

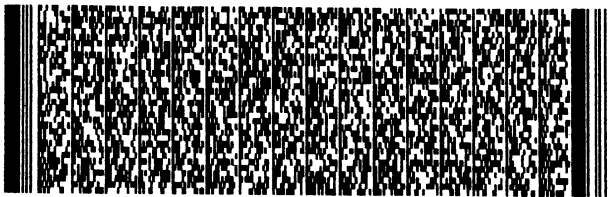
|              |             |
|--------------|-------------|
| 申請日期：8.3.7   | 案號：89104074 |
| 類別：69C 51/25 |             |

(以上各欄由本局填註)

公告本

# 發明專利說明書

I222967

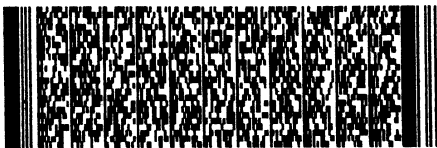
|                                                                                     |                    |                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱                                                                              | 中文                 | 丙烯之催化性氣相氧化成丙烯酸                                                                  |
|                                                                                     | 英文                 | CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF PROPENE TO ACRYLIC ACID                        |
| 二、發明人                                                                               | 姓名<br>(中文)         | 1. 西尼 優佛利奇<br>2. 海克 艾諾<br>3. 安利亞斯 頓頓<br>4. 優利奇 哈曼                               |
|                                                                                     | 姓名<br>(英文)         | 1. SIGNE UNVERRICHT<br>2. HEIKO ARNOLD<br>3. ANDREAS TENTEN<br>4. ULRICH HAMMON |
|                                                                                     | 國籍                 | 1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國                                                         |
|                                                                                     | 住、居所               | 1. 德國曼翰市卡頓弗德街23號<br>2. 德國曼翰市A2街8號<br>3. 德國麥卡莫市史勒街4號<br>4. 德國曼翰市尼茲奇街30號          |
| 三、申請人                                                                               | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 德商巴地斯顏料化工廠                                                                   |
|                                                                                     | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT                                                      |
|                                                                                     | 國籍                 | 1. 德國                                                                           |
|                                                                                     | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 德國來恩河勞域沙芬市                                                                   |
|                                                                                     | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克                                                          |
|                                                                                     | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK                                             |
|  |                    |                                                                                 |

|       |     |
|-------|-----|
| 申請日期： | 案號： |
| 類別：   |     |

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

|            |                     |                                           |
|------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱 | 中 文                 |                                           |
|            | 英 文                 |                                           |
| 二、<br>發明人  | 姓 名<br>(中文)         | 5. 漢斯-彼特 尼曼<br>6. 克勞士 哈斯                  |
|            | 姓 名<br>(英文)         | 5. HANS-PETER NEUMANN<br>6. KLAUS HARTH   |
|            | 國 籍                 | 5. 德國 6. 德國                               |
|            | 住、居所                | 5. 德國來恩河勞域沙芬市米特勒街12號<br>6. 德國艾特蘭尼根市史塔倫路6號 |
| 三、<br>申請人  | 姓 名<br>(名稱)<br>(中文) |                                           |
|            | 姓 名<br>(名稱)<br>(英文) |                                           |
|            | 國 籍                 |                                           |
|            | 住、居所<br>(事務所)       |                                           |
|            | 代表人<br>姓 名<br>(中文)  |                                           |
|            | 代表人<br>姓 名<br>(英文)  |                                           |



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     | 1999/10/08 | 19948523. 2 | 有     |
| 德國 DE     | 1999/03/10 | 19910508. 1 | 有     |
| 德國 DE     | 1999/03/10 | 19910506. 5 | 有     |
| 德國 DE     | 1999/06/17 | 19927624. 2 | 有     |
| 德國 DE     | 1999/10/07 | 19948241. 1 | 有     |
| 德國 DE     | 1999/10/07 | 19948248. 9 | 有     |

|           |      |      |
|-----------|------|------|
| 有關微生物已寄存於 | 寄存日期 | 寄存號碼 |
|-----------|------|------|

無

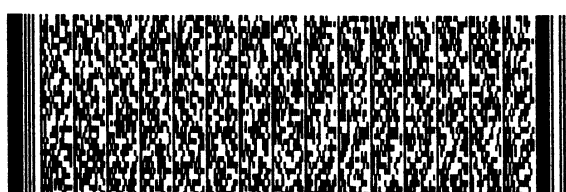


## 五、發明說明 (1)

本發明係關於一種將丙烯催化性氣相氧化成丙烯酸之方法，其中包含丙烯、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 1$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_6$ 比例含分子氧與丙烯之反應氣體起始混合物1，首先在第一反應階段在高溫以單次丙烯轉化率 $\geq 90$ 莫耳%且伴隨之丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成一起之選擇性 $\geq 90$ 莫耳%之方式，通過第一固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬及/或鎢與鈹、碲、銻、錫及/或銅之多金屬氧化物，如果需要，藉直接及/或間接冷卻降低產物氣體混合物離開第一反應階段之溫度，而且如果需要，將分子氧及/或惰氣加入產物氣體混合物，然後產物氣體混合物如同包含丙烯醛、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 0.5$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_4O$ 比例含分子氧與丙烯醛之反應氣體起始混合物2，在第二反應階段在高溫基於轉化之丙烯以單次丙烯醛轉化率 $\geq 90$ 莫耳%且兩個反應階段其餘部份之丙烯酸形成之選擇性 $\geq 80$ 莫耳%之方式，通過第二固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬與鈳之多金屬氧化物。

上述將丙烯催化性氣相氧化成丙烯酸之方法為眾所周知的(參考資料，例如，ED-A 3002829專利)。特別地，兩個反應階段為本質已知的(參考資料，例如，EP-A 714700，EP-A 700893，EP-A 15565，DE-C 2830765，DE-C 3338380，JP-A 91/294239，EP-A 807465，WO 98/24746，EP-B 279374，DE-C 2513405，DE-A 3300044，EP-A 575897與DE-A 19855913專利)。

丙烯酸為一種重要單體，其本身或與烷酯用於製造，例



## 五、發明說明 (2)

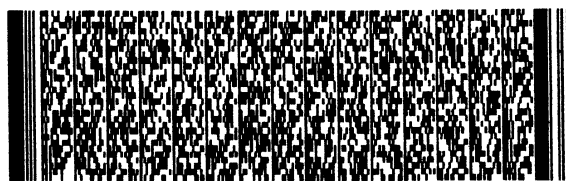
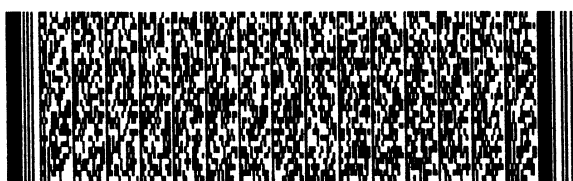
如，適合作為黏附劑之聚合物。

每種丙烯之二階段固定床氣相氧化成丙烯酸的目的原則上為得到非常高之丙烯酸之空間-時間產率( $STY_{AA}$ ) (在連接步驟中，其為每小時製造之丙烯酸公升數及所使用之觸媒床之體積之總量)。

因此，對於一方面以非常高之第一固定觸媒床之丙烯負載(應了解，其表示每小時如反應氣體起始混合物1之成份通過1公升之觸媒床1之丙烯公升數之量(S.T.P.) (=1 (S.T.P.))，在標準溫度及壓力下，即，在25℃及1巴，對應量之丙烯佔據之體積公升數)，另一方面，以非常高之第二固定觸媒床之丙烯醛負載(應了解，其表示如反應氣體起始混合物2之成份每小時通過1公升之觸媒床2之丙烯醛公升數之量(S.T.P.) (=1 (S.T.P.))，在標準溫度及壓力下，即，在25℃及1巴，對應量之丙烯醛佔據之體積公升數)，進行如丙烯之二階段固定床氣相氧化成丙烯酸，而不大為損及在兩種反應氣體起始混合物1，2單次通過兩個固定觸媒床時發生之丙烯與丙烯醛轉化率，及在兩個反應階段其餘部份伴隨之丙烯酸形成之選擇性(基於轉化之丙烯)，有一般之興趣。

上述之實行受丙烯之固定床氣相氧化成丙烯醛及丙烯醛之固定床氣相氧化成丙烯酸一方面為高放熱，另一方面伴隨許多種可能之同時與後續反應之事實負面地影響。

原則上，適合作為催化活性材料之多金屬氧化物在開始時可以粉末形式用於丙烯之固定床氣相氧化成丙烯酸。然



## 五、發明說明 (3)

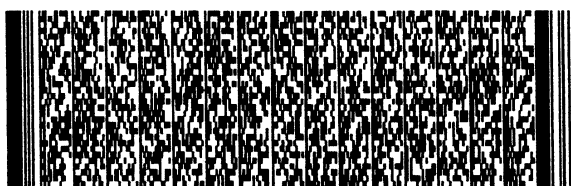
而，通常其在使用前形成特定之觸媒幾何，因為此活性材料粉末由於不良之氣體滲透性而不適合作為工業用途。

本發明之目的為選擇用於開始時所述之催化性固定床氣相氧化之兩個固定觸媒床之觸媒模組幾何，使得以非常高之固定觸媒床之起始材料負載及特定之起始材料轉化率，在單次通過固定觸媒床生成非常高之所需化合物丙烯酸之選擇性。

茲使用以下之先行技藝作為基礎。

丙烯成丙烯醛或丙烯醛成丙烯酸之催化性固定床氣相氧化之習知方法為使用惰性稀釋劑氣體作為主要成份，此外，使用存在於反應區且沿此反應區為均勻的之固定床觸媒，即，在固定觸媒床上具有化學均勻組成物，而且反應區之溫度在反應區上保持均勻之值（應了解，反應區之溫度在此表示在無化學反應下進行此方法時存在於反應區中之固定觸媒床之溫度；如果在反應區內此溫度不固定，在此情形，名詞反應區之溫度表示沿反應區之觸媒床之溫度之數量平均），將可應用之固定觸媒床之丙烯或丙烯醛負載限於相當低之值。

因此，用於固定觸媒床之丙烯負載通常為 $\leq 155$ 公升（S.T.P.）之丙烯/觸媒床公升數·小時（參考資料，例如，EP-A 15565（最大丙烯負載=120公升（S.T.P.）之丙烯/公升·小時），DE-C 2830765（最大丙烯負載=94.5公升（S.T.P.）之丙烯/公升·小時），EP-A 804465（最大丙烯負載=128公升（S.T.P.）之丙烯/公升·小時），EP-B 279374



## 五、發明說明 (4)

(最大丙烯負載=112公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時)，DE-C 2513405(最大丙烯負載=110公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時)，DE-A 3300044(最大丙烯負載=112公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時及EP-A 575897專利(最大丙烯負載=120公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時)。

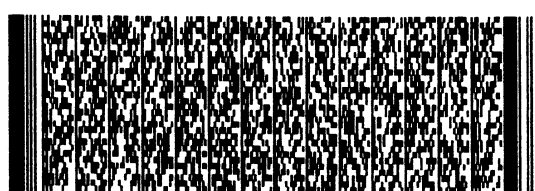
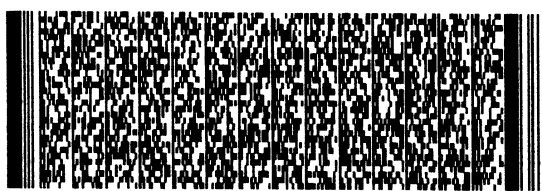
此外，在DE-C 3338380專利之本質上所有之實例中，最大丙烯負載為126公升(S.T.P.)/公升·小時；僅在此公告之實例3實行162公升(S.T.P.)/公升·小時之丙烯負載，使用之觸媒模組完全為包括活性材料且具有7毫米長度及5毫米直徑之實心圓柱體。

EP-B 450596專利揭示202.5公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時之觸媒床之丙烯負載，而且在別種習知步驟中使用結構化觸媒床。使用之觸媒模組為球形塗覆觸媒。

EP-A 293224專利同樣地揭示高於160公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時之丙烯負載，使用完全無分子氮之惰性稀釋劑氣體。其未敘述所使用之觸媒幾何。

EP-A 253409及所附之等致EP-A 257565專利揭示，在具有比分子氮高之莫耳熱容量之惰性稀釋劑氣體時，可增加反應氣體起始材料中之丙烯之比例。儘管如此，在上述兩個公告中亦同，觸媒床之最大實行丙烯負載為140公升(S.T.P.)之丙烯/公升·小時。兩個公告均未提供有關所使用觸媒幾何之任何資訊。

在對應將丙烯催化性固定床氣相氧化成丙烯醛之習知方法之方式中，將丙烯醛催化性固定床氣相氧化成丙烯酸之



## 五、發明說明 (5)

習知方法通常亦將固定觸媒床之丙烯醛負載限於 $\leq 150$ 公升 (S. T. P.) 之丙烯醛/觸媒公升數·小時(參考資料, 例如, EP-B 700893 專利; 所使用之觸媒模組為球形塗覆觸媒)。

丙烯成丙烯酸之二階段氣相氧化, 其中兩個氧化相以高丙烯負載及高丙烯醛負載之各固定床觸媒操作, 實際上在此技藝中為未知的。

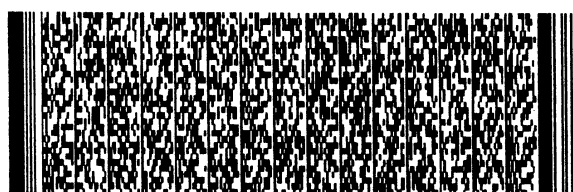
其中之例外為上列之EP-A 253409 及所附之等致EP-A 257565 專利。另一個例外為上列之EP-A 293224, 其在丙烯醛氧化階段使用球形塗覆觸媒。

由先行技藝得知在兩個相關氧化階段以環形幾何用於觸媒模組之基本可能性。

例如, 由"非常小之壓差"之觀點, 建議以DE-A 3113179 專利之環幾何非常廣泛地用於放熱固定床氣相氧化。然而, 此公告指出, 幾何對產物形成之選擇性之影響因反應而異。

此種具有環幾何之用於丙烯及/或丙烯醛之催化性氣相氧化之觸媒模組揭示於, 例如, EP-A 575897, DE-A 19855913 與EP-A 700983 專利。然而, 在所有之情形, 使用具有環幾何之觸媒模組限於低負載之起始材料。

本發明因此關於一種將丙烯催化性氣相氧化成丙烯酸之方法, 其中包含丙烯、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 1$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_6$ 比例含分子氧與丙烯之反應氣體起始混合物1, 首先在第一反應階段在高溫以單次丙烯轉化率 $\geq 90$ 莫耳

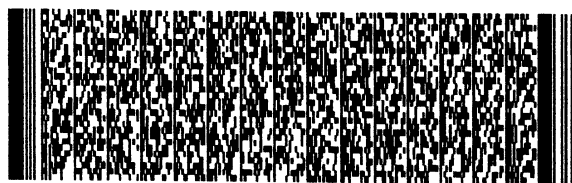


## 五、發明說明 (6)

% 且伴隨之丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成一起之選擇性  $\geq 90$  莫耳% 之方式，通過第一固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬及/或鎢與鈹、碲、銻、錫及/或銅之多金屬氧化物，如果需要，藉直接及/或間接冷卻降低產物氣體混合物離開第一反應階段之溫度，而且如果需要，將分子氧及/或惰氣加入產物氣體混合物，然後產物氣體混合物如同包含丙烯醛、分子氧與至少一種惰氣且以  $\geq 0.5$  之莫耳  $O_2 : C_3H_4O$  比例含分子氧與丙烯醛之反應氣體起始混合物 2，在第二反應階段在高溫基於轉化之丙烯以單次丙烯醛轉化率  $\geq 90$  莫耳% 且兩個反應階段其餘部份之丙烯酸形成之選擇性  $\geq 80$  莫耳% 之方式，通過第二固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬與鈹之多金屬氧化物，其中

- a) 第一固定床觸媒之含於反應氣體起始材料 1 之丙烯負載  $\geq 160$  公升(S.T.P.) 之丙烯/觸媒床公升數·小時，
- b) 第二固定床觸媒之含於反應氣體起始材料 2 之丙烯醛負載  $\geq 140$  公升(S.T.P.) 之丙烯/觸媒床公升數·小時，及
- c) 第一固定床觸媒之觸媒模組之幾何及第二固定床觸媒之觸媒模組之幾何均為環形，其條件為
  - 外環直徑為 2 至 11 毫米，
  - 環長度為 2 至 11 毫米，及
  - 環之壁厚為 1 至 5 毫米。

依照本發明適合用於兩個固定觸媒床之觸媒模組之環形幾何包括敘述於 EP-A 184790，DE-A 3113179，DE-A 3300044 與 EP-A 714700 專利。



## 五、發明說明 (7)

此外，依照本發明之兩個階段之環形觸媒模組可為未支撐觸媒(僅包括催化活性多金屬氧化物材料)，塗覆觸媒(具有吸附於其外表面上之催化活性多金屬氧化物材料之塗料之環形觸媒)，或支撐觸媒(含吸附之催化活性多金屬氧化物材料之環形撐體)。

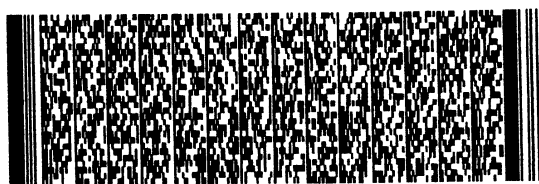
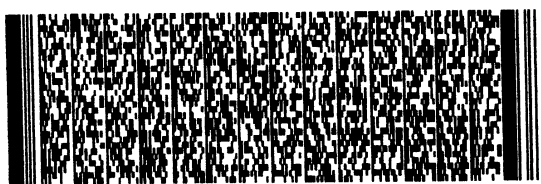
在此新穎方法中，較佳為在第一反應階段使用環形未支撐觸媒及在第二反應階段使用環形塗覆觸媒。然而，在兩個連續反應階段中當然亦可使用"塗覆觸媒/未支撐觸媒"或"未支撐觸媒/未支撐觸媒"或"塗覆觸媒/塗覆觸媒"之組合。

依照本發明，較佳之塗覆觸媒為支撐環具有2至10毫米(或3至6毫米)之長度，2至10毫米(或4至8毫米)之外徑，及1至4毫米(或1至2毫米)之厚度者。非常特佳為，支撐環測量為7毫米x3毫米x4毫米(外徑x長度x內徑)。塗佈於環形撐體作為塗料之催化活性氧化物材料之厚度大多為10至1000  $\mu\text{m}$ ，非常較佳為50至500  $\mu\text{m}$ ，特佳為100至500  $\mu\text{m}$ ，非常特佳為150至250  $\mu\text{m}$ 。

上述關於依照本發明之適合塗覆觸媒之支撐環之較佳幾何以相同方之方式應用於依照本發明之適合支撐觸媒。

在依照本發明之適合未支撐觸媒環之情形，內徑為外徑之0.1至0.7倍及長度為外徑之0.5至2倍者特別適合。

依照本發明可使用之有利支撐觸媒環具有2至10毫米(或3至7毫米)之外徑，至少1.0毫米之內徑，1至2毫米(或不超過1.5毫米)之壁厚，及2至10毫米(或3至6毫米)之長度



## 五、發明說明 (8)

。在依照本發明之適合未支撐觸媒環之情形，經常外徑為4至5毫米，內徑為1.5至2.5毫米，壁厚為1.0至1.5毫米，及長度為3至6毫米。

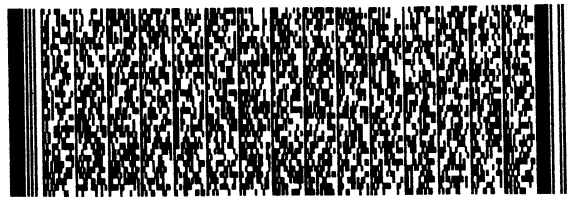
其表示中空圓柱體形式之未支撐觸媒測量為(在各情形為外徑x高度x內徑)5毫米x3毫米x2毫米，5毫米x2毫米x2毫米，5毫米x3毫米x3毫米，6毫米x3毫米x3毫米或7毫米x3毫米x4毫米。

用於此新穎方法之適合之固定床觸媒1為所有其活性材料為至少一種含Mo，Bi及Fe多金屬氧化物者。

其原則上表示，揭示於DE-C 3338380，DE-A 19902562，EP-A 15565，DE-C 2380765，EP-A 807465，EP-A 279374，DE-A 3300044，EP-A 575897，US-A 4438217，DE-A 19855913，WO 98/24746，DE-A 19746210(式II)，JP-A 91/294239，EP-A 293224及EP-A 700714專利之所有此種多金屬氧化物可作為固定床觸媒1之活性材料。這些公告之例示具體實施例特別有用，其中EP-A 15565，EP-A 575897，DE-A 19746210及DE-A 19855913專利者特佳。

關於此點，應特別注意依照EP-A 15565專利之實例1c之金屬氧化物活性材料，必須以對應方式製備但是其具有組合物 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ 之活性材料。

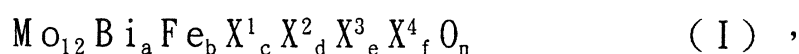
可挑選之依照本發明之適合固定床觸媒為得自DE-A 19855913專利之序號3(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$ )以中空圓柱體(環形)作為未支撐觸媒且測量為5毫米x3毫米x2毫米(外徑x長度x內徑)之實例，及依照DE-A



## 五、發明說明 (9)

19746210 專利之實例1 包含多金屬氧化物II 之未支撐觸媒。其他之實例為US-A 4438217 專利之環形未支撐多金屬氧化物觸媒。後者在這些中空圓柱體測量為5 毫米x2 毫米x2 毫米，或5 毫米x3 毫米x2 毫米，或6 毫米x3 毫米x3 毫米，或7 毫米x3 毫米x4 毫米(在各情形為外徑x 長度x 內徑)時特別有用。

適合用於固定床觸媒1 之大量多金屬氧化物活性材料包括在式I



其中

$\text{X}^1$  為鎳及/ 或鈷，

$\text{X}^2$  為鈾，鹼金屬及/ 或鹼土金屬，

$\text{X}^3$  為鋅，磷，砷，硼，銻，錫，銻，鉛及/ 或鎢，

$\text{X}^4$  為矽，鋁，鈦及/ 或鈳，

a 為0.5 至5，

b 為0.01 至5，較佳為2 至4，

c 為0 至10，較佳為3 至10，

d 為0 至2，較佳為0.02 至2，

e 為0 至8，較佳為0 至5，

f 為0 至10，及

n 為由1 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目。

其以本質已知之方式得到(參考資料，例如，DE-A 4023239 專利)，而且依照本發明為，例如，將其形成環或以環形塗覆觸媒之形式使用，即，預先形成環且塗以活性



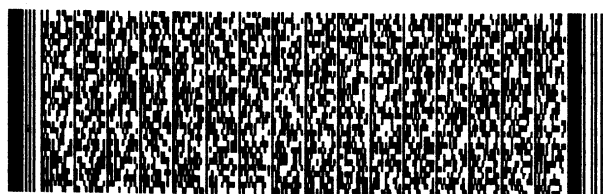
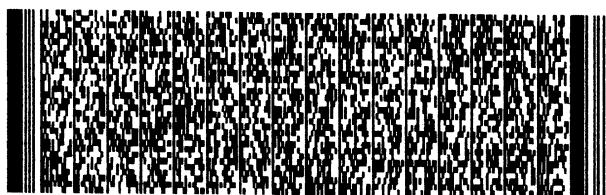
## 五、發明說明 (10)

材料之惰性撐體。

原則上，適合用於固定床觸媒1之活性材料，特別是式I之活性材料，可以簡單之方式藉由自其元素組份之適合來源製造非常緊密，較佳為細微分割，具有依照其化學計量之組合物之乾燥摻合物，及在350至650℃煅燒該乾燥摻合物而製備。煅燒可在惰氣下或在氧化氣氛下，例如，空氣（惰氣與氧之混合物），或在還原氣氛（例如，惰氣， $\text{NH}_3$ ，CO及/或 $\text{H}_2$ ）下進行。煅燒期間可為數分鐘至數小時，而且通常隨溫度而減短。多金屬氧化物活化材料1之元素組份之適合來源為已為氧化物之化合物及/或可藉加熱（至少在氧之存在下）轉化成氧化物之化合物。

除了氧化物，適合之此型起始化合物特別為鹵化物，硝酸鹽，甲酸鹽，草酸鹽，檸檬酸鹽，乙酸鹽，碳酸鹽，胺錯合物，銨鹽及/或氫氧化物（可另外將如 $\text{NH}_4\text{OH}$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ， $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ， $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ， $\text{CH}_3\text{COOH}$ ， $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 及/或草酸銨之化合物，其在後續之煅燒時最後分解及/或可分解而產生完全以氣態形式散逸之化合物，加入緊密乾燥摻合物中）。

製備多金屬氧化物材料1之起始化合物之緊密混合可以乾燥或潮濕形式進行。如果其以乾燥形式混合，起始化合物以細微分割粉末之形式方便地使用，而且在混合及任何緊壓後接受煅燒。然而，緊密混合較佳為以潮濕形式進行。通常，起始化合物以水溶液及/或懸浮液之形式彼此混合。特別地，在使用元素組份之完全溶解來源作為起始材料時，以所述之混合方法得到緊密乾燥摻合物。較佳地使



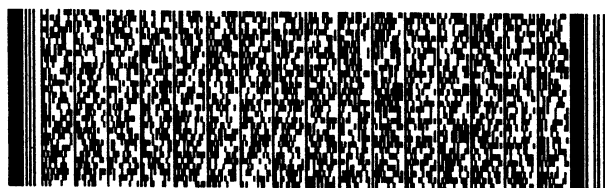
## 五、發明說明 (11)

用之溶劑為水。然後將得到之水性材料乾燥，乾燥過程較佳為在100至150℃之出口溫度將水性混合物噴灑乾燥而進行。

在用於新穎方法之前，將適合用於新穎固定床觸媒I之多金屬氧化物材料，特別是式I之多金屬氧化物材料，形成環形觸媒幾何，其可在最終煅燒之前或之後進行成形。例如，環形未支撐觸媒可藉緊壓而由粉末形式之活性材料或其未煅燒及/或部份煅燒先質材料製備，以產生所需之觸媒幾何(例如，藉擠壓)，如果需要，其可加入助劑作為潤滑劑，例如，石墨或硬脂酸，及/或模塑助劑與強化劑，如玻璃之微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀。

粉碎活性材料或其粉碎未煅燒及/或部份煅燒先質材料之成形當然亦可藉由塗佈至預先形成環之惰性觸媒撐體而進行。製備塗覆觸媒之環形撐體之塗覆通常在適合之可轉動容器中進行，例如，如DE-A 2909671，EP-A 293859或EP-A 714700專利所揭示。為了塗覆環形撐體，將塗佈之粉末材料或撐體濕潤，並且在塗佈後再度乾燥，例如，藉熱空氣。塗佈於環形撐體之粉末材料之塗料厚度方便地選擇為10至1000  $\mu\text{m}$ ，較佳為50至500  $\mu\text{m}$ ，特佳為150至250  $\mu\text{m}$ 。

適合之撐體材料為習知多孔性或非多孔性氧化鋁，矽石，二氧化鈦、二氧化鋯，碳化矽或矽酸鹽，如矽酸鎂或矽酸鋁。具有大表面粗度之撐體較佳。此種具有粗表面之本質上非多孔性，環形塊滑石撐體為適合的。可方便地使用

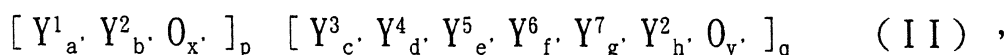


## 五、發明說明 (12)

長度為2至10毫米及外徑為4至10毫米之環形圓柱體作為撐體。壁厚通常為1至4毫米。依照本發明較佳地使用之環形撐體具有3至6毫米之長度，4至8毫米之外徑及1至2毫米之壁厚。依照本發明特別適合之其他撐體為測量為7毫米x3毫米x4毫米(外徑x長度x內徑)之環。當然要使塗佈於撐體表面之催化活性氧化物材料之細度適合所需之塗料厚度(參考資料，EP-A 714700專利)。

或者，為了成形之目的，環形撐體亦可以含相關多金屬氧化物材料之元素組份之起始化合物之溶液及/或懸浮液如所述而浸漬，乾燥及最後煅燒，以產生支撐之觸媒。

此外，依照本發明用於固定床觸媒1之有利多金屬氧化物活性材料為式II之材料



其中

$Y^1$  為鈹，碲，銻，錫及/或銅，

$Y^2$  為鉬及/或鎢，

$Y^3$  為鹼金屬，鉈及/或鈰，

$Y^4$  為鹼土金屬，鎳，鈷，銅，錳，鋅，錫，鎘及/或汞，

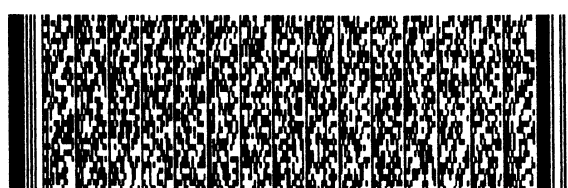
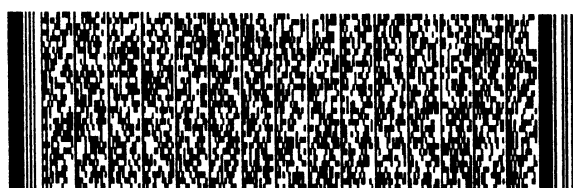
$Y^5$  為鐵，鉻，鈾及/或釷，

$Y^6$  為磷，砷，硼及/或銻，

$Y^7$  為稀土金屬，鈦，鈳，鈮，鉭，銻，釷，銻，銀，金，鋁，鎳，鈷，矽，鎳，鉛，鈷及/或鈾，

$a'$  為0.01至8，

$b'$  為0.1至30，



## 五、發明說明 (13)

c' 為 0 至 4 ,

d' 為 0 至 20 ,

e' 為 0 至 20 ,

f' 為 0 至 6 ,

g' 為 0 至 15 ,

h' 為 8 至 16 ,

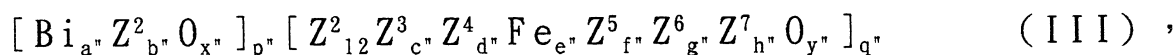
x' 與 y' 為由 II 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目 ,  
及

p 與 q 為比例 p/q 為 0.1 至 10 之數目 ,

其含三維區域 , 其由於其組合物異於局部環境而自其局部環境脫離且具有化學組合物  $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$  , 及其最大直徑(通過區域重心且連接存在於區域表面(界面)上之兩點之最長距離)為 1 nm 至 100  $\mu m$  , 經常為 10 nm 至 500 nm 或 1  $\mu m$  至 50 或 25  $\mu m$  。

特別有利之新穎多金屬氧化物材料 II 為其中  $Y^1$  為鉍者。

其中較佳為依序為式 III



其中

$Z^2$  為鉬及/或鎢 ,

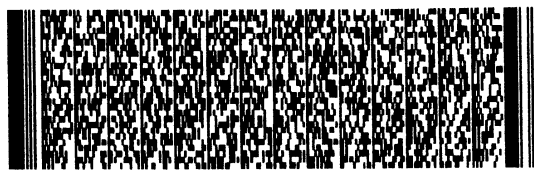
$Z^3$  為鎳及/或鈷 ,

$Z^4$  為鈮 , 鹼金屬及/或鹼土金屬 ,

$Z^5$  為磷 , 砷 , 硼 , 銻 , 錫 , 銻及/或鉛 ,

$Z^6$  為矽 , 鋁 , 鈦及/或鋯 ,

$Z^7$  為銅 , 銀及/或金 ,



## 五、發明說明 (14)

$a''$  為 0.1 至 1 ,

$b''$  為 0.2 至 2 ,

$c''$  為 3 至 10 ,

$d''$  為 0.02 至 2 ,

$e''$  為 0.01 至 5 , 較佳為 0.1 至 3 ,

$f''$  為 0 至 5 ,

$g''$  為 0 至 10 ,

$h''$  為 0 至 1 ,

$x''$  與  $y''$  為由 III 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目 , 及

$p''$  與  $q''$  為比例  $p''/q''$  為 0.1 至 5 , 較佳為 0.5 至 2 之數目 , 非常特佳之材料 III 為其中  $Z_{b''}^{2''}$  為 (鎢) $_{b''}$  且  $Z_{12}^{2''}$  為 (鉬) $_{12}$  者。

如果依照本發明適合作為固定床觸媒 1 為多金屬氧化物材料 II (多金屬氧化物材料 III) 之  $[Y_{a''}^{1''}, Y_{b''}^{2''}, O_{x''}]_p$  ( $[Bi_{a''}, Z_{b''}^{2''}, O_{x''}]_{p''}$ ) 以至少 25 莫耳% (較佳為至少 50 莫耳% , 非常較佳為至少 100 莫耳%) 之總量存在於三維區域形式 (其由於其化學組合物異於其局部環境而自其局部環境脫離且具有化學組合物  $Y_{a''}^{1''}, Y_{b''}^{2''}, O_{x''}, [Bi_{a''}, Z_{b''}^{2''}, O_{x''}]$  , 及其最大直徑為 1 nm 至 100  $\mu m$ ) 之依照本發明之適合多金屬氧化物材料 II (多金屬氧化物材料 III) , 則亦為有利的。

關於成形 , 關於包含多金屬氧化物材料 I 之觸媒所述者可應用於包含多金屬氧化物材料 II 之觸媒。

包含多金屬氧化物材料 II 之活性材料敘述於 , 例如 , EP-A 575897 及 DE-A 19855913 專利。



## 五、發明說明 (15)

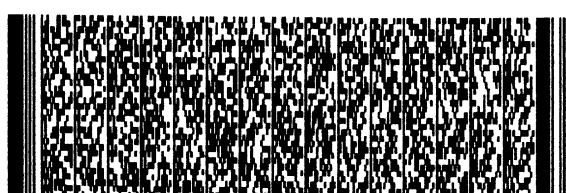
通常，此新穎方法之第一反應階段在裝載環形觸媒之管束反應器中進行，例如，如EP-A 700714專利所述。

在最簡單之方式，其表示依照本發明使用之固定床觸媒1存在於管束反應器之金屬管中，及使通常為鹽熔化物之恆溫介質(單區操作)通過金屬管附近。在簡單之方式，鹽熔化物及反應氣體混合物可順流或逆流地進料。然而，考慮反應器，鹽熔化物(恆溫介質)可以蜿蜒之方式通過管束進料，使得在考慮全部反應器時僅有關於反應氣體混合物流動方向之順流或逆流。恆溫介質(熱交換介質)之流速通常設定為使得熱交換介質由進入反應器至離開反應器之溫度增加(由於反應之放熱本性)為 $\geq 0$ 至 $10^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $\geq 2$ 至 $8^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 3$ 至 $6^{\circ}\text{C}$ 。熱交換介質進入管束反應器之溫度通常為 $310$ 至 $360^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $320$ 至 $340^{\circ}\text{C}$ 。

特別適合之熱交換介質為流體恆溫介質。使用鹽之熔化物，如硝酸鉀，亞硝酸鉀，亞硝酸鈉及/或硝酸鈉，或具有低熔點之金屬，如鈉，汞，及各種金屬之合金為特別有利的。

觸媒床1之反應氣體起始混合物在進料之前可方便地預熱至反應溫度。在上述第一反應階段之新穎變化中，其經常為 $310$ 至 $360^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $320$ 至 $340^{\circ}\text{C}$ 。

以關於塗佈技術為方便的之方式，此新穎方法之第一反應階段在雙區管束反應器中進行。可依照本發明使用之雙區管束反應器之較佳變化揭示於DE-C 2830765專利。然而，揭示於DE-C 2513405，US-A 3147084，DE-A 2201528，



## 五、發明說明 (16)

EP-A 383224 與 DE-A 2903218 專利之雙區管束反應器對於進行此新穎方法之第一反應階段亦為適合的。

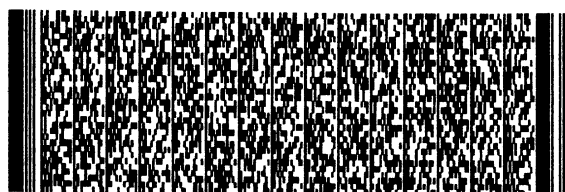
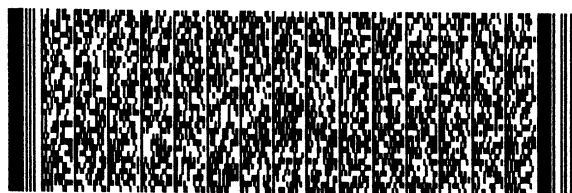
在最簡單之方式，其表示依照本發明使用之固定床觸媒 1 存在於管束反應器之金屬管中，而且使兩種本質上彼此空間分離之恆溫介質通過金屬管，其通常為鹽熔化物。依照本發明，各鹽浴延伸之管部份表示一個反應區。在最簡單之方式，其表示鹽浴 A 流過發生丙烯之氧化性反應(單次)直到得到 40 至 80 莫耳%之管(反應區 A)之部份，及鹽浴 B 流過發生丙烯之後續氧化性反應直到達到至少 90 莫耳%轉化率之管(反應區 B)之部份(如果需要，依照本發明使用之反應區 A，B 之後為保持個別溫度之進一步反應區)。

關於塗佈技術，此新穎方法之第一反應階段方便地不包含進一步反應區，即，鹽浴 B 方便地流過發生丙烯之後續氧化性反應(單次)直到達到  $\geq 92$  莫耳% 或  $\geq 94$  莫耳% 或更高之轉化率之管之部份。

通常，反應區 B 之開始在反應區 A 之熱點最大處之後。反應區 B 之熱點最大處通常低於反應區 A 之熱點最大處溫度。

依照本發明，兩種鹽浴 A，B 可相對流經反應管之反應氣體混合物之流動方向順流或逆流地通過圍繞反應管之空間。依照本發明，當然亦可在反應區 A 使用順流流動，及在反應區 B 使用逆流流動(或反之)。

在全部上述組態中，在各反應區內亦可將橫向流動置於平行反應區之鹽熔化物流動上，使用個別反應區對應管束反應器，如 EP-A 700714 或 EP-A 700893 專利所述，而且在



## 五、發明說明 (17)

縱向部份全部，經觸媒管束生成交換介質之蜿蜒流動。

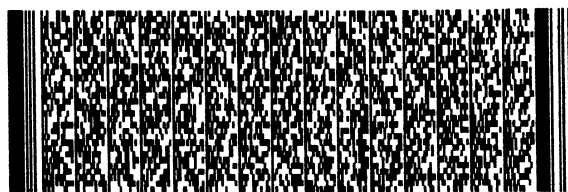
觸媒床1之反應氣體起始混合物1方便地在進料前預熱至反應溫度。

在上述管束反應器中(其亦應用於單區管束反應器)，觸媒管通常由鐵鋼製成且一般具有1至3毫米之壁厚。內徑通常為20至30毫米，經常為21至26毫米。關於塗佈技術，置於管束容器中之觸媒管數量方便地為5000，較佳為至少10,000。置於反應容器中之觸媒管數量經常為15,000至30,000。具有超過40,000個觸媒管之管束反應器趨於為例。在容器內，觸媒管通常均勻地分布，方便地選擇分布使得中央內軸或相鄰觸媒管間之距離(即，觸媒管間隔)為35至45毫米(參考資料，例如，EP-B 468290專利)。

特別適合之熱交換介質為流體恆溫介質。使用鹽之熔化物，如硝酸鉀，亞硝酸鉀，亞硝酸鈉及/或硝酸鈉，或具有低熔點之金屬，如鈉，汞，及各種金屬之合金為特別有利的。

通常，在雙區管束反應器中流動之所有上述組態中，選擇熱交換介質之兩個所需循環之流速使得熱交換介質由進入反應器點至離開反應器點之溫度增加(由於反應之放熱本性)為0至15℃，即，依照本發明，上述 $\Delta T$ 可為1至10℃或2至8℃或3至6℃。

依照本發明，熱交換介質進入反應區A之溫度通常為310至340℃。依照本發明，熱交換介質進入反應區B之溫度通常一方面為315至380℃，另一方面，同時比熱交換介質在



## 五、發明說明 (18)

進入反應區A之溫度高至少5℃。

較佳為，熱交換介質進入反應區B之溫度比熱交換介質在進入反應區A之溫度高至少10℃。依照本發明，進入反應區A與B之溫度差因此可為至多20℃，至多25℃，至多30℃，至多40℃，至多45℃或至多50℃。然而，通常上述溫度差不超過50℃。在此新穎方法中選擇之觸媒床1之丙烯負載越高，熱交換介質進入反應區A之溫度及熱交換介質進入反應區B之溫度之差越大。

依照本發明，熱交換介質進入反應區B之溫度有利地為330至370℃且特別有利為340至370℃。

在此新穎方法中，兩個反應區A，B當然亦可在彼此空間間隔之管束反應器中實現。如果需要，熱交換器亦可安裝在兩個反應區A，B之間。當然，兩個反應區A，B亦可設計成流體床。

此外，在此新穎方法中(在單區及雙區變化中)亦可使用體積相關活性在反應氣體起始混合物1之流動方向連續地，急劇地或逐步地增加之觸媒床1(例如，其如W0 98/24746專利所述或如JP-A 91/294239專利所述或使用惰性材料作為稀釋劑而進行)。除了氮，蒸氣及/或碳之氧化物，亦可使用EP-A 293224及EP-B 257565專利所推薦之惰性稀釋氣體(例如，僅丙烷或僅甲烷等)。如果需要，後者亦可組合在反應氣體混和物流動方向增加之觸媒床之體積相關活性使用。

應再度指出，特別地，德國公告申請案DE-B 2,201,528



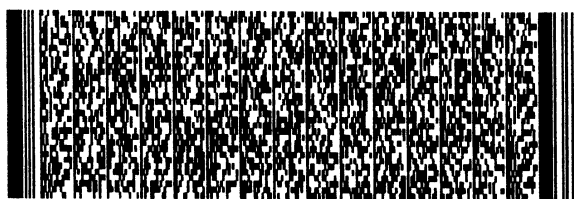
## 五、發明說明 (19)

專利所述之雙區管束反應器型可用於進行此新穎方法之反應階段1之反應，如果需要，為了將冷反應氣體起始混合物或冷循環氣體加熱，該反應器型式提供轉移一部份反應區B之相當熱之熱轉移介質至反應區A之可能性。此外，個別反應區內之管束特徵可如EP-A 382098專利所述而設計。

依照本發明，已證明為了如此抑制一部份在第一反應階段形成之丙烯醛之後續完全燃燒，可方便地在進入第二反應階段之前冷卻離開第一反應區之產物氣體混合物。因此，通常後冷卻器連接在兩個反應區階段之間。在最簡單之方式，其可為間接管束熱交換器。通常使產物氣體混合物通過管且將其型式對應推薦用於管束反應器之熱交換器介質進料至管附近。有利地，管之內部以惰性內墊充填（例如，不銹鋼螺旋，塊滑石環，塊滑石球等）。其改良熱交換且捕捉自第一反應階段之固定床觸媒昇華之任何三氧化鉬（在該三氧化鉬進入第二反應階段之前）。如果後冷卻器由塗覆矽酸鋅塗料材料之不銹鋼製成，則為有利的。

通常，在此新穎方法之第一反應階段之丙烯轉化率基於單次為 $\geq 92$ 莫耳%或 $\geq 94$ 莫耳%。在第一反應階段之單次生成之丙烯醛形成及丙烯酸副產物形成之選擇性通常為 $\geq 92$ 莫耳%或 $\geq 94$ 莫耳%或經常為 $\geq 95$ 莫耳%或 $\geq 96$ 莫耳%或 $\geq 97$ 莫耳%。

此新穎方法適合 $\geq 165$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 170$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 175$ 公升(S.T.P.)/公



## 五、發明說明 (20)

升·小時或 $\geq 180$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之觸媒床1之丙烯負載，而且亦適合 $\geq 185$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 190$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 200$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 210$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之觸媒床1之丙烯負載，及 $\geq 220$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 230$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 240$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 250$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之負載。

依照本發明用於反應氣體起始混合物1之情氣可包含 $\geq 20$ 或 $\geq 30$ 或 $\geq 40$ 或 $\geq 50$ 或 $\geq 60$ 或 $\geq 70$ 或 $\geq 80$ 或 $\geq 90$ 或 $\geq 95$ 體積%之分子氣。

在觸媒床1之丙烯負載高於250公升(S.T.P.)/公升·小時之情形，對於用於此新穎方法之反應氣體起始混合物1推薦存在如丙烷，乙烷，甲烷，戊烷，丁烷， $\text{CO}_2$ ，CO，蒸氣及/或貴重氣體之情性稀釋氣體(在此，情性稀釋氣體通常表示在各反應階段單次進行小於5%，較佳為小於2%之轉化者)。然而，在反應氣體起始混合物1中為較低之觸媒床1之新穎丙烯負載時，亦可存在這些氣體及其混合物，或可如單獨稀釋氣體使用。令人驚奇地，在均質(即，化學均勻)觸媒床1之情形，此新穎方法通常亦可以良好之選擇性進行。

在第一反應階段中，隨著丙烯負載增加，所述之雙區步驟比所述之單區步驟佳。

在依照本發明之正常方法中，第一固定床觸媒之丙烯負載通常不超過600公升(S.T.P.)/公升·小時。一般而言，



## 五、發明說明 (21)

此新穎方法中之第一固定床觸媒之丙烯負載為 $\leq 300$ 公升(S.T.P.)/公升·小時，經常為 $\leq 250$ 公升(S.T.P.)/公升·小時。

在此新穎方法中，第一反應階段之操作壓力可低於大氣壓力(例如，至多0.5巴)或高於大氣壓力。一般而言，第一反應階段之操作壓力為1至5，經常為1.5至3.5巴。通常，第一反應階段之操作壓力不超過100巴。

依照本發明，反應氣體起始混合物1中之莫耳 $O_2$ ： $C_3H_6$ 比例必須 $\geq 1$ 。通常，此比例為 $\leq 3$ 。依照本發明，莫耳 $O_2$ ： $C_3H_6$ 比例及反應氣體起始混合物1經常為 $\geq 1.5$ 至 $\leq 2.0$ 。

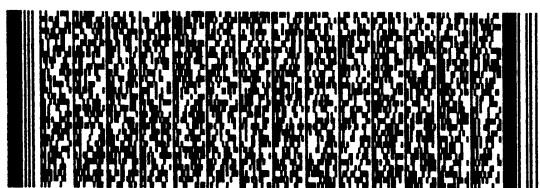
第一反應階段所需之分子氧之適合來源為空氣及耗盡分子氮之空氣(例如， $\geq 90$ 體積%之 $O_2$ ， $\leq 10$ 體積%之 $N_2$ )。

依照本發明，反應氣體起始混合物1中之丙烯比例為，例如，4至15，經常為5至12體積%，或5至8體積%(在各情形基於總體積)。

此新穎方法經常以1：(1.0至3.0)：(5至25)，較佳為1：(1.5至2.3)：(10至15)之反應氣體起始混合物1中丙烯對氧對惰氣之體積比例進行。

除了該成份，通常反應氣體起始混合物1本質上不含其他成份。

關於塗佈技術，第一反應階段之產物氣體混合物可方便地在上述後冷卻器中冷卻至210至290℃，經常為220至260℃或225至245℃之溫度。將第一反應階段之產物氣體混合物冷卻至低於第二反應階段之溫度為完全可能的。然而，



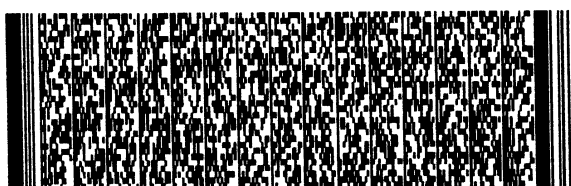
## 五、發明說明 (22)

所述之後冷卻絕非強制性的，而且如果產物氣體混合物由第一反應階段至第二反應階段之路徑保持短的，其通常可免除。此外，此新穎方法通常以第二反應階段之氧需求不被反應氣體起始混合物1中對應之高氧含量涵蓋，但是在第一與第二反應階段間之區域加入所需之氧之方式實行。其可在後冷卻之前，之時及/或之後進行。第二反應階段需要之適合之所需分子氧來源包括純氧及氧與惰氣之混合物，例如，空氣或耗盡分子氮之空氣(例如， $\geq 90$  體積%之 $O_2$ ， $\leq 10$  體積%之 $N_2$ )。氧來源規律地以壓縮至反應壓力之形式加入。

依照本發明，如此製造之反應氣體起始混合物2之丙烯醛部份可為，例如，3至15，經常為4至10體積%，或5至8體積%(在各情形基於總體積)。

依照本發明，反應氣體起始混合物2中之莫耳 $O_2$ ：丙烯醛比例必須為 $\geq 0.5$ 或1。通常，此比例 $\leq 3$ 。依照本發明，莫耳 $O_2$ ：丙烯醛比例及反應氣體起始混合物2經常為1至2或1至1.5。此新穎方法經常以1：(0.5或1至3)：(0至20)：(3至30)，較佳為1：(1至3)：(0.5至10)：(7至10)之反應氣體起始混合物2中丙烯醛對氧對蒸氣對惰氣之體積比例(公升(S.T.P.))進行。

第二反應階段之操作壓力可低於大氣壓力(例如，至多0.5巴)或高於大氣壓力。一般而言，依照本發明，第二反應階段之操作壓力為1至5，經常為1至3巴。通常，第二反應區之操作壓力不超過100巴。



## 五、發明說明 (23)

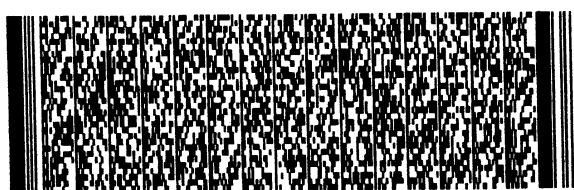
如同第一反應階段，此新穎方法之第二反應階段可以簡單方式在裝載環形觸媒之管束反應器中進行，例如，如EP-A 700893專利所述。

在最簡單之方式，其表示依照本發明使用之固定床觸媒1存在於管束反應器之金屬管中，及使通常為鹽熔化物之恆溫介質(單區操作)通過金屬管附近。在簡單之方式，鹽熔化物及反應氣體混合物可順流或逆流地進料。然而，考慮反應器，鹽熔化物(恆溫介質)可以蜿蜒之方式通過管束進料，使得在考慮全部反應器時僅有關於反應氣體混合物流動方向之順流或逆流流動。恆溫介質(熱交換介質)之流速通常設定為使得熱交換介質由進入反應器點至離開反應器點之溫度增加(由於反應之放熱本性)為 $\geq 0$ 至 $10^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $\geq 2$ 至 $8^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 3$ 至 $6^{\circ}\text{C}$ 。熱交換介質進入管束反應器之溫度通常為 $230$ 至 $300^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $245$ 至 $285^{\circ}\text{C}$ 或 $245$ 至 $265^{\circ}\text{C}$ 。適合之熱交換介質為以上已敘述用於第一反應階段之流體恆溫介質。

觸媒床2之反應氣體起始混合物在進料之前可方便地預熱至反應溫度。在上述第二反應階段之新穎變化中，其經常為 $230$ 至 $300^{\circ}\text{C}$ ，經常為 $245$ 至 $285^{\circ}\text{C}$ 或 $245$ 至 $265^{\circ}\text{C}$ 。

通常，第一反應階段之單區步驟組合第二反應階段之單區步驟，選擇反應氣體混合物及恆溫介質之相對流速以使兩個階段相同。

然而，此新穎方法之第二反應階段當然亦可以對應第一反應階段之方式實行，如兩個空間連續反應區C，D，反應



## 五、發明說明 (24)

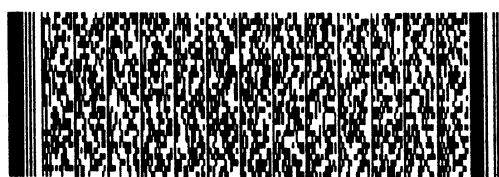
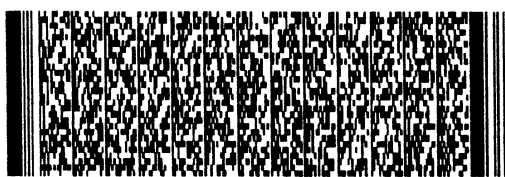
區C之溫度方便地為230至270℃及反應區D之溫度方便地為250至300℃同時比反應區C之溫度高至少10℃。

反應區C較佳為延伸至65至80莫耳%之丙烯醛轉化率。此外，反應區C之溫度有利地為245至260℃。反應區D之溫度較佳為比反應區C之溫度高至少20℃且有利地為265至285℃。

在此新穎方法中，選擇之觸媒床2之丙烯醛負載越高，反應區C之溫度及反應區D之溫度之差應越大。然而，在此新穎方法中，通常上述溫度差不超過40℃，即，依照本發明，反應區C及反應區D之溫度差為至多15℃，至多25℃，至多30℃，至多35℃或至多40℃。

在此新穎方法中，此新穎方法之丙烯醛轉化率基於第二反應階段單次通常為 $\geq 92$ 或 $\geq 94$ 或 $\geq 96$ 或 $\geq 98$ 且經過甚至為 $\geq 99$ 莫耳%。丙烯酸形成之選擇性基於轉化之丙烯醛通常為 $\geq 92$ 或 $\geq 94$ 莫耳%，經常為 $\geq 95$ 或 $\geq 96$ 或 $\geq 97$ 莫耳%。

此新穎方法適合 $\geq 140$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 150$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 160$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 170$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 175$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 180$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之觸媒床2之丙烯醛負載，而且亦適合 $\geq 185$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 190$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 200$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 210$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之觸媒床2之丙烯醛負載，及 $\geq 220$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 230$ 公升(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 240$ 公升



## 五、發明說明 (25)

(S.T.P.)/公升·小時或 $\geq 250$ 公升(S.T.P.)/公升·小時之負載。

依照本發明伴隨用於第二反應階段之情氣可包含 $\geq 30$ 或 $\geq 40$ 或 $\geq 50$ 或 $\geq 60$ 或 $\geq 70$ 或 $\geq 80$ 或 $\geq 90$ 或 $\geq 95$ 體積%之分子氮。

方便地，在此新穎方法中第二反應階段之情性稀釋氣體包含5至20重量%之 $H_2O$ (在第一反應階段形成)及70至90重量%之 $N_2$ 。

除了本案所述之成份，反應氣體起始混合物2通常本質上不含其他成份。

在第二固定床觸媒之丙烯醛負載高於250公升(S.T.P.)/公升·小時之情形，對於反應氣體起始混合物2推薦存在如丙烷，乙烷，甲烷，戊烷，丁烷， $CO_2$ ， $CO$ ，蒸氣及/或貴重氣體之情性稀釋氣體。然而，在較低之丙烯醛負載時，當然亦可存在這些氣體。使用均質(即，化學均勻)觸媒床2，此新穎方法通常亦可以良好之選擇性進行。

在此新穎方法中，第二固定床觸媒之丙烯醛負載通常不超過600公升(S.T.P.)/公升·小時。一般而言，此新穎方法中之觸媒床2之丙烯醛負載為 $\leq 300$ 公升(S.T.P.)/公升·小時，經常為 $\leq 250$ 公升(S.T.P.)/公升·小時，而無轉化率及選擇性之重大降低。

通常，在此新穎方法中之第二觸媒床之丙烯醛負載為約10公升(S.T.P.)/公升·小時，經常為約20或25公升(S.T.P.)/公升·小時，低於第一觸媒床之丙烯負載。其



## 五、發明說明 (26)

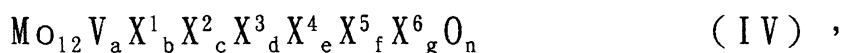
主要由於在第一反應階段中，關於丙烯醛之轉化率及選擇性通常未達到100%之事實。此外，第二反應階段之氧需求通常被空氣涵蓋。隨著丙烯醛負載增加，所述之雙區步驟比在第二反應階段之單區步驟佳。

應注意，在此新穎方法中，在兩個反應階段平衡且基於轉化之丙烯，丙烯酸形成之選擇性通常為 $\geq 83$ 莫耳%，經常為 $\geq 85$ 莫耳%或 $\geq 88$ 莫耳%，經常為 $\geq 90$ 莫耳%或 $\geq 93$ 莫耳%，即使在最高之丙烯與丙烯醛負載。

依照本發明使用之環形固定床觸媒2，其適合第二反應階段之氣相催化性丙烯醛氧化，為全部其活性材料為至少一種含Mo及V多金屬氧化物者。

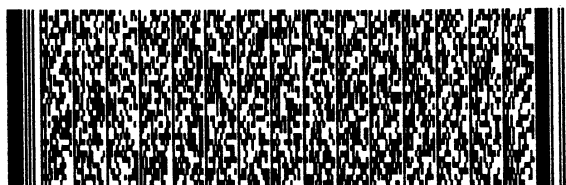
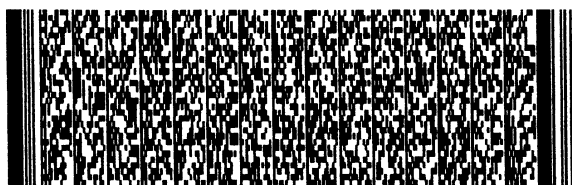
此種適合之多金屬氧化物活性材料敘述於，例如，US-A 3 775 474，US-A 3 954 855，US-A 3 893 951與US-A 4 339 355專利。亦特別適合為EP-A 427 508，DE-A 2 909 671，DE-C 31 51 805專利，德國公告申請案DE-B 2,626,887，DE-A 43 02 991，EP-A 700 893，EP-A 714 700與DE-A 19 73 6105專利之多金屬氧化物活性材料。關於此點，特佳為EP-A 714 700與DE-A 19 73 6105專利之例示具體實施例。

適合用於固定床觸媒2之大量多金屬氧化物活性材料包括在式IV



其中

$\text{X}^1$  為W，Nb，Ta，Cr及/或Ce，



## 五、發明說明 (27)

$X^2$  為 Cu , Ni , Co , Fe , Mn 及 / 或 Zn ,

$X^3$  為 Sb 及 / 或 Bi ,

$X^4$  為一或更多種鹼金屬 ,

$X^5$  為一或更多種鹼土金屬 ,

$X^6$  為 Si , Al , Ti 及 / 或 Zr ,

a 為 1 至 6 ,

b 為 0.2 至 4 ,

c 為 0.5 至 18 ,

d 為 0 至 40 ,

e 為 0 至 2 ,

f 為 0 至 4 ,

g 為 0 至 40 , 及

n 為由 IV 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目。

活性多金屬氧化物 IV 之較佳具體實施例為式 IV , 其中

$X^1$  為 W , Nb , 及 / 或 Cr ,

$X^2$  為 Cu , Ni , Co 及 / 或 Fe ,

$X^3$  為 Sb ,

$X^4$  為 Na 及 / 或 K ,

$X^5$  為 Ca , Sr 及 / 或 Ba ,

$X^6$  為 Si , Al 及 / 或 Ti ,

a 為 1.5 至 5 ,

b 為 0.5 至 2 ,

c 為 0.5 至 3 ,

d 為 0 至 2 ,



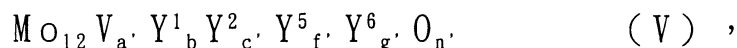
## 五、發明說明 (28)

e 為 0 至 0.2 ,

f 為 0 至 1 , 及

n 為由 IV 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目。

然而，非常特佳之多金屬氧化物 IV 為式 V



其中

$Y^1$  為 W 及 / 或 Nb ,

$Y^2$  為 Cu 及 / 或 Ni ,

$Y^5$  為 Ca 及 / 或 Sr ,

$Y^6$  為 Si 及 / 或 Al ,

$a'$  為 2 至 4 ,

$b'$  為 1 至 1.5 ,

$c'$  為 1 至 3 ,

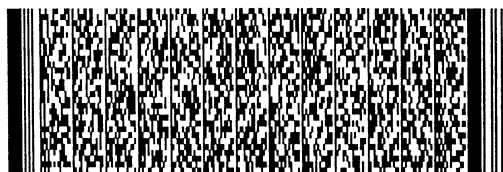
$f'$  為 0 至 0.5 ,

$g'$  為 0 至 8 , 及

$n'$  為由 V 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目。

依照本發明之適合多金屬氧化物活性材料(IV)以本質已知之方式得到，例如，DE-A 4335973 或 EP-A 714700 專利所揭示。

原則上，依照本發明適合用於固定床觸媒 2 之多金屬氧化物活性材料，特別是式 IV 之活性材料，可以簡單之方式藉由自其元素組份之適合來源製造非常緊密，較佳為細微分割，具有對應其化學計量之組合物之乾燥摻合物，及在 350 至 600 °C 煅燒該乾燥摻合物而製備。煅燒可在惰氣下或



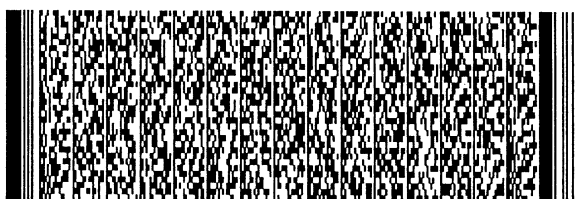
## 五、發明說明 (29)

在氧化氣氛下，例如，空氣（惰氣與氧之混合物），或在還原氣氛（例如，惰氣與還原氣體之混合物，如 $H_2$ ， $NH_3$ ，CO，甲烷及/或丙烯醛，或該還原氣體本身）下進行。煅燒期間可為數分鐘至數小時，而且通常隨溫度增加而減短。多金屬氧化物活化材料IV之元素組份之適合來源為已為氧化物之化合物及/或可藉加熱（至少在氧之存在下）轉化成氧化物之化合物。

用於製備多金屬氧化物材料IV之起始化合物之緊密混合可以乾燥或濕潤形式進行。如果其以乾燥形式進行，起始化合物可方便地以細微分割粉末之形式使用，而且在混合及任何緊壓之後，接受煅燒。然而，緊密混合較佳為以濕潤形式進行。

通常，起始化合物以水溶液及/或懸浮液之形式彼此混合。在使用完全溶解之元素組份之來源作為起始材料時，在所述之混合方法中得到特定之緊密乾燥摻合物。較佳地使用之溶劑為水。然後將得到之水性材料乾燥，乾燥過程較佳為藉由在100至150℃之出口溫度將水性混合物噴灑乾燥而進行。

適合用於固定床觸媒2之多金屬氧化物材料，特別是式IV之多金屬氧化物材料，在成形以產生環形觸媒幾何之後用於此新穎方法，其可在最終煅燒之前或之後以特別地對應固定床觸媒1之情形之方式進行成形。例如，環形未支撐觸媒可由活性材料或其未煅燒先質材料之粉末形式，藉由緊壓以產生所需觸媒幾何（例如，藉擠壓）而完全類似地



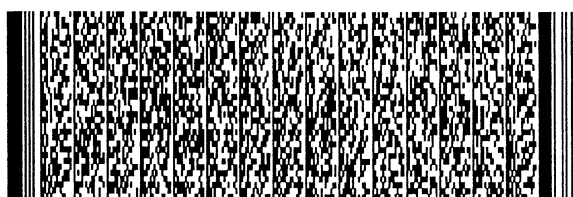
## 五、發明說明 (30)

製備，如果需要，其可加入助劑作為潤滑劑，例如，石墨或硬脂酸，及/或模塑助劑與強化劑，如玻璃之微纖維、石綿、碳化矽或鈦酸鉀。如上所述，適合之未支撐觸媒幾何為具有外徑及2至10毫米之長度之中空圓柱體，1至3毫米之壁厚為方便的。

粉碎活性材料或其粉碎未煅燒先質材料之成形當然亦可藉由塗佈至預先形成環之惰性觸媒撐體而進行。製備塗覆觸媒之撐體之塗覆通常在適合之可轉動容器中進行，例如，如DE-A 2909671，EP-A 293859或EP-A 714700專利所揭示。

為了塗覆撐體，方便地將塗佈之粉末材料或撐體濕潤，並且在塗佈後再度乾燥，例如，藉熱空氣。塗佈於撐體之粉末材料之塗料厚度方便地選擇為10至1000  $\mu\text{m}$ ，較佳為50至500  $\mu\text{m}$ ，特佳為150至250  $\mu\text{m}$ 。

適合之撐體材料為習知多孔性或非多孔性氧化鋁，矽石，二氧化鈦、二氧化鋯，碳化矽或矽酸鹽，如矽酸鎂或矽酸鋁。具有大表面粗度之撐體較佳。使用具有2至10毫米之長度及其外徑為4至10毫米之中空圓柱體作為撐體為適合的。此外，壁厚通常為1至4毫米。依照本發明較佳地使用之環形撐體具有3至6毫米之長度，4至8毫米之外徑及1至2毫米之壁厚。依照本發明，測量為7毫米x3毫米x4毫米（外徑x長度x內徑）之環亦特別適合作為撐體。當然要使塗佈於撐體表面之催化活性氧化物材料之細度適合所需之塗料厚度（參考資料，EP-A 714700專利）。



## 五、發明說明 (31)

當然，固定床觸媒2之多金屬氧化物活性材料亦可形成環形支撐觸媒。

此外，依照本發明作為固定床觸媒2之有利多金屬氧化物活性材料為式VI之材料



其中

D 為  $Mo_{12}V_aZ^1_bZ^2_cZ^3_dZ^4_eZ^5_fZ^6_gO_x$ ，

E 為  $Z^7_{12}Cu_hH_iO_y$ ，

$Z^1$  為 W，Nb，Ta，Cr 及 / 或 Ce，

$Z^2$  為 Cu，Ni，Co，Fe，Mn 及 / 或 Zn，

$Z^3$  為 Sb 及 / 或 Bi，

$Z^4$  為 Li，Na，K，Rb，Cs 及 / 或 H，

$Z^5$  為 Mg，Ca，Sr 及 / 或 Ba，

$Z^6$  為 Si，Al，Ti 及 / 或 Zr，

$Z^7$  為 Mo，W，V，Nb 及 / 或 Ta，

a 為 1 至 8，

b 為 0.2 至 5，

c 為 0 至 23，

d 為 0 至 50，

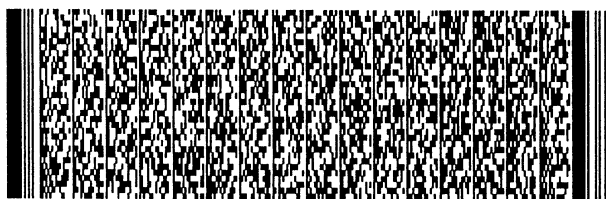
e 為 0 至 2，

f 為 0 至 5，

g 為 0 至 50，

h 為 4 至 30，

i 為 0 至 20，及



## 五、發明說明 (32)

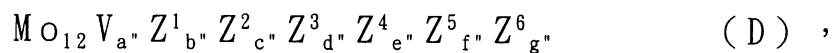
x" 與 y" 為 VI 中氧以外之元素之價數及頻率決定之數目，  
及

p 與 q 為零以外之數目，其比例 p/q 為 160:1 至 1:1，

其藉由分別地預先形成細微分割形式之多金屬氧化物材料 E (起始材料 1)



然後將預先形成之固體起始材料 1 以所需比例 p:q 加入元素 Mo, V, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup> 與 Z<sup>6</sup> 之水溶液，水性懸浮液或細微分割乾燥摻合物 (起始材料 2) 中，其含化學計量 D 之上述元素

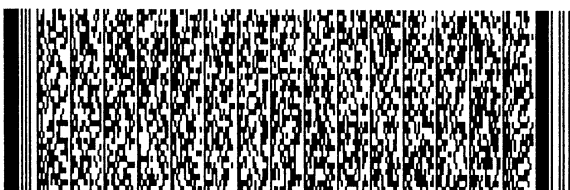


如果需要，乾燥生成之水性混合物，及在成形之前在 250 至 600 °C 煅燒如此得到乾燥先質材料，以產生所需之觸媒幾何。

其中預先形成之固體起始材料 1 在 ≤ 70 °C 加入水性起始材料 2 之多金屬氧化物材料 VI 較佳。包含多金屬氧化物 VI 之活性材料之製備之詳細說明含於，例如，EP-A 668104，DE-A 19736105 與 DE-A 19528646 專利。

關於成形，關於包含多金屬氧化物 IV 之活性材料所述者可應用於包含多金屬氧化物 VI 之活性材料。

以對於塗佈技術為方便的之方式，此新穎方法之第二反應階段在雙區管束反應器中進行。可依照本發明使用之雙區管束反應器之較佳變化揭示於 DE-C 2830765 專利。然而，揭示於 DE-C 2513405，US-A 3147084，DE-A 2201528，



## 五、發明說明 (33)

EP-A 383224 與 DE-A 2903582 專利之雙區管束反應器對於進行此新穎方法之第二反應階段亦為適合的。

在簡單之方式，其表示依照本發明使用之固定床觸媒存在於管束反應器之金屬管中，而且使兩種本質上彼此空間分離之恆溫介質通過金屬管，其通常為鹽熔化物。依照本發明，各鹽浴延伸之管部份表示一個反應區。

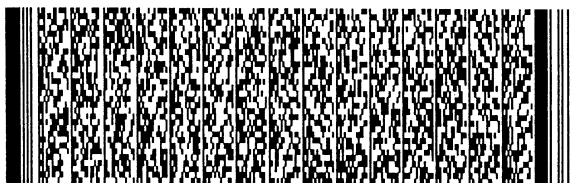
在簡單之方式，其表示鹽浴C流過發生丙烯醛之氧化性反應(單浴)直到達到55至85莫耳%之管(反應區C)之部份，及鹽浴D流過發生丙烯醛之後續氧化性反應(單次)直到達到至少90莫耳%轉化率之管(反應區D)之部份(如果需要，依照本發明使用之反應區C，D之後為保持個別溫度之進一步反應區)。

關於塗佈技術，如果此新穎方法之反應階段2不包含進一步反應區則為方便的，即，鹽浴D方便地流過發生丙烯醛之後續氧化性反應(單次)直到達到 $\geq 92$ 莫耳%或 $\geq 94$ 莫耳%或 $\geq 96$ 莫耳%或 $\geq 98$ 莫耳%，而且經常甚至為 $\geq 99$ 莫耳%或更高之轉化率之管之部份。

通常，反應區D之開始在反應區C之熱點最大處之後。反應區D之熱點最大處通常低於反應區C之熱點最大處溫度。

依照本發明，兩種鹽浴C，D可相對流經反應管之反應氣體混合物之流動方向順流或逆流地通過圍繞反應管之空間。依照本發明，當然亦可在反應區C使用順流流動，及在反應區D為逆流流動(或反之)。

在全部上述組態中，在各反應區內亦可將橫向流動置於



## 五、發明說明 (34)

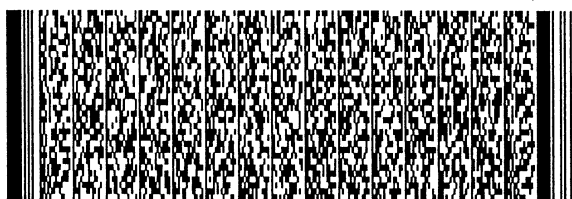
平行反應區之鹽熔化物流動上，使用個別反應區對應管束反應器，如EP-A 700714或EP-A 700893專利所述，而且在縱向部份全部，經觸媒管束生成交換介質之蜿蜒流動。

在上述管束反應器中(如單區步驟之管束反應器)，使用之觸媒管通常由鐵鋼製成且一般具有1至3毫米之壁厚。內徑通常為20至30毫米，經常為22至26毫米。關於塗佈技術，置於管束容器中之觸媒管數量方便地為5000，較佳為至少10,000。置於反應容器中之觸媒管數量經常為15,000至30,000。具有超過40,000個觸媒管之管束反應器趨於為例外。在容器內，觸媒管通常均勻地分布，方便地選擇分布使得中央內軸或相鄰觸媒管間之距離(即，觸媒管間隔)為35至45毫米(參考資料，例如，EP-B 468290專利)。

特別適合之熱交換介質為流體恆溫介質。使用鹽之熔化物，如硝酸鉀，亞硝酸鉀，亞硝酸鈉及/或硝酸鈉，或具有低熔點之金屬，如鈉，汞，及各種金屬之合金為特別有利的。

通常，在雙區管束反應器中流動之所有上述組態中，選擇熱交換介質之兩個所需循環之流速使得熱交換介質由進入反應器點至離開反應器點之溫度增加為0至15℃，即，依照本發明，上述 $\Delta T$ 可為1至10℃或2至8℃或2至6℃。

在新穎之雙區步驟中，在第二反應階段，熱交換介質進入反應區C之溫度通常為230至270℃。依照本發明，熱交換介質進入反應區D之溫度通常一方面為250至300℃，另一方面，同時比熱交換介質在進入反應區C之溫度高至少



## 五、發明說明 (35)

10 °C。

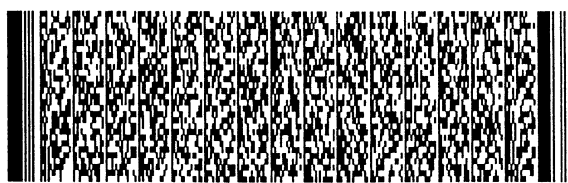
較佳為，熱交換介質進入反應區D之溫度比熱交換介質在進入反應區C之溫度高至少20 °C。依照本發明，進入反應區C與D之溫度差因此可為至多15 °C，至多25 °C，至多30 °C，至多35 °C或至多40 °C。然而，通常上述溫度差不超過50 °C。在此新穎方法中選擇之觸媒床2之丙烯醛負載越高，熱交換介質進入反應區C之溫度及熱交換介質進入反應區D之溫度之差越大。較佳為，進入反應區C之溫度為245至260 °C及進入反應區D之溫度為265至285 °C。

在此新穎方法中，兩個反應區C，D當然亦可在彼此空間間隔之管束反應器中實現。如果需要，熱交換器亦可安裝在兩個反應區C，D之間。當然，兩個反應區C，D亦可設計成流體床。

此外，在此新穎方法中亦可使用體積相關活性在反應氣體起始混合物之流動方向連續地，急劇地或逐步地增加之觸媒床2(其可由，例如，以惰性材料稀釋或多金屬氧化物之活性之變化反映)。

亦可使用EP-A 293224及EP-B 257565專利所推薦之惰性稀釋氣體(例如，僅丙烷或僅甲烷等)用於第二反應階段之新穎步驟。如果需要，該稀釋氣體亦可組合在反應氣體混物流動方向降低之觸媒床2之體積相關活性使用。

在此應再度指出，特別地，德國公告申請案DE-B 2,201,528專利所述之雙區管束反應器型可用於進行此新穎方法之第二反應階段，如果需要，為了將太冷之反應氣



## 五、發明說明 (36)

體起始混合物2或冷循環氣體加熱，該反應器型式提供轉移一部份反應區D之相當熱之熱轉移介質至反應區C之可能性。此外，個別反應區內之管束特徵可如EP-A 382 098專利所述而設計。

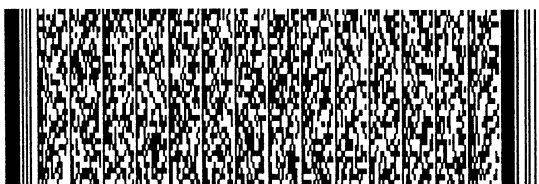
此新穎方法當然亦可在單一雙區管束反應器中實行，例如，如DE-C 2830765，EP-A 911313與EP-A 383224專利所述，所以第一反應階段在雙區管束反應器之第一反應區實行且第二反應階段在第二反應區實行。

此新穎方法特別適合連續步驟。令人驚奇地，其在高固定床觸媒負載及起始材料之單次之所需產物形成允許良好之選擇性。

此新穎方法不僅產生純形式之丙烯酸，亦產生混合物，由其第二成份可以本質已知之方法（例如，藉精餾及/或結晶）分離丙烯酸。未轉化丙烯醛，及在反應期間使用及/或形成之丙烯與惰性稀釋氣體可再循環至氣相氧化。在由丙烯開始之新穎二階段氣相氧化中，再循環可方便地進行至第一氧化階段。如果需要，在習知丙烯負載之情形當然亦可使用此新穎步驟。

另外，在本案中，轉化率，選擇性與停留時間定義如下，除非另有所述：

$$\text{轉化率(\%)} = \frac{\text{轉化之起始材料之莫耳數}}{\text{使用之起始材料之莫耳數}} \times 100$$



## 五、發明說明 (37)

$$\text{產物形成之選擇性} = \frac{\text{轉化成產物之起始材料之莫耳數}}{\text{轉化之起始材料之莫耳數}} \times 100$$

$$\text{停留時間(秒)} = \frac{\text{充填觸媒之空反應器體積(公升)}}{\text{反應氣體起始混合物之輸出(公升(S.T.P.)/小時)}} \times 3600$$

## 實例及比較例

## a) 新穎固定床觸媒1之製備

## 1. 起始材料1之製備

在25℃將209.3公斤之鎢酸(72.94重量%之W)一次一點地攪拌至775公斤之含硝酸之硝酸鉍水溶液中(11.2重量%之Bi, 3至5重量%之自由硝酸; 密度: 1.22至1.27克/莫耳)。生成之水性混合物然後在25℃攪拌又2小時然後噴灑乾燥。

噴灑乾燥在轉動碟噴灑塔藉順流法以300±10℃之氣體入口溫度及100±10℃之氣體出口溫度進行。得到之噴灑乾燥粉末然後在780至810℃煅燒(在空氣經其流動(1.54立方米內體積, 200立方米(S.T.P.)之空氣/小時)之轉動管形爐)。關於煅燒溫度之確實設定重要為, 使其適合煅燒產物之所需相組合物。相W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(單斜)及Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>為希望的; γ-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(耐蝕壓鑄鋁合金)為不希望的。結果, 如果在煅燒後化合物γ-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>基於在2θ=28.4°(CuKα輻射)之反



## 五、發明說明 (38)

射角度之粉末X-射線繞射圖案之反射仍為可偵檢的，則應重複此製備且煅燒溫度應在所述溫度範圍內增加直到反射消失。研磨如此得到之預先形成之煅燒混合氧化物，使得生成顆粒之 $X_{50}$ 值(參考資料，Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版(1998)電子版，第3.1.4節或DIN 66141)為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。研磨之材料然後混合1重量%(基於研磨之材料)之細微分割 $\text{SiO}_2$ (裝填密度150克/公升； $\text{SiO}_2$ 顆粒之 $X_{50}$ 值為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 且BET表面積為100平方米/克)。

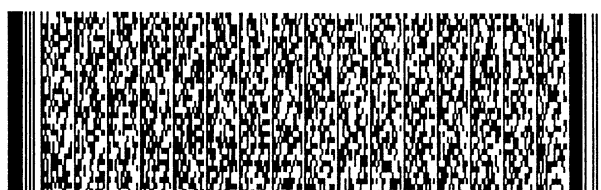
## 2. 起始材料2之製備

藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將213公斤之七鉬酸鉍攪拌溶於600公升之水，並且在 $20^\circ\text{C}$ 將0.97公斤之氫氧化鉀水溶液(46.8重量%之 $\text{KOH}$ )加入生成溶液同時維持在 $60^\circ\text{C}$ 及攪拌而製備溶液A。

藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將116.25公斤之硝酸鐵水溶液(14.2重量%之 $\text{Fe}$ )引入262.9公斤之硝酸鈷水溶液(12.4重量%之 $\text{Co}$ )中而製備溶液B。溶液B然後經30分鐘之時間連續地泵入起初溶解之溶液A同時維持在 $60^\circ\text{C}$ 。然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌15分鐘。然後，將19.16公斤之矽膠(46.80重量%之 $\text{SiO}_2$ ，密度：1.36至1.42克/毫升，pH 8.5至9.5，鹼金屬含量最大值0.5重量%)加入生成之水性混合物然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌又15分鐘。

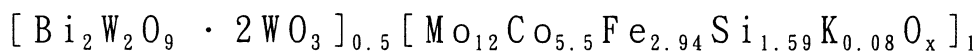
噴灑乾燥然後在轉動碟噴灑塔藉順流法(氣體入口溫度： $400\pm 10^\circ\text{C}$ ，氣體出口溫度 $140\pm 5^\circ\text{C}$ )進行。生成之噴灑乾燥粉末具有約30重量%之燃燒損失(在 $600^\circ\text{C}$  3小時)。

## 3. 多金屬氧化物活性材料之製備



## 五、發明說明 (39)

將起始材料1以具有以下化學計量之多金屬氧化物活性材料所需之量均勻地混合起始材料2



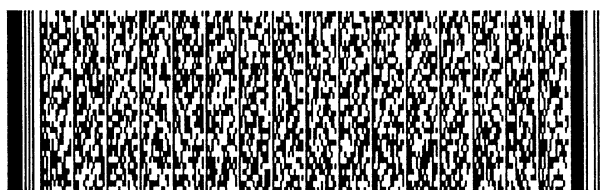
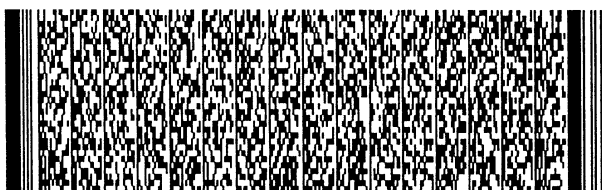
其基於上述總材料，除了均勻地混合1.5重量%之細微分割石墨(篩分析：最小值50重量% < 24  $\mu\text{m}$ ，最大值10重量% > 24  $\mu\text{m}$  且 < 48  $\mu\text{m}$ ，最大值5重量% > 48  $\mu\text{m}$ ，BET表面積：6至13平方米/克)。生成之乾燥摻合物壓縮而產生具有3毫米長度，5毫米外徑及1.5毫米壁厚之中空圓柱體，然後如下接受熱處理。

在空氣經其流過(60公升內體積，每克活性材料先質為1公升/小時之空氣)之電灶中以180°C/小時之加熱速率進行加熱，起初為室溫(25°C)至190°C。此溫度維持1小時然後以60°C/小時之加熱速率增至210°C。在以60°C/小時之加熱速率增至230°C之前，210°C依序維持1小時。此溫度同樣地在再度以60°C/小時之加熱速率增至265°C之前維持1小時。265°C然後同樣地維持1小時。然後，冷卻首先進行至室溫，而且本質上如此完成分解相。然後，以180°C/小時之加熱速率進行加熱至465°C，而且此煅燒溫度維持4小時。生成未支撐觸媒環之床形成新穎之固定床觸媒1。

## b) 新穎之固定床觸媒2之製備

1. 催化活性氧化物材料 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$ 之製備

190克之乙酸銅(II)單水合物溶於2700克之水而產生溶液I。860克之七鉬酸鉍四水合物，143克之偏鉬酸鉍及126克之順鉬酸鉍七水合物在95°C連續地溶於5500克之水而產



## 五、發明說明 (40)

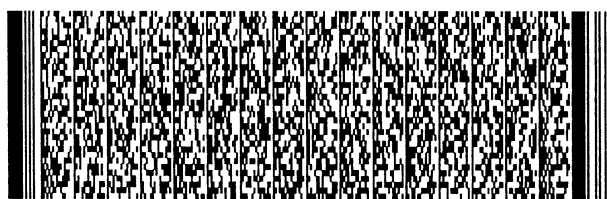
生溶液II。然後，將溶液I完全攪拌至溶液II中，然後以足以再度形成溶液之量加入25重量%強度之 $\text{NH}_3$ 水溶液。其以 $110^\circ\text{C}$ 之出口溫度噴灑乾燥。生成之噴灑乾燥粉末使用得自Werner & Pfleiderer公司之ZS1-80型捏合器與每公斤粉末為0.25公斤之30重量%強度之乙酸水溶液捏合，然後在乾燥烤箱於 $110^\circ\text{C}$ 乾燥10小時。

700克如此得到之觸媒先質在轉動管形爐(50公分長，12公分內徑)於空氣/氮混合物[(200公升之 $\text{N}_2$ /15公升之空氣)/小時]中煅燒。在煅燒時，捏合之材料首先在一小時之時間由室溫(約 $25^\circ\text{C}$ )連續地加熱至 $325^\circ\text{C}$ 。此溫度然後維持4小時。然後在15分鐘之時間進行加熱至 $400^\circ\text{C}$ ，此溫度維持1小時然後進行冷卻至室溫。

研磨煅燒之催化活性材料而產生細微分割粉末，其50%之顆粒通過篩目1至 $10\ \mu\text{m}$ 之篩且其顆粒具有大於 $50\ \mu\text{m}$ 之最大尺寸之比例小於1%。

## 2. 塗覆觸媒之製備

將28公斤之環形撐體(7毫米外徑，3毫米長度，4毫米內徑，塊滑石，其依照EP-B 714700專利具有 $45\ \mu\text{m}$ 之表面粗度Rz且基於撐體體積具有 $\leq 1$ 體積%之總孔體積，製造者：Caramtec DE)引入具有200公升內體積之塗覆盤(傾斜角 $90^\circ$ ；得自Lidge, DE之Hicoater)。塗覆盤然後以16 rpm轉動。將2000克包括75重量%之 $\text{H}_2\text{O}$ 與25重量%之甘油之水溶液在25分鐘之時間經噴嘴噴灑至撐體上。同時，在此時間經霧化噴嘴之噴灑筒外部之振動通道連續地計量7公



## 五、發明說明 (41)

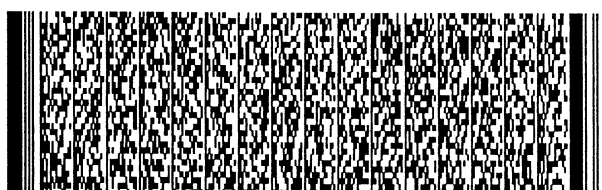
斤得自a)之催化活性氧化物粉末。在塗覆時，進料之粉末完全地吸附至撐體表面上，且未觀察到細微分割氧化物活性材料之黏聚。在粉末及水溶液加成結束後，將 $110^{\circ}\text{C}$ 之熱空氣以2 rpm之速度加入塗覆盤中20分鐘。乾燥然後在靜止床(盤乾燥器)在空氣下於 $250^{\circ}\text{C}$ 進行又2小時。得到其氧化物活性材料基於總材料之比例為20重量%之環形塗覆觸媒。在一種撐體表面上及不同撐體表面上之塗覆厚度均為 $230 \pm 25 \mu\text{m}$ 。生成之塗覆觸媒環之床形成新穎固定床觸媒2。

## c) 球形比較固定床塗覆觸媒1之製備

## 1. 起始材料1之製備

在 $25^{\circ}\text{C}$ 將209.3公斤之鎢酸(72.94重量%之W)一次一點地攪拌至775公斤之含硝酸之硝酸鉍水溶液中(11.2重量%之Bi，3至5重量%之自由硝酸；密度：1.22至1.27克/公升)。生成之水性混合物然後在 $25^{\circ}\text{C}$ 攪拌又2小時然後噴灑乾燥。

噴灑乾燥在轉動碟噴灑塔藉順流法以 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 之氣體入口溫度及 $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 之氣體出口溫度進行。得到之噴灑乾燥粉末然後在 $780$ 至 $810^{\circ}\text{C}$ 煅燒(在空氣經其流動(1.54立方米內體積，200立方米(S.T.P.)之空氣/小時)之轉動管形爐)。關於煅燒溫度之確實設定重要為，其應適合煅燒產物之所需相組合物。相 $\text{WO}_3$ (單斜)及 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 為希望的； $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (耐蝕壓鑄鋁合金)為不希望的。結果，如果在煅燒後化合物 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 基於在 $2\theta = 28.4^{\circ}$ (CuK  $\alpha$  輻射)之反



## 五、發明說明 (42)

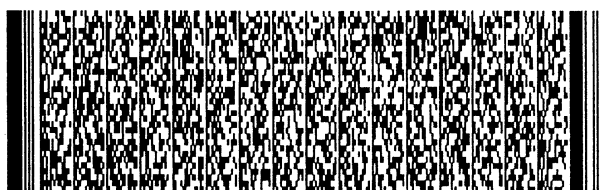
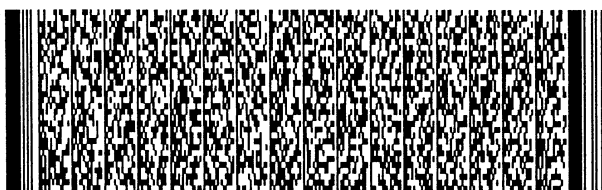
射角度之粉末x-射線繞射圖案之反射仍為可偵檢的，則應重複此製備且煅燒溫度應在所述溫度範圍內增加直到反射消失。研磨如此得到之預先形成之煅燒混合氧化物，使得生成顆粒之 $X_{50}$ 值(參考資料，Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版(1998)電子版，第3.1.4節或DIN 66141)為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。研磨之材料然後混合1重量%(基於研磨之材料)之細微分割 $\text{SiO}_2$ (裝填密度150克/公升； $\text{SiO}_2$ 顆粒之 $X_{50}$ 值為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 且BET表面積為100平方米/克)。

## 2. 起始材料2之製備

藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將213公斤之七鉬酸鉍攪拌溶於600公升之水，並且在 $20^\circ\text{C}$ 將0.97公斤之氫氧化鉀水溶液(46.8重量%之 $\text{KOH}$ )加入生成溶液同時維持在 $60^\circ\text{C}$ 及攪拌而製備溶液A。

藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將116.25公斤之硝酸鐵水溶液(14.2重量%之 $\text{Fe}$ )引入262.9公斤之硝酸鈷水溶液(12.4重量%之 $\text{Co}$ )中而製備溶液B。溶液B然後經30分鐘之時間連續地泵入起初溶解之溶液A同時維持在 $60^\circ\text{C}$ 。然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌15分鐘。然後，將19.16公斤之矽膠(46.80重量%之 $\text{SiO}_2$ ，密度：1.36至1.42克/毫升，pH 8.5至9.5，鹼金屬含量最大值0.5重量%)加入生成之水性混合物然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌又15分鐘。

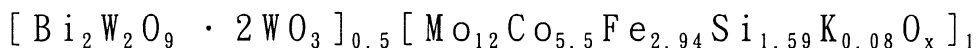
噴灑乾燥然後在轉動碟噴灑塔藉逆流法(氣體入口溫度： $400 \pm 10^\circ\text{C}$ ，氣體出口溫度 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ )進行。生成之噴灑乾燥粉末具有約30重量%之燃燒損失(在 $600^\circ\text{C}$ 燃燒3小時)。



## 五、發明說明 (43)

## 3. 多金屬氧化物活性材料之製備

將起始材料1以具有以下化學計量之多金屬氧化物活性材料所需之量均勻地混合起始材料2



其基於上述總材料，除了均勻地混合1.5重量%之細微分割石墨(篩分析：最小值50重量% < 24  $\mu\text{m}$ ，最大值10重量% > 24  $\mu\text{m}$  且 < 48  $\mu\text{m}$ ，最大值5重量% > 48  $\mu\text{m}$ ，BET表面積：6至13平方米/克)。生成之乾燥摻合物壓縮而產生具有3毫米長度，5毫米外徑及1.5毫米壁厚之中空圓柱體，然後如下接受熱處理。

在空氣經其流過(60公升內體積，每克活性材料先質為1公升/小時之空氣)之電灶中以180°C/小時之加熱速率進行加熱，起初為室溫(25°C)至190°C。此溫度維持1小時然後以60°C/小時之加熱速率增至210°C。在以60°C/小時之加熱速率增至230°C之前，210°C依序維持1小時。此溫度同樣地在再度以60°C/小時之加熱速率增至265°C之前維持1小時。265°C然後同樣地維持1小時。然後，冷卻起初進行至室溫，而且本質上如此完成分解相。然後，以180°C/小時之加熱速率進行加熱至465°C，而且此煅燒溫度維持4小時。

將煅燒之催化活性材料研磨成細微分割粉末，其50%之顆粒通過篩目1至10  $\mu\text{m}$ 之篩且其顆粒具有大於50  $\mu\text{m}$ 之最大尺寸之比例小於1%。

## 4. 塗覆觸媒之製備



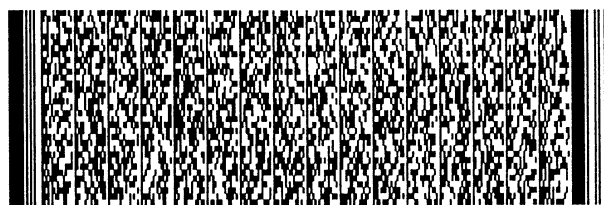
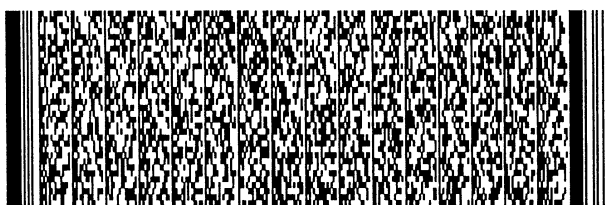
## 五、發明說明 (44)

將30公斤之球形撐體(4-5毫米直徑，其依照EP-B 714700專利具有 $45\text{ }\mu\text{m}$ 之表面粗度Rz且基於撐體體積具有 $\leq 1$ 體積%之總孔體積，製造者：Ceramtec DE)引入200公升內體積之塗覆盤(傾斜角 $90^\circ$ ；得自Lidge, DE之Hicoater)。塗覆盤然後以16 rpm轉動。將2500克包括75重量%之 $\text{H}_2\text{O}$ 與25重量%之甘油之水溶液在25分鐘之時間經噴嘴噴灑至撐體上。同時，在此時間經霧化噴嘴之噴灑筒外部之振動通道連續地計量13公斤得自a)之催化活性氧化物粉末。在塗覆時，進料之粉末完全地吸附至撐體表面上，而且未觀察到細微分割氧化物活性材料之黏聚。在粉末及水溶液加成結束後，將 $110^\circ\text{C}$ 之熱空氣以2 rpm之速度吹入塗覆盤中20分鐘。乾燥然後在靜止床(盤乾燥器)在空氣下於 $250^\circ\text{C}$ 進行又2小時。得到其氧化物活性材料基於總材料之比例為30重量%之球形塗覆觸媒。在一種撐體表面上及不同撐體表面上之塗覆厚度均為 $280 \pm 25\text{ }\mu\text{m}$ 。生成之塗覆觸媒顆粒之床形成球形比較性固定床塗覆觸媒1。

## d) 球形比較性固定床塗覆觸媒2之製備

1. 催化活性氧化物材料 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$ 之製備

190克之乙酸銅(II)單水合物溶於2700克之水而產生溶液I。860克之七鉬酸鉍四水合物，143克之偏釩酸鉍及126克之順鎢酸鉍七水合物在 $90^\circ\text{C}$ 連續地溶於5500克之水而產生溶液II。然後，將溶液I完全攪拌至溶液II中，然後以足以再度形成溶液之量加入25重量%強度之 $\text{NH}_3$ 水溶液。其以 $110^\circ\text{C}$ 之出口溫度噴灑乾燥。生成之噴灑乾燥粉末使用



## 五、發明說明 (45)

得自Werner & Pfleiderer公司之ZS1-80型捏合器與每公斤粉末為0.25公斤之30重量%強度之乙酸水溶液捏合，然後在乾燥烤箱於110℃乾燥10小時。

700克如此得到之觸媒先質在轉動管形爐(50公分長，12公分內徑)於空氣/氮混合物[(200公升之 $N_2$ /15公升之空氣)/小時]中煅燒。在煅燒時，捏合之材料首先在1小時之時間由室溫(約25℃)連續地加熱至325℃。此溫度然後維持4小時。然後在15分鐘之時間進行加熱至400℃，此溫度維持1小時然後進行冷卻至室溫。

研磨煅燒之催化活性材料而產生細微分割粉末，其50%之顆粒通過篩目1至10  $\mu m$ 之篩且其顆粒具有大於50  $\mu m$ 之最大尺寸之比例小於1%。

## 2. 塗覆觸媒之製備

將30公斤之球形撐體(4-5毫米直徑，塊滑石，其依照EP-B 714700專利具有45  $\mu m$ 之表面粗度Rz且基於撐體體積具有 $\leq 1$ 體積%之總孔體積，製造者：Caramtec DE)引入200公升內體積之塗覆盤(傾斜角90°；得自Lidge, DE之Hicoater)。塗覆盤然後以16 rpm轉動。然後將1600克之水溶液在25分鐘之時間經噴嘴噴灑至撐體上。同時，在此時間經霧化噴嘴之噴灑筒外部之振動通道連續地計量5.3公斤得自a)之催化活性氧化物粉末。在塗覆時，進料之粉末完全地吸附至撐體表面上，而且未觀察到細微分割氧化物活性材料之黏聚。在粉末及水溶液加成結束後，將110℃之熱空氣以2 rpm之速度吹入塗覆盤中20分鐘。得到其



## 五、發明說明 (46)

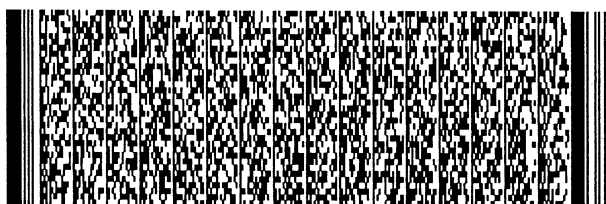
氧化物活性材料基於總材料之比例為15重量%之球形塗覆觸媒。在一種撐體表面上及不同撐體表面上之塗覆厚度均為 $210 \pm 5 \mu\text{m}$ 。生成之塗覆觸媒顆粒之床形成球形比較性固定床塗覆觸媒2。

e) 比較性固定床圓柱形未支撐觸媒1之製備

## 1. 起始材料1之製備

在 $25^\circ\text{C}$ 將209.3公斤之鎢酸(72.94重量%之W)攪拌至775公斤之含硝酸之硝酸鉍水溶液中(11.2重量%之Bi, 3至5重量%之自由硝酸; 密度: 1.2至1.27克/公升)。生成之水性混合物然後在 $25^\circ\text{C}$ 攪拌又2小時然後噴灑乾燥。

噴灑乾燥在轉動碟噴灑塔藉順流法以 $300 \pm 10^\circ\text{C}$ 之氣體入口溫度及 $100 \pm 10^\circ\text{C}$ 之氣體出口溫度進行。得到之噴灑乾燥粉末然後在780至 $810^\circ\text{C}$ 煅燒(在空氣經其流動(1.54立方米內體積, 200立方米(S.T.P.)之空氣/小時)之轉動管形爐)。關於煅燒溫度之確實設定重要為, 使其適合煅燒產物之所需相組合物。相 $\text{WO}_3$ (單斜)及 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 為希望的;  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (耐蝕壓鑄鋁合金)為不希望的。結果, 如果在煅燒後化合物 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 基於在 $2\theta = 28.4^\circ$ (CuK  $\alpha$  輻射)之反射角度之粉末x-射線繞射圖案之反射仍為可偵檢的, 則應重複此製備且煅燒溫度應在所述溫度範圍內增加直到反射消失。研磨如此得到之預先形成之煅燒混合氧化物, 使得生成顆粒之 $X_{50}$ 值(參考資料, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版(1998)電子版, 第3.1.4節或DIN 66141)為 $5 \mu\text{m}$ 。研磨之材料然後混合1重量%(基於



## 五、發明說明 (47)

研磨之材料)之細微分割 $\text{SiO}_2$ (裝填密度150克/公升; $\text{SiO}_2$ 顆粒之 $X_{50}$ 值為 $10\ \mu\text{m}$ 且BET表面積為100平方米/克)。

## 2. 起始材料2之製備

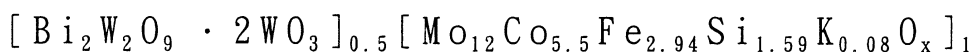
藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將213公斤之七鉬酸鉍攪拌溶於600公升之水，並且在 $20^\circ\text{C}$ 將0.97公斤之氫氧化鉀水溶液(46.8重量%之 $\text{KOH}$ )加入生成溶液同時維持在 $60^\circ\text{C}$ 及攪拌而製備溶液A。

藉由在 $60^\circ\text{C}$ 將116.25公斤之硝酸鐵水溶液(14.2重量%之 $\text{Fe}$ )引入262.9公斤之硝酸鈷水溶液(12.4重量%之 $\text{Co}$ )中而製備溶液B。在維持於 $60^\circ\text{C}$ 時，溶液B經30分鐘之時間連續地泵入起初溶解之溶液A。然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌15分鐘。然後將19.16公斤之矽膠(46.80重量%之 $\text{SiO}_2$ ，密度：1.36至1.42克/毫升，pH 8.5至9.5，鹼金屬含量最大值0.5重量%)加入生成之水性混合物然後在 $60^\circ\text{C}$ 進行攪拌又15分鐘。

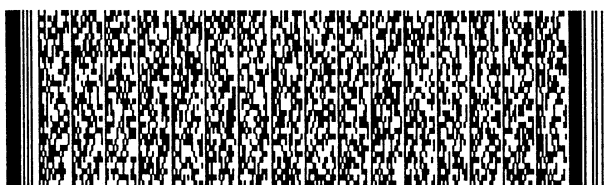
噴灑乾燥然後在轉動碟噴灑塔藉順流法(氣體入口溫度： $400 \pm 10^\circ\text{C}$ ，氣體出口溫度 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ )進行。生成之噴灑乾燥粉末具有約30重量%之燃燒損失(在 $600^\circ\text{C}$  3小時)。

## 3. 多金屬氧化物活性材料之製備

將起始材料1以具有以下化學計量之多金屬氧化物活性材料所需之量均勻地混合起始材料2



其基於上述總材料，除了均勻地混合1.5重量%之細微分割石墨(篩分析：最小值50重量% $< 24\ \mu\text{m}$ ，最大值10重量% $> 24\ \mu\text{m}$ 且 $< 48\ \mu\text{m}$ ，最大值5重量% $> 48\ \mu\text{m}$ ，BET表面積：6



## 五、發明說明 (48)

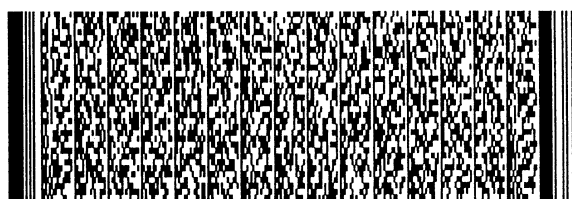
至13平方米/克)。生成之乾燥摻合物壓縮而產生具有3毫米長度，5毫米外徑，然後如下接受熱處理。

在空氣經其流過(60公升內體積，每克活性材料先質為1公升/小時之空氣)之電灶中以150℃/小時之加熱速率進行加熱，起初為室溫(25℃)至180℃。此溫度維持1.5小時然後以60℃/小時之加熱速率增至200℃。在以60℃/小時之加熱速率增至220℃之前，200℃依序維持1.5小時。此溫度同樣地在再度以60℃/小時之加熱速率增至250℃之前維持1小時。250℃然後同樣地維持1.5小時。然後，冷卻首先進行至室溫，而且本質上如此完成分解相。然後，以180℃/小時之加熱速率進行加熱至465℃，而且此煅燒溫度維持4小時。生成未支撐觸媒之床形成實心圓柱體形式之比較性固定床觸媒1。

## f) 實心圓柱體形式之比較性固定床觸媒2之製備

1. 催化活性氧化物材料 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$ 之製備

190克之乙酸銅(II)單水合物溶於2700克之水而產生溶液I。860克之七鉬酸銨四水合物，143克之偏釩酸銨及126克之順鎢酸銨七水合物在95℃連續地溶於5500克之水而產生溶液II。然後，將溶液I完全攪拌至溶液II中，然後以足以再度形成溶液之量加入25重量%強度之 $\text{NH}_3$ 水溶液。其以110℃之出口溫度噴灑乾燥。生成之噴灑乾燥粉末使用得自Werner & Pfleiderer公司之ZS1-80型捏合器與每公斤粉末為0.25公斤之30重量%強度之乙酸水溶液捏合，然後在乾燥烤箱於110℃乾燥10小時。



## 五、發明說明 (49)

700 克如此得到之觸媒先質在轉動管形爐(50 公分長，12 公分內徑)於空氣/氮混合物[(200 公升之 $N_2$ /15 公升之空氣)/小時]中煅燒。在煅燒時，捏合之材料首先在1小時之時間由室溫(約 $25^\circ C$ )連續地加熱至 $325^\circ C$ 。此溫度然後維持4小時。然後在15分鐘之時間進行加熱至 $400^\circ C$ ，此溫度維持1小時然後進行冷卻至室溫。

研磨煅燒之催化活性材料而產生細微分割粉末，其50%之顆粒通過篩目1至 $10\ \mu m$ 之篩且其顆粒具有大於 $50\ \mu m$ 之最大尺寸之比例小於1%。

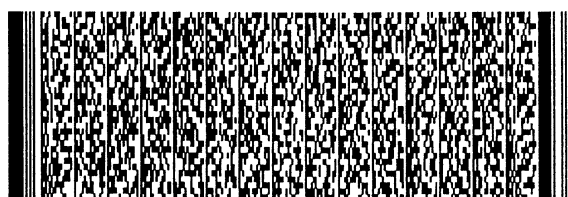
在摻合3重量%(基於活性材料)之石墨之後，將如此得到之催化活性材料壓縮成具有3毫米長度及5毫米外徑之實心圓柱體。

生成之未支撐觸媒之床形成實心圓柱體形式之比較性固定床觸媒2。

## g) 丙烯之氣相催化性氧化成丙烯酸

## 1. 第一反應階段

將第一反應管(V2A不銹鋼；30毫米外徑；2毫米壁厚；26毫米內徑，長度：439公分，其具有在反應管中間置中之熱管(4毫米外徑)以接收決定反應管中溫度之熱偶)由下向上在觸媒撐體架(44公分長)上首先裝載30公分長度之具有粗表面之塊滑石顆粒(4至5毫米直徑；用以將反應氣體起始材料1加熱之惰性材料)，然後為300公分長度之在a)(或c)或e))製備之固定床觸媒1，在完成裝載前為30公分長度之上述塊滑石顆粒作為接續床。其餘35公分之觸媒管



## 五、發明說明 (50)

保持淨空。

第一反應管已裝載固體之部份藉管附近之12個圓柱體形式之鋁鑄塊保持恆溫，其各具有30公分長度且以電熱帶加熱(比較性實驗為藉鹽浴加熱之對應反應管，氮經其起泡顯示藉鋁塊保持恆溫可模擬藉鹽浴保持恆溫)。在流動方向之前6個鋁塊界定反應區A且其餘之鋁塊界定反應區B。無固體之反應管端在超大氣壓力下以蒸氣保持在220℃。

## 2. 第二反應階段

將第二反應管(V2A不銹鋼；30毫米外徑；26毫米壁厚；26毫米內徑，長度：439公分，其具有在反應管中間置中之熱管(4毫米外徑)以接收決定反應管中溫度之熱偶)由下向上在觸媒撐體架(44公分長)上首先裝載30公分長度之具有粗表面之塊滑石顆粒(4至5毫米直徑；用以將反應氣體起始材料2加熱之惰性材料)，然後為300公分長度之在b)(或d)或f))製備之固定床觸媒，在完成裝載前為30公分長度之上述塊滑石顆粒作為預備床。其餘35公分之觸媒管保持淨空。

第二反應管已裝載固體之部份藉管附近之12個圓柱體形式之鋁鑄塊保持恆溫，其各具有30公分長度(比較性實驗為藉鹽浴加熱之對應反應管，氮經其起泡顯示藉鋁塊保持恆溫可模擬藉鹽浴保持恆溫)。在流動方向之前6個鋁塊界定反應區C且其餘之鋁塊界定反應區D。無固體之反應管端在超大氣壓力下以蒸氣保持在220℃。

## 3. 氣相氧化



## 五、發明說明 (51)

將上述之前6個反應管連續地以具有以下組合物之反應氣體起始混合物進料，改變第一反應管之負載及恆溫：

6至6.5體積%之丙烯，

3至3.5體積%之 $H_2O$ ，

0.3至0.5體積%之 $CO$ ，

0.8至1.2體積%之 $CO_2$ ，

0.025至0.04體積%之丙烯醛，及

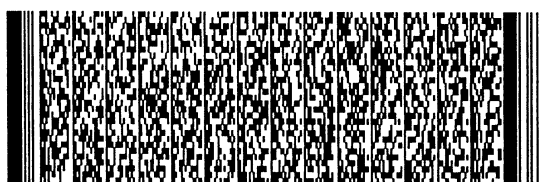
10.4至10.7體積%之 $O_2$ ，

其餘包含分子氮至100%。

在第一反應管之出口取第一反應階段之產物氣體混合物之小樣品以用於氣相層析分析。另外，經噴嘴引入 $25^\circ C$ 之空氣而將產物氣體混合物直接進料至後續丙烯醛氧化階段(氧化成丙烯酸)(反應階段2)。同樣地取丙烯醛氧化階段之產物氣體混合物之小樣品以用於氣相層析分析。另外，丙烯醛以本質已知之方式自第二反應階段之產物氣體混合物分離，及重複使用一部份之殘餘氣體以裝載丙烯氧化階段(即，作為再循環氣體)，其解釋上述進料氣體之丙烯醛含量及進料組合物之小變化。

在第一反應管之入口之壓力如選擇之丙烯負載之函數而在3.0至0.9巴之範圍變化。分析點亦出現在反應區A，C之末端。在第二反應管之入口之壓力如丙烯醛負載之函數而在2至0.5巴之範圍變化。

各種觸媒床如選擇之負載及選擇之給鋁恆溫及實行之空氣進料之函數得到之結果(在第一反應階段)示於下表(依



## 五、發明說明 (52)

照本發明，以上之實例亦可以對應之方式(即，例如，以相同之負載)在單區管形反應器中進行；第一階段之溫度然後應方便地為320至360 °C且第二階段為245至275 °C；關於此點，進一步建議在第一反應階段中以以下僅延伸270公分長度之床取代固定床觸媒1之300公分床：

在流動之方向，首先為100公分長度之65體積%之固定床觸媒1與35體積%之塊滑石環之混合物(外徑 $\times$ 內徑 $\times$ 長度=5毫米 $\times$ 3毫米 $\times$ 2毫米)，然後為170公分長度之90體積%之固定床觸媒1與10體積%之以上塊滑石環之混合物；

關於此點，亦建議在第二反應階段中以以下對應長度之床取代固定床觸媒2之300公分床：

在流動之方向，首先為100公分長度之70體積%之固定床觸媒2與30體積%之塊滑石環之混合物(外徑 $\times$ 內徑 $\times$ 長度=7毫米 $\times$ 3毫米 $\times$ 4毫米)，然後為200公分之純固定床觸媒2。

$T_A$ ， $T_B$ ， $T_C$ 與 $T_D$ 為在反應區A，B，C與D之鋁塊之溫度。

$C_{PA}$ 為在反應區A結束時之丙烯轉化率。

$C_{PB}$ 為在反應區B結束時之丙烯轉化率。

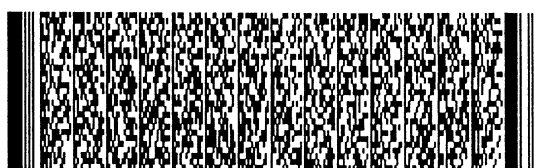
$S_{DP}$ 為在第一反應階段後且基於轉化之丙烯之丙烯醛形成及丙烯酸副產物形成一起之選擇性。

$C_{AC}$ 為在反應區C結束時之丙烯醛轉化率。

$C_{AD}$ 為在反應區D結束時之丙烯醛轉化率。

$C_{PD}$ 為在反應區D結束時之丙烯轉化率。

$S_{AA}$ 為在第二反應階段後且基於轉化之丙烯之丙烯酸形成之選擇性。

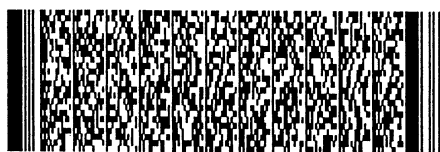


## 五、發明說明 (53)

$STY_{AA}$  為在第二反應管出口之丙烯酸之空間-時間產率。

R 為反應氣體起始混合物 2 中之分子氧對丙烯醛之莫耳比例。

M 為在第一反應階段後經噴嘴進料之空氣量。



五、發明說明 (54)

表1  
觸媒床：新穎之固定床觸媒1/新穎之固定床觸媒2

| 丙烯酸負載[丙烯酸<br>公升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | C <sub>PA</sub> (%) | C <sub>PB</sub> (%) | S <sub>OP</sub> (%) | M (L<br>(S.T.P.)/h) | R    |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| 160                                 | 319                 | 329                 | 69.3                | 94.5                | 94.4                | 420                 | 1.39 |
| 175                                 | 325                 | 336                 | 74.8                | 94.55               | 95.5                | 520                 | 1.49 |
| 200                                 | 333                 | 344                 | 72.7                | 94.4                | 95.5                | 640                 | 1.54 |

表2

觸媒床：比較性固定床塗覆觸媒1/比較性固定床塗覆觸媒2

| 丙烯酸負載[丙烯酸<br>公升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | C <sub>AC</sub> (%) | C <sub>AD</sub> (%) | C <sub>PD</sub> (%) | S <sub>PA</sub> (%) | ST <sub>PA</sub><br>(g/L·h) |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 139                                 | 255                 | 276                 | 50.9                | 99.2                | 94.4                | 95.2                | 228                         |
| 152                                 | 261                 | 277                 | 77.3                | 99.2                | 94.5                | 95.8                | 255                         |
| 173                                 | 261                 | 281                 | 72.6                | 99.3                | 94.4                | 95.7                | 291                         |

| 丙烯酸負載[丙烯酸<br>公升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | C <sub>PA</sub> (%) | C <sub>PB</sub> (%) | S <sub>OP</sub> (%) | M (L<br>(S.T.P.)/h) | R    |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| 160                                 | 342                 | 366                 | 65.2                | 93.4                | 93.1                | 413                 | 1.47 |
| 175                                 | 350                 | 380                 | 73.1                | 93.0                | 92.9                | 515                 | 1.52 |
| 200                                 | 360                 | 385                 | 69.7                | 92.8                | 92.5                | 645                 | 1.59 |

| 丙烯酸負載[丙烯酸<br>公升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | C <sub>AC</sub> (%) | C <sub>AD</sub> (%) | C <sub>PD</sub> (%) | S <sub>PA</sub> (%) | ST <sub>PA</sub><br>(g/L·h) |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 130                                 | 255                 | 268                 | 59.1                | 99.1                | 93.4                | 94.3                | 206                         |
| 141                                 | 263                 | 279                 | 67.2                | 98.9                | 93.0                | 94.0                | 220                         |
| 159.6                               | 265                 | 285                 | 69.1                | 98.7                | 92.8                | 93.8                | 243                         |



五、發明說明 (55)

表3  
觸媒床：比較性固定床未支撐圓柱體觸媒1/比較性固定床未支撐圓柱體觸媒2

| 丙烯負載[丙烯公<br>升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | C <sub>PA</sub> (%) | C <sub>PB</sub> (%) | S <sub>DP</sub> (%) | M <sup>N</sup> (l<br>(S.T.P.)<br>/h) | R    |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|------|
| 160                               | 304                 | 310                 | 63.4                | 94.3                | 89.2                | 470                                  | 1.47 |
| 175                               | 308                 | 315                 | 69.3                | 94.3                | 90.1                | 550                                  | 1.56 |
| 200                               | 310                 | 320                 | 68.2                | 94.4                | 89.8                | 700                                  | 1.64 |

| 丙烯負載[丙烯公<br>升數(S.T.P.)/公<br>升·小時] | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | C <sub>AC</sub> (%) | C <sub>AD</sub> (%) | C <sub>PD</sub> (%) | S <sub>AA</sub> (%) | S <sub>AA</sub> <sup>IV</sup><br>(g/l.h) |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------------|
| 131                               | 250                 | 259                 | 72.3                | 92.3                | 94.3                | 93.1                | 205                                      |
| 142                               | 254                 | 263                 | 67.3                | 99.3                | 94.3                | 93.3                | 223                                      |
| 160                               | 258                 | 267                 | 63.2                | 99.3                | 94.4                | 92.8                | 250                                      |

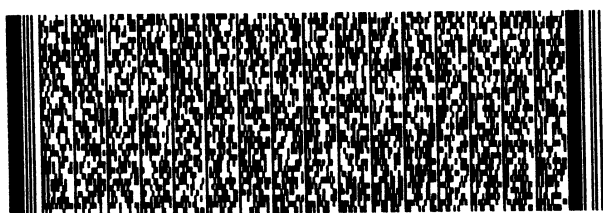


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙烯之催化性氣相氧化成丙烯酸)

一種將丙烯催化性氣相氧化成丙烯酸之方法，其中在第一反應階段在第一固定床觸媒上以增加之丙烯負載氧化反應氣體起始混合物，然後在第二反應階段在第二固定床觸媒上以增加之丙烯醛負載氧化第一反應階段之含丙烯醛產物氣體混合物，在兩個反應階段之觸媒模組均具有環形幾何。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF PROPENE TO ACRYLIC ACID)

A process for the catalytic gas-phase oxidation of propene to acrylic acid, in which the reaction gas starting mixture is oxidized, with an increased propene loading, in a first reaction stage, over a first fixed-bed catalyst and then the acrolein-containing product gas mixture of the first reaction stage is oxidized, in a second reaction stage, with an increased acrolein loading, over a second fixed-bed catalyst, the catalyst moldings in both reaction stages having



四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙烯之催化性氣相氧化成丙烯酸)

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF PROPENE TO ACRYLIC ACID)

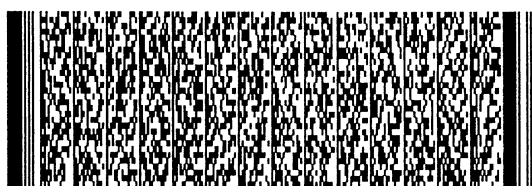
an annular geometry.



## 六、申請專利範圍

1. 一種將丙烯催化性氣相氧化成丙烯酸之方法，其中包含丙烯、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 1$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_6$ 比例含分子氧與丙烯之反應氣體起始混合物1，首先在第一反應階段在高溫以單次丙烯轉化率 $\geq 90$ 莫耳%且伴隨之丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成一起之選擇性 $\geq 90$ 莫耳%之方式，通過第一固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬及/或鎢與鈹、碲、銻、錫及/或銅之多金屬氧化物，如果需要，藉直接及/或間接冷卻降低產物氣體混合物離開第一反應階段之溫度，而且如果需要，將分子氧及/或惰氣加入產物氣體混合物，然後產物氣體混合物如同包含丙烯醛、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 0.5$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_4O$ 比例含分子氧與丙烯醛之反應氣體起始混合物2，在第二反應階段在高溫基於轉化之丙烯以單次丙烯醛轉化率 $\geq 90$ 莫耳%且兩個反應階段其餘部份之丙烯酸形成之選擇性 $\geq 80$ 莫耳%之方式，通過第二固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬與鈮之多金屬氧化物，其中

- a) 第一固定床觸媒之含於反應氣體起始材料1之丙烯負載 $\geq 160$ 公升(S.T.P.)之丙烯/觸媒床公升數·小時，
- b) 第二固定床觸媒之含於反應氣體起始材料2之丙烯醛負載 $\geq 140$ 公升(S.T.P.)之丙烯/觸媒床公升數·小時，及
- c) 第一固定床觸媒之觸媒模組之幾何及第二固定床觸媒之觸媒模組之幾何均為環形，其條件為
  - 外環直徑為2至11毫米，
  - 環長度為2至11毫米，及



## 六、申請專利範圍

- 環之壁厚為1至5毫米。

2. 一種將丙烯催化性氣相氧化成丙烯醛及/或丙烯酸之方法，其中包含丙烯、分子氧與至少一種惰氣且以 $\geq 1$ 之莫耳 $O_2 : C_3H_6$ 比例含分子氧與丙烯之反應氣體起始混合物1，首先在第一反應階段在高溫以單次丙烯轉化率 $\geq 90$ 莫耳%且伴隨之丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成一起之選擇性 $\geq 90$ 莫耳%之方式，通過第一固定床觸媒，其活性材料為至少一種含鉬及/或鎢與鈹、碲、銻、錫及/或銅之多金屬氧化物，其中

a) 固定床觸媒之含於反應氣體起始材料1之丙烯醛負載 $\geq 160$ 公升(S.T.P.)之丙烯/觸媒床公升數·小時，及

b) 固定床觸媒之觸媒模組之幾何為環形，其條件為

- 環之外徑為2至11毫米，
- 環長度為2至11毫米，及
- 環之壁厚為1至5毫米。

