



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132410 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099138742

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl.：

B01J19/02 (2006.01)

B01J8/06 (2006.01)

C07C21/215 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/10

歐洲專利局

09175466.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：艾伯特 珍哈德 OLBERT, GERHARD (DE)；巴瑟勒 漢斯 猶更 (DE)；史丹尼格 麥克 STEINIGER, MICHAEL (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

用於製備順丁烯二酐之殼管反應器

SHELL-AND-TUBE REACTOR FOR PREPARING MALEIC ANHYDRIDE

(57)摘要

本發明係關於一種用於藉由非均相催化氣相氧化包含每分子具有至少 4 個碳原子的烴的進料流而製備順丁烯二酐之設備，該設備包括具有一束反應管之反應器以及一或多個泵及一或多個熱交換器，其中該等反應管中已引入其上發生該進料流與含氧氣流之放熱反應的固態催化劑，該等熱交換器係位於該反應器外且藉由鹽熔體形成之傳熱介質係經由該等交換器進而流經該反應器中該等反應管間之中間空間並吸收反應熱，而該鹽熔體之溫度在 350 至 480°C 之範圍內，其中該等反應管係由耐熱合金鋼所製成，該耐熱合金鋼包括至少 0.5 重量%鉻或至少 0.25 重量%鉬或至少 0.5 重量%鉻及至少 0.25 重量%鉬。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132410 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099138742

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl.：

B01J19/02 (2006.01)

B01J8/06 (2006.01)

C07C21/215 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/10

歐洲專利局

09175466.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：艾伯特 珍哈德 OLBERT, GERHARD (DE)；巴瑟勒 漢斯 猶更 (DE)；史丹尼格 麥克 STEINIGER, MICHAEL (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

用於製備順丁烯二酐之殼管反應器

SHELL-AND-TUBE REACTOR FOR PREPARING MALEIC ANHYDRIDE

(57)摘要

本發明係關於一種用於藉由非均相催化氣相氧化包含每分子具有至少 4 個碳原子的烴的進料流而製備順丁烯二酐之設備，該設備包括具有一束反應管之反應器以及一或多個泵及一或多個熱交換器，其中該等反應管中已引入其上發生該進料流與含氧氣流之放熱反應的固態催化劑，該等熱交換器係位於該反應器外且藉由鹽熔體形成之傳熱介質係經由該等交換器進而流經該反應器中該等反應管間之中間空間並吸收反應熱，而該鹽熔體之溫度在 350 至 480°C 之範圍內，其中該等反應管係由耐熱合金鋼所製成，該耐熱合金鋼包括至少 0.5 重量%鉻或至少 0.25 重量%鉬或至少 0.5 重量%鉻及至少 0.25 重量%鉬。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包括殼管反應器之設備，該設備藉由在揮發性磷化合物之存在下，在包含釩、磷及氧之催化劑上，以含氧氣體非均相催化氣相氧化具有至少四個碳原子之烴而製備順丁烯二酐(下文簡稱為MAN)。

【先前技術】

MAN係主要用於製造用作建築及汽車工業中之複合材料的不飽和聚酯樹脂。另外，MAN係合成 γ -丁內酯、四氫呋喃及1,4-丁二醇之重要中間物， γ -丁內酯、四氫呋喃及1,4-丁二醇隨後用作溶劑或例如予以進一步處理以形成諸如聚四氫呋喃或聚乙烯基吡咯啉酮之聚合物。

藉助在殼管反應器中，於固態催化劑上，以氧非均相催化氣相氧化具有至少四個碳原子之烴而進行之MAN製備廣為人知且係描述於(例如)Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版, 1999 Electronic Release, 第"MALEIC AND FUMARIC ACID-Maleic Anhydride"章中。通常而言，苯或諸如1,3-丁二烯、正丁烯或正丁烷之C₄烴係用於此目的。

較佳使用包含作為活性組成之釩、磷及氧之固態催化劑。

下文稱為「VPO催化劑」之包含釩、磷及氧之催化劑係以未強化(unpromoted)或強化(promoted)形式使用。

在該VPO催化劑上的烴轉化至MAN係以強烈放熱進行。

此等氣相反應通常係在390°C至500°C之範圍內的反應溫度下進行。

可於其中以工業規模進行此等強烈放熱之非均相催化氣相反應之反應器係(例如)描述於EP 1 882 518 A2中。

此等係殼管反應器，其中填充有VPO催化劑之反應管垂直配置且傳熱介質圍繞該等反應管之外部流動。

為控制反應管中之強烈放熱氣相反應之溫度，使用包含(例如)液態鹽熔體之傳熱介質。發現具有較佳共熔組合物之鹼金屬硝酸鹽及鹼金屬亞硝酸鹽(例如硝酸鉀、亞硝酸鈉及硝酸鈉)之混合物，特別有效。

雖然在高達620°C之溫度下可使用該等鹽熔體，但鹽熔體溫度被限制於約450°C-480°C。此必須考量鹽混合物之熱穩定性及就氣相氧化烴以製造MAN之反應條件而言的必需條件。

由於MAN製程中所需的連續鹽熔體溫度範圍為350°C至480°C，故殼管反應器結構所用之材料及其諸如熱交換器及泵之必要外周設備必須滿足特定需求。

迄今用於製備MAN之殼管反應器的反應管係由耐熱非合金鋼製成，即僅包含鐵及碳及另外來自鋼製造製程所常伴有的元素(特定言之磷、硫及矽)，但無特意添加之合金元素之鋼。根據EN 10216-2或EN 10217-2就高達480°C之操作溫度而獲批准的耐熱非合金鋼St 35.8或St 37.8常用作製備MAN之殼管反應器的反應管之材料。因此，可於MAN反應器中之鹽熔體常見的溫度約350°C至480°C，較佳約

380°C 至 440°C，尤佳約 390°C 至 430°C 下使用此等材料而不出現問題，且不破壞其等機械性質。

然而，在其反應管係由以上耐熱非合金鋼製造的 MAn 反應器之操作中，觀察到導致強度值(特定言之蠕變強度)顯著下降且不歸因於蠕變破壞之隨溫度及時間變化的破壞。

【發明內容】

鑒於上述，本發明之一目的係提供一種用於製備 MAn 之設備，其包括一殼管反應器，不具有以上缺點及表現，特定言之增加之蠕變強度。

藉由一種設備可達成該目的，該設備係用於藉由氣相氧化包含每分子具有至少 4 個碳原子之烴的進料流而製備 MAn，該設備包括具有一束反應管之一反應器以及一或多個泵及一或多個熱交換器，其中該等反應管中已引入其上發生該進料流與含氧氣流之放熱反應的固態催化劑，該等熱交換器係位於該反應器外且藉由鹽熔體形成之傳熱介質經由該等交換器進而流經該反應器中該等反應管間之中間空間並吸收反應熱，而該鹽熔體之溫度係在 350 至 480°C 之範圍內，其中該等反應管係由耐熱合金鋼所製成，其中該耐熱合金鋼包括至少 0.5 重量%鉻或至少 0.25 重量%鉬或至少 0.5 重量%鉻及至少 0.25 重量%鉬。

就上述所提及 350 至 480°C 之溫度範圍而言，發現以至少 0.5 重量%之比例，即以 0.5 重量%或更高之比例添加合金元素鉻及/或以至少 0.25 重量%之比例，即以 0.25 重量%或更高之比例添加合金元素鉬可避免觀察到之機械性質(特定

言之蠕變強度)隨時間及溫度變化顯著下降。

若反應管係由包含至少0.5重量%鉻及/或至少0.25重量%鉬的耐熱合金鋼所製成，則只要與由較佳包含鹼金屬硝酸鹽及鹼金屬亞硝酸鹽的鹽熔體所形成之傳熱介質接觸的設備之其他組件，特定言之固定(特定言之焊接)催化劑管之管板，及位於該反應器外之一或多個熱交換器係由包含至少0.25重量%鉬的耐熱鋼所製成，就可確保設備之蠕變強度大體上係足夠的。用於此目的之適宜材料(例如)係材料16 Mo3。

在一較佳實施例中，除反應管以外，與由鹽熔體形成之傳熱介質接觸的設備之所有其他組件亦係由包含至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬的耐熱合金鋼所製成。

流經反應器中反應管間之中間空間並吸收反應熱的鹽熔體之溫度係在350至480°C之範圍內，較佳在380至440°C之範圍內，尤佳在390至430°C之範圍內。

引入反應管中且於其上發生包含每分子具有至少4個碳原子之烴的進料流與含氧氣流之非均相催化氣相氧化反應的固態催化劑較佳包含作為活性組成之釩、磷及氧(稱為VPO催化劑)。若使用VPO催化劑，則進料流通常包含揮發性磷化合物。

就以傳熱介質流經反應器中反應管間之中間空間的鹽熔體而言，較佳使用包含鹼金屬硝酸鹽與鹼金屬亞硝酸鹽之鹽熔體。尤佳使用具有共熔組合物，即(例如)包含53重量

%硝酸鉀、40重量%亞硝酸鈉及另外7重量%硝酸鈉之鹽熔體。

特定言之，本發明設備中亦可使用無安全隔板之抗壓力脈動反應器。

雖然不了解具體破壞機理，但發現使用必須包含至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬之耐熱合金鋼可避免反應管之機械性質所觀察到的顯著下降，其導致用於MAN製造之殼管反應器需過早更換。

在用於製備MAN之設備的混凝土結構上不對本發明進行限制。

可應用於所有MAN工廠，其中MAN係在具有一束反應管之殼管反應器中製備，其中將固態催化劑，較佳VPO催化劑引入反應管中並使包含每分子具有至少4個碳原子的烴及較佳揮發性磷化合物的進料流與包含分子氧之氣流以相對鹽熔體流動方向並流或逆流通過催化劑。

使由鹽熔體形成之傳熱介質流經殼內空間，即反應管間之中間空間，以去除強烈放熱反應之反應熱。已發現鹼金屬硝酸鹽與鹼金屬亞硝酸鹽之混合物於此處特別有效。

藉由一或多個泵將鹽熔體輸送以通過殼管反應器之殼內空間及一或多個外部熱交換器，特定言之鹽浴冷卻器、蒸氣過熱器及電加熱器。

在本發明之設備中，較佳是與鹽熔體接觸之所有設備組件，特定言之反應管、反應器殼、其中焊接反應管之管板

及輸送鹽熔體之一或多個泵及位於該反應器外部且鹽熔體流經之一或多個熱交換器，特定言之鹽浴冷卻器、蒸氣過熱器及電加熱器，係由包含至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬之材料製成。

較佳是使用耐熱合金鋼，其包含除至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬以外之其他合金元素鈦、鈮及釩中之一或多種。

例如，此等較佳係根據標準EN 10217-2之由耐熱鋼製成之焊接管的材料或根據EN 10216-2之由耐熱鋼製成之無縫管的材料且表示為材料縮寫16Mo3、13CrMo4-5、10CrMo9-10或X6CrNiTi18-10並分別具有相應EN材料號1.5415、1.7335、1.7380及1.4541。

設備較佳可包含藉由多區段組態最優化其空時產率之反應器，即具有兩或多個具有不同活性之催化劑及/或不同溫度之由鹽熔體形成之傳熱介質的連續反應區段之反應器。

此設備例如自DE-A 100 11 309了解：其包括具有至少兩個連續冷卻反應區段之殼管反應器單元，其中第一反應區段之溫度係350至450°C且第二反應區段及其他任何反應區段之溫度係350至480°C且最熱反應區段與最冷反應區段間之溫度差係至少2°C。

此處，術語殼管反應器單元係指包含至少一殼管反應器之單元。

術語反應區段係指位於殼管反應器內且包含催化劑且其中溫度係維持於相同值之區域。若此溫度在所有位置處不完全相同，則該術語係指沿著反應區段之溫度的數量平均值。在每一情況下，第一、第二或其他反應區段係沿氣體流動方向之第一、第二或其他反應區段。

如MAN製程中習知，適宜烴係具有至少四個碳原子之脂族及芳香族飽和及不飽和烴，例如1,3-丁二烯、1-丁烯、2-順式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、C₄混合物、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、C₅混合物、己烯、己烷、環己烷及苯。較佳使用1-丁烯、2-順式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、苯或其混合物。尤佳使用正丁烷，例如以純正丁烷形式或以含正丁烷之氣體及液體中之組份之形式。例如，所用正丁烷可源於天然氣，源於蒸氣裂化室或FCC工廠。

所用氧化劑係包含分子氧之氣體，例如空氣、合成空氣、富含氧之氣體或「純」氧，即(例如)分餾空氣所得到的氧。

為確保較長催化劑操作壽命及進一步增加轉化率、選擇性、產率、催化劑上之空間速度及空時產率，通常以調量之方式將揮發性磷化合物引入反應氣體中。較佳使用三(C₁-C₄-烷基)磷酸酯。磷化合物之所需量取決於各種參數，例如催化劑之類型及用量或例如設備之溫度，且須針對每一系統進行調節。較佳含量係以體積計之0.2至20

ppm，尤佳為以體積計之0.5至5 ppm。

本發明方法之較佳催化劑係活性組成包含鈮、磷及氧之全部彼等者。因此，例如，可使用不包含任何促進劑之催化劑，如(例如)US 5,275,996、US 5,641,722、US 5,137,860、US 5,095,125、US 4,933,312或EP-A-0 056 901中所述者。

就催化劑於本發明方法中之使用而言，可使用各種變體。在最簡單之情況下，使殼管反應器單元之所有反應區段裝有相同催化劑床。基於本發明目的，催化劑床係每單元體積平均具有相同組成及相同活性之催化劑材料。催化劑床可由相同催化劑之成型體、不同催化劑之混合物的成型體或經與惰性材料混合(即「經稀釋」)之(相同催化劑或不同催化劑之混合物)成型體組成。在第二變體中，於不同反應區段中使用不同催化劑床。因此，最佳在第一反應區段或一或多個前面反應區段中使用活性較差之催化劑床及在一或多個後面反應區段中使用活性較高的催化劑床。此外，亦可在同一反應區段中使用不同催化劑床。在此變體中，最佳在反應器入口附近處使用活性較差之催化劑床並在其下游使用活性較高的催化劑床。

個別反應區段可在以多區段殼管反應器之形式之殼管反應器中或在串聯連接之複數個殼管反應器中實現且亦可包含一或多個反應區段。就本發明而言，多區段殼管反應器係包含用於傳熱介質之至少兩個回路之殼管反應器，且可以針對性方式設定個別反應區段中之不同溫度。

【實施方式】

以下藉助實例闡述本發明。

實例：

實例*	操作時間	操作溫度 (鹽 浴)[°C]	反應管 之材料	根據DIN之 機械性質 的最低值	微結構結果
A(用於比較)	約76 000	400-435	St 37.8	未滿足	破壞
B(根據本發明)	約50 000	400-435	16Mo3	滿足	無破壞
C(用於比較)	約47 000	400-435	St 37.8	未滿足	破壞
D(根據本發明)	約68 000	400-435	1.4541	滿足	無破壞

在已操作約76 000 h的MAN反應器中由材料St 37.8製成之管體的常規測試中，發現在拉伸測試中確定之機械性質低於標準所需之最低值。微結構檢查顯示此強度下降之原因係不歸因於蠕變破壞之材料中溫度引起之微結構變化。然後取出反應器中不同位置處之管體並以相同方式檢查。可檢測所有檢查管之材料之上述變化。

由於此發現，將管體之檢查提供至在相同溫度範圍下操作但已操作不同時間之其他反應器。同樣地，在所示溫度範圍內核查配備有由其他材料製成的管體的領試反應器。首先，發現所述之材料效果不僅隨溫度變化，亦隨時間變化且由此可推導出對材料St 37.8隨時間所造成的破壞。其次，發現材料之上述不利變化僅在所示溫度範圍內之非合金鋼之情況下出現，而未在包含至少0.5重量%及/或至少0.25重量%Mo之鋼之情況下出現。基於檢查結果，非合金鋼不適用於>400°C之常用操作溫度下的MAN反應器。相比而言，以包含至少0.5% Cr及/或至少0.25% Mo之合金鋼為適宜。

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：99138742

※ 申請日：99.11.10

※IPC 分類：~~C07B~~

B01J18/52 (2006.01)

8/56 (2006.01)

C07C51/15 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於製備順丁烯二酐之殼管反應器

SHELL-AND-TUBE REACTOR FOR PREPARING MALEIC
ANHYDRIDE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於藉由非均相催化氣相氧化包含每分子具有至少4個碳原子的烴的進料流而製備順丁烯二酐之設備，該設備包括具有一束反應管之反應器以及一或多個泵及一或多個熱交換器，其中該等反應管中已引入其上發生該進料流與含氧氣流之放熱反應的固態催化劑，該等熱交換器係位於該反應器外且藉由鹽熔體形成之傳熱介質係經由該等交換器進而流經該反應器中該等反應管間之中間空間並吸收反應熱，而該鹽熔體之溫度在350至480℃之範圍內，其中該等反應管係由耐熱合金鋼所製成，該耐熱合金鋼包括至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬。

三、英文發明摘要：

An apparatus for preparing maleic anhydride by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of a feed stream comprising hydrocarbons having at least 4 carbon atoms per molecule, which comprises a reactor having a bundle of reaction tubes into which a solid-state catalyst over which the exothermic reaction of the feed stream with an oxygen-comprising gas stream takes place has been introduced and also one or more pumps and one or more heat exchangers which are located outside the reactor and through which a heat transfer medium formed by a salt melt flows through the intermediate space in the reactor between the reaction tubes and takes up the heat of reaction, with the temperature of the salt melt being in the range from 350 to 480°C, wherein the reaction tubes are made of a heat-resistant alloy steel which comprises either at least 0.5% by weight of chromium or at least 0.25% by weight of molybdenum or at least 0.5% by weight of chromium and at least 0.25% by weight of molybdenum, is proposed.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於藉由非均相催化氣相氧化包含每分子具有至少4個碳原子的烴的進料流而製備順丁烯二酐之設備，該設備包括具有一束反應管之反應器以及一或多個泵及一或多個熱交換器，該等反應管中已引入其上發生該進料流與含氧氣流之放熱反應的固態催化劑，該等熱交換器係位於該反應器外且藉由鹽熔體形成之傳熱介質係經由該等交換器進而流經該反應器中該等反應管間之中間空間並吸收反應熱，而該鹽熔體之溫度係在350至480°C之範圍內，其中該等反應管係由耐熱合金鋼所製成，其中該耐熱合金鋼包括至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬。
2. 如請求項1之設備，其中該進料流包含一種揮發性磷化合物且該固態催化劑包含釩、磷及氧。
3. 如請求項1或2之設備，其中該鹽熔體之溫度係在380°C至440°C之範圍內。
4. 如請求項1或2之設備，其中該鹽熔體包含鹼金屬硝酸鹽與鹼金屬亞硝酸鹽。
5. 如請求項1或2之設備，其中該鹽熔體具有硝酸鉀、亞硝酸鈉及硝酸鈉之混合物的共熔組合物，特定言之該鹽熔體包含53重量%之硝酸鉀，40重量%之亞硝酸鈉及7重量%之硝酸鈉。
6. 如請求項1或2之設備，其中正丁烷係用作為烴。
7. 如請求項2之設備，其中三(C₁-C₄-烷基)磷酸酯係用作揮

發性磷化合物。

8. 如請求項1或2之設備，其中除該等反應管以外，與作為傳熱介質之鹽熔體接觸之設備的所有其他組件亦由耐熱合金鋼所製成，其包含至少0.5重量%鉻或至少0.25重量%鉬或至少0.5重量%鉻及至少0.25重量%鉬。
9. 如請求項1或2之設備，其中該耐熱合金鋼額外地包括合金元素鈦、鈮及釩中之一或多種。
10. 如請求項1或2之設備，其中該殼管反應器具有兩個或多個含有不同活性之固態催化劑及/或不同溫度之由鹽熔體形成之傳熱介質的連續反應區段。
11. 如請求項1或2之設備，其中反應管，及若適宜除該等反應管以外之與作為傳熱介質之鹽熔體接觸之設備的所有其他組件係由以下耐熱合金鋼中之一種所製成：對應於EN材料號1.5415之材料縮寫16Mo3，對應於EN材料號1.7335之材料縮寫13 CrMo4-5或對應於EN材料號1.7380之材料縮寫10CrMo9-10或對應於EN材料號1.4541之材料縮寫X6CrNiTi18-10。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)