公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91120444

※ 申請日期：092-07-25　　※IPC 分類：C07D 307/60

壹、發明名稱：（中文/英文）

順丁烯二酸酐之製備

PREPARATION OF MALEIC ANHYDRIDE

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：（中文/英文）

1.史達克

PPA. STARK

2.衛克

PPA. WICKE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國來恩河勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN GERMANY

國　籍：（中文/英文）

德國　　GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

姓　名：(中文/英文)

1.珍斯　魏古尼

JENS WEIGUNY

2.魏爾翰　路波爾

WILHELM RUPPEL

3.馬克　杜達

MARK DUDA

住居所地址：(中文/英文)

1.德國富蘭盛市考斯克街 4A 號

DR. KAUSCH-STR. 4A, 67251 FREINSHEIM, GERMANY

2.德國蒙漢市曼塞爾街 1 號

MENZELSTR. 1, 68163 MANNHEIM, GERMANY

3.德國勞域沙芬市費若巴斯威格街 11 號

PFARRER-BARTH-WEG 11, 67071 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國　籍：(中文/英文)

1.德國　GERMANY

2.德國　GERMANY

3.德國　GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1.德國；2002 年 08 月 02 日；10235355.7

2.

3.

4.

5.

☑ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國；2002 年 08 月 02 日；10235355.7

2.

3.

4.

5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種製備順丁烯二酸酐之方法，係在揮發性磷化合物存在下在含釩-、磷-及氧-催化劑上，於具有至少一個藉熱傳遞介質之方式冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器單元中，使具有至少4個碳原子之烴藉含氧之氣體在約350至500℃之溫度進行異質催化性氣相氧化反應者。

【先前技術】

順丁烯二酸酐為合成γ丁內酯、四氫呋喃及1,4-丁二醇之重要中間物，該等γ丁內酯、四氫呋喃及1,4-丁二醇又可作為溶劑或例如進一步加工獲得聚合物如聚四氫呋喃或聚乙烯基比咯烷酮。

藉氧在含釩-、磷-及氧-之催化劑上使具有至少4個碳原子之烴進行異質催化性氣相氧化反應而製備順丁烯二酸酐普遍已知且述於例如工業化學之Ullmann's百科全書第6版，1999電子裝置，章節"順丁烯二酸及反丁烯二酸-順丁烯二酸酐"。通常，使用苯或C_4-烴如1,3-丁二烯、正丁烯或正丁烷作為起始物。該反應強烈放熱且需要適當移除反應熱。通常，該反應在具有循環鹽浴之外殼-及-內管中進行。

烴藉異質催化之氣相氧化反應氧化成順丁烯二酸酐之重要目標為在整個催化劑壽命上達到順丁烯二酸酐之極高空間-時間產率。順丁烯二酸酐之高空間-時間產率之達成將式各種因素而定，例如催化劑種類、其在催化劑床中之活性分布、於進料混合物中添加磷成分、進料混合物之組成、

烴在催化劑上之烴空間速度或反應溫度。

由於烴形成順丁烯二酸酐之反應進行強烈放熱，因此通常在催化劑床中形成升溫區域("熱點"區域)，其中所需產物之選擇率及產率因許多可能之同時及隨後反應結果而降低。為克服此影響，EP-A-0 099 431提出使用結構化之催化劑床，亦即具可變活性之催化劑床。最小催化劑活性位在反應器入口處，及最高活性者位在反應器出口處。其間，可連續變化或逐步變化。為了達成目標設定之催化劑活性，此文獻基本上教示以惰性材料稀釋活性催化劑顆粒、使用不同活性之催化劑及若需要使用其組合。

WO 93/01155揭示在含釩-、磷-及氧-之催化劑上在揮發性磷化合物存在下，自正丁烷製備順丁烯二酸酐之方法，其中催化劑活性隨氣體流動方向中之溫度及正丁烷濃度而改變，其方式為藉低溫區域中之高活性及床內之低濃度正丁烷加速反應速率且藉溫度及正丁烷濃度組合將引起轉化率及反應溫度過度增加之床的臨界區域中藉低活性催化劑調節。

催化劑床之上述結構導致更均勻之溫度分布且因此一般亦增加順丁烯二酸酐之空間-時間產率。然而，外殼-及-內管反應器之複雜饋入為其缺點，因為當充入各高達數萬個反應管時必須產生適當結構。

Wellauer等人之Chem. Eng. Sci.卷41，第4期(1986)第765至772頁描述以實驗數據為基礎對已知催化劑使正丁烷氧化成順丁烯二酸酐之模擬模型。除了上述催化劑床結構以

外，Wellauer等人教示在外殼-及-內管反應器中設定兩個不同鹽浴溫度以增加空間-時間產率。此處，較低溫度設定在最接近最後產物將排出之第二反應區域之進料點之第一反應區域中。

WO 01/68626教示在含釩-、磷-及氧-之催化劑上，利用多區域外殼-及-內管反應器，自正丁烷製備順丁烯二酸酐之方法，其中最熱及最冷反應區域之溫度差異至少2℃。

無關可能使用結構化催化劑床或多區域反應器，烴氧化成順丁烯二酸酐一般在預選擇之壓力及預選擇之氣體組成下進行，而鹽浴溫度設定至順丁烯二酸酐最大產率所需之溫度。該鹽浴溫度一般連續或逐步增加直至達到最大順丁烯二酸酐產率。操作多區域反應器中，個別反應區一般彼此藉鹽浴溫度之方式依序調整，以最接近進料點端處之第一反應區開始，調整至達最大順丁烯二酸酐產率。

本發明已體認到達到最大順丁烯二酸酐產率之鹽浴溫度之上述調整由安全性觀點而言極重要，因為所得鹽浴溫度可能在催化劑床中有出現瞬間、無法控制之溫度高峰之危險性。該等溫度高峰可對催化劑導致不可逆之損害。因此在催化活性之催化劑表面上有損壞基會變成催化劑燒結並結塊之危險。此對整個催化劑性能有不利影響，尤其催化劑活性、選擇率及操作壽命。因此，例如，最初可達到最大順丁烯二酸酐產率之鹽浴溫度，因前述對催化劑之可能損害而導致催化劑活性及選擇率相對快速降低且因此導致催化劑之極短操作壽命。

再者，本發明已體認由於在催化劑床中有瞬間無法控制之溫度高峰之危險性，因此對“空載”反應之極端例子中在個別反應管或數個反應管中整個外殼-及-內管反應器中有發生可含有數萬個反應器管之可能，因為在前述溫度高峰區域中反應速率急遽增加且因此在該點產生較大量熱之故。在外殼-及-內管反應器中，此熱區域可經冷卻介質(鹽浴)分散至鄰近管且甚至可分布至整個反應器截面。可能高達1000℃之高溫為最壞狀況，甚至不可逆地損壞整個外殼-及-內管反應器。

【發明內容】

本發明一目的係發展一種藉氧之方式使具有至少4個碳原子之烴藉同質催化氣相氧化製備順丁烯二酸酐之方法，其在空載反應中不具有安全性問題且亦可獲得所需產物之高轉化率、高選擇率及高產率且因此獲得高的空間-時間產率，即使烴在催化劑上以高空間速度進行數個月至數年亦如此，並避免或至少大為降低對催化劑之過早損壞。

已發現此目的可藉下列達成：一種製備順丁烯二酸酐之方法，係在揮發性磷化合物存在下在含釩-、磷-及氧-催化劑上，於具有至少一個藉熱傳遞介質之方式冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器單元中，使具有至少4個碳原子之烴藉含氧之氣體在約350至500℃之溫度進行同質催化性氣相氧化反應者，其中流入第一(相對於進料方向)區域之該熱傳遞介質之溫度及/或量係設定成使第一反應區中之熱傳遞介質平均溫度T_{SB}(1^{st}區)(以熱傳遞介質之流入溫度及流出

該外殼-及-內管反應器單元可包括一或多個預加熱區域，其可加熱該流入之氣體混合物。整合入外殼-及-內管反應器之預加熱區域可藉例如填入惰性材料且類似地被熱傳遞介質所包圍之反應器管之方式加以理解。置於惰性材料，理論上可使用所有成型體，其為化學惰性，亦即不誘發或催化同質催化反應，且低於個別最大可容忍之工廠特定值下有最大壓降。適宜惰性材料為例如氧化物材料如氧化鋁、碳化矽或金屬材料如不銹鋼。適宜成型體實例為球體、粒片、中空圓筒、環、三葉型、馬車輪、擠出物或不規則壓碎成型體。

若外殼-及-內管反應器單元包括數個外殼-及-內管反應器，例如2、3、4或更多個此反應器，則其可平行連接或串聯。外殼-及-內管反應器串聯之例中，自一外殼-及-內管反應器之流出液流直接通入次一外殼-及-內管反應器中。但，亦可能在兩個外殼-及-內管反應器之間移除及/或導入質量及/或能量。因此，例如其部分氣體液流或成分可取出或可饋入其他氣體液流或流出之氣體液流可通過熱交換器。

前述外殼-及-內管反應器中，反應器管一般由鐵素鋼所製得且典型上具有壁厚自1至3毫米。其內徑一般自20至30毫米。每個外殼-及-內管反應器之反應管數一般在5000至35000之範圍，但特大工廠中可存在多於35000之數量。該反應管正常均勻分配在該反應單元體內。

反應區一詞代表外殼-及-內管反應器內之區域，該區域含催化劑且其中該溫度將藉周圍之熱傳遞介質無化學反應

下維持在均勻值。通常，該反應器係藉該熱傳遞介質迴路之局部物理尺寸所描述。因此例如，僅具有一個熱傳遞介質迴路之外殼-及-內管反應器亦僅具一個反應區，其依約定代表第一反應區。若外殼-及-內管反應器包括例如具有兩個分開之連續熱傳遞介質迴路之外殼-及-內管反應器，則此具有兩個反應區，以氣體流動方向編號。

該適宜之熱傳遞介質尤其可為流體熱傳遞介質。此對使用鹽熔融物如硝酸鉀、亞硝酸鉀、硝酸鈉、及/或亞硝酸鈉或低熔點金屬如鈉及各種金屬之合金尤其有利。

本發明方法中，較好使用具有至少藉熱傳遞介質冷卻之兩個反應區之外殼-及-內管反應器。依據式(I)及(II)標的設定第一反應區中熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(1^{st}區)之結果，可能在對安全性觀點特別敏感之區域中進行安全操作，因為可奏效之高濃度煙之故。該分開之反應區使其可能達到符合該反應過程之反應條件，其一般可導致較高產率之順丁烯二酸並可比使用單一區域反應器時更自由地調節製程。

本發明方法中較好使用具有至少兩個藉熱傳遞介質冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器之例中，流入第二(相對於進料方向)反應區之熱傳遞介質之溫度及/或量尤其較好設定成第二反應區中熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)(以熱傳遞介質流入溫度與流出溫度之平均計算)係依據式(III)及(IV)：

$$T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq T_R(2^{nd}\text{區}) - T_{安全}(2^{nd}\text{區}) \qquad \text{(III)}$$

$$T_{SB,Ymax}(2^{nd}\text{區}) - T_A(2^{nd}\text{區}) \leq T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq$$

$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)中，第一反應區中操作參數需如前數設定至前述已決定之值，因而符合式(I)及(II)之條件。T_R(2^{nd}區)及$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)通常接著以類似前述決定T_R(1^{st}區)及$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)之方式決定，其併入本文供參考。

當使用具有至少兩個藉熱傳遞介質冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器時，經發現設定流入該第二反應區之熱傳遞介質之溫度及/或量使得第二反應區中熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)高於第一反應區中熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)特別有利。此方法中，達到特別高之順丁烯二酸酐產率。

第二反應區中熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)較好比第一反應區中熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)高至少1℃，特佳至少高2℃，極特佳至少高4℃且尤其至少高6℃。

再者，本發明中較好使用其中在至少一個反應器中使其活性結構化之催化劑床。此結構化之催化劑床一般在低溫及低濃度烴之區域具高活性且在其中溫度與奏效之烴濃度組合可產生反應速率及溫度過度升高之區域具有低活性。通常，熱點區域之活性需相較於催化劑床他處更降低。

催化劑床結構化可藉各種指標達成，可能為組合達成。例如，可以惰性材料例如由鋼素、氧化鋁、碳化矽或其他惰性材料所製得之成型體稀釋該催化劑。亦可使用不同活性之催化劑使催化劑床就其活性使該催化劑床結構化。此接著可藉不同成型及/或使用不同活性組成達成。

可用於本發明方法之含釩-、磷-及氧-之催化劑包括含氧之釩-磷化合物或此化合物之混合物作為催化活性組合物

。適宜之活性組合物述於例如US 5,275,996、US 5,641,722、US 5,137,860、US 5,095,125或US 4,933,312中。

其又可包括促進劑。適宜促進劑包含週期表中1至15族元素及其化合物。適宜促進劑述於例如WO 97/12674及WO 95/26817及US 5,137,860、US 5,296,436、US 5,158,923及US 4,795,818專利中。較佳之促進劑為元素鈷、鉬、鐵、鋅、鉿、鋯、鋰、鈦、鉻、錳、鎳、銅、硼、矽、銻、錫、鈮及鉍之化合物，特佳為鉬、鐵、鋅、銻、鉍、鋰。促進劑催化劑中可存在一或多種促進劑。完成之催化劑中促進劑總含量通常不超過5重量%，各例中以氧化物計算。

製造催化劑中，可使用佐劑如造錠助劑或孔隙形成劑。

造錠助劑通常在欲依據本發明使用之催化劑係藉造定成型時添加。造錠助劑一般為催化惰性且可改良前驅物粉末(催化劑製造時之中間物)之造錠性質，例如作用為潤滑劑並改良粉末流動。適宜且較佳之造錠助劑為石墨。添加之造錠助劑一般維持在該活化催化劑中。完成之催化劑中造錠助劑之含量典型上自約2至6重量%。

孔隙形成劑為可用以藉標的方式設定孔隙結構在微孔隙範圍內之物質。其理論上可獨立用於成型製程中。其一般為含碳、氫、氧及/或氮之化合物，其在催化劑成型前添加且大部分在催化劑藉昇華、分解及/或蒸發活化中再度移除。但該完成之催化劑可含有孔隙成型劑之殘留物或分解產物。

可用於本發明方法中催化劑可例如由純的、未稀釋鈦之

“全活性催化劑”之活性組合物所構成，或包括以較好為氧化物擔體物質稀釋之活性組合物，稱為“混合催化劑”。該混合催化劑之適宜擔體材料為例如氧化鋁、二氧化矽、矽酸鋁、二氧化鋯、二氧化鈦或其混合物。較好為全活性及混合催化劑，尤佳為全活性催化劑。

本發明方法所用之催化劑包括具有平均直徑至少2毫米、較好至少3毫米之顆粒。就本發明目的而言，顆粒之平均直徑為兩平行板間最小及最大尺寸之平均。

就本發明目的而言，顆粒包含不規則型顆粒及具有幾何型之顆粒，稱為成型體。欲用於本發明方法之催化劑前驅物較好包括成型體。適宜成型體為例如粒片、圓筒、中空圓筒、球體、桿、馬車輪或擠出物。特定之成型物如“三葉型”及“三星型”(參考EP-A-0 593 646)或外部具有至少一凹口/凹溝之成型體(參考US 5,168,090)亦可使用。

用於本發明方法之催化劑特佳包括具有基本上為中空圓筒結構之成型體。就本發明目的而言，基本上中空之圓筒結構為基本上由具有通過兩端面之貫穿孔洞之圓筒所構成。該圓筒特徵為兩個基本上平行之端面及凹面，而圓筒截面平行該端面，基本上為環狀。該貫穿孔截面，亦即平行於該圓筒端面類似地基本上為環狀。該貫穿孔教好中心位在該端面中，但其他幾何排列並未排除在外。

就本目的而言，“基本上”一詞表示偏離理想幾何學，例如略變形之圓形結構、非平行端面、切短之角及邊緣、表面粗糙度或凹表面之凹痕/凹槽、孔洞端面或內表面均可能

在該催化劑前驅物中。精確造錠程序中，以環型端面、孔洞環狀截面、平行端面及巨觀平滑表面較佳。

基本上中空之圓筒結構可藉外部直徑d_1、高度h(兩端面間之距離)及內部孔洞(貫穿孔)直徑d_2描述。催化劑前驅物之外部直徑d_1較好為3至10毫米，特佳自4至8毫米，極佳為4.5至6毫米。高度h較好1至10毫米，特佳自2至6毫米，極佳為2至4毫米。貫穿孔之直徑d_2較好1至8毫米，特佳為2至6毫米，極佳為2至3.5毫米。

催化劑製造一般為多階段製程，其中先製造催化劑前驅物且隨後藉鍛燒轉化成活化態。可用於本發明方法之催化劑前驅物可以例如US 5,275,996及US 5,641,722專利或公開之說明書WO 97/12674所述般製造。催化劑前驅物之較佳製造方法之重要步驟如下。

(a) 五價釩化合物(如V_2O_5)及若需要之促進劑成分(如MoO_3)與有機還原溶劑(如醇例如異丁醇)在五價磷化合物(如正磷酸及/或焦磷酸、磷酸酯)及/或三價磷化合物(如亞磷酸)存在下加熱反應。此步驟若需要可在分散之粉碎擔體材料中進行。較好未添加擔體材料下進行反應。

(b) 藉例如過濾或蒸發單離含釩-、磷-、氧-及可能之含促進劑之催化劑前驅物(“VPO前驅物”)。

(c) 使VPO前驅物乾燥且較好在250至350℃加熱而開始預先活化。若需要，粉碎擔體材料及/或孔隙形成劑如硬脂酸、纖維素或石蠟接著可混合入該乾燥且較

好熱處理之VPO前驅物粉末中。較好未添加擔體材料及未添加孔隙形成劑之下進一步加工。

(d) 成型轉化成所需結構，較好轉化成基本上中空之圓筒結構。成型較好藉造錠進行，宜預先混合潤滑劑如石墨。

較不佳之另一種造錠為例如擠出。此變化法中，(b)所得之VPO前驅物例如與液體混合獲得可擠出塊。此接著可擠出形成所需結構並乾燥獲得催化劑前驅物。

催化劑前驅物之鍛燒一般在包括氧、氧化氮(水蒸氣)及/或惰性氣體之氛圍中在250至600℃之溫度範圍進行。適宜之惰性氣體為例如氮、二氧化碳及貴重氣體。鍛燒產生欲用於本發明方法中催化劑中，該催化劑前驅物較好經過至少兩次鍛燒區域，例如2至10次鍛燒區域，各具有不同氣體氛圍且可能不同之溫度。符合個別催化劑系統之溫度、處理時間及氣體氛圍之適當組合可使催化劑之機械及催化性質受影響且因此以標的方式設定。

有關鍛燒為其中該催化劑前驅物：

(a) 在至少一鍛燒區域中，在具有氧含量自2至21體積%之氧化氛圍中，加熱至200至350℃之溫度並維持在該等條件下直至達到釩之所需平均氧化態；及

(b) 於至少一個其他鍛燒區域中，在具有氧含量≤0.5體積%及氧化氫含量自20至75體積%之非氧化氛圍中，加熱至300至500℃之溫度並在該等條件下維持≥0.5小時。

步驟(a)中，催化劑前驅物在具有分子氧含量自2至21體積%，較好自5至21體積%之氧化氛圍及溫度自200至350℃，較好250至350℃中維持可產生釩之所需平均氧化態之時間。通常，氧、惰性氣體(如氮或氬)、氧化氫(水蒸氣)及/或空氣之混合物或空氣本身可用於步驟(a)中。鍛燒步驟(a)期間，催化劑前驅物欲通過鍛燒區域所經歷之溫度可維持恆定或平均可升高或降低。由於步驟(a)通常藉加熱相進行，因此溫度一般先上升接著擺動並降低至所需最終值。步驟(a)之鍛燒區域因此通常藉至少一個其他鍛燒區域進行以使催化劑前驅物加熱。

維持步驟(a)中熱處理之期間就本發明目的而言較好選擇成可獲得釩之平均氧化態在+3.9至+4.4之範圍，較好自+4.0至+4.3。釩之平均氧化態係使用實例所述方法藉電位計滴定法測定。

由於鍛燒期間釩之平均氧化態測定基於儀器及時間理由而難以測定，所需時間宜在預先測試中實驗性的測定。通常此藉連續測量其中催化劑前驅物樣品在所界定之條件下熱處理且樣品在不同時間自系統取出，冷卻並分析以測定釩之平均氧化態。

步驟(a)所需時間通常隨催化劑前驅物性質、設定溫度及選擇之氣體氛圍(尤其其氧含量)而定。通常，步驟(a)之時間更延長0.5小時以上，較好1小時以上。通常高達4小時，較好高達2小時之時間已足以達成所需平均氧化態。然而，在適當條件下(如溫度反為下限部分及/或低含量之分子氧)

，亦需要6小時以上之時間。

步驟(b)中，所得之催化劑中間物在具有氧含量≤0.5體積%及氧化氫(水蒸氣)含量自20至75體積%、較好30至60體積%之非氧化氛圍中，在溫度300至500℃、較好350至450℃維持≥0.5小時、較好2至10小時且特佳2至4小時。通常，該非氧化氛圍包括前述氧化氫與大量之氮及/或貴金屬如氬一起，但此不構成限制。例如包括二氧化碳之氣體理論上亦適用。該非氧化氛圍較好含≥40重量%之氮。鍛燒步驟(b)中通過鍛燒區域之催化劑前驅物所經歷之溫度可維持恆定或平均可升高或降低。若步驟(b)在高於或低於步驟(a)之溫度進行，則步驟(a)及(b)之間一般存在加熱或冷卻相。此加熱或冷卻相可於其他鍛燒區域中執行。未了改善自步驟(a)之含氧氛圍分離，在(a)及(b)間之此其他鍛燒區域可例如以惰性氣體如氮氣吹洗。步驟(b)較好在比步驟(a)高50至150℃之溫度進行。

該段燒一般包括欲在比步驟(b)更後進行之其他步驟(c)。此步驟(c)中，鍛燒之催化劑前驅物於惰性氣體氛圍中冷卻至≤300℃，較好≤200℃且特佳≤150℃。

基於本發明目的進行之鍛燒中步驟(a)及(b)或(a)、(b)及(c)之前、之間及/或之後可能有其他步驟。並未暗示限制作用，該其他步驟可為例如改變溫度(加熱、冷卻)、改變氣體氛圍(改變至不同氣體氛圍)、進一步之保持時間、催化劑前驅物轉移至其他設備或插入整個鍛燒程序。

由於該催化劑前驅物在鍛燒前通常在<100℃，因此一般

在步驟(a)之前加熱。加熱可使用各種氣體氛圍進行。加熱較好在步驟(a)所定義之氧化氛圍中或在步驟(c)所定義之惰性氣體氛圍中進行。加熱相期間亦可能改變氣體氛圍。特別有關在步驟(a)所用之相同氧化氛圍中加熱該催化劑前驅物。

較好使用於本發明方法之催化劑具有磷對釩之原子比自0.9至1.5，特佳自0.9至1.2且極佳自1.0至1.1，釩之平均氧化態自+3.9至+4.4，特佳自4.0至4.3，BET表面積自10至50米^2/克，特佳自20至40米^2/克，孔隙體積自0.1至0.5毫升/克，特佳自0.2至0.4毫升/克，及鬆密度自0.5至1.5公斤/升，特佳自0.5至1.0公斤/升。

至於具有至少4個碳原子之烴，本發明方法中可使用含至少4個碳原子之脂族及芳族、飽和及不飽和烴，例如1,3-丁二烯、1-丁烯、順式-2-丁烯、反式-2-丁烯、正-丁烷、C_4混合物、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1-戊烯、順式-2-戊烯、反式-2-戊烯、正-戊烷、環戊二烯、二環戊二烯、環戊烯、環戊烷、C_5混合物、己烯、己烷、環己烷及苯。較好使用1-丁烯、順式-2-丁烯、反式-2-丁烯、正-丁烷、苯或其混合物。特佳使用正-丁烷及含正-丁烷之氣體及液體。所用之正-丁烷較好源自天然氣，得自蒸氣裂解器或得自FCC工廠。

烴一般以規則速率導入，如每單位時間維持界定之量。該烴以液態或氣態計量。較好以液體計量且隨後蒸發進入該外殼-及-內管反應器中。

至於氧化劑可使用含氧之氣體如空氣、合成空氣、富含

氧之氣體或"純"氧，亦即自例如空氣分餾所得之氧。該含氧氣體亦以規則速率導入。

欲通過該外殼-及-內管反應器之氣體一般具有烴濃度自0.5至15體積%及氧濃度自8至25體積%。補足100體積%之其餘氣體為其他氣體如氮、貴重氣體、一氧化碳、二氧化碳、水蒸氣、氧化烴(如甲醇、甲醛、甲酸、乙醇、乙醛、乙酸、丙醇、丙醛、丙酸、丙烯醛、巴豆醛)及其混合物。正-丁烷之比例(以烴總量為準)較好≥90%且特佳≥95%。

未了確使催化劑之長操作壽命及達成轉化率、選擇率、產率、對催化劑之空間速度及空間-時間產率增加，較好於本發明方法之氣體中添加揮發性磷化合物。在反應器入口之進料中其濃度至少0.2 ppm體積，亦即每一份體積之反應器入口所有氣體為0.2×10^{-6}份體積之揮發性磷化合物。較好含量自0.2至20 ppm體積，特佳為0.5至10 ppm體積。就本發明目的而言，揮發性磷化合物均為以所需濃度在使用條件下以氣態存在之含磷化合物。適宜揮發性含磷化合物實例為膦及磷酸酯。特佳為磷酸三(C_1-C_4-烷基)酯，極佳為磷酸三甲酯、磷酸三乙酯及磷酸三丙酯，尤其磷酸三乙酯。

本發明方法係在自350至500℃進行。就本發明目的而言，此溫度為熱傳遞介質之平均溫度。本發明方法較好在380至460℃進行，且特佳自380至440℃進行。

本發明方法可在低於大氣壓(如降至0.05 MPa絕對壓力)或在超大氣壓(如高達10 MPa絕對壓力)下進行。就本發明目的而言，此壓力為外殼-及-內管反應器單元反應器出口之

壓力。較好自0.075至1.0 MPa絕對壓力，特佳為0.075至0.5 MPa絕對壓力。

本發明方法可於兩個較佳之製程變化法中進行，亦即“單次通過”變化法及包含“循環”之變化法。“單次通過”之變化法中，順丁烯二酸酐及若適當之氧化烴副產物自反應器出口分離且剩餘氣體混合物排出且若適當利用熱排出。在“循環”變化法中，順丁烯二酸酐及若適當之氧化烴副產物類似地自反應器出口分離，但剩餘氣體混合物(包括未反應之烴)全部或部分再循環於反應器中。“循環”程序之其他變化法包括分離該未反應之烴且使其再循環至該反應器中。

本發明製備順丁烯二酸酐之特佳具體例中，使用正-丁烷作為起始烴且該同質催化氣相氧化反應在空氣存在下作為含氧氣體及在磷酸三乙酯存在下作為揮發性磷化合物在具有兩個藉鹽熔融迴路冷卻之反應區域之外殼-及-內管反應器單元中以“單次通過”進行。第一反應區在依據式(I)及(II)決定之區域操作且第二反應區在依據式(III)及(IV)決定之條件下操作。T_R(1^{st}區)、$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)、T_R(2^{nd}區)及$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)之值在適宜實驗工廠中如前述進行之測試中實驗性地決定。

本發明製備順丁烯二酸酐之方法可使反應器安全操作而無可能之空轉反應之危險性而可甚至在烴對催化劑之高空間速度下，以數個月至數年之延長期間，產生所需產物之高轉化率、高選擇率及高產率。此方式中，可達成高空間-時間產率同時避免對催化劑之過早損害或至少大為降低。

【實施方式】

定義

此說明書中之參數定義如下，除非另有說明：

$$\text{空間-時間產率} = \frac{m_{\text{順丁烯二酸酐}}}{V_{\text{催化劑}} \cdot t}$$

$$\text{烴空間速度} = \frac{V_{\text{烴}}}{V_{\text{催化劑}} \cdot t}$$

$$\text{GHSV(氣體小時空間速度)} = \frac{V_{\text{氣體}}}{V_{\text{催化劑}} \cdot t}$$

$$\text{轉化率 } C = \frac{n_{HC,\text{反應器入口}} - n_{HC,\text{反應器出口}}}{n_{HC,\text{反應器入口}}}$$

$$\text{選擇率 } S = \frac{n_{MA,\text{反應器出口}}}{n_{HC,\text{反應器入口}} - n_{HC,\text{反應器出口}}}$$

$$\text{產率 } Y = C \cdot S$$

$m_{\text{順丁烯二酸酐}}$ 產生之順丁烯二酸酐質量[克]

$V_{\text{催化劑}}$ 催化劑床體積，所有反應區域總計[升]

t 時間[小時]

$V_{\text{烴}}$ 烴在反應器入口氣相中在0℃及0.1013 MPa之體積[標準升](數學參數，若烴在該等條件下為液體，該假設之氣體體積係藉理想氣體定律計算)

$V_{\text{氣體}}$ 反應器入口氣體總量在0℃及0.1013 MPa之體積[標準升]

C 每次通過反應器之烴轉化率

S 每次通過反應器之順丁烯二酸酐選擇率

過錳酸鉀溶液計算V^{4+}之量。所得溶液中所有V^{5+}之隨後還原反應，藉0.1莫耳當量硫酸銨鐵(II)溶液之方式並使用0.1莫耳當量過錳酸鉀溶液進行氧化還原，可計算所有釩總量。釩總量及V^{4+}量之間之差異獲得最初存在之V^{5+}量。接著重量予以平均獲得平均氧化態。

中空圓筒中側壓縮強度之測定

為了測定側壓縮強度，該中空圓筒(依序測量)在各例中使其凹面側鋪置於適當測量設備之平坦金屬底盤上。因此兩平行端面垂直。平坦金屬上盤接著向下移至該中空圓筒上前進速度為1.6毫米/分鐘且對該中空圓筒施力直至發生破裂，以時間分率記錄。個別中空圓筒之側壓縮強度相當於所施加之最大力。

為了測定側壓縮強度，於各例中進行30次個別測量並計算平均。

磨損測定

為了測定磨損，約50克脫除粉屑(dedusted)之中空圓筒置入具有內徑290毫米及筒高度40毫米之Plexiglas筒中，並將具有圓形曲度(半徑80毫米)之Plexiglas插入物(延伸至整個40毫米筒高度)放置在旋轉軸及外壁之間並固定至該Plexiglas筒中。該Plexiglas筒(旋轉軸為水平)接著以每分鐘25轉旋轉18分鐘。自樣品磨損之材料篩出，剩餘顆粒脫除粉屑並再稱重。接著使質量損失除以最初質量獲得磨損值。

實驗工廠

實驗工廠配備有進料單元及反應管。藉單一反應管置換

外殼-及-內管反應器可使用在實驗式或試驗工廠規模，只要反應管尺寸在該等工業反應管區域內即可。該工廠以“單次通過”操作。

烴以液態以規則速度藉泵導入。以規則速度添加含氧氣體(空氣)。類似地以呈水溶液之液態以規則速度添加磷酸三乙酯(TEP)。

該外殼-及-內管反應器單元由具有單一反應管之一外殼-及-內管反應器所構成。該反應管長度為6.5米及內徑為22.3毫米。具有20個溫度測量點且位在具有外徑6毫米之保護性外鞘內之多熱偶插入反應管內部。反應器溫度藉兩個熱傳遞介質迴路控制，該一迴路位在另一迴路之後，且各具有長度3.25米且可分別調整。所用之熱傳遞介質為鹽熔融物。

反應氣體混合物自上端向下流經該反應管。6.5米長之反應管上端0.2米維持未填滿。隨後有0.3米長之預加熱區填入成型滑塊石體作為惰性材料。該預加熱區接著有總計含2144毫升催化劑之催化劑床。

在該外殼-及-內管反應單元下游處立即取出氣態產物並通入連線之氣體層析儀。反應器之氣態輸出物主要液流自該工廠排出。

催化劑製造

6.1米^{3}之異丁醇置入內設有槳板之攪拌8米^3-琺瑯鋼容器中，其可藉加壓水之方式外部加熱且已以氮氣作成惰性。啟動該三階推進器攪拌器後，異丁醇回流加熱至90℃。在此溫度，經進料螺管開始添加736公斤之五氧化釩。約20分

鐘後添加約2/3所需量之五氧化釩後，開始泵入900公斤105%濃度之磷酸同時繼續添加五氧化釩。為了清洗該泵，隨後又泵入0.2 m^3之異丁醇。反應混合物隨後回流加熱至約100-108℃並在該等條件下維持14小時。該熱的懸浮液隨後排放至事先加熱並以氮氣作成惰性之過濾器上，並在約100℃及過濾器上壓力高達0.35 MPa絕對壓力下過濾。濾餅藉通入氮氣吹乾，繼續在100℃維持約1小時同時以同心設置之可調整高度之攪拌器攪拌。濾餅吹乾後，加熱至約155℃且過濾器壓力排放至15 kPa絕對壓力(150毫巴絕對壓力)。進行乾燥至乾燥催化劑前驅物中殘留異丁醇含量<2重量%。

該乾燥粉末隨後在空氣中於具有長度6.5米及內徑0.9米且設有內部螺旋之旋轉管中處理2小時。旋轉管旋轉速度為0.4 rpm。該粉末以60公斤/小時之速度饋入該旋轉管中。以100米^3/小時導入空氣。在5個等長加熱區域之旋轉管外部直接測量之溫度為250℃、300℃、340℃、340℃及340℃。冷卻至室溫後，該VPO前驅物與1重量%石墨緊密混合且於輥壓實機中壓實。該壓實材料中粒徑<400微米之細顆粒過篩並回至該壓實製程。具有粒徑≥400微米之較粗材料再與2重量%石墨混合並於造錠機中造錠，獲得具有11 N側壓縮強度之5×3×2.5毫米中空圓筒(外徑×高度×內徑孔洞)。為了獲得所需量之催化劑前驅物，處理數次批次。

約2.7計量噸之所得5×3×2.5毫米中空圓筒在氣體可滲透性承載帶上連續導入包括有兩個串聯且總計8個鍛燒區

之相同帶狀鍛燒單元之帶狀鍛燒裝置中，達床高度9-10公分。首先使用1.4計量噸設定該帶狀鍛燒裝置之操作參數。因為其不代表均勻材料，因此可忽略下列。

該帶狀鍛燒裝置在大氣壓下操作。在鍛燒區域4及5之間設置有包圍之過度區域。該8個鍛燒區域各設有風扇以產生氣體循環。該8個鍛燒區域各提供有所需量之新鮮氣體。為了維持氛圍之所需壓力，排出適當量之氣體。各鍛燒區域中每單位時間循環之氣體體積大於每單位時間導入或排出之氣體體積。在催化劑前驅物液流區域中之區隔避開孔係位在各連續鍛燒區域之間，以減少氣體交換。各鍛燒區域長度為1.45米。該承載帶速度設定為獲得每鍛燒區域約2小時之駐留時間。個別區域操作如表1所示：

表1：操作該帶狀鍛燒區域之參數

區域	溫度	饋入之新鮮氣體
鍛燒區域 1	加熱至 250℃	空氣
鍛燒區域 2	維持在 250℃	空氣
鍛燒區域 3	維持在 250℃	空氣
鍛燒區域 4	加熱至 310℃	空氣
過渡區域	冷卻至 200℃	空氣
鍛燒區域 5	加熱至 425℃	N_2
鍛燒區域 6	維持在 425℃	N_2/H_2O 蒸氣(1:1)
鍛燒區域 7	維持在 425℃	N_2/H_2O 蒸氣(1:1)
鍛燒區域 8	冷卻至室溫	N_2

此方式中，連續產生約1.3計量噸之成品催化劑。此催化

劑之代表性樣品具有下列性質：

*釩平均氧化態(V_{ox})：4.16

*側壓縮強度(LCS)：10.1 N

*磨耗：0.7重量%

實例1：單一區域反應器(2.0體積%正-丁烷)

在單一區域反應器之例中，兩個熱傳遞介質迴路在相同鹽浴溫度下操作。該反應條件設定如下：

設置之催化劑總量：2144毫升

反應器入口之正-丁烷濃度：2.0體積%

GHSV：2000標準升/升催化劑・h

反應器入口之磷酸三乙酯(TEP)濃度：2 ppm體積

反應器入口之水蒸氣濃度：3體積%

實例1A：測定空載溫度T_R(1^{st}區)

該催化劑以平均鹽浴溫度T_{SB}為360℃、反應器入口正-丁烷濃度為1.0體積%、GHSV為1700標準升/升催化劑・h及反應器入口水蒸氣濃度為3體積%起始。7天期間，反應器入口之正-丁烷濃度增加至2.0體積%、GHSV增加至2000標準升/升催化劑・h及平均鹽浴溫度T_{SB}增加至393℃且建立穩定操作狀態，亦即在24小時內熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)飄移≤0.5℃之狀態。該平均鹽浴溫度接著逐步增加，最先逐步增加2℃且接著高於401℃時，逐步增加1℃。達到穩定操作狀態後，測定熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)、轉化率C及產率Y及選擇率S。在鹽浴溫度設定下，所有熱點均在熱傳遞介質迴路上方之區域中。

圖1顯示轉化率C及產率Y作為平均鹽浴溫度之函數。平均鹽浴溫度增加，轉化率C在所檢視之範圍內連續增加，而順丁烯二酸酐產率顯示在平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)為404℃時最大(61.1%)。

圖2顯示熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)作為平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)之函數。平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)自404℃增加1℃至405℃導致熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)增加3.3℃。平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)又增加1℃至406℃導致熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)增加10.0℃。因此空載溫度T_R(1^{st}區)在405及406℃之間。基於所測量值之間線性內插大約評估空載溫度T_R(1^{st}區)約405.3℃。

實例1B：選擇單一區域反應器操作範圍

基於實驗測定之空載溫度T_R(1^{st}區)約405.3℃，式(I)獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)範圍欲設定為：

$$T_{SB}(1^{st}\text{區}) \leq 405.3℃ - 1℃$$

且基於在範圍T_{SB}(1^{st}區)≤405.3℃時達到順丁烯二酸酐最大產率之實驗性測定平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)在404℃，式(II)獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)範圍欲設定為：

$$404℃ - 20℃ \leq T_{SB}(1^{st}\text{區}) \leq 404℃ + 10℃$$

依據本發明使用經選擇之催化劑及在所選擇之操作條件下對單一區域反應器操作之平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)因此在384至404.3℃之範圍。然而，為了獲得順丁烯二酸酐之可能最大產率及達到極高程度之安全性，特佳使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)在(404-5)℃至(405.3-2)℃之範圍進行，亦即在399至403.3℃之範圍，其對應於約56.9至59.8%之順丁

烯二酸酐產率。尤其，為了達到特別高程度之安全性，高度有利地是使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)在(404-5)℃至(405.3-4)℃之範圍進行，亦即在399至401.3℃之範圍，其對應於約56.9至58.7%之順丁烯二酸酐產率。

需強調在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃時獲得實驗性測定之最大順丁烯二酸酐產率為61.1%。本例中，該平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)依據式(I)限制為≤404.3℃，較好403.3℃且特佳為401.3℃，且因此在外殼-及-內管反應器之催化劑床中之瞬間無法控制之溫度高峰之危險性(其可能非可逆地損害催化劑)明顯降低或消除。本發明所提供之此指標因此可消除此危險區域且確保製程操作安全性並避免催化劑過早熱損害。

實例2：兩區域反應器(2.0體積%正-丁烷)

此反應條件設定如下：

設置之催化劑總量：2144毫升

反應器入口之正-丁烷濃度：2.0體積%

GHSV：2000標準升/升$_{催化劑}$·h

反應器入口之磷酸三乙酯(TEP)濃度：2 ppm體積

反應器入口之水蒸氣濃度：3體積%

由於單一區域反應器之上端反應區域及兩區域反應器之第一反應區之反應條件相同，因此單一區域反應器之空載溫度T_R(1^{st}區)與兩區域反應器之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)相同。如實例1般測定兩區域反應器之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)及選擇適當操作範圍。

當使用所選擇之催化劑及在所選擇之操作條件時，兩區域反應器之第一反應區因此在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)自384至404.3℃之範圍操作，在399至403.3℃範圍特別有利，且在399至401.3℃之範圍最有利。

實例2A：空載溫度T_R(2^{nd}區)之測定

本實例中，兩區域反應器之第一反應區係在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為400℃操作。

該催化劑在第一反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為400℃及第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)為402℃開始操作直至建立穩定之操作狀態。第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)接著以1℃逐步增加且各次等待建立穩定操作狀態，亦即其中熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)在24小時內之飄移≤0.5℃之狀態。達到穩定操作狀態後，在各例中測定該熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)、轉化率C、產率Y及選擇率S。

圖3顯示轉化率C及產率Y作為第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)增加，轉化率C在所檢視之範圍內連續增加，而順丁烯二酸酐產率顯示在平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)為406-408℃時最大(59.6%)。

圖4顯示第二反應區熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)作為第二反應區平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。所檢視之T_{SB}(2^{nd}區)之溫度範圍內，平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)增加1℃導致熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)增加自1.1至2.2℃之範圍。第二反應區之空載溫度T_R(2^{nd}區)因此高於410℃。

實例2B：兩區域反應器之操作範圍選擇

如實例2A所述，兩區域反應器之第一反應區在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為400℃下操作。

由於第二反應區之空載溫度T_R(2^{nd}區)在所檢視之T_{SB}(2^{nd}區)檢視範圍內無法測定，其可自實例2A假定此溫度高於410℃。依據式(III)，有關安全性問題，該平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)需設定為下列值：

$$T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq 410℃ - 1℃$$

基於在範圍T_{SB}(2^{nd}區)≤410℃時達到順丁烯二酸酐最大產率之實驗性測定平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)在406-408℃(平均：407℃)，式(IV)獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)範圍欲設定為：

$$407℃ - 10℃ \leq T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq 407℃ + 10℃$$

依據本發明使用經選擇之催化劑及在所選擇之操作條件下，兩區域反應器操作之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)因此在397至409℃之範圍。然而，為了獲得順丁烯二酸酐之可能最大產率及達到極高程度之安全性，特佳使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)在(407-5)℃至(410-2)℃之範圍進行，亦即在402至408℃之範圍，其對應於約58.1至59.6%之順丁烯二酸酐產率。尤其，為了達到特別高程度之安全性，高度有利地是使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)在(407-5)℃至(410-4)℃之範圍進行，亦即在402至406℃之範圍，其對應於約58.1至59.6%之順丁烯二酸酐產率。

比較實例1及2顯示多區域反應器特別有利，亦即在本例中，為兩區域反應器。雖然單一區域反應器之例中，以產

率及安全性表示之極有利操作可在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)在399至401.3℃之範圍達成，其可在本條件下，使用兩區域反應器在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為400℃及平均鹽浴溫度TSB(2^{nd}區)在402至406℃之範圍，可以相當高之安全性，可使約56.9至58.7%之順丁烯二酸酐產率達到58.1至59.6%。可使用兩區域反應器達成之產率因此比使用單一區域反應器相對高2%。

實例3：單一區域反應器(2.2體積%正-丁烷)

單一區域反應器之此例中，兩個熱傳遞介質迴路在相同鹽浴溫度下操作。該反應條件設定如下：

設置之催化劑總量：2144毫升

反應器入口之正-丁烷濃度：2.2體積%

GHSV：2000標準升/升$_{催化劑}$·h

反應器入口之磷酸三乙酯(TEP)濃度：2 ppm體積

反應器入口之水蒸氣濃度：3體積%

實例3使用該處所用之催化劑依循實例2進行。

實例3A：測定空載溫度T_R(1^{st}區)

設定前述反應條件及平均鹽浴溫度T_{SB}為404℃且建立穩定操作狀態，亦即其中熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)在24小時內之飄移≤0.5℃之狀態。該平均鹽浴溫度接著逐步增加1℃。各次達到穩定操作狀態後，各例中測定熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)、轉化率C、產率Y及選擇率S。在鹽浴溫度設定下，所有熱點均在熱傳遞介質迴路上方之區域中。

圖5顯示轉化率C及產率Y作為平均鹽浴溫度之函數。當

平均鹽浴溫度增加時，順丁烯二酸酐在檢測範圍內之轉化率C及產率均持續增加。

圖6顯示熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)作為平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)之函數。平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)自405℃增加1℃至406℃導致熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)增加1.8℃。平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)又增加1℃至407℃導致熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)增加5.4℃。因此空載溫度T_R(1^{st}區)在406及407℃之間。基於所測量值之間線性內插大約評估空載溫度T_R(1^{st}區)約406.9℃。

實例3B：選擇單一區域反應器操作範圍

基於實驗測定之空載溫度T_R(1^{st}區)約406.9℃，式(I)獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)範圍欲設定為：

$$T_{SB}(1^{st}\text{區}) \leq 406.9℃ - 1℃$$

基於在範圍T_{SB}(1^{st}區)≤406.9℃時之順丁烯二酸酐最大產率係在406.9℃達成且約57.8%。式(II)因此獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)範圍欲設定為：

$$406.9℃ - 20℃ \leq T_{SB}(1^{st}\text{區}) \leq 406.9℃ + 10℃$$

依據本發明使用經選擇之催化劑及在所選擇之操作條件下對單一區域反應器操作之平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)因此在386.9至405.9℃之範圍。然而，為了獲得順丁烯二酸酐之可能最大產率及達到極高程度之安全性，特佳使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)在(406.9-5)℃至(406.9-2)℃之範圍進行，亦即在401.9至404.9℃之範圍，其對應於高達56.2之順丁烯二酸酐產率。

需強調在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為409℃(其明顯高於空

載溫度T_R(1^{st}區))時獲得實驗性測定之最大順丁烯二酸酐產率為58.8%。若相反於本發明之教示，該方法在此溫度操作，則在外殼-及-內管反應器之催化劑床中有瞬間無法控制之溫度高峰之危險性(其可能非可逆地損害催化劑)。再者，整個外殼-及-內管之個別反應管中將有空載反應之危險性。

本發明所提供之此指標因此可消除此危險範圍且確保製程操作安全性並避免催化劑過早熱損害。

實例4：兩區域反應器(2.2體積%正-丁烷)

此反應條件設定如下：

設置之催化劑總量：2144毫升

反應器入口之正-丁烷濃度：2.2體積%

GHSV：2000標準升/升$_{催化劑}$・h

反應器入口之磷酸三乙酯(TEP)濃度：2 ppm體積

反應器入口之水蒸氣濃度：3體積%

由於單一區域反應器之上端反應區域及兩區域反應器之第一反應區之反應條件相同，因此單一區域反應器之空載溫度T_R(1^{st}區)亦與兩區域反應器之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)相同。如實例3般測定兩區域反應器之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)及選擇適當操作範圍。

當使用所選擇之催化劑及在所選擇之操作條件時，兩區域反應器之第一反應區因此在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)自386.9至405.9℃之範圍操作且在401.9至404.9℃範圍特別有利。

實例4A：空載溫度T_R(2^{nd}區)之測定

本實例中，兩區域反應器之第一反應區係在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃操作。

該催化劑在第一反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃及第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)為411℃開始操作直至建立穩定之操作狀態。第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)接著以1℃逐步增加且各次等待建立穩定操作狀態，亦即其中熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)在24小時內之飄移≤0.5℃之狀態。達到穩定操作狀態後，在各例中測定該熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)、轉化率C、產率Y及選擇率S。

圖7顯示轉化率C及產率Y作為第二反應區之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)增加，轉化率C在所檢視之範圍內連續增加，而順丁烯二酸酐產率顯示在平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)為414-418℃時最大(約58.2%)。

圖8顯示第二反應區熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)作為第二反應區平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。T_{SB}(2^{nd}區)中以1℃逐步增加自417℃增加至418℃將導致熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)增加3.8℃。第二反應區平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)又增加1℃到419℃將導致熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)增加5.1℃。空載溫度T_R(2^{nd}區)因此在418至419℃之間。基於所測量值間之線性內插大略評估獲得空載溫度T_R(2^{nd}區)約418.8℃。

實例4B：兩區域反應器之操作範圍選擇

如實例4A所述，兩區域反應器之第一反應區在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃下操作。

基於實驗性測定之空載溫度T_R(2^{nd}區)為418.8℃，式(III)

獲得平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)需設定為：

$$T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq 418.8℃ - 1℃$$

基於在範圍T_{SB}(2^{nd}區)≤418.8℃時達到順丁烯二酸酐最大產率之實驗性測定平均鹽浴溫度$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)在414-418℃(平均：416℃)，式(IV)獲得該平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)範圍欲設定為：

$$416℃ - 10℃ \leq T_{SB}(2^{nd}\text{區}) \leq 416℃ + 10℃$$

依據本發明使用經選擇之催化劑及在所選擇之操作條件下，兩區域反應器操作之平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)因此在406至417.8℃之範圍。然而，為了獲得順丁烯二酸酐之可能最大產率及達到極高程度之安全性，特佳使該方法在平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)在(416-5)℃至(418.8-2)℃之範圍進行，亦即在411至416.8℃之範圍，其對應於約57.7至58.2%之順丁烯二酸酐產率。

比較實例3及4亦顯示多區域反應器特別有利，亦即在本例中，為兩區域反應器。雖然單一區域反應器之例中，以產率及安全性表示之極有利操作可在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)在401.9至404.9℃之範圍達成(其可使順丁烯二酸酐之產率可能達到高達56.2%)，但在本條件下，使用兩區域反應器在平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃及平均鹽浴溫度T_{SB}(2^{nd}區)在411至416.8℃之範圍，可使順丁烯二酸酐產率以相當之安全性達到約57.7至58.2%。

【圖式簡單說明】

圖1顯示轉化率C及產率Y作為鹽浴平均溫度之函數。

圖2顯示熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)作為鹽浴平均溫度T_{SB}(1^{st}區)之函數。

圖3顯示轉化率C及產率Y作為第二反應區之鹽浴平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。

圖4顯示第二反應區之熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)作為第二反應區之鹽浴平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。

圖5顯示轉化率C及產率Y作為平均鹽浴溫度之函數。

圖6顯示熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)作為鹽浴平均溫度T_{SB}(1^{st}區)之函數。

圖7顯示轉化率C及產率Y作為第二反應區之鹽浴平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。

圖8顯示熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)作為第二反應區之鹽浴平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)之函數。

表2：

測定以單區反應器操作之空載溫度T_R(1^{st}區)(實例1)及以兩區反應器操作之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)(實例2)之實驗數據

T_{SB}(1^{st}區) [℃]	T_{HS}(1^{st}區) [℃]	當T_{SB}(1^{st}區)增加1℃時之$\triangle T_{HS}$(1^{st}區) [℃]	產率Y [%]	選擇率 S [%]	轉化率 C [%]
393	407.2	2.1 (內插法)	51.5	74.0	69.6
395	411.3	1.4 (內插法)	54.0	72.8	74.2
397	414.0	1.9 (內插法)	55.2	72.5	76.2
399	417.7	2.3 (內插法)	56.9	71.7	79.4
401	422.3	1.4	58.7	70.2	83.7
402	423.7	1.8	59.6	69.8	85.4
403	425.5	3.2	59.8	68.9	86.8
404	428.7	3.3	61.1	67.2	91.0
405	432.0	10.0	60.9	65.9	92.6
406	442.0	---	60.7	64.2	94.6

整個試驗期間，下列參數維持恆定：

*反應器入口之正-丁烷濃度 =2.0體積%

*GHSV =2000標準升/升催化劑・h

*反應器出口壓力 =0.2 MPa絕對壓力

*磷酸三乙酯(TEP)濃度 =2 ppm體積

*水蒸氣濃度 =3體積%

表3：

測定以兩區反應器(實例2)中在第一區平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為400℃時之第二反應區空載溫度T_R(2^{nd}區)之實驗數據

T_{SB}(2^{nd}區) [℃]	T_{HS}(2^{nd}區) [℃]	當T_{SB}(2^{nd}區)增加1℃時之ΔT_{HS}(2^{nd}區) [℃]	產率Y [%]	選擇率 S [%]	轉化率 C [%]
402	417.1	1.2	58.1	71.3	81.5
403	418.3	1.4	58.4	71.0	82.2
404	419.7	1.1	58.2	70.1	83.0
405	420.8	1.6	58.8	70.0	84.0
406	422.4	1.7	59.6	70.0	85.2
407	424.1	2.2	59.3	69.2	85.7
408	426.3	2.1	59.6	68.7	86.7
409	428.4	1.9	59.3	67.5	87.8
410	430.3	---	59.2	66.7	88.8

整個試驗期間，下列參數維持恆定：

*反應器入口之正-丁烷濃度 =2.0體積%

*GHSV =2000標準升/升催化劑・h

*反應器出口壓力 =0.2 MPa絕對壓力

*磷酸三乙酯(TEP)濃度 =2 ppm體積

*水蒸氣濃度 =3體積%

表4：

測定以單區反應器操作之空載溫度T_R(2^{nd}區)(實例3)及以兩區反應器操作之第一反應區之空載溫度T_R(1^{st}區)(實例4)之實驗數據

T_{SB}(1^{st}區) [℃]	T_{HS}(1^{st}區) [℃]	當T_{SB}(1^{st}區)增加1℃時之$\triangle T_{HS}$(1^{st}區) [℃]	產率Y [%]	選擇率 S [%]	轉化率 C [%]
404	423.8	1.7	55.4	70.8	78.3
405	425.5	1.8	56.2	70.3	80.0
406	427.3	5.4	56.5	69.4	81.4
407	432.7	5.9	57.8	68.5	84.4
408	438.6	16.4	58.5	67.0	87.3
409	455.0	---	58.8	64.3	91.4

整個試驗期間，下列參數維持恆定：

*反應器入口之正-丁烷濃度 =2.2體積%

*GHSV =2000標準升/升催化劑・h

*反應器出口壓力 =0.2 MPa絕對壓力

*磷酸三乙酯(TEP)濃度 =2 ppm體積

*水蒸氣濃度 =3體積%

表5：

測定以兩區反應器(實例4)操作中在第一區平均鹽浴溫度T_{SB}(1^{st}區)為404℃時之第二反應區空載溫度T_R(2^{nd}區)之實驗數據

T_{SB}(2^{nd}區) [℃]	T_{HS}(2^{nd}區) [℃]	當T_{SB}(2^{nd}區)增加1℃時之ΔT_{HS}(2^{nd}區) [℃]	產率Y [%]	選擇率 S [%]	轉化率 C [%]
411	428.1	2.0	57.7	69.8	82.7
412	430.1	2.4	57.7	68.4	84.4
413	432.5	3.0	57.7	67.2	85.9
414	435.5	2.1	58.3	66.9	87.1
415	437.6	2.7	57.8	65.8	87.8
416	440.3	2.7	58.2	64.7	89.9
417	443.0	3.8	58.0	64.2	90.3
418	446.8	5.1	58.2	63.1	92.2
419	451.9	---	57.7	62.0	93.0

整個試驗期間，下列參數維持恆定：

*反應器入口之正-丁烷濃度 =2.2體積%

*GHSV =2000標準升/升$_{催化劑}$ · h

*反應器出口壓力 =0.2 MPa絕對壓力

*磷酸三乙酯(TEP)濃度 =2 ppm體積

*水蒸氣濃度 =3體積%

伍、中文發明摘要：

一種製備順丁烯二酸酐之方法，係在揮發性磷化合物存在下在含釩-、磷-及氧-催化劑上，於具有至少一個藉熱傳遞介質之方式冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器單元中，使具有至少4個碳原子之烴藉含氧之氣體在約350至500℃之溫度進行異質催化性氣相氧化反應者，其中流入第一(相對於進料方向)區域之該熱傳遞介質之溫度及/或量係設定成使第一反應區中之熱傳遞介質平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$(以熱傳遞介質之流入溫度及流出溫度之平均計算)係依據式(I)及(II)：

$$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)-T_{安全性}(1^{st}區) \qquad (I)$$

$$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)-T_A(1^{st}區)\leq T_{SB}(1^{st}區)\leq T_{SB,Ymax}(1^{st}區)+T_B(1^{st}區) \qquad (II)$$

其中：

$T_R(1^{st}區)$為第一反應區空載溫度；

$T_{安全性}(1^{st}區)$為第一反應區之安全溫度且值為1℃；

$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)$為在$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)$中達到最大順丁烯二酸酐產率之第一反應區之熱傳遞介質平均溫度；

$T_A(1^{st}區)$為20℃；及

$T_B(1^{st}區)$為10℃。

陸、英文發明摘要：

Process for preparing maleic anhydride by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of hydrocarbons having at least four carbon atoms by means of oxygen-containing gases at from 350 to 500°C in the presence of a volatile phosphorus compound over a vanadium-, phosphorus- and oxygen-containing catalyst in a shell-and-tube reactor unit having at least one reaction zone cooled by means of a heat transfer medium, in which the temperature and/or the amount of the heat transfer medium flowing into the first (relative to the feed direction) reaction zone are set so that the mean temperature of the heat transfer medium in the first reaction zone $T_{SB}(1^{st}\ zone)$, which is calculated as the mean of the inflow temperature and the outflow temperature of the heat transfer medium, is in accordance with the formulae (I) and (II)

$$T_{SB}(1^{st}\ zone) \leq T_R(1^{st}\ zone) - T_{Safety}(1^{st}\ zone) \quad (I)$$

$$T_{SB,Ymax}(1^{st}\ zone) - T_A(1^{st}\ zone) \leq T_{SB}(1^{st}\ zone) \leq T_{SB,Ymax}(1^{st}\ zone) + T_B(1^{st}\ zone) \quad (II),$$

where

$T_R(1^{st}\ zone)$ is the runaway temperature of the first reaction zone;

$T_{Safety}(1^{st}\ zone)$ is the safety temperature of the first reaction zone and has a value of 1°C;

$T_{SB,Ymax}(1^{st}\ zone)$ is the mean temperature of the heat transfer medium in the first reaction zone at which the maximum maleic anhydride yield is achieved in the range $T_{SB}(1^{st}\ zone) \leq T_R(1^{st}\ zone)$;

$T_A(1^{st}\ zone)$ is 20°C; and

$T_B(1^{st}\ zone)$ is 10°C.

公告本

拾壹、圖式：

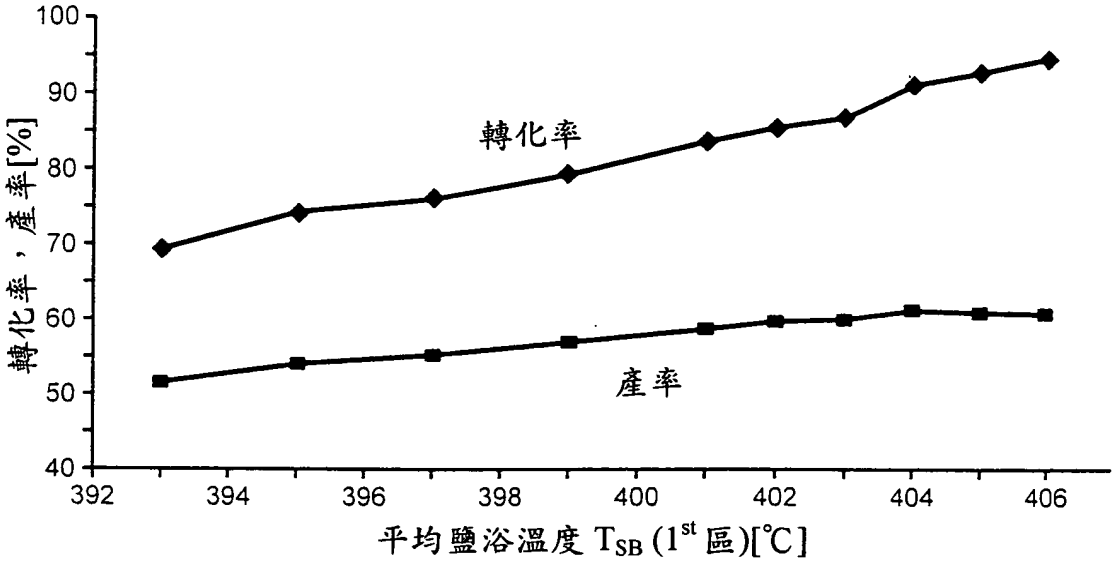

100
90
80
70
60
50
40
轉化率，產率[%]
轉化率
產率
392
394
396
398
400
402
404
406
平均鹽浴溫度 T_{SB} (1^{st}區)[℃]

圖 1

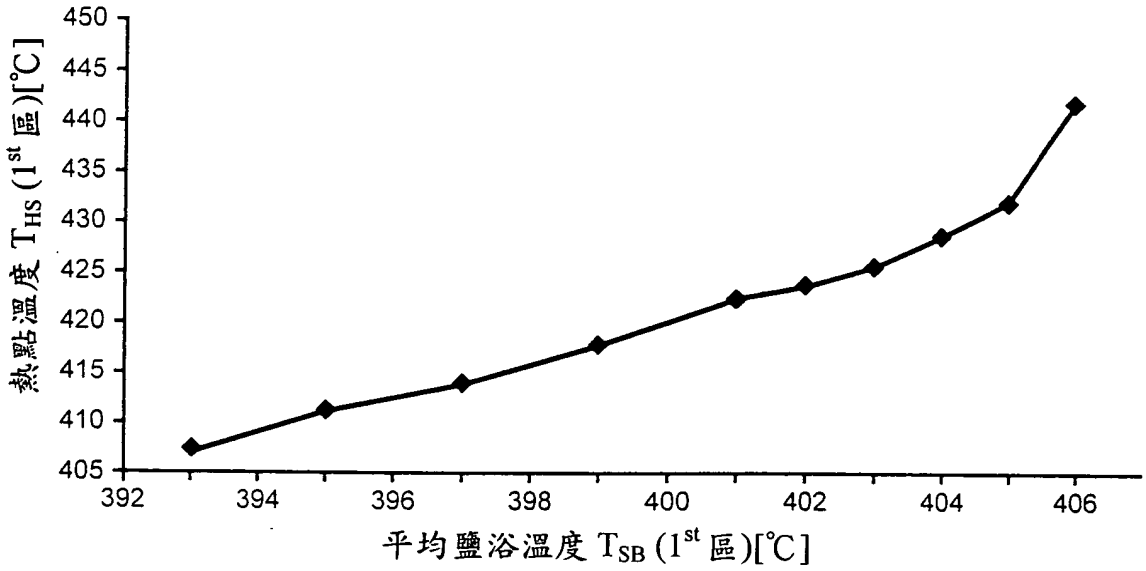

450
445
440
435
430
425
420
415
410
405
392
394
396
398
400
402
404
406
熱點溫度 T_{HS} (1^{st} 區)[℃]
平均鹽浴溫度 T_{SB} (1^{st} 區)[℃]

圖 2

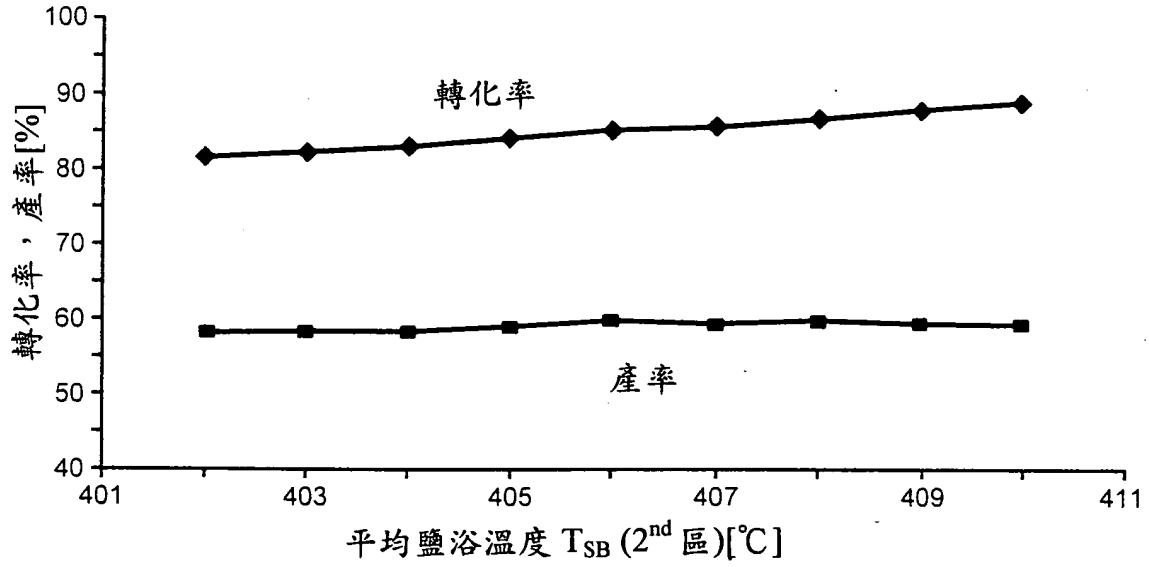

100
90
80
70
60
50
40
轉化率，產率[%]
轉化率
產率
401
403
405
407
409
411
平均鹽浴溫度 T_{SB} (2^{nd} 區)[℃]

圖 3

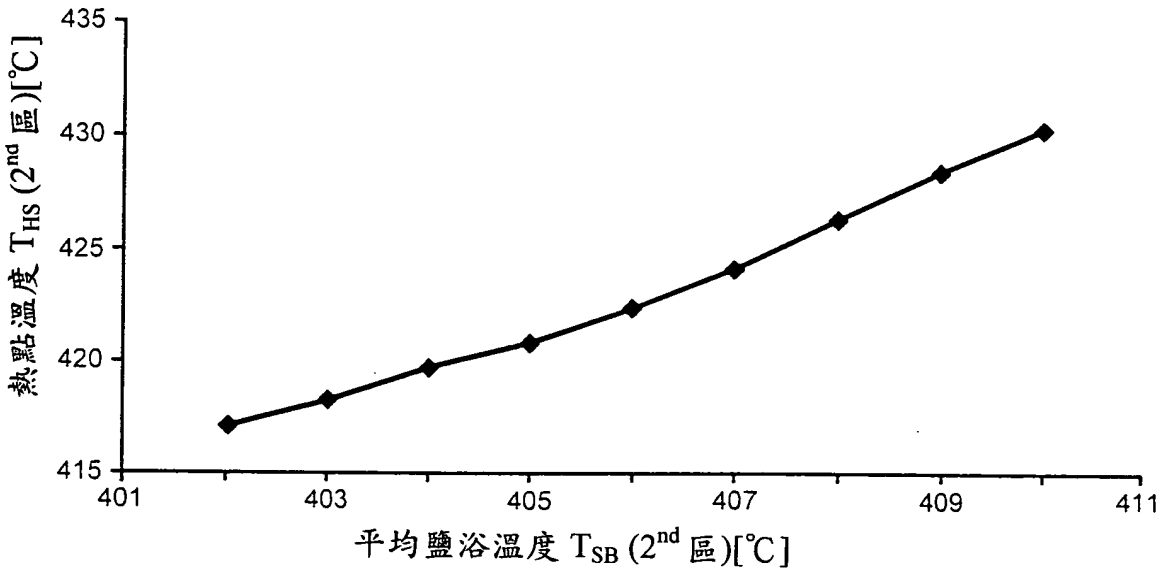

435
430
425
420
415
401
403
405
407
409
411
熱點溫度 T_{HS} (2^{nd} 區)[℃]
平均鹽浴溫度 T_{SB} (2^{nd} 區)[℃]

圖 4

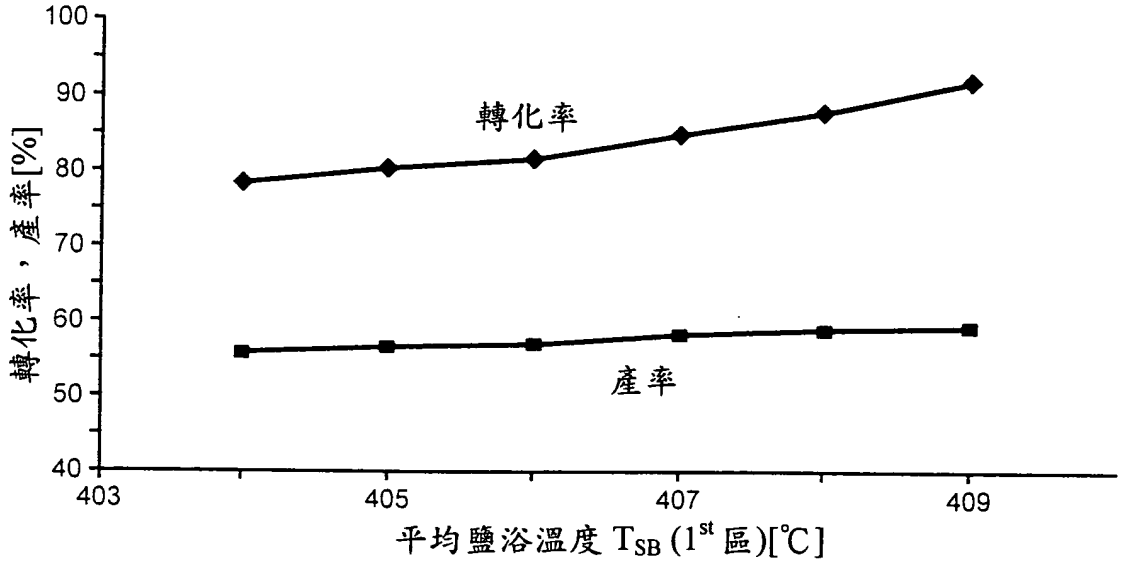

100
90
80
70
60
50
40
轉化率，產率[%]
轉化率
產率
403
405
407
409
平均鹽浴溫度 T_{SB} (1^{st} 區)[℃]

圖 5

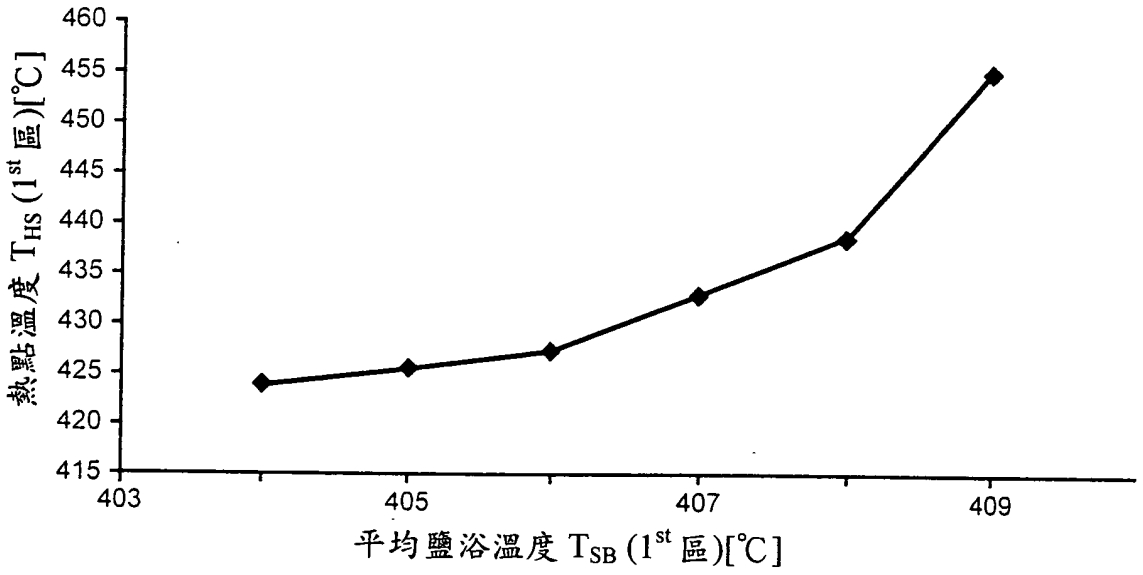

460
455
450
445
440
435
430
425
420
415
403
405
407
409
熱點溫度 T_{HS} (1^{st} 區)[℃]
平均鹽浴溫度 T_{SB} (1^{st} 區)[℃]

圖 6

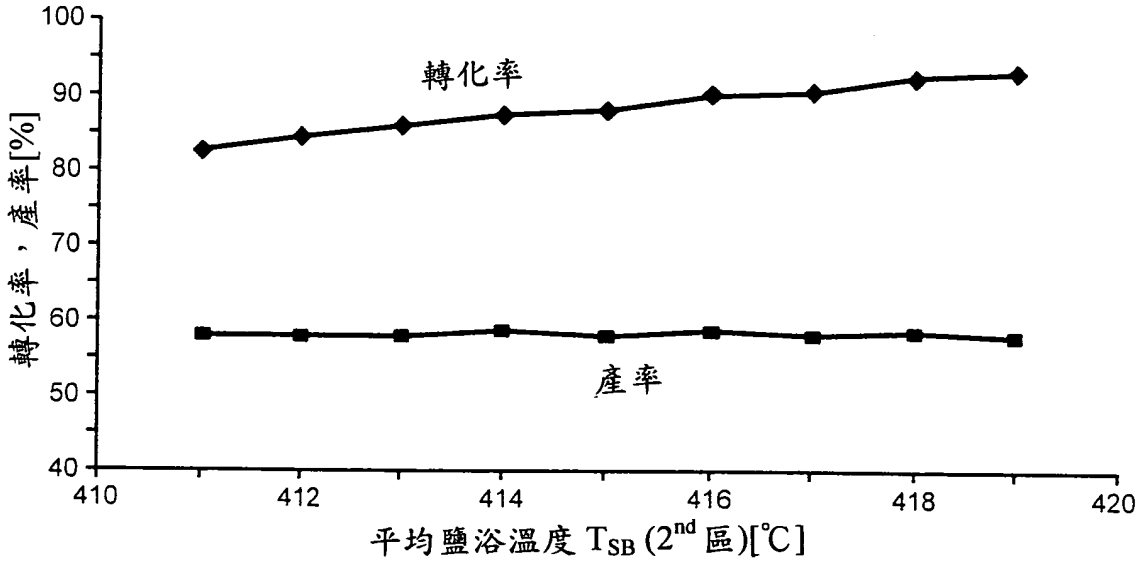

100
90
80
70
60
50
40
轉化率，產率[%]
轉化率
產率
410
412
414
416
418
420
平均鹽浴溫度 T_{SB} (2^{nd} 區)[℃]

圖 7

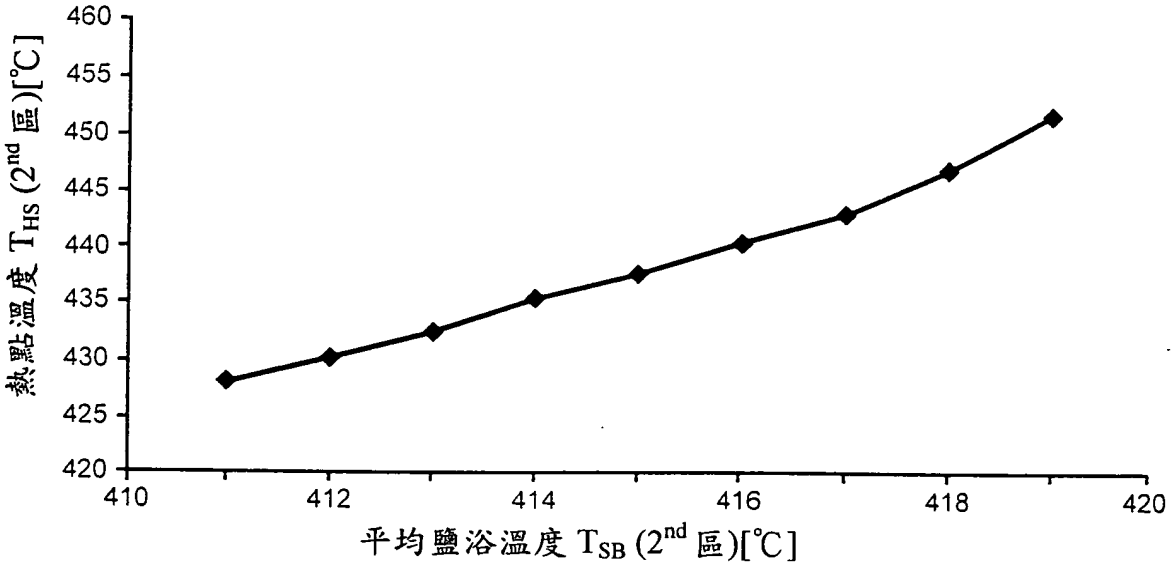

460
455
450
445
440
435
430
425
420
410
412
414
416
418
420
熱點溫度 T_{HS} (2^{nd} 區)[℃]
平均鹽浴溫度 T_{SB} (2^{nd} 區)[℃]

圖 8

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

年 月 日修(更)正替換頁
98.12.1

溫度之平均計算)係依據式(I)及(II)：

$$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)-T_{安全}(1^{st}區) \quad (I)$$

$$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)-T_A(1^{st}區)\leq T_{SB}(1^{st}區)\leq T_{SB,Ymax}(1^{st}區)+T_B(1^{st}區) \quad (II)$$

其中：

$T_R(1^{st}區)$為第一反應區空載溫度，當自熱傳遞介質平均溫度之較低1℃ ($T_{SB}(1^{st}區)$-1℃)至$T_{SB}(1^{st}區)$增加1℃引起第一反應區中熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$增加5℃時，$T_R(1^{st}區)$相當於熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$；

$T_{安全}(1^{st}區)$為第一反應區之安全溫度且值為1℃；

$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)$為在$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)$中達到最大順丁烯二酸酐產率之第一反應區之熱傳遞介質平均溫度；

$T_A(1^{st}區)$為20℃；及

$T_B(1^{st}區)$為10℃。

依據式(I)，本方法係在熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$下操作，該溫度比先前決定之空載溫度$T_R(1^{st}區)$低至少該安全溫度$T_{安全}(1^{st}區)$。

該空載溫度$T_R(1^{st}區)$為熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$，$T_R(1^{st}區)$為第一反應區空載溫度，其為以1℃增加之熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$，自1℃-熱傳遞介質$T_{SB}(1^{st}區)$較低平均溫度-1℃至$T_{SB}(1^{st}區)$，引起第一反應區中熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$增加5℃。依據本發明已體認一或多個反應管中空載反應危險性在第一反應區之熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$增加5℃時將大為增加。

就本發明目的而言，熱點溫度為在化學反應期間考慮下之反應區內催化劑床中測量之最大溫度。

安全溫度$T_{安全}$(1^{st}區)列入考慮，尤其在工業用外殼-及-內管反應器單元中存在之不均勻性，特別是有關床之催化劑及密度、個別管之特定生產率及個別管藉熱傳遞介質方式移除特定熱。本發明方法中，該安全溫度$T_{安全}$(1^{st}區)為1℃，較好2℃，尤其更好為3℃且特佳為4℃。

該式(I)因此確保不達到高於空載溫度T_R(1^{st}區)之潛在有害區，甚至在工業用外殼-及-內管反應器單元中前述不均勻性之例中。

除了安全製程以外，為了達到高產率之順丁烯二酸酐，該方法亦依據式(II)操作，在熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(1^{st}區)，其在$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)-T_A(1^{st}區)至$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)+T_B(1^{st}區)之範圍，其中對$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)利用在≤T_R(1^{st}區)範圍之順丁烯二酸酐最大產率之溫度。$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)相當於第一反應區中熱傳遞介質平均溫度，該時可在T_{SB}(1^{st}區)≤T_R(1^{st}區)範圍內達到順丁烯二酸酐最大產率。

本發明方法中，參數T_A(1^{st}區)為20℃，較好10℃，且特佳為5℃，且參數T_B(1^{st}區)為10℃，較好7℃，且特佳為5℃。

式(II)因此確保除了安全性製程以外可達到高產率之順丁烯二酸酐。

欲在本發明方法中設定之熱傳遞介質平均溫度T_{SB}(1^{st}區)因此需依據式(I)及式(II)兩者，其等於在該T_{SB}(1^{st}區)欲設定範圍內形成交叉區域。

年 月 日修(更)正替換頁
98. 12. 4-

由$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)之定義可看出，即，在達到順丁烯二酸酐最大產率之第一反應區中熱傳遞介質平均溫度，僅該區域≤T_R(1^{st}區)列入考慮。例如，若≤T_R(1^{st}區)之相關區域中順丁烯二酸酐產率單調地增加而未到達最大，則使用空載溫度T_R(1^{st}區)作為式(II)之$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)。

例如，若在≤T_R(1^{st}區)區域獲得順丁烯二酸酐最大產率之第一反應區中熱傳遞介質平均溫度$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)已決定，但空載溫度T_R(1^{st}區)尚未決定，因為後者可能明顯高於$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)，因此就安全性而言，可提供數據之最大溫度T_{SB}(1^{st}區)係作為式(I)中之空載溫度T_R(1^{st}區)。此接著合理地低於確實之空載溫度T_R(1^{st}區)。

該熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(1^{st}區)係藉由獲得熱傳遞介質之流入溫度及流出溫度之平均而決定。

本發明方法中，熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(1^{st}區)標的設定係藉標的設定流入之熱傳遞介質之溫度及/或量而達成。

決定空載溫度T_R(1^{st}區)及在範圍T_{SB}(1^{st}區)≤T_R(1^{st}區)中可達到順丁烯二酸最大產率之熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB,Ymax}$(1^{st}區)中，進行本發明可奏效之條件將列入考慮。通常，該決定係在實驗工廠中使用適當催化劑及以反應行為有關之參數實驗性地進行，例如反應管(或諸反應管)之內徑、壓力、烴濃度、GHSV、揮發性磷化合物之濃度及任何其他添加劑之濃度如設定之蒸氣。若用於實驗工廠中反應管尺寸在完全規模化之工廠中所用之反應管尺寸之範圍內，則由熱傳遞介質所包圍之反應管通常極適用於決定T_R(1^{st}區)。

年 月 日修(更)正替換頁
98.12.4-

$T_R(1^{st}區)$及$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)$之實驗決定中，該實驗反應器一般在類似於隨後所用之反應器之條件下操作。通常，明顯低於預期空載溫度$T_R(1^{st}區)$但在工業相關範圍內可獲得順丁烯二酸酐產率Y之熱傳遞介質平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$係設定在運轉期結束時。由於熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$在決定空載溫度$T_R(1^{st}區)$中為重要參數，因此需特別注意達到穩定之操作狀態。本發明方法中，穩定操作狀態係假設在恆定反應條件下，熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$飄移在24小時內≤0.5℃。在該設定之$T_{SB}(1^{st}區)$建立之熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$及順丁烯二酸酐產率已決定後，該熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$通常逐步增加，且已建立穩定操作狀態後之各例中，決定該對應之熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$及順丁烯二酸酐產率。若該熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$增加1℃將引起該熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$增加5℃以上，通常可停止該試驗。

本發明方法中，氣相氧化成順丁烯二酸酐係在具有至少一個藉熱傳遞介質冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器單元內進行。就本發明目的而言，該外殼-及-內管反應器單元一詞代表具有至少一個外殼-及-內管反應器之單元。外殼-及-內管反應器隨後包括至少一個被熱傳遞介質所包圍而有加熱及/或冷卻目的之反應管。通常，工業上所用之外殼-及-內管反應器具有數百至數萬個反應器管平行連接。若數個個別外殼-及-內管反應器(某種意義上為外殼-及-內管反應器裝置)平行連接，則相等於外殼-及-內管反應器且後文包含於該外殼-及-內管反應器一詞內。

$$T_{SB,Ymax}(2^{nd}區)+T_B(2^{nd}區) \qquad (IV)$$

其中：

$T_R(2^{nd}區)$為第二反應區空載溫度，當自熱傳遞介質平均溫度之較低1℃($T_{SB}(2^{nd}區)$-1℃)至$T_{SB}(2^{nd}區)$增加1℃引起第二反應區中熱點溫度$T_{HS}(2^{nd}區)$增加5℃時，$T_R(2^{nd}區)$相當於熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(2^{nd}區)$；

$T_{安全}(2^{nd}區)$為第二反應區之安全溫度且值為1℃；

$T_{SB,Ymax}(2^{nd}區)$為在$T_{SB}(2^{nd}區)\leq T_R(2^{nd}區)$中達到最大順丁烯二酸酐產率之第二反應區之熱傳遞介質平均溫度；

$T_A(2^{nd}區)$為10℃；及

$T_B(2^{nd}區)$為10℃。

因此該式(III)亦確保該第二反應區中，不會達到高於空載溫度$T_R(2^{nd}區)$之潛在有害區域，即使在工業用外殼-及-內管反應器單元中發生不同質性。再者，式(IV)確保除了安全操作以外可達到高產率之順丁烯二酸酐。

有關式(I)及(II)之上述理論亦可應用至該第二反應區。因此，例如，該熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(2^{nd}區)$係設定使得可依據式(III)及(IV)兩者。

本發明方法特佳具體例中，該安全溫度$T_{安全}(2^{nd}區)$為1℃，較好2℃，特佳為3℃且非常特佳為4℃。該參數$T_A(2^{nd}區)$為20℃，較好10℃，特佳為5℃，且參數$T_B(2^{nd}區)$為10℃，較好7℃，特佳為5℃。

在決定空載溫度$T_R(2^{nd}區)$及其中$T_{SB}(2^{nd}區)\leq T_R(2^{nd}區)$範圍內達到順丁烯二酸酐最大產率之熱傳遞介質之平均溫度

年 月 日修(更)正替換頁

Y　　每次通過反應器之順丁烯二酸酐產率

$n_{HC,反應器入口}$　　在反應器入口之烴莫耳流量[莫耳/小時]

$n_{HC,反應器出口}$　　在反應器出口之烴莫耳流量[莫耳/小時]

$n_{MA,反應器出口}$　　在反應器出口之順丁烯二酸酐莫耳流量[莫耳/小時]

$T_{SB}(1^{st}區)$：　第一反應區中平均鹽浴溫度

$T_{HS}(1^{st}區)$：　第一反應區中熱點溫度

$T_{SB}(2^{nd}區)$：　第二反應區中平均鹽浴溫度

$T_{HS}(2^{nd}區)$：　第二反應區中熱點溫度

實例

釩平均氧化態之測定

藉電位計滴定測定釩之平均氧化態。

就測定而言，各例中在氬氣中添加200-300毫克樣品至15毫升50%濃度硫酸及5毫升85%濃度磷酸之混合物中，並加熱溶解。溶液隨後移至配備有兩個Pt電極之滴定容器中。各例中滴定在80℃進行。溶液先以0.1莫耳當量過錳酸鉀溶液滴定。若電位計曲線中獲得兩階梯，則釩存在之平均氧化態自+3至<+4。若僅獲得一階梯，則釩存在之氧化態自+4至<+5。

若第一例中(兩階梯/$+3 \le V_{ox} \le +4$)，則溶液不含V^{5+}，亦即所有釩已以滴定測量地測定。自消耗之0.1莫耳當量過錳酸鉀溶液及兩階梯之位置計算V^{3+}及V^{4+}之量。

接著重量予以平均獲得平均氧化態。

在第二例中(一階梯/$+4 \le V_{ox} < +5$)，自消耗之0.1莫耳當量

年 月 日修(更)正本
98.12.4

公告拾、申請專利範圍：

1. 一種製備順丁烯二酸酐之方法，係在揮發性磷化合物存在下在含釩-、磷-及氧-催化劑上，於具有至少一個藉熱傳遞介質之方式冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器單元中，使選自由1,3-丁二烯、1-丁烯、2-順式-丁烯、2-反式-丁烯、正-丁烷、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1-戊烯、2-順式-戊烯、2-反式-戊烯、正-戊烷、環戊二烯、二環戊二烯、環戊烯、環戊烷、己烯、己烷、環己烷及苯所組成之群之烴藉含氧之氣體在約350至500℃之溫度進行異質催化性氣相氧化反應者，其中流入第一(相對於進料方向)區域之該熱傳遞介質之溫度及/或量係設定成使第一反應區中之熱傳遞介質平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$(以熱傳遞介質之流入溫度及流出溫度之平均計算)係依據式(I)及(II)：

$$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)-T_{安全}(1^{st}區) \qquad (I)$$

$$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)-T_A(1^{st}區)\leq T_{SB}(1^{st}區)\leq T_{SB,Ymax}(1^{st}區)+T_B(1^{st}區) \qquad (II)$$

其中：

$T_R(1^{st}區)$為第一反應區空載溫度，當自熱傳遞介質平均溫度之較低1℃($T_{SB}(1^{st}區)$-1℃)至$T_{SB}(1^{st}區)$增加1℃引起第一反應區中熱點溫度$T_{HS}(1^{st}區)$增加5℃時，$T_R(1^{st}區)$相當於熱傳遞介質之平均溫度$T_{SB}(1^{st}區)$；

$T_{安全}(1^{st}區)$為第一反應區之安全溫度且值為1℃；

$T_{SB,Ymax}(1^{st}區)$為在$T_{SB}(1^{st}區)\leq T_R(1^{st}區)$中達到最大順

丁烯二酸酐產率之第一反應區之熱傳遞介質平均溫度；

T_A(1^{st}區)為20℃；及

T_B(1^{st}區)為10℃。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(I)中該$T_{安全}$(1^{st}區)為2℃。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中使用具有至少兩個藉熱傳遞介質冷卻之反應區之外殼-及-內管反應器。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中流入第二(相對於進料方向)反應區之熱傳遞介質溫度及/或量係設定成使第二反應區中之熱傳遞介質平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)(以熱傳遞介質之流入溫度及流出溫度之平均計算)係依據式(III)及(IV)：

$$T_{SB}(2^{nd}區)\leq T_R(2^{nd}區)-T_{安全}(2^{nd}區) \qquad (III)$$

$$T_{SB,Ymax}(2^{nd}區)-T_A(2^{nd}區)\leq T_{SB}(2^{nd}區)\leq T_{SB,Ymax}(2^{nd}區)+T_B(2^{nd}區) \qquad (IV)$$

其中：

T_R(2^{nd}區)為第二反應區空載溫度，當自熱傳遞介質平均溫度之較低1℃(T_{SB}(2^{nd}區)-1℃)至T_{SB}(2^{nd}區)增加1℃引起第二反應區中熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)增加5℃時，T_R(2^{nd}區)相當於熱傳遞介質之平均溫度T_{SB}(2^{nd}區)；

$T_{安全}$(2^{nd}區)為第二反應區之安全溫度且值為1℃；

$T_{SB,Ymax}$(2^{nd}區)為在T_{SB}(2^{nd}區)$\leq T_R$(2^{nd}區)中達到最大順丁烯二酸酐產率之第二反應區之熱傳遞介質平均溫度；

T_A(2^{nd}區)為10℃；及

T_B(2^{nd}區)為10℃。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中式(III)中該$T_{安全}$(2^{nd}區)為2℃。

6. 如申請專利範圍第3項之方法，其中流入第二反應區之熱傳遞介質溫度及/或量係設定成第二反應區之熱點溫度T_{HS}(2^{nd}區)高於第一反應區之熱點溫度T_{HS}(1^{st}區)。

7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中在至少一個反應區中使用相對其活性結構化之催化劑床。

8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用之烴為正-丁烷。

9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用之揮發性磷化合物為三(C_1-C_4-烷基)磷酸酯。

10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該同質催化之氣相氧化反應係在自0.1至1 MPa絕對壓力下進行。