

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： 9574 8500

※ 申請日期： 95.10.22

※IPC 分類：C07C 51/25 (2006.01)

57/05 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

27/185 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氣相氧化方法

PROCESS FOR HETEROGENEOUSLY CATALYZED PARTIAL GAS
PHASE OXIDATION OF PROPYLENE TO ACRYLIC ACID

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. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

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 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬丁 戴伊特
DIETERLE, MARTIN
2. 亞閔 戴玢巴契爾
DIEFENBACHER, ARMIN
3. 克勞斯 喬琴 幕勒－安哥
MÜLLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM
4. 裴辰 佩特 洛得
PETZOLDT, JOCHEN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 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. 德國；2005年12月22日；102005062026.4

2. 美國；2005年12月22日；60/752,369

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氣相氧化之方法，該方法中，在第一反應區，包含作為反應物之丙烯及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 $O_2 : C_3H_6$ 莫耳比 ≥ 1 之分子氧及丙烯的起始反應氣體混合物 1 首先在第一反應階段在高溫下傳導經過催化劑具有至少一種包含 Mo、Fe 及 Bi 之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第一催化劑床，以致以單程穿過催化劑床的丙烯轉化率 $\geq 90 \text{ mol}\%$ 且丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成之伴隨選擇率 S^{AC} 總共 $\geq 80 \text{ mol}\%$ ，若適當，藉由直接冷卻或藉由間接冷卻或藉由直接及間接冷卻降低離開第一反應階段之產物氣體混合物 1 之溫度，且若適當，將分子氧或惰性氣體或分子氧及惰性氣體形式之第二氣體添加至產物氣體混合物 1 中，且接著包含作為反應物之丙烯醛及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 $O_2 : C_3H_4O$ 莫耳比 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛之產物氣體混合物 1 作為起始反應氣體混合物 2 在第二反應階段在高溫下且在產物氣體混合物 2 形成下傳導經過催化劑具有至少一種包含 Mo 及 V 之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第二催化劑床，以致以單程穿過催化劑床的丙烯醛轉化率 $\geq 95 \text{ mol}\%$ 且經兩個反應階段評估之丙烯酸形成之選擇率 S^{AA} 以轉化之丙烯計 $\geq 70 \text{ mol}\%$ 。

【先前技術】

作為丙烯之部分氧化產物，丙烯酸為發現可以其本身或
以其烷基酯形式用於獲得(例如)適於作為黏著劑之聚合物或
超吸水聚合物(例如參見WO 03/011804、DE-A 102 45 585、
EP-A 1 611 078、DE-A 10 2005 013 039、DE-A 10 2005 010 111、
WO 02/055469及WO 03/078378)之重要單體。

已知藉由非勻相催化兩階段部分氧化丙烯來製備丙烯酸
(例如參見DE-A 102 45 585、WO 03/011804、DE-A 101 31 297、
WO 01/96270)。

【發明內容】

通常添加此程序需要其作為起始物質之丙烯作為粗製丙
烯之組成。與化學純丙烯相比，本文獻中粗製丙烯應理解
為意謂除丙烯之外亦包含至少兩種(或至少三種，或至少
四種)除丙烷及環丙烷外(且較佳亦除水及分子氧外)之其他
組成(雜質)的丙烯。舉例而言，視粗製丙烯之製備途徑而
定，有用之此等雜質為(例如參見DE-A 101 31 297)：乙
烷、甲烷、C₄烴、乙炔、乙烯、水、O₂、包含硫之化合
物、包含氯之化合物、CO₂、CO、丙二烯、丙炔、C_{≥5}
烴、包含羰基之化合物等。舉例而言，粗製丙烯亦可為非
勻相催化部分丙烷脫氫作用之產物氣體混合物(例如參見
DE-A 102 45 582及DE-A 10 2005 022 798)。詳言之，本文
獻中粗丙烷應額外使存在於其中之丙烯(至少90 mol%之程
度)仍未穿過至丙烯酸之非勻相催化部分氧化作用。較佳
根據本發明，除上述外之粗製丙烯不應源於丙烷之非勻相
催化部分脫氫作用(或不可再循環至此部分脫氫作用)。最

佳根據本發明，除上述外之粗製丙烯不應源於丙烷化脫之非勻相催氫作用或不應源於丙烷之非勻相催化部分氧化脫氫作用(或不可再循環至此部分脫氫作用)。有利地根據本發明，粗製丙烯包含到至少90重量%(或到至少90體積%)程度之丙烯。有利地根據本發明，粗製丙烯之上述丙烯含量更佳為至少92重量%(或至少92體積%)，或至少94重量%(或至少94體積%)，或至少95重量%(或至少95體積%)，或至少96重量%(或至少96體積%)，有利地至少97重量%(或至少97體積%)，較佳為 ≥ 98 重量%(或 ≥ 98 體積%)且更佳為 ≥ 99 (或 ≥ 99.5)重量%(或 ≥ 99 (或 ≥ 99.5)體積%)。

當待使用之粗製丙烯由至 ≥ 90 重量%之程度的丙烯組成及至 ≥ 97 重量%之程度(或至 ≥ 98 重量%之程度，較佳至 ≥ 99 重量%之程度)的丙烷及丙烯組成時，亦有利於本發明之方法。

當待使用之粗製丙烯由至 ≥ 94 重量%之程度的丙烯組成及至 ≥ 97 重量%之程度(或至 ≥ 98 重量%之程度，較佳至 ≥ 99 重量%之程度)的丙烷及丙烯組成時，亦有利於本發明之方法。

當待使用之粗製丙烯由至 ≥ 96 重量%之程度(更佳至 ≥ 97 重量%之程度)的丙烯組成及至 ≥ 98 重量%之程度(或至 ≥ 99 重量%之程度)的丙烷及丙烯組成時，亦尤其有利於本發明之方法。

當待使用之粗製丙烯由至 ≥ 99.6 重量%之程度的丙烯組成及由至 ≥ 99.7 重量%之程度的丙烷及丙烯組成時，極尤其有

利於本發明之方法。

大體上，可自存在於粗製丙烯中之丙烯移除存在於粗製丙烯中之所有雜質(例如參見DE-A 35 21 458及DE-A 102 45 585)。然而，當雜質在丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氧化中表現惰性時此並非必需的。當後一特性存在時，在丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氧化期間雜質在起始反應氣體混合物中僅充當惰性稀釋氣體(參見WO 01/96270及DE-A 33 13 573)。

在本文獻中，此相當一般地係指彼等在部分氧化作用過程中各單獨保持到至少95 mol%之程度，較佳到至少97 mol%之程度且最佳至99 mol%或更多之程度未經化學改變之氣體。

在自部分氧化作用之產物氣體混合物中移除丙烯酸時(此通常藉由將丙烯酸自產物氣體混合物轉化為凝相完成)，此等惰性氣體通常作為殘氣剩餘在氣相中且因此與在部分氧化作用之前移除丙烯之情況相比，可在部分氧化作用之後以相當更簡單之方式自丙烯酸目標產物移除此等惰性氣體。若將此等惰性稀釋氣體添加至用於部分氧化作用之起始反應氣體混合物中作為此等粗惰性稀釋氣體，則上述相應地適用於存在於其他惰性稀釋氣體中之雜質。

關於丙烯至丙烯酸之部分氧化，技術文獻至今認為丙烷為此等惰性氣體。就此而論此等考慮事項甚至達到將丙烷作為此原料代替丙烯作為原料用於製備丙烯酸的程度。在此情況下，在第一步驟中丙烷經部分脫氫為丙烯且第一步驟形成之丙烯隨後在未轉化丙烷存在下在非勻相催化作用

下部分氧化為丙烯酸。通常在此所得起始反應氣體混合物中之丙烷甚至形成主要組成。包含未轉化丙烷且剩餘在目標產物自產物氣體混合物中之冷凝作用中之殘氣再循環進入脫氫作用及/或部分氧化作用使丙烷以此方式最終完全轉化為丙烯酸(例如參見DE-A 102 45 585、DE-A 10 2005 009 885、DE-A 10 2005 010 111)。儘管難以察覺量之丙烷(數量級以其使用量計為0.01重量%)可轉化為丙酸(僅由於其甚至在最少量時之不良氣味且亦由於其不可以游離基方式聚合，因此其為丙烯酸之不良伴生物)，舉例而言可藉由額外以除丙烷外之惰性稀釋氣體(例如 N_2 、 H_2O 、 CO_2 、稀有氣體、此等氣體之混合物等)稀釋起始反應氣體混合物1抵消此低副產物形成(例如參見WO 01/96270)。

然而，當粗氣體雜質在丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氧化時不表現惰性，而相反地以顯著量轉化為丙烯酸形成之副產物時，上述考慮事項不再有效。此可歸因於所形成之副產物通常不可作為目標產物雜質與目標產物一起排出。作為替代，在許多情況下，為所要目標產物之使用起見，甚至少量目標產物雜質具有麻煩的作用(例如在使用丙烯酸製備聚丙烯酸及/或其經完全及/或部分中和之鹼金屬鹽，該鹽在衛生部門中主要用作超吸水物質之情況下；或在使用丙烯酸製備其烷基酯及使用烷基酯製備適於作為黏著劑之聚合物之情況下)且隨後須以相當昂貴且不方便之方式藉助於熱分離方法自目標產物(或包含其之凝相)移除雜質(或反之亦然)。在此等情況下，接著適當地試圖(例

如)在部分氧化作用之前移除適當丙烯雜質。當在非勻相催化部分氧化作用為丙烯酸過程中粗氣體雜質轉化為與丙烯酸相當類似之副產物時，此尤其正確。

在許多情況下為經濟生存力亦採用平行程序。換言之，在將粗氣體用於部分氧化作用之前移除一部分粗氣體雜質，且在部分氧化作用進行之後作為副產物自目標產物移除剩餘部分雜質(或反之亦然)。當剩餘部分足夠少時，若適當，自其中形成之副產物亦可與目標產物一起排出。可能移除方法尤其為熱分離方法。

熱分離方法理解為意謂彼等產生至少兩種彼此不同之物質相(例如液體/液體；氣體/液體；固體/液體；氣體/固體等)且使其彼此接觸之方法。由於相之間存在不平衡，因此其間發生熱及物質傳遞，該傳遞最終引起所要分離(移除)。術語熱分離方法反映需要回收或供應熱以獲得物質相之形成且/或熱量之回收或供應促進或維持物質傳遞。

因此熱分離方法為(例如)蒸餾、精餾、結晶、萃取、共沸蒸餾、共沸精餾、汽提、解吸收等(亦參見 WO 04/063138)。在此等熱分離方法中，認為結晶熱分離方法尤其為資本密集的。

令人驚奇地，現已在室內研究過程中發現環丙烷(丙烯在粗製丙烯中的常見伴生物及丙烷在粗丙烷中的常見伴生物)與正丙烷相比(無其他附加物，本文獻中之丙烷始終意謂正丙烷)在如開頭所述之丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氧化中並非惰性氣體。在催化劑(例如 Pt)存在下在加熱

至 100 至 200°C 之過程中，環丙烷異構化為丙烯（例如 Lehrbuch der Organischen Chemie [Textbook of organic chemistry], Beyer•Walter, Hirzel Verlag Stuttgart，第 390 頁，1991）。然而在如開頭所述之丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氧化過程中，其表現相當不同於丙烯，且與丙烯實質上唯一地反應產生丙烯酸不同，而是以完全未預期之方式且至高度及令人相當驚奇地大量之程度產生丙酸。

然而，在熱分離方法中尤其難於自丙烯酸移除此丙酸（在 1 巴下，丙烯酸沸點：141°C，丙酸沸點：141.35°C）。僅藉由結晶作用可達成適當消耗係數。因此本發明之一目的為在經由丙烯至丙烯酸之兩階段非勻相催化部分氧化途徑製備（例如）丙酸含量極低的丙烯酸之情況下與前述令人驚奇偶然性發現有利合作。此亦違背上述至丙烯之異構化係在粗氣體用於部分氧化作用之前在粗氣體中移除環丙烷之簡單方法的先前技術。大體上，亦可藉由精餾作用自丙烯或丙烷移除環丙烷，其限制條件為相關沸點在標準壓力下彼此十分不同（丙烯沸點=-47°C；丙烷沸點=-44.5°C 且環丙烷沸點=-32.8°C）。尤其當剩餘在自部分氧化作用之產物氣體混合物中移除丙烯酸中且可包含在部分氧化作用中未完全轉化之環丙烷的至少一部分殘氣至少部分作為循環氣體再循環進入部分氧化作用作為相應起始反應氣體混合物之組成，其限制條件為此連續操作之循環氣體方法可伴隨環丙烷在起始反應氣體混合物中積累時，上述目的及其解決方法為尤其關心的。

作為本發明之目的之解決方法，已發現一種用於丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氣相氧化的方法，在該方法中，在第一反應區，包含作為反應物之丙烯及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 $O_2 : C_3H_6$ 莫耳比 ≥ 1 之分子氧及丙烯的起始反應氣體混合物1在第一反應階段在高溫下傳導經過催化劑具有至少一種包含Mo、Fe及Bi之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第一催化劑床，以致以單程穿過催化劑床的丙烯轉化率 $C^P \geq 90$ mol%且丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成之伴隨選擇率 S^{AC} 總共 ≥ 80 （較佳 ≥ 85 ，或 ≥ 90 ）mol%，若適當，藉由直接冷卻或藉由間接冷卻或藉由直接及間接冷卻降低離開第一反應階段之產物氣體混合物1之溫度，且若適當，將為分子氧或惰性氣體或分子氧及惰性氣體形式之第二氣體添加至產物氣體混合物1中，且接著包含作為反應物之丙烯醛及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 $O_2 : C_3H_4O$ 莫耳比 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛之產物氣體混合物1作為起始反應氣體混合物2在第二反應階段在高溫下且在產物氣體混合物2形成下傳導經過催化劑具有至少一種包含Mo及V之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第二催化劑床，以致以單程穿過催化劑床的丙烯醛轉化率 $C^A \geq 95$ mol%且經兩個反應階段評估之丙烯酸形成之選擇率 S^{AA} 以轉化之丙烯計 ≥ 70 （較佳 ≥ 75 或 ≥ 80 ）mol%，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之莫耳量計包含 ≤ 3 mol%之環丙烷且在額外使用粗製丙烯下獲得。

尤其當操作本發明之方法以使 $C^A \geq 96 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 97 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 98 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 98.5 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 99 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 99.5 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 99.8 \text{ mol\%}$ 或更大時，本發明之方法有重大意義。尤其當同時操作第一反應階段以使 $C^P \geq 91 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 92 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 93 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 94 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 95 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 96 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 97 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 98 \text{ mol\%}$ ，或 $\geq 99 \text{ mol\%}$ 時，上述尤其正確。此係由於當在特定反應階段選擇高程度的反應溫度時，通常以相同催化劑系統達成上述轉化（其始終關於反應氣體混合物單程穿過催化劑床）。然而，高溫亦尤其有益於環丙烷轉化為丙酸。

尤其當起始反應氣體混合物 1 中環丙烷之含量以存在於其中之丙烷計 $\leq 2.5 \text{ mol\%}$ ，更佳 $\leq 2 \text{ mol\%}$ ，較佳 $\leq 1.5 \text{ mol\%}$ ，更佳 $\leq 1 \text{ mol\%}$ ，更佳 $\leq 0.75 \text{ mol\%}$ ，更佳 $\leq 0.5 \text{ mol\%}$ ，甚至更佳 ≤ 0.25 或 $\leq 0.2 \text{ mol\%}$ ，更有利地 ≤ 0.17 ，或 ≤ 0.15 ，或 $\leq 0.1 \text{ mol\%}$ 時，本發明之方法顯現其有利條件。起始反應氣體混合物 1 中環丙烷之含量最佳為等於零。然而，為方便之目的，其常使以存在於起始反應氣體混合物中之丙烷計其 $\geq 10 \text{ molppb}$ ，或 $\geq 50 \text{ molppb}$ ，或 $\geq 100 \text{ molppb}$ ，或 $\geq 1 \text{ molppm}$ ，或 $\geq 10 \text{ molppm}$ 。

因此本發明之方法亦為彼等起始反應氣體混合物 1 之環丙烷含量以存在於其中之丙烷計為 10 molppm 至 8000 molppm ，或 10 molppm 至 5000 molppm ，或 100 molppm 至 3000 molppm ，或 200 molppm 至 2500 molppm ，或 300 molppm 至 2000 molppm ，或 400 molppm 或 500 molppm 至

1500 molppm，或750 molppm至1250 molppm之方法。

另外，可如本身已知之用於丙烯至丙烯酸之兩階段非勻相催化部分氣相氧化的方法(例如參見WO 01/36364)進行本發明之方法。

舉例而言，催化劑床可為固定床或流體化床。根據本發明在兩個反應階段使用固定催化劑床為較佳。

本文獻中，應瞭解以起始反應氣體混合物裝載(固定)催化劑床意謂每小時傳導經過1公升(固定)催化劑床之以標準公升(=1 (STP)；在標準條件下(亦即在25°C及1巴下)適當量之起始反應氣體混合物所佔的以公升計之體積)計的起始反應氣體混合物之量。然而，(固定)催化劑床之裝載亦可僅基於起始反應氣體混合物之組份。在彼情況下，作為適當起始反應氣體混合物之組成每小時傳導經過1公升(固定)催化劑床之組份係以標準公升表示。

特定言之，可(例如)如文獻EP-A 700 714 (第一反應階段；如其中所述，但亦以鹽浴及起始反應氣體混合物在管束反應器上之相應逆流模式)、EP-A 700 893 (第二反應階段；如其中所述，但亦以相應逆流模式)、WO 04/085369 (尤其認為此文獻為本文獻之組成部分)(作為兩階段方法)、WO 04/05363、DE-A 103 13 212 (第一反應階段)、EP-A 1 159 248 (作為兩階段方法)、EP-A 1 159 246 (第二反應階段)、EP-A 1 159 247 (作為兩階段方法)、DE-A 199 48 248 (作為兩階段方法)、DE-A 101 01 695 (兩階段)、WO 04/085368 (作為兩階段方法)、DE-A 10 2004 021 764

(兩階段)、WO 04/085362 (第一反應階段)、WO 04/085370 (第二反應階段)、WO 04/085365 (第二反應階段)、WO 04/085367 (兩階段)、EP-A 990 636、EP-A 1 007 007及EP-A 1 106 598中所述進行根據本發明待進行之使用本發明起始反應氣體混合物1實現丙烯至丙烯酸之兩階段非勻相催化部分氧化。

此對於此等文獻中所含有之所有工作實例尤其正確。其可如此等文獻中所述進行，但不同的是用於第一反應階段之起始反應氣體混合物為發明起始反應氣體混合物1。關於剩餘參數，程序為如所提及文獻之工作實例中的程序(尤其關於固定催化劑床及裝載於固定催化劑床上之反應物)。當本發明之方法中的兩個反應階段之間供應分子二級氧時，根據本發明此供應較佳以空氣形式實現。然而，此供應亦可以純分子氧形式或以分子氧與惰性氣體之另一混合物的形式實現。有利地根據本發明，以使產物氣體混合物2仍包含未轉化之分子氧之量供應二級氧。然而，亦可已將全部方法所需之分子氧之量添加至起始反應氣體混合物1中。通常，存在於起始反應氣體混合物1中的分子氧與存在於此混合物中的丙烯之莫耳比為 ≥ 1 且 ≤ 3 。

包含根據本發明所需之元素且適於兩個反應階段之特定反應階段之多金屬氧化物催化劑先前已描述多次且其為熟習此項技術者熟知的。舉例而言，EP-253 409在第5頁提及相應美國專利。DE-A 44 31 957、DE-A 10 2004 025 445及DE-A 44 31 949亦揭示適用於特定氧化作用階段(反應階

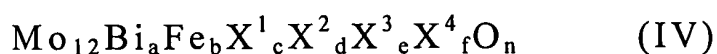
段)之催化劑。此對兩個上述先前技術文獻中的彼等通式I之催化劑而言尤其正確。文獻DE-A 103 25 488、DE-A 103 25 487、DE-A 103 53 954、DE-A 103 44 149、DE-A 103 51 269、DE-A 103 50 812、DE-A 103 50 822亦揭示對特定氧化階段(反應階段)有用之催化劑。

在第一反應階段中用於本發明之方法之包含Mo、Bi及Fe之可能多金屬氧化物活性組合物亦為DE-A 199 55 176之通式I之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 199 48 523之通式I之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 101 01 695之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 199 48 248之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物及DE-A 199 55 168之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物亦及EP-A 700 714中說明之多金屬氧化物活性組合物。

亦適於本發明之方法之第一反應階段的為2005年8月29日之研究揭示案(Research Disclosure)第497012號、DE-A 100 46 957、DE-A 100 63 162、DE-C 3 338 380、DE-A 199 02 562、EP-A 15 565、DE-C 2 380 765、EP-A 8 074 65、EP-A 27 93 74、DE-A 330 00 44、EP-A 575897、US-A 4438217、DE-A 19855913、WO 98/24746、DE-A 197 46 210(彼等通式II者)、JP-A 91/294239、EP-A 293 224及EP-A 700 714等文獻中所揭示之包含Mo、Bi及Fe之多金屬氧化物催化劑。此尤其適用於此等文獻中之例示性實施例且此等實施例中彼等EP-A 15565、EP-A 575897、DE-A 197 46 210及DE-A 198 55 913中之實施例尤其較佳。本文中特別強調

根據來自 EP-A 15 565 之實例 1c 之催化劑且亦強調待以相應方式製備但其活性組合物具有組合物 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10 \text{ SiO}_2$ 之催化劑。亦強調為無支撐空心圓筒催化劑幾何形狀 5 mm×3 mm×2 mm (外徑×高×內徑) 之來自 DE-A 198 55 913 之第 3 號實例(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$) 且亦強調根據 DE-A 197 46 210 之實例 1 的無支撐多金屬氧化物 II 催化劑。亦應提及 US-A 4,438,217 之多金屬氧化物催化劑。後者在此等空心圓筒具有 5.5 mm×3 mm×3.5 mm、或 5 mm×2 mm×2 mm、或 5 mm×3 mm×2 mm、或 6 mm×3 mm×3 mm、或 7 mm×3 mm×4 mm (各為外徑×高×內徑) 之幾何形狀時尤其正確。本文中其他可能催化劑幾何形狀為壓出物(例如長度 7.7 mm 且直徑 7 mm；或長度 6.4 mm 且直徑 5.7 mm)。

通式 IV 可涵蓋大量彼等在其存在下在第一反應階段中環丙烷尤其受不良副反應之作用且在使用其情況下本發明程序因此尤其適當之包含 Mo、Fe 及 Bi 之多金屬氧化物活性組合物



其中變數各定義如下：

X^1 = 鎳及/或鈷，

X^2 = 鉍、鹼金屬及/或鹼土金屬，

X^3 = 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、鉛及/或鎢，

X^4 = 矽、鋁、鈦及/或鈳，

a = 0.5 至 5，

b= 0.01至5，較佳為2至4，

c= 0至10，較佳為3至10，

d= 0至2，較佳為0.02至2，

e= 0至8，較佳為0至5，

f= 0至10及

n= 由IV中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

當其以本身已知之方式獲得(例如參見DE-A 40 23 239)且根據本發明(舉例而言)基本上形成為球、環或圓筒得以使用否則以經塗佈催化劑之形式(亦即經活性組合物塗佈預成型之惰性支撐體)得以使用時上述尤其正確。應瞭解當其以粉末形式用作第一反應階段(例如在流體化床反應器中)之催化劑時此陳述亦適用。

大體上，通式IV之活性組合物通常可以簡單方式藉由自其基本組成之合適源獲得具有對應於其化學計量之組成的非常密接、較佳細粉乾燥混合物且在350至650°C之溫度下煅燒該乾燥混合物而製備。煅燒可在惰性氣體下或在例如空氣(惰性氣體與氧之混合物)之氧化氣氛下及亦在還原氣氛(例如惰性氣體、 NH_3 、CO及/或 H_2 之混合物)下實現。煅燒時間可為幾分鐘至幾小時且通常隨溫度而減少。對多金屬氧化物活性組合物IV之基本組成有用之源為彼等已為氧化物之化合物及/或彼等可至少在氧存在下藉由加熱轉化為氧化物之化合物。

除氧化物之外，此等有用起始化合物詳言之包括鹵化物、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(可另外將分解及/或最

遲可在稍後煅燒時分解產生以氣體形式釋放之化合物之諸如 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 及 / 或草酸銨之化合物摻入細密乾燥混合物中)。

用於製備多金屬氧化物活性組合物 IV 之起始化合物可以乾型或以濕型密切混合。當其以乾型混合時，起始化合物適當地用作細粉末且在混合及若適當之壓製之後經受煅燒。然而，以濕型密切混合為較佳。通常，起始化合物以水溶液及 / 或懸浮液之形式互相混合。當起始物質排他地為溶解形式之基本組成源時，以所述之混合方法獲得尤其密接之乾燥混合物。所用溶劑較佳為水。隨後，將所得含水組合物乾燥，且較佳在 100 至 150°C 之出口溫度下藉由噴霧乾燥含水混合物完成乾燥製程。

通式 IV 之多金屬氧化物活性組合物可以粉末形式或形成為特定催化劑幾何形狀用於本發明之方法之第一反應階段，且該成型可在最終煅燒作用之前或之後完成。舉例而言，可藉由壓製成為所要催化劑幾何形狀(例如藉由壓片或擠壓)，若適當外加諸如石墨或硬脂酸之助劑作為潤滑劑及 / 或成型助劑及諸如玻璃微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀之增強劑自粉末形式活性組合物或其未經煅燒及 / 或經部分煅燒之前驅體組合物製備無支撐催化劑。如 DE-A 10 2005 037 678 中所推薦的，亦可使用六方氮化硼代替石墨作為成型中的助劑。合適無支撐催化劑幾何形狀之實例包括外徑及長度為 2 至 10 mm 之實心圓筒或空心圓筒。在空心圓筒情況下，壁厚為 1 至 3 mm 為有利的。無支撐催化劑

當然亦可具有球形幾何形狀，且球形直徑可為2至10 mm。

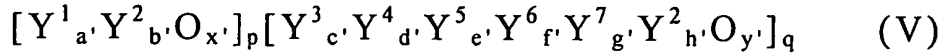
尤其在無支撐催化劑情況下，根據本發明尤其適當之空心圓筒幾何形狀為5 mm×3 mm×2 mm (外徑×長度×內徑)。

當然亦可藉由施用於預成型惰性催化劑支撐物使仍待煅燒及/或部分煅燒之根據本發明適當之粉狀活性組合物或其粉狀前驅體組合物成型。如(例如) DE-A 29 09 671、EP-A 293 859或EP-A 714 700所揭示的，通常在合適可旋轉容器中對支撐體進行塗佈以產生經塗佈催化劑。為塗佈支撐體，適當地將待施用之粉末組合物弄濕且在施用後再次(例如)經熱空氣乾燥。施用於支撐體之粉末組合物之塗層厚度適當地選自10至1000 μm 範圍內，較佳為50至500 μm 範圍內，且更佳為150至250 μm 範圍內。

有用支撐物質為慣用多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽。其通常對於本發明之方法基於其之目標反應表現大體惰性。儘管具有獨特表面粗糙度之規則形狀支撐體，例如球或空心圓筒為較佳，但支撐體仍可具有規則或不規則形狀。根據本發明使用由直徑為1至10 mm或至8 mm，較佳為4至5 mm之塊滑石製成之大體上無孔、表面粗糙的球形支撐物為適當的。然而，根據本發明使用其長度為2至10 mm且其外徑為4至10 mm之圓筒作為支撐體亦適當。在環作為支撐體之情況下，壁厚亦通常為1至4 mm。根據本發明待使用之環狀支撐體具有2至6 mm之長度、4至8 mm之外徑及1至2 mm之壁厚。根據本發明亦合適的為幾何形狀為7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑)之環。待施用於支

撐體表面之催化活性氧化物組合物之細度當然應適於所要塗層厚度(參見EP-A 714 700)。

根據本發明適於自丙烯至丙烯醛之步驟的多金屬氧化物活性組合物亦為通式V之組合物



其中變數各定義如下：

Y^1 = 僅鈹，或鈹及元素銻、銻、錫及銅中之至少一種，

Y^2 = 鉬，或鎢，或鉬及鎢，

Y^3 = 鹼金屬，鉈及/或釷，

Y^4 = 鹼土金屬，鎳、鈷、銅、錳、鋅、錫、鎘及/或汞，

Y^5 = 鐵，或鐵及元素鉻及鈾中之至少一種，

Y^6 = 磷、砷、硼及/或銻，

Y^7 = 稀土金屬，鈦、鋳、鈮、鉭、銻、釷、銀、金、

鋁、鎳、銻、矽、鍺、鉛、鈷及/或鈾，

a' = 0.01至8，

b' = 0.1至30，

c' = 0至4，

d' = 0至20，

e' = >0至20，

f' = 0至6，

g' = 0至15，

h' = 8至16，

x', y' = 由V中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數及

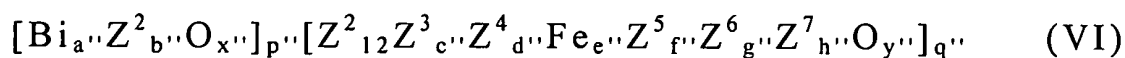
p, q = 其 p/q 之比率為0.1至10之數，

其包含化學組合物 $Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}$ 之三維區域，由於其與其

局部環境的化學組成不同而因此與其局部環境定界，且其最大直徑(穿過區域中心且連接區域表面(界面)上兩點之最長直線)為1 nm至100 μm ，常為10 nm至500 nm或1 μm 至50或25 μm 。

根據本發明尤其有利的多金屬氧化物組合物V為彼等其中 Y^1 僅為鉍者。

此等組合物中，彼等通式VI者又為較佳



其中變數各定義如下：

Z^2 = 鉬，或鎢，或鉬及鎢，

Z^3 = 鎳及/或鈷，

Z^4 = 鈹、鹼金屬及/或鹼土金屬，

Z^5 = 磷、砷、硼、銻、錫、銻及/或鉛，

Z^6 = 矽、鋁、鈦及/或鋯，

Z^7 = 銅、銀及/或金，

a'' = 0.1至1，

b'' = 0.2至2，

c'' = 3至10，

d'' = 0.02至2，

e'' = 0.01至5，較佳為0.1至3，

f'' = 0至5，

g'' = 0至10，

h'' = 0至1，

x'', y'' = 由VI中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數，

p'', q'' = 其 p''/q'' 之比率為0.1至5，較佳為0.5至2之數，

且彼等其中 $Z^2_{b''}=(\text{鎢})_{b''}$ 且 $Z^2_{12}=(\text{鉬})_{12}$ 之組合物 VI 極尤其較佳。

根據本發明當在適於本發明之多金屬氧化物組合物 V (多金屬氧化物組合物 VI) 中至少 25 mol% (較佳至少 50 mol% 且更佳至少 100 mol%) 總比例之適於本發明之多金屬氧化物組合物 V (多金屬氧化物組合物 VI) 之 $[Y^1_a, Y^2_b, O_x]_p$ ($[Bi_a, Z^2_{b''}, O_{x''}]_{p''}$) 為化學組合物 $Y^1_a, Y^2_b, O_x, [Bi_a, Z^2_{b''}, O_{x''}]$ 之三維區域形式時亦重要，由於其與其局部環境的化學組成不同而因此與其局部環境定界，且其最大直徑在 1 nm 至 100 μm 範圍內。

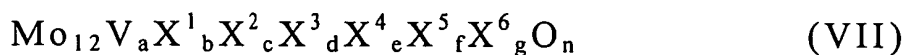
對多金屬氧化物組合物 IV 催化劑所作之關於成型之陳述適用於多金屬氧化物組合物 V 催化劑。

舉例而言，在 EP-A 575 897 且亦在 DE-A 198 55 913 中描述多金屬氧化物組合物 V 之製備。

上文推薦之惰性支撐物質亦特別用作稀釋及/或定界適當固定催化劑床之惰性物質或用作保護固定催化劑床及/或加熱氣體混合物之預備床。

根據本發明，對於非勻相催化氣相部分氧化丙烯醛為丙烯酸之第二步驟(第二反應階段)而言，對所需催化劑有用之活性組合物大體上為所有包含 Mo 及 V 之多金屬氧化物組合物，例如彼等 DE-A 100 46 928 中及 DE-A 198 15 281 中之組合物。

通式 VII 可涵蓋大多數根據本發明對環丙烷之不良反應尤其適當之組合物



其中變數各定義如下：

$X^1 =$ W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

$X^2 =$ Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

$X^3 =$ Sb及/或Bi，

$X^4 =$ 一或多種鹼金屬，

$X^5 =$ 一或多種鹼土金屬，

$X^6 =$ Si、Al、Ti及/或Zr，

$a =$ 1至6，

$b =$ 0.2至4，

$c =$ 0.5至18，

$d =$ 0至40，

$e =$ 0至2，

$f =$ 0至4，

$g =$ 0至40及

$n =$ 由VII中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

根據本發明在活性多金屬氧化物VII中尤其適當之實施例為彼等由通式VII之變數的下列定義涵蓋者：

$X^1 =$ W、Nb及/或Cr，

$X^2 =$ Cu、Ni、Co及/或Fe，

$X^3 =$ Sb，

$X^4 =$ Na及/或K，

$X^5 =$ Ca、Sr及/或Ba，

$X^6 =$ Si、Al及/或Ti，

$a =$ 1.5至5，

$b =$ 0.5至2，

$c =$ 0.5至3，

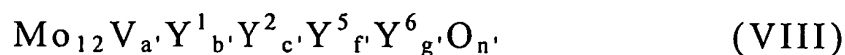
$d = 0$ 至 2 ,

$e = 0$ 至 0.2 ,

$f = 0$ 至 1 及

$n =$ 由 VII 中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

然而，根據本發明極尤其適當之多金屬氧化物 VII 為彼等通式 VIII 者：



其中

$\text{Y}^1 = \text{W}$ 及 / 或 Nb ,

$\text{Y}^2 = \text{Cu}$ 及 / 或 Ni ,

$\text{Y}^5 = \text{Ca}$ 及 / 或 Sr ,

$\text{Y}^6 = \text{Si}$ 及 / 或 Al ,

$a' = 2$ 至 4 ,

$b' = 1$ 至 1.5 ,

$c' = 1$ 至 3 ,

$f' = 0$ 至 0.5

$g' = 0$ 至 8 及

$n =$ 由 VIII 中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

可以本身已知之方式(例如 DE-A 43 35 973 中或 EP-A 714 700 中所揭示)獲得適於根據本發明適當之多金屬氧化物活性組合物(VII)。

通常可以簡單方式藉由自其基本組成之合適源獲得具有對應於其化學計量之組合物的非常密接、較佳細粉乾燥混合物且在 350 至 600°C 之溫度下煅燒該乾燥混合物製備根據

本發明適於"丙烯醛→丙烯酸"步驟之多金屬氧化物活性組合物，尤其為彼等通式VII之組合物。煅燒可在惰性氣體下或在例如空氣(惰性氣體與氧之混合物)之氧化氣氛下且亦在還原氣氛(例如惰性氣體與諸如 H_2 、 NH_3 、 CO 、甲烷及/或丙烯醛之還原氣體或其自身提及之還原氣體的混合物)下進行。煅燒時間可為幾分鐘至幾小時且通常隨溫度而減少。對多金屬氧化物活性組合物VII之基本組成有用之源包括彼等已為氧化物之化合物及/或彼等可至少在氧存在下藉由加熱轉化為氧化物之化合物。

用於製備多金屬氧化物組合物VII之起始化合物可以乾型或以濕型密切混合。當其以乾型混合時，起始化合物係適當地以細粉末形式使用，且在混合及若適當之壓製後經受煅燒。然而，以濕型密切混合為較佳。

此通常係藉由將起始化合物以水溶液及/或懸浮液形式互相混合而完成。當起始物質完全為溶解形式之基本組成源時，以所述之混合方法獲得尤其密切之乾燥混合物。所用溶劑較佳為水。隨後，將所得含水組合物乾燥，且較佳在 100 至 $150^{\circ}C$ 之出口溫度下藉由噴霧乾燥含水混合物完成乾燥製程。

所得多金屬氧化物組合物，尤其彼等通式VII之組合物，可以粉末形式(例如在流體化床反應器中)或經形成為特定催化劑幾何形狀而用於本發明之丙烯醛氧化作用，且該成型可在最終煅燒作用之前或之後完成。舉例而言，可藉由壓製成為所要催化劑幾何形狀(例如藉由壓片或擠

壓)，若適當外加諸如石墨或硬脂酸之助劑作為潤滑劑及/或成型助劑及諸如玻璃微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀之增強劑自粉末形式之活性組合物或其未經煅燒之前驅體組合物製備無支撐催化劑。適當無支撐催化劑幾何形狀之實例為外徑及長度為2至10 mm之實心圓筒或空心圓筒。在空心圓筒情況下，壁厚1至3 mm為適當的。無支撐催化劑當然亦可具有球形幾何形狀，在此情況下球形直徑可為2至10 mm (例如8.2 mm或5.1 mm)。

當然亦可藉由施用至預成型惰性催化劑支撐物使粉狀活性組合物或其之仍待煅燒之粉狀前驅體組合物成型。如(例如)由DE-A 2 909 671、EP-A 293 859或由EP-A 714 700中所揭示，通常在合適之可旋轉容器中對支撐體進行塗佈以製備經塗佈催化劑。

為塗佈支撐體，適當地將待施用之粉末組合物弄濕且在施用後再次(例如)藉由熱空氣乾燥。施用於支撐體之粉末組合物之塗層厚度常以根據本發明適當之方式選自10至1000 μm 範圍內，較佳為50至500 μm 範圍內，且更佳為150至250 μm 範圍內。

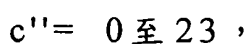
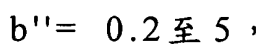
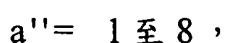
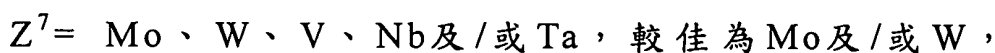
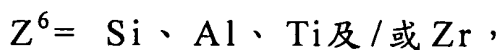
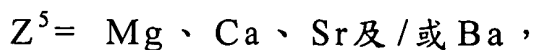
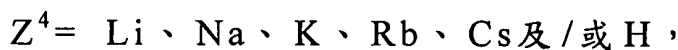
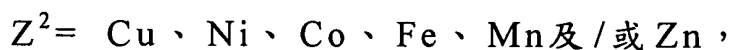
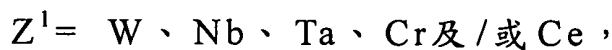
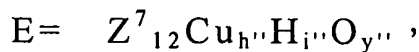
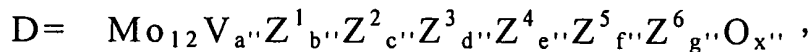
有用之支撐物質為慣用多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽。儘管具有獨特表面粗糙度之規則形狀支撐體，例如具有粗砂層之球或空心圓筒為較佳，但支撐體仍可具有規則或不規則形狀。適於使用由直徑為1至10 mm或至8 mm，較佳為4至5 mm之塊滑石製成之大體上無孔、表面粗

糙的球形支撐物。換言之，合適球形幾何形狀可具有8.2 mm或5.1 mm之直徑。然而，亦適於將長度為2至10 mm且外徑為4至10 mm之圓筒用作支撐體。在環作為支撐體之情況下，壁厚亦通常為1至4 mm。較佳之待使用環狀支撐體具有2至6 mm之長度、4至8 mm之外徑及1至2 mm之壁厚。亦適當的尤其為幾何形狀為7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑)之環。待施用於支撐體表面之催化活性氧化物組合物之細度當然應適於所要塗層厚度(參見EP-A 714 700)。

適於本發明"丙烯醛→丙烯酸"步驟之多金屬氧化物活性組合物亦為通式IX之組合物：



其中變數各定義如下：



$d'' = 0$ 至 50 ,

$e'' = 0$ 至 2 ,

$f'' = 0$ 至 5 ,

$g'' = 0$ 至 50 ,

$h'' = 4$ 至 30 ,

$i'' = 0$ 至 20 及

$x'', y'' =$ 由 IX 中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數及

$p, q = p/q$ 之比率為 $160:1$ 至 $1:1$ 之除 0 之外的數 ,

且其可藉由獨立預成型細粉形式之多金屬氧化物組合物 E

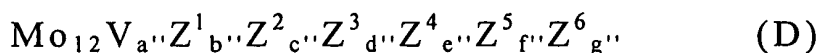


(起始組合物 1) 且隨後將經預成型固體起始組合物 1 併入水

溶液、含水懸浮液中或併入元素 Mo、V、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、

Z^4 、 Z^5 、 Z^6 之源之細粉乾燥混合物中 (其包含為所要 $p:q$ 比

率之化學計量 D



(起始組合物 2) 中之上述元素)、乾燥可產生之含水混合物

且在乾燥之前或之後在 250 至 600°C 之溫度下煅燒所得乾燥

前驅體組合物以產生所要催化劑幾何形狀而獲得。

尤其適當多金屬氧化物組合物 IX 為彼等其中在 $<70^\circ\text{C}$ 之

溫度下將預成型固體起始組合物 1 併入含水起始組合物 2 中

之組合物。舉例而言，EP-A 668 104、DE-A 197 36 105、

DE-A 100 46 928、DE-A 197 40 493 及 DE-A 195 28 646 中

含有對製備多金屬氧化物組合物 VI 催化劑之詳細描述。

對多金屬氧化物組合物 VII 催化劑所作之關於成型之陳

述適用於多金屬氧化物組合物IX催化劑。

根據本發明尤其適於"丙烯醛→丙烯酸"步驟之多金屬氧化物催化劑亦為彼等DE-A 198 15 281中之催化劑，尤其為具有本文獻之通式I之多金屬氧化物活性組合物之催化劑。

根據本發明適當地將無支撐催化劑環用於自丙烯至丙烯醛之步驟且經塗佈催化劑環用於自丙烯醛至丙烯酸之步驟。

根據本發明，第一反應階段中的反應溫度適當地為270至450°C或280至420°C，較佳為300至380°C。根據本發明，第二反應階段中的反應溫度適當地為200至370或至320°C，較佳為220至300°C。

當第一反應階段之催化劑之活性組合物包含彼等比表面積為0.1至120 m²/g，或0.2至50 m²/g，或1至20 m²/g，或2至10 m²/g之活性組合物時，本發明之方法亦尤其適當。

當第一反應階段之催化劑之活性組合物包含彼等數字最常見孔直徑為0.1至1 μm之活性組合物時，本發明之方法亦尤其適當。

當上述數字最常見孔直徑及上述比表面積之一以組合存在於第一反應階段之催化劑之活性組合物中時，亦尤其適當。

此外，當第一反應階段之催化劑之活性組合物中不同孔直徑在總孔體積中之比例具有下列分佈時，本發明之方法尤其重要：

具有在<0.03 μm範圍內之直徑之孔：≥0且≤5體積%。

具有在≥0.003 μm至≤0.1 μm範圍內之直徑之孔：≥3且

≤20體積%。

具有在 >0.1 至 $<1\ \mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔： ≥ 75 且 ≤ 95 體積%及

具有在 ≥ 1 至 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔： ≥ 0 且 ≤ 5 體積%。

根據本發明適當之第一階段催化劑活性組合物之總孔體積通常為 0.1 至 $1.00\ \text{ml/g}$ ，常為 0.10 至 $0.80\ \text{ml/g}$ ，或 0.20 至 $0.40\ \text{ml/g}$ 。

此外，當第二反應階段之催化劑之活性組合物包含彼等比表面積為 0.1 至 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ ，或 0.2 至 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ ，或 1 至 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ ，或 2 至 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 之活性組合物時，本發明之方法亦尤其適當。此外，當第二反應階段之催化劑之活性組合物包含彼等數字最常見孔直徑為 0.1 至 $1\ \mu\text{m}$ 之活性組合物時，本發明之方法尤其適當。

當上述數字最常見孔直徑及上述比表面積之一以組合存在於第二反應階段之催化劑之活性組合物中時，亦尤其適當。

根據本發明適當之第二階段催化劑之總孔體積通常為 0.10 至 $0.90\ \text{ml/g}$ ，或常為 0.20 至 $0.80\ \text{ml/g}$ ，或 0.30 至 $0.70\ \text{ml/g}$ 。

此外，當第二反應階段之催化劑之活性組合物中孔分佈使各情況下在 0 至 $<1.0\ \mu\text{m}$ 、 1.0 至 $<10\ \mu\text{m}$ 及 $10\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內之直徑佔上述總孔體積之至少 5 體積%，較佳至少 10 體積%時，本發明之方法尤其重要。

當根據EP-A 293 859之孔直徑分佈存在於第二階段催化

劑活性組合物中時，本發明程序亦有利。上文所作之對比表面積、孔直徑、總孔體積及孔直徑分佈之各單一陳述尤其關於本文獻中提及之為適當的用於第一氧化作用階段及第二氧化作用階段之催化劑之各單一多金屬氧化物組合物適用。

大體上，在本發明之方法中在第一反應階段內至少一個第一催化劑床(尤其為固定催化劑床)之體積比活性可在反應氣體混合物1之流向上之流動路線長度上不變或增加至少一次(連續地或突然地或分階段)。根據本發明在本發明標準下至少一次增加為較佳(最少副產物形成)。在所有上述情況下，當活性組合物在第一反應階段中之流動路線的長度上未改變時亦為有利的。

上文所作之對第一反應階段之陳述同樣適用於本發明之方法之第二反應階段。

當用於第一反應階段之催化劑床為固定催化劑床時，在本發明之方法中可藉由僅使用具有多金屬氧化物活性組合物的成型催化劑體或具有多金屬氧化物活性組合物之成型催化劑體與不具有多金屬氧化物活性組合物且關於非勻相催化部分氣相氧化作用表現大體惰性之成型體(成型稀釋劑體)的大體勻相混合物製備此固定催化劑床1。可用於此等惰性成型體之物質大體上為所有彼等亦適於作為支撐物質用於根據本發明適用之經塗佈催化劑的物質。舉例而言，有用之此等物質包括多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽、諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽

酸鹽，或已提及之塊滑石。

此等惰性成型稀釋劑體之幾何形狀可大體上如所要的。換言之，其可為(例如)球、多邊形、實心圓筒或如具有活性組合物之成型催化劑體之環。較佳根據本發明，所選之惰性成型稀釋劑體為彼等幾何形狀相應於待以其稀釋之成型催化劑體之幾何形狀的成型稀釋劑體(上述陳述亦適用於可用於提供固定床催化劑填充物2(用於第二反應階段之固定催化劑床)之具有多金屬氧化物活性組合物之成型催化劑體與成型稀釋劑體的大體勻相混合物)。

當所用之活性組合物之化學組合物在固定床催化劑填充物1上未改變時為有利的。換言之，用於個別成型催化劑體之活性組合物可為不同多金屬氧化物之混合物，但相同混合物接著須用於固定床催化劑填充物1之所有成型催化劑體。

可藉由以成型稀釋劑體勻相稀釋基本量之以一致方式產生之成型催化劑體以簡單方式減小體積比(亦即正規化為體積單位)活性。所選之成型稀釋劑體之部分越高，存在於特定體積之床中之活性組合物之量，或催化劑活性越低。

因此可以簡單方式(例如)藉由床以高部分之惰性成型稀釋劑體開始(以一種類型之成型催化劑體計)，且隨後連續地或至少一次或一次以上突然地(例如分階段)在流向上減少此部分之成型稀釋劑體為本發明之方法獲得在反應氣體混合物之流向上在固定床催化劑填充物1上至少一次增加

之體積比活性。當成型稀釋劑體之含量保持不變或者在固定床催化劑填充物1中根本未額外使用成型稀釋劑體時，結果為在固定床催化劑填充物1上在反應氣體混合物之流向上體積比活性不變。然而，亦可(例如)藉由以不變幾何形狀及活性組合物類型之成型經塗佈催化劑體增加施用於支撐體之活性組合物層之厚度，或者在具有相同幾何形狀但具有不同重量比例之活性組合物的經塗佈催化劑之混合物中以更高重量比例之活性組合物增加成型催化劑體之比例來增加體積比活性。舉例而言，可藉由在無支撐催化劑與經塗佈催化劑之混合物中(具有相同活性組合物)以適當方式改變混合比率來達成類似作用。應瞭解亦可組合採用所述變體。

通常在本發明之方法中，體積比活性可在反應氣體混合物之流向上在固定床催化劑填充物1內或固定床催化劑填充物2內減小一次。

固定床催化劑填充物1之上游及/或下游可安置排他地由惰性物質(例如僅成型稀釋劑體)(為術語學之目的，在本文獻中其不包括在固定床催化劑填充物1中，此係由於其不包含任何具有多金屬氧化物活性組合物之成型體)組成之床。用於惰性床之成型稀釋劑體可具有與用於固定床催化劑填充物1之成型催化劑體相同之幾何形狀。然而，用於惰性床之成型稀釋劑體之幾何形狀亦可不同於成型催化劑體之上述幾何形狀(例如球狀而非環狀)。

較佳根據本發明，在本發明之方法中在反應氣體混合物

之流向上如下構造固定床催化劑填充物1。

首先，各情況下至固定床催化劑填充物1之總長度之10至60%，較佳10至50%，更佳20至40%且最佳25至35%之長度(亦即例如至0.70至1.50 m，較佳0.90至1.20 m之長度)僅為成型催化劑體或成型催化劑體與成型稀釋劑體(兩者較佳具有大體相同之幾何形狀)之勻相混合物，混合物中成型稀釋劑體之重量比例(成型催化劑體與成型稀釋劑體之質量密度大體上僅少許不同)通常為5至40重量%，或10至40重量%，或20至40重量%或25至35重量%。接著有利地根據本發明，在固定床催化劑填充物1之此第一區之下游直至固定床催化劑填充物1之長度之末端(亦即，例如至2.00至3.00 m，較佳2.50至3.00 m之長度)安置僅稀釋至較小程度(與第一區中相比)之成型催化劑體之床，或最佳亦已在第一區中使用之相同成型催化劑體之單獨(未經稀釋)床。

當固定床催化劑填充物1中所用之成型催化劑體為無支撐催化劑環或經塗佈催化劑環(尤其為彼等本文獻中提及為較佳之成型催化劑體)時，上述尤其正確。為上述構造之目的，在本發明之方法中成型催化劑體及成型稀釋劑體兩者有利地大體具有幾何形狀為5 mm×3 mm×2 mm (外徑×長度×內徑)之環。

以相應於可改變固定床催化劑填充物1之體積比活性之方式的方式，亦可改變固定床催化劑填充物2之體積比活性。可再次將適當惰性床安置於實際固定床催化劑填充物

2之上游及/或下游。

較佳根據本發明，在本發明之方法中在反應氣體混合物之流向上如下構造固定床催化劑填充物2。

首先，各情況下至固定床催化劑填充物2之總長度之10至60%，較佳10至50%，更佳20至40%且最佳25至35%之長度(亦即例如至0.70至1.50 m，較佳0.90至1.20 m之長度)僅為成型催化劑體或成型催化劑體與成型稀釋劑體(兩者較佳具有大體相同之幾何形狀)之勻相混合物，混合物中成型稀釋劑體之重量比例(成型催化劑體與成型稀釋劑體之質量密度大體上僅少許不同)通常為10至50重量%，較佳為20至45重量%，且更佳為25至35重量%。接著有利地根據本發明，在固定床催化劑填充物2之此第一區之下游直至固定床催化劑填充物2之長度之末端(亦即，例如至2.00至3.00 m，較佳2.50至3.00 m之長度)安置僅較小程度(與第一區中相比)之成型催化劑體之床，或最佳亦已在第一區中使用之相同成型催化劑體之單獨床。

當固定床催化劑填充物2中所用之成型催化劑體為經塗佈催化劑環(尤其為彼等本文獻中提及為較佳之成型催化劑體)時，上述尤其正確。為上述構造之目的，在本發明之方法中成型催化劑體或其支撐環及成型稀釋劑體兩者有利地大體具有幾何形狀為7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑)之環。

適當地根據本發明，如(例如) EP-B 700714中所述，可(例如)在以固定床催化劑填充物1 (及若適當之惰性床上游

及/或其下游)填充之管束反應器中進行本發明之方法之第一反應階段。

換言之，以最簡單之方式，各情況下將上述填充物安置於管束反應器之個別金屬管中且通常為鹽熔體之加熱介質(一部分方法)繞金屬管傳導。鹽熔體及反應氣體混合物可以簡單同流或逆流方式傳導。然而，經反應器觀察到，鹽熔體(加熱介質)亦可以彎曲方式繞管束傳導，因此經整個反應器僅觀察到至反應氣體混合物之流向之同流或逆流的存在。加熱介質(熱交換介質)之流動速率通常使來自反應器之熱交換介質自入口點進入反應器至出口點之溫度上升(由反應之放熱性引起)為 ≥ 0 至 10°C ，常為 ≥ 2 至 8°C ，常為 ≥ 3 至 6°C 。熱交換介質進入管束反應器之入口溫度通常為 300 至 360°C ，常為 300 至 340°C 。

合適熱交換介質尤其為流體加熱介質。使用諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽之熔體，或諸如鈉、汞之低熔點金屬及不同金屬之合金之熔體尤其有利。

在上述管束反應器中之催化劑管通常係自肥粒鋼製造且通常具有 1 至 3 mm 之壁厚。其內徑為(尤其在使用本文獻說明之催化劑環幾何形狀之情況下)通常為 20 至 30 mm ，常為 21 至 26 mm 。其長度通常為 2 至 4 m ，常為 2.5 至 3.5 m 。根據本發明，固定床催化劑填充物 1 通常佔此等長度之至少 60% ，常為至少 75% 。適當地根據本發明，管束容器中容納之催化劑管數總計為至少 5000 ，較佳為至少 $10\ 000$ 。反

應容器中容納之催化劑管數常為15 000至30 000或至40 000。具有50 000個以上催化劑管之管束反應器通常為例外。在容器內，催化劑管通常經排列為勻相分佈，適當地選擇分佈以使直接相鄰之催化劑管之中心內軸之間隔(已知為催化劑管間距)為35至45 mm (例如參見EP-B 468290)。DE-A 10131126、DE-A 10137768、DE-A 10135498及DE-A 10232967亦揭示適於本發明之方法之管束反應器。

適當地，將起始反應氣體混合物1饋入預加熱至反應溫度之固定床催化劑填充物1。舉例而言，可藉由在固定床催化劑填充物之前之惰性物質床達到此目的。

應瞭解舉例而言，如DE-A 19910508、19948523、19910506及19948241中所述，亦可在兩部分(或多部分)管束反應器中進行本發明之方法之第一反應階段。DE-C 2830765揭示根據本發明可使用之兩部分管束反應器之較佳變體。然而，DE-C 2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224及DE-A 2903218中揭示之兩部分管束反應器亦適於進行本發明之方法之第一反應階段。

換言之，以最簡單之方式將根據本發明待使用之固定床催化劑填充物1(可具有下游及/或上游惰性床)安置於管束反應器之金屬管中且通常為鹽熔體之兩個大體空間分離之加熱介質繞金屬管傳導。根據本發明，遍佈有特定鹽浴之管部分代表溫度區。換言之，舉例而言，以最簡單方式，鹽浴A繞彼丙烯之氧化轉化(單程中)進行直至達成在40至80 mol%範圍內之轉化率的管部分(反應部分A)流動，且鹽

浴B繞丙烯之隨後氧化轉化(單程中)進行直至達成至少90 mol%之轉化率值的管部分(反應部分B)流動(若需要,根據本發明待使用之反應部分A、B之後可具有維持在個別溫度之其他反應部分)。

自應用的觀點看,本發明之方法之第一反應階段不包含任何其他反應部分為合適的。換言之,鹽浴B適當地繞丙烯隨後氧化轉化(單程中)進行高至 ≥ 90 mol%,或 ≥ 92 mol%,或 ≥ 94 mol%或 ≥ 96 mol%或更高之轉化率值的管部分流動。

反應部分B之開始通常位於反應部分A之熱點最大值之外。反應部分B之熱點最大值通常低於反應部分A之熱點最高溫度。

根據本發明,鹽浴A、B兩者可以相對於反應氣體混物流經反應管之流向同流或以逆流經繞反應管之空間傳導。根據本發明當然亦可在反應部分A中採用同流方式且在反應部分B中採用逆流方式(或在反應部分A中採用逆流方式且在反應部分B中採用同流方式)。

在所有上述情況下,當然可相對於反應管在鹽熔體之平行流上添加橫向流,在特定反應部分內進行,以便如EP-A 700714中或EP-A 700893中所述個別反應部分對應於管束反應器,其總體產生在催化劑管束之縱切面中熱交換介質之彎曲流動剖面。

在兩部分方法中同樣適當地將預加熱至反應溫度之起始反應氣體混合物1饋至固定床催化劑填充物1。

在兩部分管束反應器中，催化劑管通常係自肥粒鋼製造且通常具有1至3 mm之壁厚。其內徑通常為20至30 mm，常為21至26 mm。其長度有利地為2至4 m，較佳為2.5至3.5 m。在各溫度部分，固定床催化劑填充物佔部分之長度的至少60%，或至少75%，或至少90%。惰性床(若適當)佔任何剩餘長度。自應用觀點看，管束容器中容納之催化劑管數為至少5000，較佳至少10 000為有利的。反應容器中容納之催化劑管數常為15 000至30 000或至40 000。具有大於50 000之催化劑管數的管束反應器通常為例外。在容器內，催化劑管通常經排列為勻相分佈，且有利地選擇分佈以使直接相鄰之催化劑管之中心內軸之間隔(已知為催化劑管間距)為35至45 mm (例如參見EP-B 468290)。

兩區方法之合適熱交換介質亦尤其為流體加熱介質。使用諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽熔體，或諸如鈉、汞之低熔點金屬亦及不同金屬之合金熔體尤其有利。

通常在兩部分管束反應器中之所有上述流動排列中，選擇所需兩個熱交換介質循環之流動速率以使來自反應部分之熱交換介質之溫度自入口點進入反應部分至出口點(作為反應放熱性之結果)上升0至15°C。換言之，根據本發明，上述 ΔT 可為1至10°C，或2至8°C，或3至6°C。

根據本發明，熱交換介質進入反應部分A之入口溫度通常為300至340°C。根據本發明，熱交換介質進入反應部分B之入口溫度通常首先為305至380°C且其次同時比熱交換

介質進入反應部分A之入口溫度高至少 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ ，或至少 5°C 。若適當，此溫度差亦可為 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 。

在高丙烯裝載量下，熱交換介質進入反應部分B之入口溫度適當地比熱交換介質進入反應部分A之入口溫度高至少 10°C 。根據本發明，進入反應部分A與B之入口溫度之間的差異可因此高達 20°C ，高達 25°C ，高達 30°C ，高達 40°C ，高達 45°C 或高達 50°C 。然而上述溫度差通常不超過 50°C 。在本發明之方法中選擇之固定床催化劑填充物1上之丙烯裝載量越高，熱交換介質進入反應部分A之入口溫度與熱交換介質進入反應部分B之入口溫度之間的差異應越大。

有利地根據本發明，熱交換介質進入反應部分B之入口溫度為 330 至 370°C 且尤其有利地為 340 至 370°C 。

應瞭解在本發明之方法中兩個反應部分A、B亦可在空間分離管束反應器中實現。若需要，亦可將熱交換器安裝於兩個反應部分A、B之間。

本文亦應再次指出，為實現本發明之方法之反應階段1，尤其亦可使用DE-B 2201528中所述之兩部分管束反應器類型，該兩部分管束反應器類型包括將反應部分B之更熱之熱交換介質之一部分移至反應部分A以(若適當)加熱冷的起始反應氣體混合物或冷的循環氣體之可能。亦可如EP-A 382098中所述組態個別反應部分內之管束特徵。

根據本發明，已發現在離開第一反應階段之產物氣體混合物進入第二反應階段之前使其冷卻，以因此抑制部分在

第一反應階段中形成之丙烯醛的隨後完全燃燒為適當的。為此目的，通常在兩個反應階段之間連接一後冷卻器。在最簡單情況下，此可為間接管束熱傳遞器。在此情況下，通常產物氣體混合物經管傳導且熱交換介質繞管傳導，管類型可對應於推薦用於管束反應器之熱交換介質。有利地，管內部裝滿惰性無規填料(例如不銹鋼螺旋體、塊滑石環、塊滑石球等)。此等填料改良熱交換且在自第一反應階段之固定床催化劑填充劑中昇華出之三氧化鉬進入第二反應階段之前俘獲之。自經矽酸鋅底塗劑塗佈之不銹鋼製造後冷卻器為有利的。

根據本發明，所得丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成之選擇率 S^{AA} (隨著丙烯轉化率增加， S^{AA} 有時在另外相同之條件下略微降低，此係由於更高之轉化率通常需要更高反應溫度)一起在單程中在第一反應階段常 ≥ 85 mol%或 ≥ 90 mol%，在許多情況下 ≥ 92 mol%或 ≥ 94 mol%，常 ≥ 95 mol%或 ≥ 96 mol%或 ≥ 97 mol%。

本發明之方法適於 ≥ 80 l (STP)/l·h，或 ≥ 100 l (STP)/l·h，或 ≥ 120 l (STP)/l·h，或 ≥ 140 l (STP)/l·h，或 ≥ 165 l (STP)/l·h，或 ≥ 170 l (STP)/l·h或 ≥ 175 l (STP)/l·h或 ≥ 180 l (STP)/l·h之固定床催化劑填充物1之丙烯裝載量，但亦適於 ≥ 185 l (STP)/l·h，或 ≥ 190 l (STP)/l·h或 ≥ 200 l (STP)/l·h或 ≥ 210 l (STP)/l·h之固定床催化劑填充物1之丙烯裝載量，且亦適於 ≥ 220 l (STP)/l·h或 ≥ 230 l (STP)/l·h或 ≥ 240 l (STP)/l·h或 ≥ 250 l (STP)/l·h之裝載值。

在增加之丙烯裝載量下，所述之兩部分方法較佳優於第一反應階段中所述之一部分方法。

在本發明之方法中第一固定床催化劑填充物之丙烯裝載量通常不超過600 l (STP)/l·h。在本發明之方法中固定床催化劑填充物1之丙烯裝載量通常為 ≤ 300 l (STP)/l·h之值，常為 ≤ 250 l (STP)/l·h之值。

在本發明之方法中在第一反應階段中之工作壓力可低於標準壓力(例如最高0.5巴；經由其吸取反應混合物)或高於標準壓力。在第一反應階段中工作壓力通常為1至5巴，常為1.5至3.5巴之值。在第一反應階段中反應壓力通常不超過100巴。

在第一反應階段中所需之分子氧之有用源為空氣及耗盡分子氮之空氣。

自應用的觀點看，在已提及之後冷卻器中將第一反應階段之產物氣體混合物冷卻至210至290°C，常為230至280°C或250至270°C之溫度為適當的。可相當可能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的溫度。然而，所述之後冷卻決不為必須的且尤其當將產物氣體混合物自第一反應階段進入第二反應階段之路徑保持為短路徑時通常可免除。通常亦可以使起始反應氣體混合物1之適當高氧含量未涵蓋第二反應階段中所需之氧，而是將所需之氧添加至第一與第二反應階段之間的區域中來實現本發明之方法。此可在後冷卻之前、期間、之後完成及/或為後冷卻之目的而完成。第二反應階段中所需之分子氧

之有用源為純氧及氧與惰性氣體之混合物，例如空氣或耗盡分子氮之空氣(例如 ≥ 90 體積%之 O_2 ， ≤ 10 體積%之 N_2)。定期添加壓縮至反應壓力的氧源。應瞭解在本發明之方法中在第一反應階段中所需之適當高之氧已涵蓋第二反應階段中所需之氧。

在本發明之方法中，如反應階段1中，第二反應階段中的工作壓力可低於標準壓力(例如最高0.5巴)或高於標準壓力。根據本發明，第二反應階段中的工作壓力通常為1至5巴，常為1至3巴之值。在第二反應階段中反應壓力通常不超過100巴。

舉例而言如EP-A 700893中所述，正如第一反應階段，本發明之方法之第二反應階段可以簡單方式在以固定床催化劑填充物2填充之管束反應器中進行。在固定床催化劑填充物2之前及/或之後之惰性床可完成填充。

換言之，以最簡單之方式將根據本發明待使用之固定床催化劑2及任何額外使用之惰性床安置於管束反應器之金屬管中且通常為鹽熔體之加熱介質(一部分模式)係繞金屬管傳導。鹽熔體及反應氣體混合物可以簡單同流或逆流方式傳導。然而，經反應器觀察到，加熱介質亦可以彎曲方式繞管束傳導，因此經整個反應器僅觀察到至反應氣體混合物之流向之同流或逆流的存在。加熱介質(熱交換介質)之體積流動速率通常使來自反應器之熱交換介質自入口點進入反應器至出口點之溫度上升(由反應之放熱性引起)為 ≥ 0 至 $10^\circ C$ ，常為 ≥ 2 至 $8^\circ C$ ，常為 ≥ 3 至 $6^\circ C$ 。熱交換介質進入

管束反應器之入口溫度通常為230至300°C，常為245至285°C，或為255至275°C。合適熱交換介質為與用於第一反應階段之描述相同之流體加熱介質。

適當地，將起始反應氣體混合物2饋入預加熱至反應溫度之固定床催化劑填充物2。對於催化劑管之尺寸、催化劑管材料、催化劑管數及其以固定床催化劑填充物2/惰性床之填充，與用於第一反應階段之管束反應器之描述相同的適用。

通常將第一反應階段之一部分方法與第二反應階段之一部分方法組合，相同地選擇兩個階段中反應氣體混合物與加熱介質之相對流動。

然而，應瞭解本發明之方法之第二反應階段亦可以對應於第一反應階段之方式實現為兩個空間連續反應部分C、D，在該情況下反應部分C之溫度(此始終大體上意謂進入之鹽浴或熱載體之溫度)約為230至270°C且反應部分D之溫度為250至300°C且同時比反應區C之溫度高至少 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ ，或至少 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 。若適當，此溫度差亦可為 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 。

反應部分C較佳延長直至丙烯醛轉化率為65至80 mol%。此外，反應部分C之溫度有利地為245至260°C。在高丙烯醛裝載量下反應部分D之溫度較佳比反應部分C之溫度高5至10°C且有利地為260至285°C。對於第二反應階段之兩部分方法，關於反應器，對於催化劑管之尺寸、催化劑管材料、催化劑管數及其以固定床催化劑2/惰性床之填充，對第一反應階段之兩部分管束反應器所作的陳述亦

適用。

在本發明之方法中所選擇之固定床催化劑填充物2之丙烯醛裝載量越高，應選擇之兩部分方法比一部分方法越佳且反應部分C之溫度與反應部分D之溫度之間的差異越大。然而上述溫度差通常不超過40°C。換言之，根據本發明，反應部分C之溫度與反應部分D之溫度之間的差異可高達15°C，高達25°C，高達30°C，高達35°C或高達40°C。

在本發明之方法中，以轉化之丙烯醛計，丙烯酸形成之選擇率通常可為 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%，常 ≥ 95 mol%或 ≥ 96 mol%或 ≥ 97 mol%。

本發明之方法適於 ≥ 80 l (STP)/l·h，或 ≥ 100 l (STP)/l·h，或 ≥ 120 l (STP)/l·h，或 ≥ 140 l (STP)/l·h或 ≥ 150 l (STP)/l·h，或 ≥ 160 l (STP)/l·h或 ≥ 170 l (STP)/l·h，或 ≥ 175 l (STP)/l·h或 ≥ 180 l (STP)/l·h之固定床催化劑填充物2之丙烯醛裝載量，但亦為 ≥ 185 l (STP)/l·h，或 ≥ 190 l (STP)/l·h或 ≥ 200 l (STP)/l·h，或 ≥ 210 l (STP)/l·h之固定床催化劑填充物2之丙烯醛裝載量，且亦為 ≥ 220 l (STP)/l·h，或 ≥ 230 l (STP)/l·h或 ≥ 240 l (STP)/l·h，或 ≥ 250 l (STP)/l·h之裝載值。

根據本發明較佳未在第一與第二反應階段之間計量供給僅由惰性氣體組成之第二氣體。

在本發明之方法中第二固定床催化劑填充物之丙烯醛裝載量通常不超過600 l (STP)/l·h之值。在本發明之方法中固定床催化劑填充物2之丙烯醛裝載量在無顯著轉化率及選擇率損失之情況下通常為 ≤ 300 l (STP)/l·h之值，常為

$\leq 250 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 之值。

在本發明之方法中固定床催化劑填充物2之丙烯醛裝載量通常為約 $10 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，常為約20或 $25 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，低於固定床催化劑填充物1之丙烯裝載量。此主要可歸因於在第一反應階段中丙烯醛之轉化率及選擇率通常未達到100%。此外，作為第二氣體之空氣通常涵蓋第二反應階段之氧需要。在增加之丙烯醛裝載量下，所述之兩部分方法較佳優於第二反應階段中進行之一部分方法。

顯著地，在本發明之方法中在兩個反應階段上評估之丙烯酸形成之選擇率，以轉化之丙烯計，甚至在最高丙烯及丙烯醛裝載量下通常可為 $\geq 83 \text{ mol\%}$ ，常為 $\geq 85 \text{ mol\%}$ 或 $\geq 88 \text{ mol\%}$ ，常為 $\geq 90 \text{ mol\%}$ 或 $\geq 93 \text{ mol\%}$ 或更高之值。

自應用的觀點看，以適當方式在兩部分管束反應器中進行本發明之方法之第二反應階段。DE-C 2830765揭示根據本發明可用於第二反應階段之兩部分管束反應器之較佳變體。然而，DE-C 2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224及DE-A 2903582中揭示之兩部分管束反應器亦適於本發明之方法之第二反應階段之進行。

換言之，以簡單之方式將根據本發明待使用之固定床催化劑填充物2（包括任何惰性床）安置於管束反應器之金屬管中且通常為鹽熔體之兩個大體空間分離之加熱介質係繞金屬管傳導。根據本發明，個別遍佈有鹽浴之管部分代表反應部分。

換言之，舉例而言，以簡單方式，鹽浴C繞彼等丙烯醛

之氧化轉化(單程中)進行直至達成在55至85 mol%範圍內之轉化率值的管部分(反應部分C)流動，且鹽浴D繞丙烯醛之隨後氧化轉化(單程中)進行直至達成至少90 mol%之轉化率值的管部分(反應部分D)流動(若需要，根據本發明待使用之反應區C、D之後可具有維持在個別溫度之其他反應區)。

自應用的觀點看，本發明之方法之反應階段2不包含任何其他反應部分為合適的。換言之，鹽浴D適當地繞丙烯醛隨後氧化轉化(單程中)進行高達 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%，或 ≥ 96 mol%或 ≥ 98 mol%且通常甚至 ≥ 99 mol%或更高之轉化率值的管部分流動。

反應部分D之開始通常位於反應部分C之熱點最大值之外。反應部分D之熱點最大值之溫度通常低於反應部分C之熱點最高溫度。

根據本發明，鹽浴C、D兩者可以相對於反應氣體混合物流經反應管之流向同流或以逆流經環繞反應管之空間傳導。根據本發明當然亦可在反應部分C中採用同流方式且在反應部分D中採用逆流方式(或在反應部分C中採用逆流方式且在反應部分D中採用同流方式)。

在所有上述情況下，當然可相對於反應管在鹽熔體之平行流上添加橫向流，在特定反應部分內進行，以便如EP-A 700714中或EP-A 700893中所述個別反應部分對應於管束反應器，其總體產生在催化劑管束之縱切面中熱交換介質之彎曲流動剖面。

通常在上述兩區管束反應器中之催化劑管(正如一區方法之管束反應器)係自肥粒鋼製造且通常具有1至3 mm之壁厚。其內徑通常為20至30 mm，常為22至26 mm。其長度有利地為3至4 m，較佳為3.5 m。在各溫度區中，固定床催化劑填充物佔該區長度之至少60%，或至少75%，或至少90%。惰性床(若適當)占任何剩餘長度。自應用觀點看，管束容器中容納之催化劑管數為至少5000，較佳至少10 000為有利的。反應容器中容納之催化劑管數常為15 000至30 000或40 000。具有大於50 000之催化劑管數的管束反應器通常為例外。在容器內，催化劑管通常經排列為均勻分佈，且有利地選擇分佈以使緊鄰之催化劑管之中心內軸之間隔(稱為催化劑管間距)為35至45 mm (參見EP-B 468290)。

合適熱交換介質尤其為流體加熱介質。使用諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽熔體，或諸如鈉、汞之低熔點金屬以及不同金屬之合金熔體尤其有利。

通常在兩部分管束反應器中之所有上述流動排列中，選擇所需兩個熱交換介質循環內之流動速率以使來自反應區之熱交換介質之溫度自入口點進入反應區至出口點上升0至15°C。換言之，根據本發明，上述 ΔT 可為1至10°C，或2至8°C，或3至6°C。

在本發明之兩部分方法中在第二反應階段熱交換介質進入反應部分C之入口溫度通常為230至270°C。根據本發明，熱交換介質進入反應部分D之入口溫度通常首先為250

至 300°C 且其次同時比熱交換介質進入反應部分 C 之入口溫度高至少 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ ，或至少 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 。

在高丙烯醛裝載量下，熱交換介質進入反應部分 D 之入口溫度較佳比熱交換介質進入反應部分 C 之入口溫度高 5 至 10°C。根據本發明，進入反應部分 C 與 D 之入口溫度之間的差異亦可高達 15°C，高達 25°C，高達 30°C，高達 35°C 或高達 40°C。然而上述溫度通常不超過 50°C。在本發明之方法中選擇之催化劑床 2 之丙烯醛裝載量越高，熱交換介質進入反應部分 C 之入口溫度與熱交換介質進入反應部分 D 之入口溫度之間的差異應越大。熱交換介質進入反應部分 C 之入口溫度較佳為 245 至 260°C 且進入反應部分 D 之入口溫度為 260 至 285°C。

應瞭解在本發明之方法中兩個反應部分 C、D 亦可在空間分離管束反應器中實現。若需要，亦可將熱交換器安裝於兩個反應部分 C、D 之間。

本文亦應再次指出，為進行本發明之方法之第二反應階段，亦尤其可使用 DE-B 2201528 中所述之兩部分管束反應器類型，且該兩部分管束反應器類型包括將反應部分 D 之更熱之熱交換介質之一部分移至反應部分 C 以(若適當)加熱過冷之起始反應氣體混合物 2 或冷循環氣體之可能。亦可如 EP-A 382 098 中所述組態個別反應部分內之管束特徵。

舉例而言，如 DE-C 2830765 中、EP-A 911313 中及 EP-A 383 224 中所述，在本發明之方法中當然亦可為兩個反應

階段將兩個一部分管束反應器組合以產生待以另一方式操作之單一的兩部分反應器。在此情況下，第一反應階段在兩區管束反應器之第一反應部分中完成且第二反應階段在第二反應部分完成。

以完全相應之方式，在各情況下，亦可將一個一部分管束反應器與一個兩部分管束反應器或兩個兩部分管束反應器組合為單一管束反應器，其因而具有三個或四個溫度部分，且(例如)描述於WO 01/36364中。

舉例而言，在此情況下，第一反應階段可在三部分管束反應器之第一反應部分進行且第二反應階段在兩個下游反應部分進行。舉例而言，或者第一反應階段可在四部分管束反應器之前兩個反應部分進行且第二反應階段在兩個下游反應部分進行等。可如在空間分離管束反應器情況下所述組態個別溫度部分之鹽浴溫度。在此等情況下通常將惰性床安置於固定床催化劑填充物1與固定床催化劑填充物2之間。然而，亦可無需此中間惰性床。在組合情況下反應管之長度在許多情況下相當於未組合管束反應器之長度之和。當然亦可與文獻EP-A 990636及EP-A 1 106 598中所述之程序類似地進行本發明之方法。

在本發明之方法中，起始反應氣體混合物1通常包含3至25體積%，在許多情況下5至20體積%且通常為6至13體積%之丙烯。

根據本發明，起始反應氣體混合物1中之分子氧含量使存在於起始反應氣體混合物1中之 O_2 與存在於起始反應氣

體混合物中之 C_3H_6 之莫耳比 $V_1 \geq 1$ 。在本發明之方法中 V_1 通常 ≥ 1 且 ≤ 3 ，通常 ≥ 1.3 且 ≤ 2.5 ，常 ≥ 1.5 至 ≤ 2.3 。起始反應氣體混合物2中之分子氧之量通常使存在於起始反應氣體混合物2中之 O_2 與存在於起始反應氣體混合物2中之丙烯醛之莫耳比為 ≥ 0.5 至 ≤ 2 ，常為 ≥ 0.75 至 ≤ 1.5 。當產物氣體混合物2亦包含高達5體積%或高達3體積%之分子氧時為有利的。

起始反應氣體混合物1亦可包含 ≥ 0.01 ，或 ≥ 0.1 ，或 ≥ 0.5 ，或 ≥ 2 體積%之 CO_2 。上述 CO_2 含量通常可 ≤ 25 體積%。

尤其當在本發明之方法中用於分子氧之源為空氣時，起始反應氣體混合物1將包含分子氮作為另一惰性稀釋氣體。大體上，在本發明之方法中起始反應氣體混合物1可包含 ≥ 1 體積%，或 ≥ 5 體積%，或 ≥ 10 體積%，或 ≥ 20 體積%，或 ≥ 30 體積%，或 ≥ 40 體積%之分子氮。然而，起始反應氣體混合物1中分子氮之含量通常為 ≤ 80 mol%，或 ≤ 70 mol%，或 ≤ 60 mol%之值。

實質上根據本發明，起始反應氣體混合物1必須包含丙烷作為惰性稀釋氣體。起始反應氣體混合物1之此丙烷含量可高達70體積%（例如5至70體積%），或高達60體積%，或至50體積%，或高達40體積%，或至30體積%，或至20體積%，或高達10體積%。此丙烷含量常 ≥ 0.5 或 ≥ 1 體積%。然而，其亦可為 ≥ 0.01 體積%，或 ≥ 0.02 體積%，或 ≥ 0.03 體積%之值。起始反應氣體混合物1通常包含 ≤ 10 體積%，在許多情況下 ≤ 5 體積%之丙烷。

在本發明之方法中，舉例而言，可有意添加此丙烷作為

待分別添加至起始反應氣體混合物1之惰性稀釋氣體。此通常以粗丙烷形式完成，該粗丙烷本身亦可包含環丙烷。如在粗製丙烯之情況下，為按照申請專利範圍達成起始反應氣體混合物1之目標，本文亦可在將粗丙烷用於本發明之方法之前藉由精餾移除存在於粗丙烷中之環丙烷，或藉由使粗丙烷穿過合適催化劑使環丙烷轉化為丙烯。

應瞭解丙烷亦可藉助於丙烷之部分脫氫作用或氧化脫氫作用(其通常在非勻相催化作用下完成)成為起始反應氣體混合物1之部分來用作起始反應氣體混合物1之丙烯源。換言之，可將存在於起始反應氣體混合物1中之丙烯饋入至少部分伴隨來自部分脫氫作用(例如勻相及/或非勻相催化，在分子氧存在下及/或排除分子氧情況下)之未轉化丙烷的起始反應氣體混合物1中。適當地根據本發明，待用於此部分脫氫作用之粗丙烷可同樣預先經受環丙烷消除。

大體上，可藉由氣相層析法測定起始反應氣體混合物1及粗氣體之含量而無任何問題。對起始反應氣體混合物1之凝相之分析允許擴大環丙烷及其他C₃烴之偵測極限。

當起始反應氣體混合物1包含蒸汽時，本發明程序由於促進環丙烷轉化而尤其適當。

因此本發明之方法尤其包含彼等起始反應氣體混合物1包含>0至35體積%，常為1至25體積%，或5至15體積%，或至10體積%之H₂O之實施例。

舉例而言，典型起始反應氣體混合物1為彼等包含以下者：

6至11體積%之丙烯，

6至12體積%之水，

>0，常 ≥ 0.5 或 ≥ 1 至10體積%之丙烷，

≥ 0 至5體積%之除丙烯、丙烷、水、氧氣、環丙烷

及氮氣外之組成，

足量分子氧以使 V_1 為1至3，

以存在之丙烷計， ≥ 0 直至 ≥ 3 mol%之環丙烷，及

總量至多100體積%之分子氮作為剩餘物。

換言之，本發明起始反應氣體混合物1亦可包含：

6至9體積%之丙烯，

8至18體積%之分子氧，

6至30體積%之丙烷及

32至72體積%之分子氮。

本發明起始反應氣體混合物2可包含：

4.5至8體積%之丙烯醛，

2.25至9體積%之分子氧，

6至30體積%之丙烷，

32至72體積%之分子氮，

5至30體積%之蒸汽。

然而，本發明起始反應氣體混合物2亦可包含至多20體積%之 H_2 。

換言之，本發明之方法之反應氣體混合物1亦可包含：

4至25體積%之丙烯，

6至70體積%之丙烷，

5至60體積%之 H_2O ，

8至65體積%之 O_2 及

0.3至20體積%之 H_2 。

當起始反應氣體混合物1包含0.1至30體積%之 CO_2 時本發明之方法亦有利。

根據本發明起始反應氣體混合物2亦可包含：

3至25體積%之丙烯醛，

5至65體積%之分子氧，

6至70體積%之丙烷，

0.3至20體積%之分子氮及

8至65體積%之蒸汽。

可如先前技術方法中所述自產物氣體混合物2移除丙烯酸。為此目的，丙烯酸(通常伴隨存在於產物氣體混合物2中之副產物丙酸)通常在第一分離區自產物氣體混合物2轉化為凝相(在本文獻中，通常剩餘之氣相係指殘氣且可(若適當)包含在部分氧化作用中未轉化之丙烯)。在本發明之方法中有用於在分離區1中將存在於產物氣體混合物2中之丙烯酸轉化為凝相之方法大體上為先前技術中關於此點已知之所有方法。其基本上為目標產物(丙烯酸)藉由吸收及/或冷凝(冷卻)措施自氣態轉化為凝相的特徵。

舉例而言，有用吸收劑為水、水溶液及/或有機(尤其為疏水性)溶劑(參見DE-A 103 36 386、DE-A 196 31 645、DE-A 195 01 325、EP-A 982 289、DE-A 198 38 845、WO 02/076917、EP-A 695 736、EP-A 778 225、EP-A 1 041 062、

EP-A 982 287、EP-A 982 288、US 2004/0242826、EP-A 792 867、EP-A 784 046、EP-A 695 736及此等文獻中關於此點引用之文獻)。

亦可藉由完全或藉由分級冷凝使存在於產物氣體混合物2中之丙烯酸轉化為凝相(例如WO 04/035514、DE-A 199 24 532、DE-A 198 14 387、DE-A 197 40 253、DE-A 197 40 252、DE-A 196 27 847及此等文獻中關於此點引用之文獻)。

使丙烯酸吸收及冷凝轉化為液相通常在包含分離內部構件(為擴大質量傳遞表面積)之分離塔中進行。有用分離內部構件包括所有已知內部構件。換言之，可使用諸如泡罩盤、雙流盤或浮閥盤之盤、例如Raschig環之無規填料或例如Sulzer填料之結構化填料作為分離內部構件。通常自下向上將產物氣體混合物2傳導進入分離塔中。在吸收冷凝情況下，通常在分離塔中自上向下移動(傳導)吸收劑。向下流動之液體吸收物形成包含丙烯酸(及具有較高及類似沸點之次要組份，諸如丙酸)之凝相。在分級冷凝中，產物氣體混合物2之相對高沸點組成向上冷凝至其中。通常經由側取口移除將包含富集丙烯酸之冷凝物傳導出冷凝塔。應瞭解亦可採用互相疊加之吸收及冷凝。舉例而言，此始終為當在吸收方法中藉由直接及/或間接冷卻另外自系統回收熱時之情況。

在藉由間接冷卻，或藉由直接冷卻或藉由直接及間接冷卻降低之溫度下將產物氣體混合物2傳導進入分離塔為較佳。間接冷卻以本身已知之方式在間接熱交換器中進行，

而直接冷卻通常藉由將在驟冷裝置中預冷卻之吸收劑或來自分離塔之預冷卻底部液體噴入產物氣體混合物2中來完成。上述吸收及/或冷凝方法(分離方法)之共同特徵在於，主要包含彼等沸點在標準壓力(1巴)下 $\leq -20^{\circ}\text{C}$ 之產物氣體混合物2之組成(亦即難於冷凝或揮發之組成)的殘氣流通常剩餘在包含分離內部構件之特定分離塔之頂部，氣體混合物2通常如所述適當地在其上述直接及/或間接冷卻之後傳導進入該分離塔之較低部分。

舉例而言，此等包括在部分氧化作用中額外用作惰性稀釋氣體之分子氮、在部分氧化作用中相對於反應化學計量剩餘之過量分子氧、在起始反應氣體混合物1中形成為副產物或額外用作惰性稀釋氣體之碳氧化物，但亦包括在部分氧化作用中未轉化之丙烯及未轉化環丙烷。舉例而言，剩餘殘氣通常亦仍包含蒸汽部分。適當地根據本發明，至少一部分此殘氣將作為起始反應氣體混合物1之組成再循環進入部分氧化作用。適當地自應用之觀點看，此循環氣體方法亦可經由作為丙烯源之本發明部分氧化作用之丙烷上游的非勻相催化部分脫氫作用及/或氧化脫氫作用完成。在本發明之方法中，通常至少10體積%，或至少20體積%，或至少30體積%，但通常不超過80體積%，或不超過60體積%，或不超過40體積%之殘氣將再循環進入部分氧化作用(但通常大體完全地，存在於其中之未轉化丙烷及/或丙烯及與其一起之未轉化環丙烷之總量)。此再循環之一部分亦可進入第二反應階段中來實現，亦即作為起始

反應氣體混合物2之組成。

如所述進行之循環氣體方法可首先充當惰性氣體源且通常使所要目標產物產量增加(以所用原料之量計)。舉例而言,如EP-A 925 272中所述,原則上亦可饋入全部及/或一部分殘氣以焚化(例如為能量再生之目的)。

自產物氣體混合物2吸收及/或冷凝移除丙烯酸亦描述於文獻EP-A 1 388 533、EP-A 1 388 532、DE-A 102 35 847、WO 98/01415、EP-A 1 015 411、EP-A 1 015 410、WO 99/50219、WO 00/53560、WO 02/09839、DE-A 102 35 847、WO 03/041833、DE-A 102 23 058、DE-A 102 43 625、DE-A 103 36 386、EP-A 854 129、US-A 4,317,926、DE-A 198 37 520、DE-A 196 06 877、DE-A 195 01 325、DE-A 102 47 240、DE-A 197 40 253、EP-A 695 736、EP-A 1 041 062、EP-A 117 146、DE-A 43 08 087、DE-A 43 35 172、DE-A 44 36 243、DE-A 103 32 758及DE-A 199 24 533中。

亦可如DE-A 103 36 386、DE-A 101 15 277、DE-A 196 06 877、EP-A 920 408、EP-A 1 068 174、EP-A 1 066 239、EP-A 1 066 240、WO 00/53560、WO 00/53561、DE-A 100 53 086、WO 01/96271中所述,或如DE-A 10 2004 032 129及其等效專利中所述進行自產物氣體混合物2吸收及/或冷凝移除丙烯酸。有利移除方法亦為文獻WO 04/063138、WO 04/35514、DE-A 102 43 625及DE-A 102 35 847中所述之方法。大體上,亦可在第一分離區自產物氣體混合物2中冷凍分離出丙烯酸。

因此在本發明之方法中亦可藉由大量不同熱分離方法之大量不同組合在下游分離區2中進行進一步自凝相移除丙烯酸直至所要的丙烯酸純度，其取決於分離區1中所採用之程序，且取決於經選擇用於部分氧化作用且因此決定其他次要組份譜(反應溫度、選定之惰性稀釋氣體、選定之催化劑、起始反應氣體混合物1中反應物之含量及莫耳比等)之特定方法條件。舉例而言，此等方法可為萃取、解吸收、結晶、精餾、共沸蒸餾、共沸精餾、蒸餾及/或汽提方法之組合。

應瞭解在分離區1、2中進行之所有方法步驟在抑制聚合作用之情況下進行。程序可如所引用之先前技術中所述之程序。二苯并-1,4-噻嗪(PTZ)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-OH-TEMPO)及對甲氧基苯酚(MEHQ)假定全部可用丙烯酸方法穩定器中之突出位置。舉例而言，其可各單獨或成對或作為三種物質之混合物為根據本發明待結晶處理之含有丙烯酸之液相P之一部分。存在於液相P中之聚合作用抑制劑之總量以存在於其中之丙烯酸計通常為0.001至2重量%。

本發明之方法之有利條件之原因在於其以相當簡單之方式製備含較少丙酸或不含丙酸之丙烯酸，而不必需為此目的在分離區2中結晶移除丙烯酸。

最後，應再次強調至少一部分剩餘在丙烯酸自產物氣體混合物2轉化為凝相(在分離區1中)中之殘氣可循環(作為循環氣體)進入第一反應階段及/或進入第二反應階段。

若適當，此循環氣體可包含未轉化之丙烯。然而較佳根據本發明，可將存在於起始反應氣體混合物1中之丙烯添加至循環氣體中到至少25 mol%之程度，更佳到至少50 mol%之程度，更佳到至少75 mol%之程度，通常到至少85 mol%之程度，或到至少90或至少95 mol%之程度且在一些情況下甚至到100 mol%之程度，作為不同於循環氣體之粗製丙烯。

當存在於起始反應氣體混合物1中之丙烯係至少部分自部分脫氫作用(例如經勻相及/或非勻相催化，在分子氧存在下及/或無分子氧下)饋送給起始反應氣體混合物1(通常伴隨在部分脫氫作用中未轉化之丙烷)時，至少一部分剩餘在丙烯酸自產物氣體混合物2轉化為凝相中之殘氣可再循環進入丙烷之部分脫氫作用。

此外，應強調本發明包含其中用於製備丙烯酸之本發明之方法隨後以一種用於自由基聚合(尤其用於製備超吸水聚丙烯酸及/或其經部分或完全中和之鹼金屬(較佳Na)鹽)之方法的方法，其中將根據本發明製備之丙烯酸經自由基聚合以製備聚合物。

本發明亦包含用於製備丙烯酸之本發明之方法繼之以用於製備丙烯酸酯之方法的方法，該製備丙烯酸酯之方法中(通常在酸催化作用下)以醇類(較佳為烷醇類，更佳為C₁-至C₁₂-烷醇)酯化根據本發明製備之丙烯酸。

酯化作用之方法又可繼之以用於自由基聚合作用之方法，該聚合方法中將以此方法製備之丙烯酸酯聚合。

【實施方式】

實例及比較性實例

I. 在無環丙烷情況下及在環丙烷存在下丙烯至丙烯酸之兩階段非勻相催化部分氧化

A) 反應裝置之一般實驗配置

第一氧化作用階段(第一反應階段)之反應器

反應器由不銹鋼夾套圓筒(由圓柱外部容器環繞之圓柱導管)組成。壁厚始終為2至5 mm。

外部圓筒之內徑為91 mm。導管之內徑約為60 mm。

在頂部及底部，夾套圓筒分別以蓋及底座封閉(concluded)。

圓柱容器之導管中容納催化劑管(總長度400 cm，內徑26 mm，外徑30 mm，壁厚2 mm，不銹鋼)以便其在各情況下在其上端及下端恰好經蓋及底座突出(以密封方式)。將熱交換介質(由53重量%之硝酸鉀、40重量%之亞硝酸鈉及7重量%之硝酸鈉組成之鹽熔體)封入圓柱容器中。為確保圓柱容器內在催化劑管整個長度(400 cm)上的催化劑管外壁上的極均一熱邊界條件，藉助於螺旋漿式泵以循環方式泵入熱交換介質。

附著於外部夾套之電加熱器將熱交換介質之溫度調節至所要程度。此外，存在空氣冷卻。

反應器填充物：經第一階段反應器觀察到，第一階段反應器之鹽熔體及填充氣體混合物係以同流方式傳導。填充氣體混合物在底部進入

第一階段反應器。在各情況下在 165°C 之溫度下將其傳導進入反應管中。

鹽熔體以溫度 T^{in} 在底部進入圓柱導管且以比 T^{in} 高至多 2°C 之溫度 T^{out} 在頂部離開圓柱導管。

調整 T^{in} 以始終產生在第一氧化階段之出口處單程中為 $97.8 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ 之丙烯轉化率。

催化劑管填充物：

(自下至上) A部分：長度 90 cm

直徑為 4-5 mm 之塊滑石球之預備床。

B部分：長度 100 cm

催化劑填充物為 30 重量%之幾何形狀為 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑)之塊滑石環與 70 重量%之來自 C 部分之無支撐催化劑的勻相混合物。

C部分：長度 200 cm

催化劑填充物為根據 DE-A 100 46 957 之實例 1 之環狀 ($5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} = \text{外徑} \times \text{長度} \times \text{內徑}$) 無支撐催化劑 (化學計量： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)。

D部分：長度 10 cm

幾何形狀為 $7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑)之塊滑石環之下游床

中間冷卻及中間氧饋入(純 O_2 作為第二氣體)

為中間冷卻之目的(間接藉助於空氣)，將離開第一固定床反應器之產物氣體混合物1傳導經過一連接管(長度40 cm，內徑26 mm，外徑30 mm，壁厚2 mm，不銹鋼，由1 cm絕緣物質纏繞)上，該連接管經中心安裝至20 cm之長度，以幾何形狀為7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑)之塊滑石環之惰性床填充且直接法蘭連接於第一階段催化劑管上。

產物氣體混合物1始終在 $>T^{in}$ 之溫度下進入連接管(第一階段)且在高於 $200^{\circ}C$ 且低於 $270^{\circ}C$ 之溫度下離開連接管。

在連接管之末端，將產物氣體混合物1之壓力級的分子氧計量入經冷卻產物氣體混合物1中。將所得氣體混合物(用於第二氧化作用階段之填充氣體混合物)直接傳導進入第二階段催化劑管，上述連接管同樣用其另一端法蘭連接至該催化劑管。計量入之分子氧之量使存在於所得氣體混合物中之 O_2 與存在於所得氣體混合物中之丙烯醛之莫耳比為1.3。

第二氧化作用階段(第二反應階段)之反應器

使用與第一氧化作用階段之設計相同之設計的催化劑管固定床反應器。經反應器觀察到，鹽熔體及填充氣體混合物以同流方式傳導。鹽熔體在底部進入，填充氣體混合物同樣在底部進入。調整鹽熔體之入口溫度 T^{in} 以始終產生在第二氧化作用階段之出口處單程中為 99.3 ± 0.1 mol%之丙烯醛轉化率。鹽熔體之 T^{out} 始終比 T^{in} 高至多 $2^{\circ}C$ 。

催化劑管填充物(自下至上)為：

A部分：長度 70 cm

幾何形狀為 7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)
之塊滑石環之上游床

B部分：長度 100 cm

催化劑填充物為 30 重量%之幾何形狀為 7 mm×3 mm×4 mm (外徑×長度×內徑)之塊滑石環與 70 重量%之來自 C 部分之經塗佈催化劑的勻相混合物。

C部分：長度 200 cm

催化劑填充物為根據 DE-A 10046928 之製備實例 5 之環狀(7 mm×3 mm×4 mm=外徑×長度×內徑)經塗佈催化劑(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)。

D部分：長度 30 cm

直徑為 4-5 mm 之塊滑石球之下游床。

B) 作為第一氧化作用階段之起始反應氣體混合物 1 之組成之函數達成結果(將丙烯裝載量設置為 150 l (STP)/l·h；丙烯酸形成之選擇率(經兩個反應階段評估，以轉化之丙烯計)始終為 ≥ 94 mol%)。

第一氧化作用階段之氣體混合物起始反應之組成大體為(以起始反應氣體混合物 1 之總體積計)：

6.3 體積%之丙烯，

28 體積%之丙烷，

X 體積%之環丙烷，

10.8 體積%之 O_2 ，

5 體積 % 之 H_2O 及 ,

作為剩餘物之 N_2 。

藉由以預先形成、冷卻至 4°C 且以氫醌抑制聚合之冷凝物直接冷卻將所形成之丙烯酸自產物氣體混合物 2 冷凝下來。下表展示以存在於冷凝物中之丙烯酸之量計，存在於冷凝物中之丙酸之量的重量比例 Y 作為存在於起始反應氣體混合物 1 中之環丙烷之量 X^* 之函數，但在本文中以相對於存在於起始反應氣體混合物中之丙烯之莫耳量之 mol% 報導。

表

X^* (mol%)	Y (ppm 重量)
0.063	483
0.95	1114

2005 年 12 月 22 日申請之美國臨時專利申請案第 60/752,369 號以文獻引用的方式併入本專利申請案中。

關於上述教示，自本發明之數個改變及偏離為可能的。

因此可假設本發明在所附專利申請範圍之範疇內可以不同於本文特定描述之方式來進行。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於在不存在作為惰性稀釋氣體之丙烷的情況下將丙烯非勻相催化部分氣相氧化為丙烯酸之方法，該方法中在起始反應氣體混合物中，大體避免作為雜質之環丙烷且額外將粗製丙烯用作丙烯源。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

十、申請專利範圍：

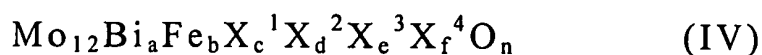
1. 一種用於丙烯至丙烯酸之非勻相催化部分氣相氧化的方法，在該方法中，在第一反應區，包含作為反應物之丙烯及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 O_2 ： C_3H_6 莫耳比 ≥ 1 之該分子氧及該丙烯的起始反應氣體混合物 1 首先在第一反應階段在高溫下傳導經過其中之催化劑具有至少一種包含 Mo、Fe 及 Bi 之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第一催化劑床，以致以單程穿過該催化劑床的丙烯轉化率 ≥ 90 mol% 且丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成之伴隨選擇率 S^{AC} 總共 ≥ 80 mol%，視需要，藉由直接冷卻或藉由間接冷卻或藉由直接及間接冷卻降低離開該第一反應階段之該產物氣體混合物 1 之溫度，且視需要，將呈分子氧或惰性氣體或分子氧及惰性氣體形式之第二氣體添加至產物氣體混合物 1 中，且接著包含作為反應物之丙烯醛及分子氧及作為惰性稀釋氣體之至少丙烷且包含 O_2 ： C_3H_4O 莫耳比 ≥ 0.5 之該分子氧及該丙烯醛之產物氣體混合物 1 作為起始反應氣體混合物 2 在第二反應階段在高溫下且在產物氣體混合物 2 形成下傳導經過其中之催化劑具有至少一種包含 Mo 及 V 之多金屬氧化物作為活性組合物的至少一個第二催化劑床，以致以單程穿過該催化劑床的該丙烯醛轉化率 ≥ 95 mol% 且經兩個反應階段評估之丙烯酸形成之選擇率 S^{AA} 以經轉化之丙烯計 ≥ 70 mol%，其中起始反應氣體混合物 1 以存在於其中之丙烷之莫耳量計包含 ≤ 3 mol% 之環丙烷且係

在額外使用粗製丙烯下獲得。

2. 如請求項1之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯醛轉化率 ≥ 96 mol%。
3. 如請求項1之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯醛轉化率 ≥ 97 mol%。
4. 如請求項1之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯醛轉化率 ≥ 98 mol%。
5. 如請求項1之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯醛轉化率 ≥ 99 mol%。
6. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≤ 2 mol%之環丙烷。
7. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≤ 1 mol%之環丙烷。
8. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≤ 0.2 mol%之環丙烷。
9. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≤ 0.15 mol%之環丙烷。
10. 如請求項1至5中任一項之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯轉化率 ≥ 92 mol%。
11. 如請求項1至5中任一項之方法，其中以單程穿過該催化劑床之該丙烯轉化率 ≥ 94 mol%。
12. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合

物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≥ 10 molppb之環丙烷。

13. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≥ 50 molppb之環丙烷。
14. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1以存在於其中之丙烷之量計包含 ≥ 1 molppm之環丙烷。
15. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該至少一種包含Mo、Fe及Bi之多金屬氧化物為通式IV之一



其中

X^1 = 鎳及/或鈷，

X^2 = 鈹、鹼金屬及/或鹼土金屬，

X^3 = 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、鉍、鉛及/或鎢，

X^4 = 矽、鋁、鈦及/或鋳，

a = 0.5至5，

b = 0.01至5，

c = 0至10，

d = 0至2，

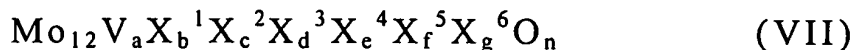
e = 0至8，

f = 0至10及

n = 由IV中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

16. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該至少一種包含Mo

及V之多金屬氧化物為通式VII之一



其中

$\text{X}^1 = \text{W}、\text{Nb}、\text{Ta}、\text{Cr}$ 及/或 Ce ，

$\text{X}^2 = \text{Cu}、\text{Ni}、\text{Co}、\text{Fe}、\text{Mn}$ 及/或 Zn ，

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 及/或 Bi ，

$\text{X}^4 =$ 一或多種鹼金屬，

$\text{X}^5 =$ 一或多種鹼土金屬，

$\text{X}^6 = \text{Si}、\text{Al}、\text{Ti}$ 及/或 Zr ，

$a =$ 1至6，

$b =$ 0.2至4，

$c =$ 0.5至18，

$d =$ 0至40，

$e =$ 0至2，

$f =$ 0至4，

$g =$ 0至40及

$n =$ 由VII中除氧外之元素的價數及頻率所決定之數。

17. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該至少一個第一催化劑床之體積比活性在起始反應氣體混合物1之流向中的流動路線之長度上增加至少一次。
18. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該至少一個第二催化劑床之該體積比活性在起始反應氣體混合物2之該流向中的該流動路線之長度上增加至少一次。

19. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該至少一個第一催化劑床為一固定床且其丙烯裝載量 $\geq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 250 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。
20. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含6至13體積%之丙烯。
21. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 >0 至35體積%之 H_2O 。
22. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 ≥ 0.01 體積%之丙烷。
23. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 ≥ 1 體積%之丙烷。
24. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 ≥ 5 至 ≤ 70 體積%之丙烷。
25. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 ≥ 0.01 體積%之 CO_2 。
26. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1包含 ≥ 1 體積%之 N_2 。
27. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該丙烯酸在分離區1中藉由轉化為凝相而自產物氣體混合物2移除。
28. 如請求項27之方法，其中該丙烯酸係藉由吸收措施自產物氣體混合物2轉化為該凝相。
29. 如請求項27之方法，其中該丙烯酸係藉由冷凝措施自產物氣體混合物2轉化為該凝相。
30. 如請求項27之方法，其中該丙烯酸係藉由吸收及冷凝措

施自產物氣體混合物2轉化為該凝相。

31. 如請求項28之方法，其中所用之該吸收劑為水或水溶液。
32. 如請求項27之方法，其中該丙烯酸係在分離區2中使用至少一種熱分離方法自在分離區1中獲得之該凝相移除。
33. 如請求項27之方法，其中使剩餘在該丙烯酸自產物氣體混合物2轉化為凝相中之至少一部分殘氣再循環進入該第一反應階段及/或進入該第二反應階段中。
34. 如請求項1至5中任一項之方法，其中存在於起始反應氣體混合物1中之該丙烯係至少部分自丙烷之部分脫氫作用饋送給起始反應氣體混合物1。
35. 如請求項34之方法，其中使剩餘在該丙烯酸自產物氣體混合物2轉化為該凝相中之至少一部分該殘氣再循環進入丙烷之該部分脫氫作用。
36. 如請求項1至5中任一項之方法，其後接著一用於製備聚合物之方法，於該製備聚合物之方法中使藉由如請求項1至35中任一項之方法製備之丙烯酸聚合。
37. 如請求項1至5中任一項之方法，其後接著一用於製備丙烯酸酯之方法，於該製備丙烯酸酯之方法中將藉由如請求項1至35中任一項之方法製備之丙烯酸以醇酯化。
38. 如請求項37之方法，其後接著一用於製備聚合物之方法，於該製備聚合物之方法中使藉由如請求項37之方法製備之丙烯酸酯聚合。

39. 如請求項1至5中任一項之方法，其中起始反應氣體混合物1已經由添加作為粗製丙烯之組成的方法所需之丙烯而獲得，該粗製丙烯由 ≥ 90 重量%之量的丙烯所組成及 ≥ 97 重量%之量的丙烷與丙烯所組成。