



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01806327.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197853C

[22] 申请日 2001.3.6 [21] 申请号 01806327.6

[30] 优先权

[32] 2000.3.10 [33] DE [31] 10011309.5

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002496 2001.3.6

[87] 国际公布 WO2001/068626 德 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.10

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·韦古尼 S·施特克 A·滕滕

W·吕佩尔

审查员 李 渤

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称 生产马来酸酐的方法

[57] 摘要

一种在具有至少两个连续冷却反应区的管壳式固定床反应器单元中，在包含钒、磷和氧的催化剂上，在挥发性磷化合物存在下使用含氧气体通过具有至少四个碳原子的烃类的多相催化气相氧化反应生产马来酸酐的方法，其中在第一反应区中的温度是 350 - 450℃，而第二和其它反应区中的温度是 350 - 480℃，在最热的反应区和最冷的反应区之间的温差是至少 2℃。

1. 一种在具有至少两个连续冷却反应区的管壳式反应器单元中在包含钒、磷和氧的催化剂上在磷酸三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)酯存在下使用含氧气体通过具有至少四个碳原子的烃类的多相催化气相氧化反应制备马来酸酐的方法, 其中在气体流过方向上的第一反应区中的温度是 350-450°C, 而在气体流过方向上的第二和其它反应区中的温度是 350-480°C, 在最热的反应区和最冷的反应区之间的温差是至少 2°C, 其中所述具有至少四个碳原子的烃类选自 1,3-丁二烯、1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、苯或其混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在最热反应区和最冷反应区之间的温差是至少 5°C。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在气体流过方向上的第二或后续反应区的至少一个热点最高值高于在前面的反应区中的全部热点最高值。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用烃是正丁烷。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中多相催化气相氧化反应在 0.1-1 MPa 绝对压力下进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中气相氧化在单程中操作, 每通过一次的烃类转化率是 75-90%以及从反应器出口中排出马来酸酐和可能的话, 氧化烃副产品。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中气相氧化以再循环方式操作, 每通过一次的烃类转化率是 30-60%, 从反应器出口中排出马来酸酐和可能的话, 氧化烃副产品以及将所分离出的至少一部分剩余料流或至少一部分未反应烃类再循环到反应区中。

8. 一种通过具有至少四个碳原子的烃类在磷酸三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)酯存在下利用含氧气体的多相催化气相氧化反应根据权利要求 1-8 中任何一项的方法制备马来酸酐的装置, 其中所述具有至少四个碳原子的烃类选自 1,3-丁二烯、1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、苯或其混合物, 该装置包括

(a) 供烃、含氧气体和可能的话，磷酸三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)酯用的用量调节进料单元，

(b) 具有至少两个连续冷却反应区并可以在各反应区中设定不同温度的管壳式反应器单元，和

(c) 用于分离所形成的马来酸酐和可能的话，所形成的氧化烃副产品的单元。

9. 根据权利要求8所要求的装置，其中管壳式单元包括多区段管壳式反应器。

## 生产马来酸酐的方法

本发明涉及在具有至少两个连续冷却反应区的管壳式反应器单元中，在包含钒、磷和氧的催化剂上，在挥发性磷化合物存在下使用含氧气体通过具有至少四个碳原子的烃类的多相催化气相氧化反应制备马来酸酐的方法。

后三者马来酸酐是在  $\gamma$ -丁内酯、四氢呋喃和 1,4-丁二醇的合成中的重要中间体，后三者进而可用作溶剂或进一步处理得到例如聚合物，如聚四氢呋喃或聚乙烯吡咯烷酮。

在管壳式反应器中在包含钒、磷和氧的催化剂上使用氧气通过具有至少四个碳原子的烃类的多相催化气相氧化反应制备马来酸酐的方法一般是已知的并描述在例如《Ullmanns 工业化学大全》(Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第 6 版，1999 Electronic Release，“马来酸和富马酸-马来酸酐”一章中。通常，苯或  $C_4$ -烃如 1,3-丁二烯、正丁烯或正丁烷参与反应。包含钒、磷和氧的催化剂，以下简称“VPO 催化剂”，能够以未促进的(参见 US 4,429,137, US 4,562,268, US 5,641,722 和 US 5,773,382)或促进的(参见 US 5,011,945, US 5,158,923 和 US 5,296,436)形式使用。根据 US 4,562,268，实施例 18，获得了  $76\text{g/l}\cdot\text{h}$  的最大时空产率，即  $76\text{g}$  马来酸酐/ $1$  催化剂·小时。对于本发明，时空产率是在连续操作中每小时和体积的催化剂床(升)所产生的所需产物(即马来酸酐)的量(g)。

从烃类至马来酸酐的多相催化气相氧化反应的最重要目的是基本上在数月的长时间中获得非常高的时空产率。

因此，在 US 3,296,282 中认识到，VPO 催化剂的减活能够通过有机磷化合物的添加来抑制。当在氧化反应中断之后加入磷化合物时获得了最佳结果。在 2-丁烯的氧化中，能够获得  $77\text{g/l}\cdot\text{h}$  的最佳时空产率(参见所列文献中的实施例 1)。

EP-A-0 123 467 教导在添加蒸汽的氧化反应过程中也可连续地加入磷

化合物。在正丁烷的氧化中，能够获得  $68\text{g/l}\cdot\text{h}$  的时空产率(参见所列文献中的实施例 1)。

在 US-A 4,515,899 中，它指出通过磷化合物的添加来降低 VPO 催化剂的活性。这使得在改进的选择性下获得较高的烃通过量，导致提高的时空产率。在正丁烷的氧化中，获得  $90\text{g/l}\cdot\text{h}$  的时空产率(参见所列文献中的实施例 3)。

US-A 5,185,455 公开了在 VPO 催化剂上，在磷酸三甲酯和水蒸汽的连续存在下在正丁烷至马来酸酐的氧化反应中工艺参数的优化方法。所达到的最佳时空产率是  $104\text{g/l}\cdot\text{h}$ (参见文献列举的实施例 2)。

从烃至马来酸酐的转化是强放热的和伴随有许多可能的平行和后续反应。所以，烃通过量的提高(这对获得高的时空产率更理想的)将因为增加的生热而导致在相同烃转化率下所需产物形成的选择性的下降。

EP-A-0 099 431 已经提出了通过结构化的催化剂床(即活性依据位置来变化的床)的使用来对抗在增加的生热下降低选择性的上述效果。最低的催化剂活性是在反应器入口和最高的是在反应器出口。在两处之间，它能够连续地或逐步地变化。对于催化剂活性的目标设定，该文件教导了基本上用惰性材料对活性催化剂颗粒的稀释和不同活性的催化剂的使用以及可能的它们混合的方式。

US-A 5,011,945 描述了在挥发性磷化合物存在下在 VPO 催化剂上正丁烷的氧化反应中结构化催化剂床的使用，在马来酸酐和副产物被分离出之后未反应的正丁烷进行再循环。最低的催化剂活性是在反应器入口和最高的是在反应器出口。描述了至多  $95\text{g/l}\cdot\text{h}$  的时空产率。

WO 93/01155 公开了在挥发性磷化合物存在下在 VPO 催化剂上从正丁烷制备马来酸酐的方法，其中催化剂活性随温度和在气体流动方向上的正丁烷浓度按以下方式而变化：反应速率通过在低温区域中的高活性和在床内的低正丁烷浓度来促进并且通过在床内的临界区域中的低活性来阻抑，在床中温度和正丁烷浓度的结合将导致转化率和反应温度的过分提高。所达到的最佳时空产率是  $129\text{g/l}\cdot\text{h}$ (参见所列文献中的实施例 6)。

Wellauer 等人(《化学工程科学》(Chem. Eng. Sci.), 第 41 卷, 第 4

期(1986), 765-772 页)描述了以已知催化剂的试验数据为基础的从正丁烷到马来酸酐的氧化反应的模拟模型。对于简单模型构思的目标, 热点最高值(即放热反应引起的在催化剂床中的最高温度)被确定为对于产率而言的临界参数。该出版物教导了优化该方法的两个措施: (a) 使用在反应器入口具有低活性和在反应器出口具有高活性的两个催化剂床和(b)设定两个不同的盐浴温度。通过数学最优化方法, 仅仅有可能对于(a)实现该实验测定的时空产率从 60 g/l · h 提高到 62 g/l · h 和对于(b)提高到 63 g/l · h, 与在恒定的盐浴温度下使用催化剂床的对比方法(参见所列文献中的表 2)相比。

根据本发明, 认识到在 Wellauer 等人公开的条件下在催化剂上的正丁烷通过量不能再显著提高, 因为热点极限值的温度将显著提高。这进而导致选择性的显著下降和因此产率和时空产率的显著下降。

本发明的目的是开发出一种利用氧气通过具有至少四个碳原子的烃的多相催化气相氧化反应来制备马来酸酐的方法, 该方法有可能在催化剂上高的烃通过量下, 获得高的转化率, 高的选择性和所需产物的高产率, 和因此获得比现有技术高得多的时空产率。本发明的另一目的是发现灵活的反应条件, 使得有可能长时间获得高的时空产率, 即使在原料的量、质量或纯度有波动或催化剂逐渐失活的情况下也如此。

我们发现, 这些目的可通过一种在具有至少两个连续冷却反应区的管壳式反应器单元中, 在包含钒、磷和氧的催化剂上, 在挥发性磷化合物存在下使用含氧气体通过具有至少四个碳原子的烃类的多相催化气相氧化反应制备马来酸酐的方法来实现, 其中在第一反应区中的温度是 350-450℃, 而在第二和其它反应区中的温度是 350-480℃以及在最热的反应区和最冷的反应区之间的温差是至少 2℃。

对于本发明, 该术语管壳式反应器单元是指包括至少一个管壳式反应器的单元。管壳式反应器进而包括至少一种反应器管, 后者被用于加热和/或冷却的传热介质所包围。通常, 工业上使用的管壳式反应器装有并联的几百到数万的反应器管。如果多个独立管壳式反应器(在管壳式反应器单元意义上)并联, 则这些被认为是管壳式反应器的等同物并包括下面所使用的术语管壳式反应器中。

如果该管壳式反应器单元包括多个管壳式反应器，例如两个、三个、四个或更多个，这些可以串联。通常，该管壳式反应器按直接序列连接，即来自一个管壳式反应器的出口料流被直接传输到后续反应器的入口。然而，还有可能在两个管壳式反应器之间除去和/或引入物料和/或能量。因此，例如气流的一部分或其组分能够排出或将其它气流引入或气流能够通过换热器。

本发明方法的基本方面是管壳式反应器单元的使用，它具有至少两个连续反应区并在上述温度下兼顾规定的温差下操作。对于本发明，该术语反应区是指在管壳式反应器内的区域，在该区域中存在催化剂和温度被保持在均匀的值。在这方面，反应区的温度是在没有化学反应下进行该方法时在这一反应区中的催化剂所处的温度。如果这一温度不是在所有点都相同，则该术语是指沿着反应区的温度的算术平均。第一、第二或其它反应区在每种情况下是在气体流过方向上的第一、第二或其它反应区。

取决于实施方案，管壳式反应器能够具有一个、两个、三个或甚至更多个连续反应区。如果管壳式反应器具有一个以上的反应区，则一般使用物理上分开的传热介质。

能够用于本发明方法中的管壳式反应器单元，例如对于两个连续反应区，可通过如下实现：

- \* 一套双区段的管壳式反应器
  - \* 串联的两套单区段的管壳式反应器
- 或对于三个连续反应区，可通过如下实现
- \* 一套三区段的管壳式反应器
  - \* 串联的双区段管壳式反应器与单区段管壳式反应器
  - \* 串联的单区段管壳式反应器与双区段管壳式反应器
  - \* 串联的三套单区段的管壳式反应器。

此外，该管壳式反应器单元也可具有一个或多个用于加热进料气体混合物的预热区。与管壳式反应器成一体的预热区例如通过填充了惰性材料和同样地被传热介质包围的反应器管来实现。作为惰性材料，原则上可以使用呈化学惰性，即不会诱导或催化多相催化反应并且导致最高压力损失

低于各最高可容忍的装置规定值的全部成形体。合适的情性材料是例如氧化材料如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiC}$  或金属材料如不锈钢。成形体的例子是球、颗粒、中空圆柱、环、三叶体、三星体、车轮、挤出物或不规则的碾压体。

在流动方向上的第一个反应区的温度是  $350\text{-}450^\circ\text{C}$ ，优选  $380\text{-}440^\circ\text{C}$  和特别优选  $380\text{-}430^\circ\text{C}$ 。在流动方向上的第二和其它反应区的温度是  $350\text{-}480^\circ\text{C}$ ，优选  $380\text{-}460^\circ\text{C}$  和特别优选  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ 。在最热反应区和最冷反应区之间的温差是至少  $2^\circ\text{C}$ 。通常，最热反应区是在流动方向上最冷反应区的下游，其它反应区能够在两者之间。对于具有两个连续反应区的实施方案，这指第二反应区的温度在第一反应区的温度之上至少  $2^\circ\text{C}$ 。

在具有三个连续反应区的实施方案中，原则上有许多根据本发明的可能性。为了简化，各区在流动方向上编号为 1 至 3 而且温度在下文中缩写为 T。

a) “T(区 2)-T(区 1)” 符合根据本发明的最小温差，即 T(区 2) 是最高温度和 T(区 1) 是在最热区上游的最低温度。因此，T(区 3) 当然低于 T(区 2)。

b) “T(区 3)-T(区 1)” 符合根据本发明的最小温差，即 T(区 3) 是最高温度和 T(区 1) 是在最热区上游的最低温度。因此，T(区 2) 当然是在 T(区 1) 和 T(区 3) 之间。

c) “T(区 3)-T(区 2)” 符合根据本发明的最小温差，即 T(区 3) 是最高温度和 T(区 2) 是在最热区上游的最低温度。因此，T(区 1) 当然是在 T(区 2) 和 T(区 3) 之间。

优选的是情况(b)，其中温度在流动方向上从一个区到另一个区逐渐提高。如果有三个以上连续反应区，则这一情况也适用。

在最热和最冷反应区之间的温差优选是至少  $5^\circ\text{C}$ ，特别优选至少  $8^\circ\text{C}$ ，非常特别优选至少  $10^\circ\text{C}$  和尤其至少  $12^\circ\text{C}$ 。

此外，令人惊讶地发现，所需产物即马来酸酐的产率主要取决于在所建立的热点最高值之间的温差。对于本发明，热点最高值是在化学反应过程中在反应区内在催化剂床中测量的最高温度。通常，热点最高值既不直接在反应区的开始也不在结尾，因此在热点最高值前后的温度是较低的。



如果在反应区的催化剂床内没有最高温度，即每一点处于相同温度下，则这一温度取作热点最高值。所需产物的产率将随着在第二或后续反应区的热点最高值和在前反应区的热点最高值之间的温差增大而提高。第一、第二或后续反应区的热点最高值是在每种情况下在气体流过方向上的第一、第二或后续反应区的热点最高值。

在优选的实施方案中，第二或后续反应区的至少一个热点最高值比在前反应区的所有热点最高值更高。对于具有两个连续反应区的简单实例，这指第二反应区的热点最高值高于第一反应区的热点最高值。对于具有三个连续反应区的实例，这指第三个反应区的热点最高值高于第一和第二反应区的热点最高值，或指第二反应区的热点最高值高于第一反应区的热点最高值。

可用于本发明方法中的烃是具有至少四个碳原子的脂族和芳族，饱和的和饱和的烃，例如 1,3-丁二烯、1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、C<sub>4</sub>混合物、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1-戊烯、2-顺式-戊烯、2-反式-戊烯、正戊烷、环戊二烯、二环戊二烯、环戊烯、环戊烷、C<sub>5</sub>混合物、己烯、己烷、环己烷和苯。优选使用 1-丁烯、2-顺式-丁烯、2-反式-丁烯、正丁烷、苯或其混合物。特别优选使用正丁烷，例如作为纯的正丁烷或作为含正丁烷的气体和液体的组分。所使用的正丁烷能够来源于例如天然气，来源于蒸汽裂化器或来源于 FCC 装置。

烃的加入一般是用量调节的，即每单位时间所规定量的连续设定。该烃能够以液体或气态形式计量加入。优选的是以液体形式计量加入，随后在进入管壳式反应器单元中之前蒸发。

所使用的氧化剂是含氧气体，例如空气、合成空气、富含氧的气体或“纯”氧，即例如从液体空气分馏所获得的氧。该含氧气体也可在用量调节下加入。

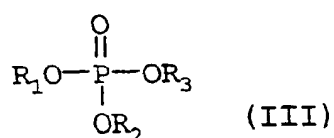
通过管壳式反应器单元的气体一般含有惰性气体。在开始时惰性气体的比例通常是 30-90%(体积)。惰性气体是不直接对马来酸酐的形成有贡献的全部气体，例如氮气，稀有气体，一氧化碳，二氧化碳，蒸汽，具有少于四个碳原子的氧化和非氧化烃类(例如甲烷，乙烷，丙烷，甲醇，甲醛，

甲酸, 乙醇, 乙醛, 乙酸, 丙醇, 丙醛, 丙酸, 丙烯醛, 巴豆醛, 丙烯酸) 和它们的混合物。通常, 该惰性气体随含氧气体被引入该系统中。然而, 还有可能分别引入其它的惰性气体。其它惰性气体(例如来自烃的部分氧化)的引入借助于反应产物的部分再循环而成为可能, 如果需要的话在处理之后。

为了确保长的催化剂寿命和在转化率、选择性、产率、在催化剂上的通过量及时空产率的进一步提高, 将挥发性磷化合物引入到本发明方法中的气体中。在开始时(即在反应器入口)它的浓度是至少 0.1ppm(体积), 即  $0.1 \times 10^{-6}$  体积份的挥发性磷化合物, 基于在反应器入口处气体的总体积。优选的是 0.2-20ppm(体积), 特别优选 0.5-5ppm(体积)的含量。对于本发明, 挥发性磷化合物是在使用条件和所需浓度下呈气态的全部含磷化合物。可提及的实例是通式(I)和(II)的化合物:



其中  $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  和  $\text{X}_3$  彼此独立地是氢、卤素、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -环烷氧基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳氧基。优选的是通式(III)的化合物:



其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  彼此独立地是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -环烷基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳基。特别优选的是通式(III)的化合物, 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  彼此独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基, 如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基或 1,1-二甲基乙基, 优选磷酸三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基)酯。非常特别优选的是磷酸三甲酯, 磷酸三乙酯和磷酸三丙基酯, 尤其磷酸三乙酯。

本发明的方法能够在低于大气压力(例如低至 0.05MPa(绝对))或高于大气压力(例如高达 10MPa(绝对))的压力下进行。这一压力是指在管壳式反应器单元中常用的压力。优选的是 0.1-1MPa(绝对), 特别优选 0.1-0.5 MPa(绝对)的压力。

对于本发明的方法来说可能的催化剂是其活性组成包含钒、磷和氧的全部那些催化剂。因此，例如有可能使用不存在促进剂的催化剂，例如描述在 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。

此外，有可能使用除钒、磷和氧之外进一步包含其它组分的催化剂。原则上，能够添加包含元素周期表第 1-15 族的元素的组分。在成品催化剂中添加剂的含量一般不超过大约 5wt%，在所有情况下按氧化物计算。实例可见于 WO 97/12674, WO 95/26817, US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 或 US 4,795,818。优选的添加剂是元素钴，钼，铁，锌，铪，锆，锂，钛，铬，锰，镍，铜，硼，硅，锑，锡，铌和铋的化合物。

合适的催化剂能够例如如下生产：

a) 在加热下让五价钒化合物(例如  $V_2O_5$ )与有机还原剂(例如醇如异丁醇)在五价磷化合物(例如正磷酸和/或焦磷酸)存在下进行反应；

b) 分离出所形成的 VPO 催化剂前体(例如通过过滤或蒸发)；

c) 干燥 VPO 催化剂前体，和可能的话，通过从 VPO 混合物中进一步除去水进行初始预活化；

d) 成形(例如压片，如果需要可添加润滑剂如石墨和，如果需要，添加成孔剂如硬脂酸)；

e) 通过在包括氧气，氮气，稀有气体，二氧化碳，一氧化碳和/或水蒸汽的气氛中加热来预活化 VPO 催化剂前体。该催化剂性能受到温度、处理次数和与各催化剂体系匹配的气体气氛的合适组合的影响。

如果使用添加剂，它们原则上在催化剂生产的任何阶段中添加，作为溶液、固体或气体组分。该添加剂理想地在以上给出的 VPO 催化剂前体的生产的一般描述的步骤(a)中添加。

通常，用于本发明的方法中的催化剂具有 0.9-1.5，优选 0.9-1.2 和特别优选 1.0-1.1 的磷/钒原子比。钒的平均氧化态一般是+3.9-+4.4，优选 4.0-4.3。所用催化剂通常具有 10-50 $m^2/g$ ，优选 15-30 $m^2/g$  的 BET 表面积。它们通常具有 0.1-0.5ml/g，优选 0.1-0.3ml/g 的孔体积。所用催化剂的堆密度通常是 0.5-1.5kg/l，优选 0.5-1.0kg/l。

该催化剂通常作为具有高于 2mm 的平均粒径的成形体来使用。由于需要注意在进行该方法时的压力损失，较小的成形体一般是不适合的。合适的成形体是例如颗粒，圆柱，中空圆柱，环，球，棒，车轮或挤出物形状。特殊的成形体如“三叶体”和“三星体”（参见 EP-A-0 593 646）或在外侧具有至少一个缺口的成形体（参见 US 5,168,090）同样是可能的。

通常使用未载负的催化剂，即整个催化剂成形体由含 VPO 的活性组合物组成，包括可能的助剂如石墨或成孔剂和任何其它组分。另一方面，还有可能将活性组合物涂敷于载体上，例如无机氧化性成形体上。此类催化剂通常被称为涂层催化剂。

对于在本发明方法中催化剂的使用，许多变型是可能的。在最简单的情况下管壳式反应器单元的全部反应区都填充了相同的催化剂床。在本发明构思中，催化剂床是指具有相同平均组成和相同平均活性/体积单位的催化剂材料。催化剂床能够由相同催化剂的成形体、不同催化剂的混合物的成形体或与惰性材料混合（即用惰性材料“稀释”）的成形体（相同催化剂或不同催化剂的混合物）组成。在第二种变型中，不同的催化剂床用于不同的反应区。因此，有利的是在第一个或一个/多个前端反应区中使用较低活性的催化剂床和在下游反应区中的一个/多个中使用更具活性的催化剂床。此外，还有可能在同一个反应区中使用不同的催化剂床。同样在这一变型中，有利的是在反应器入口的附近使用较低活性的催化剂床和在更下游处使用更具活性的催化剂床。

各反应区能够在作为多区段管壳式反应器的单个管壳式反应器中或在串联的多个管壳式反应器（每一个再次具有一个或多个反应区）中实现。对于本发明，多区段管壳式反应器是具有至少两个传热介质回路和有可能在各反应区中设定不同温度的管壳式反应器。工业上，“多区段管壳式反应器”能够通过例如构建多个供传热介质用的绝热回路来实现，如图 1 中以图解法所示。反应器体(1)含有各个反应器管(2)，其入口端和出口端各自焊接到多孔板(3)。在两个多孔板之间，还有附加的绝热式多孔板(4)，它将传热介质的区域分成几个独立的部分。每个部分有利地具有单独的循环泵或循环装置和单独的换热器。

图 1a 用图解法显示了双区段管壳式反应器，而图 1b 显示了三区段管壳式反应器。根据本发明，传热介质能够与流过反应器管的气体混合物保持并流方式流过环绕反应器管的空间，如图 1a 和 1b 中所示，或保持逆流方式。当然，传热介质在各区中的流向根据本发明也可不同。作为传热介质，优选使用盐熔体。各反应区的划分能够以相等的间隔来进行，但也可明显偏离这一相等间隔。

本发明的方法理想地使用具有两个，三个或四个连续反应区的管壳式反应器单元来进行。优选的是使用双区段管壳式反应器，三区段管壳式反应器或四区段管壳式反应器。特别优选的是在两个连续反应区中进行该方法，在这种情况下双区段管壳式反应器是特别优选的。合适的工业实例描述在例如 DE- A 22 01 528, DE- A 25 13 405, DE- A 28 30 765, DE- A 29 03 582, US 3,147,084 和 EP- A 0 383 224 中。在这一点上，必须注意在 DE-A 22 01 528 中公开的特定双区段反应器，它提供了从“下游”反应区中取出一部分较热传热介质并将其引入“前端”反应区的较冷传热介质中以便根据需要进行部分加热的机会。

在上述情况下，在相对于各反应区内的反应器管而言的传热介质的平行流上还能够叠加横向流，以使得各反应区对应于在 EP-A 0 700 714 或 EP-A 0 700 893 中描述的管壳式反应器并获得传热介质穿过该管壳式反应器的总体蜿蜒流(在纵剖面上观察)。

在与催化剂接触之前，反应混合物适宜预热到所需反应温度，例如在预热区中。

在上述的管壳式反应器中，反应器管通常由铁素体钢制成和典型地具有 1-3 毫米的厚壁。它们的内径通常是 20-30 毫米。每个管壳式反应器的反应器管数目通常是 5000-35,000，虽然对于特别大的装置也能够使用超出 35,000 的数目。该反应器管通常均匀地分布在反应器体内。

合适的传热介质尤其是流体加热/冷却介质。盐熔体如硝酸钾，亚硝酸钾，硝酸钠和/或亚硝酸钠或低熔点金属如钠或各种金属的合金的使用是特别理想的。

根据本发明，传热介质的流入温度对第一反应区为 350-450℃，对第二

和每个其它反应区为 350-480℃, 必须小心地确保在最热反应区的温度和位于最热反应区的上游最冷反应区的温度之间的差异是本发明的至少 2℃。

本发明的方法能够以两个优选的方法变型中进行, 即具有“单程”的变型和有“再循环”的变型。

a) “单程”

在“单程”变型中, 每通过一次反应器的烃转化率是 75-95%, 马来酸酐和可能的话, 氧化烃副产物从反应器出料中除去。在该“单程”变型中通过反应器的反应气体, 尤其未反应的烃, 不以任何直接的方式进行再循环。每通过一次的总体烃类转化率优选是 80-90%。包括惰性气体、未反应的烃和可能的话, 还没有分离掉的其它组分的剩余尾气流一般从装置中排出。

在开始, 即在反应器入口处的烃类浓度优选是 1.0-4.0%(体积), 特别优选 1.5-3.0%(体积)。在开始的氧浓度优选是 5-50%(体积), 特别优选 15-30%(体积)。在本发明的方法中使用的氧气的来源原则上不重要, 只要不存在有害的杂质就行。基于简单的技术考虑, 空气优选作为氧源。在最简单的情况下, 这能够直接地或优选在清洗以除去颗粒物之后使用。富集氧气, 例如通过空气的液化和随后蒸馏或通过变压吸附, 原则上也是可能的。

在催化剂上烃类的体时空速一般是至少 20 标准 l/l·h, 优选至少 30 标准 l/l·h, 特别优选至少 35 标准 l/l·h。

该马来酸酐能够通过例如吸收到合适的吸收介质中来分离。合适的吸收介质是例如水或有机溶剂。对于在水中吸收的情况, 马来酸酐发生水合形成马来酸。优选被吸收到有机溶剂中。合适的有机溶剂是例如在 WO 97/43242 中提及的高沸点溶剂, 例如磷酸三甲苯基酯, 马来酸二丁酯, 高分子量蜡, 具有高于 140℃的沸点的芳族烃以及邻苯二甲酸二-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-烷基酯, 例如邻苯二甲酸二丁酯。氧化的烃副产品通常也被吸收到以上提及的溶剂中。该吸收例如可在 60-160℃的温度和 0.1-0.5MPa(绝对)或更高的压力下进行。进行该吸收的合适方法例如是让从反应器中排出的气态、冷却或未冷却的料流流过填充了吸收液体的容器或将吸收液喷入该气流中。洗涤气流的合适方法对于本技术领域那些熟练人员来说是已知的。

### b) “再循环”

在“再循环”变型中，每通过一次反应器的烃类转化率是30-60%，马来酸酐和可能的话，氧化烃副产品从反应器的出料中排出而且剩余料流的至少一部分或未反应烃的至少一部分(已经分离出来)再循环到反应区中。每通过一次的总体烃类转化率优选是40-50%。

在开始，即在反应器入口处的烃类浓度优选是至少2.0%(体积)，特别优选至少2.5%(体积)。在开始的氧浓度优选是5-60%(体积)，特别优选15-50%(体积)。在本发明的方法中使用的氧气的来源原则上不重要，只要不存在有害的杂质就行。出于简单的技术考虑，所用的氧一般来源于空气，它通常富含氧。该富集能够例如通过空气的液化和随后的蒸馏或通过变压吸附来进行。优选使用具有20-100%(体积)的氧浓度的含氧气体。

在催化剂上烃类的体时空速一般是至少20标准 $l/l \cdot h$ ，优选至少30标准 $l/l \cdot h$ ，特别优选至少35标准 $l/l \cdot h$ 。

在本发明方法的“再循环”变型中，烃类的积分总转化率，即基于总装置的转化率，是80-100%，优选90-100%。

马来酸酐能够按照在(a)下所述被分离。

在有“再循环”的方法变型中，在分离马来酸酐之后剩下的气流或至少在其中存在的未反应烃类至少部分地再循环到反应区中。

(i) 对于没有提高烃浓度的气流的再循环，理想的是从装置中排出气流的一部分(吹洗气流)以对抗杂质积聚。该剩余气流通常能够再循环到反应区中。所消耗的烃和氧的相应量是常规方式补加。

(ii) 例如为了减少再循环的惰性气体的量，理想的是提高所存在的烃类的浓度。取决于所使用的烃的类型，能够考虑各种方法。合适方法的例子是冷凝或在合适吸附剂上的吸附(例如以变压吸附或变温吸附形式)。因此，例如为了提高正丁烷的浓度，有可能使用在活性炭或沸石上的吸附，随后进行在减压下和/或在升高的温度下的解吸。

所述的“单程”和“再循环”变型代表了本发明方法的两个优选的特定情况。它们决不限制其它变型的可能使用，它们也不暗示限制到被提及为优选的工艺参数。

各反应区的独立温度控制使得有可能按照在原料的量、质量或纯度上的波动或催化剂的逐渐失活的目标方式进行反应以及有可能获得稳定的和高产率的马来酸酐。因此，例如对于在第一反应区中的催化剂失活(例如由于使 VPO 催化剂的上层减活的催化剂毒害物的作用，或由于在第一反应区的热点最大值附近的热减活)，该转化率可通过提高该第一反应区的温度来恢复。此外，各反应区的温度的目标设定使得有可能实现在这些反应区中转化率的目标设定，这对选择性和因此对产率发生影响。

所获得的马来酸酐例如可进一步处理而得到  $\gamma$ -丁内酯，四氢呋喃，1,4-丁二醇或它们的混合物。合适的方法是现有技术中的那些技术人员所已知的。为了完整起见，参考两篇文献 WO 97/43234(在气相中马来酸酐的直接氢化)和 WO 97/43242 (马来酸的二酯在气相中的氢化)。

本发明进一步提供了通过具有至少四个碳原子的烃类在挥发性磷化合物存在下利用含氧气体的多相催化气相氧化反应由本发明方法制备马来酸酐的装置，该装置包括

- a) 供烃，含氧气体和可能的话，磷化合物用的用量调节进料单元，
- b) 具有至少两个连续冷却反应区并有可能在各反应区中设定不同温度的管壳式反应器单元，和
- c) 用于分离所形成的马来酸酐和可能的话，氧化烃副产品的单元。

本发明装置的基本方面是在流向上相继排列的单元(a)，(b)和(c)的存在。这些单元能够彼此直接地或经由另外插入的单元或装置间接地前后布置。这包括有可能引入和/或除去物料和/或能量的设备和连接件。三种单元在下面更详细地进行描述。

#### a) 进料单元

进料单元确保以用量调节的方式引入烃，含氧气体，可能的话还有惰性气体和可能的话还有磷化合物。

该烃能够以液态或气态形式计量加入。优选的是作为液相计量加料。

该含氧气体和任何惰性气体是以气态形式加料。优选的是仅仅添加具有所需组成的一种气体。对于“单程”变型，气体优选是空气，而对于“再循环”变型，它优选是含有比空气更高氧含量的气体。



该挥发性磷化合物优选以液体形式单独添加。然而，也有可能以所需量将挥发性磷化合物引入到该装置上游的烃中。在这种情况下，在该装置中省略了相应的加料单元。

加料的顺序对于该方法的成功实施不重要。因此，全部的料流能够按任何顺序相继计量加入装置中，或在一处一起加入。重要的是在进入第一个反应区之前进料进行强力的混合。混合例如可在静态混合器中进行，后者位于进料单元和管壳式反应器单元之间。然而，在管壳式反应器单元中可通过合适的内部构件进行必要的混合。在这种情况下进料单元也可直接位于管壳式反应器单元的入口区中。

如果装置装备有再循环设施，则它连接混合单元上游的进料气流。

#### b) 管壳式反应器单元

该管壳式反应器单元如上所述进行配置。尤其，它具有至少两个连续的反应区，使得有可能设定不同的温度。各反应区能够在作为多区段管壳式反应器设计的单个管壳式反应器中或在串联的多个管壳式反应器(每一个再次具有一个或多个反应区)中实现。该管壳式反应器单元优选包括多区段管壳式反应器，特别优选双区段管壳式反应器，三区段管壳式反应器或四区段管壳式反应器。非常特别优选使用双区段管壳式反应器。

#### c) 分离所形成的马来酸酐的单元

按以上所述分离出所形成的马来酸酐。尤其，有可能使用适合于以此目的在液体中吸收气体的各种装置。还有可能将用于分离马来酸酐的多个相同或不同的单元装置加以组合而形成一个单元。

对于“单程”和“再循环”的两个特定方法变型，本发明装置的很简化的框图示于图2中。

图2a示出了“单程”变型，其中(1)是进料单元，(2)是管壳式反应器单元和(3)是分离所形成马来酸酐的单元。料流(A)，(B)，(C)和(D)对应于原料流烃，含氧气体，(如果需要的话)惰性气体和(如果需要的话)挥发性磷化合物。从装置中排出的包括马来酸酐的溶液由料流(E)表示。料流(F)对应于同样从装置中排出的剩余气流。

图2b显示了“再循环”变型，其中单元(1)，(2)和(3)和料流(A)，(B)，

(C), (D)和(E)具有以上意义。料流(G)是取决于实施方案的供选择方案并且对应于从装置中排出的“吹洗气流”。同样供选择的是单元(4), 表示了提高未反应烃的浓度的单元并包括废气流(H)。再循环的含烃气体通入到进料单元(1)中。

如上所述, 所提及的各单元能够依次直接地或通过插入其它单元或装置间接地相连。其中所存在的其它单元或装置的实例是-不暗示任何限制-换热器(加热或冷却), 泵(用于输送液体如液体进料或已经分离出的马来酸酐的溶液)或气体压缩机(用于输送和压缩气体如气态进料或在“再循环”变型中再循环的气体)。

在制备马来酸酐的特别优选的实施方案中, 正丁烷用作起始烃和多相催化气相氧化反应是在“单程”通过具有两个连续反应区的管壳式反应器单元中进行。对于这一目的来说优选的排列和优选的方法的最重要特征被描述如下。

作为包括氧和惰性气体的气体的空气是以用量调节的方式引入到进料单元中。正丁烷同样以用量调节的速率但优选以液体形式经由泵进给并在气流中蒸发。正丁烷和氧进给的用量比率一般根据在反应中放出的热和所需时空产率来设定和因此取决于例如催化剂的类型和量。作为其它的组分, 挥发性磷化合物, 优选磷酸三烷基酯, 是以用量调节的方式加入到气流中。该挥发性磷化合物能够例如以未稀释的形式或作为在合适溶剂例如水中的溶液加入。磷化合物的所需量取决于各种参数, 例如催化剂的类型和量或在装置中的温度和压力, 并为各系统作调整。

气流可通过让其流过静态混合器进行充分混合, 并通过让其流过换热器来加热。混合和预热的气流然后被引入到管壳式反应器单元中。在特别优选的实施方案中, 这包括含有包含钒、磷和氧的催化剂的双区段管壳式反应器。双区段管壳式反应器能够具有各种工程构型。因此读者尤其可参考在以上叙述中的实施例。另外, 双区段管壳式反应器能够被串联的已知设计的两个单区段管壳式反应器所代替。就催化剂体积而言两个反应区的相对分开取决于各种因素, 例如催化剂活性或所需反应条件, 并能够由所属技术领域的专业人员通过简单的实验进行调节以适应各系统。管壳式反

反应器单元的温度优选通过两个盐熔体回路来控制。根据本发明，第二个反应区的温度比第一个反应区高至少 2℃。在特别优选的实施方案中，设定两种温度，以使得在给定条件下，第二反应区的热点最高值温度高于第一个反应区的热点最高值温度。每通过反应器一次优选获得 80-90%的转化率。

来自管壳式反应器单元的产品气流在换热器中被冷却并加入到用于分离马来酸酐的单元中。在优选的实施方案中，该单元包括用于吸收性除去马来酸酐和可能的话，氧化烃副产品的至少一种装置。合适的装置是例如填充了吸收液（冷却的输出气体流入其中）的容器，或其中吸收液被喷入气流中的装置。包括马来酸酐的溶液从装置中排出以作进一步处理或进一步分离所需产物。剩余的气流同样从装置中排出，和如果需要，通入到用于回收未反应的正丁烷的装置中。

在使用正丁烷作为起始烃制备马来酸酐的又一个特别优选的实施方案中，在有至少一部分未反应正丁烷进行“再循环”的情况下在具有两个连续反应区的管壳式反应器单元中进行多相催化气相氧化反应。该进料单元，该管壳式反应器单元和用于分离出所形成的马来酸酐的单元原则上按照所述的优选“单程”实施方案来构造。所以在下文中仅仅描述了特性差异。

氧气优选以具有超过 20%(体积)的氧含量的富集气形式，例如来自空气分馏的纯氧，来使用。进料组分正丁烷，氧气，挥发性磷化合物和，如果使用，惰性气体的量与所使用的相应操作程序和催化剂相匹配。每通过反应器一次优选获得 40-50%的转化率。按如上所述分离出马来酸酐和可能的话，氧化烃副产品并从装置中排出以作进一步处理或分离所需产物。包括惰性气体和未反应的正丁烷的剩余气流的一部分从装置中排出，以对抗杂质积聚。气体的主要部分再循环至进料单元，与上述原料混合并送回管壳式反应器单元。

本发明使得有可能由具有至少四个碳原子的烃利用氧气的多相催化气相氧化反应制备马来酸酐，以便获得在催化剂上的高烃通过量，高转化率，高选择性，所需产物的高产率和高时空产率。能够容易地达到 150 g/l·h 的时空产率。本发明还有可能在高的烃通过量下获得长的催化剂寿命。

本发明的又一个重要的优点是反应条件的高灵活性。各反应区的独立可调的温度能使这些反应区中的转化率和选择性按照目标方式来设定和优化。这使得有可能特定地抵消各种影响，例如原料的量、质量或纯度的波动或催化剂的逐渐失活。

### 实施例

除非另外指明，否则在这一文本中使用的参数被定义如下：

$$\text{时空产率} = \frac{m_{\text{马来酸酐}}}{V_{\text{催化剂}} \cdot t}$$

$$\text{空速} = \frac{V_{\text{烃}}}{V_{\text{催化剂}} \cdot t}$$

$$\text{转化率 } C = \frac{n_{\text{烃, 反应器, 入口}} - n_{\text{烃, 反应器, 出口}}}{n_{\text{烃, 反应器, 入口}}}$$

$$\text{积分总转化率 } C_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{烃, 装置, 入口}} - n_{\text{烃, 装置, 出口}}}{n_{\text{烃, 装置, 入口}}}$$

$$\text{选择性 } S = \frac{n_{\text{MA, 反应器, 出口}}}{n_{\text{烃, 反应器, 入口}} - n_{\text{烃, 反应器, 出口}}}$$

$$\text{积分总选择性 } S_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{MA, 装置, 出口}}}{n_{\text{烃, 装置, 入口}} - n_{\text{烃, 装置, 出口}}}$$

$$\text{产率 } Y = C \cdot S$$

$$\text{积分总产率 } Y_{\text{tot}} = C_{\text{tot}} \cdot S_{\text{tot}}$$

$$\text{选择性 } S^{\text{CO}+\text{CO}_2} = \frac{1}{4} \frac{n_{\text{CO}+\text{CO}_2, \text{反应器, 出口}} - n_{\text{CO}+\text{CO}_2, \text{反应器, 入口}}}{n_{\text{烃, 反应器, 入口}} - n_{\text{烃, 反应器, 出口}}}$$

$$\text{选择性 } S_{\text{tot}}^{\text{CO}+\text{CO}_2} = \frac{1}{4} \frac{n_{\text{CO}+\text{CO}_2, \text{装置, 出口}} - n_{\text{CO}+\text{CO}_2, \text{装置, 入口}}}{n_{\text{烃, 反应器, 入口}} - n_{\text{烃, 反应器, 出口}}}$$

$T_p$  第  $p$  个反应区的温度

$T_{p, \text{热点}}$  在第  $p$  个反应区中热点最高值温度

$m_{\text{马来酸酐}}$  所产生的马来酸酐的质量[g]

- $V_{\text{催化剂}}$  全部反应区合计的催化剂床体积[l]
- $t$  时间[h]
- $V_{\text{烃}}$  在气相中烃的体积被标准化到 0°C 和 0.1013 MPa(绝对) [标准 l] (数学参数。如果在这些条件下烃是液体, 则假想的气体体积由理想气体定律来计算。)
- $C$  每通过反应器一次的烃类转化率
- $C_{\text{tot}}$  烃的积分总转化率(即基于整个装置)
- $S$  每通过反应器一次时对马来酸酐的选择性
- $S_{\text{tot}}$  对马来酸酐的积分总选择性(即基于整个装置)
- $Y$  每通过反应器一次时马来酸酐的产率
- $Y_{\text{tot}}$  马来酸酐的积分总产率(即基于整个装置)
- $S_{\text{CO+CO}_2}$  每通过反应器一次时对 CO 加上 CO<sub>2</sub> 的选择性
- $S_{\text{tot,CO+CO}_2}$  对 CO 加上 CO<sub>2</sub> 的积分总选择性(即基于整个装置)
- $n_{\text{烃,反应器,入口}}$  在反应器入口处烃的摩尔流速[mol/h]
- $n_{\text{烃,反应器,出口}}$  在反应器出口处烃的摩尔流速[mol/h]
- $n_{\text{烃,装置,入口}}$  在装置的入口处烃的摩尔流速[mol/h]
- $n_{\text{烃,装置,出口}}$  在装置的出口处烃的摩尔流速[mol/h]
- $n_{\text{MA,反应器,出口}}$  在反应器出口处马来酸酐的摩尔流速[mol/h]
- $n_{\text{MA,装置,出口}}$  在装置的出口处马来酸酐的摩尔流速[mol/h]

## 催化剂 1

在 240l 的容器中, 在搅拌下将 11.8kg 的 100%正磷酸溶于 150l 的异丁醇中, 和随后添加 9.09kg 的五氧化二钒。这一悬浮液被回流 16 小时, 然后冷却到室温。所形成的沉淀物被滤出, 用异丁醇洗涤并在 150°C 和 8kPa 绝对压力(80 毫巴绝对压力)下加以干燥。干粉随后在旋转管中于 250-300°C 处理 2 小时。在冷却到室温之后, 添加 3wt% 的石墨并将粉末进行强力混合。该粉末经过压片后形成 5×3×2 毫米中空圆柱。中空圆柱在马弗炉中, 最初在空气中以 7°C/min 速率加热至 250°C 和随后以 2°C/min 加热至 385°C。在气氛从空气切换至 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O(1:1)之前, 该催化剂在这一温度下保持

10 分钟。该催化剂在  $N_2/H_2O$  气氛(1:1)下被加热至  $425^\circ C$  且该体系在这一温度下保持 3 小时。最后, 该催化剂在氮气下被冷却到室温。

该催化剂具有  $0.9l/kg$  的堆密度,  $0.2ml/g$  的总孔体积,  $17m^2/g$  的 BET 表面积, 1.04-1.05 的磷/钒比和 +4.1 的钒的平均氧化态。

### 装置 1

该试验装置装有进料单元和反应器管。在实验室或中间试验规模上管壳式反应器被反应器管置换是非常容易实现的, 只要反应器管的尺寸是处于工业反应器管的那些范围中。该装置是以“单程”进行操作。

该烃以液体形式利用泵以用量调节的速率引入。作为含氧气体, 空气以用量调节的速率引入。磷酸三乙酯(TEP)同样地以液体形式, 在用量调节的速率下作为 TEP 在水中的  $0.25wt\%$  浓度溶液来添加。

该管壳式反应器单元包括双区段反应器管。反应器管的长度是  $6.4m$ , 内径是  $22.3mm$ 。具有 20 个温度测量点的多重热电偶被放置在反应器管内的保护外壳中。该反应器管被分成两个反应区。两反应区具有  $3.2m$  的长度。它们被单独的可加热/可冷却的传热介质回路所包围。流过管壳式反应器的方式是从顶部向下。反应器管的上面  $0.3m$  填充料惰性材料并形成了预热区。第一和第二反应区各自含有  $1.0l$  的催化剂 1。作为传热介质, 使用盐熔体。在全部实验中, 在反应器入口的压力是  $0.1-0.4 MPa$  绝对压力(1-4 巴绝对压力)。

直接在管壳式反应器单元的下游取气体产物的样品并经过气相色谱法进行在线分析。来自反应器的气态输出料的主流从装置中排出。

全部的实施例是在装置 1 中使用正丁烷作为烃在催化剂 1 上进行。

因为该装置使用“单程”来操作, 转化率、选择性和每通过反应器一次的产率都等同于整个装置的积分值。

### 实施例 1

在实施例 1A\* 中, 反应器是作为单区段管壳式反应器来操作(不是根据本发明)。两个反应区的温度都是  $429^\circ C$ 。在开始(即在反应器入口)的气流具有  $2.0\%$ (体积)的正丁烷浓度。正丁烷在催化剂上的空速是  $40$  标准  $l/l \cdot h$ 。磷酸三乙酯(TEP)以  $4ppm$ (体积)的量作为挥发性磷化合物连续加入, 基于

开始时气体的总量。在第一个反应区的区域中，观察到 455℃ 的热点最高值。在 85.3% 的正丁烷转化率下，获得了 54.2% 的马来酸酐产率 Y。这对应于 94.9g/l·h 的时空产率。试验数据示于表 1 中。

在实施例 1B-1G 中，提高了正丁烷浓度或在催化剂上的空速，两反应区现在根据本发明在不同温度下操作(双区段管壳式反应器)。为了防止在较高空速下反应器内部温度上升引起的产率减少，与实施例 1A\* 相比，第一反应区的温度下降。根据为了获得高时空产率所需要的要求来调节第二反应区的温度。在实施例 1G 中，在 3.0%(体积)的正丁烷浓度和 75 标准 l/l h 在催化剂上的空速下获得 149g/l·h 的时空产率。

由本发明的方法能够容易地获得 149g/l·h 的时空产率。

## 实施例 2

在实施例 2 中，反应器是作为双区段管壳式反应器，在 50l/l·h 的恒定空速，2.0%(体积)的恒定正丁烷浓度和以 4ppm(体积)的量(基于在开始时气体的总量)连续引入磷酸三乙酯(TEP)的情况下来进行。在试验过程中该转化率 C 是 85±1%。两个反应区的温度  $T_1$  和  $T_2$  不同和因此两个热点最高值温差  $T_{2,热点} - T_{1,热点}$  也有变化。

所获得的结果示于表 2 中。在根据本发明的实施例 2A 中，设定在两个反应区之间的温差  $T_2 - T_1$  为 2℃。在这些条件下获得的第二反应区的热点最高值  $T_{2,热点}$  与  $T_{1,热点}$  相比仍然有较微弱的优势，其为 441℃，比  $T_{1,热点}$  低 21℃。但获得了 52.4% 的马来酸酐产率 Y。

通过降低  $T_1$  和提高  $T_2$ ，在两个反应区之间的温差  $T_2 - T_1$  提高到大于 2℃ 的值。在根据本发明的实施例 2C 中， $T_2 - T_1$  是例如 6℃。改变的温度设定降低了第一反应区中的转化率，而在第二反应区中提高了转化率。这反映在第一反应区的热点最高值温度  $T_{1,热点}$  的下降和第二反应区的热点最高值温度  $T_{2,热点}$  的提高。该温差  $T_{2,热点} - T_{1,热点}$  下降到 -12℃，导致马来酸酐的产率 Y 提高到 53.0%。

进一步降低  $T_1$  和进一步提高  $T_2$  能够实现第一反应区的热点最高值温度  $T_{1,热点}$  的进一步下降和第二反应区的热点最高值温度  $T_{2,热点}$  的提高。因此，对于温差  $T_{2,热点} - T_{1,热点}$  获得了 > 0℃ 的值。在实施例 2E 中，这是 +9℃，即

第二反应区的热点最高值  $T_{2, \text{热点}}$  比第一反应区的热点最高值  $T_{1, \text{热点}}$  高  $9^{\circ}\text{C}$ 。马来酸酐的产率  $Y$  显著地提高到  $54.2\%$ 。与对比实施例 2A\* 相比, 这对应于  $3.4\%$  的相对产率提高。

图 3 示出了马来酸酐的产率  $Y$  与在实施例 2 中测定的在两个热点最高值之间的温差  $T_{2, \text{热点}} - T_{1, \text{热点}}$  的依赖关系。增大温差  $T_{2, \text{热点}} - T_{1, \text{热点}}$  稳定地提高产率。

增大在两个热点最高值之间的温差  $T_{2, \text{热点}} - T_{1, \text{热点}}$ , 马来酸酐的产率  $Y$  连续地提高。当  $T_{2, \text{热点}} - T_{1, \text{热点}} > 0^{\circ}\text{C}$  时获得了最高产率  $Y$ 。

### 实施例 3

实施例 3 显示了在高的时空产率下, 在根据本发明的条件下使用的 VPO 催化剂的长期稳定性。甚至在  $3.0\%$ (体积)的正丁烷浓度下和  $75$  标准  $\text{l/l} \cdot \text{h}$  在催化剂上的空速下经过  $3300$  小时的操作之后, 在根据本发明的方法中继续获得了  $149-150\text{g/l} \cdot \text{h}$  的恒定、高时空产率。

本发明的方法也使得在经过  $3300$  小时操作之后有可能实现在高空速下在  $149-150\text{g/l} \cdot \text{h}$  的高时空产率下的稳定操作。

### 实施例 4

在实施例 4 中, 反应器是作为双区段管壳式反应器, 在  $75$  标准  $\text{l/l} \cdot \text{h}$  的高空速,  $3.0\%$ (体积)的恒定正丁烷浓度和以  $4\text{ppm}$ (体积)的量(基于在开始时气体的总量)最初引入磷酸三乙酯(TEP)的条件下进行操作。两个反应区的温度被保持恒定在  $T_1=415^{\circ}\text{C}$  和  $T_2=422^{\circ}\text{C}$ 。

所获得的结果示于表 4 中。作为催化剂活性的再一度量, 记录  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  形成的选择性。在所设定的条件下, 这是在  $40.3-40.6\%$  范围内。在时间  $T_0$ , TEP 的引入被停止并以大约  $1$  小时的间隔测定性能数据。在 TEP 引入结束之后的仅仅一个多小时后, 观察到了马来酸酐选择性的下降。在大约  $11$  小时后, 马来酸酐选择性已经从初始的  $57.7\%$  下降到  $54.3\%$ 。  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  形成的选择性从  $40.3$  提高到  $44.3\%$ 。在停止 TEP 引入之后的大约  $12$  小时后, 第一反应区的热点最高值温度已从最初稳定的  $462^{\circ}\text{C}$  提高到  $490^{\circ}\text{C}$  以上。在高选择性和产率下的受控反应不再可能。

实施例 4 表明, 特别在催化剂上以高空速进行高负荷操作下, 挥发性



磷化合物的添加对于获得稳定的反应条件是必要的。没有引入磷组分或当引入不够的磷组分时，VPO 催化剂的活性升高，导致第一反应区的热点最高值温度  $T_{1,热点}$  显著升高，转化率  $C$  的显著提高和选择性  $S$  的下降。在这种情况下失控反应也是可能的。

实施例 1-4 表明，本发明的方法使得有可能获得高的转化率，高的选择性和所需产物的高产率，因此获得在催化剂上高的烃空速下的高时空产率。因此，根据本发明，在 VPO 催化剂上正丁烷的气相氧化反应中能够容易地获得  $150\text{g/l}\cdot\text{h}$  的时空产率。由于稳定的反应条件，甚至在数千个操作小时之后可靠地保持了这一高值。催化剂活性，催化剂的量和各反应区的温度的按目标设定使得有可能优化马来酸酐的产率。因此，提高在第二或后续反应区的热点最高值和上游反应区的热点最高值之间的温差使产率持续升高。此外，本发明的方法提供了对于所需高的时空产率而言灵活的反应程序，甚至在原料的量、质量或纯度上有波动或在催化剂的逐渐失活的情况下有可能实现优化。

表 1: 实施例 1 的结果

序号	正丁烷浓度 [%体积]	空速 [标准 l/l · h]	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	T <sub>1, 热点</sub> [°C]	T <sub>2, 热点</sub> [°C]	转化率 C [%]	选择性 S [%]	产率 Y [%]	时空产率 [g/l · h]
A*	2.0	40	429	429	455	---	85.3	63.5	54.2	94.9
B	2.0	40	424	429	449	443	83.5	65.1	54.4	95.2
C	2.5	50	421	439	457	464	83.6	63.5	53.1	116
D	2.0	50	421	433	448	457	85.6	63.3	54.2	119
E	2.5	62.5	417	425	450	458	80.7	61.2	49.4	135
F	2.7	67.5	413	425	459	465	80.5	57.5	46.3	137
G	3.0	75	412	424	464	466	77.3	59.0	45.6	149

\* 对比实施例

在整个试验中, 下列参数保持不变:

磷酸三乙酯(TEP)的浓度=4ppm(体积)。

表 2: 实施例 2 的结果

序号	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	T <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>1, 热点</sub> [°C]	T <sub>2, 热点</sub> [°C]	T <sub>2, 热点</sub> -T <sub>1, 热点</sub> [°C]	产率 Y [%]	时空产率 [g/l · h]
A	424	426	2	462	441	-21	52.4	115
B	424	430	6	460	447	-13	52.9	116
C	422	428	6	457	445	-12	53.0	116
D	422	432	10	450	454	4	53.3	117
E	421	433	12	448	457	9	54.2	119
F	419	435	16	445	462	17	53.8	118

在整个试验中, 下列参数保持不变:

转化率 C=85±1%

磷酸三乙酯(TEP)的浓度=4ppm(体积)

正丁烷浓度=2.0%(体积) 空速=50 标准 l/l · h。

表 3: 实施例 3 的结果

操作小时[h]	T <sub>1,热点</sub> [°C]	T <sub>2,热点</sub> [°C]	转化率 C[%]	选择性 S[%]	产率 Y[%]	时空产率[g/l · h]
3160	464	466	77.3	58.0	45.6	150
3310	464	467	77.0	59.1	45.5	149

在整个试验中, 下列参数保持不变:

磷酸三乙酯(TEP)的浓度=4ppm(体积)

正丁烷浓度=3.0%(体积)

空速=75 标准 l/l · h T<sub>1</sub>=412-423 °C

T<sub>2</sub>=424-426 °C

表 4: 实施例 4 的结果

操作小时	TEP 浓度 [ppm(体积)]	T <sub>1,热点</sub> [°C]	T <sub>2,热点</sub> [°C]	转化率 C [%]	选择性 S [%]	CO+CO <sub>2</sub> 选择性 S <sub>CO+CO2</sub> [%]	产率 Y [%]	时空产率 [g/l · h]
t <sub>0</sub> -3 h	4	461	n.d.	77.3	57.7	40.6	44.6	146
t <sub>0</sub>	4 → 0	461	n.d.	78.2	57.7	40.3	45.1	148
t <sub>0</sub> +1 h	0	465	n.d.	78.3	57.7	40.7	45.2	148
t <sub>0</sub> +5 h	0	467	n.d.	79.3	56.9	41.1	45.1	148
t <sub>0</sub> +7 h	0	469	n.d.	79.9	56.6	41.6	45.2	148
t <sub>0</sub> +9 h	0	471	n.d.	80.4	56.1	42.4	45.1	148
t <sub>0</sub> +10 h	0	475	n.d.	80.9	55.5	43.0	44.9	147
t <sub>0</sub> +11 h	0	482	n.d.	82.0	54.3	44.3	44.5	146
t <sub>0</sub> +12 h	0	> 490	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: 没有测定

在整个试验中, 下列参数保持不变:

正丁烷浓度=3.0%(体积)

空速=75 标准 l/l · h

T<sub>1</sub>=415 °C

T<sub>2</sub>=422 °C。

图 1A

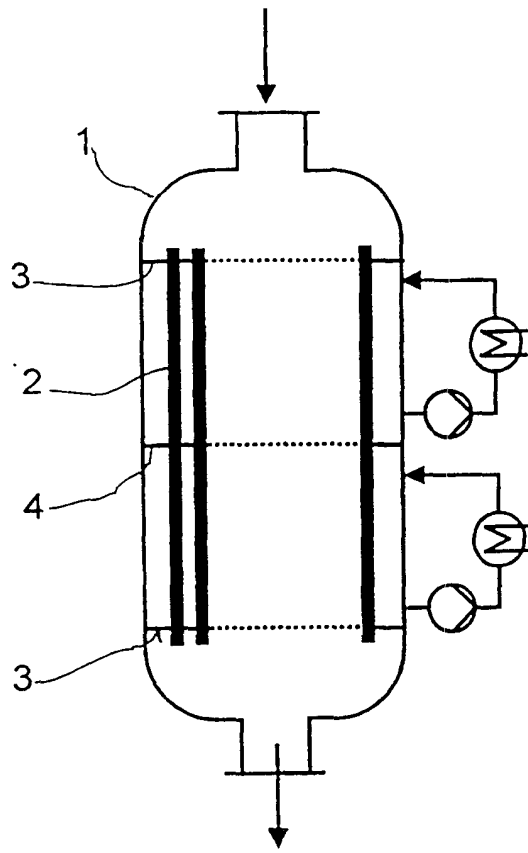


图 1B

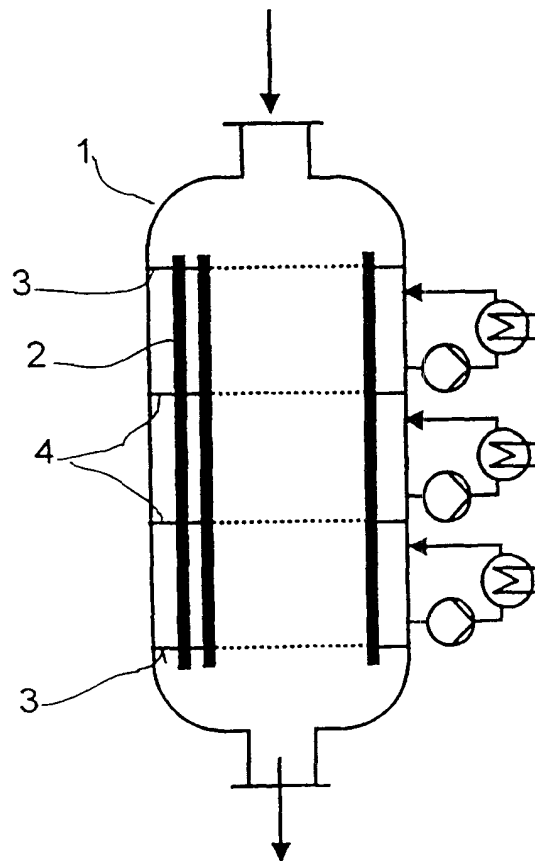


图 2A

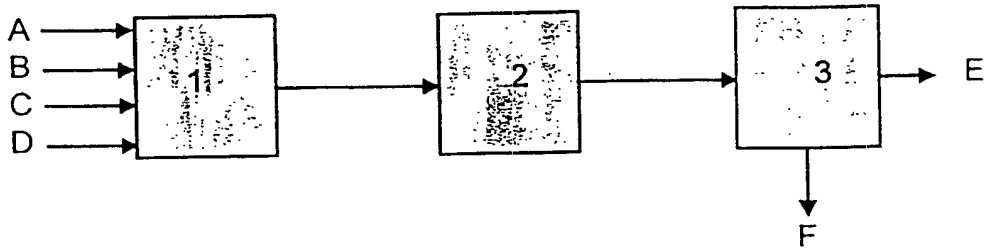


图 2B

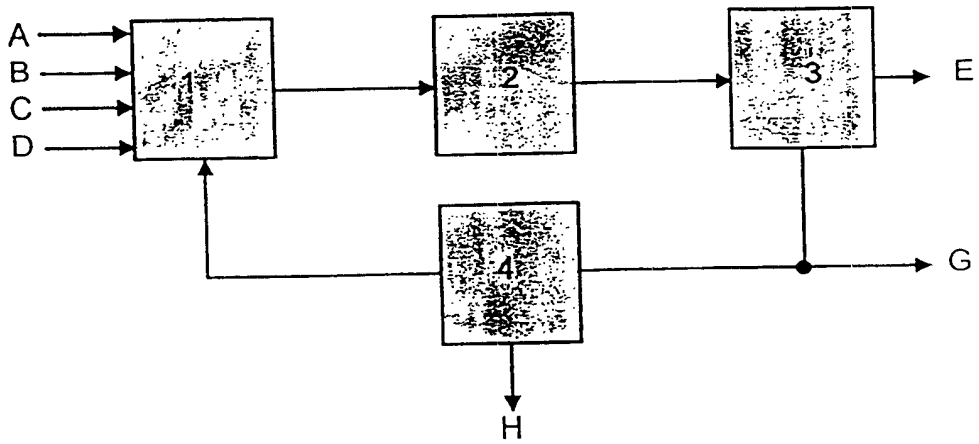


图 3

