

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：93109526

※申請日期：93.4.6.

※IPC 分類：C07C 51/05 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應

HETEROGENEOUSLY CATALYZED PARTIAL DIRECT OXIDATION
OF PROPANE AND/OR ISOBUTANE

二、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

STARK, PPA.

2. 衛克

WICKE, PPA.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 歐透 馬奇漢摩爾

MACHHAMMER, OTTO

2. 賽芬 克隆

CRONE, SVEN

3. 佛瑞德 伯格米爾

BORGMEIER, FRIEDER

4. 克勞斯 喬欽 慕勒安格

MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM

5. 克里斯多夫 艾達米

ADAMI, CHRISTOPH

6. 雅敏 迪芬巴奇

DIEFENBACHER, ARMIN

住居所地址：(中文/英文)

1. 德國蒙漢市席渥茲華爾德街25號

SCHWARZWALDSTR. 25, 68163 MANNHEIM, GERMANY

2. 德國林伯格赫夫市慕爾威格街44號

MUEHLWEG 44, 67117 LIMBURGERHOF, GERMANY

3. 德國蒙漢市拜倫街44號

BELLENSTR. 44, 68163 MANNHEIM, GERMANY

4. 德國史戴騰西市貝恩赫夫街82號

BAHNHOFSTR. 82, 76297 STUTENSEE, GERMANY

5. 德國偉翰市比斯克夫斯葛斯街6號

BISCHOFSGASSE 6, 69469 WEINHEIM, GERMANY

6. 德國吉摩善市莫札特街31號

MOZARTSTR. 31, 76726 GERMERSHEIM, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1. 奧地利 AUSTRIA

2.-6. 均德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年04月09日；60/461,136

2. 德國；2003年04月09日；10316465.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

已知的方法成為冰丙烯酸，或是利用分餾凝結而將丙烯酸從產物氣體混合物中進行基本分離至液相，如敘述在，例如 DE-A 19924532 並且進一步純化產生之水性丙烯酸濃縮物，例如利用分餾結晶。

關於在該種丙烯酸之基本分離作用到液相中，包含未轉換丙烷之殘留產物氣體混合物，DE-A 10119933 建議將丙烷從殘留產物氣體混合物中移除並且將已移除之丙烷再循環至部份直接氧化成丙烯酸之作用中。針對此目的而建議之移除方法為，例如，分壓精餾或是以疏水性有機溶劑萃取(較佳地其可以吸收丙烷)並且接下來針對釋放丙烷之目的而可利用空氣去吸附及/或是剝離作用。

完全一致地，針對例如丙烷之烷類的部份直接氧化反應，EP-A 1193240 建議將出現在殘留產物氣體混合物(如在上述習知技術文件中，較佳地是與形成作用副產物之烯類一起)中之未轉換烷類從該殘留產物氣體混合物中移除(例如吸收性或是吸附性方式)，並且將其再循環至部份氧化作用中。

然而，根據習知技術之建議而將未轉換之烷類及任何所形成做為副產物之烯類再循環至反應段中的缺點為從殘留之產物氣體混合物中將烷類及任何烯類移除相較下是較耗費成本並且不方便的，並且會與特別高之壓降相關連。在殘留產物氣體混合物中未轉換烷類一般是以較高稀釋之方式出現。後者使得在反應段中不允許升高壓力之應用，因為，在已移除之丙烷再循環中，再壓縮成這些壓力之作用

物之組成。在其他之方式中，根據本發明之方法不同於揭示在EP-A 495504中之方法的部份在於其不具有催化性一氧化碳氧化作用，在處理段中及/或是之後並且在輸出之前。根據本發明之方法也不需要任何二氧化碳沖洗殘留產物氣體混合物。

當丙烯及/或是異丁烯為反應段中之副產物時，這些化合物一般經過處理段，仍然維持與丙烷及/或異丁烷結合並且在循環氣體中一起再循環至反應段。

除非另外明白地敘述，在此文件中所有壓力數值是指絕對壓力。

一般，殘留產物氣體混合物包含除了丙烷及/或異丁烷及除了丙烯及/或異丁烯，以及，在出現時，除了氧之外(例如CO，CO₂，H₂O及/或是N₂等等)以體積計至少2%，或是以體積計至少5%，通常以體積計至少10%的組成(一般而言這些為出現在產物氣體混合物中的組成，其具有低於目的產物之沸點(在大氣壓下))。

當欲在根據本發明方法中部份氧化的有機先質化合物(即丙烷及/或異丁烷)實際上常以液態之形式儲存，但在標準溫度及壓力下為氣態時，簡單之蒸發作用一般就足夠將有機先質化合物昇至反應段入口壓力。視需要而使用作為惰性稀釋氣體之蒸氣可以從廣泛不同之來源取得，通常是另外足夠之超大氣壓。

然而，此一般不適合至少對於氧的來源(例如空氣或是除氧空氣)，任何其他惰性稀釋氣體，並且特別對於含丙

烷之循環氣體而言不適合(該循環氣體一般具有反應段入口壓力 P^1 減去在通過反應段及通過處理段以及分離器成為兩部份之路徑上之壓力降；在根據本發明之方法中將其經由無間隔且沒有明顯的另外壓力降之管路而再循環至反應段)。

因此實際上通常需要利用壓縮機之裝置而將至少一部份(至少循環氣體)之起始反應氣體混合物組成從較低的起始壓力帶到較高之終點壓力(進入反應段之入口壓力 P^1)。

這些組成(例如氧來源空氣及循環氣體)可利用空間分開之壓縮機組或是在單一壓縮機中進行壓縮。

原則上，使用在所提及氣體之壓縮作用的壓縮機組可以為廣泛的不同類型。利用舉例方式陳述，其為排量壓縮機群(例如活塞式壓縮機組，螺旋壓縮機組及旋轉活塞式壓縮機組)，流動式壓縮機組(例如渦輪壓縮機組，離心式壓縮機組，軸流式壓縮機組及徑流式壓縮機組)及噴射壓縮機組。根據本發明，較佳的是徑流式壓縮機組，如敘述，例如在DE-A 10259023。

根據本發明，較佳的進行方式也是以起始反應氣體混合物的部份在開始時通常是在一混合器中例如一靜態混合器之方法進行(室具有間隔，其相較於空管路，具有增加之混合作用)，該起始反應氣體混合物來自於不同之來源並且實質上是在反應段入口壓力(或是已在其間達到)，來自不同管路，並且接下來，視需求地被加熱到入口溫度，並供給至反應段。

該個別氣體進入到供給靜態混合器之管路的入口是經適當選擇並防止爆炸性混合物之生成(在本發明部份氧化反應之例子中，此入口之順序適當地舉例如下：首先為循環氣體及/或蒸氣，接著為空氣並且最後為有機先質化合物)。起始反應氣體混合物之蒸氣的加入方式當然也可以是利用仔細分開之液態水滴經過計量後進入到實質上利用間接與產物氣體蒸氣熱交換而加熱至反應溫度的起始反應氣體先質混合物中，並且該水滴同時利用吸收熱而蒸發以形成起始反應氣體混合物。另外，經預熱之起始反應氣體先質混合物可以經由氣體飽和器而引導(氣體混合物及水以同向或是逆向方式引導至大表面積上)。

出口壓力 P^3 是根據本發明而選擇，因此實質上影響該壓縮機輸出以壓縮循環氣體及氧來源。

從應用之觀點，在根據本發明方法中殘留產物氣體混合物離開處理段之壓力 P^3 一般是不超過30或是25 bar，常不超過20 bar。根據本發明，出口壓力 P^3 有利地 ≥ 1.5 bar 並且 ≤ 10 bar，較佳地 ≥ 2 bar 並且 ≤ 8 bar，通常 ≥ 3 bar 並且 ≤ 6 bar 或是 ≤ 5 bar(例如 4 bar)。

換言之，根據本發明方法的特徵為反應段及處理段兩者之操作是在升高之壓力下。

該種程序是因為下列原因而有利：

- 令人訝異地發現到在升高壓力下丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應造成在相同反應條件並基於單程作用下另外地增加轉換率但不會伴隨著目的產物

形成選擇性明顯降低；

- 在升高壓力下，緩慢階段之操作甚至也造成了，因此所需要之相對小體積並且所引起的相對低之壓力降，而欲傳送之循環氣體的量會增加，因為給定量氣體的傳送體積以及隨著傳送該氣體之壓力降兩者會隨著壓力增加而減少；後者降低了循環氣體壓縮作用成反應段入口壓力 P^1 所需要之壓縮機輸出；同時，相較於輸出量，循環氣體之量增加則將在輸出中未轉換丙烷及/或異丁烷之損失降至最小。
- 將丙烷再循環而不用從殘留產物氣體混合物中進行移除作用，可防止壓力降，該壓力降隨著該種移除作用而言是必然的，並且確保其他組成之同時性及在能量上優異之再循環作用，在一些例子中其他組成是出現在殘留產物氣體混合物中，例如蒸氣及 O_2 。

換言之，根據本發明，相較性地簡單估量壓力之增加而使得所有習知技術方法的有利特質也可以完全達成，因此而不需要高花費並且不便地從殘留產物氣體混合物中移除未轉換之烷類及任何的烯類(其可另外避免不欲之缺點，例如蒸氣的完全不循環或是需要能量的再循環)，並且同時，評量增加壓力將造在反應物轉換上之增加，基於單一通過反應段而不會有目的產物選擇性之明顯降低。

在此文件中，術語”反應段”或是”處理段”特定而言是一或是多個裝置單元以連串方式連接，其除了入口及出口並且視需求地任何其他輔助氣體之入口之外，是密封在氣體

側上，使得氣體混合物通過該種裝置單元或是通過以連串方式連接之裝置單元組而進入之壓力降是限制在可克服流動阻力中。

例如，該裝置單元(或是以連串方式連接之該種單元組)可以為束管式反應器，流化床反應器，以連串方式連接之該種反應器組，吸收塔，精餾塔，凝結塔或是以連串方式連接之該種塔或是個別之驟冷段。如上所述之反應器當然也可以包括將例如觸媒活化劑加入到反應器之可能性，同時進行根據本發明之方法，如敘述，例如利用 WO 02/081421。在根據本發明之方法中，該術語輔助氣體是意欲包括，以連串方式連接之反應器組的例子中，在反應器之間的惰性氣體及/或是氧(例如空氣)供給之可能性，或是，在處理段，例如由於聚合抑制作用，而將含氧分子氣體(例如空氣)與產物氣體混合物一起引導通過處理段。一般而言，在根據本發明之方法中，整個反應段之壓力降為從 0.1 到 3 bar，常為 0.3 到 1 或是 0.5 bar，並且整個處理段為從 0.5 到 3 bar，常為從 1 到 2 bar。

在根據本發明之方法是在特別高之壓力區域中進行時，在反應段及在處理段兩者中之壓力降兩者，可明顯地較低並且達到例如 0.05 bar 以及更小的狀況。

在根據本發明之方法，在進入反應段入口之壓力 P^1 ，視所使用之處理段而定，將是從 0.5 或是 1 到 4 bar，通常為從 1.5 到 3.5 bar，在許多例子中為從 2 到 3 bar，高於處理段出口之壓力 P^3 。

當根據本發明之方法是在特別高之壓力區域中進行時，在進入反應段入口之壓力 P^1 一般是高於處理段出口壓力 P^3 小於0.5 bar(例如0.1或是0.01 bar)。

在進入反應段入口之一般壓力 P^1 因此為從2.5到25 bar。一般而言，在進入反應段之入口壓力 P^1 將是從3到10 bar，並且，根據本發明適當地從4到8 bar。

進入到處理段入口的一般壓力 P^2 為從3到25 bar，常為從3到20 bar，或是從3到15 bar，或是從3到8 bar。

在根據本發明方法中之壓力比值控制有可能是利用簡單之方法，例如利用在欲排出之殘留產物氣體混合物出口的節流閥裝置。在根據本發明之方法中，除了已敘述之優點外，一膨脹器(反壓縮器，利用其實施排出作用)以串連方式連接而代替節流閥裝置也可以被使用，當殘留產物氣體混合物之一部份利用其控制之去壓縮作用而成為大氣壓而排出以恢復壓縮殘留產物氣體混合物及/或氧來源(例如空氣)的另一部份所必需之壓縮機輸出的部份，該另一部份已被循環至入口壓力 P^1 。

在根據本發明之方法中，經再循環做為循環氣體之殘留產物氣體混合物的部份相對於經排出做為輸出的殘留產物氣體混合物部份的比值在每一例中係端視於起始反應氣體混合物之組成而定。然而， R 一般是 ≥ 0.5 或是 ≥ 1 ，通常是 ≥ 1.5 ，較佳地 ≥ 2 ，更較佳地 ≥ 3 。應了解在根據本發明之方法中的 R 也可以是 ≥ 8 或是 ≥ 10 。一般而言，在根據本發明中

之方法的R將是 ≤ 30 ，通常 ≤ 25 ，常為 ≤ 20 。通常，R將是 ≤ 15 或是 ≤ 10 ，較佳地為從2到8。

另外，根據本發明之方法可以相似於丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份氧化反應成為至少一目的產物之習知技術方法之方式進行。

換言之，根據本發明方法之目的所需要之氧分子來源不是空氣就是已除去氮分子之空氣(例如以體積計 $\geq 90\%$ 之 O_2 ，以體積計 $\leq 10\%$ 的 N_2)，或是其他純氧分子或是氧分子及其他惰性氣體之混合物。

根據本發明之方法可用之催化劑原則上可以是在丙烷及/或是異丁烷的不勻相催化部份直接氧化反應成為至少一目的產物之習知技術中所建議的種類。

舉例而言，這些為JP-A 3-170445，EP-A 609122及EP-A 747349文件中的催化劑。

對本發明是很基本的是，在本發明可行的不勻相催化之部份直接氧化反應的每一例的所有這些催化劑實質上都可以被使用。

這些催化劑之活性組成一般而言為多元氧化物，通常為多元金屬氧化物。

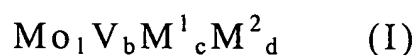
適合根據本發明之方法的多元金屬氧化物特定而言為文件中之多元金屬氧化物，這些文件為EP-A 608838，EP-A 529853，DE-A 10254279，DE-A 19835247，EP-A 895809，JP-A 7-232071，JP-A 11-169716，DE-A 10261186，EP-A 1192987，JP-A 10-57813，JP-A 2000-

37623 , JP-A 10-36311 , WO 00/29105 , EP-A 767164 ,
 DE-A 10029338 , JP-A 8-57319 , JP-A 10-28862 , JP-A 11-
 43314 , JP-A 11-574719 , WO 00/29106 , JP-A 10-
 330343 , JP-A 11-285637 , JP-A 310539 , JP-A 11- 42434 ,
 JP-A 11-343261 , JP-A 3423262 , WO 99/03825 , JP-A 7-
 53448 , JP-A 2000-51693 , JP-A 11-263745 , DE-A
 10046672 , DE-A 10118814 , DE-A 10119933 , JP-A
 2000/143244 , EP-A 318295 , EP-A 603836 , DE-A
 19832033 , DE-A 19836359 , EP-A 962253 , DE-A
 10119933 , DE-A 10051419 , DE-A 10046672 , DE-A
 10033121 , DE-A 101 459 58 , DE-A 10122027 , EP-A
 1193240及在這些文件中所敘述之文獻。

使用在上述例子中的催化劑充填量之活性組成，實質上
 為多元金屬氧化物組成物，其包括元素Mo，V，至少為Te
 及Sb兩種元素之一，以及至少從由下列組成之群中之一，
 Nb，Ta，W，Ti，Al，Zr，Cr，Mn，Ga，Fe，Ru，Co，
 Cs，Ca，Sr，Ba，Rh，Ni，Pd，Pt，La，Pb，Cu，Re，
 Ir，Y，Pr，Nd，Tb，Bi，B，Ce，Sn，Zn，Si，Na，
 Li，K，Mg，Ag，Au及In，以組合方式。

從最後的元素族中，該組合較佳地包括元素Nb，Ta，W
 及/或Ti並且更較佳地為元素Nb。

相關的多元金屬氧化物活性組合物較佳地包括化學計量
 I之前述元素組合。



其中

M^1 = Te 及 / 或 Sb ,

M^2 = 至少從下列元素組成之群中之一 , Nb , Ta , W , Ti ,
Al , Zr , Cs , Ca , Sr , Ba , Cr , Mn , Ga , Fe , Ru ,
Co , Rh , Ni , Pd , Pt , La , Bi , Pb , Cu , Re , Ir ,
V , Pr , Nd , Tb , Ce , Sn , Zn , Si , Na , Li , K ,
Mg , Ag , Au 及 In ,

b = 從 0.01 到 1 ,

c = 從 >0 到 1 , 及

d = 從 >0 到 1 。

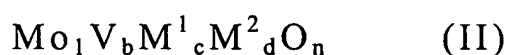
根據本發明 , 較佳的為 M^1 = Te 並且 M^2 = Nb , Ta , W 及 / 或 Ti 。較佳的為 M^2 = Nb 。

化學計量係數 b 有利地從 0.1 到 0.6 。相對應地 , 化學計量係數 c 之較佳範圍從 0.01 延伸到 1 或是從 0.05 到 0.4 , 並且 d 的較佳值是從 0.001 到 1 或是從 0.01 到 0.6 。

根據本發明 , 特別較佳地是當化學計量係數 b , c 及 d 是同時在前述較佳範圍中 。

前述部份是特別適用的 , 當在催化劑充填量中之活性組成 , 相關於除了氧之外的元素是由前述元素組合組成的時 。

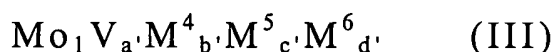
特定言之 , 這些為一般化學計量 II 之多元金屬氧化物活性組成 。



其中該變數是以相關於化學計量 I 而定義並且 n 為利用除

了氧之外在(II)中的元素價數及週頻而決定之一數目。

相關之多元金屬氧化物活性組成較佳地包含元素組合，其在化學計量III中開端中敘述



其中

M^4 = 至少從由Te及Sb組成之群中元素之一；

M^5 = 至少從由Nb，Ti，W，Ta及Ce組成之群中元素之一；

M^6 = 至少從由Pb，Ni，Co，Bi，Pd，Cs，Ca，Sr，Ba，Ag，Pt，Cu，Au，Ga，Zn，Sn，In，Re，Ir，Sm，Sc，Y，Pr，Nd及Tb組成之群中元素之一。

a' = 從0.01到1；

b' = 從>0到1；

c' = 從>0到1；及

d' = 從0到0.5；

a' 較佳地為從0.05到0.6，更較佳地從0.1到0.6或是0.5。

b' 較佳地從0.01到1，更較佳地從0.01或是0.1到0.5或是0.4。

c' 較佳地從0.01到1，更較佳地從0.01或是0.1到0.5或是0.4。

d' 較佳地從0.00005或是0.0005到0.5，更較佳地從0.001到0.5，常為從0.002到0.3並且通常為從0.005或是0.01到0.1。

M^4 較佳地為Te。

M^5 為Nb，較佳地為其總量之至少50 mol%，並且較佳地

為 75 mol%，而最佳地為至少 100 mol%。

M^6 較佳地為至少由 Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb 及 Ga 所組成之群元素之一，更較佳地為至少從 Ni, Co, Pd 及 Bi 組成之群中元素之一。

相當特別較佳的是總量 M^5 之至少 50 mol%，或是至少 75 mol%，或是 100 mol% 為 Nb，並且 M^6 為至少從由 Ni, Co 及 Pd 及 Bi 所組成之群中元素之一。

根據本發明最佳的為 $M^4=Te$ ， $M^5=Nb$ 並且 M^6 為至少從由 Ni, Co 及 Pd 組成之群元素之一。

當催化劑充填物之活性組合物，除了氧之外的元素，是由化學計量 (III) 之元素組合所組成，前面敘述特別適合。特定而言，則這些是在通式化學計量 (IV) 的多元金屬氧化物的活性組成。



其中每一個變數都是相關於化學計量 III 而定義並且 n' 為利用在 (IV) 除了氧之外的元素價數及週頻而決定的數值。

在根據本發明之方法中，較佳的更為使用那些多元氧金屬氧化物活性組合物，其一方面，不是包含上述元素組合 (I) 及 (III) 之一就是，除了氧之外之元素，是由其所組成並且，同時具有 X 光繞射圖表現出反射 h 及 i，其尖峰位置是在反射角 (2θ) $22.2 \pm 0.5^\circ$ (h) 及 $27.3 \pm 0.5^\circ$ (i) (在此文件中所有相關於 X 光繞射圖之資料是使用 Cu-K α 射線做為 X 光射線而獲得之 X 光繞射圖 (西門子 Theta-Theta D-5000 繞射儀，管電壓：40 kV，管電流：40 mA，孔徑 V20 (可變)，視準儀

V20(可變)，第二單相器孔徑(0.1 mm)，偵測器孔徑(0.6 mm)，測量間隔(2θ): 0.02° ，每一步之測量時間: 2.4 s，偵測器: 閃爍計數管)。

這些反射之半高寬度可以是非常小，或是非常顯著的。

根據本發明方法較佳的為上述多元金屬氧化物活性組成物，其X光繞射圖，除了反射h及i之外，具有反射k，其尖峰位置是在 $28.2 \pm 0.5^\circ$ (k)。

在後者之中，根據本發明較佳是因此為那些其中在X光繞射圖中，反射h具有最高強度的部份，並且也具有最大半高寬度最大 0.5° ，而且特別較佳的是那些反射i及反射k之半高寬度同時是 $\leq 1^\circ$ 並且反射k之強度 P_k 及反射i之強度 P_i 符合關係式 $0.2 \leq R \leq 0.85$ ，較好地 $0.3 \leq R \leq 0.85$ ，較佳地 $0.4 \leq R \leq 0.85$ ，特別較佳地為 $0.65 \leq R \leq 0.85$ ，再更較佳地 $0.67 \leq R \leq 0.75$ ，以及非常特佳地為 $R =$ 從0.70到0.75或是 $R = 0.72$ ，其中R為利用公式而定義之強度比值

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

較佳地，上述X光繞射圖並不具有最大值是在 $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$ 之反射。

此文件中，X光繞射圖中反射強度的定義係參照在DE-A 19835247，DE-A 10122027，及也在DE-A 10051419及DE-A 10046672中所宣稱之定義。也相同地應用在半高寬度之定義。

除了反射h，i及k之外，根據本發明可有利地使用之多元金屬氧化物活性組成，其上述之X光繞射圖仍進一步地

包含尖峰位置是在下列反射角度(2θ)之反射：

$9.0\pm0.4^\circ$ (l)

$6.7\pm0.4^\circ$ (o)及

$7.9\pm0.4^\circ$ (p)。

更有利的是當X光繞射圖另外包含尖峰位置是在反射角度(2θ)= $45.2\pm0.4^\circ$ (q)的反射時。

通常X光繞射也包含反射 $29.2\pm0.4^\circ$ (m)及 $35.4\pm0.4^\circ$ (n)。

進一步有利的是當在分子式(I)，(II)，(III)及(IV)中所定義之元素組合是以純i相形式出現時。當催化活性氧化物組合物也包含k相時，其X光繞射圖更包含除了上述反射外，尖峰位置是在下面反射角度(2θ)中之反射： $36.2\pm0.4^\circ$ 及 $50\pm0.4^\circ$ (使用在此文件中之術語i及k相是如定義在DE-A 10122027及DE-A 10119933中)。

當強度100被指定為反射h時，根據本發明，有利的是當反射i，l，m，n，o，p及q，在相同強度測量等級上，具有下列強度：

i：從5到95，常為從5到80，在一些例子中為從10到60；

l：從1到30；

m：從1到40；

n：從1到40；

o：從1到30；

p：從1到30及

q：從5到60。

當X光繞射圖包含上述另外之反射時，該半高寬度一般

較佳地 1 : (0.1-10) : (0.1-50) : (1-50)

更較佳 1 : (0.5-5) : (1-30) : (1-30)

上述之範圍特別是應用在當所使用的其他稀釋氣體主要為氮分子時。其他可用之稀釋氣體為，例如，He，Ar，CO及/或是CO₂等等。

相當普遍地，起始反應氣體混合物之組成是較佳地利用在爆炸氣體範圍以外之方法而選擇。

當進行根據本發明之方法而做為部份氧化反應時，此可以例如在單一區域之管束式反應器中進行，如在EP-A 700714及在EP-A 700893中所敘述。然而，其也可以在多區域管束式反應器中進行，如在DE-A 19927624，DE-A 19948242，DE-A 19948241，DE-A 19910508及DE-A 19910506中所敘述。根據本發明之方法可以在流化床中進行，例如在WO 02/0811421中所敘述。

基於出現在起始反應氣體混合物中之丙烷及/或異丁烷，在根據本發明之方法中之丙烷及/或異丁烷之轉換率，基於通過反應段之單程反應氣體混合物，其一般將是在從10或是20到70 mol%，常為從30到60 mol%並且在許多狀況下從40到60 mol%或是從45到55 mol%。該目的產物形成之選擇性一般將從40到98或是95或是到90 mol%，常為從50到80 mol%，通常為從60到80 mol%。

從在根據本發明方法之反應段中所產生之產物氣體混合物之中，將至少一目的產物基本分離，原則上可以在本發明處理段中進行，利用從習知技術方法中所得知之方法。

利用在直接冷凝器中或是驟冷裝置中之吸收劑之部份蒸發方式。適合此目的的特定言之為文式管洗滌器，泡塔或是噴灑冷凝器。

在此文件中，術語高沸物，中沸物及低沸物各自指相較於目的化合物而言具有較高之沸點之化合物(高沸物)，與目的產物具有大約相同沸點(中沸物)及相較於目的化合物而言具有較低之沸點(低沸物)，特別當該目的化合物為丙烯酸時)。

相當一般地，該逆向吸收作用較佳地是在一具有經結構化之充填物或是不規則充填物的塔中進行，或是在一較佳地備有雙重流動板之板塔及/或是閘板並且其是從上方以溶劑充填。該產物氣體混合物(並且視需求地蒸發之吸收劑，從驟冷裝置中)是經由下方而通過進入至塔中並且接下來冷卻到吸收溫度。該冷卻作用是有利地利用冷卻循環而進行。換言之，在塔中產生經加熱之吸收劑是從該塔中移除，在熱交換器中冷卻並且再循環回到在吸收塔中高於出發點之一點上。在吸收作用後，實質上所有高沸物，大部份的目的化合物(例如丙烯酸)及低沸物之部份是在吸收劑中。目的產物接著可進一步以任何所欲之純度(例如在 DE-A 19606877 中或是在 DE-A 19838845)而從包含基本上已經分離之目的化合物(例如丙烯酸)之吸收物中移除，其方法可以如在習知技術中所敘述(例如在吸收作用中敘述之部份)，並且已經無目的產物之吸收劑，可以在吸收作用中再使用(例如，利用將丙烯酸從吸收物中的有機吸收

劑上面移除並且進一步以精餾方式及/或結晶方式進行純化(例如懸浮結晶並且在溶化清洗塔中將結晶物移除)或是進一步地利用有機共沸劑之方法從水性吸收物中上方以精餾方式移除水，並且從含丙烯酸液相中利用精餾方式及/或結晶方式而以任何所欲之純度將丙烯酸移除；在後者之例子中，頂端的產物一般是分離成兩相(利用冷卻)；有機相被再循環到精餾塔並且水性相則送至吸收塔中(每一個例子中都在塔的頂端))。

剩下未被吸收殘留產物氣體混合物可進一步冷卻以將低沸點二級成分中容易凝結之部分移除(例如水，甲醛及醋酸)(一般稱為酸性水)。根據本發明，剩下之殘留產物氣體混合物可以分成兩部份並且兩部份之一可以再循環做為循環氣體(進入反應段)並且其他部份則被排除。根據本發明，較佳地沒有酸性水被移除。特別地當蒸氣被使用做為根據本發明方法中反應段的稀釋氣體(當多元金屬氧化物組成物(I)，(II)，(III)或是(IV)被使用時，此一般對目的產物形成之選擇性而言是有利的)，出現在反應段產物氣體混合物中的本發明目的產物基本分離而進入到液相中(無關使用哪一種分離方法，特別是敘述在此文件中的部份)是利用至少一部份剩下剩餘產物氣體混合物根據本發明會再循環(做為循環氣體)進入到反應段之方式較佳地實施，在中間出現之蒸氣對出現於其中之丙烷的莫耳比值W為最多50%，較好地最多40或是30%，甚至更好地最多20或10%，較佳地最多5%，少於在反應段的產物氣體混合物之

相對應莫耳比值 W' 。在極端的例子中，根據本發明方法中上述比值 W 及 W' 也可以是相同的。

試圖儘可能將蒸氣留在剩下殘留產物氣體混合物中是因為在此其可以非常實質地將新鮮入料蒸氣分配(或是凝結及再蒸發之作用)到起始反應氣體混合物中。

然而，殘留產物氣體混合物之部份在根據本發明之方法中被排出做為輸出，其必須包含至少如在反應段中副產物的量一樣之水，以防止水在反應氣體混合物中累積(反應在反應段中引導的選擇性愈高，需被排出之水份量就愈少)。此也相對地應用到在反應段中形成的其他二級成份。當在根據本發明之方法中使用空氣做為氧來源時，該殘留產物氣體混合物的輸出量同時必需是出現在其中之氮量，至少對應到出現在空氣入料中的部份。

當使用的吸收劑為高沸點有機溶劑之一時，在本發明實例中之吸收作用利用(特別在丙烯酸之吸收作用的例子中)從吸收塔之流體是單相型之方式而較佳地進行。另外，在維持在吸收作用中殘留產物氣體混合物中的蒸氣含量，無關於所選擇之吸收劑，其可以利用適當選擇吸收作用溫度而調整。

目的產物利用吸收作用到溶劑而基本分離至液相的另一選擇為此基本分離作用(特別是在丙烯酸例子中)也可以利用凝結作用而實施，特別是分餾凝結作用，如敘述在，例如，DE-A 19924532，DE-A 10200583，DE-A 10053086，DE-A 19627847，DE-A 19740253，DE-A 19740252，DE-A

本發明很基本的是，因為留在目的產物之基本分離作用中的殘留產物氣體混合物不僅包含丙烷及/或異丁烷，也在一些例子中包含丙烯及/或異丁烯，並且一般也在以體積計至少5%，通常以體積計至少10%的組成，該組成在大氣壓下相較於目的產物而言具有較低之沸點。特定言之，這些為產物氣體混合物之組成(例如 N_2 ， CO ， CO_2)，其在大氣壓下相較於水而言具有較低之沸點，並且也較佳地為水其本身。

根據本發明方法的一優點為循環氣體一般可以再壓縮(從大約出口的壓力 P^3)至入口壓力 P^1 ，利用鼓風機裝置。在此上下文中，鼓風機為一壓縮機(一般為軸式壓縮機)其具有低壓力比值(終點壓力對出口壓力例如1.1：1至3：1)。相對地，使用做為氧來源的空氣一般是被壓縮(從大約為室壓)到入口壓力 P^1 ，利用徑向流壓縮機之方式。原則上，在此文件中所稱之壓縮機可以是以等溫方式或是多重溫度帶(polytropically)方式進行。根據本發明較佳地為後者。

本發明方法優點的一部份仍然可以保留，即使當出現在欲排出之剩餘產物氣體混合物部份中之丙烷及/或異丁烷以及任何丙烯及/或異丁烯，視需求地在前面凝結方式移除出現於其中之水的部份(可以再循環到反應段中)之後，是從該處移除並且再循環到被壓縮至入口壓力 P^1 的反應段。

此移除作用(在習知技術中針對殘留產物氣體混合物中

的所有量所建議並且原則上也可以使用(特別是如在下面所敘述))將，例如，利用方法(參照 WO 0196271)進行，該方法中出現在欲排出之殘留產物氣體混合物部份的丙烷及/或異丁烷以及任何的丙烯及/或異丁烯是以吸收方式及/或吸附性方式移除並且實質上利用去吸收及/或去吸附方式再次釋放出來。例如，從吸收物中釋放之作用可以利用空氣進行剝離之方式而實施，如敘述在，例如在 WO 0196271 中。此空氣接著也可以被壓縮並且再次循環至反應段。

另外欲排出之殘留氣體混合物部份也可以供給到進一步氧化作用反應器中，可視需求地在氧供應之後，以增加二氧化碳的轉換。

一般而言，如已陳述過的，在根據本發明方法中，鼓風機就足夠進行再壓縮循環氣體作用。

隨附在此文件中之圖 1 表示根據本發明方法之一示範性具體實施例。

在此圖中，不同的數字定義如下：

1=反應段

2=處理段

3=循環氣體壓縮機(鼓風機)

4=輸出膨脹器

5=輸出

6=做為氧來源之空氣

7=空氣壓縮機

8=新鮮丙烷及/或異丁烷以及另外視需求而定的蒸氣

9=再壓縮之循環氣體

【實施方式】

實例

1. 催化劑之製備，該催化劑具有多元金屬氧化物活性組成



87.61 g 的偏鉬酸銨(以重量計 78.55% 的 V_2O_5 ，得自 G.f.E., Nuremberg)在 80°C 下溶解於 3040 ml 的水中(配有攪拌器，溫度計及逆流凝結器之三頸燒瓶)。一清淨的黃色溶液形成。此溶液冷卻到 60°C 並且接著，同時維持在 60°C 下，117.03 g 的碲酸(以重量計 99% 的 H_6TeO_6 ，得自 Aldrich)及 400.00 g 的七鉬酸銨(以重量計 82.52% 的 MoO_3 ，得自 Starck, Goslar)是以連續方式攪拌。所產生深紅色溶液冷卻到 30°C (溶液 A)。

在一燒杯中，112.67 g 的草酸銱銨(以重量計 20.8% 的 Nb，得自 Starck, Goslar)是在 60°C 下分開地溶在 500 ml 的水中(溶液 B)。

溶液 B 冷卻到 30°C 並且在此溫度下與溶液 A 結合，利用將溶液 B 加入到溶液 A 中。其連續地進行大概 5 分鐘。一具有懸浮溶澱物之有機水性懸浮液形成。此懸浮液接下來噴灑乾燥($T_{\text{通槽}}=30^\circ\text{C}$ ， $T^{\text{入口}}=320^\circ\text{C}$ ， $T^{\text{出口}}=110^\circ\text{C}$ ， $t=1.5\text{ h}$ ，噴灑塔為得自 Niro 之霧化器)。所產生之噴灑物料同樣地為橘色的並且包含了經驗的化學計量關係 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}$ 。

2 x 100 g 的噴灑粉末在根據 DE-A 10119933 的圖 1(11 內部體積) 的一旋轉球形烘箱中進行熱處理，利用開始時從 25°C 經過 27.5 分鐘而加熱到 275°C 並且具有線性加熱爬昇，在空氣流 50 l(STP)/h 中，並且接著保持此溫度 1h。之後，該烘箱從 275°C 在 32.5 分鐘之內加熱到 600°C，其具有一線性之加熱爬昇，過程中，在空氣流是以 50 l(STP)/h 的氮氣流取代的。同時維持氮氣流，600°C 保持 2h 並且整個烘箱接著可以冷卻到室溫。100 g 產生之氧組成是在 1000 ml 以重量計 10% 的水性 HNO₃ 溶液中，在 70°C 下具回流 7h 而進行攪拌，並且剩餘固體是從產生的泥漿中過濾掉並且利用水(25°C)的方式清洗使其不含硝酸鹽。產生的過濾餅是在一焙室爐中於 110°C，在空氣中隔夜乾燥。

產生固體的化學分析得到了組成 Mo₁V_{0.29}Te_{0.13}Nb_{0.13}O_x。隨附的 X 光繞射圖顯示了純 i 相。

接下來，該乾燥物料，如在 DE-A 10119933 中所敘述，是在 Retsch mill 中研磨(顆粒大小 ≤ 0.12 mm)並且，如在 DE-A 10119933 中之實例 A)a)，進行處理而獲得經塗佈之催化劑：

38 g 磨碎之活性組成；150 g 的球形支撐體具有直徑從 2.2 到 3.2 mm(支撐物料=塊滑石 C-220，得自 CeramTec，DE 具有表面粗糙度 Rz 為 45 μm)，增黏劑=30 ml 的甘油及水的混合物(甘油；水重量比值=1：3)，乾燥時間=16 h，在 150°C 下；產生的經塗佈催化劑之活性組成部份為以重量計 20%(基於經塗佈催化劑之重量)。

2. 不同壓力下，丙烷之不勻相催化之部份直接氧化反應成為丙酸。

取自於1的經塗佈催化劑，被使用以填充一反應管(長度140 cm)，其由V2A鋼所製造(外部直徑=60 mm，內部直徑=8.5 mm)。該填充長度經選擇為53 cm(=大概為35.0 g經塗佈之催化劑)。使用做為支撐物料的塊滑石球的長度為30 cm之主體床做為催化劑區之定位。相同的塊滑石球被使用在最後填充在催化劑區之後的反應管(預熱區加熱起始反應氣體混合物)。該反應管在其整個長度上利用電熱墊的方式從外部加熱。起始反應氣體混合物之莫耳組成為丙烷：空氣：水=1：15：14。隨後之表說明了在單程中產生之丙烷轉換率(C^{PAN} , mol%)以及隨著此轉換率之丙酸形成的選擇性(S^{ACA} , mol%)做為所選擇入口壓力的函數以及隨附的加熱墊溫度。該停留時間(基於催化劑床體積)在所有例子中為2.4 s。此外，該表以 S^{PEB} 指出丙烯副產物的選擇性。

表

入口壓力 {bar, 絕對}	T [°C]	C^{PAN} (mol%)	S^{ACA} (mol%)	S^{PEB} (mol%)
1.3	390	28	70	10
1.3	440	53	39	5
6	330	32	69	5
6	350	50	70	3
6	390	77	60	1

在較高的操作壓力下，較高的丙烷轉換率產生在較低的溫度下並且實質上並未改變目的產物化合物的選擇性。除此之外，該產物氣體混合物在所有例子中包含了小量的其他酸，例如醋酸，及 Co_x 。

3. 給定的循環氣體比值下，根據本發明方法之等溫壓縮機輸出做為出口壓力 P^3 之函數，。

方法2是在根據圖2而安排之裝置中進行，該基礎為40 mol%的轉換率以及70 mol%的丙烯酸形成選擇性。莫耳丙烷：氧：水組成對應到2之組成。該循環氣體控制影響了氮含量。不同之數字定義如下：

1=反應段

2=處理段

3=殘留產物氣體混合物之排出部份

4=循環氣體壓縮機(鼓風機)

5=空氣壓縮機

6=做為氧來源之空氣

7=新鮮丙烷及新鮮蒸氣

8=再壓縮循環氣體

9=節流裝置以調整出口壓力 P^3

10=起始反應氣體混合物，其具有入口壓力 P^1 。

新鮮丙烷及新鮮蒸氣可以在每一例子所需要之入口壓力之方式取得。

換言之，在 P^3 改變僅會影響循環氣體壓縮機的出口及空氣壓縮機之出口。

簡單起見，兩種壓縮機都假設為等溫壓縮作用。

根據 VDI-Wärmeatlas, Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Dusseldorf, 5Th edition, 1988, sheet La 1, 空氣壓縮機 (V^L) 之等溫壓縮機輸出為：

$$V^L = \frac{\dot{m}_L}{n_L} \cdot Z_L \cdot R \cdot T_L \cdot \ln \left(\frac{P^1}{1} \right)$$

其中

$\dot{m}_L$ = 新鮮空氣流速；

n_L = 空氣壓縮機之效率

Z_L = 空氣真實氣體因素；

R = 比氣體含量 = 理想氣體常數除以莫耳質量；

T_L = 新鮮空氣從環境中送入之溫度；

1 = 大氣壓力 (室壓) = 空氣送入點為 1 bar；

P^1 = 至反應段之入口壓力，空氣被壓縮進入該反應段；

換言之， $V^L = \dot{m}_L \cdot A \cdot \ln \cdot P^1$ ，其中 A 為常數；

在對應之方法中，循環氣體壓縮機 V^K 之等溫壓縮機輸出為：

$$V^K = \frac{\dot{m}_K}{n_K} \cdot Z_K \cdot R \cdot T_K \cdot \ln \frac{P^1}{P^3}$$

換言之 $V^K = \dot{m}_K \cdot A' \cdot \ln \frac{P^1}{P^3}$ ，其中 A' 為常數其中：A' ≈ A。

因此，欲應用之總壓縮輸出 $V_{ges} = V^L + V^K$ ：

$$V_{ges} = \dot{m}_L \cdot A \cdot \ln \cdot P^1 + \dot{m}_K \cdot A' \ln \frac{P^1}{P^3}.$$

$P^1 - P^3 = C \cdot \frac{1}{P^1}$ ，其中C為常數，其為所使用之反應及處理裝置之特質，並且

$$\frac{\dot{m}_K \cdot A'}{\dot{m}_L \cdot A} \approx \frac{\dot{m}_K}{\dot{m}_L} = K_r = \text{結合之循環氣體比值而產生：}$$

$$V_{ges} = \dot{m}_K \cdot A \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_r} \right) \ln \left(\frac{P^3}{2} + \sqrt{\left(\frac{P^3}{2} \right)^2 + C} \right) - \ln P^3 \right].$$

當循環氣體比值一旦選定為2.5及一旦為3.5時，並且常數C決定為 $C = (1.5 \text{ bar} + \Delta P_{1.5}) \cdot \Delta P_{1.5}$ ，

其中 $\Delta P_{1.5}$ 為在出口壓力為1.5 bar時通過全部之壓力降(從處理段出口)，經過反應段及處理段，在代表根據本發明之方法的一壓力降2 bar，產生 $C = (1.5 \text{ bar} + 2 \text{ bar}) \cdot 2 \text{ bar} = 7 \text{ bar}^2$ ，此產生($\dot{m}_K$ 值是經選擇而使得丙烯酸之空間-時間產率在兩例子中都相同)，在 $K_f = 2.5$ ，並且循環氣體流速 $\dot{m}_K = 166 \text{ kg/sec}$ 而在 $K_f = 3.5$ ，並且循環氣體流速 $\dot{m}_K = 213 \text{ kg/sec}$ ，對於兩種選擇循環氣體比，在圖3所表示之圖 V_{ges} 做為 P^3 之函數(在隨著壓力增加，常數轉換率及選擇性之假設下，該假段是與根據2之結果一致的，)。

從 $P^3 = 1.5 \text{ bar}$ 開始，欲應用之壓縮機輸出在兩例子中整體而言都隨著增加之 P^3 而增加，其證明了本發明程序之優點。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示根據本發明方法之一示範性具體實施例。

圖 2 表示根據本發明方法之另一種示範性具體實施例。

圖 3 表示 V_{ges} 作為 P^3 之函數之圖。

【主要元件符號說明】

在圖 1 中：

- 1 反應段
- 2 處理段
- 3 循環氣體壓縮機(鼓風機)
- 4 輸出膨脹器
- 5 輸出
- 6 做為氧來源之空氣
- 7 空氣壓縮機
- 8 新鮮丙烷及/或異丁烷以及另外視需求而定的蒸氣
- 9 再壓縮之循環氣體

在圖 2 中：

- 1 反應段
- 2 處理段
- 3 殘留產物氣體混合物之排出部份
- 4 循環氣體壓縮機(鼓風機)
- 5 空氣壓縮機
- 6 做為氧來源之空氣
- 7 新鮮丙烷及新鮮蒸氣
- 8 再壓縮循環氣體
- 9 節流裝置以調整出口壓力 P_3
- 10 起始反應氣體混合物，其具有入口壓力 P_1 。

五、中文發明摘要：

一種丙烷及/或異丁烷之不均相催化之部份直接氧化反應方法，其中該目的產物是在處理段中，從反應段所獲得之產物氣體混合物中移除，剩下的殘留產物氣體混合物則分成相同組成之兩部份，一部份再循環至反應段而另一部份則排出，並且反應段及處理段兩者都在升高之壓力下操作。

六、英文發明摘要：

A process for heterogeneously catalyzed partial direct oxidation of propane and/or isobutane, in which target product is removed in a workup stage from the product gas mixture obtained in the reaction stage, the remaining residual product gas mixture is divided into two portions of the same composition, one portion is recycled into the reaction stage and the other portion is discharged, and both the reaction stage and the workup stage are operated at elevated pressure.

公告本

圖式：

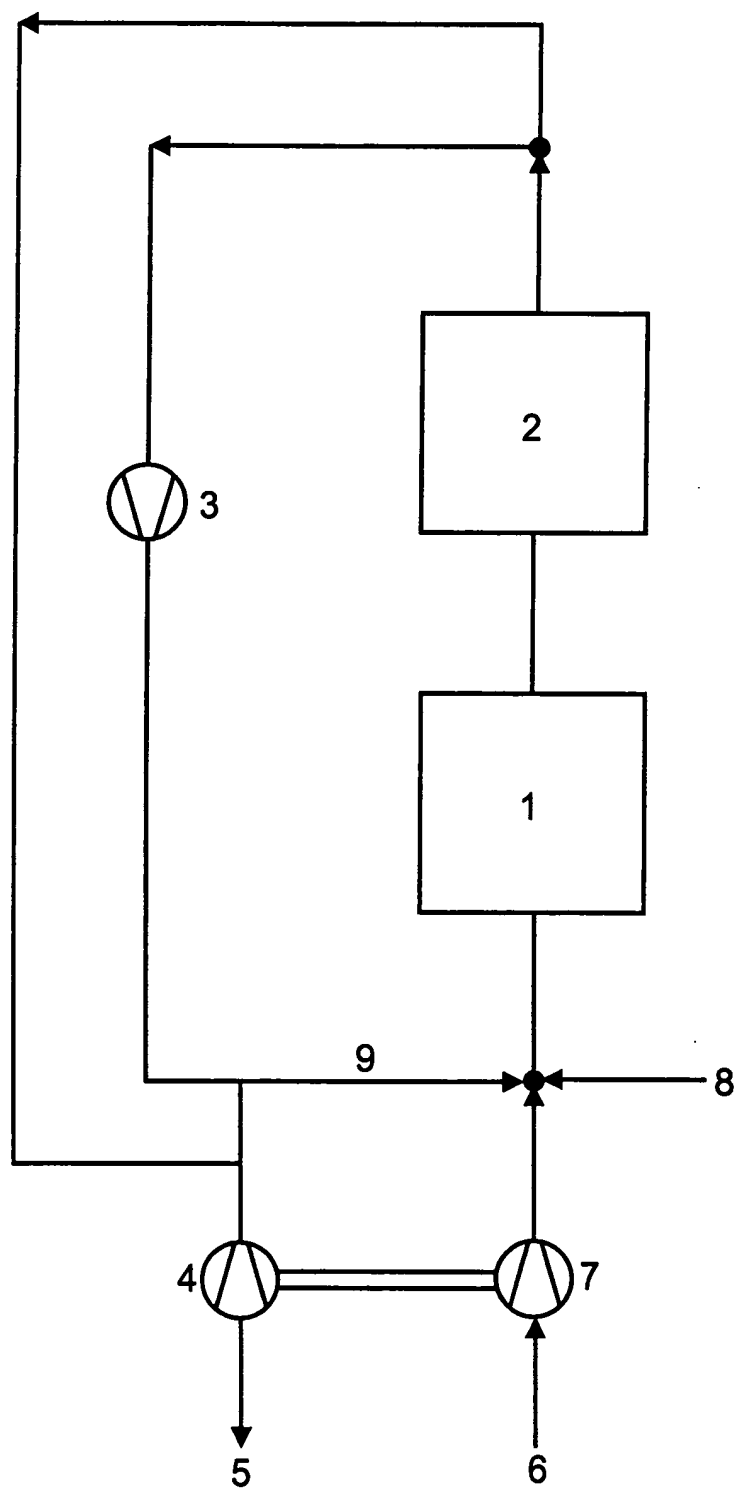


圖 1

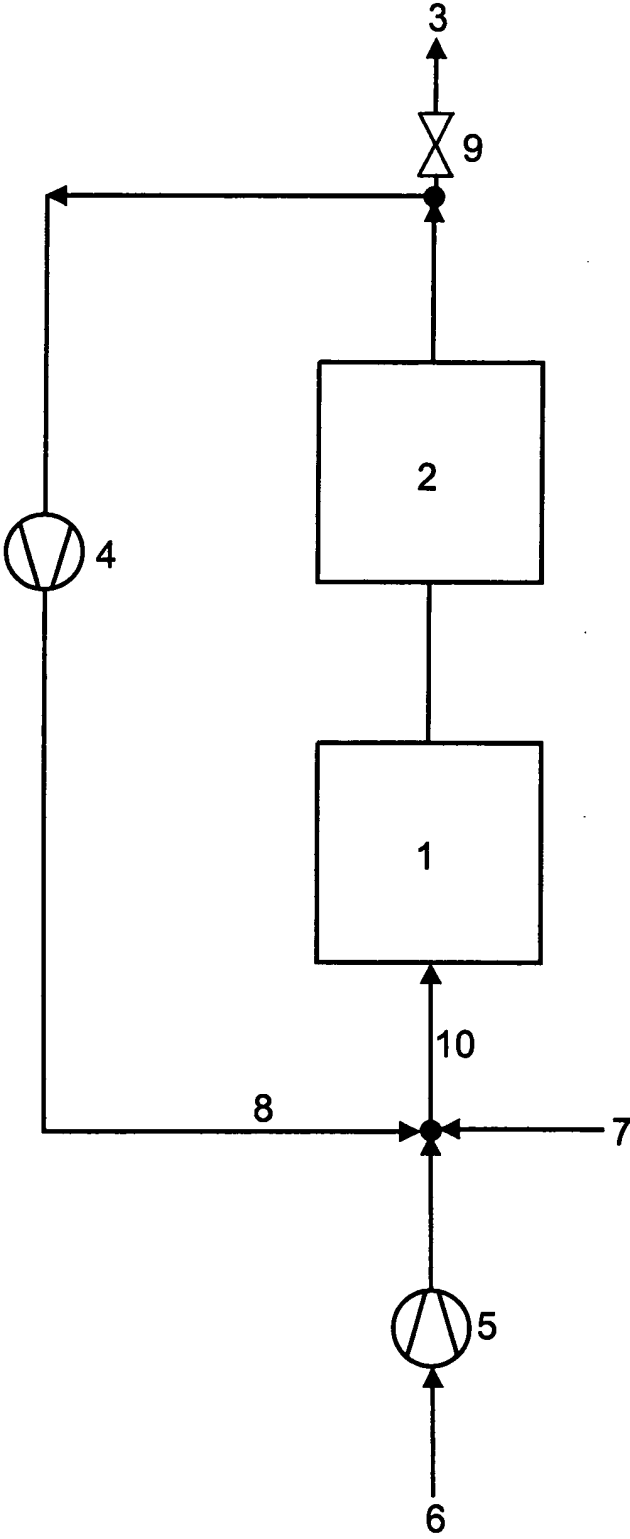


圖 2

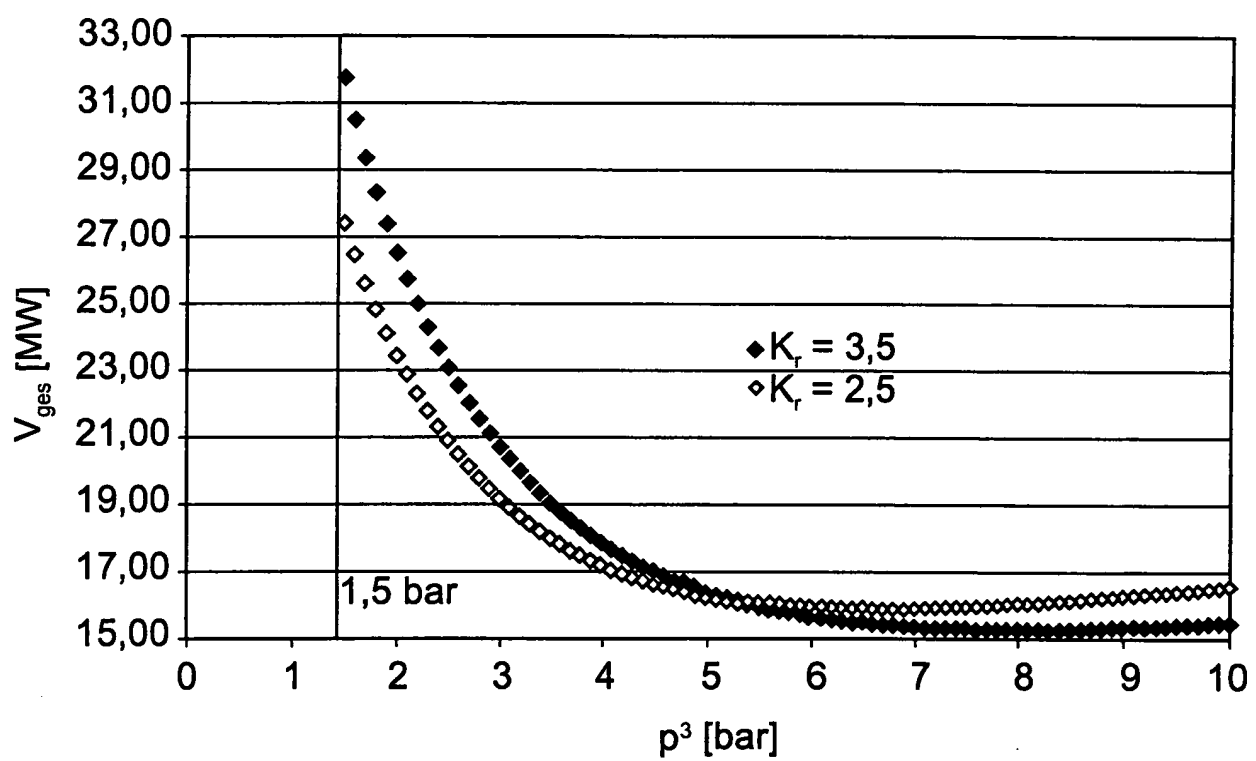


圖 3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 反應段
- 2 處理段
- 3 循環氣體壓縮機(鼓風機)
- 4 輸出膨脹器
- 5 輸出
- 6 做為氧來源之空氣
- 7 空氣壓縮機
- 8 新鮮丙烷及/或異丁烷以及另外視需求而定的蒸氣
- 9 再壓縮之循環氣體

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

99年5月7日修(更)正替換頁

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應而成為至少目的產物丙烯酸，甲基丙烯酸之方法，其利用供給起始反應氣體混合物，該混合物包括丙烷及/或異丁烷，氧分子以及至少一種惰性稀釋氣體並且具有進入反應段入口壓力 P^1 ，除了起始反應氣體混合物之出口，視需求進一步地輔助氣體入口，和產物氣體混合物出口之外，該反應段是密封在氣體側上，在反應段直接部份氧化出現在起始反應氣體混合物中之丙烷及/或異丁烷成為至少一種目的產物，其利用在升高溫度下將起始反應氣體混合物通過固態催化劑，並且將反應氣體混合物處理成為產物氣體混合物，該產物氣體混合物包括了至少一目的產物並具有出口壓力 P^2 而離開反應段，並且以此壓力 P^2 進入到處理段，處理段除了產物氣體混合物入口，視需求進一步之輔助氣體入口，及殘留產物氣體混合物出口之外，該處理段是密封在氣體側上，在處理段中從該產物氣體混合物中基本地將出現在反應段的產物氣體混合物中的目的產物從該產物氣體混合物中分離至液相並且將剩餘殘留產物氣體混合物引導離開處理段並且將出現在殘留產物氣體混合物中之丙烷及/或是異丁烷再循環至反應段，該剩餘殘留產物氣體混合物不僅包括丙烷及/或異丁烷並且在一些狀況下也包括丙烯及/或異丁烯並且具有出口壓力 P^3 ，其中 $P^3 < P^1$ ，離開處理段並且將出現在殘留產物氣體混

合物中之丙烷及/或異丁烷再循環至反應段中。

丙烯酸及甲基丙烯酸為重要的中間體，例如在聚合物製備作用中。

【先前技術】

丙烷及/或異丁烷在反應段中利用不勻相催化之部份直接氧化反應之製備已為人所知(參見例如：EP-A 529853，EP-A 603836，EP-A 608838，EP-A 895809，DE-A 19835247，DE-A 10051419，DE-A 10122027，EP-A 1254707，EP-A 1254709，EP-A 1192987，EP-A 1090684，DE-A 10254279以及在這些文件中所引述之文獻。)

所使用之氧化劑一般為氧分子，其可以加入到起始反應氣體混合物中，舉例而言，利用純形式或以實質上相對於氧部份為惰性之氣體(例如空氣中之 N_2)之混合形式下。惰性稀釋氣體，例如 N_2 ， H_2O ， CO ， CO_2 ， He 及/或 Ar 等等，其吸收反應熱並且將反應氣體混合物保持在爆炸範圍之外。在此文件中，惰性稀釋氣體一般為少於5 mol%之該類氣體，較佳地少於3 mol%並且更較佳地少於2 mol%，其是經由部份氧化作用而在反應氣體混合物之單程作用中進行轉換。所使用之催化劑一般為固態多元素氧化物。其可能在固態多元素氧化物上進行反應段，不是在一固定催化劑床，流化催化劑床就是在移動催化劑床中。

根據習知技藝所指導，在反應作用階段中的進行壓力不是低於大氣壓(=1 bar)就是高於1 bar(參見，例如 DE-A

19835247, EP-A 895809及DE-A 10261186)。一般而言，其稍微地高於大氣壓力以克服在反應段中之流動阻力的緣故。

丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應成為至少目的產物丙烯酸，甲基丙烯酸之一的一缺點為相較下丙烷及異丁烷明顯地較不具反應性。此係在升高之混度下通過適當之反應段而在反應氣體混合物之單程作用中達成，丙烷及/或是異丁烷一般只會有部分轉換之原因。

丙烷及/或是異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應成為至少目的產物丙烯酸，甲基丙烯酸之一的一目的為利用在非常低之溫度下經由反應段而在反應氣體混合物之單程作用中，因此達到非常高的丙烷及/或是異丁烷之轉換率，同時與目的產物形成之非常高的選擇性連結在一起，即非常高的目的產物空間-時間之產率並與非常低之能量需求連結在一起。

丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應成為至少目的產物之一的經濟效能進一步的需求為實質上將出現在產物氣體混合物中未轉換丙烷及/或異丁烷再循環至反應段中。針對此目的，習知技術提出下面之建議。

利用丙烷之不勻相催化之部份直接氧化反應而製備丙烯酸中，DE-A 10119933建議將出現在產物氣體混合物中的丙烯酸從該產物氣體混合物進行基本的分離作用，利用吸收到液體吸收劑中，以及接下來產生之吸收劑及丙烯酸的液體混合物的之精餾，萃取及/或結晶之處理，以其自身

通常必需要進行。

另一缺點為其他出現在殘留產物氣體混合物中並且在不勻相催化部份之直接氧化作用上具有有利的效應之組成(例如蒸氣，其通常支援催化活性組成之活性及選擇性，或是殘留的氧，其不需要是高度壓縮的)並不循環至反應段中(但最好是被排掉)並且，在需要時，通常必需再次加入新鮮成分。

分別地將出現在剩餘產物氣體混合物中之未轉換疏水物再循環至反應段的建議之另一原因可能是，特別是，考慮到保持欲循環之氣體量(並因此也是起始反應氣體混合物量)是非常低的，為了以此方式將應用在此連接中之傳送器及壓縮機輸出降至最低(該循環氣體必需在進入反應段前再壓縮至反應氣體混合物入口壓力，由於通過反應段之路徑上，該處理段及從殘留產物氣體混合物中移除之作用，其會經歷壓力降，該壓力降用以克服流動阻力並且必需被恢復)並且所需要之體積也是。進一步之目的也可能是欲保持原料損失為最小。

【發明內容】

本發明之一目的為提供丙烷及/或異丁烷之不勻相催化之部份直接氧化反應而成為至少目的產物丙烯酸，甲基丙烯酸之一的方法，其中欲應用之壓縮機輸出並且原料損失利用另外更有利之方法而降至最小，並且同時，空間時間產率是以最小能量之要求而最佳化。

我們已發現此目的是利用丙烷及/或異丁烷不勻相催化

部份之直接氧化反應成為至少目的產物丙烯酸，甲基丙烯酸之一的方法而達成，利用將供給包括丙烷及/或異丁烷，氧分子及至少一惰性稀釋氣體並且具有起始壓力 P^1 之一起始反應氣體混合物供給至反應段，該反應段除了起始反應氣體混合物入口外，視需求地進一步具有輔助氣體入口，及產物氣體混合物之出口，該反應段是密閉在在氣體側上，在反應段，利用將起始反應氣體混合物在升高之溫度下通過固態催化劑而把出現在起始反應氣體混合物中之丙烷及/或異丁烷直接部份地氧化成為至少一目的產物，並且將反應氣體混合物作用成為包括至少一目的產物之產物氣體混合物並且在從反應段離開時具有出口壓力 P^2 並且，以此壓力 P^2 ，進入到處理段，該處理段除了產物氣體混合物之入口，視需要地進一步具有輔助氣體入口，及殘留產物氣體混合物出口，該處理段是密閉在氣體側上，在該處理段中，將出現在反應段中之產物氣體混合物從該產物氣體混合物中進行基本分離而進入至液相並且將剩餘之殘留產物氣體混合物進行作用，該混合物不僅包括丙烷及/或異丁烷並且在一些狀況中也有丙烯及/或是異丁烯並且具有從處理段離開時之出口壓力 P^3 ，其中 $P^3 < P^1$ ，並且將出現在殘留產物氣體混合物中之丙烷及/或異丁烷再循環至反應段，其包括選擇 P^1 使得 $P^3 \geq 1.5$ bar並且將殘留產物氣體混合物分成相同成份的兩部份並且將一部份排出做為輸出並且將另一部份再循環做為循環氣體並將其送回至反應段，該部份被壓縮成入口壓力 P^1 ，做為起始反應氣體混合

99年 5月 7日修(更)正替換頁

為 $\leq 1^\circ$ 。

根據本發明使用在通式(II)或是(IV)的多元金屬活性組成或是包含通式(I)或是(III)之元素組合的多元金屬氧化物活性組成之比表面積在許多例子中是從1到40 m^2/g 或是10到30 m^2/g (BET表面積，氮)，特別是當其X光繞射圖為如敘述時。

所敘述之多元金屬氧化物活性組成物之製備可以與此陳述的習知技術中發現。特定言之，此包括 DE-A 10303526，DE-A 10261186，DE-A 10254279，DE-A 10254278，DE-A 10122027，DE-A 10119933，DE-A 10033121，EP-A 1192987，DE-A 10029338，JP-A 2000-143244，EP-A 962253，EP-A 895809，DE-A 19835247，WO 00/29105，WO 00/29106，EP-A 529853 及 EP-A 608838(在最後兩文件中所有施行實例，所應用之乾燥方法為噴灑乾燥；例如，在從300到350°C之一入口溫度下及從100到150°C之一出口溫度下；順向或是逆向方式)。

所敘述之多元金屬氧化物活性組成之使用可以針對根據本發明之方法而如該種方式(例如以粉末形式)或是成形為適當之幾何形狀(參照，例如DE-A 10051419之經塗佈催化劑以及DE-A 10122027之幾何變化形狀)。其相當適合從丙烷中製造丙烯酸，但是也適合從異丁烷製備甲基丙烯酸。

要進行根據本發明之方法，所有提及之催化劑不是未稀釋就是以惰性粒子及/或經成形主體(其不具有任何活性組成)加以稀釋而使用。適當的稀釋物料為，例如，塊滑

99年5月7日修(更)正替換頁

石。

成形稀釋主體之幾何形狀較佳地相同於成形催化劑主體。

如在文件中所敘述，適合根據本發明之方法在多元金屬氧化物活性組成催化劑上，根據本發明之方法可以在固定床催化劑充填量或是在流化床催化劑充填量上進行。根據本發明可以應用在反應段入口壓力已被敘述。

該反應溫度，特別在應用在本文件中所建議之催化劑時，可以從200到700℃，較佳地從200到550℃或是從230到480℃或是從300到440℃。

在催化劑充填量上之丙烷及/或異丁烷之小時空間速度可是從50到3000 l(STP)/l(催化劑充填量)/h，或是從80到1500 l(STP)/l/h，或是從100到1000 l(STP)/l/h，或是從120到600 l(STP)/l/h，或是從140到300 l(STP)/l/h。

在催化劑充填量上之起始反應氣體混合物每小時的空間速度可以是從100到10,000 l(STP)/l/h，或是從300到6000 l(STP)/l/h，或是從300到2000 l(STP)/l/h。在催化劑充填量中之平均停留時間可以是從0.01到10 s，或是從0.1到10 s，或是從2到6 s。

在從丙烷到丙烯酸，或是從異丁烷到甲基丙烯酸之製備例子中，該起始反應氣體混合物可以包含，例如：

以體積計從0.5到15，通常為從1到7%的丙烷或是異丁烷，

以體積計從10到90，通常為從20到50%的空氣體積，

以體積計從0到50%之蒸氣及，

循環氣體之剩餘物。

然而，在從丙烷到丙烯酸或是從異丁烷到甲基丙烯酸之製備例子中，針對本發明之方法，該起始反應氣體混合物也可以包含：

以體積計從0.6到1.2%的丙烷及異丁烷，

以體積計從65到95%的空氣，

以體積計從2到30%的氮，

以體積計從0.05到0.8%的 Co_x 及

以體積計從2到3%的蒸氣。

較佳的為起始反應氣體混合物，其包含以體積計從10到50%的蒸氣(新鮮)。

起始反應氣體混合物之另一可能的組成可以包含，例如，

以體積計從70到90%之丙烷或是異丁，

以體積計從5到25%之氧分子，

以體積計從0到25%之蒸氣及

剩餘之循環氣體。

在此較佳的也是起始氣體混合物含有以體積計總量從10到50%之蒸氣。換言之，根據本發明之方法，起始反應氣體混合物在丙烷或是異丁烷之例子中一般是在下面之範圍中變化(莫耳比)：

異丁烷或是丙烷 ： 氧 ： H_2O ： 其他稀釋氣體 =
1 ： (0.1-10) ： (0-50) ： (0-50)

特定言之，根據本發明，揭示在習知技術中為做從產物氣體混合物將相同之目的產物做基本分離，例如在利用丙烯及/或異丁烯之不勻相催化之部份氧化反應中製備目的產物中所得知之處理方法也可以被使用。

一般而言，在根據本發明方法之反應段中產生的產物氣體混合物，在進入至本發明處理段入口，開始時將是進行間接及/或是直接的冷卻作用。

為了將在產物氣體混合物中出現之目的產物進行基本分離至液相中，已經以此方式冷卻之產物氣體混合物(在丙烯酸之例子中，例如，一般至150-250°C)或是其他未經冷卻產物氣體混合物可以在例如一吸收塔中引導，該吸收塔以逆向方式而將液體吸收劑向下流下，該吸收劑選擇性地從產物氣體混合物中實質吸收至少一目的產物，其敘述在，例如，JP-A 2001/0026269，EP-A 990636，JP-A 2000/327651，EP-A 925272，EP-A 695736，EP-A 778255，DE-A 2136396，DE-A 2449780，DE-A 4308087，EP-A 982287，EP-A 982289，EP-A 982288及DE-A 19631645中，針對目的產物及不同之吸收劑。

實質上可用於兩者之目的產物的吸收劑不是水(或是水性混合物，例如水性氫氧化鈉溶液或是水性丙烯酸或是甲基丙烯酸)，用以酯化丙烯酸及甲基丙烯酸的醇類，如2-乙基己醇，就是另外相當高沸點之有機溶劑。根據本發明較佳的是有機溶劑沸點為至少20°C，特別是至少50°C並且更較佳地為至少70°C，高於欲從產物氣體混合物中移除之目的

產物(丙烯酸及/或是甲基丙烯酸)之沸點。根據本發明較佳的有機吸收劑具有沸點(在大氣壓下)從180到400°C，特別是從220到360°C。在目的產物丙烯酸及甲基丙烯酸的例子中，根據本發明，特別適合的吸收劑為高沸點，極度疏水溶劑，其不包含外部活性極性基，例如脂族或是芳香族碳氫物，例如從石臘分餾出來之中級油部分，或是在氧原子上具有大的官能基之醚類，或是其混合物，其有利地加入極性溶劑於其中，像揭示在DE-A 4308087中之1,2-二甲基苯二甲酸二辛酯。另外適合的為苯酸及酞酸的酯類，其具有直鏈烷醇，包含1到8個碳原子，例如苯甲酸正丁酯，苯甲酸甲酯，苯甲酸乙酯，苯二甲酸二辛酯，苯二甲酸二丁酯，以及另外已知做為熱載體油，例如聯苯，二苯醚以及聯苯和二苯基醚之混合物，或是其氯衍生物及三芳基烷烴，例如4-甲基-4'-苯基二苯甲烷及其異構物2-甲基-2'-苯基二苯甲烷，2-甲基-4'-苯基二苯甲烷及4-甲基-2'-苯基二苯甲烷及該種異構物之混合物。

丙烯酸(甲基丙烯酸較佳地吸收到水中)之一特別較佳的吸收劑為聯苯及二苯醚之溶劑混合物，較佳地是在共沸組成，特別是以重量計大約25%的聯苯(二苯)及以重量計大約75%的二苯醚，基於以重量計100%的聯苯及二苯醚，例如可購得之Diphyl®。此溶劑混合物佳地也包括一極性溶劑例如苯二甲酸二辛烷，以重量計從0.1到25%之量，其於整個溶劑混合物。有利地，當使用一高沸點有機溶劑做為吸收劑，該產物氣體混合物有利地在吸收作用之前冷卻，

19740253，DE-A 19814387及DE-A 10247240。

在此凝結作用中，反應段之產物氣體混合物，視需求地在直接及/或間接預冷之後，是在一配備有分離間隔，向上傾斜至其自身之分離塔中進行分餾凝結作用並且目的產物是經由分離塔側流而移除，並且如在習知技術中所敘述而進行更進一步之結晶性及/或精餾分離步驟。

較佳包含分離間隔之凝結塔為板塔，其分離間隔從底部到頂端，開始時為雙重流板並且接著為水力密封之交叉板，如在前述習知技術中所敘述。

較佳的也是根據本發明進行前述分餾凝結作用，利用實質上並沒有移除出現在產物氣體混合物中的水之方式。換言之，在此並沒有酸性水之移除。

然而，排出做為輸出之殘留產物氣體混合物之一部份仍然可以在其輸出前以水清洗，以防止甲基丙烯酸或是丙烯酸之損失。該丙烯酸或甲基丙烯酸及任何其他有價的有機產物可以從所產生包含甲基丙烯酸或是含丙烯酸之酸性水中移除，例如使用作為吸收作用之有機吸收劑並且與吸收物結合。

為了防止壓力降增加，吸收塔及分餾凝結塔兩者原則上都可以使用以序列連結之驟冷段取代，其與吸收劑或是凝結劑一起作用。

相當一般地，聚合抑止作用是在目的產物從產物氣體混合物中基本分離至液相的過程中進行，如在習知技術中敘述的適當之聚合抑制劑。

公告本 申請專利範圍 99年5月7日修(更)正本

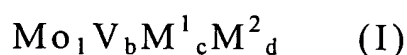
1. 一種將丙烷及/或異丁烷/不勻相催化部份直接氧化成至少目的產物丙烯酸及甲基丙烯酸之一的方法，其包含藉由供給起始反應氣體混合物至一反應段，其中該混合物包括丙烷及/或異丁烷，氧分子以及至少一種惰性稀釋氣體並且具有進入反應段之入口壓力 P^1 ，該反應段除了供起始反應氣體混合物用之入口，以及視需求進一步供輔助氣體用之入口，和供產物氣體混合物用之出口之外，係密封在該氣體端上；利用在升高溫度下該起始反應氣體混合物通過固態催化劑之方式，在反應段直接部份氧化出現在該起始反應氣體混合物中之丙烷及/或異丁烷成為至少一種目的產物；並且將該反應氣體混合物處理成為產物氣體混合物，該產物氣體混合物包括了至少一目的產物並具有出口壓力 P^2 而離開反應段，並且以此壓力 P^2 進入到處理段，其中該處理段除了供該產物氣體混合物用之入口，視需求進一步之供輔助氣體用之入口，及供殘留產物氣體混合物用之出口之外，係密封在該氣體端上；在處理段中，從該產物氣體混合物中基本地將出現在反應段的產物氣體混合物中的目的產物分離至液相中，並且將剩餘殘留產物氣體混合物引導離開處理段並且將出現在該殘留產物氣體混合物中之丙烷及/或是異丁烷再循環至該反應段，其中該剩餘殘留產物氣體混合物不僅包括丙烷及/或異丁烷並且在一些狀況下也包括丙烯及/或異丁烯並且具有出口壓力 P^3 ，其中 $P^3 < P^1$ ，且包括

選擇 P^1 使得 $P^3 \geq 1.5$ bar，並且將該殘留產物氣體混合物分成相同成份的兩部份並且將一部份排出做為輸出而將另一部份再循環做為循環氣體並將其壓縮至入口壓力 P^1 而送回至該反應段，以做為該起始反應氣體混合物之組成。

2. 根據請求項1之方法，其中該殘留產物氣體混合物包含除了丙烷及/或異丁烷以及丙烯及/或異丁烯之外，以體積計至少5%的組成。
3. 根據請求項1之方法，其中該殘留產物氣體混合物包含除了丙烷及/或異丁烷以及丙烯及/或異丁烯之外，以體積計至少10%的組成。
4. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 $P^3 \geq 1.5$ bar並且 ≤ 25 bar。
5. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 $P^3 \geq 1.5$ bar並且 ≤ 20 bar。
6. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 $P^3 \geq 1.5$ bar並且 ≤ 10 bar。
7. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 $P^3 \geq 2$ bar並且 ≤ 8 bar。
8. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 P^1 係高於 P^3 1到4 bar。
9. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 P^1 係高於 P^3 1.5到3.5 bar。
10. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 P^1 為從3到10

bar。

11. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中 P^1 為從4到8 bar。
12. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該經排出做為輸出的殘留產物氣體混合物部份是經由一膨脹器而排出。
13. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該反應段為催化劑填充管束反應器或是流化床反應器。
14. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該處理段為一吸收塔或是一分餾凝結作用塔或是一序列安排的驟冷段。
15. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該催化劑之活性組合物為多金屬氧化物組合物，其包括元素Mo，V，Te及Sb兩種元素之至少一種，以及至少一種選自由下列組成之群中之元素：Nb，Ta，W，Ti，Al，Zr，Cr，Mn，Ga，Fe，Ru，Co，Cs，Ca，Sr，Ba，Rh，Ni，Pd，Pt，La，Pb，Cu，Re，Ir，Y，Pr，Nd，Tb，Bi，B，Ce，Sn，Zn，Si，Na，Li，K，Mg，Ag，Au及In其組合。
16. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該催化劑之活性組合物為多金屬氧化組合物，其包括具有化學計量I之元素結合物。



其中

M^1 = Te及/或Sb，

M^2 = 至少一種選自由下列組成之群中之元素：Nb，Ta，

W, Ti, Al, Zr, Cs, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Ga,
Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Pb,
Cu, Re, Ir, Y, Pr, Nd, Tb, Ce, Sn, Zn, Si,
Na, Li, K, Mg, Ag, Au及In,

b= 從 0.01 到 1,

c= 從 >0 到 1, 及

d= 從 >0 到 1。

17. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中所使用之氧來源為空氣。

18. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該反應溫度為從 200 到 700°C。

19. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該起始反應氣體混合物包含：

以體積計從 0.5 到 15% 的丙烷或是異丁烷，

以體積計從 10 到 90% 的空氣，

以體積計從 0 到 50% 之蒸氣及，

剩下之循環氣體。

20. 根據請求項 4 之方法，其中該起始反應氣體混合物包含：

以體積計從 0.5 到 15% 的丙烷或是異丁烷，

以體積計從 10 到 90% 的空氣，

以體積計從 0 到 50% 之蒸氣及，

剩下之循環氣體。

21. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該起始反應氣體

混合物包含：

以體積計從70到90%的丙烷或是異丁烷，

以體積計從5到25%的氧分子，

以體積計從0到25%之蒸氣及，

剩下之循環氣體。

22. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中從丙烷及/或異丁烷之轉換率，基於反應氣體混合物通過反應段之單程作用，是從10到70 mol%。
23. 根據請求項22之方法，其中目的產物形成之選擇性是從40到98 mol%。
24. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該出現在反應段之產物氣體混合物中之目的產物，基本上係經分離進入液相中，以出現在剩餘殘留產物氣體混合物中之蒸氣對出現於其中之丙烷之莫耳比值W為小於在反應段之產物氣體混合物中之對應莫耳比值W'至少50%的方式。
25. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中該出現在反應段之產物氣體混合物中之目的產物，係利用吸收到有機溶劑中之方式基本上經分離至吸收塔中之液相，以從吸收塔排出物為單相之方式進行。
26. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中出現在被排出做為輸出之殘留產物氣體混合物部份中的丙烷及/或異丁烷以及任何丙烯及/或異丁烯，係自該殘留產物氣體混合物中移除並且再循環至反應段，且再壓縮至入口壓力 P^1 。
27. 根據請求項1至3中任一項之方法，其中經再循環以做為

循環氣體之該殘留產物氣體混合物部份對經排出以做為輸出之該殘留產物氣體混合物部份之比值 V 為 ≥ 0.5 並且 ≤ 30 。

28. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該經再循環以做為循環氣體之殘留產物氣體混合物部份對該經排出以做為輸出之殘留產物氣體混合物部份之比值 V 為 ≥ 2 並且 ≤ 25 。

29. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該經再循環以做為循環氣體之殘留產物氣體混合物部份對該經排出以做為輸出之殘留產物氣體混合物部份之比值 V 為 ≥ 3 並且 ≤ 20 。

30. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該循環氣體係使用鼓風機而被再壓縮至入口壓力 P^1 。

31. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該氧來源為空氣，其經由徑向流壓縮機裝置而被壓縮至入口壓力 P^1 。

32. 根據請求項 1 至 3 中任一項之方法，其為一種將丙烷部份直接氧化反應成丙烯酸之方法。