



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1531458 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 02814353.1

(22) 申请日 2002.07.16

(30) 优先权数据

09/920,981 2001.08.02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.01.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/022550 2002.07.16

(87) PCT申请的公布数据

W003/011449 EN 2003.02.13

(73) 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 柯蒂斯·D·狄金斯 哈桑·塔赫里

保罗·A·雅各布森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

B01J 8/06 (2006.01)

F28F 13/08 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 2929300, 1981.01.29, 摘要、附图 1-3、
说明书第 3 页第 15 行至说明书第 10 页第 34 行。

审查员 刘天佐

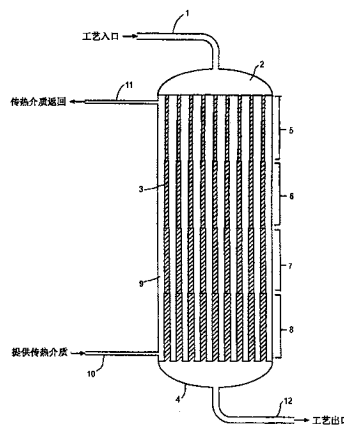
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

(54) 发明名称

含有多相催化剂的化学转化流动反应器

(57) 摘要

公开了一种包括有机化合物放热化学转化为有附加值产品的方法系统中使用的设备,更具体而言,就是采用带有控制放热装置的用于固定多相催化剂放热化学转化的流动反应器。本发明的流动反应器包括多根带隔层的导管(3),其每一根外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管(2)用于通过置于每根导管里的多相催化材料形成的通道与下游歧管(4)在操作期间流动连通,所述的带隔层导管位于催化剂区域序列内,区域的长度在导管的轴向可相同或不同,每个区域的在垂直于轴向的平面内测量的导管横断面基本均一,由此定义区域体积,区域序列包括至少两个区域(5,6,7,8),这样每个下游区域的横截面比紧邻的上游区域横截面更大或更小。本发明另一方面包括使用这种流动反应器的方法,例如马来酐的连续生产。



1. 一种流动反应器,包括多根带隔层的导管,每一根具有外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管,可通过置于每根导管里的由多相催化材料装填成的通道与下游歧管在操作期间流动连通,所述的带隔层导管位于催化剂区域序列中,区域长度在导管的轴向可相同或不同,每个区域中垂直于轴向的导管横断面均一,由此定义区域体积,区域序列包括至少三个区域,这样每个下游区域的横断面大于紧邻的上游区域横截面,所述流动反应器进一步包括外壳,用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触,而且具有与出口流动连通的入口用于传热介质,

其中每个区域的导管横截面呈圆形,其具有这样的直径使它的三次方等于体积与几何因子的积,所述的几何因子为 0.01-0.50,其中对于包括至少三个区域的区域序列,每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的几何因子。

2. 按权利要求 1 的流动反应器,其中每个区域的横截面及长度是这样定制的,要使在区域导管里发生的任何放热反应产生的热量不超过由导管周围传热介质所能传递和带走的热量。

3. 按权利要求 1 的流动反应器,其中区域序列包括至少四个区域。

4. 按权利要求 1 的流动反应器,其中催化剂区域沿轴向的总长至少为 4m。

5. 按权利要求 1 的流动反应器,其中所述的几何因子为 0.015-0.100。

6. 按权利要求 5 的流动反应器,其中区域序列包括至少四个区域。

7. 按权利要求 2 ~ 3 和 4 ~ 6 任一项的流动反应器,其中流动反应器进一步包括:

至少一个交换室,与下游区域中多根带隔层的导管和前面上游区域中多根带隔层导管流动连通。

8. 按权利要求 7 的流动反应器,其中至少一个交换室具有与下游区域的多根带隔层导管流动连通的入口。

9. 一种包括将有机化合物放热化学转化为有附加值产物的方法,包括在至少一个流动反应器中使用选择性多相催化剂,所述的流动反应器包括多根带隔层的导管,其每一根的外表面用于与传热介质接触,及入口分配歧管,能通过置于每根导管里的多相催化材料装填成的通道与下游歧管在操作期间流动连通,所述的带隔层导管位于区域序列内,区域长度在导管的轴向可相同或不同,每个区域中垂直于轴向的导管横断面均一,由此定义区域体积,所述的区域序列包括至少三个区域,这样每个下游区域的横断面大于紧邻的上游区域的横截面,所述流动反应器进一步包括外壳,用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触,而且具有与出口流动连通的入口用于传热介质,

其中每个区域的导管横截面呈圆形,其具有这样的直径使它的三次方等于体积与几何因子的积,所述的几何因子为 0.01-0.50,其中对于包括至少三个区域的区域序列,每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的几何因子。

10. 按权利要求 9 的方法,其中有机化合物转化为有附加值产物的放热化学转化包括苯氧化或选自正丁烷,丁烯-1 及丁二烯的烃氧化生成马来酐。

11. 按权利要求 9 的方法,其中有机化合物转化为有附加值产物的放热化学转化包括,通过含氧气体中低于在空气中燃烧的浓度 1.6mol% 的正丁烷与主要包括钨、磷和氧的固定床催化剂接触,氧化正丁烷形成马来酐。

12 按权利要求 9 ~ 11 任一项的方法,其中催化剂的温度维持在 360°C -530°C。

13. 按权利要求 9 ~ 11 任一项的方法,其中大于紧邻上游区域横截面的每个下游区域的横截面具有这样的增大量,可在操作期间沿中心线测得的放热温度不高于传热介质温度 50°C。

含有多相催化剂的化学转化流动反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及包括有机化合物放热化学转化为有附加值产品的方法系统上使用的设备。具体地说,本发明是采用具有控制放热装置的固定床多相催化剂的放热化学转化的流动反应器。

[0002] 本发明的流动反应器包括多根带隔层的导管,每一根具有外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管,能通过置于每根导管里的多相催化材料装填成的通道与下游歧管在操作期间流动连通,所述的带隔层的导管位于催化剂区域序列,区域长度沿导管的轴向可以相同或不同,每个区域中垂直于轴向的导管横断面基本均一,由此定义区域体积,区域序列包括多个区域,这样每个下游区域具有比紧邻上游区域的横截面不同的横截面(即更大或更小)。本发明的流动反应器一般包括用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触的外壳,而且具有与传热介质出口流动连通的入口。

[0003] 本发明的另一方面包括使用这种流动反应器的化学方法,所述的反应器包括多个区域以使每个下游区域具有比紧邻上游区域横截面不同的横截面。这些方法包括,例如马来酸的内酐,一般称为马来酐的连续生产,其中每个下游区域的横断面比紧邻上游区域的横断面大。

[0004] 发明背景

[0005] 大多数情况下,如果不是全部,在涉及化学转化的方法中通过能量传递控制温度是非常重要的,因为化学反应不是吸收能量就是产生能量。众所周知,当高度放热的化学反应在含固定多相催化剂的流动反应器中进行时,与催化剂接触的反应物进口附近产生的能量会引起非等温现象,导致催化剂的有害的过热。此外,反应的非等温现象还可能降低期望的转化率、产量和/或附加值产品的产率。

[0006] 在多个工业方法中,用于进行高度放热化学反应的反应设备传统上的构造使用适合装填固定多相催化剂的垂直接触的环形管束。反应气体通过装有催化剂的导管进入,反应产生的热量通过循环接触导管外表面上的热载体带出。

[0007] 图1对传统的流动反应器进行说明。典型地,这种反应器包括多根带隔层的导管,每根导管的外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管,用于与下游歧管流动连通。在反应器的整个长度上,导管具有均一的横断面。在这种反应器中,有时难以使反应产生的热量与传热介质的散热能力平衡。结果是这种反应器操作时出现“热点”(即,催化剂床层中反应放热超过反应器散热能力的地方)或“失控的反应”(由于散热不足,以及氧经常为反应物,反应物和优选产物继续氧化或燃烧而成为非产品化合物)。这两种情况经常导致催化剂的不可逆的化学和物理损害,和/或急剧降低催化剂的寿命和/或性能。特别是催化剂会熔融和/或熔在一起,其晶体结构或组成发生改变,这些变化中任何一种都会降低催化剂对优选产物的活性和/或选择性。

[0008] 熟知有多个改进这种反应器设备热交换布置的构造。

[0009] 例如Oskar Wanka和Jeno Mihaleyi的美国专利US3,850,233对封闭型紧凑结构的反应设备进行了描述,它没有外面部分,但是有复杂的内部布置,所述的布置包括泵,其

将热载体介质流沿内部环形挡板输送到相对的一端,然后通过接触导管上内部环形挡板中的开孔,接着通过环形挡板和内部管状挡板间的环形空间返回到返回泵。这种复杂的内部布置据说是为了给热载体提供最有利的流动路径,以及吸热化学过程中不同介质间期望的热交换关系。

[0010] Oskar Wanka, Friedrich Gutlhuber 和 Hermann 的美国专利 US3,871,445 描述了进行放热和吸热化学反应的反应器设备的常规构造,它有一个外壳,其中布置有垂直的一套接触导管。这些接触导管装有催化剂原料,以流体密封的方式使其相对的端固定到各自的集流管中,在其相对的端通向与外壳相连的上端部和下端部,提供的反应气体流过接触导管,经过这些端部排出。按照该专利,热交换介质用泵经过外部热交换器打入,通过各自的轴向间隔的环形供料导管和排放管提供并排放入外壳,流过接触导管。在外壳中布置挡板以与导管长度横切的方向延伸,以将引导热交换介质另外以相对径向的方向在供应导管和排放导管之间的管道上流动。介于供料导管和排放导管中间的外壳一点上要布置至少一个另外的环形环路,和热交换器及外壳相连,提供和放出部分热交换介质。在一个这种复杂的例子中,几个这样另外的环形环路布置在供料管和排放管中间的外壳的各自点上。在另一个例子中,隔膜或阻分物将外壳边分为独立的隔室,每个隔室都有与其相关的各自的热交换器。

[0011] 最近, Oskar Wanka, Friedrich Gutlhuber 和 Cedomil Persic 的美国专利 US3,898,295 描述了一种进行放热或吸热催化反应的多塔板反应设备,包括多个顺序布置在反应器里的独立的塔板,反应气体在其间连续流过。每一塔板包括能独立移动的装满催化剂的组件,热交换器形式的气体冷却器装在组件的下游。每个热交换器代表一个可控的局部冷却环路,所有热交换器通过一个用于平衡较大温度变化及提供局部循环的共同循环系统相互连接。共同环路包括一个主热交换器和安装在返回支路或环路支路上的泵,局部环路或热交换器由阀或三通控制组件控制,每个也都可包括泵。按照该专利,在这种复杂的多塔板反应设备中进行放热或吸热催化反应时,其中反应气体依次通过几个横向布置的容器中的催化剂床层,在每个塔板中经热交换器冷却或加热,热交换器的局部介质环路在主循环系统的帮助下由阀或三通控制组件控制,因此反应气体温度能够保持在反应器横截面均匀分布,及在各塔板的入口处基本相同。

[0012] Rudolf Vogl 的美国专利 US4,657,741 描述的进行放热和吸热催化反应的反应器包括一个接触管道束,传热介质通过每一个环形导管径向进入和排出,经过内部热交换器循环。两个或更多的循环泵连接在环形导管上,并分布在周围。热交换器以旁路方式布置到主循环上,通过固定组件与至少一个环形导管的单独部分相连。

[0013] 在 Friedrich Gutlhuber 的美国专利 US5,161,605 中,一种用于催化气相反应的管状反应器含有对称的热交换器导向板。部分与管板入口一侧紧邻的热交换器介质引入流过位于管列中央布置的旁路,经过管列到达热交换器排放区的下游一点。按照该专利以这样的方式,可避免在管列反应区中几个局部不期望的冷却。

[0014] 上述所有方法的基本根据都是在化学转化反应产生热量以后改善来自装有多相催化剂的接触导管的热传导。在题目为“An Alternative Method to Control the Longitudinal Temperature Profile in Packed Tubular Reactions”(ING. CHIM. ITAL., v. 12, n. 1-2, pp. 516, gennaio-febbraio 1976) 的论文中,作者 P. Fontana, B. Canepa,

P. H. Chalderbank, A. Caldwell 和 G. Ross 提出了另一种方法,由此将含催化剂的粒子与惰性粒子沿轴向以各种比例混合,这样热产生速率在初始就被控制。参见“Proceedings of the 45h European Symposium on Chemical Reaction Engineering” (Pergamon Press, London 1971)。以沿轴向可变比例混合的催化剂粒子和惰性粒子装填到多个接触导管,显然将装填过程和从失活催化剂中回收有用催化剂的过程复杂化。不管这种方法是否比前述各法更有用,但它显然基于改变单位时间和单位床层体积产生的热量,而没有改变从导管外表面传送所述热量的装置。

[0015] 作者 Fontana 和 Canepa 在其论文中提出了一种方法,将 Chalderbank 等的惰性粒子用同轴惰性体代替,得到预定的轴向温度分布,同轴惰性体的截面被活性催化剂粒子占据,沿其轴向成环形和其它形状。在一个理论的例子中,不可逆放热反应 $A+B$ 生成 C , 其中 B 过量的数学模型简化为一维形式,基于此,复杂的轴向惰性体的轴向温度分布显示为曲线。根据它们的数学分析,从轴向惰性体得到的复杂轴向分布至少在理论上应该是恒定的轴向温度曲线。用于高度放热转化的典型工业反应器含有高达 20,000 甚至 30,000 根接触导管,其长度相对其直径的例如 100 至 250 倍,因此存在未解决的机械问题,包括每根导管里同轴惰性体的制造和 / 或维持的问题,以及从最小尺寸的那端将催化剂装进环形空间的问题。

[0016] 另一种得到预定装有固定多相催化剂的流动反应器的沿轴向的温度分布的方法是骤冷型反应器,其中冷流体如新鲜和 / 或循环的反应物沿轴向多个点或在多个催化剂床层之间注入流体中。然而在题目为“Technology of Lurgi's Low Press Methanol Process”(CHEMTECH, July, 1973, pp. 430-435) 的论文中,作者 E. Supp 指出,对氧化碳和氢气反应生成甲醇的反应,在导管周围有沸水的管状反应器比骤冷型反应器更能实现温度的恒定。而且,管状反应器的温度分布在趋于出口处下降,因此有利于更好的平衡,而骤冷型反应器的每一塔板都呈逐渐上升的温度分布。

[0017] 德国专利 No. 2929300 描述了一种进行吸热或放热反应的催化反应器,反应物流体从中流过,它包括装满催化剂原料的反应室,其与放热或吸热流体热接触,其特征是根据完成给定反应所需的热量或反应过程释放的热量,反应室横截面积以及反应流体的流动方向发生变化。对于建议的甲醇合成反应器,反应室直径沿反应流体流动方向变化,以使直径 (mm) 为 15-25 的常数,乘以每根反应管的气体流速 (Nm^3/hr) 等于 0.12-0.22 的常数的幂。事实上反应室只由 2-5 个具有恒定直径的管道部分组成。

[0018] 日本专利 JP 61-54229 描述了一种放热转化形成甲醇的化学反应器,它含有一个填满粒状固体催化剂原料的直立反应柱。反应所需气体进入反应器顶部,反应气通过反应柱形成向下流动。反应产生的热量通过柱周围水的蒸发而带走。反应柱由不同柱径的几个部分组成。特别地,产生相对大量反应热的反应柱上部的直径相对较小;而放出较少反应热的柱下部直径较大。

[0019] 因此现在有必要改进用于固定多相催化剂的流动反应器设备,其中多相催化剂有效地减小了大量的放热,减缓了催化剂活性的下降和 / 或催化剂 / 载体的机械破坏,因而避免了使用中断。

[0020] 有利的是这种改进的流动反应器,通过较高的有机化合物的选择性和 / 或转化率,有助于提高附加值产品的产量。

[0021] 发明概述

[0022] 本发明改进了采用具有控制放热装置的固定多相催化剂的放热化学转化的流动反应器。本发明的设备用于包括有机化合物在使用选择性多相催化剂时转化为有附加值产品的方法。

[0023] 本发明的一方面是至少一种流动反应器，它包括多根带隔层的导管，每一个具有外表面用于与传热介质接触，入口分配歧管，能通过置于每根导管里的多相催化材料装填成的通道与下游歧管在操作期间流动连通，所述的代管位于区域序列中，区域长度在导管的轴向可相同或不同，每个区域中垂直于轴向的导管横断面基本均一，由此定义区域体积，区域序列包括至少两个区域以使每个下游区域的横截面比紧邻的上游区域更大或更小。一般地，按本发明的流动反应器还包括用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触的外壳，而且具有与传热介质的出口流动连通的入口。优选地，区域序列包括至少三个区域。优选地，每个下游区域的横截面大于紧邻上游区域的横截面。优选地，每个下游区域的体积大于紧邻上游区域的体积。

[0024] 有利的是，在按本发明的流动反应器中，每个区域的导管横截面基本呈圆形，其具有这样的直径以使它的三次方等于体积与几何因子的积，所述的几何因子为约 0.01- 约 0.50。优选地，对包含至少三个区域的区域序列，每个下游区域的几何因子大于紧邻上游区域的几何因子。

[0025] 在按本发明的一类反应器中，催化剂区域沿轴向的总长至少为 4m。优选地，在这种流动反应器中，每个区域的导管横截面基本呈圆形，具有这样的直径以使其三次方等于体积与几何因子的积，所述的几何因子为约 0.015- 约 0.100。更优选地，对包含至少三个区域的区域序列，每个下游区域的几何因子大于紧邻上游区域的几何因子。

[0026] 在按本发明的另一类流动反应器中，催化剂区域沿轴向的总长小于 3m。优选地，在这种流动反应器中，每个区域的导管横截面基本呈圆形，具有这样的直径以使其三次方等于体积与几何因子的积，所述的几何因子为约 0.10- 约 0.30。更优选地，对包含至少三个区域的区域序列，每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的几何因子。

[0027] 本发明的另一方面是一种流动反应器，包括：

[0028] (i) 多根带隔层的导管，其外表面用于与传热介质接触，

[0029] (ii) 入口分配歧管，操作期间能通过装在每根导管里的多相催化材料形成的通道与下游歧管流动连通，

[0030] (iii) 包括至少两个区域的区域序列，该区域包括上述带隔层的导管，其中

[0031] (a) 每个区域里带隔层的导管沿区域轴向具有相同或不同的长度，

[0032] (b) 每个区域里带隔层的导管在垂直于轴向的平面上有基本均一的横截面，因此定义区域体积，以及

[0033] (c) 在区域序列中每个下游区域中导管的总横截面积都与前面上游区域不同，

[0034] (iv) 至少一个交换室与下游区域中多根带隔层的导管和前面的上游区域中带隔层的导管流动连通，

[0035] (v) 用于维持操作期间每个区域中多根带隔层的导管的外表面主要与传热介质接触的外壳，及

[0036] (vi) 外壳，具有与出口流动连通的入口使传热介质流动。

[0037] 优选地，区域序列至少包括三个区域。优选地，每个下游区域的横截面大于紧邻上

游区域的横截面。优选地,每个下游区域的体积大于紧邻上游区域的体积。

[0038] 本发明的一方面是包括采用选择性多相催化剂将有机化合物放热转化为有附加值的产品的的方法,它至少在一个流动反应器中进行,这种流动反应器包括多根带隔层的导管,其外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管能通过每根导管里装填的多相催化剂材料形成的通道在操作期间与下游歧管流动连通,上述的导管位于区域序列,区域长度在导管的轴向可相同或不同,每个区域中垂直于轴向的导管横断面基本均一,由此定义区域体积,区域序列至少包括两个区域,每个下游区域的横截面比紧邻的上游区域更大或更小。优选地,区域序列包括至少三个区域。优选地,每个下游区域的横截面大于紧邻上游区域的横截面。优选地,每个下游区域的体积大于紧邻上游区域的体积。典型地,按本发明的流动反应器还包括用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触的外壳,其中外壳上的入口与出口能流动连用于传热介质。

[0039] 本发明优选的方法包括有机化合物放热化学转化为有附加值的产品,包括苯或选自正丁烷,丁烯-1及丁二烯的烃氧化生成马来酐。本发明一个优选的方法包括低浓度(低于在空气中燃烧的浓度 1.6mol%)正丁烷在含氧气体中,在主要含钒、磷和氧的固定床催化剂作用下氧化生成马来酐。有利的是,催化剂所处的温度维持在约 360°C - 约 530°C。

[0040] 在本发明的优选方法中,每个下游区域的横截面大于紧邻上游区域的横截面约 5% - 约 125%。有利的是,每个下游区域的体积大于紧邻上游区域的体积约 5% - 125%。更优选地,大于紧邻上游区域的下游区域的横截面的增大量要使操作期间沿中轴线测得的放热温度不高于传热介质的温度 50°C。

[0041] 为更完全地理解本发明,现在更详细地说明具体实施方案,下面用本发明的实施例描述。

[0042] 附图简述

[0043] 图 1 至图 5 说明了流动反应器设计的几种变化。在这些图中,将入口分配歧管和出口分配歧管相连且一般装有催化剂的导管(即反应管)用图中阴影部分表示。反应器导管周围非阴影部分表示传热介质的所在区域。

[0044] 图 1 说明现有技术的多管式流动反应器,其中导管直径恒定。

[0045] 图 2 说明多管式流动反应器,其中每根导管由多个区域组成,从入口到出口的每个区域的横截面积逐渐增大。

[0046] 图 3 说明多管式流动反应器,其中从入口到出口,每根导管的横截面积连续增大。

[0047] 图 4 说明多管式流动反应器,它由多个区域组成,其中 (i) 在单个区域的所有导管的横截面积恒定, (ii) 每个区域与后面的区域通过交换室相连,交换室收集前一区域来的流体并再分配到下一区域的导管,及 (iii) 区域中每根导管的横截面积从一个区域到下一个区域都不同。

[0048] 图 5 说明多管式流动反应器,它由多个区域组成,其中 (i) 在所有区域的导管的横截面积相同, (ii) 每个区域与后面的区域通过交换室相连,交换室收集前一区域来的流体并再分配到下一区域的导管,及 (iii) 每个区域的导管数目不同,这样可使每个区域中所有导管的总横截面积从一个区域到下一个区域都不同。

[0049] 正如本领域技术人员所知,由于附图只是示意图,另外的设备产品如冷凝器、热交换器、回流液接受器、柱式再沸器、泵、真空泵、温度传感器、压力传感器、减压阀、控制阀、流

量控制器、液面调节器、收集槽、储罐等在工业装置中需要加入。提供这些另外的设备产品不构成本发明的内容,而是通常的化学工程实践。

[0050] 本发明涉及催化反应器,通过它,一种或多种反应物发生放热反应和转化产生至少一种产物,催化反应器包括多根带隔层的导管,其外表面用于与传热介质接触,入口分配歧管能与下游歧管流动连通。操作时装在每根导管中的多相催化材料与反应物和产物流体接触。每个导管包括系列具有相同或不同轴向长度的区域。每个区域中垂直于轴向的导管横截面基本均一,由此定义区域体积。在区域序列中,每个下游区域的横截面不同于紧邻上游区域的横截面。典型地,这种反应器包括至少两个区域,优选为三个区域。优选地,每个下游区域的横截面大于紧邻上游区域的横截面。优选地,每个下游区域的体积大于紧邻上游区域的体积。一般地,按本发明的流动反应器,还包括用于维持操作期间每根导管外表面主要与传热介质接触的外壳,其中外壳的入口与出口流动连通用于传热介质。

[0051] 本发明的一个具体实施方案说明于图 2。反应物 and 任何稀释剂经一条或多条进料管线 1 进入入口分配歧管 2。反应物 and 任何稀释剂经过多根导管 3 到下游的收集歧管 4。每根导管包括不同横截面和长度的区域 5, 6, 7 和 8。传热介质 (HTM) 经管线 10 进入导管周围的环形空间 9 (即非阴影部分),再经管线 11 流出。反应器流出液经管线 12 流出。在此图中,连接入口分配歧管与出口歧管的导管包括催化剂,用图中阴影部分表示。

[0052] 本发明另一个具体实施方案说明于图 3 中,其中导管 3 垂直于轴向的平面内测得的横截面逐渐增大,和图 2 中所示前述区域的横截面阶梯式增大不同。图 2 中导管横截面的逐渐增大基本相当于无限数目的区域。

[0053] 本发明还有一个具体实施方案是一种流动反应器,它包括:

[0054] (i) 多根带隔层的导管,其外表面用于与传热介质接触,

[0055] (ii) 入口分配歧管能通过装在每根导管里的多相催化材料形成的通道与下游歧管在操作期间流动连通,

[0056] (iii) 包括至少两个区域的区域序列,该区域包括上述带隔层的导管,其中

[0057] (a) 每个区域里带隔层的导管沿区域轴向有相同或不同的长度,

[0058] (b) 每个区域里带隔层的导管在垂直于轴向的平面上有基本均一的横截面,因此定义区域体积,以及

[0059] (c) 在区域序列中每个下游区域中导管的总横截面积都与前面的上游区域的横截面积不同,

[0060] (iv) 至少一个交换室与下游区域中多根带隔层的导管和前面的上游区域中带隔层的导管流动流动连通,

[0061] (v) 用于维持操作期间每个区域中多根带隔层的导管的外表面主要与传热介质接触的外壳,及

[0062] (vi) 外壳,具有与出口流动连通的入口用于传热介质的流动。

[0063] 本发明的这个具体实施方案说明于图 4 和 5。反应物 and 任何稀释剂经一根或多根管线 21 进入入口分配歧管 22。反应物 and 任何稀释剂通过第一区域中多根含催化剂的导管 23 进入第一交换室 24。来自前面区域的反应物、任何稀释剂和任何反应产物从交换室 24 经过第二区域中多根含催化剂的导管 25 到第二交换室 26。来自第二区域的反应物、任何稀释剂和任何反应产物从交换室 26 经过第三区域中多根含催化剂的导管 27 到第三交换室

28. 来自第三区域的反应物、任何稀释剂和任何反应产物从交换室 28 经过第四区域中多根含催化剂的导管 29 到第四交换室 210。反应流出液经管线 211 流出反应器。传热介质经管线 213 进入导管周围的环形空间 212 (即非阴影部分), 再经管线 214 流出。任选地, 其它反应物和 / 或稀释剂可经管线 215, 216 或 217 进入一个或多个交换室。在这些图中, 含催化剂的导管用图中阴影部分表示。

[0064] 图 4 中每个区域可包括的导管数可相同或不同, 而每个随后区域中每根导管的横截面递增。图 5 中所有区域里每根导管的横截面恒定, 但每个区域的导管数目改变, 使每个下游区域中导管的总横截面积大于前面上游区域的横截面积。

[0065] 本发明后来的一个具体实施方案还能将一个或多个反应容器串联, 每个反应容器包括一个或多个区域。在这样的构造中, 交换室包括紧邻反应容器各自底部和顶部的接受和分配歧管。进一步, 反应容器还能使用单独的或公用的冷却回路 (即传热介质的流路)。“单独的冷却回路”包括只经过一个反应容器的传热介质流路。比较而言, “公用的冷却回路”包括的传热介质流路要经过一个以上的反应容器。

[0066] 这里描述的流动反应器的设计和使用的重要特点是反应物在每个区域的停留时间能通过改变区域的横截面积和长度 (由此改变每个区域的体积) 来控制, 使在每个区域的导管中发生的放热反应产生的热量不超过导管周围环形空间中的传热介质能传递和带走的热量。以此方式设计和操作流动反应器基本能控制每个区域的反应程度, 以致避免了“热点”、“失控反应”和 / 或反应器不稳定性的产生。

[0067] 正如附图所阐明的, 导管的总横截面从前面的上游区域逐渐增大。然而, 本发明也预期在给定区域的导管横截面从前面上游区域逐渐减小的反应器构造。

[0068] 有利的是, 在本发明的流动反应器中每个区域中导管的横截面基本呈圆形, 具有这样的直径要使它的三次方等于体积与几何因子的积, 几何因子为约 0.01-约 0.50。优选地, 对包含至少三个区域的区域序列, 每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的因子。

[0069] 在按本发明的一类反应器中, 催化剂区域沿轴向的总长至少为 4m。优选地, 在这种流动反应器中, 每个区域的导管横截面基本呈圆形, 具有这样的直径要使其三次方等于体积与几何因子的积, 几何因子为约 0.015-约 0.100。更优选地, 对包含至少三个区域的区域序列, 每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的因子。

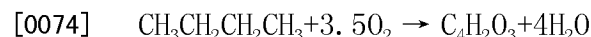
[0070] 在按本发明的另一类反应器中, 催化剂区域沿轴向的总长小于约 3m。优选地, 在这种流动反应器中, 每个区域的导管横截面基本呈圆形, 具有这样的直径要使其三次方等于体积与几何因子的积, 几何因子为约 0.10-约 0.30。更优选地, 对包含至少三个区域的区域序列, 每个下游区域的几何因子大于紧邻的上游区域的因子。

[0071] 一般在多管式固定床反应器中, 反应气体经过导管, 同时导管外面合适的传热介质或冷却剂带走反应热。导管直径一般为约 3-约 5cm; 因为更大的直径不能提供足够的散热面积, 导致导管中央过多的热点温度。典型的导管长度可达约 20m, 但是导管长度限制在约 15m 或更短; 因为更长的导管产生不可接受的高压降。

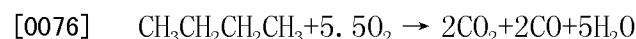
[0072] 对所有多管式固定床反应器, 通过导管的均匀的流动对取得最佳性能很重要。均匀流动尤其对放热反应器重要。如果在一些导管中流动慢, 散热就受阻, 局部高温会导致这些导管中产生过多的不期望副反应的产物如碳氧化。如果在一些导管中流动快于平均流

速,则停留时间的减少导致这些导管中反应物转化率的降低。流速和导管中的阻力有关,它大多由催化剂的堆密度决定。均匀地装填催化剂粒子的过程已开发,其破坏率和灰尘的形成最小。一些操作者使用预先称重的催化剂包,把它们一个接一个倒空进入导管。不管什么装填方法,通过每根导管的流速都应该通过测量标准状况下的压降来计量。统计的压降比平均值低或高的管道应被倒空并再填充。

[0073] 本发明也包括使用至少一个包含本发明所述多根带隔层的导管的氧化反应器,将苯或含四个碳原子的烃如正丁烷、丁烯-1和丁二烯氧化为马来酐的方法。马来酸、顺丁烯二酸以及富马酸、反丁烯二酸是重要的不饱和二羧酸的例子。优选地,马来酐由正丁烷催化氧化产生,简单的化学方程为:



[0075] 主要的副反应是正丁烷氧化为氧化碳:



[0077] 虽然一氧化碳与二氧化碳的比例显示为1:1,但显然此比例和催化剂及反应条件有关。两个反应都是已知的高度放热的反应。

[0078] 催化剂的选择在一定程度上和具体的烃原料有关。对苯原料,最好的效果是优选主要含钼、钒和氧的催化剂,但对正丁烷,最好的效果是优选主要含磷、钒和氧的催化剂。对含有约四个碳原子的不饱和烃原料,主要含钨、磷和氧的催化剂可能有好的效果。

[0079] 一般地,在氧存在时烃和催化剂接触是在温度为约360°C-约530°C下进行,但优选温度不超过约450°C。正丁烷氧化为马来酐通过把在氧中低浓度的正丁烷与上述催化剂接触而完成。空气作为氧源是完全满意的,但也可使用氧气与稀释气如氮气的合成混合物。使用富氧的空气。

[0080] 进入氧化反应器的气体原料通常含有空气和约0.2-约1.7mol%的烃如苯、正丁烷、丁烯或丁二烯。对本发明的方法,约0.8-约1.5mol%的烃能够得到最佳的马来酐产率。虽然更高的浓度也可使用,但会产生爆炸的危险。当然,低浓度、小于约1mol%的烃原料在相同的流速下会降低总产量,因此由于经济原因通常不采用。气体流通过反应器的流速可在相当宽范围内变化,但优选的操作范围是约100-约4000cc进料/h/cc_{cat.},更优选为约1000-约2400cc进料/h/cc_{cat.}。更低的流速使得丁烷氧化不经济。催化剂应该在约1200-约2400cc进料/h/cc_{cat.}的原料流速时有效。一些性能好的催化剂在用到上述空速时并没有取得好的产率。加入的水量约为反应器气体原料重量的约1000-约40,000ppw。优选的水加入量为反应器气体原料重量的约5000-约35,000ppw。气体流的停留时间通常小于约4s,更优选为小于约1s,再小就产生低效率的操作。在760mmHg和0°C的标准状况下计算流速和停留时间。

[0081] 多个反应器都有作用,多管式热交换器型反应器十分令人满意。这种反应器中管的直径在约1/4-约3in的范围内变化,其长度则在约3-约10或以上英尺的范围内变化。因为氧化反应是放热反应,因此应该一直比较精确地控制反应温度。反应器的表面相对恒温是所期望的,这需要一些介质从反应器中导出热量,如铅等,但发现低共熔盐盐浴十分令人满意。一种盐浴是硝酸钠、亚硝酸钠和硝酸钾的低共熔盐恒温混合物。另一种控制温度的方法是使用金属块反应器,其中导管周围的金属作为温度调节体。正如本领域技术人员所知,热交换介质通过热交换器等保持合适的温度。反应管材质可为铁、不锈钢、碳钢、镍、

玻璃如 Vycor 等。碳钢和镍管在这里描述的反应条件下都有较长的寿命。通常反应器包括预热区,其中含有惰性物质如 1/4in 的 Al_2O_3 丸粒 (AlundumTM)、惰性陶瓷球、镍球或片等,其体积约为活性催化剂体积的 1/2-1/10。

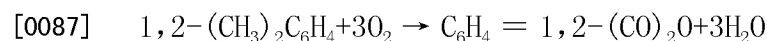
[0082] 反应温度在一定范围内变化,但反应通常在相当严格的范围内进行。氧化反应是放热反应,因此反应一旦进行,盐浴或其它介质的目的主要是将热量从反应器壁带出,从而控制反应。通常较好的操作是采用的反应温度不比盐浴温度高约 10- 约 30℃。当然反应器温度在一定程度上也和反应器大小及原料烃浓度有关。

[0083] 反应可在大气压、超计大气压或低于大气压下进行。典型地,反应在超计大气压下进行,以使出口压力至少稍高于大气压,保证从反应器出来是正压流。惰性气体的压力必须足够高,以克服反应器中的压降。

[0084] 马来酐可用本领域技术人员熟知的多个方法回收。例如通过直接冷却或用合适的介质吸附进行回收,在对马来酐进行特殊的处理和提纯。

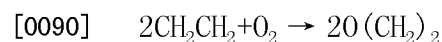
[0085] 下面的实施例有助于更全面理解本发明,但应理解这些实施例仅为阐明本发明,不应理解为对本发明的任何限制。

[0086] 本发明包括氧化邻二甲苯为邻苯二甲酸酐的方法,它使用至少一个氧化反应器,其中包括本发明所述的多根带隔层的导管。优选地,邻二甲苯催化氧化为邻苯二甲酸酐在约 350- 约 400℃ 下进行,使用固体催化剂如钒 - 钛 - 氧催化剂,其简单的化学方程为:

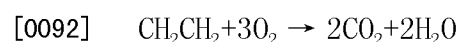


[0088] 主要的副反应是邻二甲苯的完全氧化。这些氧化反应是熟知的高度放热反应。

[0089] 本发明也包括乙烯氧化为环氧乙烷的方法,它使用至少一个氧化反应器,其中包括本发明所述的多根带隔层的导管。优选地,乙烯催化氧化为环氧乙烷在硅石载体和一些氧化铝负载的银催化剂上进行,简单的化学方程为:



[0091] 主要的副反应是乙烯的完全氧化:



[0093] 两个反应都是熟知的高度放热反应。

[0094] 由于乙烯氧化为环氧乙烷的条件包括温度不超过大约 250℃,因此反应热通常通过导管外面的沸水带走。当反应温度超过大约 250℃,导管外面沸腾的液体冷却剂为烃类。

[0095] 当蒸汽形成,它就离开反应器壁,在外部冷凝(因此产生蒸汽)。液体冷却剂优选地靠重力返回反应器壁以避免依赖可能发生故障的泵。采用煤油沸程范围内精炼馏分的主要优势在于反应器壁上的压力低于大约 3bar。其缺点是冷却剂易燃。

[0096] 通过自动调节导管外面沸腾冷却剂的压力,使反应器导管里的温度维持在期望值。为了减小反应器温度的径向变化和产生高的热传质系数,需要对冷却剂进行扰动混合。但是沿导管长度方向的温度不是均匀的;近导管顶部的温度上升快(“热点”),然后再降到管长最后 60-65% 处近乎均匀的温度。

[0097] 避免热点的温度过高很重要;由于高温下较多的乙烯燃烧为二氧化碳和水,使得环氧乙烷的选择性较低。而且生成二氧化碳所产生的反应热高得多,可能超过冷却剂的局部撤热能力(“失控反应”)。这种加速反应必须避免。

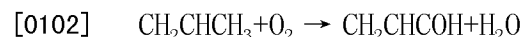
[0098] 反应压力为约 1- 约 30bar,但典型为约 15- 约 25bar。压力的选择与安全、操作、

设备和其它实际需要考虑的事情有关。较高的压力允许使用较小的设备,以实现给定的生产率。然而在较高压力下易燃极限范围有一定程度的扩大,由此减少了不安全操作范围以外操作点的设计选项。

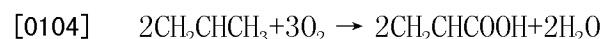
[0099] 气体空速典型为约 2500- 约 7000hr⁻¹。气体空速 (GHSV) 为每小时通过单位体积催化剂床层的气体体积 (标准状况下)。

[0100] 本发明也包括在至少一个本发明所述包含多根带隔层导管的氧化反应器中丙烯氧化制丙烯酸的方法。典型地,丙烯的催化气相氧化按两步进行,即丙烯氧化为丙烯醛和丙烯酸,丙烯醛氧化为丙烯酸。

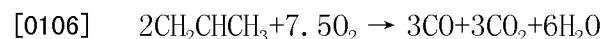
[0101] 在催化氧化的第一步,丙烯反应的简单化学方程为:



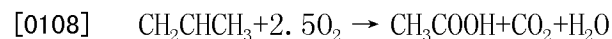
[0103] 及



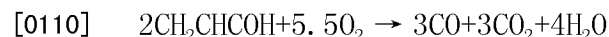
[0105] 主要的副反应为丙烯氧化为碳氧化物:



[0107] 以及乙酸的形成:



[0109] 第二步氧化的主要反应即丙烯醛生成丙烯酸如下:



[0111] 这些氧化反应是熟知的高度放热反应。

[0112] 本发明的方法一般分为氧化部分和提纯部分。在氧化部分,丙烯在第一步与空气催化氧化生成丙烯醛 (主要地),在第二步中间混合物进一步空气氧化生成丙烯酸。一个或两个氧化反应都在至少一个本发明所述包含多根带隔层导管的固定床氧化反应器中进行。在提纯部分,气相的反应器流出物直接与水接触进行冷却,丙烯酸被水吸收。丙烯酸水溶液与例如甲基异丁酮共沸蒸馏,甲基异丁酮与水形成共沸物,由此从产物中排除水分。有利的是在连续双塔体系中排出轻组分和重组分可提纯粗丙烯酸。

[0113] 根据本发明的一个具体实施方案,带压贮存的液态丙烯 (95wt. % 丙烯 + 5wt. % 丙烷) 气化后与压缩热空气混合。有利的是,为更好地操作反应器,压力高达约 250psi 的蒸汽用作稀释剂。导管中装填固体氧化催化剂如钼 - 铋 - 钨混合氧化物催化剂。在壳程里的熔融盐为冷却剂,以产生盐浴冷却器里的中压蒸汽。典型地,反应管中压降低于约 20psi,优选低于约 10psi。来自每个第一步氧化反应器的流出物与添加的压缩热空气以及中压蒸汽混合。在进入第二步氧化反应器前预热到反应温度,丙烯醛在第二步氧化反应器中氧化为丙烯酸。

[0114] 优选地,第二步氧化反应器也是壳 - 管型设计,包括按本发明的多根带隔层导管,导管中催化剂为钼 - 钒氧化物催化剂,外壳中为熔融盐。熔融盐同样用于产生盐浴冷却器里的中压蒸汽。典型地,反应管中压降低于约 20psi,优选低于约 10psi。

[0115] 来自每个第二步氧化反应器的气相产物流进入位于吸收器底部的骤冷吸收剂。用水骤冷产物混合物,吸收丙烯酸、未反应的丙烯醛、乙酸和其它不挥发的副产物。气体如 CO、CO₂、O₂、N₂、蒸汽、丙烷及未反应的丙烯从吸收器顶部放出。

[0116] 气相丙烯酸溶液离开吸收器底部后冷却,部分循环进入液体吸收剂的塔顶。阻聚

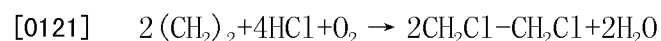
剂如氢醌通过循环的吸收蒸汽加入到系统中。典型含有约 40wt. % 丙烯酸的含水产物作为共沸蒸馏塔的原料进入本方法的提纯部分。

[0117] 在另一个具体实施方案中,本发明包括乙烯的氧乙酰化生成乙酸乙烯酯单体的方法,使用至少一个按本发明的包含多根带隔层导管的氧化反应器。优选地,乙烯的催化氧乙酰化生成乙酸乙烯酯单体在约 150- 约 200°C 时进行,用固体催化剂如硅石负载的浸渍钨、金和乙酸钾的催化剂,简单化学方程为:



[0119] 主要的副反应是反应物的完全氧化。这些氧化反应是熟知的高度放热反应。

[0120] 在另一个具体实施方案中,本发明包括乙烯的氧氯化生成二氯化乙烯(1,2- 二氯乙烷)的方法,使用至少一个按本发明的包含多根带隔层导管的氧化反应器。优选地,乙烯在气相中催化氧氯化生成二氯化乙烯在约 200- 约 250°C 时进行,用固体催化剂如浸渍在有孔载体例如氧化铝、氧化铝- 氧化硅或硅藻土上的氯化铜,其它活性组分可有可无,载体优选为氧化铝,简单化学方程为:



[0122] 在添加剂中碱金属氯化物是最有用的优选氯化物如钾、锂或钠的氯化物(KCl, LiCl 或 NaCl)。主要的副反应是反应物的完全氧化。这些氧化反应是熟知的高度放热反应。

[0123] 至于与现在提出的其它流动反应器和 / 或能够控制固定床多相催化剂上气相反应放热的其它流动反应器比较,本发明中将有机化合物放热化学转化为有附加值的产物的方法和设备的特点和优势,由下面的实施例可见。

实施例

[0124] 用测试程序评价用于高度放热化学转化的各种反应器管,反应为正丁烷氧化制造马来酞。在实施例中,术语“转化率”、“选择性”和“产率”定义为:

[0125]

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{已消耗的正丁烷摩尔数}}{\text{原料中正丁烷摩尔数}} \times 100$$

[0126]

$$\text{选择性}(\%) = \frac{\text{生成的马来酞摩尔数}}{\text{已消耗的正丁烷摩尔数}} \times 100$$

[0127] 产率(%) = 转化率(%) × 选择性(%) × 100

[0128] 下述验证使用中间工厂规模的流动反应器,其中装填正丁烷与空气进行连续气相氧化所需的固定床催化剂。中间工厂规模的系统包括浸在包含熔融盐的传热介质中长达 48in. 的反应管。反应管装备有 1/8in. 的轴向温度计套管,以测量沿催化剂床层轴向的温度分布。在每个实施例中反应管装填适量的新鲜工业催化剂即钒-磷-钼-氧催化剂。

[0129] 对比实施例 A

[0130] 在本实施例中,用上述测试程序评价圆柱形参照反应器,在其垂直于中心线的平

面上测量,具有 5.07cm^2 的均一横截面,催化剂区域的体积大约 618cm^3 。原料中丁烷的浓度为 $1.5\text{mol.}\%$ 。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 419°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 $65\text{wt.}\%$ 。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 471°C 。

[0131] 实施例 1

[0132] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 613cm^3 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 1 所示。

[0133] 表 1

[0134] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 $\times 10^2$
[0136] I	14in.	0.81in.	0.2917	19.28	7.37
[0137] II	12in.	0.87in.	0.2500	19.07	9.23
[0138] III	12in.	0.98in.	0.2500	24.29	10.42
[0139] IV	10in.	1.33in.	0.2083	37.36	16.99

[0140] 原料中丁烷的浓度为 $1.5\text{mol.}\%$ 。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 395°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 $91\text{wt.}\%$ 。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 446°C 。

[0141] 实施例 2

[0142] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 620cm^3 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 II 所示。

[0143] 表 II

[0144] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 $\times 10^2$
[0146] I	14in.	0.81in.	0.2917	19.28	7.37
[0147] II	14in.	0.87in.	0.2917	22.01	7.91
[0148] III	14in.	1.12in.	0.2917	36.74	10.22
[0149] IV	6in.	1.33in.	0.1250	22.18	28.31

[0150] 原料中丁烷的浓度为 $1.5\text{mol.}\%$ 。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 389°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 $90\text{wt.}\%$ 。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 426°C 。

[0151] 实施例 3

[0152] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 616cm^3 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 III 所示。

[0153] 表 III

[0154] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 $\times 10^2$
[0156] I	12in.	0.74in.	0.2500	14.64	7.91
[0157] II	12in.	0.87in.	0.2500	18.98	9.23
[0158] III	13in.	1.12in.	0.2708	26.19	9.62
[0159] IV	11in.	1.33in.	0.2292	40.19	15.44

[0160] 原料中丁烷的浓度为 $1.5\text{mol.}\%$ 。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 384°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 $89\text{wt.}\%$ 。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 455°C 。

[0161] 实施例 4

[0162] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 620cm³ 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 IV 所示。

[0163] 表 IV

[0164] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 ×10 ²
[0166] I	14in.	0.81in.	0.2917	19.08	7.37
[0167] II	14in.	0.87in.	0.2917	22.01	7.91
[0168] III	14in.	1.12in.	0.2916	36.74	10.22
[0169] IV	14in.	1.33in.	0.1250	22.18	28.31

[0170] 原料中丁烷的浓度为 2.0mol. %。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 383°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 81wt. %。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 446°C。

[0171] 对比实施例 B

[0172] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 617cm³ 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 V 所示。

[0173] 表 V

[0174] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 ×10 ²
[0176] I	6in.	0.98in.	0.12501	2.07	20.83
[0177] II	15in.	0.87in.	0.3125	23.67	7.39
[0178] III	11in.	0.98in.	0.2292	22.11	11.37
[0179] IV	16in.	1.12in.	0.3333	42.15	8.94

[0180] 原料中丁烷的浓度为 1.5mol. %。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 384°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 79wt. %。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 471°C。

[0181] 下述验证使用工业流动反应器的模型,其中含有正丁烷与空气连续气相氧化所需的固定床多相催化剂。模型系统包括浸在包含熔融盐的传热介质中长 4.6m 的反应管。反应管装备有轴向温度计套管,以测量沿催化剂床层轴向的温度分布。在每个实施例中反应管装填适量的新鲜工业催化剂即钒-磷-氧催化剂。

[0182] 对比实施例 C

[0183] 在本实施例中,用上述测试程序评价圆柱形参比反应器,在其垂直于中心线的平面有均一的横截面,催化剂区域大约为 2,012cm³。原料中丁烷的浓度为 1.7mol. %。在催化剂区域空速为 2000,熔融盐温度为 413°C 的条件下,催化剂完全活化后马来酐的产率为 77wt. %。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 491°C。

[0184] 实施例 5

[0185] 在本实施例中,用上述测试程序验证反应器,其中按照本发明,将体积约 617cm³ 的催化剂装在四个紧邻的圆柱形区域中,如表 VI 所示。

[0186] 表 VI

[0187] 催化剂区域	管长	管内径	轴向长度分数	总催化剂体积百分比	几何因子 ×10 ²
[0188]					

[0189] I	45in.	0.81in.	0.2486	15.75	2.69
[0190] II	56in.	0.87in.	0.3094	22.02	2.27
[0191] III	56in.	1.12in.	0.3094	38.16	2.77
[0192] IV	24in.	1.33in.	0.1326	24.07	7.49

[0193] 原料中丁烷的浓度为 1.7mol. %。在催化剂区域空速为 2000, 熔融盐温度为 396°C 的条件下, 催化剂完全活化后马来酐的产率为 96wt. %。沿催化剂床层轴向的温度分布显示最大值为 429°C。

[0194] 为本发明理解目的, “主要地” 定义为大于约 50%。“基本”(substantially) 定义为以足够的频率发生或者以这样的比例存在以致于显著地影响相关化合物或系统的宏观性质。如这种影响的频率或比例不清楚时, “基本” 被看作大约 10% 或以上。“基本上”(Essentially) 定义为完全地, 除了允许对宏观性质和最终结果仅有可忽略影响的小的变化外, 典型地指达到约 1%。

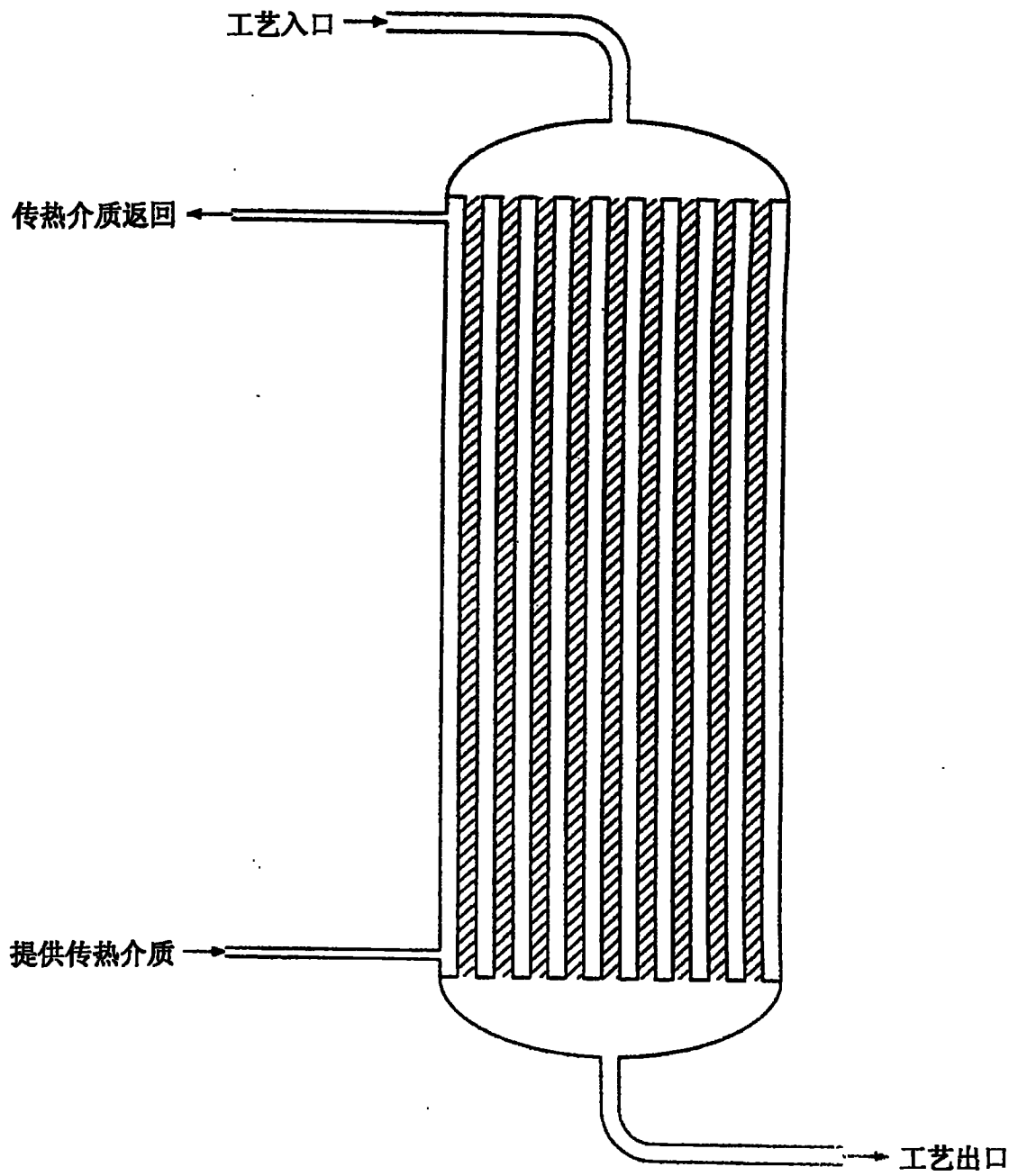


图 1

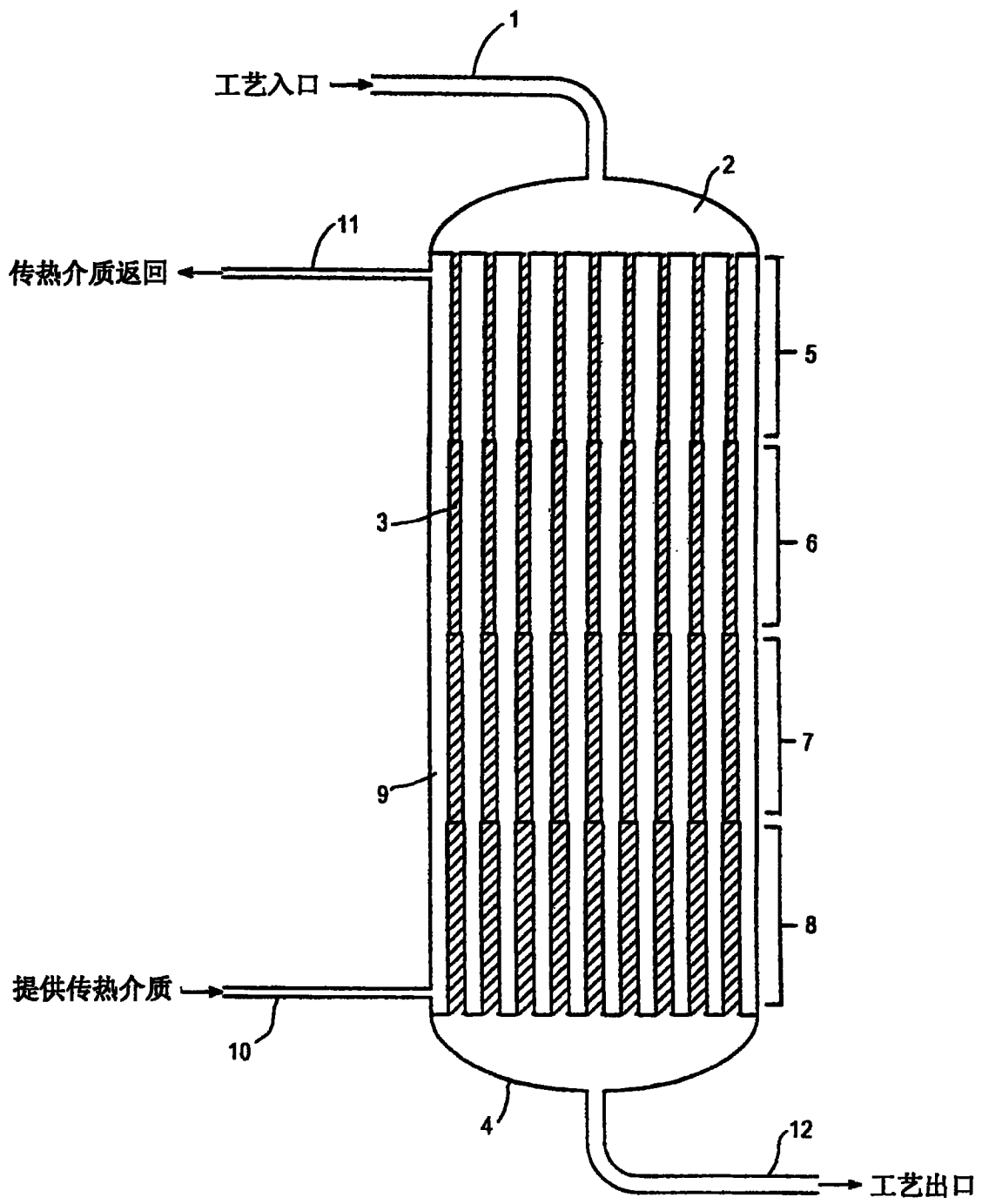


图 2

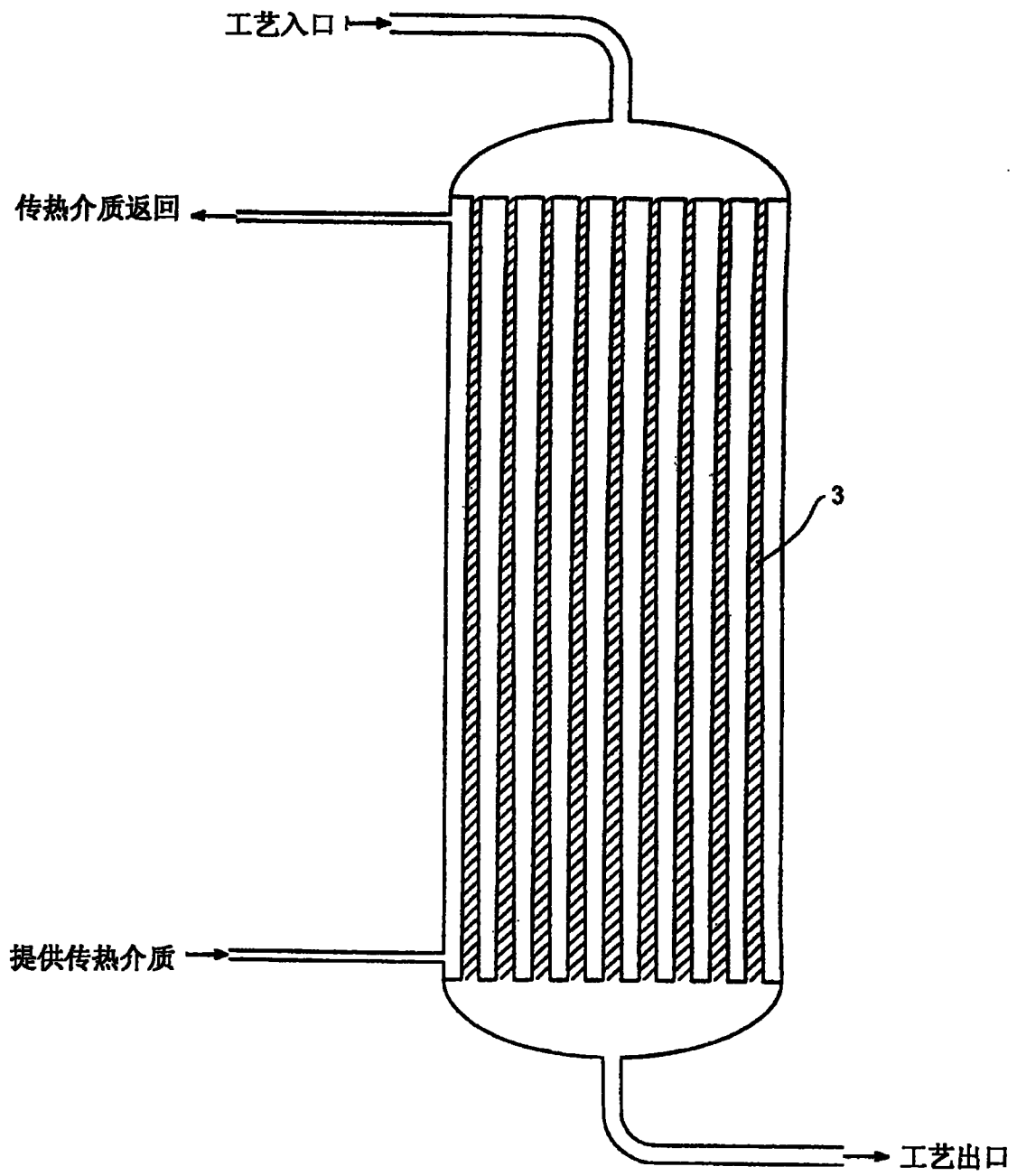


图 3

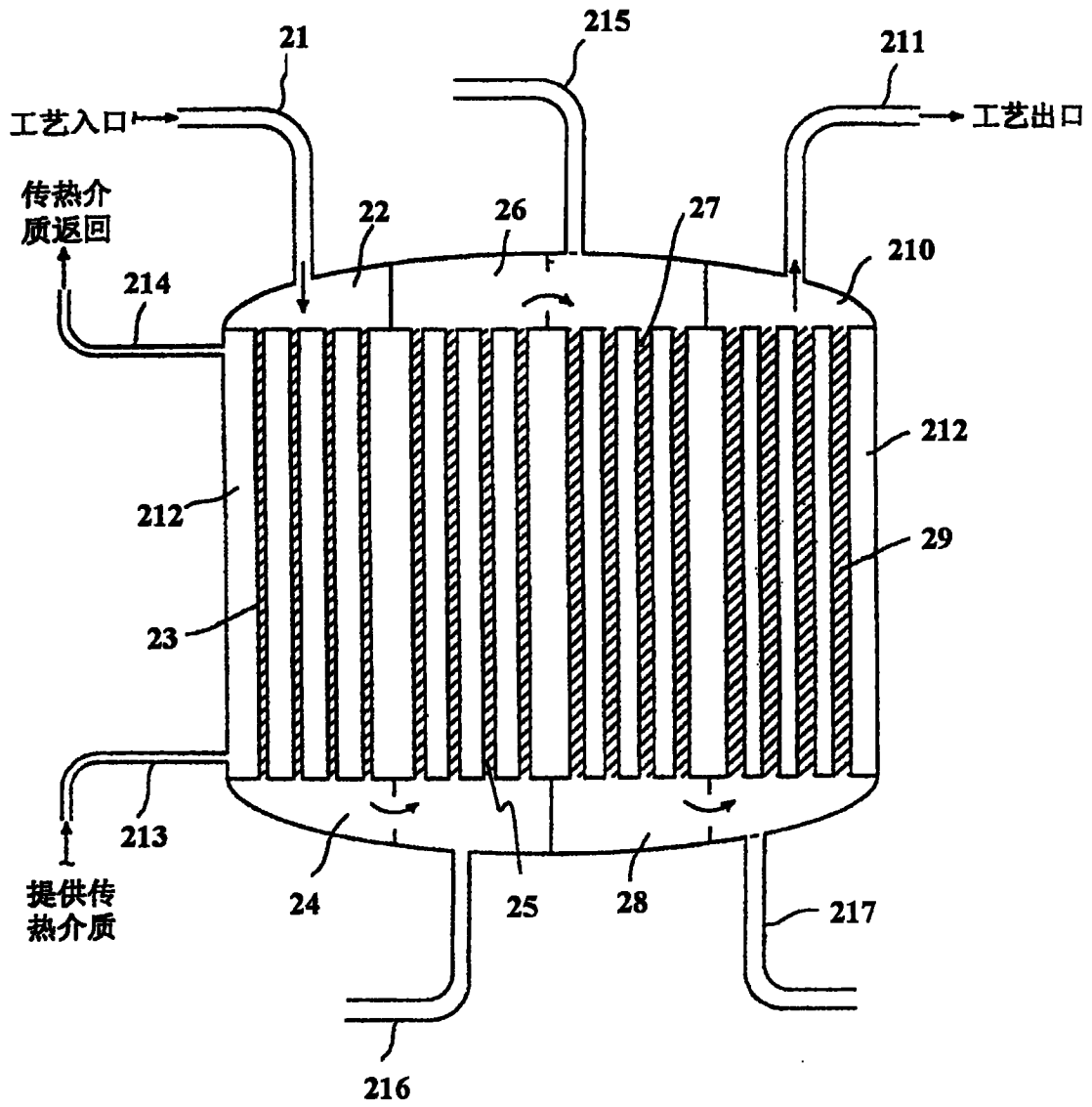


图 4

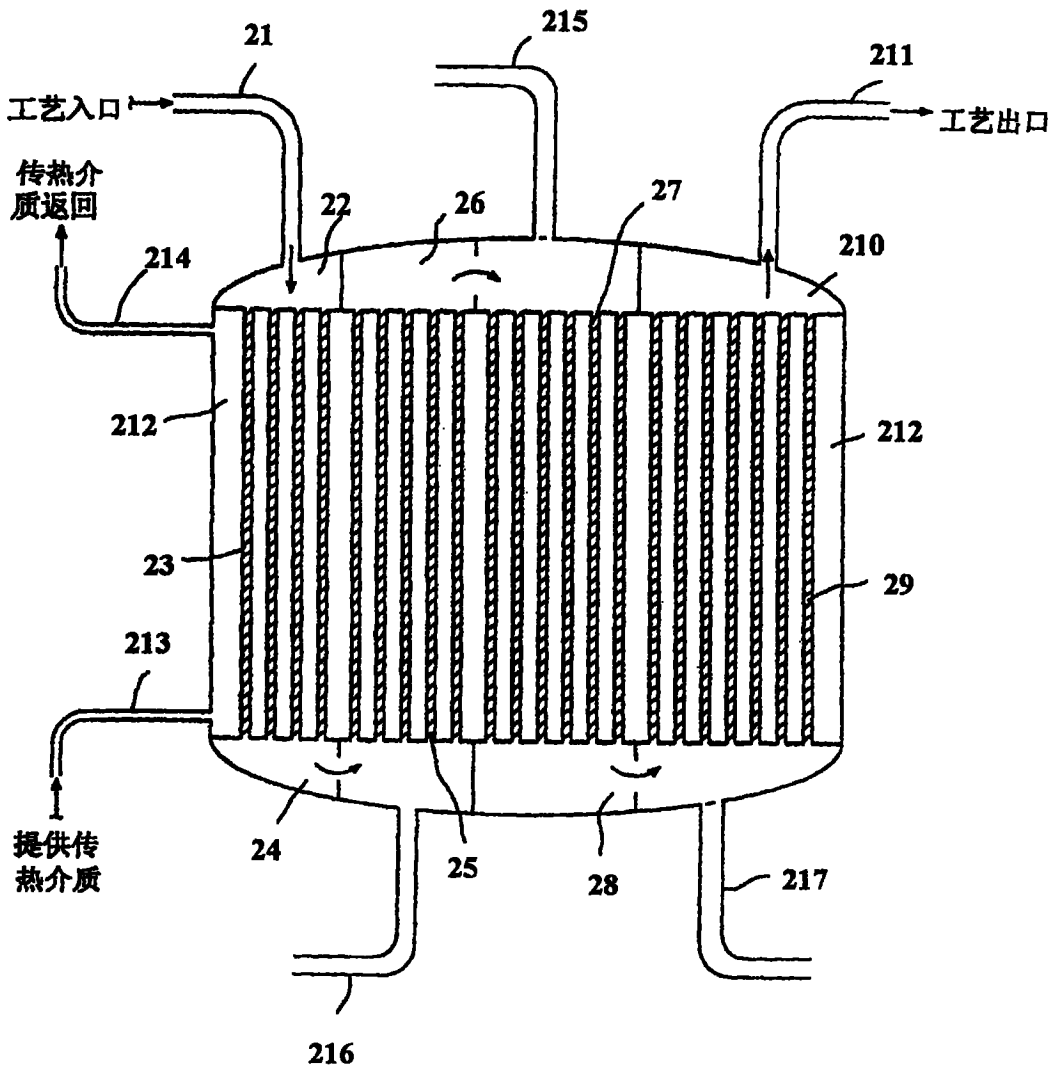


图 5