

申請日期: 28.9 ✓	案號: 88115153
類別: B01J 27/08, C07D 307/60, C07C 5/15	
(以上各欄由本局填註)	

公告本	發明專利說明書	531448
------------	----------------	--------

一、 發明名稱	中文	藉氣相氧化作用合成順丁烯二酐所用催化劑之製備方法
	英文	Process for preparing catalysts for the synthesis of maleic anhydride by gas-phase oxidation

二、 發明人	姓名 (中文)	1. 狄爾克·葛魯奇博士 2. 雷希爾德·包希 3. 姚齊穆·樓茲 4. 漢斯-尤爾根·衣拜勒博士
	姓名 (英文)	1. Dr. Dirk Groke 2. Richard Bosch 3. Joachim Lotz 4. Dr. Hans-Juergen Eberle
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國陶夫奇爾欣市瓦萊特諾路一號 2. 德國蓋爾梅令市甘豪夫爾路十號 3. 德國慕尼黑市慶格爾路四十四號 4. 德國慕尼黑市阿爾佛瑞德-庫賓路四十四號

三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商·電化工業聯合公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Consortium fuer elektrochemische Industrie GmbH
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國慕尼黑市斯勒史達特街二十號
	代表人 姓名 (中文)	1. 符藍克·繆勒博士
代表人 姓名 (英文)	1. Dr. Frank Mueller	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/09/03 198 40 224.4

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



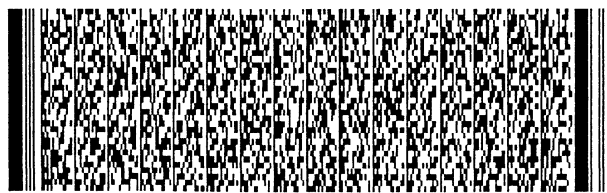
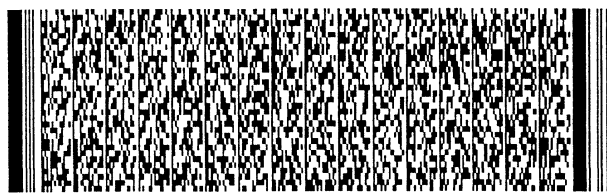
五、發明說明 (1)

本發明與藉飽和及／或不飽和 C_4 -烴類部分氣相氧化作用製造順丁烯二酐(MSA)所用催化劑之一種製備方法有關。

由 C_4 -烴類製備順丁烯二酐之方法業已公開20多年。實施該方法所用之催化劑係以磷酸氧釩(焦磷酸氧釩、釩-亞磷氧化物)為主要成分。該等磷酸氧釩係經由一催化劑先質製得，該催化劑先質可於水性或有機介質內製得。隨後在第二步驟或成形前，於反應器內原處或反應器外將該先質轉化成實際催化反應物質。

C_4 -烴與該催化劑之反應係在不同類型之反應器內實施。所用反應器係固定床體式、流動床體式及上升式反應器；在固定床體式反應器案例中，僅用未經支撐、以磷酸氧釩為主要成分之催化劑。歐洲專利EP-B 72381 及 WO-A 96/25230 中曾揭示亦使用塗被之催化劑。

先質可在水性介質或有機介質中製備。工業上以在有機溶劑中製備為佳。經驗證異丁醇(2-甲基丙烷-1-醇)適作溶劑或反應介質。與在有機介質內製備之催化劑相較，在水性介質內製備者之活性及選擇性極低。其差異肇因於水性介質內所製催化劑之比表面積較低。再者，使用有機溶劑對加工工程極為有利，例如：因生成物不溶於溶劑，所以製得之先質比較容易從反應混合物中分離出來。溶劑必須滿足許多先決條件。舉例言之，該溶劑必須不與製造磷酸氧釩所需之亞磷酸化合物發生反應。再者，其沸點必須在製造預期磷酸氧釩所保持之溫度範圍內。正如一般所



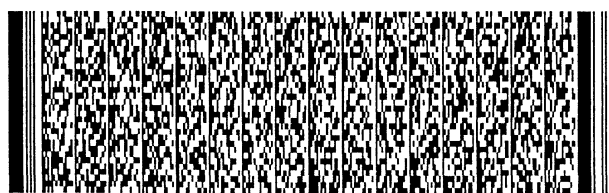
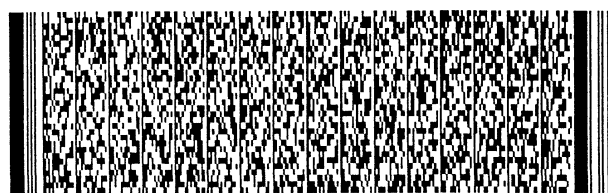
五、發明說明 (2)

習知者，反應溫度強烈影響催化劑形成速率。因反應通常係在沸騰溶劑內實施，所以溶劑之沸點扮演一個重要角色。該溶劑對於反應生成物之結構形態甚至形成之相類具有強烈之影響(杜艾；米亞克；應用催化劑學會通報第164期(1997年)，第141至148頁)。

所用含鈮起始化合物通常為五氧化二鈮。磷酸通常係用作含磷化合物。因標的化合物內鈮之氧化態為IV價，所以需要藉助於一適當還原劑實施還原作用。文獻中曾述及許多可作此用途之化合物。舉例言之，氣態氯化氫、草酸、苯甲醇、異丁醇、肼以及其他許多還原劑。還原劑之性能在反應中係扮演次要之角色。

美國專利US-A 4132670中曾述及一種製備磷酸氧鈮催化劑之方法。在此方法中，過氧化鈮在一醇(尤以異丁醇為佳)中反應生成鈮(IV)化合物。所用溶劑可影響鈮(V)變成鈮(IV)之反應。所以，磷酸鈮先質係用濃磷酸製得。製備先質反應混合物之含水量係一重要參數而且以反應混合物內之含水量較低為佳。

美國專利US-A 4382876中曾述及一種製備催化劑之方法，其中鈮(V)化合物及溶劑異丁醇係置於反應器內，還原劑亞磷酸則相對地加入少量。在該發明中，將鈮(V)化合物還原至鈮(IV)係藉助於第三級醇及亞磷酸之聯合還原作用。該製造過程中所生成之水分連同溶劑係利用許多次分批方式蒸餾出去。該方法之缺點是：反應混合物會繼續生成更多水分，該水分係於某時段以後方才蒸餾出去。因



五、發明說明(3)

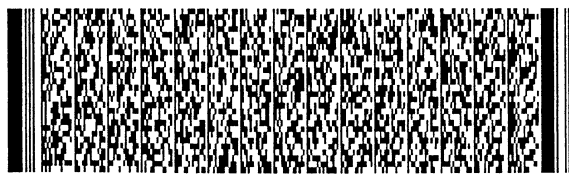
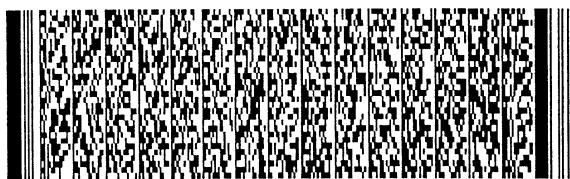
此，無法繼續保持低含水量，而導致未來催化劑之功能較差。

WO-A 95/29006 同樣地亦曾揭示一種製備磷酸氧釩催化劑之方法。其中釩(V)化合物係在異丁醇中與磷酸反應。在該方法中，為了吸收反應中所生成之水分，藉添加極濃之磷酸在反應混合物中以控制含水量。此處反應混合物中之總含水量係藉助於所用含磷化合物(85%磷酸、100%磷酸、106%磷酸或多磷酸)及藉助於反應中所生成之水分(藉將釩(V)化合物還原成釩(IV)化合物)而測定之。此方法之缺點是：成本高昂及濃磷酸及多磷酸之處理較為困難。

實施由起始物質反應以生成磷酸氧釩，原則上可採用下列諸方法：

1. 將釩(V)化合物還原成釩(IV)化合物，隨後與磷化合物反應生成磷酸氧釩(IV)，
2. 使釩(V)化合物與磷化合物反應生成對應之磷酸釩(V)，隨後將其還原成磷酸氧釩(IV)，或
3. 實施還原作用並同時與磷化合物反應而生成磷酸氧釩(V)。

反應完成後，懸浮(或溶解)之磷酸氧釩係藉適當方法(例如：過濾或蒸發)自反應混合物中分離出來，並更進一步加以烘乾及轉化(例如：煨燒或活化)成活性催化劑。為使用於固定床體反應器內，在煨燒之前或之後實施成形，例如：壓片或擠壓成形。催化劑成形之另一方法是：如同



五、發明說明 (4)

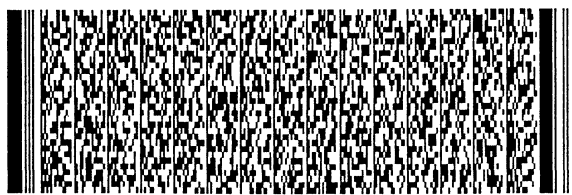
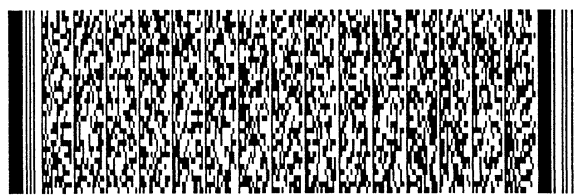
其他程序亦採用之被覆催化劑之製造，例如：自鄰-二甲苯或萘合成酞酐。

先質之煨燒，亦即將其轉化為實際催化劑之工作，可在反應器外或在將 C_4 -烴類轉化為順丁烯二酐之反應器內原處實施。

美國專利US-A 4382876曾揭示一種方法，其中第一步驟製得之先質係在第二步驟於反應器內轉化成實際催化劑。為避免催化劑中產生熱點，該先質係以低於 $1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率加熱而予以活化。該原處煨燒作用係在有 C_4 -烴類及空氣存在及先質加熱至 450°C 至 510°C 溫度下實施。維持該溫度12至72小時之後，再將該煨燒後之材料加以徐徐冷卻。

該方法之主要缺點是：催化劑之最終活性必須經歷數百小時之後方可達成。

除上述煨燒方法外，反應器外活化法亦經公開。WO-A 95/29006中曾述及一種煨燒方法，其中先質係在空氣、水蒸氣及惰性氣體之環境中實施反應。此處該先質係以低於 $1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率，歷經許多步驟而熱至 350°C 至 550°C 。保持該溫度2至8小時，所得鈦之平均氧化態低於+4.5。美國專利US-A 5185455中曾揭示一種類似之反應器外煨燒法。此處該經製片之先質係在一特定氣體環境內分段加熱至 425°C （初溫急劇昇至 250°C ）並保持此溫度歷時6小時。煨燒氣體之氧及水含量對該催化劑之未來功能扮演一重要角色。

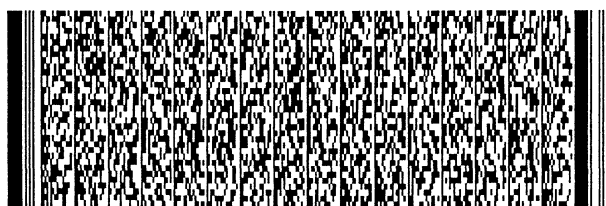
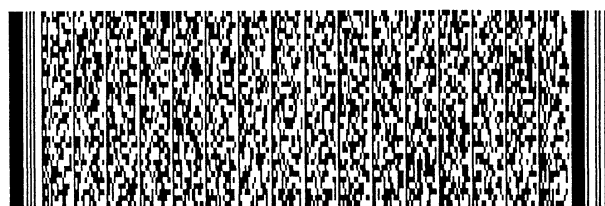


五、發明說明 (5)

該等方法符合經濟利益，蓋因其不會像反應器內原處煨燒法，不致在低產率情況下佔用反應器達許多週直至催化劑完全活化為止。再者，該先質可分作若干小批於反應器外實施煨燒，並作連續品質監控，所以整批催化劑將不致有損失之風險。反應器外煨燒可使先質最佳活化以生成活性催化劑所需之條件(例如：氧含量及溫度)設定得更均勻可靠。相反地，舉例言之，固定床體反應器內原處煨燒則導致反應器橫截面方向或沿反應器管縱長方向催化劑之轉化不均勻。

先質之反應器外煨燒通常係在特定氣體環境(氧、惰性氣體及水蒸氣之氣體混合物)中實施且使用精確設定之溫度程式。與反應器內原處煨燒之催化劑相較，用此方法製得之催化劑可立即具有充分的活性。氧含量(用以控制鈳之平均氧化態)，爐內環境中水分之濃度及溫度程式之參數(溫度驟昇之陡度、最終溫度及保持時間)對所製催化劑功能之影響極為重要。

為控制該等催化劑之催化性能，美國專利 US-A 4132670，歐洲專利 EP-A 0458541，德國專利 DE-A 3018849(US-A 4251390)，WO-A 93/01155，US-A 5288880 中曾建議添加許多不同濃度之化合物作為促進劑或摻質。舉例言之，所用化合物係鉬、鋅、鐵、鈷、鋰、鈾、鋳、鈹及鉻之化合物，其中曾述及鈳原子數：促進劑元素之比值為1:0.2至1:0.001。於製造過程中促進劑可在不同時段加入。促進劑係採用在製造先質反應過程中添加之技



五、發明說明 (6)

術(促進劑均勻分佈在先質內)或採用將促進劑塗被在預先合成之先質表面上之其他飽和法。

為控制所製催化劑之結構，歐洲專利EP-A 0151912中曾述及使用界面活性、醇修飾之物質，例如：碘化氫、二氧化硫或發烟硫酸。

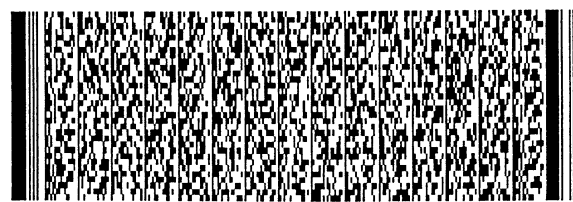
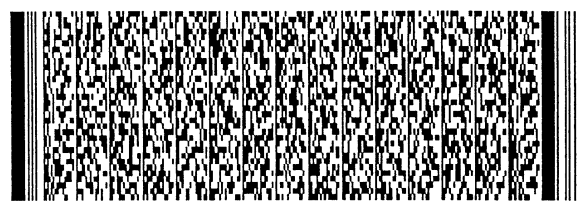
除使用促進劑之外，亦曾述及將惰性物質混入以控制催化劑活性。惰性添加劑之實例是：二氧化矽、二氧化鈦及碳化矽。該等物質通常係在先質完全合成之後及催化劑成形之前添加。

再者，晚近亦曾述及使用添加劑以控制所用成形催化劑之孔洞結構。舉例言之，若干量之高烷酸係於成形前加入烘乾之先質內。在另一加工步驟中，於成形後，最後，再將該等物質自成形體移除，結果可達成特定之孔洞結構。

上述用以製備合成順丁烯二酐所需催化劑之方法均有許多缺點。舉例言之，以氯化氫氣體還原鈮(V)將造成工廠內裝備更加腐蝕。所形成之廢氯氣及氯化物廢物必須花費極大之成本予以處置且間或污染到先質。另一缺點與反應期間生成之大量水分有關。既有技術所述自反應混合物中移除水分之方法會損及未來催化劑之功能或僅在困難及高成本之情況下方可實施，例如：使用多磷酸。

所以本發明之目的係發展一種製備藉氣相氧化作用合成順丁烯二酐所用催化劑之方法，該方法無上述缺點。

藉飽和及/或不飽和 C_4 -烴類氧化作用以合成順丁烯



五、發明說明 (8)

例如：苻醇或異丁醇)與一可移除所形成及/或引進之水分之輔助劑(所謂的“共沸添加劑”)所形成之混合物內。將該懸浮液加熱至沸點之後，添加一亞磷酸與磷酸之混合物。作為鈮(V)化合物，最好使用五氧化二鈮。其他鈮(V)化合物，例如：其氧基氯化物亦可使用。

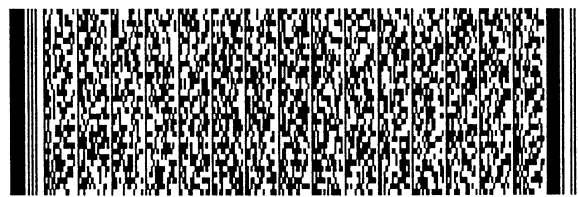
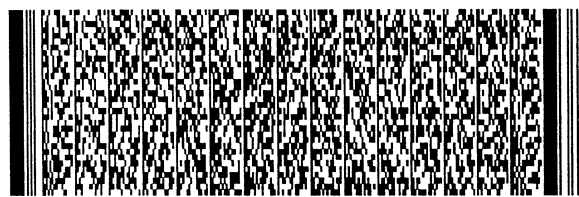
亞磷酸及磷酸係用作磷成分。亞磷酸既是鈮(V)之還原劑亦是磷之來源。所以無需使用其他還原劑。製備該混合物所用之亞磷酸以固態者為佳，但呈溶液狀者亦可。磷酸之純度/濃度以85至100%重量比者為佳，尤以85%重量比者更佳。磷酸混合物係將亞磷酸溶解在磷酸中而製成，假若適當，略予加熱。該 H_3PO_3 / H_3PO_4 混合物之莫耳混合比為1:1至1:2.5，尤以1:1.5至1:2.0更佳。

鈮化合物及磷化合物之使用量以鈮：磷原子個數比值為1:0.9至1:2.0較佳。如此製得之鈮-磷化合物，其平均鈮氧化態為3.85至4.3，經隔離之化合物中，鈮-磷莫耳比值為1:0.9至1:1.1。

該亞磷酸及磷酸之混合物係在五氧化二鈮/溶劑懸浮液達到沸點之後立即加入。如其他專利所述之“預先還原期”並未採用。

磷成分之添加工作完成後，使反應混合物繼續實施回流作用4至24小時，尤以12至20小時更佳。

實施反應所用之溶劑係異丁醇(2-甲基丙烷-1-醇)。但亦可使用其他沸點約 $100^{\circ}C$ 之情性溶劑，例如：甲苯。有關本發明方法之最重要一點是：必須使用少量結構修飾

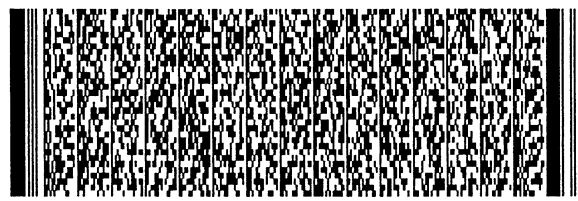
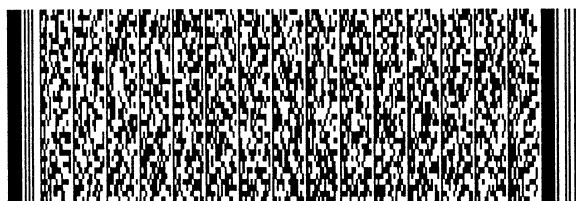


五、發明說明 (9)

劑。

下列諸類化合物可用作結構修飾劑：單官能及多官能醇類，例如：乙二醇、1,3-丙二醇，正-己醇、二苯基甲醇，尤以苄基醇及阿爾伐-亞米加-烷二醇更佳，單官能及多官能胺類，例如：正-丙胺、異丁胺、伸乙二胺，尤以正-癸胺及伸丙二胺更佳，有機磷酸酯，例如：磷酸丁基酯、磷酸二丁基酯、磷酸三甲基酯，尤以磷酸三丁基酯更佳，亞磷酸酯或磷酸酯，例如：甲基磷酸、亞磷酸三甲基酯、二丁基磷酸，尤以亞磷酸三丁基酯更佳，或該等化合物之混合物。由於其具有特殊化學結構，該等化合物可摻入(插入)先質之層結構內而影響該等物質之結構(形態)，亦即所形成瑕疵之種類及數目。結構修飾劑與所用鈳之莫耳比為0.1至10%。所需數量甚小，因此本方法與其他諸多製備方法截然不同，蓋因該等方法中，添加量(尤其添加苄基醇)鈳：添加劑之莫耳比為1:0.5至1:1.0。該添加物質係用作還原劑；使用少量結構修飾劑之效果則未述及(歐洲專利EP-A 0151912)。

此外，於反應混合物內另添加“共沸添加劑”。該等添加物可將反應期間形成之水自反應混合物中移除。許多物質可用作共沸添加劑。一般言之，所用者係僅與水略微互溶之非極性化合物，例如：烷基芳烴及環烷類。基於其獲得之容易程度，最好使用甲苯、二甲苯、環己烷及苯。其中以用環己烷作為共沸添加劑最佳。於異丁醇內之添加量，以佔所用溶劑之5至15%容積比為佳，尤以8至12%容積



五、發明說明 (10)

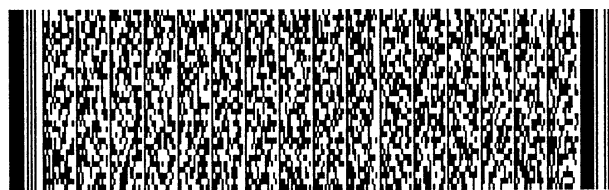
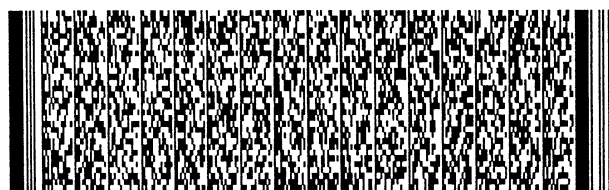
比更佳。

於反應混合物沸騰期間，經由一外管路將溶劑、共沸添加劑及反應水所形成之三元混合物連續地自反應器內取出。於該管路內，將該三元共沸液送至一容器內，使該兩相冷凝液分離，而將富水相移除。耗於水中之溶劑及共沸添加物之混合物則再循環至反應器內。分離工作完成後，再循環混合物之殘留含水量低於0.5%容積比。該程序可確保反應混合物之含水量經常保持低於0.5%容積比。就成品催化劑之選擇性及轉化率而言，此乃一重要標準。

依照本發明製備先質期間，必要時，亦可實施催化劑摻雜工作。實施催化劑摻雜工作之方法甚多。其中一種是：於有機溶劑混合物內，依照鈦：摻雜元素原子數目比1:0.1至1:0.001，添加元素鈾、鎢、鈹、鉻、鈷、鎳、鐵、鋰、鈿、鋳、鈾及鋅(尤以鈾、鉻、鈹、鈷、鋅、鋰及鈿更佳)等金屬化合物之可溶性化合物。另一種方法是：於反應完成之後及烘乾或分離之前，立即摻以形成之催化劑先質。為達成摻質之均勻分佈亦必須使用可溶性化合物。可溶性化合物之實例是：上述金屬之氯化物、碳水化合物、乙醯基醋酮酸鹽、醋酸鹽及硝酸鹽。

回流時間終止時，將該先質加以分離。此可藉過濾及隨後之烘乾而達成。尤以將所得懸浮液加以噴乾則特別有利。

先質經烘乾後，可直接用以作進一步處理製造被覆催化劑、流體化催化劑床體所用之催化劑或固定-床體反應



五、發明說明 (11)

器之未經支撐之催化劑。為達成此目的，須將該先質變成適於各應用場合之形狀。舉例言之，該項成形工作可藉造粒、低度聚合、擠壓成形或類似之方法而達成。成形方法之種類及所得催化劑之形狀及性能不影響該方法之實用性。舉例言之，為實施成形工作，可添加若干足以影響原料成形性及流動性之輔助劑。舉例言之，可用之輔助劑是：石墨、高級烷基酸（例如：硬脂酸）、聚乙二醇及矽石、或其混合物。舉例言之，催化劑本體之可能形狀是：柱狀、球狀及環狀。

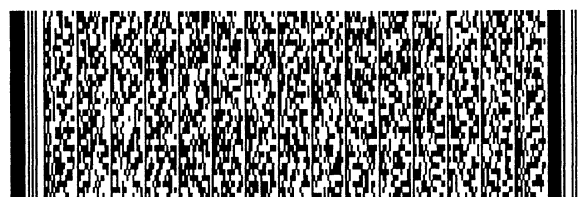
無論其所成形狀為何，隨後該先質均須施以煨燒，將其變成具有實際催化活性之形狀。煨燒作用可在反應器內原處或反應器外實施。反應器外煨燒法較為合意，蓋因如此製得之催化劑於完成加工後可立即使用。無需如同在反應器內原處煨燒花費太久活化步驟。

此處所述方法中實施之煨燒作用，最好使用經烘乾、粉狀或一定形體之先質，依照下列方式實施之：

該先質係經導入一適當之烘爐系統內，例如：流動床體爐（若係粉狀）或盤式或管式爐（若係成形體），該系統裝有計量氣體及管制溫度經歷時間之裝置。下述參數與未經支撐之催化劑之反應器外煨燒作用有關：

第一煨燒步驟：使爐室惰性化

第一步，用一惰性氣體，在 20°C 至 100°C 溫度下，使爐室惰性化。惰性氣體以使用氮為佳。使該系統具有惰性所用時間及惰性氣體數量必須適當，以確保烘爐系統之殘



五、發明說明 (12)

留氧含量低於5%容積比。

第二煨燒步驟：加溫梯坡1

在次一步驟內，將一氧含量為5%容積比至20%容積比之混合氣體導入該烘爐系統，隨後以5°C/分鐘至20°C/分鐘之速率(加溫梯坡1)將烘爐溫度提昇至溫度150°C至250°C(最終溫度1)。必要時該溫度可保持長達3小時。

第三煨燒步驟：加溫梯坡2

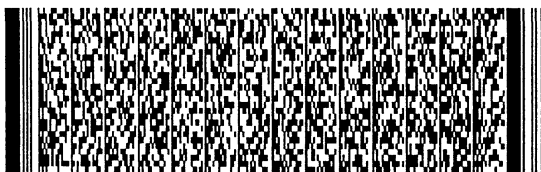
抵達最終溫度1及保溫時間結束後，使用加溫梯坡2繼續加熱該系統至最終溫度2為200°C至300°C。加熱速率為1°C/分鐘至10°C/分鐘且送入烘爐系統之氣體混合物包含之成分有氧、水蒸氣及惰性氣體，其中氧含量為5%容積比及水含量為50%容積比。達到最終溫度之後，在此步驟內亦可保溫長達3小時。

第四煨燒步驟：加溫梯坡3

抵達最終溫度2及保溫時間結束後，使用加溫梯坡3繼續加熱該系統至最終溫度3為380°C至460°C。此處所用者係具有對應於加溫梯坡2組成分之氣體混合物。加熱速率為0.1°C/分鐘至3°C/分鐘。在保持該氣體組成分之情況下，保持該最終溫度2至8小時。

第五煨燒步驟：冷卻階段

第四煨燒步驟結束之後，在惰性氣體籠罩下，將該烘爐系統冷卻至環境溫度。當溫度降至100°C以下時，可打開烘爐系統並可取出催化劑。將該催化劑儲存在緊密封閉之容器內。



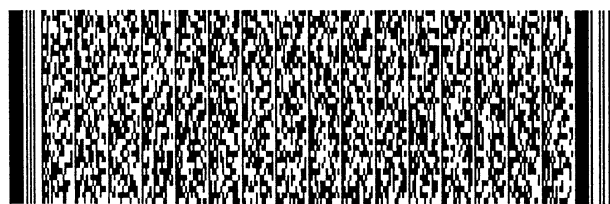
五、發明說明 (13)

於煨燒期間添加水蒸氣非常重要，蓋因其對先質轉化為催化活性焦磷酸氧釩之程度具有正面影響。凡未經水蒸氣處理之試樣，其催化功能非常低。空氣係一合意之含氧氣體。藉將空氣與一惰性氣體(尤以氮為佳)加以混合可有利地達成各個煨燒步驟所需之氧濃度。可用之空氣、惰性氣體及水蒸氣之氣體混合物，其容積混合比為0.1至0.5：0.1至0.5：0.0至0.8。

此處所用煨燒法與既有技術者之明顯差異在所用之溫度加溫梯坡。為縮短煨燒加工時間，利用一遠較引證作比較者陡峭之溫度加溫梯坡，將該烘爐系統加熱至溫度150℃至250℃。在本專利申請案中，所用溫加溫梯坡係1至10℃/分鐘。此加熱速率10倍於既有技術者，可使煨燒加工較其他類似方法省時，操作更加經濟有效。在各個煨燒階段，氣體組成分另有不同。

茲舉例將製備順丁烯二酐催化劑之方法加以說明如下：
實驗例1：依照本發明方法製備順丁烯二酐催化劑

於一附有攪拌器、溫度計、滴液漏斗及水分離器之4公升燒瓶內，在不停攪入一2500毫升異丁醇、250毫升環己烷及16.2公克苺基醇(作為結構修飾劑)混合物之情況下，導入272.8公克五氧化二釩。將該混合物熱至沸點之後，經由滴液漏斗，將一由90.4公克亞磷酸溶解於225.7公克85%濃度磷酸所形成之溶液加入，歷時2小時。於添加該磷酸混合物之同時，藉助於水分離器，將隨該酸混合物帶入之水及反應所形成之水移除。該等回流條件連同水分之同



五、發明說明 (14)

時移除工作繼續維持16小時。此期間，反應混合物之顏色徐徐自橙色經綠色而變成淡藍色。於實施回流期間，藉助於水分離器，分離出97公克之水相部分。於16小時結束之後，將水分離器代之以冷凝器，總共將約1700毫升之溶劑蒸餾出去。於一真空烘箱內，在100至150℃溫度下將如此製得之生成物(先質)加以烘乾。所得先質約為550公克。

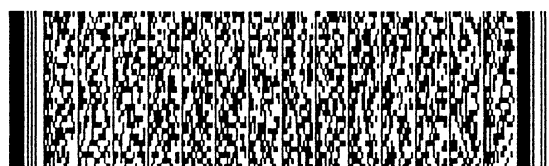
將該先質材料進一步加工以製造成形體。為達成此目的，於250公克烘乾先質粉末內添加10公克石墨，並將該等粉末加以徹底混合。所加石墨必須均勻分佈於該組成物內。完成混合後，利用一製粒機(費特埃克沙克塔 E1)製成直徑5公厘、高5公厘之圓柱體。該等圓柱體之重量約為120毫克。

該等成形體實施煨燒所用溫度及氣體組成分／流量程序詳如表1：

表1：實驗例1煨燒程序

步驟	加溫梯波	保溫時間 分鐘	最終溫度 °C	氣體組成分	總氣體流量 公升／小時
	°C／分鐘			空氣： 氮：水蒸氣	
1. 使烘爐惰性化	-	30	20	- : 1 : -	400
2. 加溫梯坡 1	10	-	150	1 : 1 : -	400
3. 加溫梯坡 2	5	-	250	0.5 : 0.5 : 1	400
4. 加溫梯坡 3	0.5	240	420	0.5 : 0.5 : 1	400
5. 冷卻	未經加速冷卻 之自由冷卻	-	20	- : 1 : -	400

順丁烯二酐催化劑催化性能之測定：



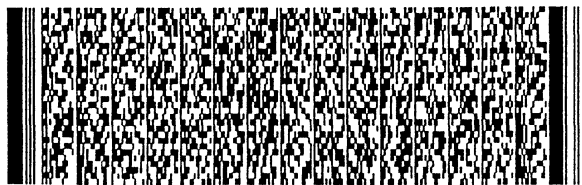
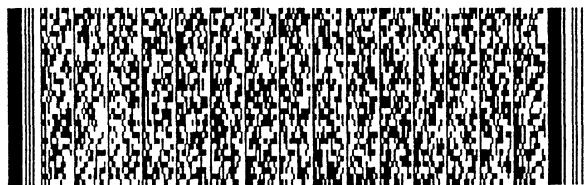
五、發明說明 (15)

於一電熱管式爐內將一11公分長之待催化劑床體(床體體積：31.2毫升)置入一石英管(內徑：19公厘)內。記錄催化劑之重量。此外，於床體內置一熱電偶(鎳／鉻鎳)以便量測反應溫度。用一流速計或流量調節器(布魯克斯，程式：5850E)以計量空氣及丁烷等氣體。實施該等實驗所用之空氣流量為600標準毫升/分鐘及正-丁烷流量為5標準毫升/分鐘，對應於丁烷濃度為0.83%容積比及氣體空間速度為1165/小時。於一定時間內將所製順丁烯二酐收集在一充水之洗瓶內，利用酚酞作指示劑，以0.1當量濃度之氫氧化鈉溶液滴定之，測其量之大小。將可冷凝成分移除之後，藉助於活門之適當開關，利用一火焰游離偵檢器(FID，修改式荷萊特-帕卡德HP 5890 II氣體層析儀)將入口氣體混合物及出口氣體加以分析並進而測定其轉化率。由單位時間形成順丁烯二酐之量及該時間內丁烷之輸入量可算出產率、轉化率及選擇性。

轉化率、產率及選擇性係由下列關係求得：

$$U[\%] = \frac{\text{Int}(\text{ein}, C_4) - \text{Int}(\text{aus}, C_4)}{\text{Int}(\text{ein}, C_4)}$$

產率：



五、發明說明 (16)

$$A[\% \text{ 莫耳比}] = \frac{n(\text{aus, 順丁烯二酐})}{n(\text{ein, } C_4)}$$

$$= \frac{\text{消耗量}(0.1 \text{ 當量濃度氫氧化鈉/毫升})/2}{V(\text{ein, } C_4) \times t}$$

選擇性：

$$S[\%] = A/U$$

因還原過程中體積變化僅幾個百分點且除一氧化碳及二氧化碳外所形成之副產品甚少，產率之計算可依照上述方程式實施。

所用符號之說明：

U：轉化率

A：產率

S：選擇性

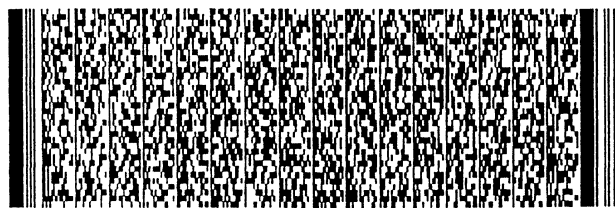
Int(ein/aus, X)：在入口或出口處火焰游離偵檢器信號之強度

n(ein/aus, X)：在入口或出口處成分X之莫耳數。

V(ein, C₄)：正丁烷之氣體流量莫耳/小時 =

C(ein, C₄) × V(ein, 總數)

C(ein, C₄) = 0.83 容積比，V(ein, 總數) = 27 毫莫耳/小時 = 605 標準毫升/小時



五、發明說明 (17)

t = 反應時間，小時

所形成之副產品及其濃度可藉助於離子層析儀將洗滌水加以分析即可測定。實施試驗期間須注意催化劑溫度未超過 480°C ，否則將損及催化劑。為評估催化劑，爐溫經加以調節俾獲致最高產率。產率最高情況下之溫度及轉化率係用以評估該等催化劑。

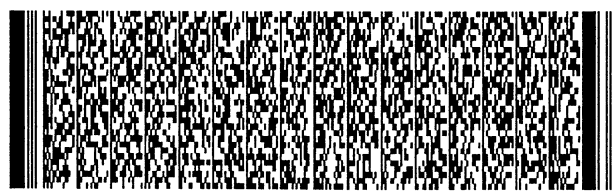
實驗例2(比較例)：依照WO-A 95/29006中所述製備順丁烯二酐催化劑

在加熱之情況下，於一附有攪拌器、溫度計、回流冷凝器之四頸、10公升燒瓶內，置入一6480毫升(=5196公克)異丁醇及720毫升(=750公克)苄基醇之混合物。在不停攪拌下，將670公克五氧化二釩加入該混合物。將該反應混合物加熱至回流並保持該等情況歷時3小時。隨後，將該混合物冷卻至約低於沸點 20°C ，再將816公克新製106%濃度磷酸加入。繼將如此製得之混合物加熱至回流並保持該等情況歷時16小時。於16小時結束後，將該反應混合物冷卻至約 50°C 並加以過濾。將所得淡藍色濾餅移至碟內並於對流式烘箱內，在 150°C 溫度下烘乾10小時。製得約1300公克灰藍色催化劑先質粉末。

輕壓經烘乾之粉末通過一65篩目之篩網，再混以約4%重量比之石墨，於一製粒機(費特埃克沙克塔 E1)內壓製成 4×4 公厘圓柱粒。

在下列情況下將如此製得之圓柱粒加以煨燒。

將100毫升先質圓柱粒置入管式烘爐內一直徑5公分玻



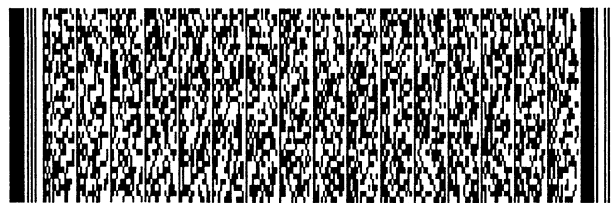
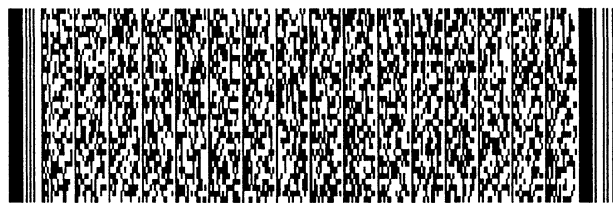
五、發明說明 (18)

璃管內。加溫程序開始前，將160公升/小時、氧含量為5%容積比之空氣/氮混合物通入該烘爐。之後，以0.5°C/分鐘之加熱速率將該烘爐系統加熱至150°C。達到150°C之後，變換氣體混合物之組成分，俾所用之氣體混合物包括：25%容積比之空氣、25%容積比之氮及50%容積比之水蒸氣。再將溫度增至420°C並保持該溫度歷時4小時。冷卻後，依照實驗例1所述方法測試該催化劑之催化功能。

實驗例3：(比較例)：依照歐洲專利EP-A 0036623(美國專利US-A 4382876)中所述製備順丁烯二酐催化劑

將103.3公克亞磷酸及352.8公克濃度85%之磷酸溶解於2.8公升異丁醇內。將327.4公克五氧化二釩混入所得溶液中並將該反應混合物加熱至沸點。自回流中取得約500毫升冷凝液，歷時30至60分鐘。隨後將該混合物保持在回流情況下再5小時。冷卻至環境溫度之後，將其加以過濾，並在減壓(25至50百帕斯卡)及溫度130°C之情況下將該淡藍色反應生成物烘乾12小時。如此則製得約680公克灰色催化劑先質粉末。之後，將該粉末混以3%重量比之石墨並壓製成直徑5公厘高5公厘之圓柱粒。

在此方法中，先質之煨燒係依照下列方式在領試反應器內原處實施：將催化劑先質圓柱粒裝入反應管內(裝填高度：240公分，內徑：25公厘)。隨後將500公升/小時之空氣通過催化劑並將反應器熱至200°C。於空氣通過反應器之同時，將溫度自200°C升高至330°C，歷時26小時。達到330°C之後，以1700/小時之空間速率，將包括C₄-烴類，



五、發明說明 (19)

濃度為1.45%容積比之氣體混合物(約70%容積比之丁烯，30%容積比之正-丁烷)通過該催化劑。該爐溫僅增至熱點溫度達500°C為止。隨後以同濃度之丁烷/空氣混合物替代C₄/空氣混合物。轉換為丁烷/空氣混合物時熱點溫度下降，所以爐溫必須加以調節直至熱點溫度回復為500°C為止。將此溫度保持24小時，並於丁烷/空氣混合物不變之情況下將空間速度自1700/小時增至2300/小時。該催化劑在8至14天內實施進一步之活化作用，此期間必須特加注意俾丁烷之轉化率不超過90%。經由爐溫將轉化率加以調節。

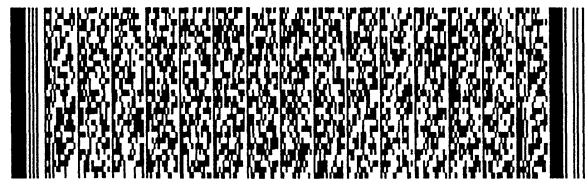
該等比較例之實施，係使用以上述方法活化之催化劑，於實驗室反應器內，依照實驗例1所述方法。

實驗例4：利用胺類作為結構修飾劑依照本發明之方法製備順丁烯二酐催化劑：

利用實驗例1所述之方法實施催化劑之製備。但，於異丁醇及環己烷之混合物中添加27.8公克1-氨基癸烷以替代苄基醇(鈦：氨基癸烷=1：0.05)。其精製及分析鑑定工作則依照實驗例1所述之方法實施。

實驗例5：利用磷化合物作為結構修飾劑依照本發明之方法製備順丁烯二酐催化劑：

利用實驗例1所述之方法實施催化劑之製備。在此案例中，結構修飾劑之添加係方便地經由磷酸混合物。將37.5公克磷酸三丁基酯(鈦：磷酸三丁基酯=1：0.05)加於磷酸混合物內，並依照實驗例1所述之方法將所得混合物



五、發明說明 (20)

加入反應混合物內。其精製及分析鑑定工作則依照實驗例1所述之方法實施。

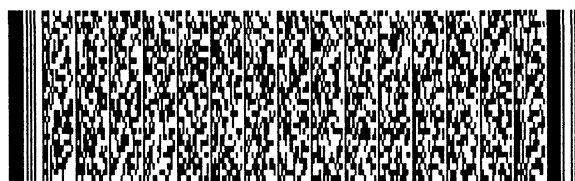
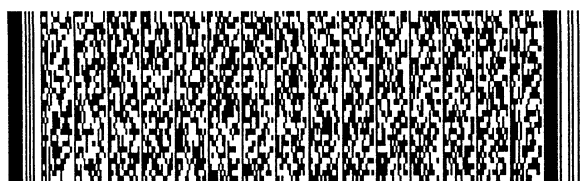
實驗例6：利用添加促進劑依照本發明之方法製備順丁烯二酐催化劑：

a) 催化劑之製備依照實驗例1所述之方法實施。在此案例中，使用一可溶於所用溶劑混合物之鈷化合物[例如：乙醯基醋酮酸鈷= $\text{Co}(\text{acac})_2$]作為促進劑。於實驗例1之溶劑中添加15.43公克乙醯基醋酮酸鈷 $[\text{Co}(\text{acac})_2$ ，其中 acad =戊烷-2,4-二酮，乙醯基丙酮]，對應於鈷：鈷之比值為1：0.02。其餘之反應及精製與分析鑑定係依照實驗例1所述之方法實施。

b) 在此實驗例中，曾述及用一摻質將先前製得之催化劑先質加以浸漬。依照實驗例1所述之方法製得催化劑先質之後，在利用烘乾作用移除溶劑之前，於反應混合物內添加由15.81公克乙醯基醋酮酸鋅 $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$ 溶於100毫升異丁醇所形成之溶液，對應於鈷：鋅之比值為1：0.02。混合後，利用烘乾法將該反應混合物加以精製。其進一步之精製及煨燒工作係依照實驗例1所述之方法實施。

由方法1至3所製順丁烯二酐催化劑之比較試驗：

待鑑定之催化劑係由實驗例1至3所述之方法製得(包含活化作用及煨燒作用)。試驗本身係依照實驗例1所述之方法於實驗室反應器內實施。在每個案例中，烘爐系統之溫度係經加以改變至達成最高產率為止。試驗結果(在最高產率之情況下)詳如下表：



五、發明說明 (21)

表2：不同方法所製順丁烯二酐催化劑之功能比較

	方法1所製催化劑 (本發明)	方法2所製催化劑 (潘杜琪)	方法3所製催化劑 (惠爾斯)
爐溫(°C)	365	355	375
轉化率(%)	93.1	93.5	87.8
產率(%莫耳比)	59.2	57.8	52.7
選擇性(%)	63.6	61.8	60.0

上表清楚顯示本發明之製備方法遠較方法3為優。首先其優於方法3者為：在爐溫低10°C之情況下，產率高出6.5%莫耳比。同時，在最高產率之情況下約88%之較低轉化率亦顯示方法3所製催化劑之活性較低。

與方法2比較，本發明之方法1之優點較不顯著。但，由本發明所製催化劑得到之產率則高出1.4%莫耳比。若將催化劑所增加之總產量與催化劑之成本相較，該產率差異即顯得重要。由於產率提高，在催化劑之使用壽命限期內，上述產率差異將導致催化劑成本獲得補償。

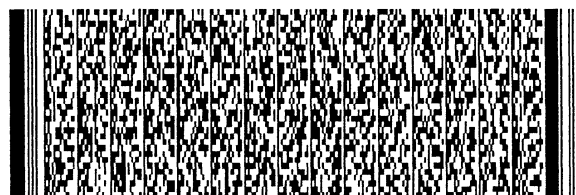
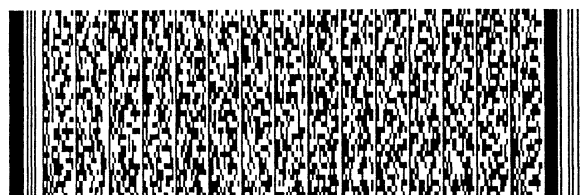
總之，該等實驗結果足以顯示本案所述製備方法之優越性。再者，避免使用高濃度多磷酸(如同方法2中)及不以亞磷酸作為還原劑，在處理工作方面極為有利。使用摻質或結構修飾劑(“模板”)可使催化劑之活性最符合需要。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉氣相氧化作用合成順丁烯二酐所用催化劑之製備方法)

藉飽和及／或不飽和 C_4 -烴類氧化作用以合成順丁烯二酐需用以磷酸氧釩為主要成分之催化劑，本發明與一種製備該等催化劑之方法有關，該方法係使釩(V)化合物與一溶劑混合物內亞磷酸及磷酸之混合物反應，其特徵是：亞磷酸／磷酸之比值為1:1至1:2.5，所用溶劑混合物包括異丁醇，一結構定型劑(選自一個由單官能及多官能醇、單官能及多官能胺、磷酸、亞磷酸及磷酸之有機酯所組成之族群)及一共沸添加劑(選自一個由烷芳族及環烷族所組成之族群)，其中釩與結構定型劑之莫耳比為10:1至100:1，反應水連同共沸添加劑係於沸點溫度下蒸餾出去，隨後將如此製得之先質予以煨燒。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing catalysts for the synthesis of maleic anhydride by gas-phase oxidation)

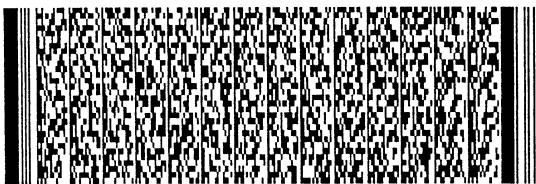
The invention relates to a process for preparing catalysts based on vanadyl phosphates for the synthesis of maleic anhydride by oxidation of saturated and/or unsaturated C_4 -hydrocarbons by reacting a vanadium (V) compound with a mixture of phosphorous and phosphoric acids in a solvent mixture, characterized in that the H_3PO_3/H_3PO_4 ratio is from 1:1 to 1:2.5, the solvent used is a mixture of isobutanol, a structure former selected from the group consisting of monofunctional and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉氣相氧化作用合成順丁烯二酐所用催化劑之製備方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing catalysts for the synthesis of maleic anhydride by gas-phase oxidation)

polyfunctional alcohols, monofunctional and polyfunctional amines, organicphosphates, phosphites and phosphonates, and an entrainer selected from the group consisting of alkylaromatics and cycloalkanes, where the molar ratio of vanadium to structure former is in the range from 10:1 to 100:1, and the ater of reaction together with entrainer is continuously distilled off at the boiling point and the precursor obtained in this way is subsequently subjected to a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉氣相氧化作用合成順丁烯二酐所用催化劑之製備方法)

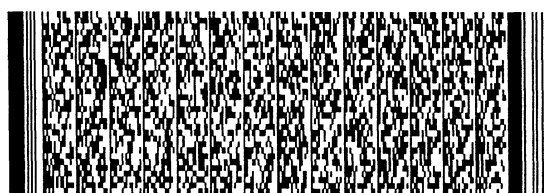
英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing catalysts for the synthesis of maleic anhydride by gas-phase oxidation)

calcination.



六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鈳化合物及磷化合物之使用量適當，俾鈳：磷之原子個數比為1:0.9至1:2.0且如此製得之鈳-磷化合物中，鈳之平均氧化態為3.85至4.3，在隔離之化合物中，鈳：磷之莫耳比為1:0.9至1:1.1。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用結構修飾劑中包括一種或更多種化合物，該等化合物係選自一個族群，該族群包括：乙二醇、1,3-丙二醇，正-己醇、二苯基甲醇、苄基醇、阿爾伐-亞米加-烷二醇、正-丙基胺、異丁基胺、乙二胺，正-癸基胺、丙二胺、磷酸丁基酯、磷酸二丁基酯、磷酸三甲基酯、磷酸三丁基酯、甲基膦酸、亞磷酸三甲基酯、二丁基膦酸及亞磷酸三丁基酯。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所添加之共沸添加劑中包括一種或更多種化合物，該等化合物係選自一個族群，該族群包括：甲苯、二甲苯、環己烷及苯。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中反應混合物內所加由鉬、鎢、鈹、鉻、鈷、鎳、鐵、鋰、鈾、鋳及鋅等元素之可溶性化合物所形成之一種或更多種摻質中，鈳：摻質元素之原子個數比為1:0.1至1:0.001。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所得化合物經烘乾後，摻以一種或更多種輔助劑(以石墨為佳)，並藉製粒、低聚合作用、擠壓成形製成適當之成形體。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中如此製得之成形體，係在特定氣體濃度及溫度之情況下，藉助於反應器外

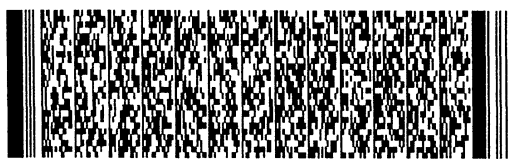


六、申請專利範圍

或反應器內原處實施適當之煨燒作用，轉化成活性化合物。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於溫度程序開始之前，先用惰性氣體使煨燒系統具有惰性，俾達成氧含量低於5%容積比。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中溫度程序終止後，該煨燒系統係在惰性氣體籠罩下冷卻至溫度低於100°C。



五、發明說明 (7)

10年5月10日修正
補充

二酞需用以磷酸氧釩為主要成分之催化劑，本發明提供一種製備該等催化劑之方法，該方法係使釩(V)化合物與一溶劑混合物內亞磷酸及磷酸之混合物反應，其特徵是：亞磷酸／磷酸莫耳比為1：1至1：25，所用溶劑混合物包括異丁醇、一結構定型劑(選自一個由單官能及多官能之醇類及單官能及多官能之胺類、磷酸、亞磷酸及磷酸之有機酯所組成之族群)及一共沸添加劑(選自一個由烷芳族及環烷族所組成之族群)，其中釩與結構定型劑之莫耳比為10：1至100：1，反應水連同共沸添加劑係於沸點溫度下除去，(回流之殘留水含量及反應混合物中從而產生之殘留水含量低於0.5容積比)，隨後將如此製得之先質予以煨燒，所使用之溫度程序包括3個加溫梯坡如下：

→加溫梯坡1：起始溫度為 $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ，加熱速率=5至 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=100至 250°C ，保溫時間=0至3小時，

→加溫梯坡2：起始溫度為加溫梯坡1之最終溫度，加熱速率=1至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=150至 300°C ，保溫時間=0至3小時，

→加溫梯坡3：起始溫度為加溫梯坡2之最終溫度，加熱速率=0.1至 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=380至 460°C ，保溫時間=2至8小時，

在上述加溫梯坡期間，所用之氣體混合物之空氣、惰性氣體及水蒸氣之容積混合比為0.1至0.5：0.1至0.5：0.0至0.8。

釩(V)化合物係懸浮在由影響磷酸氧釩結構之品劑(



六、申請專利範圍

1. 一種藉飽和及／或不飽和 C_4 -烴類氧化作用以合成順丁烯二酐所需以磷酸氧鈮為主要成分之催化劑之製備方法，其中係使鈮(V)化合物與一溶劑混合物內亞磷酸及磷酸之混合物反應，其特徵是：亞磷酸／磷酸之莫耳比值為1：1至1：2.5，所用溶劑混合物包括異丁醇，一結構定型劑(選自一個由單官能及多官能醇、單官能及多官能胺、磷酸、亞磷酸及磷酸之有機酯所組成之族群)及一共沸添加劑(選自一個由烷芳族及環烷族所組成之族群)，其中鈮與結構定型劑之莫耳比為10：1至100：1，反應水連同共沸添加劑係於沸點溫度下持續除去(回流之殘留水含量及反應混合物中從而產生之殘留水含量低於0.5容積比)，隨後將如此製得之先質予以煨燒，所使用之溫度程序包括3個加溫梯坡如下：

→ 加溫梯坡1：起始溫度為 $\leq 50^\circ\text{C}$ ，加熱速率=5至 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=100至 250°C ，保溫時間=0至3小時，

→ 加溫梯坡2：起始溫度為加溫梯坡1之最終溫度，加熱速率=1至 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=150至 300°C ，保溫時間=0至3小時，

→ 加溫梯坡3：起始溫度為加溫梯坡2之最終溫度，加熱速率=0.1至 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，最終溫度=380至 460°C ，保溫時間=2至8小時，

在上述加溫梯坡期間，所用之氣體混合物之空氣、惰性氣體及水蒸氣之容積混合比為0.1至0.5：0.1至0.5：0.0至0.8。

