

申請日期	88.1.7
案 號	88010000
類 別	C02C 57/33 51/573

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

546289

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	純化順丁烯二酸酐的方法
	英 文	Process for the Purification of Maleic Anhydride
二、發明 創作人	姓 名	1.亨利 C.布朗 2.威廉 H.阿朗布夫 3.約瑟夫 C.布耐特
	國 籍	美 國
	住、居所	1.美國,佛州 32514,潘薩科拉,山影路 910 號 2.美國,佛州 32534,潘薩科拉,禪恩灰巷 22810 號 3.美國,德州 78730,奧斯汀普蘭特斯林路 10040 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	漢茲曼石化公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,猶他州 84108,鹽湖城漢茲曼路 500 號
	代 表 人 姓 名	拿森.漢拔

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1998.01.13 案 號 : 09/006,132 , ☒ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

五、發明說明(/)

本發明之背景

本發明係關於由碳氫化合物經催化部分氧化反應所產生之氣體反應混合物中回收順丁烯二酸酐的純化。本發明更特別地關於可改善回收之順丁烯二酸酐的純度與顏色穩定度的方法與裝置。

順丁烯二酸酐在醇酸樹脂和聚酯樹脂的製造過程中可單獨使用或與其他酸一起使用。它也是化學合成反應中多用途中間物。

商業上所用之順丁烯二酸酐係由包含氧分子和適當的碳氫化合物(例如:正丁烷或丁烯)之進料氣體與鈮-磷-氧固定床之催化劑接觸而得。該碳氫化合物在經過含有固定床催化劑之管狀反應器時會部分氧化。反應所產生之氣體包括順丁烯二酸酐與氧化副產物如一氧化碳、二氧化碳、水蒸汽、丙烯酸、醋酸以及其他副產物,並且在使用空氣作為氧分子的來源時,空氣中會有鈍氣存在。

習知技術中已揭示了許多由氣體反應物中分離和回收順丁烯二酸酐的方法。較佳的回收法涉及於適當溶劑中選擇性的吸收順丁烯二酸酐,接著由所得到之吸收液中汽提(stripping)順丁烯二酸酐,可獲得如編號 08/406674 (HTS7798)之美國專利申請案中所述之粗順丁烯二酸酐產物。在該方法中,氣體反應物在離開反應器後即於熱交換器中被冷卻至低於氣體反應物之水露點以上的溫度。接著再將離開熱交換器之冷卻氣體導入吸收塔中與貧(lean)順丁烯二酸酐吸收溶劑接觸。該氣體與溶劑係於含有填充材料

五、發明說明(2)

或盤之吸收區域中接觸以促進氣體/液體的接觸。順丁烯二酸酐與部份氧化副產物於該溶劑中被吸收(例如一氧化碳、二氧化碳、水、丙烯酸、醋酸以及聚合焦油)。將氣體產物中之剩下的氧化副產物及鈍氣通過大致上不含有順丁烯二酸酐之廢氣的系統。吸收液體流出吸收塔,並流向富含有溶劑的平衡罐(surge tank)中。

於汽提塔中持續地汽提由平衡罐所得之吸收液中的順丁烯二酸酐以回收粗順丁烯二酸酐和再生含有吸收溶劑與污染物之吸收溶劑。順丁烯二酸酐和沸點較低的吸收液體(大部分為水和丙烯酸)於汽提塔中立即蒸發。蒸汽上升通過汽提塔,並由塔的上方離開後進入一汽提冷凝器中,該蒸汽於冷凝器中冷卻成冷凝物。將所有於汽提冷凝器中形成之冷凝物迴流至汽提塔中。持續地從汽提塔中去除粗順丁烯二酸酐之液體側流並朝向順丁烯二酸酐的純化步驟。

一般對前述方法中回收之粗順丁烯二酸酐的處理大致上為將其加入批次式蒸餾塔中。批次式蒸餾方法包含了前蒸餾步驟和隨後中心蒸餾步驟。在前蒸餾步驟中,於蒸餾塔的上方除去較低沸點的物質,並將其部分冷凝。部分冷凝液流回蒸餾塔成為迴流,並除去冷凝液的殘留物作為前餾份。在除去前餾份之後開始進行中心蒸餾步驟。在中心蒸餾步驟中,將從蒸餾塔上方除去的蒸汽冷凝以形成冷凝液。將部分的冷凝液回收至蒸餾塔的上方作為迴流。回收殘餘物可作為純順丁烯二酸酐。順丁烯二酸酐產物的色彩

五、發明說明(3)

穩定度可藉由增加從蒸餾塔中除去前餾份的量而改善。然而若從前餾份中除去過多的量，會降低每批次順丁烯二酸酐之產量與產率。

美國第 3,865,849 號專利揭示了一個兩階段的純化方法，於第一階段中粗順丁烯二酸酐中的順丁烯二酸被熱解成順丁烯二酸酐和水，大部分為水組成的最初餾出物於第一階段被分離，接著於第二階段中連續地蒸餾順丁烯二酸酐。第一階段係於至少串連有兩個反應器的階式蒸發器中進行，且一般的蒸餾塔於 200 毫米汞柱下操作。將由反應器而來的蒸汽導入蒸餾塔的底部。將含有水的蒸汽與低沸點的雜質的蒸汽從蒸餾塔的上方除去並且在冷凝之後作為最初餾出物後丟棄。在除去最初餾出物之後，從蒸餾塔的上方除去順丁烯二酸酐蒸汽，並將其冷凝再送回蒸餾塔中。將來自最後反應器之順丁烯二酸酐持續地泵出(pump)至 60 毫米汞柱下之蒸餾塔中操作。冷凝從蒸餾塔上方離開的蒸汽。部分冷凝液迴流至蒸餾塔上方並回收殘餘物可獲得純順丁烯二酸酐。底部殘留物含有 20 重量百分比的反丁烯二酸(fumaric acid)與高蒸餾樹脂成分以及 80 重量百分比的順丁烯二酸。經蒸餾回收該順丁烯二酸至第一反應器。

美國專利第 3,939,183 號揭示了在含有 20 個盤塔之蒸餾塔中蒸餾粗順丁烯二酸酐的方法，其中蒸餾過程係於約 50 托耳(torr)之壓力及 238°F之塔頂溫度下進行，餾出之前餾份為進料的 2.5-6%，中心餾份為進料的 75-85%，並且在餾出中心餾份之迴流比為 9：1。在蒸餾前將粗順丁烯二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（4）

酸酐與金屬鹵化物和五氧化二磷或過硼酸鹽接觸，可改善顏色穩定度。

美國專利第 3,965,123 號揭示了可回收具良好顏色穩定度之順丁烯二酸酐的批次或連續程序。該方法係將由接收器而得之粗順丁烯二酸酐加入輕汽提塔上方。將由塔頂所獲得之蒸汽迴流至接收器。於接收器中冷凝順丁烯二酸酐並迴流至輕汽提塔中。部分冷凝接收器中的蒸汽並除去低沸點物質如醋酸和丙烯酸。汽提過之順丁烯二酸酐從汽提塔底部離開後即被導入有 20 個盤塔之批次式蒸餾塔中，該蒸餾塔係於 50 個毫米汞柱及 238°F 之塔頂溫度下運作。由塔頂剛開始蒸餾所得之 90 重量% 物質可視為產物餾份。或者可將塔頂流之前 5 重量% 視為前餾份，接下來的 85 重量% 視為產物餾份。在另一個具體實例中，將來自接受器之粗順丁烯二酸酐直接加入蒸餾塔中，塔頂流之前 5 重量% 視為前餾份，接下來的 85 重量% 視為產物餾份。於產物中加入二氧化錳的同時，於 284°F 加熱該產物 24 小時，所得之順丁烯二酸酐顏色為 10-50 海森（Hazen）。若在產物中不加入二氧化錳，順丁烯二酸酐的海森色度較一般市售順丁烯二酸酐為差或相同。

美國專利第 4,260,546 號揭示了一個在 100 毫米汞柱絕對壓力下，塔盤有 50% 分離效率且含 20 個塔盤的批次式蒸餾塔，取出 1% 的前餾份並且在餾出中心餾份時的迴流比為 1：1。

美國專利第 4,921,977 號揭示了一種改善順丁烯二酸

五、發明說明（ 5 ）

酐顏色穩定度的方法，其係於連續或分批蒸餾之前或過程中，以含有氧的氣體對粗順丁烯二酸酐進行處理。將粗順丁烯二酸酐加入直徑 80 毫米，且含有 50 層之分餾塔的第 10 層中，塔頂端壓力為 100 毫巴。冷凝由塔上方而來的蒸汽並將 99% 回收至塔中作為迴流。其餘的 1% 為含有 99.98 % 順丁烯二酸酐的產物。由第 40 層取得之順丁烯二酸酐液體剛開始鉑-鈷色為 5-10，在貯放兩天後增加為 40-60。以空氣重覆前述方法，與粗順丁烯二酸酐一起加入塔中，鉑-鈷色在貯放後仍為 5-10。

美國專利第 4,961,827 號案揭示了一種製備具有良好顏色穩定度之純化順丁烯二酸酐的方法。該方法係將粗順丁烯二酸酐加入直徑 80 毫米，且含有 60 層泡罩板（bubble cap trays）之蒸餾塔的第 18 層泡罩板中，塔頂端壓力為 150 毫巴。冷凝由塔上方而來，含有低沸點物質的蒸汽，回收 99.5% 之冷凝液至塔中作為迴流。其餘的 0.5% 冷凝液為含有 99.97 重量% 順丁烯二酸酐的產物。由第 15 層所得之蒸汽含有 99.7 重量% 之順丁烯二酸酐和 0.3 重量% 之檸檬酐。蒸汽通過冷凝器後，2-10% 蒸汽被冷凝為預冷凝液。其餘的蒸汽於下游中完全被冷凝。在 140℃ 下加熱順丁烯二酸酐兩小時後，其顏色小於 40 海森。預冷凝液的顏色則大於 200 海森。

美國專利第 5,319,106 號案揭示了一種順丁烯二酸酐的純化方法，其係將由汽提塔所獲得之粗順丁烯二酸酐加入一輕餾份蒸餾塔中。於塔上加入聚合抑制劑以抑制丙烯

五、發明說明(6)

酸之聚合。丙烯酸及醋酸於塔頂蒸餾及排出。將汽提塔之底部物加入產物蒸餾塔中，蒸餾掉塔頂的蒸汽並冷凝以形成冷凝液。排出不可冷凝的部分，所獲得之冷凝物即為順丁烯二酸酐產物。將包含重餾份、聚合抑制劑和有機溶劑之塔底物回收至汽提塔中。

英國專利第 1,291,354 號案揭示粗順丁烯二酸酐之純化，其係於 70 毫米汞柱壓力下，將粗順丁烯二酸酐加入包含有 20 層蒸餾塔的第 15 層中，於第 15 層以上去除為蒸汽之純順丁烯二酸酐。於塔頂排出約 0.5% 粗順丁烯二酸酐的前餾份。

歐洲專利第 612,714 號申請案揭示一種連續純化順丁烯二酸酐的方法，其中於第一分餾塔中加入粗順丁烯二酸酐，除去含輕質沸點雜質的塔頂蒸汽並於塔底除去順丁烯二酸酐液體，再導入第二分餾塔的中心層。部分冷凝塔頂蒸汽並全部回收順丁烯二酸酐冷凝液至分餾塔中。於第二冷凝器中部分冷凝含順丁烯二酸酐、水和有色物質的未冷凝蒸汽，再將冷凝液向上迴流至吸收塔或第一分餾塔中。從分餾塔中心層以上之層板回收含有少於 0.01% 丙烯酸與少於 0.05% 順丁烯二酸之純順丁烯二酸酐。

發明摘述

因此本發明之目的在於提供一種純化和回收順丁烯二酸酐的改良方法，其可經蒸餾而有效率地回收順丁烯二酸酐；提供一種純化和回收順丁烯二酸酐的改良方法，其係從順丁烯二酸酐中分離有色前驅物以改善順丁烯二酸酐的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

顏色穩定度、純度和產量；提供一種純化和回收順丁烯二酸酐的改良方法，其中順丁烯二酸酐之通過速度有改善且循環時間降低；提供一種純化和回收順丁烯二酸酐的改良方法，其可降低批次式蒸餾塔之蒸餾釜中聚合焦油的合成；提供一種純化和回收順丁烯二酸酐的改良方法，其可除去蒸餾過程中粗順丁烯二酸酐分解所產生的低與中沸點物質以及其他雜質。

因此，簡單來說，本發明係關於一種於批次式蒸餾塔中蒸餾粗順丁烯二酸酐而使其純化其顏色穩定的方法。該方法包括加熱粗順丁烯二酸酐、除去含有順丁烯二酸酐和低沸點物質之第一前餾份、在除去第一前餾份後除去塔頂蒸汽、冷凝至少部分的塔頂蒸汽以形成塔頂冷凝液、引導至少部分的塔頂冷凝液至塔中作為迴流以及排出含有順丁烯二酸酐的中心餾份，該順丁烯二酸酐係來自低於第一前餾份和塔頂蒸汽被除去之層。該低沸點物質在 760 毫米汞柱壓力下的沸點約在 45°C 至約 155°C 之間。塔頂蒸汽包括含有順丁烯二酸酐的中沸點物質，該中沸點物質在 760 毫米汞柱壓力下的沸點約在 160°C 至約 285°C 之間。在除去塔頂蒸汽的同時排出中心餾份。

本發明的另一具體例為關於一種經由連續蒸餾粗順丁烯二酸酐而純化及增加顏色穩定的方法。該方法包含將粗順丁烯二酸酐導入汽提塔中、從汽提塔中除去塔頂流、從汽提塔中除去塔底流、將塔底流導入精煉塔中、從精煉塔中除去塔頂蒸汽、冷凝部分塔頂蒸汽以形成塔頂冷凝液、

五、發明說明(8)

引導至少部分塔頂冷凝液至精煉塔中作為迴流，以及除去塔頂蒸汽過程時從精煉塔中排出至少含有 99.9 重量% 順丁烯二酸酐之側流。塔頂蒸汽包含了含有順丁烯二酸酐之中沸點物質，其於 760 毫米汞柱壓力下的沸點約在 160℃ 至約 285℃。

本發明亦關於一種經由連續蒸餾粗順丁烯二酸酐而純化及增加顏色穩定的方法。該方法包含於汽提塔中加熱粗順丁烯二酸酐、從汽提塔中除去塔頂流、從汽提塔中除去塔底流、將塔底流導入精煉塔中、由精煉塔中除去塔頂蒸汽、冷凝部分塔頂蒸汽以形成塔頂冷凝液、引導至少部分塔頂冷凝液至精煉塔中作為迴流、於迴流與塔頂餾出物之重量比介於約 20:1 至約 500:1 情況下除去不導入精煉塔中作為迴流的塔頂冷凝液以作為塔頂餾出物；在除去塔頂蒸汽的同時排出由精煉塔而來，含有至少 99.5 重量% 順丁烯二酸酐之側流。該塔頂蒸汽包含了包括順丁烯二酸酐之中沸點物質，其於 760 毫米汞柱壓力下的沸點約在 160℃ 至約 285℃。

本發明的另一具體例為關於一種經由蒸餾粗順丁烯二酸酐而使其純化的方法，包括以含有鈍氣且可選擇性地為含氧的氣體對粗順丁烯二酸酐進行處理，接著在蒸餾過程中累計產氣流的氧氣毫莫耳數與剛加入塔中之順丁烯二酸酐的莫耳數比最多為約 3.5:1 的情況下，從粗順丁烯二酸酐中除去不可冷凝物。

本發明的另一具體例係關於一種經由蒸餾粗順丁烯二

五、發明說明(9)

酸酐而使其純化的方法，包括以含有鈍氣和至多 5 莫耳%之氧之氣體處理粗順丁烯二酸酐，如此可由粗順丁烯二酸酐中除去不可冷凝物。

本發明其它的目的與特色應可顯而易見的看出並將於下文中特別指明。

圖示簡述

圖一為本發明之批次蒸餾方法與裝置，用以純化與回收順丁烯二酸酐；

圖二為本發明之連續蒸餾方法與裝置，用以純化與回收順丁烯二酸酐；

較佳實例之詳細說明

本發明提供了一種粗順丁烯二酸酐之純化和顏色穩定的改良方法，其可藉由蒸餾而從低與中沸點物質中分離順丁烯二酸酐。粗順丁烯二酸酐進料中含有低沸點和中沸點物質以及其他雜質，其並為蒸餾過程中順丁烯二酸酐化學分解和其他化學轉化反應所產生之產物。如醇、醛和乙烯醚之中沸點物質通常很難從順丁烯二酸酐中分離，並且在濃度約 10ppm 或更高時，會破壞順丁烯二酸酐的顏色穩定度。據悉經由除去含有順丁烯二酸酐之前餾份和由塔上方而得之低沸點物質，接著除去含有從塔中心層以上之層所獲得之順丁烯二酸酐的精煉物而提高分離效果，在除去精煉物的同時，由塔上方除去包含如順丁烯二酸酐之中沸點物質的塔頂蒸汽並部分冷凝。引導至少部分塔頂蒸汽冷凝液至塔中作為迴流，以提供塔內蒸汽/液體接觸所須的液體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（ 10 ）

。若有塔頂蒸汽冷凝液的殘留物，在迴流與塔頂餾出物之重量比介於約 144：1 及約 2：1 間的情況下，除去殘留物作為塔頂餾出物。頃發現在上述迴流比範圍下，除去塔頂蒸汽並使中沸點物質迴流至塔上方，可除去塔頂餾出物中的中沸點物質。該方法可除去順丁烯二酸酐進料中或於蒸餾過程中所產生之低沸點和中沸點物質及其它雜質，因此可獲得較高產量的精煉物，其組成了在穩定作用後具有較佳顏色穩定度之高純化順丁烯二酸酐。

為達成本發明，低沸點物質在 760 毫米汞柱壓力下之沸點約在 45℃ 至約 155℃ 之間，中沸點物質在 760 毫米汞柱壓力下的沸點約在 160℃ 至約 285℃ 之間。精煉產物為至少含有約 95.0 重量% 之順丁烯二酸酐，較佳地為至少 99.5 重量%，且更佳地為約 99.9 重量% 至約 99.8 重量% 之間的產物餾份。該精煉產物在本發明之批次蒸餾程序中為中心餾份，在連續蒸餾程序中為側流。富含低沸點物質之前餾份或塔頂餾出物係包括順丁烯二酸酐和低沸點物質，並且其係於高於除去中心餾份或側流之層被移去。塔頂餾出物為含有順丁烯二酸酐之中沸點物質流，其係於高於除去中心餾份或側流之層被移去。

同時亦發現藉由以含有鈍氣和至多 5 莫耳% 氧的氣體處理粗順丁烯二酸酐可改善粗順丁烯二酸酐的純化，該氣體之作用係將粗順丁烯二酸酐中之低沸點物質和不可冷凝物清除至蒸餾塔底部。氣體中的氧氣可氧化粗順丁烯二酸酐中的顏色形成物質而改善顏色穩定度的目的。

五、發明說明 (11)

本發明之流程圖和裝置如圖一所示。該方法包括生產順丁烯二酸酐，於溶劑中吸收順丁烯二酸酐以及由溶劑中汽提順丁烯二酸酐，如同申請中的美國專利申請案第 08/406674 (HTS7798) 所述。接下來在依照本發明之方法來純化順丁烯二酸酐。

為製備順丁烯二酸酐，將含有氧分子和適當碳氫化合物之進料氣體混合物透過管線 10 加入含有氧化催化劑之反應器 12 中，使得碳氫化合物部分氧化而形成順丁烯二酸酐。進料氣體混合物係藉由混合含有氧分子，較佳為空氣之氣體與氣態碳氫化合物原料而製備。該碳氫化合物係典型地摻和含氧分子的氣體，其中氧分子對碳氫化合物的比例約為 1.5 莫耳百分比對約 10 莫耳百分比。習於此門技藝之人士皆知許多碳氫化合物如正丁烷，可催化轉化為順丁烯二酸酐。

進料氣體混合物中的碳氫化合物可藉由進料氣體混合物與鈮-磷-氧催化劑於反應器 12 中，在提高溫度下接觸而轉化為順丁烯二酸酐。可使用許多不同類型的反應器來製備含順丁烯二酸酐之氣體反應物。流體化床反應器與固定管，熱交換器型之反應器皆可達到令人滿意的結果。這些反應器的操作細節已為習於此門技藝之人士熟知。

進料氣體反應物流經反應器與鈮-磷-氧催化劑接觸。典型地，進料氣體混合物與催化劑於約 100 (小時)^{-1} 的空間速度至約 4000 (小時)^{-1} 的空間速度，約為 300°C 至約 600°C 之溫度下，較佳地於約 1800 (小時)^{-1} 及約 325°C 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

約 500℃ 溫度下接觸，以提供順丁烯二酸酐的最佳產量與選擇性。壓力對氧化反應並不重要。反應可於大氣壓，超大氣壓或低於大氣壓下進行。然而為實際需要，一般係於大氣壓或近大氣壓的壓力下進行。一般而言，反應進行的壓力從約 1.013×10^2 絕對 kPa (14.7psia, 1 大氣壓) 至約 3.1×10^2 絕對 kPa (45.0psia)。

氣體反應物典型地包含約 0.5 至約 2 體積百分比之順丁烯二酸酐，氧化副產物如一氧化碳、二氧化碳、水蒸氣、丙烯酸及醋酸和其他副產物，並且在使用空氣為氧分子的來源時，於空氣中會含有鈍氣。習於此門技藝之人士皆知順丁烯二酸酐反應器之類型，進料氣體反應物中碳氫化合物的種類和濃度皆會影響由反應器而得之氣體反應物中順丁烯二酸酐和氧化副產物之濃度。

氣體反應物由管線 14 離開反應器 12，接著進入熱交換器 16 中以將氣體冷卻至較佳是低於約 200℃、但高於氣體反應物中之水的露點的溫度。氣體產物若冷卻至水的露點以下的溫度，順丁烯二酸酐或其他成份等會累積在設備的壁上並阻礙氣流。一般而言，含約 1 體積百分比之順丁烯二酸酐和約 10 體積百分比之水蒸氣的氣體產物須冷卻至介於約 60℃ 和約 200℃ 之間的溫度，較佳地為介於約 100℃ 至約 150℃ 間。

冷卻氣體產物離開熱交換器 16 後由富含氣體之管線 18 流至吸收塔 20，同時從貧溶劑儲存槽 22 中的貧順丁烯二酸酐吸收溶劑經由貧溶劑管線 24 流至吸收塔的上方附近

五、發明說明 (13)

。氣體反應物與貧溶劑逆向流經吸收塔 20。適當的吸收溶劑如酞酸二丁酯，皆為習知溶劑。

吸收塔 20 的吸收區域含有填充材料（例如馬鞍型填料，環型填料），以促進氣體/液體的接觸與順丁烯二酸酐的質量傳遞以及促進部分氧化副產物（例如一氧化碳、二氧化碳、水蒸氣、丙烯酸及醋酸和聚合焦油）由氣態轉成液態。吸收塔可選擇性的包含塔板，氣體/液體接觸受塔板影響。含有殘餘氧化副產物和鈍氣之氣相產物被視為大致上不含順丁烯二酸酐之廢氣經由吸收塔 20 的上方的排氣管 26 釋出。吸收液由接近吸收塔 20 底部附近之孔排出並流至富含溶劑的平衡罐 28 中。

除了吸收溶劑，順丁烯二酸酐和氧化副產物外，吸收液進一步包含許多污垢物，如順丁烯二酸，反丁烯二酸和鄰苯二酸，聚合焦油和鄰苯二酸酐，其係於吸收和汽提循環過程中產生。順丁烯二酸為吸收溶液中順丁烯二酸酐之水解產物。順丁烯二酸隨後異構化為反丁烯二酸。鄰苯二酸酐為順丁烯二酸酐和水之間的酯交換反應的產物，並且在使用酞酸二丁酯為吸收溶劑時，順丁烯二酸酐亦為溶劑水解或熱分解之產物。鄰苯二酸酐之水解於吸收溶液中產生了鄰苯二酸。

於汽提步驟中持續地汽提順丁烯二酸酐由吸收塔 20 而來之吸收溶液，以回收粗順丁烯二酸酐並可使含有吸收溶劑和污垢物之吸收溶劑再生。如圖一所示，吸收溶劑由平衡罐 28 經管線 30 流至汽提進料預熱器 32，吸收溶液於預

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (14)

熱器 32 中加熱在導入汽提塔 34 之汽提區上方。導入汽提塔 34 之吸收溶液在一般壓力下較佳高於塔中的起泡點 (bubble point)，如此吸收溶劑中的順丁烯二酸酐和低沸點成份 (大部分為水和丙烯酸) 可立即蒸發。蒸汽於汽提塔 34 中上升並由塔上方離開，接著進入汽提冷凝器 36 中冷卻而產生冷凝液。蒸汽中未冷凝成份經由管線 38 離開汽提冷凝器 36。所有於汽提冷凝器 36 中形成之冷凝液回流至汽提塔 34 並進入汽提塔的精餾區。粗順丁烯二酸酐之液體側流持續地由汽提塔 34 之精餾區經管線 40 之煙囪層液體閥被移去。粗順丁烯二酸酐接著進入順丁烯二酸酐的純化階段。汽提塔 34 中的液相由塔進料口往下流經汽提區並循環通過汽提再沸器。蒸發由再沸器回流之部分液體並往上通過汽提區。將汽提塔之底部物抽送至後閃蒸器 (afterflasher) 中，以使得溶劑再生並進一步除去順丁烯二酸酐。後閃蒸器中部分冷凝液流向富含溶劑的平衡罐 28。反應器、吸收塔和汽提塔的操作如美國專利申請案第 08/406,674 (HTS7798) 號所述，其係併入本發明作為參考。

接著以批次或連續蒸餾來純化由汽提塔 34 除去的順丁烯二酸酐。當純化反應為批次式時，粗順丁烯二酸酐經由管線 40 加入批次精練塔 42 中純化，如圖一所示。粗順丁烯二酸酐加入批次精練塔 42 底部的蒸餾釜 44 中，將粗順丁烯二酸酐加熱至約 140℃至約 190℃間的溫度，較佳地為約 160℃至約 170℃間的溫度，同時塔頂端的壓力約在 185

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

至約 385 毫米汞柱之間，較佳地從約 200 毫米汞柱至約 280 毫米汞柱間。在這些操作狀況下，粗順丁烯二酸酐中的物質於蒸餾釜 44 的整個蒸餾過程中分解並形成低沸點物質。當於蒸餾釜中形成之低沸點物質中富含蒸汽時，蒸汽進入塔中與沸騰液體之下降流逆向接觸。精煉塔 42 含有填充材料（例如馬鞍型填料，環型填料），以促進蒸汽/液體的接以及順丁烯二酸酐由氣相變為液相的質量傳遞。批次精煉塔 42 可選擇性地包含塔盤，使得蒸汽/液體之接觸受多孔板或盤上影響。

批次精煉塔 42 通常包含約 10 至約 50 個平衡層。中心餾份係從至少高於蒸餾釜 44 有 8 個平衡層之層排出。精煉塔 42 通常在蒸餾釜 44 與排出中心餾份之層間包含約 8 個至約 48 個平衡層，並且在排出中心餾份之層與塔頂之間包含約 1 個至約 20 個平衡層。中心餾份一般係從高於塔中心層之迴流分離器 48 經由管線 46 排出。批次精煉塔較佳地在蒸餾釜 44 與迴流分離器 48 間包含約 10 個至約 30 個平衡層，並且在迴流分離器 48 與塔頂間包含約 1 個至約 8 個平衡層。雖然包含較多平衡層之精煉塔可改善粗順丁烯二酸酐之成份的選擇性與分離，但額外平衡層所增加的成本並無法增加相同程度之改善。

為本發明的目的，平衡層係指蒸汽和液體流離開時彼此為處於平衡狀態之層。平衡層在多層蒸餾塔中稱為理論板，在填充塔中稱為傳遞單位。塔之實際層數可使用習知方法從平衡層之數目而決定。於多層蒸餾塔的實際層數可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (16)

由理論板數除以板效率而決定。填充塔中為達成分離作用所需的填充高度可由所需傳遞單元數 (NTU) 乘以一個傳遞單元之相等高度 (HTU) 而得。

升至批次精煉塔 42 上方之蒸汽由管線 50 移去，並且在高於冷凝器 52 中之蒸汽中的水之露點的溫度下部分冷凝，可形成冷凝液。基本上冷凝液經管線 54 而迴流至精煉塔 42。

在啟動精煉塔 42 之後，塔頂蒸汽於高於中心餾份排出之層的位置被移去，以清除沸點較由該系統而得之順丁烯二酸酐為低的雜質。塔頂蒸汽包含低沸點物質及順丁烯二酸酐，該低沸點物質之沸點在 760 毫米汞柱壓力下，介於約 45°C 與約 155°C 之間。塔頂蒸汽較佳在塔頂或接近塔頂之處被除去。在圖一中，塔頂蒸汽由塔頂經由管線 50 除去。

塔頂蒸汽於冷凝器 52 中，在高於蒸汽中的水之露點的溫度下部分冷凝，以形成塔頂蒸汽冷凝液。冷凝液於分離器 56 中與殘留蒸汽分離。迴流分離器 58 使至少部分塔頂蒸汽冷凝液經由管線 54 迴流至塔中，同時塔頂蒸汽冷凝液之殘留物由管線 60 除去而作為第一前餾份。經管線 54 之迴流與經管線 60 之第一前餾份的重量比較佳介於約 15 : 1 與約 1 : 2 間，更佳地介於約 8 : 1 與約 4 : 1 之間，最佳地介於約 6 : 1 與約 5 : 1 之間。

離開分離器 56 的蒸汽於冷凝器 62 中部分冷凝並經管線 64 除去，作為富含低沸點物質的第一前餾份。第一前餾

五、發明說明 (17)

份接著經管線 60 和 64 回收至貯放貧順丁烯二酸酐吸收溶劑之貧溶劑貯存槽 22，以傳送至吸收塔 20，或者回收至貯放富含吸收溶液之平衡罐 28，以傳送至汽提塔 34。

從批次精煉塔 42 除去前餾份後，塔之操作溫度和壓力降低至約 125℃與約 155℃之間，較佳地為約 130℃與約 140℃間，以及約 50 毫米汞柱至約 185 毫米汞柱間，較佳地為約 80 毫米汞柱與約 100 毫米汞柱間。塔於較高溫度和壓力下操作將加快焦油和聚合物於蒸餾釜 44 中形成的速度，其係導因於粗順丁烯二酸酐加熱過長時間而產生熱分解。塔於較低溫度下操作可能導致順丁烯二酸酐於冷凝器 52 中固化。

在降低溫度和壓力後，含順丁烯二酸酐之中心餾份於高於批次精煉塔 42 中心層之層排出。離開精煉塔之液體流進入產物分離器 48 中，部分的液體流經由管線 66 迴流至精煉塔中。剩下的液體流經管線 46 除去以作為中心餾份。在另一具體例中，中心餾份離開精煉塔 42 不經過外部產物分離器 48 而直接由管線 46 除去，乃因液體流自動的分離。在其它具體例中，由精煉塔排出之中心餾份與其他由中心餾份排出之層往下流之液體的重量比最好介於約 4：1 與約 1：4 間，更佳地介於約 3：1 與約 1：1 之間，最佳地介於約 2.5：1 與約 2：1 之間。

當中心餾份由精煉塔 42 排出時，含中沸點物質包含順丁烯二酸酐、且在壓力 760 毫米汞柱下沸點約在 160℃和約 285℃間之塔頂蒸汽於高於中心餾份排出之層的層除去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

。塔頂蒸汽較佳地於精煉塔 42 由頂端或接近頂端，經管線 50 排出。

塔頂蒸汽於冷凝器 52 中部分冷凝以形成塔頂蒸汽冷凝液。冷凝液於分離器 56 中與殘餘蒸汽分離。迴流分離器 58 使至少部分塔頂蒸汽冷凝液經由管線 54 迴流至精煉塔中，同時剩下的塔頂蒸汽冷凝液經管線 60 除去，以作為塔頂餾出物。經管線 54 之迴流與經管線 60 之塔頂餾出物的重量比較佳地介於約 300 : 1 與約 50 : 1 間，更佳地介於約 250 : 1 與約 75 : 1 之間，最佳地介於約 200 : 1 與約 100 : 1 之間。

離開分離器 56 之蒸汽於冷凝器 62 中冷凝，並經管線 64 除去，以作為富含低沸點物質的塔頂餾出物。塔頂餾出物流可經管線 60 和 64 回收至貯放貧順丁烯二酸酐吸收溶劑之貧溶劑貯存槽 22，以傳送至吸收塔 20，或者回收至貯放富含吸收溶液之平衡罐 28，以傳送至汽提塔 34，或者經管線 68 回收至粗順丁烯二酸酐進料以進入批次精煉塔 42 中。若塔頂蒸汽冷凝液之純度達到預期且為熱穩定的，由管線 60 排出之塔頂餾出物亦可作為順丁烯二酸酐產物。

由精煉塔經管線 60 除去之前餾份和塔頂餾出物之體積佔加入蒸餾釜 44 之粗順丁烯二酸酐體積的約 1% 至約 20%。除去前餾份與塔頂餾出物之體積較佳地介於約 1% 至約 10% 之間。若除去之前餾份與塔頂餾出物之體積若大於 20%，順丁烯二酸酐之產量有不利影響。

本發明之分批式程序在前述迴流比例下，可有效地將

五、發明說明 (19)

中沸點物質與順丁烯二酸酐分離，以改善順丁烯二酸酐之產量和顏色穩定度。中心餾份包含至少約 95.0 重量%順丁烯二酸酐，較佳地包含至少約 99.5 重量%，更佳地包含約 99.90 重量%至約 99.98 重量%之順丁烯二酸酐。中心餾份在約 85 毫米汞柱壓力下的沸點介於約 131℃與約 133℃間。中心餾份中有害之雜質在本發明之方法中已降至最低。中心餾份含有不超過 10 ppm 之丙烯酸和不超過約 0.02 重量%之順丁烯二酸。

塔頂餾出物流可在中心餾份完全排出或在中心餾份部分排出時經由管線 60 和管線 64 除去。塔頂餾出物較佳地可於開始排出 50%中心餾份時除去。當塔頂餾出物之流速較慢時（例如在較高迴流比例下）或當塔頂與迴流分離器 48 間有相當多層時，流經管線 60 之塔頂餾出物有較高濃度的中沸點物質。在中心餾份排出時除去塔頂餾出物可降低蒸餾所須的循環時間並改善順丁烯二酸之產量與產出率。

在較佳具體例中，經由管線 64 排出富含低沸點物質之塔頂餾出物，以從系統中清除中沸點物質，並且中心餾份經由管線 46 離開塔。離開分離器 56 之塔頂蒸汽冷凝液完全地迴流至塔中。經管線 54 之迴流與經管線 46 之中心餾份的重量比較佳地在約 1.2:1 至約 4:1 間，更佳地在約 1.3:1 至約 3:1 間，最佳地在約 1.33:1 至約 2:1 間。經管線 46 之中心餾份與經管線 64 之富含低沸點物質之塔頂餾出物的重量比較佳地約在 35:1 至約 210:1 間，更佳地約在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明（20）

52:1 至約 174:1 間，最佳地約在 70:1 至約 140:1 間。

在本發明之另一具體例中，塔頂餾出物經管線 60 和 64 排出，以從系統中清除中沸點物質，中心餾份則由管線 46 離開塔。經管線 54 之迴流與經管線 46 之中心餾份的重量比較佳地約在 1.2:1 至約 4:1 間，更佳地約在 1.3:1 至約 3:1 間，最佳地約在 1.33:1 至約 2:1 間。經管線 46 之中心餾份與經管線 60 和 64 之塔頂餾出物的重量比較佳地約在 35:1 至約 210:1 間，更佳地約在 52:1 至約 174:1 間，最佳地約在 70:1 至約 140:1 間。

在另一具體例中，塔頂餾出物經管線 64 排出，以從系統中清除中沸點物質，中心餾份則經管線 60 離開塔。並無中心餾份經管線 46 排出。經管線 54 之迴流與經管線 60 之中心餾份的重量比較佳地約在 0.2:1 至約 3:1 間，更佳地約在 0.3:1 至約 2:1 間，最佳地約在 0.33:1 至約 1:1 間。經管線 60 之中心餾份與經管線 64 之富含低沸點物質之塔頂餾出物的重量比較佳地約在 35:1 至約 210:1 間，更佳地約在 52:1 至約 174:1 間，最佳地約在 70:1 至約 140:1 間。

批次精煉塔 42 可包括迴流分離器 70，以便於第一前餾份由管線 60 排出時經由管線 72 除去第二前餾份。第二前餾份係於中心餾份排出之層除去，或者在溫度不低於中心餾份排出之層 10℃ 的層被除去。第二前餾份之除去可改善順丁烯二酸酐之產出並降低純化程序的循環時間。由塔中除去之第二前餾份與由第二前餾份除去之層往塔下方流之剩餘液體的重量比較佳地約 1:30 至約 1:2 間，更佳地約

五、發明說明 (21)

1:16 至約 1:4 間，最佳地約 1:10 至約 1:5 間。

至少可從批次精煉塔 42 中介於塔頂與中心層之間的層再排出額外的中心餾份。額外中心餾份的除去可改善順丁烯二酸酐之產出。產出改善可降低發生在精煉塔 42 中之蒸餾釜中聚合的量，這使得粗順丁烯二酸酐的暴露時間／溫度加長。

在除去中心餾份後，停止分批蒸餾並於蒸餾釜中重新加入粗順丁烯二酸酐。將批次精煉塔 42 中的內容物於停止蒸餾期間排入蒸餾釜 44 中。當蒸餾釜再進料後，開始進行前文所詳述之啟動步驟。定期除去蒸餾釜 44 中的底部殘留物，以排出粗丁烯二酸酐成份熱分解所產生之聚合物和焦油。

於如圖 2 所示之連續操作中，為移除低沸點物質粗順丁烯二酸酐經管線 40 而導入低沸點汽提塔 74 之較上層。富含低沸點物質之蒸汽經管線 76 而從低沸點質汽提塔之頂端除去，並於冷凝器 78 中冷凝以形成低沸點物質汽提塔形成物。迴流分離器 80 將部分低沸點物質汽提塔形成物經管線 82 迴流至塔中。其餘之低沸點物質汽提塔形成物經管線 84 而導入貯存槽 86。貯存槽 86 之低沸點物質汽提塔形成物可回收至貯存貧順丁烯二酸酐吸收劑之貧溶劑貯存槽 22，以便於加入吸收塔 20，或者回收至貯存富含吸收溶液之平衡罐 28，以便於加入汽提塔 34，或者由系統中清洗。經管線 82 之迴流與經管線 84 之剩餘低沸點物質汽提塔形成物的重量比較佳地約 100:1 至約 1:1 間，更佳地約 50:1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

約 5:1 間，最佳地約 20:1 至約 10:1 間。

富含中沸點和高沸點物質之液體流至汽提塔 74 之底部並經管線 88 而加入再沸器 90。再沸器 90 之蒸汽經管線 92 而流回低沸點汽提塔。底部液體亦經管線 94 加入連續精煉塔 96 中，以從液體中分離順丁烯二酸酐與中沸點物質。

低沸點汽提塔 74 之操作溫度於再沸器中介於約 100℃與約 180℃間，於塔頂含蒸汽處為介於約 115℃與約 145℃間。低沸點汽提塔 74 頂端之溫度低於約 115℃將無法適當的清除低沸點物質，並且若塔頂溫度高於約 145℃將使得冷凝器之負荷過重。塔頂端之操作壓力在約 50 至約 700 毫米汞柱。由汽提塔 74 除去低沸點物質之體積速率介於粗順丁烯二酸酐加入塔之體積速率的約 1%與約 20%間。所除去低沸點物質之體積速率較佳地為介於粗順丁烯二酸酐體積速率的約 1%與約 10%間。若除去之低沸點物質體積速率比高於 20%，對順丁烯二酸酐之產出有不利影響。

在連續精煉塔 96 中，蒸汽逆流與沸騰液體之下降流接觸。當蒸汽上升至塔頂，只要塔的迴流較由再沸器流入塔之蒸汽的平衡濃度富含較多中沸點物質，汽相中的中沸點物質濃度即增加。在這種狀況下，部分中沸點物質由液體擴散至蒸汽中。中沸點物質所須之蒸發熱與高沸點物質由蒸汽擴散至液體冷凝所須之熱量相等。因此，整個塔中之高沸點物質由蒸汽轉移至液體中，並且具同等熱量之中沸點物質由液體轉移至蒸汽中。中沸點物質在塔頂蒸汽中濃縮，高沸點物質塔底液體中濃縮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

連續精煉塔 96 為用以促進蒸汽／液體接觸與順丁烯二酸酐由汽相至液相之質量傳遞的填充塔或多層塔。精煉塔 96 通常在塔底至含順丁烯二酸酐之側流被排出之層間包含約 9 至約 40 個平衡層，並且在側流被排出之層與塔頂之間包含約 1 至約 10 個平衡層。連續精煉塔 96 之操作溫度與壓力約 125℃ 與約 155℃ 間，較佳地約 130℃ 與 140℃ 間，以及約 50 毫米汞柱與約 185 毫米汞柱間，較佳地約在 80 毫米汞柱與約 100 毫米汞柱間。

含順丁烯二酸酐之側流從高於精煉塔 96 之中心層的位置排出。離開塔之液體流進入產物分離器 98 中，使得部分液體流經管線 100 迴流至塔中。其餘的液體流經管線 102 除去作為側流。在另一具體例中，側流並未經外部產物分離器 98 而直接經管線 102 從精煉塔 96 中除去，乃因液體流已自動地分離。在其它具體例中，由塔中排出之側流與其餘由側流排出之層流向塔下方之液體的重量比較佳地約 3:1 與約 1:3 間，更佳地約 2:1 與約 1:3 間，最佳地約 1:2 與約 1:3 間。由精煉塔 96 高於中心層之層至少可再排出額外的側流，以改善順丁烯二酸酐之產出率。

當側流排出時，由含順丁烯二酸酐之中沸點物質組成的塔頂蒸汽於高於側流排出之層的位置被除去，該塔頂蒸汽於 760 毫米汞柱壓力下的沸點約 160℃ 與約 285℃ 間。塔頂蒸汽較佳地經管線 104 從精煉塔 96 頂端或接近頂端之處排出。

塔頂蒸汽於冷凝器 106 中部分冷凝以形成塔頂蒸汽冷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（24）

凝液。冷凝液於分離器 108 中與殘餘蒸汽分離。迴流分離器 110 將部分塔頂蒸汽冷凝液經管線 112 而迴流至塔中，同時其餘的塔頂蒸汽冷凝液經管線 114 排出而作為塔頂餾出物。經管線 112 之迴流與經管線 114 之塔頂餾出物的重量比較佳地約 20:1 至約 500:1 間，更佳地約 50:1 至約 400:1 間，最佳地約 70:1 至約 280:1 間。

離開分離器 108 之蒸汽於冷凝器 116 中冷凝並經管線 118 排出而作為富含低沸點物質之塔頂餾出物。塔頂餾出物可經管線 114 和 118 回收至貯存貧順丁烯二酸酐吸收溶劑之貧溶劑貯存槽 22，以便於加入吸收塔 20，或回收至貯存富含吸收溶液之平衡罐 28 中，以便於加入汽提塔 34，或者經管線 120 而回收至粗順丁烯二酸酐進料中，以加入連續精煉塔 96 中。經管線 114 排出之塔頂餾出物在塔頂產物為所欲純度且為熱穩定的情況下，亦可視為順丁烯二酸酐產物。

經管線 114 和 118 從塔中除去塔頂餾出物之體積速率約為加入精煉塔 96 之粗順丁烯二酸酐體積速率的約 1% 至約 20% 間。所除去之塔頂餾出物的體積速率較佳地為介於所加入之粗順丁烯二酸酐之體積速率的約 1% 與約 10% 間。若所除去之塔頂餾出物的體積速率比高於 20%，對順丁烯二酸酐之產出有不利的影響。

連續程序在上述迴流比下可有效地分離中沸點物質與順丁烯二酸酐，以改善順丁烯二酸酐的產量與顏色穩定度。如前所述地，側流中的順丁烯二酸酐，丙烯酸和順丁烯

五、發明說明 (5)

二酸成份爲分批蒸餾程序的中心餾份。

經管線 114 和 118 之塔頂餾出物可連續地或間歇地排出。當塔頂產物之流速較慢時（亦即較高的迴流比）或當塔頂與側流排出之層之間包含許多層時，經管線 114 和 118 之塔頂餾出物包含濃度更高的中沸點物質。

爲在分餾過程中最有效地分離中沸點物質，塔頂餾出物經管線 118 排出，以從系統中清除中沸點物質，側流經管線 102 離開塔，並且將離開分離器 108 之塔頂蒸汽冷凝液完全地迴流至塔中。經管線 112 之迴流與經管線 102 之側流的重量比較佳地約 1.1:1 至約 4:1 間，更佳地約 1.1:1 至約 2:1 間，最佳地約 1.2:1 至約 1.5:1 間。經管線 102 之側流與經管線 118 之塔頂餾出物的重量比較佳地約 20:1 至約 500:1 間，更佳地約 50:1 至約 250:1 間，最佳地約 100:1 至約 200:1 間。

在本發明之另一具體例中，塔頂餾出物經管線 114 和 118 而從精煉塔 96 排出，以從系統中清除中沸點物質，側流則經管線 102 離開塔。經管線 112 之迴流與經管線 102 之側流的重量比較佳地約 1.1:1 至約 4:1 間，更佳地約 1.1:1 至約 2:1 間，最佳地約 1.2:1 至約 1.5:1 間。經管線 102 之側流與經管線 114 之塔頂餾出物的重量比較佳地約 20:1 至約 500:1 間，更佳地約 50:1 至約 250:1 間，最佳地約 100:1 至約 200:1 間。經管線 102 之側流與經管線 118 之富含低沸點物質之塔頂餾出物的重量比約 20:1 至約 500:1 間，更佳地約 50:1 至約 250:1 間，最佳地約 100:1 至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (26)

約 200:1 間。

在另一具體例中，塔頂餾出物經管線 118 排出，以從系統中清除中沸點物質，產物流經管線 114 離開塔。並無側流經管線 102 排出。經管線 112 之迴流與經管線 114 之產物流的重量比較佳地約在 0.1:1 至約 3:1 間，更佳地約在 0.1:1 至約 1.1:1 間，最佳地約在 0.2:1 至約 0.5:1 間。經管線 114 之產物流與經管線 118 之塔頂餾出物的重量比較佳地約在 20:1 至約 500:1 間，更佳地約在 50:1 至約 250:1 間，最佳地約在 100:1 至約 200:1 間。

連續精煉塔 96 可包括分離器 122，用以從管線 124 中除去上側流。上側流係從溫度不低於側流排出之層的溫度 10℃ 以上之層除去。除去上側流改善了順丁烯二酸酐之產出率並降低了純化程序的循環時間。由塔中除去之上側流與其餘由除去上側流之層向塔下方流之液體的重量比較佳地約 1:300 至約 1:20 間，更佳地約 1:250 至約 1:50 間，最佳地約 1:200 至約 1:100 間。

持續地經管線 126 而從精煉塔 96 中除去沸點高於順丁烯二酸酐之重質餾份。

接著以穩定劑對由批次精煉塔 42 或連續精煉塔 96 排出之精煉產物進行處理，以提供顏色穩定之順丁烯二酸酐產物。傳統顏色穩定劑如美國專利第 3903117 號和第 3775436 號案中所述之含不穩定鹵素和烷基金屬鹵化物的有機化合物可併入精煉產物中。精煉產物之 HTH 海森色小於約 100，較佳地小於約 50，更佳地約 15 至約 30 間。為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（27）

達成本發明之目的，HTH 海森色係藉由於 180℃ 下加熱順丁烯二酸酐產物並於 APHA 刻度測量其顏色而得。

在本發明另一具體例中，為促進順丁烯二酸酐之蒸餾，以含有鈍氣與至多 5 莫耳%氧氣之噴霧氣體處理離開汽提塔 34 之粗順丁烯二酸酐，以從粗順丁烯二酸酐中將低沸點物質和不可冷凝物質清除至塔內之蒸汽中。咸信噴霧氣體中的氧可氧化導致顏色形成之成份並將醇和醛不可冷凝物轉化為可冷凝的酸。噴霧氣體中氧的濃度不宜超過 5 莫耳%，以確定噴霧氣體是易燃的。鈍氣可選自氮，氦和氬。噴霧氣體較佳地包含約 95 莫耳%至約 99 莫耳%間的鈍氣與約 1 莫耳%至約 5 莫耳%之氧。

在如圖 1 所說明的分批蒸餾過程中，粗順丁烯二酸酐經管線 40 離開汽提塔 34 並加入蒸餾釜 44 中。噴霧氣體經管線 128 加入粗順丁烯二酸酐進料，經管線 130 而加入蒸餾釜 44 中之粗順丁烯二酸酐的表面上方，經管線 132 而加入蒸餾釜中之粗順丁烯二酸酐的表面下方，或者經管線 134 而加入精煉塔 42 的較低層。若噴霧氣體含氧，噴霧氣體最好加入蒸餾釜中順丁烯二酸酐的表面下方。蒸餾過程中累計產氣流中氧的毫莫耳數與最初加入精煉塔 42 之粗丁烯二酸酐之莫耳數的比例約 1.5:1 至約 1:1.7。

在如圖 2 所說明之連續蒸餾過程中，粗順丁烯二酸酐經管線 40 離開汽提塔 34 並加入較低沸點汽提塔 74 之頂端。噴霧氣體經管線 136 加入汽提塔 74 之粗順丁烯二酸酐進料中，和/或經管線 138 加入經管線 94 而加入連續精煉塔

五、發明說明（28）

96 之部分純化順丁烯二酸酐流。汽提塔 74 或連續精煉塔 96 之進料中的氧毫莫耳數與汽提塔 74 或精煉塔 96 之進料中粗順丁烯二酸酐莫耳數的比例約 3.5:1 至約 1:2。

在整個分餾過程中，以固定速率持續地將噴霧氣體加入批次精煉塔或連續分餾塔中。然而，可在分餾之前先將噴霧氣體加入粗順丁烯二酸酐中。因此噴霧氣體可於分餾開始前停止加入或者於分餾過程中持續地加入。

本發明以下列實施例來說明，這些實施例僅用來說明本發明之目的而不應限制了本發明之範圍或其可能實施的方式。

實施例 1

將粗順丁烯二酸酐（3500 克）加入一批次式蒸餾塔（以下稱為塔 A）之蒸餾釜中，其中塔 A 於自動分離液體之蒸餾分離器之下方包含 20 層奧德蕭（Oldershaw）塔以排出順丁烯二酸酐精煉產物，並且於分離液體之蒸餾分離器之上方包含 5 層奧德蕭塔。

從塔 A 頂端除去塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器以除去部分塔頂蒸汽冷凝液作為第一前餾份，並使其餘塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔 A。從塔 A 除去之第一前餾份為 70 毫升。迴流至塔之塔頂蒸汽冷凝液與從塔 A 除去之第一前餾份的比例為 10:1。塔 A 於除去第一前餾份時之操作情況為，蒸餾釜溫度約為 170°C 且頂端壓力約為 285 毫米汞柱。同時可從分離液體之蒸餾分離器中排出 80 毫升

五、發明說明 (29)

之第二前餾份。從塔 A 除去之第二前餾份與其餘由第二前餾份除去之層往塔 A 下方流之液體的比例為 1:10。

將粗順丁烯二酸酐 (3500 克) 加入一批次式蒸餾塔 (以下稱為塔 B) 之蒸餾釜中，其中塔 B 於自動分離液體之蒸餾分離器的下方包含 20 層奧德蕭塔以排出順丁烯二酸酐中心餾份，並且於分離液體之蒸餾分離器之上方包含 5 層奧德蕭塔。冷凝由塔頂而來之蒸汽並將冷凝液迴流至塔中。塔 B 係於蒸餾釜溫度約為 170°C 且頂端壓力約為 285 毫米汞柱的狀況下操作。於每莫耳順丁烯二酸酐 0.6 毫米氮氣之速度下，將氮氣噴霧加入蒸餾釜上之粗順丁烯二酸酐的上方。從分離液體之蒸餾分離器中除去 150 毫升之前餾份。從塔 B 除去之前餾份與其餘由前餾份除去之層往塔 B 下方流之液體的比例為 1:10。

將粗順丁烯二酸酐 (3500 克) 加入一下方包含 25 層奧德蕭塔，上方包含 5 層奧德蕭塔之批次式蒸餾塔 (以下稱為塔 C) 的蒸餾釜中。從塔 C 頂端除去 150 毫升之塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器以除去部分塔頂蒸汽冷凝液作為第一前餾份，並使其餘塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔 C。從塔 C 除去之第一前餾份為 150 毫升。迴流至塔之塔頂蒸汽冷凝液與從塔 C 除去之第一前餾份的比例為 10:2。塔 C 於除去第一前餾份時之操作情況為，蒸餾釜溫度約為 170°C 且頂端壓力約為 285 毫米汞柱。

以毛細氣體色層分離法分析前餾份樣本中的總雜質。每一前餾份之總雜質如下表 1 所示：

五、發明說明 (30)

表 1

	塔 A	塔 B	塔 C
第一前餾份	575ppm	804ppm	324ppm
第二前餾份	1813ppm	-	-

塔 A 去除雜質量為塔 B 和 C 之相同前餾份體積中移除雜質量的 1.5 至 4 倍。塔 A 和 B 使用相同來源的粗順丁烯二酸酐。可發現進入塔 C 之粗順丁烯二酸酐之總雜質與進入塔 A 和 B 之總雜質幾乎相同。因此，雜質多寡的差異係歸咎於塔的結構。

實施例 2

在除去塔 A 之前餾份後，蒸餾釜溫度與頂端壓力分別降至 140℃與 85 毫米汞柱。接著從分離液體之蒸餾分離器中取出 8 個 300 毫升之中心餾份樣本。由塔 A 中所取出之中心餾份與其餘從取出中心餾份之層往塔下流之液體的比例為 3:1。

在取出前三個中心餾份樣本的同時，由塔 A 頂端除去 33.3 毫升之塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器使得部分塔頂蒸汽冷凝液回流至塔 A。除去剩餘之塔頂蒸汽冷凝液作為塔頂餾出物。迴流至塔 A 之塔頂蒸汽冷凝液與由塔 A 除去之塔頂餾出物的比例為 12:1。合併之塔頂蒸汽（100 毫升）的總雜質為 235 ppm。

在除去塔 B 之前餾份後，蒸餾釜溫度與頂端壓力分別降至 140℃與 85 毫米汞柱。接著從分離液體之蒸餾分離器

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (31)

中取出 8 個 300 毫升之中心餾份樣本。由塔 B 中所取出之中心餾份與其餘從取出中心餾份之層往塔下流之液體的比例為 3:1。並無塔頂蒸汽從塔 B 中除去。

每個中心餾份樣本之總雜質和顏色穩定度如下表 2 所示。HT2 顏色穩定度測試係藉由加熱樣本至 140℃兩小時而進行。更嚴格的熱測試，HTH 測試，係藉由加熱樣本至 180℃ 1 小時而完成。顏色穩定度使用比色管(CPT)來測量，其中可見度比較係透過使用相同體積之鉑－鈷標準溶液而完成。測量 Lovibond Colorscan PFX-990 儀器值(LVB)作為另一顏色穩定度測量值。

表 2

中心餾份樣本 ¹	總雜質 (ppm)	HT2-CPT (海森色)	HT2-LVB (海森色)	HTH-CPT (海森色)	HTH-LVB (海森色)
1A	54	20	16	140	113
1B	124	24	23	350	218
2A	41	18	11	190	137
2B	86	20	17	350	199
3A	50	16	10	100	80
3B	59	18	12	130	98
4A	52	12	10	200	143
4B	54	20	15	300	174
5A	52	12	10	60	51
5B	29	14	9	350	199
6A	41	14	12	130	92
6B	65	14	8	140	104
7A	64	18	15	80	64
7B	75	14	8	210	142

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

8A ²	-	-	-	-	-
8B	106	16	9	300	185

¹ A 指塔 A 之樣本，B 指塔 B 之樣本

² 機械問題導致樣本損失

塔 A 之中心餾份具有加強顏色穩定度，特別是作 HTH 海森色（較嚴格的熱穩定度測試）測試時。
樣本 6 至 8 包含更高沸點之顏色形成物質，導致這些樣本有較高的 HT2 海森色。

實施例 3

將粗順丁烯二酸酐（2000 克）加入一批次式蒸餾塔之蒸餾釜中，該批次式蒸餾塔在用於排出順丁烯二酸酐中心餾份之自動分離液體蒸餾分離器之下方包含 20 層奧德蕭塔，在分離液體之蒸餾分離器之上方包含 5 層奧德蕭塔。

第一回合由塔中除去前餾份和塔頂餾出物，以下稱“前餾份／塔頂餾出物回合”。從蒸餾塔頂端除去塔頂蒸汽並冷凝之。由塔中除去 80 毫升冷凝液流作為前餾份。所除去之前餾份的容量佔加入塔中之粗順丁烯二酸酐容量的 5%。並無塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔中。在除去前餾份時，塔之操作狀況為蒸餾釜溫度約 170℃，頂端壓力約為 285 毫米汞柱。在除去前餾份後，溫度和壓力降為 140℃和 85 毫米汞柱。接著從分離液體之蒸餾分離器中取出 8 個 150 毫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明（ 33 ）

升之中心餾份樣本。由塔中取出之中心餾份與其餘從中心餾份取出之層往塔下流之液體的比例為 3:1。在取出前 5 個中心餾份樣本時，由塔頂除去 100 毫升塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器以使得部分塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔中。除去剩餘之塔頂蒸汽冷凝液作為塔頂餾出物。迴流至塔之塔頂蒸汽冷凝液與由塔中除去之塔頂餾出物的比例為 10:1。合併並穩定中心餾份，使用 Lovibond Colorscan 以分析 HT2 與 HTH 顏色穩定度。中心餾份合併物之 HT2 海森色為 8，HTH 海森色為 88。

進行對照回合，其中從塔中除去較多體積之前餾份且不除去塔頂餾出物，以下稱為“延長前餾份回合”。從蒸餾塔頂端除去塔頂蒸汽並冷凝之。從塔中除去 180 毫升冷凝液流作為前餾份。對照回合之前餾份體積等於前述前餾份／塔頂餾出物回合中，前餾份和塔頂餾出物部份的體積和。並無塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔中。在除去前餾份時，塔係於蒸餾釜溫度約 170℃，頂端壓力約 285 毫米汞柱下操作。在除去前餾份後，溫度和壓力分別降為 140℃和 85 毫米汞柱。接著由分離液體之蒸餾分離器中取出 8 個 150 毫升之中心餾份樣本。並未除去塔頂餾出物。使用 Colorscan 合併和穩定中心餾份，並分析 HT2 和 HTH 顏色穩定度。中心餾份合併物之 HT2 海森色為 9，HTH 海森色為 160。

為決定不同回合間的差異程度，另外再進行 8 個回合，交錯前述前餾份／塔頂餾出物回合和延長前餾份回合。

五、發明說明 (34)

其結果製成下表 3：

表 3

回合型態	HT2(海森色)	HTH(海森色)
前餾份/塔頂餾出物	15	30
延伸前餾物	16	32
前餾份/塔頂餾出物	12	20
延伸前餾物	12	70
前餾份/塔頂餾出物	19	34
延伸前餾物	11	33
前餾份/塔頂餾出物	12	44
延伸前餾物	10	29

樣本的海森色均類似，因粗順丁烯二酸酐僅包含少量可分解而形成顏色形成劑之雜質。粗順丁烯二酸酐一般包含較多的雜質。在與除去延長中心餾份時所獲得之中心餾份的顏色比較時，由一般之順丁烯二酸酐除去之中心餾份在除去前餾份和塔頂餾出物時，顏色有了改善。顏色的改善在本實施例之第一對照回合中可獲得例証。

實施例 4

將粗順丁烯二酸酐（2000 克）加入一批次式蒸餾塔之蒸餾釜中，其中該塔於自動分離液體之蒸餾分離器之下方包含 20 層奧德蕭塔以排出順丁烯二酸酐中心餾份，並且於分離液體之蒸餾分離器之上方包含 5 層奧德蕭塔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

從蒸餾塔頂端除去塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器以使得部分塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔。迴流至塔之塔頂蒸汽冷凝液與從塔除去之第一前餾份的比例在 15:1 與 1:1.8 之間。在除去第一前餾份時，從分離液體之蒸餾分離器中除去第二前餾份。由塔除去之第二前餾份與其餘由第二前餾份除去之層往塔下方流之液體的比例在 1.7:1 與 1:15 之間。全部前餾份的體積在 40 毫升與 215 毫升間。該塔於除去前餾份時之操作情況為，蒸餾釜溫度約為 170°C 且頂端壓力約為 285 毫米汞柱。

在除去前餾份後，溫度和壓力分別降至 140°C 和 85 毫米汞柱。從分離液體之蒸餾分離器中取出 8 個 150 毫升之中心餾份樣本。由塔中除去之中心餾份與其餘從除去中心餾份之層往塔下方流之液體的比例在 3:1 至 1:5 間。在除去前 2 至 4 個中心餾份樣本時，從塔頂除去塔頂蒸汽並冷凝之。使用擺動斗式迴流分離器使得部分塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔中。除去剩餘之塔頂蒸汽冷凝液作為塔頂餾出物。在除去中心餾份時，迴流之塔頂蒸汽冷凝液與由塔中所除去之塔頂餾出物的重量比介於 20:1 與 2.7:1 間。所除去之塔頂餾出物的總體積在 40 毫升至 110 毫升間。合併中心餾份部份，加熱至 180°C 1 小時，採用 Colorscan 設備分析以測定 HTH 海森色。研究結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(36)

表 4

回合編號	¹ 前餾份 步驟/較 低分離器	² 前餾份 步驟/較 高分離器	³ 中心餾 份步驟/ 較低分離 器	⁴ 中心餾 份步驟/ 較高分離 器	在前餾份 步驟所取 出前餾份 之總體積 (毫升)	在中心餾 份步驟所 取出塔頂 餾出物之 總體積(毫升)	HTH 海森色
1	1:1	1:1	1:5	5:1	200	100	191
2	15:1	1:1	1:5	20:1	200	50	225
3	1:1	15:1	1:5	20:1	50	100	245
4	15:1	15:1	1:5	5:1	50	50	288
5	1:1	1:1	2:1	20:1	50	50	203
6	15:1	1:1	2:1	5:1	50	100	80
7	1:1	15:1	2:1	5:1	200	50	79
8	15:1	15:1	2:1	20:1	200	100	177
9	3:3.5	4:1	3:1	4:1	40	110	200
10	3:3.5	3:3.5	3:1	12:1	190	110	91
11	4:1	3:3.5	3:1	4:1	190	60	21
12	1:1.7	1:1.3	2:1	6:1	155	90	18
13	1:1.7	1:1.3	2:1	6:1	155	90	23
14	1:1.6	1:1.8	2.8:1	3:1	215	65	50
15	1.5:1	1:1	1:1.6	2.7:1	160	40	26
16	1.3:1	1.2:1	1.4:1	4:1	140	75	29

¹ 前餾份步驟/較低分離器：其餘由除去第二前餾份之層往塔下方流之液體與由塔所除去之第二前餾份的比例

² 前餾份步驟/較高分離器：迴流至塔的塔頂蒸汽冷凝液與由塔所除去之第一前餾份的比例

³ 中心餾份步驟/較低分離器：其餘由除去中心餾份之

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

純化順丁烯二酸酐的方法

一種經由在批次式或連續式蒸餾塔中進行蒸餾程序而使得粗順丁烯二酸酐純化與顏色穩定之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

)

Process for the Purification of Maleic Anhydride

Process for the purification and color stabilization of crude maleic anhydride by distillation in a batch or continuous distillation column.

訂

線

六、申請專利範圍

出之層高於塔的中央層。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中心餾份所排出之層至少離批次式蒸餾塔之蒸餾釜 8 個平衡層。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在除去第一前餾份時，第二前餾份係從溫度低於接下來中心餾份被除去之層溫度不到 10°C 的層除去。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第二中心餾份係從塔頂與中央層間之層排出。

9.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中第一前餾份與塔頂餾出物係從塔頂除去。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括冷凝至少部分第一前餾份以形成第一前餾份冷凝液並將至少部分第一前餾份冷凝液迴流至塔的步驟，其中迴流與第一前餾份之重量比 15 : 1 至 1 : 2 之間。

11.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中從塔除去之第二前餾份與其餘從除去第二前餾份之層往塔下方流之液體之重量比在 1 : 30 至 1 : 2 間。

12.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中除去第二前餾份之層的壓力 185 毫米汞柱與 385 毫米汞柱之間。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中塔包含 10 個至 50 個平衡層，在塔頂與除去中心餾份之層間包含 1 個至 20 個平衡層，以及在除去中心餾份之層與塔底間包含 9 個至 48 個平衡層。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中由塔中除去之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

中心餾份與其餘從除去中心餾份之層往塔下方流之液體之重量比在 4 : 1 至 1 : 4 間。

15.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中由塔中除去之第一前餾份的體積為加入塔之粗順丁烯二酸酐體積的 1% 至 20%之間，以及由塔中除去之塔頂餾出物的體積為加入塔之粗順丁烯二酸酐體積的 1%至 20%之間。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中由塔中除去之第一前餾份的體積為加入塔之粗順丁烯二酸酐體積的 1%至 10%之間，以及由塔中除去之塔頂餾出物的體積為加入塔之粗順丁烯二酸酐體積的 1%至 10%之間。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中心餾份至少包含 99.5 重量%之順丁烯二酸酐。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中中心餾份至少包含 99.85 重量%之順丁烯二酸酐。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中中心餾份包含 99.90 重量%至 99.98 重量%之順丁烯二酸酐。

20.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中心餾份包含不超過 10ppm 之丙烯酸與不超過 0.02 重量%之順丁烯二酸。

21.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中心餾份之沸點於 85 毫米汞柱壓力下 131℃與 133℃之間。

22.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在除去前餾份時，塔係於蒸餾釜溫度 140℃至 190℃且塔頂端壓力 185 毫米汞柱至 385 毫米汞柱的狀況下操作。

六、申請專利範圍

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中在除去前餾份之後，塔係於蒸餾釜溫度 125℃ 至 155℃ 且塔頂端壓力 50 毫米汞柱至 185 毫米汞柱的狀況下操作。

24.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括下列步驟，以含有鈳和磷氧化物之固體催化劑催化氧化碳氫化合物進料以獲得含順丁烯二酸酐之氣體流出物，將氣體流出物與有機吸收劑接觸以從該氣體流出物中移轉順丁烯二酸酐至該吸收劑並獲得富含順丁烯二酸酐之吸收液，以及從吸收液中汽提順丁烯二酸酐以獲得該粗順丁烯二酸酐。

25.一種經由連續蒸餾而使粗順丁烯二酸酐純化與顏色穩定之方法，該方法包括：

將粗順丁烯二酸酐加入汽提塔中；

從汽提塔中除去塔頂流；

從汽提塔中除去塔底流；

將塔底流加入精煉塔中；

由精煉塔中除去塔頂蒸汽以除去於蒸餾過程中所產生之低與中沸點物質，該塔頂蒸汽包括含有順丁烯二酸酐之中沸點物質，其於 760 毫米汞柱壓力下的沸點 160℃ 與 285℃ 之間；

冷凝部分塔頂蒸汽以作為塔頂冷凝物；

將至少部分塔頂冷凝物迴流至精煉塔中；以及

於除去塔頂蒸汽時，從精煉塔中排出含至少 99.90 重量 % 之順丁烯二酸酐之側流。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該塔頂流包

六、申請專利範圍

括順丁烯二酸酐和低沸點物質，該低沸點物質之沸點於 760 毫米汞柱壓力下 45°C 與 155°C 之間。

27.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中塔頂冷凝液全部迴流至精煉塔，並且從精煉塔中介於精煉塔頂端與中央層之位置排出第二側流。

28.如申請專利範圍第 25 項之方法，其包括在迴流與塔頂餾出物之重量比介於 20：1 和 500：1 之時，除去不直接迴流至精煉塔作為塔頂餾出物之塔頂冷凝液的步驟。

29.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中汽提塔頂端壓力在 50 毫米汞柱與 700 毫米汞柱間，以及精煉塔之壓力 50 毫米汞柱與 185 毫米汞柱之間。

30.如申請專利範圍第 25 項之方法，其包括冷凝至少部分塔頂流以作為第二塔頂冷凝液以及將至少部分第二塔頂冷凝液迴流至汽提塔的步驟，其中迴流與不迴流之第二塔頂冷凝液之重量比 100：1 至 1：1 之間。

31.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中精煉塔包含 10 個至 50 個平衡層，在精煉塔頂與排出側流之層間包含 1 個至 10 個平衡層，以及在排出側流之層與精煉塔底間包含 9 個至 40 個平衡層。

32.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中由精煉塔中排出之側流與其餘從排出側流之層往塔下方流之液體的比例在 3：1 與 1：3 之間。

33.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中從汽提塔中除去之塔頂流的體積速率為加入汽提塔中之粗順丁烯二酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酐容量的 1%至 20%間，以及從精煉塔中除去之塔頂餾出物的體積速率為加入精煉塔中之粗順丁烯二酸酐體積速率的 1%至 20%間。

34.如申請專利範圍第 33 項之方法，其中從汽提塔中除去之塔頂流的體積速率為加入汽提塔中之粗順丁烯二酸酐體積速率的 1%至 10%間，以及從精煉塔中除去之塔頂餾出物的體積速率為加入精煉塔中之粗順丁烯二酸酐體積速率的 1%至 10%間。

35.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中側流包含 99.90 重量%至 99.98 重量%之順丁烯二酸酐。

36.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中側流包含不超過 10ppm 之丙烯酸與不超過 0.02 重量%之順丁烯二酸。

37.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中側流之沸點於約 85 毫米汞柱壓力下 131°C 與 133°C 間。

38.一種經由連續蒸餾而使粗順丁烯二酸酐純化與顏色穩定之方法，該方法包括：

於汽提塔中加熱粗順丁烯二酸酐；

從汽提塔中除去塔頂流；

從汽提塔中除去塔底流；

將塔底流加入精煉塔中；

由精煉塔中除去塔頂蒸汽以除去於蒸餾過程中所產生之低與中沸點物質，該塔頂蒸汽包括含有順丁烯二酸酐之中沸點物質，其於 760 毫米汞柱壓力下的沸點 160°C 與 285°C 之間；

六、申請專利範圍

冷凝部分塔頂蒸汽以作為塔頂冷凝物；

將至少部分塔頂冷凝物迴流至精煉塔中；

在迴流與塔頂餾出物之重量比 20：1 至 500：1 時除去不直接迴流至精煉塔作為塔頂餾出物之塔頂冷凝液；以及

於除去塔頂蒸汽時從精煉塔中排出含至少 99.5 重量%之順丁烯二酸酐之側流。

39.一種經由蒸餾而純化粗順丁烯二酸酐之方法，該方法包括：

以含有鈍氣及高至 5 莫耳%氧氣的氣體對粗順丁烯二酸酐進行處理，以使得從粗順丁烯二酸酐中清除不可冷凝物。

40.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中粗順丁烯二酸酐於批次式蒸餾塔中純化，該氣體由鈍氣所組成，且該鈍氣從高於或低於塔之蒸餾釜中粗順丁烯二酸酐的表面加入。

41.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中粗順丁烯二酸酐於批次式蒸餾塔中純化，該氣體包含 95 莫耳%至 99 莫耳%之鈍氣以及 1 莫耳%至 5 莫耳%之氧氣，且該氣體從低於塔之蒸餾釜中粗順丁烯二酸酐的表面加入。

42.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中粗順丁烯二酸酐於連續式蒸餾塔中純化，且該氣體包含 95 莫耳%至 99 莫耳%之鈍氣以及 1 莫耳%至 5 莫耳%之氧氣。

43.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中該鈍氣為氮

六、申請專利範圍

、氮或氫。

44.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中當蒸餾過程中累計產氣流中氧的毫莫耳數與最初加入塔之粗順丁烯二酸酐之莫耳數之比例為高至 1.5：1 時，從粗順丁烯二酸酐中清除不可冷凝物。

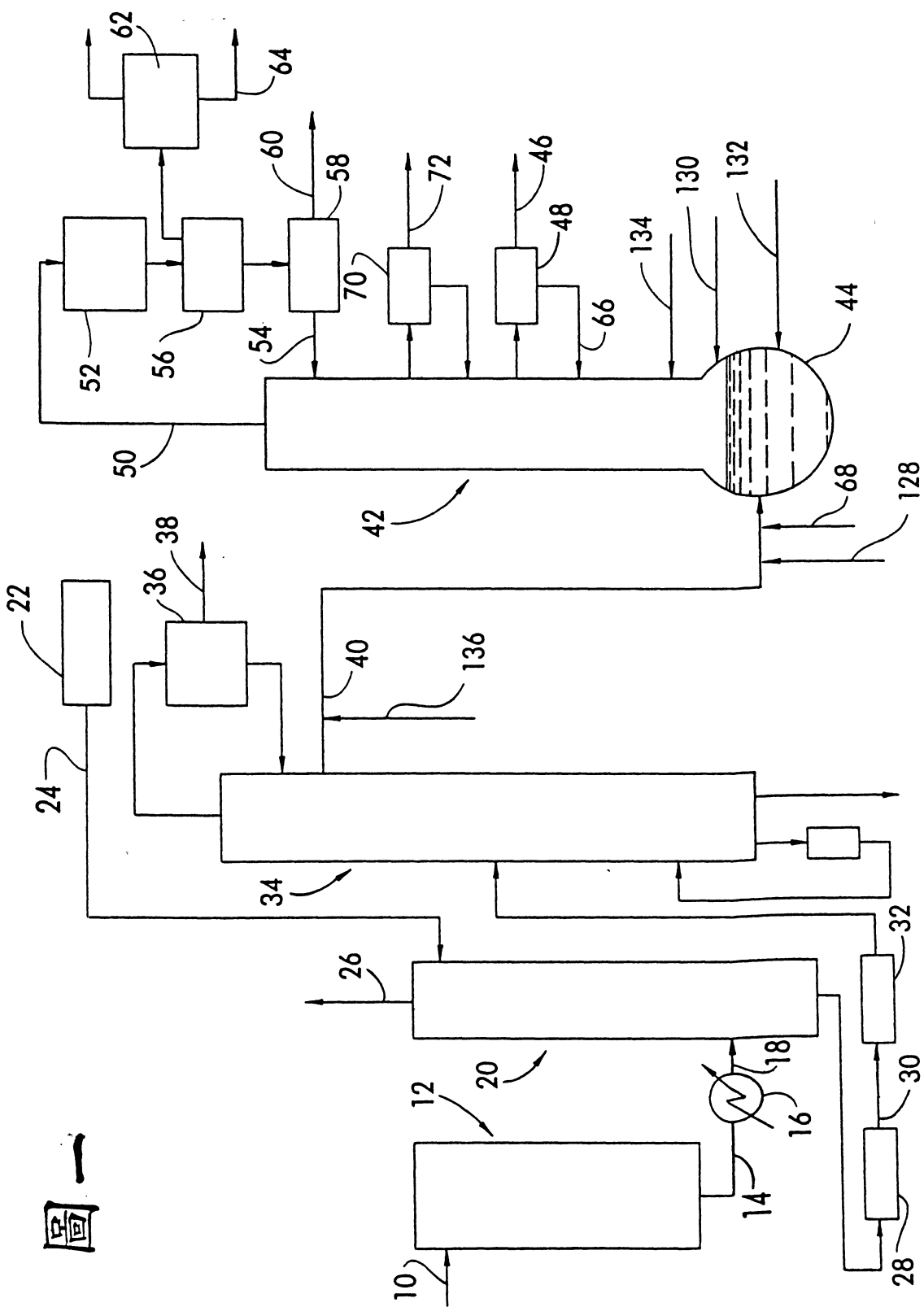
45.如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該氣體包括鈍氣及對每莫耳粗順丁烯二酸酐有 0.6 到 1.5 毫莫耳之氧氣，及該氣體從低於塔之蒸餾釜中順丁烯二酸酐的表面加入。

46.如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該鈍氣為氮、氮或氫。

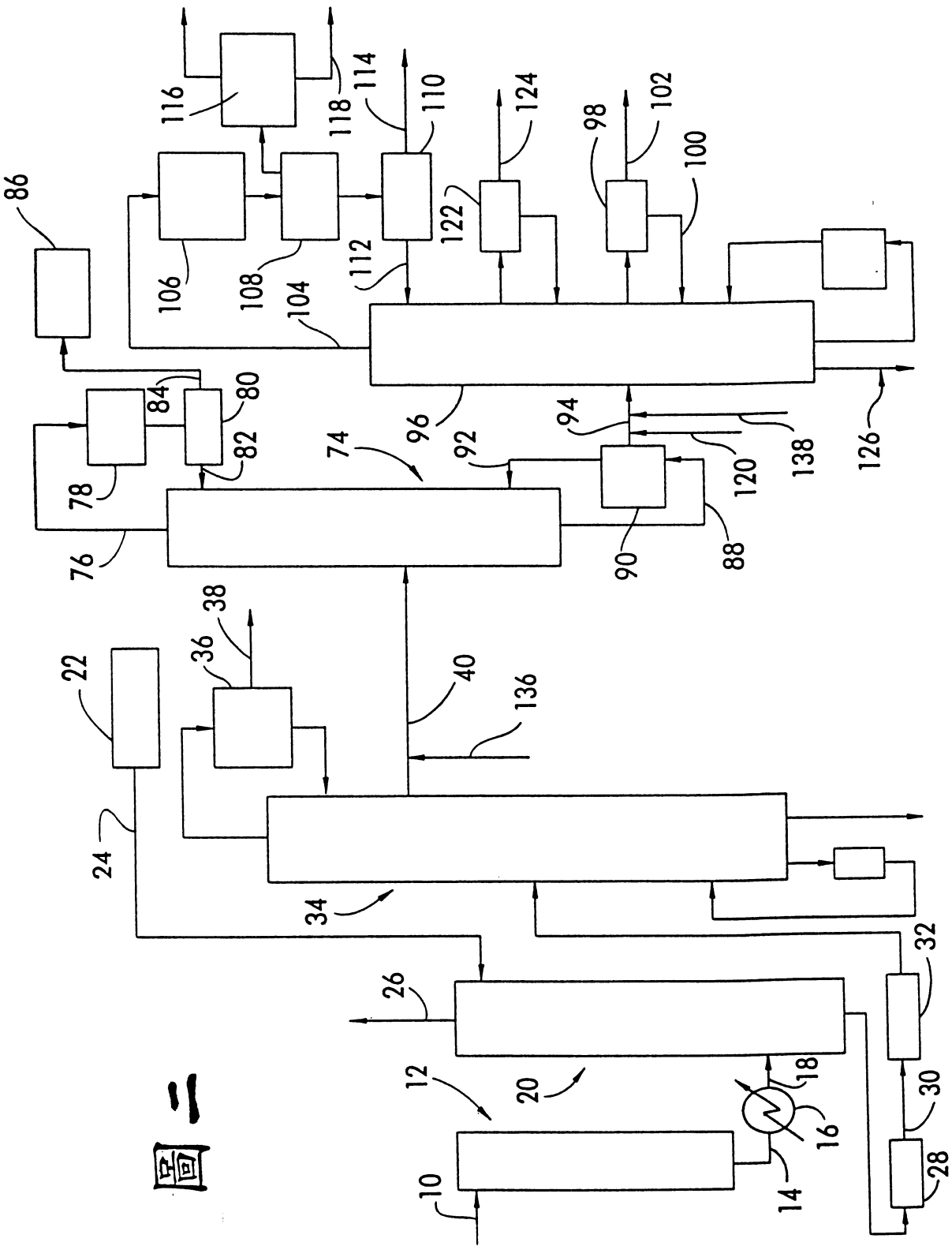
裝

訂

線



圖一



圖二

五、發明說明(37)

層往塔下方流之液體與由塔所除去之中心餾份的比例

⁴ 中心餾份步驟/較高分離器：在除去中心餾份時，迴流至塔的塔頂蒸汽冷凝液與由塔所除去之塔頂餾出物的比例

回合 11 至 16 之順丁烯二酸酐中心餾份顯示了不超過 50 之較佳 HTH 海森色，並且回合 6、7 和 10 之中心餾份顯示了低於 100 令人滿意的海森色。

綜觀前述，本發明之目的可順利達成。

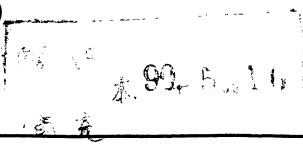
在不脫離本發明範圍下，前述本發明之內容可作不同之改變，前述之所有內容僅作為說明之用而並非去限制本發明範圍。

圖式主要元件符號說明

10	反應器進料管線
12	反應器
14	反應器出口
16	熱交換器
18	富含氣體之管線
20	吸收塔
22	貧溶劑儲存槽
24	貧溶劑進料管線
26	吸收塔排氣管
28	富含溶劑平衡罐
30	汽提塔進料預熱器進料管線

五、發明說明 (28)

32	汽提塔進料預熱器
34	汽提塔
36	汽提塔冷凝器
38	汽提塔冷凝器排出管
40	粗順丁烯二酸酐
42	批次精煉塔
44	蒸餾釜
46	中心餾份
48	中心餾份迴流分離器
50	塔頂蒸汽管線
52	塔頂冷凝器
54	塔頂迴流管線
56	塔頂分離器
58	塔頂迴流分離器
60	第一前餾份(塔頂餾出物)
62	第一前餾份蒸汽冷凝器
64	富含第一前餾份(富含塔頂餾出物)
66	中心餾份迴流管線
68	第一前餾份(塔頂餾出物)循環
70	第二前餾份迴流分離器
72	第二前餾份
74	低沸點汽提塔
76	低沸點汽提塔排出管
78	低沸點汽提塔冷凝器



五、發明說明(39)

80	低沸點汽提塔迴流分離器
82	低沸點物質迴流
84	經冷凝低沸點物質
86	低沸點物質貯存槽
88	低沸點汽提塔底部
90	再沸器
92	塔底蒸汽
94	汽提塔底部
96	連續精煉塔
98	側流分離器
100	側流迴流
102	側流
104	塔頂蒸氣
106	塔頂蒸汽冷凝器
108	分離器
110	塔頂餾出物迴流分離器
112	塔頂蒸汽冷凝液迴流
114	塔頂餾出物
116	塔頂餾出物冷凝器
118	富含塔頂餾出物
120	噴霧氣體
122	上側流分離器
124	上側流
126	連續精煉塔底部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

128	噴霧氣體
130	噴霧氣體
132	噴霧氣體
134	噴霧氣體
136	噴霧氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種經由在批次式蒸餾塔中進行蒸餾程序而使粗順丁烯二酸酐純化與顏色穩定之方法，該方法包括：

加熱粗順丁烯二酸酐；

除去包含順丁烯二酸酐和低沸點物質之第一前餾份，該低沸點物質之沸點於 760 毫米汞柱壓力下在 45℃ 與 155℃ 間；

在除去第一前餾份後除去塔頂蒸汽以除去於蒸餾程序中所產生之低與中沸點物質，該塔頂蒸汽含有包括順丁烯二酸酐之中沸點物質，該中沸點物質之沸點於 760 毫米汞柱壓力下在 160℃ 與 285℃ 間；

凝至少部分塔頂蒸汽以形成塔頂蒸汽冷凝液；

將至少部分塔頂蒸汽冷凝液迴流至塔；且

從低於第一前餾份和塔頂蒸汽除去之層的位置排出包含順丁烯二酸酐的中心餾份，其中該中心餾份係於除去塔頂蒸汽時排出。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該塔頂蒸汽冷凝液全部迴流至塔中。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括在迴流與塔頂餾出物之重量比在 144：1 至 2：1 間的情況下，除去不迴流至塔而作為塔頂餾出物之塔頂蒸汽冷凝液的步驟。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在除去第一前餾份時塔頂端壓力在 185 毫米汞柱與 385 毫米汞柱間，在除去中心餾份時在 50 毫米汞柱與 185 毫米汞柱間。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中心餾份所排