции (подобные, пригодные согласно изобретению в качестве реакционной зоны В частичные процессы окисления пропилена описываются, например, в EP-A 911313, EP-A 979813, EP-A 990636 и DE-A 2830765), образует простейшую форму реализации двух зон окисления для обоих стадий частичного окисления пропилена в акриловую кислоту. В случае необходимости, загрузка контактных труб катализатором прерывается инертной засыпкой.

Однако предпочтительно обе зоны окисления реализуются в форме двух последовательно подключенных кожухотрубных систем. Они могут находиться в одном реакторе, причем переход от одной секции труб к другой секции труб образуется размещенной не в контактной трубе (целесообразным образом доступной для осмотра) засыпкой из инертного материала. В то время как контактные трубы, как правило, обмываются теплоносителем, он не достигает размещенную как описано выше инертную засыпку. Поэтому с преимуществом обе секции контактных труб размещаются в пространственно отделенных друг от друга реакторах. Как правило, при этом между обоими кожухотрубными реакторами находится промежуточный охладитель, чтобы снижать произошедшее, в случае необходимости, последующее сжигание акролеина в газовой смеси продукта, которая покидает первую зону окисления. Вместо кожухотрубных реакторов могут применяться также и реакторы с пластинчатыми теплообменниками с солевым охлаждением и/или испарительным охлаждением, как это описано, например, в DE-A 19 929 487 и DE-A 19 952 964.

Температура реакции в первой зоне окисления составляет, как правило, от 300 до 450°C, предпочтительно, от 320 до 390°C. температура реакции во второй зоне окисления составляет, как правило, от 200 до 300°C, часто от 220 до 290°C. Давление реакции в обеих зонах окисления составляет целесообразным образом от 0,5 до 5, предпочтительно, от 1 до 3 атм. Нагрузка (нл/л · ч) катализатора окисления реакционным газом составляет в обеих зонах окисления часто от 1500 до 2500 ч⁻¹, соответственно, до 4000 ч⁻¹. Нагрузка пропиленом может при этом составлять от 100 до 200 и более нл/л · ч.

В принципе обе зоны окисления могут при способе согласно изобретению выполняться так, как это описывается, например, в DE-A 19 837 517, DE-A 19 910 506, DE-A 19 910 508, а также DE-A 19 837 519. Обычно внешнее
5 нагревание в обеих зонах окисления, в случае необходимости, в системах многозональных реакторов подгоняется известным образом к специальному составу реакционной газовой смеси, а также к катализаторной загрузке.

Молекулярный кислород, в общем необходимый для требующейся согласно изобретению, по меньшей мере, одной частичной зоны в качестве средства окисления, может подаваться к загрузочной газовой смеси, по меньшей мере,
15 одной зоны частичного окисления в его общем количестве заранее. Само собой разумеется кислород может добавляться, например при получении акриловой кислоты, после первой частичной зоны. Последнее предпочтительно при
20 получении акриловой кислоты.

При этом предпочтительно в первой зоне окисления (пропилен → акролеин)
25 устанавливается молярное соотношение пропилен : молекулярный кислород от 1 : 1 до 3, часто от 1 : 1,5 до 2. Подобные числовые значения пригодны для молярного соотношения акролеин : молекулярный кислород во второй зоне окисления (предпочтительно от 1 : 0,5 до 1,5) для частичного окисления
30 акролеина в акриловую кислоту.

В обеих зонах окисления при этом избыток молекулярного кислорода
35 воздействует, как правило, положительно на кинетику газофазного окисления. В отличие от соотношений при применяемом согласно изобретению дегидрировании термодинамические соотношения, по меньшей мере, одной частичной
40 зоны в основном не поддаются влиянию молярного соотношения реагентов, так как гетерогенно-катализируемое газофазное частичное окисление пропилена в акриловую кислоту подвержено кинетическому контролю. В принципе вследствие
45 этого, например, в первой зоне окисления также и пропилен может подаваться в молярном избытке по отношению к молекулярному кислороду. В этом случае избыточный пропилен выполняет роль разбавляющего газа.

В принципе гетерогенно-катализируемое газофазное окисление пропилена в акриловую кислоту может быть реализовано в одной единственной зоне окисления. В этом случае обе реакционные стадии осуществляются в одном реакторе окисления, который загружен одним катализатором, который в состоянии катализировать обе реакционные стадии. Само собой разумеется загрузка катализатора может непрерывно или внезапно изменяться внутри зоны окисления вдоль координаты реакции. Естественно при одной форме выполнения применяемого согласно изобретению, по меньшей мере, одного частичного окисления в виде двух подключенных последовательно зон окисления от покидающей первую зону окисления газовой смеси можно отделять частично или полностью содержащийся в ней, образовавшийся в первой зоне окисления в качестве побочного продукта оксид углерода и водяной пар, в случае необходимости, перед дальнейшей подачей во вторую зону окисления. Предпочтительно выбирают такую форму выполнения изобретения, которая не требует такого отделения.

В качестве источника требуемого при, по меньшей мере, одном частичном окислении и/или аммоксислении молекулярного кислорода, который подмешивается к газовой смеси 1, соответственно, 1' перед ее применением для загрузки частичной зоны, пригоден как чистый молекулярный кислород, так и как разбавленный инертным газом, таким, как CO₂, CO, благородные газы, N₂ и/или насыщенные углеводороды, молекулярный кислород.

Целесообразным образом для покрытия частичной потребности в молекулярном кислороде можно применять в качестве источника кислорода воздух.

Дозировкой холодного воздуха к горячей газовой смеси 1, соответственно, смеси 1' в рамках способа согласно изобретению может быть прямым путем предпринято охлаждение газовой смеси 1, соответственно, 1'.

Покидающая применяемую согласно изобретению частичную зону газовая смесь продукта в случае получения акролеина и/или акриловой кислоты, как правило, в основном состоит из целевого продукта акролеина или акриловой кислоты и его смеси с акролеином, непрореагировавшим молекулярным

кислородом, пропаном, непрореагировавшим пропиленом, молекулярным азотом, образовавшимся в качестве побочного продукта и/или примененным в качестве разбавляющего газа водяным паром, образовавшихся как побочный продукт и/или примененных в качестве разбавляющего газа оксидов углерода, а также с небольшим количеством прочих низших альдегидов, низших алканкарбоновых кислот (например, уксусная кислота, муравьиная кислота и пропионовая кислота), а также ангидридов малеиновой кислоты, бензальдегида, ароматических ангидридов карбоновых кислот (например, ангидрид фталевой кислоты и бензойная кислота), в случае необходимости, других углеводородов, как например, C₄-углеводородов (например, бутен-1 и возможно другие бутены), и других инертных разбавляющих газов.

Целевой продукт может отделяться от газовой смеси продукта известным образом (например, частичной конденсацией акриловой кислоты и абсорбцией акриловой кислоты в воде или высококипящем гидрофобном органическом растворителе или абсорбцией акролеина в воде или в водном растворе низших карбоновых кислот, а также последующей переработкой абсорбентов; альтернативно газовая смесь может подвергаться фракционированной конденсации, см. например, EP-A 117146, DE-A 4308087, DE-A 4335172, DE-A 4436243, DE-A 19 924 532, а также DE-A 19 924 533). Отделение акриловой кислоты может осуществляться как описано в EP-A 982287, EP-A 982289, DE-A 19924532, DE-A 10115277, DE-A 19606877, DE-A 19740252, DE-A 19627847, DE-A 10053086 и EP-A 982288.

Непрореагировавший пропилен и/или акролеин, в случае необходимости, отделяются и рециркулируются в частичную зону.

Предпочтительно отделение производят как показано на фиг. 7 в международной заявке WO/0196271. В остальном отличные от акриловой кислоты и акролеина существенные компоненты оставшегося после отделения целевого продукта остаточного газа в зависимости от потребности, примененного сырого пропана и примененного катализатора дегидрирования /оксидегидрирования могут отделяться и/или рециркулироваться вместе с пропаном в качестве циркулирующего газа (потока рециркуляции) на загрузку первой стадии способа

согласно изобретению. Само собой разумеется непрореагировавший пропан может также рециркулироваться с непрореагировавшим пропиленом (как поток рециркуляции) в эту загрузку. При непрерывном проведении способа согласно изобретению таким образом происходит непрерывное превращение пропана в акриловую кислоту и/или акролеин.

Отделение пропана и пропена из оставшегося после отделения целевого продукта остаточного газа (он содержит, как правило, O_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , благородные газы, а также прочие низшие альдегиды, низшие алканкарбоновые кислоты (например, уксусную кислоту, муравьиную кислоту и фосфорную кислоту), а также ангидрид малеиновой кислоты, бензальдегид, ароматические карбоновые кислоты и ароматические ангидриды карбоновой кислоты (например, ангидрид фталевой кислоты и бензойную кислоту) и углеводороды, например, C_4 -углеводороды (например, бутен-1 и возможно прочие бутены)) может происходить, как описано выше, абсорбцией с последующей десорбцией и/или отпариванием (стриппингом) (а также повторным использованием абсорбера) в высококипящем, гидрофобном, органическом растворителе. Другие возможности отделения представляют собой абсорбцию, ректификацию, мембранный способ и частичную конденсацию. Предпочтительно приведенные способы проводятся при повышенном давлении.

При применении катализаторов дегидрирования, которые чувствительны к кислороду и к кислородсодержащим соединениям, эти оксигенаты перед рециркуляцией циркуляционного газа в загрузку первой стадии способа согласно изобретению отделяют из циркуляционного газа. Такое отделение кислорода может также иметь смысл для предотвращения полного окисления пропана на стадии дегидрирования. Катализаторы дегидрирования из документа DE-A 19 937 107 не чувствительны к оксигенатам (в частности согласно примерам 1 до 4 этого документа DE-A).

Другая возможность отделения состоит, как уже было упомянуто, в фракционированной дистилляции. Предпочтительно фракционированную дистилляцию проводят при низких температурах. Применяемое давление

может составлять, например, от 10 до 100 бар. В качестве ректификационных колонн могут применяться насадочные колонны или тарельчатые колонны. В качестве тарельчатых колонн пригодны колонны с тарелками двойного потока, колпачковыми тарелками и клапанными тарелками. Флегмовое число может составлять от 1 до 10. Другими возможностями отделения являются, например, экстракция под давлением, адсорбция со сменным давлением, промывка под давлением, частичная конденсация.

Само собой разумеется согласно изобретению, например, тогда, когда после первой стадии способа интегрировано отделение побочных компонентов (например, C_4 -углеводородов (например, бутена-1, н-бутана, изо-бутана и возможно других бутенов)) или мешающие C_4 -углеводороды не переступают допустимый уровень (например, когда они сжигаются в частичной зоне на пригодных катализаторах), также и общее количество остаточного газа (как потока рециркуляции) может рециркулироваться в загрузку первой стадии способа согласно изобретению. В этом случае выход для отличных от пропана, пропилена и молекулярного кислорода газовых компонентов может находиться исключительно между газовой смесью 1 и газовой смесью 1'.

Само собой разумеется может быть предусмотрен еще один выход после отделения целевого продукта. В том случае, если рециркулированный на дегидрирование пропана циркуляционный газ содержит монооксид углерода, он может, прежде чем он дополняется сырым пропаном, каталитически сжигаться до CO_2 . Высвобождающаяся при этом теплота может применяться для нагревания до температуры дегидрирования.

Каталитическое последующее сжигание содержащихся в остаточном газе CO в CO_2 может быть рекомендована также и тогда, когда стремятся провести отделение оксидов углерода из остаточного газа перед его рециркуляцией в качестве циркуляционного газа в процесс дегидрирования и/или оксидегидрирования пропана, CO_2 может быть сравнительно легко отделен (например, промывкой основной жидкостью). Такое каталитическое сжигание CO может также проводиться в ходе дегидрирования, например, на вышеописанных

катализаторах дегидрирования (например, из DE-A 19937107, в частности, из примеров 1 до 4 этого документа DE-A).

5 Конечно можно вести процесс таким образом, что часть остаточного газа рециркулируют неизменным на дегидрирование и/или оксидегидрирование пропана и только из оставшейся части отделяют пропан и пропилен в смеси и
10 также рециркулируют на дегидрирование и/или оксидегидрирование пропана и/или, по меньшей мере, одну частичную зону. В последнем случае оставшуюся часть остаточного газа объединяют с газовой смесью 1, соответственно, с газовой смесью 1'.

15 В рамках фракционированной дистилляции остаточного газа линию разделения можно проложить таким образом, что в напорной части ректификационной колонны в основном могут отделяться и отводиться в верхней части колонны
20 все те компоненты, точка кипения которых лежит ниже, чем точка кипения пропилена. Этими компонентами буду в первую очередь оксиды углерода CO и CO₂, а также непрореагировавшие кислород и этилен, а также метан и N₂. В
25 нижней части колонны могут отделяться, например, более высококипящие C₄-углеводороды.

30 Если в качестве первой стадии способа согласно изобретению применяется гетерогенно-катализируемое оксидегидрирование пропана, процессы отделения побочных компонентов могут также осуществляться всегда тогда, когда, как
35 описано в документах DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 и DE-A 19837518, осуществляется отделение молекулярного кислорода.

40 Примеры

45 Гетерогенно-катализируемое газофазное частичное окисление пропилена в двух последовательно подключенных реакторах с неподвижным слоем посредством различных, содержащих пропилен и пропан газовых смесей 2.

50 А) Описание общих условий способа

1. Первый реактор с неподвижным слоем для стадии частичного окисления пропилена в акролеин

5 Применяемый теплообменный агент: солевой расплав, состоящий из
53 вес.% нитрата калия, 40 вес.%
10 нитрита натрия и 7 вес.% нитрата
натрия.

Размеры контактной трубы: 4200 мм общая длина,
26 мм внутренний диаметр,
15 30 мм внешний диаметр,
2 мм толщина стенки.

20 Реактор: состоит из цилиндра с двойной стенкой из специальной стали
(цилиндрическая направляющая труба, окруженная цилиндрической
внешней емкостью). Толщина стенки составляет везде от 2 до 5 мм.

25 Внутренний диаметр внешнего цилиндра составляет 168 мм.
Внутренний диаметр направляющей трубы составляет ок. 60 мм.

30 Вверху и внизу цилиндр с двойной стенкой закрыт крышкой,
соответственно, дном.

35 Контактная труба размещена в цилиндрической емкости таким обра-
зом, что на ее верхнем, соответственно, нижнем конце (с уплотнени-
ем) она пропущена через крышку, соответственно, дно на 250 мм.

40 Теплообменный агент заключен в цилиндрическую емкость. Чтобы
обеспечить по всей длине находящейся в цилиндрической емкости
45 контактной трубы (3700 мм) по возможности равномерные темпе-
ратурные условия на внешней стенке контактной трубы, теплооб-
менный агент циркулируется в цилиндрической емкости посредством
барботирования азотом.

50

Посредством поднимающегося азота теплообменный агент транспортируется в цилиндрической направляющей трубе снизу вверх, чтобы потом в промежуточном пространстве между цилиндрической направляющей трубой и цилиндрической внешней емкостью снова течь вниз (циркуляция одинакового эффекта может достигаться посредством перекачивания (например, пропеллерным насосом)). С помощью электрического обогрева внешней поверхности температуру теплообменного агента можно регулировать на желаемом уровне. Впрочем имеется воздушное охлаждение.

Загрузка реактора:

если смотреть вдоль реактора, солевой расплав и реакционная газовая смесь (газовая смесь 2) направляются в противотоке. Реакционная газовая смесь входит в реактор наверху. Ее подают в реакторную трубу при температуре в 250°C.

Солевой расплав входит в цилиндрическую направляющую трубу внизу с температурой $T^{вх}$ и выходит из цилиндрической направляющей трубы наверху с температурой $T^{вых}$. Разница между $T^{вх}$ и $T^{вых}$ составляет прибл. 2°C.

$$T_{\text{средн}} = (T^{вх} + T^{вых})/2.$$

Загрузка контактной трубы:
(сверху вниз)

участок А: 50 см длиной
предварительная засыпка из стеатитных колец размером 7 мм x 7 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

участок В: 100 см длиной
загрузка контактной трубы гомогенной смесью из 30 вес.% стеатитных колец размером 5 мм x 3 мм x 2 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

диаметр) и 70 вес.% цельного катализатора с участка С.

5

участок С: 170 см длиной

10

катализаторная загрузка кольцевым цельным катализатором (5 мм х 3 мм х 2 мм = внешний диаметр х длина х внутренний диаметр) согласно примеру 1 документа DE-A 10046957.

15

участок D: 50 см длиной

дополнительная засыпка из стеатитных колец с размером 7 мм х 7 мм х 4 мм внешний диаметр х длина х внутренний диаметр).

20

Нагрузка реактора реакционной

исходной газовой смесью: во всех случаях 3860 г/ч газовой смеси 2.

25

Нагрузка пропиленом

катализаторного слоя: 100 нл/л · ч.

30

2. Описание промежуточного охлаждения и промежуточного питания кислородом

35

Покидающая первый катализатор с неподвижным слоем газовая смесь продукта для промежуточного охлаждения (косвенно воздухом) пропускается через соединительную трубу (длина = 400 мм, внутренний диаметр = 26 мм, толщина стенки = 2 мм, материал = специальная сталь), которая расположена

40

центрировано по длине 200 мм, загружена инертной засыпкой из шариков стеатита диаметром 6 см и прифланцована непосредственно к контактной трубе первого реактора с неподвижным слоем.

45

Газовая смесь входит во всех случаях с температурой более 310°C в соединительную трубу и покидает ее с температурой около 140°C. Затем к

50

газовой смеси в качестве источника кислорода примешивается 290 нл/ч сжатого воздуха.

5 Получающаяся при этом загрузочная газовая смесь подается с температурой 220°С к реактору с неподвижным слоем для стадии частичного окисления акролеина в акриловую кислоту.

10 3. Второй реактор с неподвижным слоем для стадии частичного окисления акролеина в акриловую кислоту

15 Применяется реактор с неподвижным слоем, который по конструкции одинаков с реактором для первой стадии. Солевой расплав и реакционная газовая смесь подаются, если смотреть через реактор, в параллельном потоке. Солевой расплав поступает снизу, реакционная газовая смесь тоже.

20 Загрузка контактной трубы (снизу вверх):

25 участок А: 20 см длиной
Предварительная засыпка из стеатитных колец с размерами 7 мм x 7 мм x 4 мм
(внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

30 участок В: 100 см длиной
Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 30 вес.% стеатитных колец с размерами 7 мм x 3 мм x 4 мм
(внешний диаметр x длина x внутренний диаметр) и 70 вес.% оболочкового катализатора с участка С.

40 участок С: 200 см длиной
катализаторная загрузка кольцеобразным оболочковым катализатором (7 мм x 3 мм x 4 мм = внешний диаметр x длина x внутренний диаметр)
45 согласно примеру получения 5 из документа DE-A 10046928.

участок D: 50 см длиной
дополнительная засыпка из стеатитных колец размером
50 7 мм x 7 мм x 4 мм

(внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

Второй реактор нагружается во всех случаях номинально прибл. 4240 г/ч загрузочной газовой смеси. $T_{\text{средн}}$ как и для первого реактора.

Во всех нижеследующих примерах конверсия пропилена в первом реакторе устанавливается на 97,7 мол.% и конверсия акролеина во втором реакторе - на 99,3 мол.%.

Требующаяся при этом в зависимости от состава газовой смеси 2 температура $T_{\text{средн}}$, а также получаемый при этом в зависимости от состава газовой смеси 2 выход A^{AA} (мол.%) акриловой кислоты, в пересчете на превращенный в обоих реакторах пропилен, и селективность образования оксида углерода S^{COx} (мол.%) имеют в отдельных примерах нижеприведенные значения.

В) Пример 1

Состав газовой смеси 2 был следующим:

6,18 об.% пропилена,
33,1 об.% пропана,
12,3 об.% кислорода,
0,15 об.% CO_x ,
46,7 об.% N_2 , и
1,63 об.% H_2O .

$A^{\text{AA}} = 86,1$ мол.% $T_{\text{средн}}$ 1. реактор = 316°C .
 $S^{\text{COx}} = 9,2$ мол.% $T_{\text{средн}}$ 2. реактор = 274°C .

С) Пример 2

Состав газовой смеси 2 был следующим:

6,04 об.% пропилена,
42,3 об.% пропана,

10,4 об.% кислорода,
 0,15 об.% CO_x,
 39,5 об.% N₂, и
 1,60 об.% H₂O.

$$A^{AA} = 85,2 \text{ мол.}\%$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 1. реактор} = 322^\circ\text{C}.$$

$$S^{COx} = 9,9 \text{ мол.}\%$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 2. реактор} = 278^\circ\text{C}.$$

D) Пример 3

Состав газовой смеси 2 был следующим:

0,20 об.% этана,
 6,14 об.% пропилена,
 33,0 об.% пропана,
 12,2 об.% кислорода,
 0,16 об.% CO_x,
 46,6 об.% N₂, и
 1,65 об.% H₂O.

$$A^{AA} = 86,1 \text{ мол.}\%$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 1. реактор} = 316^\circ\text{C}.$$

$$S^{COx} = 9,2 \text{ мол.}\%$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 2. реактор} = 274^\circ\text{C}.$$

E) Пример 4

Состав газовой смеси 2 был следующим:

0,22 об.% этилена,
 6,13 об.% пропилена,
 33,0 об.% пропана,
 12,2 об.% кислорода,
 0,16 об.% CO_x,
 46,6 об.% N₂, и
 1,64 об.% H₂O.

$$A^{AA} = 86,1 \text{ мол. \%}$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 1. реактор} = 316^\circ \text{C.}$$

$$S^{\text{COx}} = 9,2 \text{ мол. \%}$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 2. реактор} = 274^\circ \text{C.}$$

5

F) Пример 5

Состав газовой смеси 2 был следующим:

10

0,20 об. % н-бутана,

6,14 об. % пропилена,

15

33,0 об. % пропана,

12,2 об. % кислорода,

0,16 об. % CO_x ,

46,6 об. % N_2 , и

20

1,65 об. % H_2O .

$$A^{AA} = 85,2 \text{ мол. \%}$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 1. реактор} = 316,5^\circ \text{C.}$$

25

$$S^{\text{COx}} = 9,9 \text{ мол. \%}$$

$$T_{\text{средн}} \text{ 2. реактор} = 274^\circ \text{C.}$$

G) Пример 6

30

Состав газовой смеси 2 был следующим:

2,02 об. % н-бутана,

35

5,98 об. % пропилена,

32,4 об. % пропана,

12,0 об. % кислорода,

40

0,16 об. % CO_x ,

45,8 об. % N_2 , и

1,64 об. % H_2O .

45

Желаемую конверсию пропилена нельзя было сохранить повышением $T_{\text{средн}}$ в рамках совместимости катализатора.

50

Н) Пример 7

Состав газовой смеси 2 был следующим:

0,05 об.% бутена-1,
6,16 об.% пропилена,
33,0 об.% пропана,
12,3 об.% кислорода,
0,16 об.% CO_x,
46,7 об.% N₂, и
1,70 об.% H₂O.

$A^{AA} = 85,1$ мол. %

$T_{\text{средн}}$ 1. реактор = 318°C.

$S^{COx} = 10$ мол. %

$T_{\text{средн}}$ 2. реактор = 281°C.

I) Пример 8

Состав газовой смеси 2 был следующий:

0,09 об.% бутена-1,
6,16 об.% пропилена,
32,9 об.% пропана,
12,3 об.% кислорода,
0,15 об.% CO_x,
46,8 об.% N₂, и
1,68 об.% H₂O.

$A^{AA} = 85,0$ мол. %

$T_{\text{средн}}$ 1. реактор = 320°C.

$S^{COx} = 10,2$ мол. %

$T_{\text{средн}}$ 2. реактор = 287°C.

J) Пример 9

Состав газовой смеси 2 был:

0,20 об.% бутена-1,
6,19 об.% пропилена,

32,7 об.% пропана,
 12,3 об.% кислорода,
 0,18 об.% CO_x,
 46,7 об.% N₂, и
 1,71 об.% H₂O.

5

10 Желаемую конверсию пропилена нельзя было сохранить повышением $T_{\text{средн}}$ в рамках совместимости катализатора.

15

20

25

30

35

40

45

50

Дополнительный**Пример**

(Если не указано другое, то давления представляют собой абсолютные давления)

А) Выполнение реакционной стадии 1 (стадия дегидрирования)

Стадия дегидрирования состоит из трех подключенных друг за другом идентичных трубчатых реакторов, которые идентичным образом загружены катализатором дегидрирования.

Отдельный трубчатый реактор представляет собой стальную трубу (благородная сталь DIN номер материала 1.4841) с длиной 1300 мм, толщиной стенки 3,6 мм и внутренним диаметром 53,1 мм. Трубчатые реакторы обтекаются реакционной газовой смесью 1 сверху вниз.

На нижнем конце трубчатого реактора находится несущая решетка из той же благородной стали. На несущей решетке находится снизу вверх следующая загрузка:

- | | | |
|----|--------|---|
| 25 | 175 мм | длина засыпки из стеатитных шариков (диаметр 4-5 мм) стеатита C-220 фирмы CeramTec; |
| 30 | 21 мм | длина слоя засыпки из стеатитных шариков (диаметр 1,5-2,5 мм) стеатита C-220 фирмы CeramTec; |
| 35 | 210 мм | длина засыпки катализатора дегидрирования (Pt/Sn-сплав, который промовирован элементами Cs, K и La в окисленной форме и нанесен на внешнюю и внутреннюю поверхность $ZrO_2 \cdot SiO_2$ формованных изделий из смешанного оксида (средняя доина (распределение Гауса в диапазоне от 3 мм до 12 мм с максимумом ок. 6 мм): 6 мм, диаметр: 2 мм) в стехиометрии элементов (соотношение масс, включая носитель) $Pt_{0,3}Sn_{0,6}La_{3,0}Cs_{0,5}K_{0,2}(ZrO_2)_{88,3}(SiO_2)_{7,1}$ (получение катализатора-предшественника и активирование до активного катализатора как в примере 4 документа DE-A 10 219 879). |

21 мм длина засыпки стеатитных шариков (диаметр 1,5-2,5 мм) стеатит C-220 фирмы CeramTec; и

5 в заключение на остаточной длине трубчатого реактора снова засыпка из стеатитных шариков (диаметр 4-5 мм) стеатита C-220 фирмы CeramTec.

10 Каждый из трубчатых реакторов снаружи вложен в смысле отрезка предварительного нагрева на первых 500 мм длины трубы сверху вниз (к несущей решетке) в две обеспечивающие равномерное распределение подаваемого количества тепла, получали из меди (толщиной 200 мм), которые электрически нагреваются посредством

15 окружающей их по всей окружности нагревательной манжеты (фирмы Horst, DE-Heidelberg, 500 мм длиной, 100 мм внутренний диаметр).

20 Снизу вверх каждый трубчатый реактор в смысле адиабатического отрезка по длине 600 мм помещен в две пары термически изолирующие действующие получали (толщиной 25 мм) из MPS-Super G фирмы Microtherm, DE, которые расположены со смещением на 90° друг над другом. Действующие изолирующие получали в свою очередь окружены

25 цилиндрическими огибающими из благородной стали (внешний диаметр 173 мм, внутренний диаметр 167 мм), к которым приложена с целью сопровождающего нагрева нагревательная манжета (длина 675 мм, внутренний диаметр 173 мм) фирмы Horst, DE-Heidelberg. Таким образом, можно снизить до минимума на адиабатическом отрезке поток

30 тепла из окружения в реакционную трубу и из реакционной трубы наружу в окружение.

В каждую реакционную трубу введена по середине дополнительно термогильза длиной 1370 мм (внешний диаметр: 6 мм, внутренний диаметр: 4 мм), в которую введен

35 термоэлемент (с нижнего конца реактора вверх каждые 4 см в общем 10 мест измерений, толщина 3,2 мм).

40 Перед каждым трубчатым реактором включена заполненная стеатитными кольцами (из стеатита C-220 фирмы CeramTec с геометрией 7 мм x 3 мм x 3 мм = внешний диаметр x внутренний диаметр x высота) стальная труба длиной 1300 мм в качестве нагревателя. В ней реакционная газовая исходная смесь 1 предварительно нагревается на входную

45 температуру следующего трубчатого реактора и одновременно идеально перемешивается. Для этой цели нагревательные трубы (благородная сталь DIN номер 1.4841, толщина стенки 3,6 мм, внутренний диаметр 53,1 мм) по длине трубы 1200 мм электрически нагревается посредством размещенной вокруг нее нагревательной

50 манжеты фирмы Horst, DE-Heidelberg. Связь между нагревателем и трубчатыми

реакторами осуществлена с помощью термически изолированной трубы из благородного металла (благородный металл DIN номер 1.4841, внешний диаметр 21.3 мм, внутренний диаметр 16.1 мм, длина ок. 700 мм).

5

Перед входом реакционной газовой исходной смеси 1 в соответствующий нагреватель расположен подающий кран, через который к реакционной газовой смеси 1 можно подводить сжатый воздух. Ниже описывается стационарный режим.

10

К первому реактору дегидрирования подводят реакционную газовую исходную смесь 1 из 300 г/ч предварительно очищенного сырого пропана (первый содержащий пропан подаваемый поток), 375 г/ч воды и 3768 г/ч общего циркуляционного газа С3 (второй содержащий (не преобразованный) пропан (и не преобразованный пропилен) подаваемый поток) с температурой 400°C и давлением 2,6 абс. бар (в крупных технических масштабах входное давление выбирают на прикл. 0,5 бар выше, чтобы учитывать повышенную потерю давления (обусловленную высокими скоростями потока) на реакционной стадии 1) .

20

Предварительно очищенный согласно методике по DE-A 102005022798 сырой пропан, который является обедненным C₄-углеводородами в результате указанного предварительного очищения, содержит:

25

30

	об. %
метан	0
этан	0,156
этен	0
пропан	96,18
пропен (пропилен)	0,002
H ₂	0
O ₂	0
N ₂	1,70
CO	0
CO ₂	0
изо-бутан	1,245
н-бутан	0,711
транс-бутен	0,0005
изо-бутен	0

35

40

45

50

цис-бутен	0,0015
1-бутен	0,0048
бутадиен	0

Общий остаточный циркуляционный C₃-газ после отделения акриловой кислоты из реакционной смеси стадии частичной окисления пропилена до акриловой кислоты содержит:

	об. %
метан	0,009
этан	0,088
этен	0,038
пропан	29,56
пропен	0,122
H ₂	0,050
O ₂	3,35
N ₂	64,05
CO	0,538
CO ₂	1,85
изо-бутан	0,234
н-бутан	0,098
транс-бутен	0,00005
изо-бутен	0,00051
цис-бутен	0,00144
1-бутен	0,00048
бутадиен	0,0087

Определение состава предварительно очищенного сырого пропана и всех других компонентов газа осуществляют газохроматографически [HP 6890 с Chem-Station, детекторы: FID, WLD, отдельные колонны: Al₂O₃/KCL (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco)] . При содержащих водяной пар газовых смесях перед газохроматографическим анализом он конденсируется охлаждением и в случае необходимости разрежением в осадителе воды. неконденсированный остающийся газ анализируют и в пересчете на этот сухой рассчитанный газ (т.е. содержащееся в собственно подлежащей анализу газовой смеси количество водяного пара остается без учета) даются все данные.

Реакционную газовую исходную смесь 1 получают в испарителе, который предвключен первому нагревателю. Испаритель сам выполнен как нагреватель. К нему подают 300 г/ч газообразного предварительно очищенного сырого пропана (65°C, 5 бар), 3768 г/ч общего циркуляционного C₃-газа (50°C, 2,8 бар) и 375 г/ч воды (20°C, 3 бар). Нагрев испарителя отрегулирован на выходную температуру общей смеси в 200°C. Испаритель связан с первым нагревателем, соответствующим образом, как реакторы связаны с испарителями.

Нагрев первого нагревателя отрегулирован таким образом, что поданная от испарителя в первый нагреватель газовая смесь покидает первый нагреватель с температурой 400°C (требуемая для этого температура стенки составляет прибл. 440°C). Потом реакцию газовую исходную смесь подают в первый трубчатый реактор и на отрезке предварительного нагрева этого реактора нагревают на входную температуру реакционной зоны 460°C.

Температура реакционной газовой смеси 1 при проходе через первый трубчатый реактор проходит максимум (называемый температурой горячей точки) в 549,1°C (количественные значения даны здесь в пересчете на состояние после 200 производственных часов; при дальнейшей эксплуатации другие температуры осуществлены таким образом, что конверсия в пересчете на одноразовый проход и выход в пространстве и по времени в основном остаются константными; соответствующим образом поступают также и в первые 200 производственных часов), в течение непрерывной эксплуатации испытательной установки вследствие постепенной деактивации катализатора смещается в направлении потока (скорость смещения составляет прибл. 0,03 мм/ч).

Покидающая первый реактор дегидрирования реакционная газовая смесь 1 имеет следующий состав:

	об. %
метан	0,045
этан	0,109
этен	0,042
пропан	30,3
пропен	2,88
H ₂	5,00
O ₂	0

	об. %
N ₂	59,13
CO	0,06
CO ₂	3,24
изо-бутан	0,257
н-бутан	0,116
транс-бутен	0,05
изо-бутен	0,001
цис-бутен	0,004
1-бутен	0,001
бутадиен	0,003

Ее температура составляет 509°C и ее давление составляет ок. 2,56 бар.

Перед входом в следующий нагреватель к реакционной газовой смеси 1 подают 80 нл/ч сжатого воздуха (23°C, 4,2 бар).

Потом реакционную газовую смесь 1 нагревают с помощью электрических возможностей нагрева нагревателя (температура стенки ок. 540°C) и отрезка предварительного нагрева следующей реакционной трубы (второй) (температура стенки ок. 560°C) до 465°C (вход второй реакционной зоны). Давление реакционной газовой смеси 1 в этом месте составляет 2,56 бар.

При проходе через второй трубчатый реактор температура реакционной газовой смеси 1 проходит максимум 560°C, который смещается в течение непрерывной эксплуатации испытательной установки вследствие плавного деактивирования катализатора в направлении потока (скорость смещения составляет ок. 0,1 мм/ч). Покидающая второй реактор дегидрирования реакционная газовая смесь 1 имеет следующий состав:

	об. %
метан	0,078
этан	0,144
этен	0,063
пропан	26,6
пропен	4,94
H ₂	6,43
O ₂	0

N ₂	58,58
CO	0,384
CO ₂	3,58
изо-бутан	0,22
н-бутан	0,094
транс-бутен	0,063
изо-бутен	0,001
цис-бутен	0,01
1-бутен	0
бутадиен	0,004

Ее температура оставляет ок. 493°C и ее давление составляет ок. 2,52 бар.

Перед входом в следующий нагреватель к реакционной газовой смеси 1 подают 98 нл/ч сжатого воздуха (23°C, 4,2 бар).

Потом реакционную газovou смесь 1 нагревают с помощью электрических возможностей нагрева (температура стенки ок. 540°C) и предварительного нагрева следующей (третьей) реакционной трубы (температура стенки ок. 540°C) на 521°C (вход третьей реакционной зоны). Давление реакционной газовой смеси 1 в этом месте составляет 2,52 бар.

При проходе через третий трубчатый реактор температура реакционной газовой смеси 1 проходит максимум 570°C, который смещается в течение непрерывной эксплуатации испытательной установки вследствие плавного деактивирования катализатора в направлении потока (скорость смещения составляет ок. 0,1 мм/ч). Покидающая третий реактор дегидрирования реакционная газовая смесь 1 имеет следующий состав:

	об. %
метан	0,1046
этан	0,144
этен	0,0743
пропан	25,22
пропен	5,51
H ₂	4,69
O ₂	0

	об. %
N ₂	60,10
CO	0,237
CO ₂	3,54
изо-бутан	0,201
н-бутан	0,085
транс-бутен	0,070
изо-бутен	0,0013
цис-бутен	0,011
1-бутен	0,0004
бутадиен	0,0056

Ее температура составляет 480,4°C и ее давление 2,48 бар.

Этим получается на стадии дегидрирования (реакционной стадии 1) в пересчете на одноразовый проход реакционной газовой исходной смеси 1 общая конверсия дегидрирования пропана 19,91 мол. %.

При прогрессирующей деактивации катализаторной засыпки дегидрирования способ прерывают и ее регенерируют как описано в документе DE-A 10028582. Это имеет место всегда тогда, когда температура горячей точки во всех трех трубчатых реакторах составляет ок. 580°C.

В) Выполнение выпуска побочных компонентов

Посредством прямого охлаждения распыленной охлажденной водой ($T = 20^\circ\text{C}$) покидающая третий реактор дегидрирования продуктовая газовая смесь 1 охлаждается в прямом охладителе до 40°C (остающаяся при этом газообразной смесь выводят в противоположном направлении потоку продуктовой выходной смеси из установки). Около 75 вес. % содержащегося в продуктовой газовой смеси 1 водяного пара (водяной пар подают к реакционной газовой исходной смеси 1 и образуется на стадии дегидрирования посредством сжигания водорода, а также возможно углеводорода кислородом воздуха; теплота сжигания поддерживает в основном реакционную температуру в реакционной газовой смеси) конденсируется при прямом охлаждении. Образующийся при этом конденсат выводят из водяного охлаждения и подают на обезвреживание. В остальном применяемая для прямого охлаждения вода подается в цикле (нагнетается), посредством

прямого теплообмена снова охлаждается и для прямого охлаждения снова разбрызгивается.

Вместо описанного прямого охлаждения водой продуктовую газовую смесь 1 со стадии дегидрирования можно охлаждать за счет того, что продуктовой газовой смесью 1 в прямом теплообменнике (например, кожухотрубном теплообменнике в прямотоке или в противотоке) подаваемую стадии дегидрирования реакционную газовую исходную смесь 1 нагревают (например, до температуры в интервале от 350 до 450°C). Продуктовая газовая смесь 1 стадии дегидрирования охлаждается при этом в соответствующей степени с высокой выходной температуры стадии дегидрирования (например, от 450 до 550°C) до прибл. 200 до 300°C.

Последующее охлаждение продуктовой газовой смеси 1 стадии дегидрирования может осуществляться за счет того, что ее применяют в косвенном теплообменнике для того, чтобы нагревать реакционную газовую исходную смесь 2 для частичного окисления полученного на стадии дегидрирования пропена, и/или применяют для того, чтобы компенсировать охлаждение абсорберных отходных газов при предпочтительно двухстадийном расширении.

После этого продуктовая газовая смесь 1 находится при температуре прибл. 180°C. В заключение она может быть охлаждена посредством водяного охладителя или поверхностного охладителя до температуры в интервале от 30°C до 60°C .

Интегрированный в охладители или подключенный к ним капельный отстойник собирают конденсированную при охлаждении воду и подают ее на обезвреживание.

Охлажденная таким образом и освобожденная от водяного пара. Находящаяся при давлении в 2 бара продуктовая газовая смесь 1 стадии дегидрирования уплотняют затем до давления от 10 до 13 бар.

Уплотнение проводят целесообразным образом в две стадии, чтобы предотвратить слишком высокие температуры уплотнения (этой цели служат уже проведенное до этого охлаждение; выделение водяного пара дополнительно уравнивает применяемую мощность уплотнения). На первой стадии уплотняют до давления Stufe от 4 до 4,5 бар. Выходная температура газовой смеси составляет при покидании уплотнителя прибл. 115°C.

В подключенном косвенном теплообменнике (воздушный охладитель или поверхностный водяной охладитель) газовую смесь охлаждают до температуры от 40 до 60°C, причем происходит дальнейшая конденсация водяного пара. Капельные отстойники собирают конденсат и выводят его через шлюз.

На второй стадии уплотнения исходя из давления припл. 4 бара, уплотняют до конечного давления в 10 бар (здесь можно уплотнять в случае необходимости до давления в 13 бар и более). Выходная температура при покидании уплотнителя составляет припл. 126°C.

В двух следующих подключенных далее косвенных теплообменниках (сначала воздушный охладитель (в нормальном случае кожухотрубный теплообменник; подлежащий охлаждению газ протекает по внутренности трубы) и потом поверхностный водный охладитель) уплотненная газовая смесь охлаждается сначала до 40 до 60°C и потом до 30°C. При этом конденсированная вода снова отстаивается капельным отстойником и отводится. При покидании второго уплотнителя газовая смесь содержит только припл. 0,2 вес.% воды. Малое содержание воды снижает образование воды и предотвращает обусловленные двухфазностью жидкости производственные проблемы при последующей абсорбции и высокое давление снижает требуемое для абсорбции количество абсорбционного агента.

В то время как для уплотнения применяется крупнотехнический турбокомпрессор (например, типа 12 MN 4B, фирмы Mannesmann DEMAG, DE), здесь применяется мембранный компрессор MV 3459 II фирмы Sera. В принципе компрессоры могут приводиться как от электродвигателя, так и от паровой или газовой турбины. Часто привод через паровую турбину наиболее экономичнее. Уплотненная и охлажденная газовая смесь подается непосредственно поверх нижней части в колонну для абсорбции (ок. 4650 г/ч). Она имеет следующий состав:

	об.%
азот	61,22
кислород	0,25
пропан	24,23
пропен	5,07
метан	0,02
этан	0,11
этен	0,03
н-бутан	0,06

изо-бутан	0,09
н-бутены*)	0,04
изо-бутен	0,10
1,3-бутадиен	0,00
водород	5,57
монооксид углерода	0,05
диоксид углерода	3,15

*) термин "н-бутены" согласно данному примеру означает общее количество 1-бутена и 2-бутена

Абсорбционная колонна выполнена из благородной стали 4571. Внутренний диаметр колонны составляет 80 мм, толщина стенки 4 мм и длина колонны 1,70 м.

Около 70 % объема абсорбционной колонны заполнено насадочными элементами фирмы Montz (Montz BSH-750, удельная поверхность $750 \text{ м}^2/\text{м}^3$) в качестве эффективных разделению насадок. Насадочные элементы следуют непосредственно друг за другом и начинаются на высоте $1/5$ длины колонны. Абсорбционная колонна снаружи не охлаждается и не нагревается. В верхней части колонны подают с температурой 30°C технический тетрадекан фирмы Haltermann, DE, типа PKWF 4/7 af в качестве абсорбционного агента (газохроматографический анализ посредством FID-детектора показывает в начале следующий состав:

н-тридекан 7,6 %,
н-тетрадекан 47,3 %,
н-пентадекан 7,0 %,
н-гексадекан 3,2 %,
н-гептадекан 14,1 % и
остаточная сумма 20,7 %;

Этот состав изменился в течение (через прибл. 3000 ч^{-1}) непрерывной эксплуатации до следующих значений:

н-тридекан 2,6 %,
н-тетрадекан 39,5 %,

н-пентадекан 9,4 %,
 н-гексадекан 4,8 %,
 н-гептадекан 23,4 и
 5 остаточная сумма 20,3 %).

Плотность орошения составляет 15 м³ абсорбционного агента на м² свободной
 10 поверхности поперечного сечения и часов (= 28 кг/ч тетрадекана).

Подаваемый из абсорбционной колонны в качестве выпуска побочных компонентов для
 сжигания поток отходящего газа содержит еще 950 об.%. -млн.ч. пропана и 250 об. -млн.ч.
 15 пропена. В крупнотехническом масштабе этот отходящий газ подается на сжигание через
 расширитель (например, расширительную турбину), чтобы регенерировать большую
 часть примененной в двухстадийной уплотнении мощности и рециркулировать на
 двухстадийное уплотнение. Целесообразным образом расширение проводят также
 20 двухстадийно, чтобы избежать нежелательной конденсации. Полученную при
 расширении механическую энергию можно использовать в качестве дополнительного или
 основного привода и/или для получения тока.

25 Прежде чем расширенный отходной газ абсорбции подается на сжигание, может быть
 целесообразным отделение содержащегося в нем водорода. Это может осуществляться
 за счет того, что отходящий газ подают мембрану, которая пропускает только
 30 молекулярный водород. Отделенный таким образом водород может рециркулироваться
 на гетерогенно катализируемое частичное дегидрирование или для прочего применения.

В принципе отделение водорода может также осуществляться частичной конденсацией,
 35 адсорбцией (адсорбцией с переменным давлением) и/или ректификации
 (предпочтительно под давлением). Как правило, целесообразно отходящий газ абсорбции
 направлять через кислую воду, чтобы его концентрировать.

40 Абсорбат содержит следующие компоненты (вес.% в пересчете на вес абсорбата):

	вес. %
45 азот	0,147
пропан	4,58
пропен	0,915
этан	0,07
50 н-бутан	0,015

	вес. %
изо-бутан	0,023
н-бутены*)	0,009
изо-бутен	0,024
диоксид углерода	0,086
этен	0,000
тетрадекан	прибл. остаток до 100 вес. %

*) термин "н-бутены" согласно данному примеру означает общее количество 1-бутена и 2-бутена

Прежде чем абсорбент подают к верхней части последующей десорбционной колонны, его нагревают в косвенном теплообменнике до 60°C.

Затем абсорбент (это может быть выполнено, например, в инверсионном насосе или посредством клапан) расширяют до давления 2,7 бара (высвобожденную в случае инверсионного насоса механическую энергию применяют целесообразным образом для обратного уплотнения освобожденного в десорбционной колонне абсорбционного агента) и полученную при этом двухфазную смесь подают в верхнюю часть десорбционной колонны.

В десорбционную колонну (внутренний диаметр 80 мм, длина 1,70 м, толщина стенки 4 мм) подают снизу в противотоке к отходящему от верхней части десорбционной колонны абсорбату с давлением 3 бара воздух (1269 нл/ч). Поданное в верхней части колонны количество абсорбата составляет 33,7 л/ч. Выводимый вниз из десорбционной колонны, в основном освобожденный от десорбированных компонентов абсорбционный агент охлаждают косвенным теплообменом, уплотняют до требуемого в десорбционной колонне давления, охлаждают посредством еще одного косвенного теплообмена (целесообразным образом поверхностной водой) до 16°C и потом рециркулируют на верхнюю часть колонны. В качестве эффективных для разделения насадок десорбционная колонна структурированные листовые насадки фирмы Montz (Montz BSH-750, удельная поверхность 750 м²/м³). Чтобы удерживать десорбционный агент подаваемый из десорбционной колонны газовый поток промывают водой. Это означает то, его подают через насадочный элемент фирмы Montz (Montz BSH-750, удельная поверхность 750 м²/м³), подают на воду (70 л/ч) с температурой 18 °C в противотоке. Под

насадкой расположена улавливающая тарелка (каминная тарелка), которой можно выводить водную фазу. В фазовой отстойнике разделяют на водную фазу и на органическую фазу. Малое количество органической фазы объединяют возвращенным на верхнюю часть абсорбционной колонны потоком абсорбционного агента. Водную фазу охлаждаются и дополняют свежей водой (чтобы компенсировать потери испарения) и снова подают на насадочный элемент, затем промывают.

Из участка промывки промытый газовый поток через механический капельный отстойник (отстоявшуюся жидкую фазу возвращают на промывку) выводят со следующим составом (если на реакционной стадии 1 конверсия дегидрирования выбрана выше, то следующее содержание пропана может составлять от 8 до 12 об.%; например, промытый газовый поток может иметь 15 об.% пропана, 10 об.% пропана и 14,5 об.% O_2):

	об. %
азот	46,69
азот	11,84
пропан	32,53
пропен	6,81
этан	0,07
н-бутан	0,08
изо-бутан	0,12
н-бутены*)	0,05
изо-бутен	0,13
водород	0,07
монооксид углерода	0,00
диоксид углерода	0,61
вода	1,00
этен	0,00

*) термин "н-бутены" согласно данному примеру означает общее количество 1-бутена и 2-бутена

Температура газовой смеси повышают косвенным теплообменом до 250°C и газовую смесь с вышеприведенным составом в количестве 2128 нл/л*ч и входным давлением 2,1 бар в качестве новой реакционной газовой исходной смеси 2 с общим содержанием C_4 -углеводородов 0,38 об.% и содержанием 1-бутена $\leq 0,05$ об.% подают в следующее устройство частичного окисления.

В) Выполнение второй и третьей реакционной стадии (частичное окисление)

1. Первый реактор с неподвижным слоем для частичного окисления пропена
(пропилена) до акролеина

применяемый теплообменный агент: Скак расплав, состоящий из
53 вес.% нитрата калия,
40 вес.% нитрита натрия и
7 вес.% нитрата натрия.

габариты контактной трубы: 4200 мм общая длина,
26 мм внутренний диаметр,
30 мм внешний диаметр,
2 м толщина стенки.

Реактор: состоит из цилиндра с двойными стенками из благородной стали
(цилиндрическая направляющая труба, окруженная цилиндрической внешней
емкостью). Толщина стенки составляет везде от 2 до 5 мм.

Внутренний диаметр внешнего цилиндра составляет 168 мм. Внутренний
диаметр направляющей трубы составляет прибл. 60 мм.

Вверху и внизу цилиндр с двойными стенками закрыт крышкой,
соответственно, дном.

Контактная труба расположена в цилиндрической емкости таким образом, что
на ее верхнем и нижнем конце выведена (с уплотнением) через крышку,
соответственно, дно каждый раз на 250 мм.

Теплообменный агент заключен в цилиндрическую емкость. Чтобы обеспечить
по всей находящейся в цилиндрической емкости длине контактной трубы
(3700 мм) по возможности равномерные термические рамочные условия на
внешней стенке контактной трубы, теплообменный агент перемешивают
посредством ввода пузырьков азота в цилиндрическую емкость.

С помощью поднимающегося азота теплообменный агент в цилиндрической направляющей трубе подается снизу вверх, чтобы потом в промежуточном пространстве между цилиндрической направляющей трубой и цилиндрической внешней емкостью снова течь вниз (циркуляция того же качества может достигаться перекачиванием (например, пропеллерным насосом)). С помощью размещенного на внешнем кожухе электрического обогрева температуру теплообменного агента можно регулировать до желаемого уровня. В остальном имеется охлаждение воздухом.

Загрузка реактора:

если смотреть вдоль реактора, солевой расплав и реакционная газовая смесь 2 направляются в противотоке. Реакционная газовая смесь 2 входит в реактор сверху. Она подается в реакционную трубу с температурой 250°C.

Солевой расплав входит внизу в цилиндрическую направляющую трубу с температурой $T^{\text{ein}} = 335^{\circ}\text{C}$ и выходит из цилиндрической направляющей трубы с температурой T^{aus} . Разность между T^{ein} и T^{aus} составляет ок. 2°C.
 $T^{\text{mittel}} = (T^{\text{ein}} + T^{\text{aus}})/2$.

загрузка контактных труб:
(сверху вниз)

отрезок А: 50 см длиной
предварительная засыпка из стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeraмТес) геометрии 7 мм x 7 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

Отрезок В: 100 см длиной
Загрузка контактных труб гомогенной смесью из 20 вес.% (альтернативно 30 вес.%) стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeraмТес) геометрией 5 мм x 3 мм x 2 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр) и 80 вес.% (альтернативно 70 вес.%) сплошного катализатора из отрезка С.

Отрезок С: 170 см длиной
загрузка катализатором кольцеобразным (5 мм x 3 мм x 2 мм = внешний диаметр x длина x внутренний диаметр) сплошной катализатор согласно примеру 1 документа DE-A 10046957.

отрезок D: 50 см длиной

Последующая засыпка из стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeramTec) геометрией 7 мм x 7 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

2. Промежуточное охлаждение и промежуточное питание кислородом

Покидающая первый реактор с неподвижным слоем продуктовая газовая смесь 2 с целью промежуточного охлаждения (косвенно посредством воздуха) направляют через соединительную трубу (длина 400 мм, внутренний диаметр 26 мм, толщина стенки 2 мм, материал специальная сталь), которая центрирована по длине 200 мм, загружена инертной засыпкой из стеатитных колец (стеатит фирмы CeramTec) диаметром 5 до 6 мм и прифланцована непосредственно к контактной трубе первого реактора с неподвижным слоем.

Газовая смесь входит в соединительную трубу с температурой более чем 310°C и покидает ее с температурой припл. 140°C. затем к газовой смеси в качестве источника кислорода примешивают 269 нл/ч уплотненного воздуха.

Результирующая при этом перемешанная в статическом смесителе загрузочная газовая смесь подается с температурой 220°C к реактору с неподвижным слоем для стадии частичного окисления акролеина до акриловой кислоты.

3. Второй реактор с неподвижным слоем для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты

Применяют реактор с неподвижным слоем, который одинако по конструкции с реактором первой стадии. Солевой расплав и реакционная газовая смесь подаются, если смотреть вдоль реактора, в прямотоке. Солевой расплав входит внизу, реакционная газовая смесь тоже. загрузка контактной трубы (сверху вниз) следующая:

отрезок А: 20 см длиной

предварительная засыпка из стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeramTec) геометрии 7 мм x 7 мм x 4 мм (внешний диаметр x длина x внутренний диаметр).

отрезок В: 100 см длиной

загрузка катализатором гомогенной смесью из 20 вес.% (альтернативно 30 вес.%) стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeramTec) геометрией 7 мм х 3 мм х 4 мм (внешний диаметр х длина х внутренний диаметр) и 80 вес.% (альтернативно 70 вес.%) оболочкового катализатора из отрезка С.

отрезок С: 200 см длиной

загрузка кольцеобразным (7 мм х 3 мм х 4 мм = внешний диаметр х длина х внутренний диаметр) оболочковым катализатором согласно примеру выполнения 5 документа DE-A 10046928 (в этом месте могут применяться аналогичные и соответствующим образом изготовленные оболочковые катализаторы. активная масса которых имеет стехиометрию $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,8}\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ или $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3,5}\text{W}_{1,3}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

отрезок D: 50 см длиной

последующая засыпка из стеатитных колец (стеатит С 220 фирмы CeramTec) геометрией 7 мм х 7 мм х 4 мм (внешний диаметр х длина х внутренний диаметр).

Второй реактор нагружен при бл. 3607 г/ч загрузочной газовой смеси (реакционной газовой исходной смесью 3). T^{mittel} определена как для реактора второй реакционной стадии и составляет 284°C.

Конверсия пропена на первой реакционной стадии составляет 98,0 мол.% и конверсия акролеина на второй реакционной стадии составляет при бл 99,8 мол.%.

Состав покидающей вторую реакционную стадию с температурой 281°C и давлением 1,8 бар продуктовой газовой смеси 3 следующий:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

	об. %
азот	51,54
кислород	2,3
пропан	29,20
пропен	0,110
метан	0
этан	0,077
н-бутан	0,101
изо-бутан	0,236
н-бутены	0
изо-бутен	0,001
1,3-бутадиен	0,009
водород	0,05
монооксид углерода	0,596
диоксид углерода	1,72
вода	8,21
акролеин	0,009
акриловая кислота	5,28
уксусная кислота	0,240
пропионовая кислота	0,002
муравьиная кислота	0,019
формальдегид	0,198
бензальдегид	0,005
ангидрид малеиновой кислоты	0,047
метакролеин	0,020
метакриловая кислота	0,011
этен	0,032

Примененные на обеих реакционных стадиях 2, 3 катализаторы могут быть заменены примененными в примерах документа DE-A 10351269 катализаторами. Катализатор второй реакционной стадии может быть заменен катализатором примеров и

сравнительного примера документа DE-A 10344149. Катализатор третьей реакционной стадии может быть заменен катализаторами примеров документа DE-A 10360057 и документа DE-A 10360058. Далее частичное окисление может осуществляться как способ

5 высокой нагрузки, как он описан в документах DE-A 10313210, DE-A 10313213, DE-A 10313212, DE-A 10313211, DE-A 10313208, DE-A 10313209 и DE-A 10313214 и приведенном в этих документах уровне техники.

10 В) Выполнение разделительной зоны А (выделение целевого продукта акриловой кислоты из продуктовой газовой смеси 3 частичного окисления)

15 В прямом охладителе горячий поток продуктовой газовой смеси (продуктовой газовой смеси 3) в прямотоке (после объединения с нижеописанным нагруженным потоком стрипп-газа) посредством подачи через сопло охлаждающей жидкости (содержащей 57,4 вес.% дифенилового эфира, 20,7 вес.% дифенила, 20 вес.% о-диметилфталата и в

20 качестве остаточного количества до 100 вес.% фенотиазина (до 1 вес.%), а также высококипящие вещества (например, олигомеры акриловой кислоты)) температурой от 140 до 150°C, которые применяются также как абсорбционные агенты, охлаждается до припл. 180°C. В нижней части прямого охладителя собирается не испарившаяся

25 охладительная жидкость, выбирается и через теплообменник, в котором она снова доводится до первоначальной температуры, впрыскивается снова в верхнюю часть охладителя. Поток продуктовой газовой смеси 3 (объединенный с нагруженным стрипп-газом) и распыленная соплами в струи охладительная жидкость подают параллельно

30 прямому охладителю. Охлажденная продуктовая газовая смесь 3 течет тогда в следующую абсорбционную колонну. В охладительном цикле обогащаются высококипящие побочные продукты, которые должны быть выведены через шлюз. Из охладительного цикла поэтому один раз в день прерывно спускается частичное

35 количество охлаждающей жидкости в емкость, которая с помощью ротационного испарителя (8 мбар, 180°C) прерывно перерабатывает. Получаемый при этом очищенный конденсат абсорбционного агента подводится к буферной емкости для отвода от нижней

40 части промывочной колонны и при этом один раз в неделю возникшие при переработке в ротационном испарителе потери абсорбционного агента в 2,9 г/ч заменяются свежей смесью, состоящей из дифенилового эфира (21,2 вес.%), дифенила (58,8 вес.%) и о-

45 диметилфталат (20 вес.%).

Охлажденная продуктовая газовая смесь 3 направляется поверх нижней части и поднизом первой насадки в абсорбционной колонне. Абсорбционная колонна (без нижней

части) имеет длину 5420 мм, имеет внутренний диаметр в 50 мм и содержит в общем на длине 3,3 м насадки фирмы Kuehni (CH) Rhombopak 9M.

- 5 Абсорбционная колонна выполнена из стекла и из соображение темперирования имеет сегментированный двойной кожух из стекла. Непосредственно поверх второй насадки смотря сверху, расположен клапан для сброса давления (регулируемый дроссель), с помощью которого можно симулировать потери давления по абсорбционной колонне от 100 до 300 мбар. Абсорбционная колонна эксплуатируется при давлении в головной части 1,30 бар и в нижней части 1,40 бар. температура в нижней части составляет прибл. 113°C. Двойной кожух из стекла разделен на пять следующих друг за другом сегментов, которыми абсорбционной колонне придан нижеследующий температурный профиль.
- 10
- 15 Этому сегментированию следует также внутренняя структура абсорбционной колонны.

Сегменты имеют снизу вверх следующую температуру (их термостатирование происходит с помощью перекаченной воды, соответственно, в первом сегменте теплонесущим маслом соответствующей температуры и выполнены следующим образом:

20

сегмент 1: 1020 мм длиной (направленно вверх, начиная в месте подвода продуктовой газовой смеси 3), 113°C, 0,4 м ромбопак между находящимся непосредственно поверх нижней части абсорбционной колонны местом подвода продуктовой газовой смеси 3 и местом подвода непрерывно забираемой и рециркулируемой в колонну (с прибл. 113 °C, в количестве ок. 200 л/ч) жидкости нижней части и 0,6 м ромбопак поверх этого места подачи. расстояние между обоими ромбопаками составляет 2 см.

25

30

сегмент 2: 1250 мм длиной, 75°C, на нижнем конце находится клапан сброса давления и поверх клапана сброса давления до места подвода потока низкокипящего конденсата из описанной ниже последовательной дистилляции находится ромбопак 0,5 м.

35

40

сегмент 3: 950 мм длины, 60°C, 0,6 м ромбопак, которые начинаются непосредственно поверх места подачи конденсата низкокипящих веществ второго сегмента.

сегмент 4: 950 мм длиной, 50-55°C, 0,6 м ромбопак, которые заканчиваются непосредственно под местом подачи главного потока абсорбционного агента.

45

50

сегмент 5: 1250 м длиной, 20°C, 0,6 м ромбопак между расположенной непосредственно
поверх места подачи абсорбционного агента в сегменте 4 для входа кислой
воды улавливающей тарелки и местом подачи рециркулированной кислой
воды в верхней части абсорбционной колонны.

От находящейся в пятом сегменте улавливающей тарелки отводят богатый водой
конденсат (прибл. 70,2 л/ч). Его охлаждают в теплообменнике косвенно до 20°C и в
основном поверх самой верхней ромбо-насадки снова возвращают в абсорбционную
колонну (70 л/ч). Невозвращенную долю взятой кислой воды (реакционной воды)
выводят через шлюз и подают стадии экстракции кислой воды. На этой стадии
выведенная через шлюз кислая воды объединяют в удерживаемой на температуре
окружающей среды трубчатой емкости из стекла (1 л объема, 80 м диаметра) при
давлении окружающей среды с частичным потоком немного нагруженным (акриловой
кислотой и побочными компонентами) абсорбционным агентом и перемешивают.
результатирующуюся смесь постоянного выпускают в удерживаемой на температуре
окружающей среды стеклянной емкости (7,5 л объем, 150 мм диаметр) через свободный
перепуск. Там спущенная жидкая смесь разделяется на две жидкие фазы, причем кислые
побочные компоненты (например, уксусная кислоты) предпочтительно переходят в более
легкую фазу и акриловая кислота в тяжелую органическую фазу. Органическую фазу
объединяют с подаваемым принудительно мембранным насосом большей частью
немного нагруженного абсорбционного агента и этот газовый поток (прибл. 3,0 л/ч, 40°C)
как уже описано подводят непосредственно к улавливающей тарелке в качестве главный
поток абсорбционного агента абсорбционной колонны.

Покидающий абсорбционную колонну в верхней части остаточный газ ($T = 20^\circ\text{C}$, $P =$
1,30 бар) имеет следующий состав:

	об. %
азот	59,9
кислород	2,67
пропан	33,93
пропен	0,128
метан	0
этан	0,09
н-бутан	0,118
изо-бутан	0,274
н-бутены	0

изо-бутен	0,001
бутадиен	0,010
водород	0,058
монооксид углерода	0,693
диоксид углерода	1,97
акролеин	0,009
этен	0,037
все вышеуказанные содержания рассчитаны без воды	
вода	1,78 (в пересчете на все)

Посредством прямого теплообмена нагревается (главный) остаточный газ до 40°C), посредством мембранного компрессора (в крупнотехническом масштабе посредством приводимого электродвигателем турбокомпрессора, например, типа 12МН4В, фирмы Mannesmann DEMAG, DE) уплотняют до 2,70 бар и рециркулируют при бл. 78 об.% в качестве главного C₃-циркуляционного газа для загрузки первого реактора дегидрирования на реакционную стадию 1.

Около 22 об.% уплотненного (главного) остаточного газа при расширении до 1,6 бар и в скруббере из благородной стали (материал 1.4571, внутренний диаметр 30 мм, наполнение: 2 м ромбопак 9М) при при бл. 1,6 бар и ок. 51 °C промывают ниже описываемым общим потоком абсорбционного агента в противотоке (наименьшим образом нагруженный абсорбционный агент подают в колонну наверху и газ подают внизу).

В еще одной напорной колонне из благородной стали (материал 1.4571, внутренний диаметр 30 мм, наполнение: 3 м Rhombopak 9М, двойной кожух терпериованный маслом = стрипп-колонна) этот промытый газовой поток используют при 1,5 бар и при бл. от 119 до 125 °C, чтобы из нагруженного потока абсорбционного агента, который постоянного отводится из нижней части абсорбционной (при бл. 3,5 л/ч, при бл. 113°C), извлекать низкокипящие компоненты (например, как описано в DE-A 10336386). Результирующий при этом нагруженный низкокипящими компонентами (более легко летучими, чем акриловая кислота) газовой поток (нагруженный стрипп-газ) нагревают в терпериованной на 170 °C линии с двойным кожухом (диаметра 15 мм, внешний кожух

из благородной стали) и объединяют на входе в охлаждающую емкость с горячим потоком продуктовой газовой смеси 3.

5 На нижнем конце скруббера из благородной стали немного нагруженный поток абсорбционного агента спускают в упомянутую буферную емкость (стекло, 5 л объем) (в эту емкость подают также образующийся в ротационном испарителе конденсат абсорбционного агента).

10

От буферной емкости с помощью мембранного насоса больший частичный поток в 2,5 л/ч немного нагруженного абсорбционного агента направляют к абсорбционной колонне и там, как уже описано, в качестве компонента главного потока абсорбционного агента
15 загружают под улавливающей тарелкой для выпуска кислой воды в сегменте 4. Меньший частичный поток в 460 мл/ч немного нагруженного абсорбционного агента посредством еще одного мембранного насоса подают в стеклянную смесительную стадию экстракции
20 кислой воды.

Из цикла нижней части стрипп-колонны (прибл. 100 л/ч, мембранный насос напорного воздуха) отводят прибл. 3,5 кг жидкости нижней части через тканевый фильтр и
25 регулировочный клапан и для чистой дистилляции подают к узлу вакуумной дистилляции.

Узел вакуумной дистилляции состоит из вакуумно изолированной стеклянной колонны
30 (чистой колонны) с внутренним диаметром 50 мм и длиной 4000 мм. С помощью цикла нижней части колонны принудительного расширения (прибл. 250 л/ч, центробежный насос с периферийным колесом) поддерживают температуру в нижней части колонны на 191 °C ($p = 4$ бар). Абсолютное давление в нижней части колонны составляет прибл. 230
35 мбар, давление в верхней части колонн составляет 100 мбар. Для ингибирования полимеризации поверх уровня нижней части колонны подают 52 нл/ч воздуха.

Между нижней частью колонны вакуумной дистилляции и притоком нагруженного
40 продуктом потока из цикла нижней части стрипп-колонны в колонну вакуумной дистилляции сначала устанавливают 6 колпачковых тарелок (расстояние между тарелками: 5 см) и сверху (над подводом) еще 15 колпачковых тарелок (расстояние
45 между тарелками 5 см), поверх которых имеется возможность взятия пробы с помощью миниатюрного мембранного дозирующего насоса.

Поверх этого места отбора расположены 10 ситовых тарелок (на каждую тарелку 6
50 равноотстоящих отверстий с диаметром 6,5 мм) (расстояние между тарелками: 5 см),

которые простираются вверх до улавливающей тарелки, от которой непрерывно выносятся через шлюз припл. 364 г/ч очищенной акриловой кислоты в качестве целевого продукта и после охлаждения загружается в сборник.

5

Состав побочных компонентов целевого продукта следующий:

10	акриловая кислота (чистота без содержания ингибитора)	99,54 вес. %
15	все следующие доли побочных компонентов даны здесь в качестве весовых количеств в пересчете на полученную акриловую кислоту	
	уксусная кислота	0,186 %
	пропионовая кислота	269 млн.ч.
20	ангидрид малеиновой кислоты	406 млн.ч.
	формальдегид	344 млн.ч.
	бензальдегид	186 млн.ч.
25	метакриловая кислота	1597 млн.ч.
	вода	342 млн.ч.

На самую верхнюю находящуюся под отводом целевого продукта ситочных тарелок рециркулируют дальнейшее количество (732 мл/ч) вынесенной улавливающей тарелкой акриловой кислоты при сохранении ее температуры в припл. 75 °С в дистилляционную колонну.

35 Поверх выхода целевого продукта находится 10 сетчатых тарелок (на каждую тарелку 6 отверстий с диаметром 5,5 мм, расстояние между тарелками: 5 см), которые позволяют обогащать еще имеющиеся низкокипящие компоненты к нижней части колонны. Поверх этих сетчатых тарелок расположена еще одна улавливающая тарелка, чтобы улавливать
40 конденсат низкокипящих компонентов, который имеется вследствие обусловленной косвенным охлаждением конденсации в верхней части колонны (26 °С, 100 мбар абсолютное давление). Температура на улавливающей тарелке составляет 73 °С.
45 Низкокипящий конденсат содержит:

50	акриловая кислота	98,42 вес. %
	уксусная кислота	1,02 вес. %
	вода	0,427 вес. %

метакролеин	0,012 вес. %
метакриловая кислота	0,021 вес. %
дифил	0,009 вес. %
пропионовая кислота	0,024 вес. %
фуран-2-альдегид	0,010 вес. %
аллилакрилат	0,009 вес. %
акролеин	0,002 вес. %

От взятого на улавливающей тарелке потока конденсата низкокипящих компонентов главный поток в 570 мл/ч снова загружают под улавливающей тарелкой низкокипящих компонентов как флегму в дистиляционную колонну. Остающийся при этом поток конденсата низкокипящих компонентов в 190 мл/ч охлаждают до 40°C и подают поверх второго сегмента к абсорбционной колонне акриловой кислоты. Для ингибирующего смачивания стенок в верхней зоне верхней части колонны подают стабилизированный посредством 0,5 вес. % фенотиазина поток целевого продукта в 51 мл/ч с температурой 25°C через струевое сопло с 4 отверстиями.

Отведенный в верхней части чистой колонны посредством мембранного вакуумного насоса газовый поток состоит из инертных газов и низкокипящих компонентов. В охлажденной до 8 °C низкотемпературной ловушке можно было отделить из него 4,6 г/ч конденсируемых остаточных низкокипящих компонентов. Этот жидкий конденсат остаточных компонентов содержит:

акриловая кислота	89,65 вес. %
уксусная кислота	2,45 вес. %
вода	7,24 вес. %
метакролеин	0,197 вес. %
метакриловая кислота	0,029 вес. %
дифил	0,059 вес. %
пропионовая кислота	0,020 вес. %
фуран-3-альдегид	0,021 вес. %
аллилакрилат	0,007 вес. %
акролеин	0,037 вес. %

Оставшийся поток инертного газа без конденсата остаточных компонентов имеет следующий состав:

	об. %
азот	остаток до 100%
кислород	1,20
пропан	18,8
пропен	0,08
метан	0,004
этан	0,052
н-бутан	0,069
изо-бутан	0,146
н-бутены	0
изо-бутен	0,0
бутадиен	0,010
монооксид углерода	0,372
диоксид углерода	1,88
этен	0,022

Его рециркулируют поверх клапана сброса давления и под находящейся сверху Rhotорак-насадки на втором сегменте абсорбционной колонны.

В нижней части чистой колонны отводят освобожденный от акриловой кислоты абсорбционный агент и в качестве мало нагруженного потока абсорбционного агента подают к скрубберу, причем повышение давления циркуляционного насоса нижней части колонны используют для вывода из вакуума.

Мало нагруженный абсорбционный агент:

	вес. %
уксусная кислота	0,012
фуран-2-альдегид	0,0000
пропионовая кислота	0,0000
бензальдегид	0,097
акриловая кислота	0,056
метакриловая кислота	0,017
дифил	77,5
DMP	20,0
бензойная кислота	0,642

ди-акриловая кислота	0,910
вода	0,0283

Для снижения потерь исходного материала, а также для достижения высокой конверсии все нагруженные исходным продуктом или целевым продуктом потоки газов анализа собирают в стеклянной емкости (0,5 л) и с помощью малого мембранного насоса подводят к первой стадии уплотнения выпуска побочных компонентов и перед уплотнителем объединяют с охлажденной продуктовой газовой смесью 1 стадии дегидрирования и затем уплотняют. В пересчете на превращенный пропан, получают выход акриловой кислоты 78,9 мол. %.

В пересчете на содержащийся в продуктовой газовой смеси 3 пропан и пропилен, для пропана, также и для пропилена получают степень возврата в > 98 мол. % на первую реакционную стадию. При отделении акриловой кислоты из продуктовой газовой смеси 3, при котором продуктовую газовую смесь фракционировано конденсируют после произошедшего в случае необходимости прямого и/или косвенного охлаждения в содержащей эффективные для отделения насадки колонне поднимаясь при боковом отводе сырой акриловой кислоты и/или абсорбируют водным раствором, как описано в документе WO 2004/035514 и DE-A 10243625, вышеупомянутые степени возврата составляют, как правило, > 99,9 мол. и более. Это основано на том, что водные среды пропан и пропилен в основном не абсорбируют и отходящий в верхней части колонны циркуляционный окислительный газ (остаточный газ) содержит непрореагировавший пропан и пропилен в основном количественно. Дальнейшая очистка отобранной сырой акриловой кислоты осуществляется целесообразным образом с помощью суспензионной кристаллизации и последующего отделения в скруббере суспензионного кристаллизата, описано в настоящем описании.

Полученная в качестве целевого продукта сырая акриловая кислота подвергаться дальнейшей очистке как описано в документе EP-A 616998 (при учете документа EP-A 912486) или в DE-A 19606877 или как в документе EP-A 648732 кристаллически или ректификационно до чистой акриловой кислоты, которая потом может быть полимеризована известным образом. Как полученная сырая акриловая кислота, так и полученная чистая акриловая кислота пригодны для получения сложных эфиров акриловой кислоты, например, для получения акрилатов.

Формула изобретения

1. Способ получения, по меньшей мере, одного продукта частичного окисления и/или аммоксисления пропилена, выбранного из группы, включающей пропиленоксид, акролеин, акриловую кислоту и акрилонитрил, исходным веществом которого является сырой пропан, при котором

а) на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или при отсутствии кислорода подвергают гомогенному и/или гетерогенно-катализируемому дегидрированию и/или оксидегидрированию, причем получают содержащую пропан и пропилен газовую смесь 1, и

5 б) от полученной на первой стадии газовой смеси 1, от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов, таких как водород, моноокись углерода, в случае необходимости, отделяют некоторое количество и/или превращают его в другие соединения, такие как вода, двуокись углерода, причем из газовой смеси 1 получают газовую смесь 1', содержащую пропан и пропилен, а также отличные от кислорода, пропана и пропилена соединения, и на, по меньшей мере, еще одной стадии

10 в) газовую смесь 1 и/или газовую смесь 1' в качестве компонента, содержащего молекулярный кислород, газовой смеси 2 подвергают гетерогенно-катализируемому частичному газофазному окислению и/или частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1 и/или в газовой смеси 1' пропилена, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

15 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,75$ об. %.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,5$ об. %.

20 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,3$ об. %.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,1$ об. %.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $> 0,003$ об. %.

25 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание бутена-1 в газовой смеси 2 составляет $> 0,001$ об. %.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание транс-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

30 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание транс-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,5$ об. %.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание транс-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,05$ об. %.

35 11. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание цис-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание цис-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,5$ об. %.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание цис-бутена-2 в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,05$ об. %.

40 14. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание изо-бутена в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание изо-бутена в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,5$ об. %.

45 16. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание изо-бутена в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,05$ об. %.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание бутенов в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание бутенов в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,5$ об. %.

50 19. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание бутенов в газовой смеси 2 составляет $\leq 0,05$ об. %.

20. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание C_4 -углеводородов в газовой смеси 2 составляет ≤ 3 об. %.

21. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание C_4 -углеводородов в газовой смеси 2 составляет ≤ 2 об. %.

22. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание C_4 -углеводородов в газовой смеси 2 составляет ≤ 1 об. %.

5 23. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее содержание C_4 -углеводородов в газовой смеси 2 составляет $>0,05$ и <3 об. %.

24. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит $\geq 0,1$ об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

10 25. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит $\geq 0,2$ об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

26. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит $\geq 0,3$ об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

15 27. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит $\geq 0,5$ об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

28. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит ≥ 1 об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

29. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит ≥ 3 об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

20 30. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит ≥ 5 об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

31. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит ≥ 10 об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

25 32. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовая смесь 1' содержит ≥ 30 об. % отличных от пропана и пропилена, а также от кислорода компонентов.

33. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовая смесь 2 содержит до 60 об. % пропана.

34. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовая смесь 2 содержит до 50 об. % пропана.

30 35. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовая смесь 2 содержит от 20 до 40 об. % пропана.

36. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовая смесь 2 содержит от 7 до 15 об. % O_2 ,

35 от 5 до 10 об. % пропилена,

от 15 до 40 об. % пропана,

от 25 до 60 об. % азота,

от 1 до 5 об. % суммы из CO , CO_2 и H_2O и

от 0 до 5 об. % прочих компонентов,

причем содержащийся, в случае необходимости, аммиак не учтен.

40 37. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовая смесь 2 содержит $H_2O \leq 60$ об. %, $N_2 \leq 80$ об. %, $O_2 > 0$, ≤ 20 об. %, $CO \leq 2$ об. %, $CO_2 \leq 5$ об. %, этан ≤ 10 об. %, этилен ≤ 5 об. %, метан ≤ 5 об. %, пропан > 0 , ≤ 50 об. %, циклопропан $\leq 0,1$ об. %, пропин $\leq 0,1$ об. %, пропадиен $\leq 0,1$ об. %.

45 $CO_2 \leq 5$ об. %, этан ≤ 10 об. %, этилен ≤ 5 об. %, метан ≤ 5 об. %, пропан > 0 , ≤ 50 об. %, циклопропан $\leq 0,1$ об. %, пропин $\leq 0,1$ об. %, пропадиен $\leq 0,1$ об. %.

50 пропан > 0 , ≤ 50 об. %, циклопропан $\leq 0,1$ об. %, пропин $\leq 0,1$ об. %, пропадиен $\leq 0,1$ об. %.

пропилен $>0, \leq 30$ об.%,

$H_2 \leq 30$ об.%,

изо-бутан ≤ 3 об.%,

н-бутан ≤ 3 об.%,

5 транс-бутен-2 ≤ 1 об.%,

цис-бутен-2 ≤ 1 об.%,

бутен-1 ≤ 1 об.%,

изо-бутен ≤ 1 об.%,

10 бутадиен-1,3 ≤ 1 об.%,

бутадиен-1,2 ≤ 1 об.%,

1-бутин $\leq 0,5$ об.% и

2-бутин $\leq 0,5$ об.%,

причем содержащийся, в случае необходимости, аммиак не учтен.

15 38. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит $\geq 0,25$ об.% отличных от пропана и пропилена компонентов.

39. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит ≥ 1 об.% отличных от пропана и пропилена компонентов.

20 40. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит ≥ 2 об.% отличных от пропана и пропилена компонентов.

41. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит ≥ 3 об.% отличных от пропана и пропилена компонентов.

42. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит до 6 об.% C_4 -углеводородов.

25 43. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит от 0,1 до 6 об.% C_4 -углеводородов.

44. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит до 0,5 об.% бутена-1.

30 45. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит 5 об.ч/млн до 0,5 об.% бутена-1.

46. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит в общем до 0,5 об.% бутенов.

47. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан содержит в общем 5 об.ч/млн до 0,5 об.% бутенов.

35 48. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что сырой пропан имеет следующие характеристики:

содержание пропана ≥ 90 об.%,

общее содержание пропана и пропилена ≤ 99 об.%,

40 общее содержание C_4 -углеводородов < 6 об.%,

содержание бутена-1 $\leq 0,5$ об.%,

общее содержание бутенов $\leq 0,5$ об.%,

содержание этана ≤ 10 об.%,

содержание этилена ≤ 5 об.%,

45 содержание метана ≤ 5 об.%,

содержание циклопропана $\leq 0,1$ об.%,

содержание пропилена ≤ 10 об.%,

общее содержание отличных от пропана и пропилена

C_3 -углеводородов $\leq 0,3$ об.%,

50 общее содержание C_5 -углеводородов $\leq 0,3$ об.% и

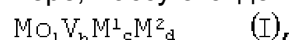
общее содержание C_6 - до C_8 -углеводородов ≤ 600 об.ч/млн.

49. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что конверсия пропана на первой стадии составляет от ≥ 5 мол.% до ≤ 30 мол.%.

50. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что из газовой смеси продукта газофазного частичного окисления и/или частичного газофазного аммоксисления отделяют, по меньшей мере, один продукт частичного окисления и/или аммоксисления пропилена и, по меньшей мере, содержащийся в этой газовой смеси, непрореагировавший пропан рециркулируют на первую стадию и/или на газофазное частичное окисление и/или газофазное аммоксисление.

51. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что его проводят в, по меньшей мере, одной реакционной зоне на катализаторном слое, активная масса которого, по меньшей мере, представляет собой массу оксидов металлов, которая содержит в комбинации, по меньшей мере, элементы Mo, V, по меньшей мере, один из обоих элементов Te и Sb, и, по меньшей мере, один из элементов, выбранный из группы, включающей Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au и In.

52. Способ по п.51, отличающийся тем, что активная масса представляет, по меньшей мере, массу оксидов металлов, которая имеет стехиометрию элементов I



где

$M^1 = \text{Te}$ и/или Sb,

$M^2 =$ по меньшей мере, один из элементов, выбранный из группы, включающей Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au и In,

$b = 0,01$ до 1,

$c = >0$ до 1 и

$d = >0$ до 1.

53. Способ по п.52, отличающийся тем, что $M^1 = \text{Te}$ и $M^2 = \text{Nb}$, Ta, W и/или Ti.

54. Способ по п.52 или 53, отличающийся тем, что $M^2 = \text{Nb}$.

55. Способ по п.51, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна активная масса оксидов металлов имеет рентгеновскую дифрактограмму, дифракционные рефлексы h и i которой имеют пики (максимумы) с углами дифракции $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h) и $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i).

56. Способ по п.55, отличающийся тем, что рентгеновская дифрактограмма имеет дополнительно дифракционный рефлекс k, пик которого имеет угол дифракции $28,2 \pm 0,5^\circ$.

57. Способ по п.55 или 56, отличающийся тем, что дифракционный рефлекс h внутри рентгеновской дифрактограммы является самым интенсивным и полуширина пика составляет максимально $0,5^\circ$.

58. Способ по п.57, отличающийся тем, что полуширина пика дифракционного рефлекса i и дифракционного рефлекса k дополнительно одновременно составляет каждая $\leq 1^\circ$ и интенсивность P_k дифракционного рефлекса k и интенсивность P_i дифракционного рефлекса i выполняют соотношение $0,20 \leq R \leq 0,85$, где R является выраженным формулой

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

соотношением интенсивностей.

59. Способ по п.51, отличающийся тем, что рентгеновская дифрактограмма, по меньшей мере, одной активной массы оксидов металлов не имеет дифракционный рефлекс, максимум которого составляет $2\theta = 50 \pm 0,3^\circ$.

60. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что первую стадию осуществляют в отдельной реакционной зоне.

61. Способ по п.60, отличающийся тем, что первая стадия представляет собой гетерогенно-катализируемое дегидрирование.

62. Способ по п.60, отличающийся тем, что из газовой смеси 1 от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов отделяют некоторое количество, которое включает, по меньшей мере, один C_4 -углеводород.

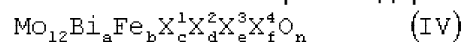
63. Способ по п.60, отличающийся тем, что из газовой смеси 1 от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов отделяют некоторое количество, которое

включает, по меньшей мере, один бутен.

64. Способ по п.60, отличающийся тем, что из газовой смеси 1 от содержащихся в ней, отличных от пропана и пропилена компонентов отделяют некоторое количество, которое включает, по меньшей мере, бутен-1.

5 65. Способ по п.60, отличающийся тем, что при гетерогенно-катализируемом газофазном частичном окислении и/или частичном газофазном аммоксислении применяют катализатор, активная масса которого содержит элементы Mo, Bi и Fe.

66. Способ по п.60, отличающийся тем, что при гетерогенно-катализируемом газофазном частичном окислении и/или частичном газофазном аммоксислении применяют катализатор, активная масса которого содержит оксид металлов общей формулы IV



в которой переменные имеют следующее значение:

X^1 = означает никель и/или кобальт,

X^2 = означает таллий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,

15 X^3 = означает цинк, фосфор, мышьяк, бор, сурьму, олово, церий, свинец и/или вольфрам,

X^4 = означает кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

a = равно числу от 0 до 5,

20 b = равно числу от 0,01 до 5,

c = равно числу от 0 до 10,

d = равно числу от 0 до 2,

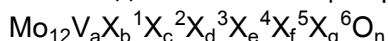
e = равно числу от 0 до 8,

f = равно числу от 0 до 10 и

25 n = равно числу, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле (IV).

67. Способ по п.60, отличающийся тем, что при гетерогенно-катализируемом газофазном частичном окислении применяют катализатор, активная масса которого содержит элементы Mo и V.

30 68. Способ по п.60, отличающийся тем, что при гетерогенно-катализируемом газофазном частичном окислении применяют катализатор, активная масса которого представляет собой оксид металлов общей формулы VII



в которой переменные имеют следующее значение:

35 X^1 = W, Nb, Ta, Cr и/или Ce,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn и/или Zn,

X^3 = Sb и/или Bi,

X^4 = один или несколько щелочных металлов,

X^5 = один или несколько щелочноземельных металлов,

40 X^6 = Si, Al, Ti и/или Zr,

a = от 1 до 6,

b = от 0,2 до 4,

c = от 0,5 до 18,

d = от 0 до 40,

45 e = от 0 до 2,

f = от 0 до 4,

g = от 0 до 40,

n = равно числу, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле VII.

50 69. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или отсутствии кислорода подвергают гетерогенно-катализируемому дегидрированию и газовую смесь 1 подвергают гетерогенно-катализируемому газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1

пропилена.

70. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что на первой стадии сырой пропан в присутствии и/или отсутствии кислорода, а также в присутствии водяного пара подвергают гетерогенно-катализируемому дегидрированию и из образовавшейся на первой
5 стадии газовой смеси 1 полностью или частично отделяют водяной пар конденсацией и полученную при этом газовую смесь 1' подвергают гетерогенно-катализируемому газофазному частичному окислению и/или частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1' пропилена.

71. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что на первой стадии сырой
10 пропан подвергают автотермическому гетерогенно-катализируемому дегидрированию.

72. Способ по одному из пп.1-32, отличающийся тем, что газовую смесь 1 и/или газовую смесь 1' как компонент газовой смеси 2 подвергают гетерогенно-катализируемому частичному газофазному аммоксислению содержащегося в газовой смеси 1 и/или в газовой смеси 1' пропилена.

15

20

25

30

35

40

45

50