



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029964 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：098142232 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 10 日  
(51)Int. Cl. : C07C45/52 (2006.01) C07C47/22 (2006.01)  
C07C45/86 (2006.01) C07C57/055 (2006.01)  
(30)優先權：2008/12/24 美國 61/203,554  
2009/11/20 美國 12/592,182  
(71)申請人：羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)  
美國  
(72)發明人：柏肯 里奧那 愛德華 二世 BOGAN, LEONARD EDWARD JR. (US)；希法隆  
馬克 安東尼 SILVANO, MARK ANTHONY (US)  
(74)代理人：洪武雄；陳昭誠  
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

---

(54)名稱

用以自甘油製造丙烯醛的方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF ACROLEIN FROM GLYCEROL

(57)摘要

本發明係關於藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，該方法係藉由下列步驟進行：製備將催化劑懸浮於包括一種或多種乙烯基聚合物及甘油之有機溶劑中的混合物；再將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使該甘油脫水形成丙烯醛。該乙烯基聚合物係選自聚烯烴、聚苯乙烯、及其混合物所組成之群組。該聚烯烴可為聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯、或其混合物。該丙烯醛可於催化劑(如混合金屬氧化物)存在下進行氣相氧化作用以製造丙烯酸。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029964 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：098142232 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 10 日  
(51)Int. Cl. : C07C45/52 (2006.01) C07C47/22 (2006.01)  
C07C45/86 (2006.01) C07C57/055 (2006.01)  
(30)優先權：2008/12/24 美國 61/203,554  
2009/11/20 美國 12/592,182  
(71)申請人：羅門哈斯公司(美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)  
美國  
(72)發明人：柏肯 里奧那 愛德華 二世 BOGAN, LEONARD EDWARD JR. (US)；希法隆  
馬克 安東尼 SILVANO, MARK ANTHONY (US)  
(74)代理人：洪武雄；陳昭誠  
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

---

(54)名稱

用以自甘油製造丙烯醛的方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF ACROLEIN FROM GLYCEROL

(57)摘要

本發明係關於藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，該方法係藉由下列步驟進行：製備將催化劑懸浮於包括一種或多種乙烯基聚合物及甘油之有機溶劑中的混合物；再將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使該甘油脫水形成丙烯醛。該乙烯基聚合物係選自聚烯烴、聚苯乙烯、及其混合物所組成之群組。該聚烯烴可為聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯、或其混合物。該丙烯醛可於催化劑(如混合金屬氧化物)存在下進行氣相氧化作用以製造丙烯酸。

## 六、發明說明：

本發明主張申請於 2008 年 12 月 24 日之美國臨時申請案第 61/203,554 號之優先權。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛及丙烯酸之方法。

### 【先前技術】

丙烯酸(AA)目前於商業上係藉由丙烯之兩步驟催化性氧化反應製得。更近期但尚未商業化的技術係藉由丙烷之催化性氧化反應製造丙烯酸。丙烯為石油衍生物，且其價格反映了石油的日益缺乏與價格上揚。衍生自石油或天然氣液體之丙烷成為便捷的燃料，且其價格也因為其在能源生產中使用作為石油燃料的替代品而上揚。丙烯與丙烷皆為非再生性資源。期望找到用於製造丙烯酸之再生性原料。

柴油燃料可藉由天然脂肪及油類之轉酯化反應而由再生性物質製得。甲醇之轉酯化反應係產生脂肪酸甲基酯(亦稱為 FAME 或生質柴油)及甘油。以該種方法製造之甘油的量已經超過需求，且預計該“未充分利用”甘油的量會增加。期望找到一種該甘油的用途。甘油亦為多種油類及脂肪之水解作用副產物，且亦可由肥皂製程所產生之廢液獲得。

於氣相或液相將甘油脫水成丙烯醛已為習知。已將多種酸使用於催化該反應，包括礦物酸、硫酸氫鉀、沸石、Nafion 複合材料及改質之氧化鋯。請見例如美國專利案第

2,042,224 號、美國專利案第 2,558,520 號、美國專利案第 5,387,720 號及美國專利案公開第 US2006/092272 號。於甘油之液相脫水製程中，可將該催化劑懸浮於有機液體中，如烷烴(alkane)或烷烴之混合物(如十六烷或石蠟)。於該液相製程中，部分溶劑係經由蒸餾與水分離而進入丙烯醛產物中，因此該溶劑之分離與回收是必要的。這不僅使該製程複雜化且增加了生產成本，而且由於丙烯醛在該溶劑中具有一定的溶解度因而使部分丙烯醛在該製程中損失掉。亦已知丙烯醛於高溫(如於甘油之脫水作用期間所使用之溫度)下具有高度反應性，因此長時間暴露於該反應混合物之熱將導致所欲之丙烯醛產物的損失。因此，迅速自反應混合物中移除丙烯醛產物對於最大化丙烯醛產率而言是相當重要的。

該氣相反應在大量水(如含 20 重量%或更少甘油之水溶液)存在下進行時通常最具有選擇性。隨著進料中甘油比例的增加，形成甘油醚二聚物及寡聚物之副反應的發生更加頻繁，從而降低了丙烯醛總產率。甘油濃度僅為 20%的甘油水溶液之脫水作用係需要相對較大的反應器以提供特定的生產力，因而增加了資金及操作費用。另外，據美國專利案第 5,387,720 號所述，儘管使用含有大於 40 重量%甘油之甘油水溶液仍可發生脫水作用，但是甘油濃度較高時該反應之丙烯醛選擇性以及催化劑之使用壽命將顯著減少，因此建議使用含有 10 至 25 重量%甘油之甘油濃度。

國際專利申請案公開第 WO 2006/092272 號揭示了將

0.1 至 90% 甘油溶液脫水成丙烯醛，再將丙烯醛氣相氧化成 AA。該脫水反應係使用漢密特酸度 (Hammett acidity)  $H_0$  為 +2 至 -3 之催化劑進行液相反應，使用漢密特酸度  $H_0$  為 -3 至 -8.2 之催化劑進行氣相反應。雖然該專利申請案討論了將甘油經液相脫水作用形成丙烯醛，但並未提及使用有機溶劑。

美國專利案第 2,558,520 號提供了一種於受支撐之酸性催化劑或無水磷系催化劑上使用石蠟 (烷烴) 烴類作為溶劑而使甘油經液相脫水作用形成丙烯醛之製程。已知小部分石蠟溶劑會與該丙烯醛產物一起蒸餾出。

日本未經審查之專利申請案公開第 JP 2006-290815 號揭示了於溶劑中使用漢密特酸度  $H_0$  為 +3.3 至 -5.6 的固體酸催化劑進行甘油之液相脫水作用。該申請案提供了使用硫酸氫鉀作為催化劑之實施例，且溶劑包括烷烴及石蠟。

本發明係藉由使用具有適當分子量之一種或多種乙烯基聚合物的熔體 (melt) 作為液體溶劑而解決上述問題。該反應可如使用烷烴或石蠟之方式進行，但溶劑並不會隨丙烯醛產物蒸餾出。因此，排除了上述產物分離、溶劑回收及產率損失等問題。此外，亦可將更加濃縮之甘油水溶液 (即大於約 20 重量% 甘油) 使用作為該製程之進料。

#### 【發明內容】

本發明係提供藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，包括：a) 製備下列者之混合物：i) 懸浮於有機溶劑中之催化劑，該有機溶劑包括一種或多種乙烯基聚合

物；以及 ii) 甘油；以及接著 b) 將該混合物混合並加熱至 110°C 至 350°C 之間以使甘油脫水並形成丙烯醛。以該甘油之總重量為基準計，該甘油可包括 40 重量%至 100 重量%之甘油，餘量為水。該一種或多種乙烯基聚合物係選自聚烯烴及聚苯乙烯所組成之群組。

該混合物亦可包括聚合反應抑制劑，其可選自下列所組成之群組：苯醌(“BQ”)、4-羥基-TEMPO(“4HT”)、吩噻吡(phenothiazine)(“PTZ”)、對苯二酚(hydroquinone)(“HQ”)、甲基對苯二酚(“MeHQ”)、銅金屬、及其混合物。

該催化劑係選自硫酸氫鹽、焦硫酸鹽、及其混合物所組成之群組，例如硫酸氫鉀、焦硫酸鉀、及其混合物。

該一種或多種乙烯基聚合物於反應溫度下具有不大於約 12 帕\*秒(Pa\*s)之黏度，且可選自下列所組成之群組：聚烯烴、聚苯乙烯、及其混合物。適當之聚烯烴可為例如，但不限於，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯等。

本發明亦提供用於自甘油製造丙烯酸之方法，包括：  
a) 藉由申請專利範圍第 1 項之方法進行甘油之液相脫水以製造丙烯醛；以及 b) 將該丙烯醛進行氣相氧化以製造丙烯酸。該丙烯醛之氣相氧化作用可於混合金屬氧化物催化劑存在下進行。

### 【實施方式】

一般而言，本發明包括將甘油脫水成丙烯醛且係於液

相製程中進行，該製程使用硫酸鹽、焦硫酸鹽或硫酸氫鹽作為催化劑，該催化劑懸浮於包括一種或多種乙烯基聚合物之有機溶劑中。

舉例而言，第 1A 族元素(如鋰、鈉、鉀等)之硫酸氫鹽及焦硫酸鹽為適用於該脫水反應之催化劑。已發現硫酸氫鉀、焦硫酸鉀、及其混合物為特佳之催化劑。

適用之乙烯基聚合物包括聚烯烴(如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯等)、聚苯乙烯、及其混合物。於該聚烯烴中，發現聚乙烯及聚丙烯特別適合使用作為乙烯基聚合物溶劑。該有機溶劑可包括單一類型之乙烯基聚合物或多於一種類型之乙烯基聚合物的混合物。再者，該乙烯基聚合物或乙烯基聚合物之混合物應比石蠟更不易揮發，例如在大氣壓力下具有大於 400°C 之沸點。然而，具有適當低蒸氣壓之溶劑可能太過於黏稠而不適合用作將甘油經液相脫水以形成丙烯醛之反應介質。因此，舉例而言，建議該乙烯基聚合物或乙烯基聚合物之混合物於反應溫度時的黏度可達到約 12.0 帕-秒 (Pa\*s)，例如，但不限於，達到約 5.0 Pa\*s。

以該甘油之總重量為基準計，該甘油可包括介於 10 重量%至 100 重量%間之甘油，餘量為水。舉例而言，以該甘油溶液之總重量為基準計，該甘油濃度可，但不限於，介於 20 重量%至 100 重量%之間，或介於 40 重量%至 100 重量%之間，或介於 50 重量%至 100 重量%之間，甚或介於 50 重量%至 85 重量%之間。

該有機溶劑為液體，其包括一種類型之乙烯基聚合物或多於一種類型之乙烯基聚合物的混合物之熔體。典型係在添加甘油之前將該一種或多種乙烯基聚合物之熔體加熱至介於約 100°C 至 150°C 間之溫度以形成熔體。該乙烯基聚合物熔體之黏度有可能太高，導致反應混合物太黏稠而使該脫水反應無法有效地進行。已知當加熱時，聚烯烴將降解成較低分子量及較低黏度之聚烯烴。因此，當使用一種或多種聚烯烴時，可在添加甘油之前加熱該聚烯烴熔體以降解該聚烯烴直至該熔體之黏度降低至足以使該脫水反應進行為止。之後，可藉由添加自由基抑制劑來安定該聚烯烴以防止降解。

以該聚烯烴溶劑為基準計，所使用之催化劑的濃度應介於 1 重量%至 40 重量%之間，例如，(以該聚烯烴溶劑為基準計)介於 1 重量%至 30 重量%之間，或介於 5 重量%至 20 重量%之間，或介於 6 重量%至 20 重量%之間，甚或介於 10 重量%至 15 重量%之間。

丙烯醛為反應性非常強的分子，若不迅速冷卻或轉換成丙烯酸，丙烯醛會輕易地與醇類反應以形成醛醇 (aldol)，或者會輕易地與自身反應而形成乙烯基或狄爾斯-亞德 (Diels-Alder) 加成反應產物。若不注意而允許進行該加成反應，將形成難以處理的黑色固體 (有時稱為“聚丙烯醛 (disacryl)”)。抑制該現象的唯一可實施方法為儘快地自熱中移除該丙烯醛產物或將該丙烯醛產物轉換為例如丙烯酸。為了促使從受熱之反應混合物中蒸餾並移除該丙

烯醛產物，可將空氣或氮氣噴灑於反應器中。已發現若使用其他溶劑(如石蠟或低級烷烴)，該噴灑步驟將傾向於使更多溶劑與該丙烯醛產物一起蒸餾出。有鑑於此問題，將乙烯基聚合物使用作為溶劑係有利的，因為即使在脫水反應過程中使用該噴灑步驟，該乙烯基聚合物溶劑實質上並不會與該丙烯醛產物一起蒸餾出。

將甘油經液相脫水作用形成丙烯酸之反應可於任何適於容納、加熱及蒸餾該液體反應混合物(包括甘油、催化劑及乙烯基聚合物溶劑)之容器中進行。舉例而言，但不限於，連續攪拌槽反應器(CSTR)或刮膜式蒸發器(wiped film evaporator)(WFE，亦稱為薄膜刮式蒸餾器(thin-film wiping still))或甚至擠壓機中，可輕易地於催化蒸餾型容器內進行上述脫水反應及蒸餾反應。

當依據本發明之方法於擠壓機中進行甘油之液相脫水作用時，適當之擠壓機可具有通常為圓柱形之桶，該桶之一端為進料口，另一端為擠壓出口，且該桶在位於該入口與擠壓出口中間還具有加料口(addition port)與排氣口(vent port)。加料口典型在該入口與該排氣口之間，該擠壓出口在所有口的下游最遠處。實際上，係將一種或多種乙烯基聚合物(溶劑)及選定之催化劑提供至進料口並通過該擠壓機之桶。甘油係透過加料口導入，而丙烯醛係透過排氣口移除。由於產物丙烯醛具有揮發性，因此經由排氣口移除丙烯醛係實用且有效的。可將離開該擠壓口之擠出的乙烯基聚合物回收至擠壓機之進料口。

由於甘油(280°C)與丙烯醛(53°C)之間的沸點差異非常大，因此可於相對低的溫度下進行液相脫水作用，而該相對低的溫度可允許丙烯醛產物之連續蒸餾。例如，將甘油、催化劑及乙烯基聚合物溶劑混合且維持在介於150°C至350°C間之反應溫度，如介於200°C至300°C之間，或介於220°C至280°C之間。

用以製造丙烯醛的甘油液相脫水作用亦可於減壓下(如於700毫米汞柱(mm Hg)(0.92大氣壓(atm)))進行以促進該丙烯醛之蒸餾及移除，並且使該反應朝向丙烯醛生成之方向移動。

另外，一種或多種聚合反應抑制劑可包含於該甘油-催化劑-溶劑混合物中，以抑制該丙烯醛產物之聚合。再者，已觀察到該乙烯基聚合物溶劑在高溫(例如於該脫水製程所使用之溫度)下會降解。因此，抑制劑可用於防止或最小化該乙烯基聚合物透過降解之損失。適當的聚合反應抑制劑包括一種或多種下列化合物：對苯二酚(HQ)；4-甲氧基酚(MEHQ)；4-乙氧基酚；4-丙氧基酚；4-丁氧基酚；4-庚氧基酚；對苯二酚單苯甲基醚；1,2-二羥基苯；2-甲氧基酚；2,5-二氯對苯二酚；2,5-二-第三丁基對苯二酚；2-乙醯基對苯二酚；對苯二酚單苯甲酸酯(hydroquinone monobenzoate)；1,4-二巯基苯；1,2-二巯基苯；2,3,5-三甲基對苯二酚；4-胺基酚；2-胺基酚；2-N,N-二甲基胺基酚；2-巯基酚；4-巯基酚；鄰苯二酚單丁基醚；4-乙基胺基酚；2,3-二羥基苯乙酮；鄰苯三酚-1,2-二甲基醚；2-

甲基硫酚；第三丁基鄰苯二酚；二-第三丁基氮氧化物  
 (di-tert-butyl nitroxide)；二-第三戊基氮氧化物  
 (di-tert-amyl nitroxide)；2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基氧基  
 (2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidinyloxy)；4-羥基  
 -2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基氧基；4-側氧基-2, 2, 6, 6-四甲基  
 -哌啶基氧基；4-二甲基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基氧  
 基；4-胺基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基氧基；4-乙醇氧基  
 -2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基氧基；2, 2, 5, 5-四甲基-吡咯啶基  
 氧基(2, 2, 5, 5-tetramethyl-pyrrolidinyloxy)；3-胺基  
 -2, 2, 5, 5-四甲基-吡咯啶基氧基；2, 2, 5, 5-四甲基-1-氧雜  
 -3-氮雜環戊基-3-氧基  
 (2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-oxa-3-azacyclopentyl-3-oxy)  
 ；2, 2, 5, 5-四甲基-3-吡咯啶基-1-氧基-3-羧酸；  
 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-八甲基-1, 4-二氮雜環己基-1, 4-二氧  
 基；4-亞硝基酚鹽；2-亞硝基酚；4-亞硝基酚；銅金屬；  
 二甲基二硫代胺基甲酸銅；二乙基二硫代胺基甲酸銅；二  
 丁基二硫代胺基甲酸銅；水楊酸銅；亞甲藍；鐵；啡噻吡  
 (PTZ)；3-側氧基啡噻吡；5-側氧基啡噻吡；啡噻吡二聚物；  
 1, 4-苯二胺；N-(1, 4-二甲基戊基)-N'-苯基-1, 4-苯二  
 胺；N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基-1, 4-苯二胺；N-亞硝  
 基苯基羥胺及其鹽；一氧化氮；亞硝基苯；苯醌；或其異  
 構體。特別適用之抑制劑為典型的自由基抑制劑，包括，  
 但不限於，苯醌(“BQ”)、4-羥基-TEMPO(“4HT”)、啡  
 噻吡(“PTZ”)、對苯二酚(“HQ”)、甲基對苯二酚

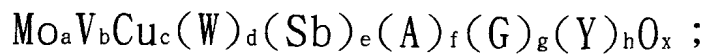
(“MeHQ”)、銅金屬、及其混合物。例如，可在將甘油與溶劑-催化劑混合物組合之前將該抑制劑添加至該溶劑-催化劑混合物中，或添加至甘油進料中。所用抑制劑之有效量的確定係取決於反應條件以及預期將存在於該脫水反應混合物中的甘油及丙烯醛之量，該抑制劑之有效量可由本領域中具有通常知識者輕易地計算出。

已發現，當使用乙烯基聚合物(如聚烯烴或聚苯乙烯)作為該催化劑之溶劑時，只有極少量的乙烯基聚合物溶劑隨著丙烯醛產物一起從該混合物蒸餾出。實際上，乙烯基聚合物溶劑實質上並沒有與該丙烯醛產物一起蒸餾出。

亦發現，某些但不是所有的聚矽氧烷也適合使用作為該有機溶劑。由於聚矽氧烷並非乙烯基單體，因此用於選擇適當的聚矽氧烷之參數亦不相同。儘管某些聚矽氧烷為很好的有機溶劑，但其他聚矽氧烷可能太過黏稠而無法使脫水反應進行。

該丙烯醛可藉由本技術領域之習知方法轉化成丙烯酸。舉例而言，但不限於，可於混合金屬氧化物存在下及於 $180^{\circ}\text{C}$ 至 $420^{\circ}\text{C}$ 之溫度下(如 $200^{\circ}\text{C}$ 至 $390^{\circ}\text{C}$ 間)進行丙烯醛之催化性氣相氧化反應。適當的混合金屬氧化物為本領域中具有通常知識者所熟知，其包括，但不限於，鉬-釩系化合物、鈮-磷-銻系化合物及鈷-鐵-鈹-鎢-鉬-鋅系化合物。

例如，已知具有下列經驗式之催化劑組成物可催化丙烯醛之氣相轉化作用以形成丙烯酸：



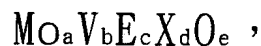
其中，A 為選自鹼金屬元素及鉈之至少一種元素；G 為選自鹼土金屬及鋅之至少一種元素；Y 為選自 Nb、Mn、Fe、Co、Ge、Sn、As、Ce、Ti 及 Sm 之至少一種元素；O 為氧；且其中，a、b、c、d、e、f、g、h 及 x 為各元素 Mo、V、Cu、W、Sb、A、G、Y 及 O 之相對原子比，其中 a 為 12，b 為 0.5 至 12，c 小於或等於 6，d 為 0.2 至 10，e 為正數且小於或等於 10，f 為 0 至 0.5，g 為 0 至 1，h 為正數且小於 6，以及 x 為由其他元素之氧化態所決定的正數值。

另一適用於將丙烯醛氧化成丙烯酸之適當的鉬-鈳系混合金屬氧化物係以下列經驗式表示：



其中，X 為選自鋅及鈳所組成群組之至少一種元素，Y 為選自鎂、鈣、鋇及鉍所組成群組之至少一種元素，關於下標 a、b、c、d、e 及 f，當 a 為 12 時，b=1 至 14， $0 < c \leq 12$ ， $0 < d \leq 6$ ， $0 < e \leq 10$ ，以及 f=0 至 3； $2.0 < (\text{Cu}+\text{X}) \leq 10.0$  且  $0.25 \leq (\text{Cu}/\text{X}) \leq 6.0$ 。

又一適用於將丙烯醛氧化成丙烯酸之適當的鉬-鈳系混合金屬氧化物係以下列經驗式表示：



其中，Mo 為鉬，V 為鈳，E 為選自碲及銻所組成群組之至少一種元素，以及 X 為選自下列所組成群組之至少一種元素：鈳、鉍、鈳、鋁、鋅、鉻、錳、鐵、Rh、鎳、鉑、鈹、鈷、As、Ge、錫、鋰、鈉、鉀、銻、鎂、鈣、鉍、銀、

鉛及磷；且當  $a=1$  時， $b=0.01$  至  $1.0$ ， $c=0.01$  至  $1.0$ ， $d=0.01$  至  $1.0$ ， $e$  係取決於所述其他元素之氧化態。

另外，已知具有下列經驗式之催化劑組成物可催化丙烯醛之氣相轉化作用以形成丙烯酸：



其中， $a$ 、 $b$ 、 $c$  及  $d$  為各元素 Pd、P、Sb 及 O 之相對原子比，其中，當  $a$  為 1 時， $b$  為 1 至 42， $c$  為 0 至 15， $d$  本身為由其他元素之總價數所決定之數值。

需注意，範圍之端點被認為是明確的，且被認可將此技術領域中具有通常知識者認知範圍內之該等端點的公差範圍內之其他值併入，該等其他值包括但不限於彼等與本發明相關之各端點無顯著差異者（換言之，端點係解釋為合併有『大約』、『接近』或『鄰近』各端點之其他值）。本文所列舉之範圍及比例限值可組合使用。舉例而言，若特定參數之範圍列舉為 1 至 20 及 5 至 15，則應理解範圍 1 至 5、1 至 15、5 至 20 或 15 至 20 亦為該參數範圍所預期及內含者。

該乙烯基聚合物熔體之黏度係藉由平行板方法測量。更特定言之，下列實施例所記述之黏度係於 TA Instruments ARES-LS 流變儀上，使用直徑 50 毫米 (mm) 之平行板夾具測量。該板之零點位置係在裝載樣品之前於所欲之測試溫度下測定，且所有測試所使用的樣品間隙為 0.5 mm。在固定間隙之前使樣品融化於較低的板上以消除氣泡。於動態頻率掃描模式下以 500 弧度/秒 (rad/s) 至 1

rad/s 之頻率，於對數標尺上每 10 格增加 6 個等距格之速度測試樣品。對該樣品施加 10% 之應力。該流體之複合黏度在低於 100 rad/s 之頻率下通常不變，因此將所有低於 100 rad/s 之頻率的複合黏度值平均以獲得所記述之黏度值。

本發明之方法的具體應用現在將敘述於下列比較例及實施例之內文中，該等比較例及實施例之參數與結果係列於下表 1 中。

## 實施例

### 比較例 1

在裝配有攪拌器、具有冷凝器之 Dean-Stark 分離器 (trap) 以及表面上進料入口 (above-surface feed inlet) 之四頸圓底燒瓶中，將 13.75 g 高密度聚乙烯 (Aldrich, MFI 42 公克/10 分鐘 (g/10 min) 於 190°C / 2.16 公斤 (kg)) 及 3.0 g 硫酸氫鉀於 700 mm Hg 之控制壓力下加熱至 240°C 並同時攪拌。該混合物太黏稠而不易攪拌。

### 比較例 2

在裝配有攪拌器、具有冷凝器之 Dean-Stark 分離器以及表面上進料入口之四頸圓底燒瓶中，將 13.75 g 聚乙烯 (Aldrich, 重量平均分子量 “Mw” 4000, 數目平均分子量 “Mn” 1700, 於 125°C 之黏度 = 0.15 帕\*秒 (Pa\*s)) 及 3.0 g 硫酸氫鉀於 700 mm Hg 之控制壓力下加熱至 240°C 並同時攪拌。以 8.0 毫升/小時 (ml/hr) 之速度將 33.53 g 之 50 重量% (“w/w”) 的甘油水溶液添加至燒瓶中。於冷凝器中

有大量溶劑與丙烯醛產物一起蒸餾出。

### 實施例 1

在裝配有攪拌器、具有冷凝器之 Dean-Stark 分離器、進氣口(流速 19.8 標準立方釐米, “sccm”)以及表面下進料入口(sub-surface feed inlet)之四頸圓底燒瓶中, 將 19.9 g 線型低密度聚乙烯(LLDPE, Aldrich, 重量平均分子量 “Mw” 35000, 數目平均分子量 “Mn” 7700, 於 150°C 之黏度=78 泊(P), MFI 2250 g/10 min 於 190°C /2.16 kg) 及 3.0 g 硫酸氫鉀於 700 mm Hg 之控制壓力下加熱至 240 °C 並同時攪拌。將導向 Dean-Stark 分離器之側臂隔絕。以 5.0 ml/hr 之速度將 27.32 g 之 80 % w/w 的甘油水溶液(含有 1000 份/百萬份 (“ppm”) 4-羥基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基氧基 (“4HT”) 及 1000 ppm 苯醌(BQ))添加至燒瓶中。冷凝器或任何分離器中皆沒有聚集之固體。甘油轉化率為 97.1%, 丙烯醛產率為 73.2%, 碳統計計量(carbon accountability)為 87.9%, 以及質量統計計量(mass accountability)為 99.8%。

### 實施例 2

在裝配有攪拌器、具有冷凝器之 Dean-Stark 分離器、進氣口(流速 23.3 sccm)以及表面下進料入口之四頸圓底燒瓶中, 將 101.3 g 線型低密度聚乙烯(LLDPE, Aldrich, Mw 15000, Mn 5500, 於 150°C 之黏度=37.2 P)及 15.4 g 硫酸氫鉀於 700 mm Hg 之控制壓力下加熱至 240°C 並同時攪拌。將導向 Dean-Stark 分離器之側臂隔絕。以 25.7

ml/hr 之速度將 128.05 g 之 80 % w/w 的甘油水溶液(含有 1000 ppm 4-羥基-TEMPO (4HT)及 1000 ppm 苯醌(BQ))添加至燒瓶中。冷凝器或任何分離器中皆沒有聚集固體。甘油轉化率為 92.7%，丙烯醛產率為 71.1%，碳統計計量為 86.7%，以及質量統計計量為 99.5%。

### 實施例 3

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯(PP, Aldrich, Mw 19600, Mn 5400, 於 190°C 之黏度=23 P)。甘油轉化率為 63.5%，丙烯醛產率為 33.7%，碳統計計量為 74.8%，以及質量統計計量為 99.2%。

### 實施例 4

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯(PP, Aldrich, Mw 14000, Mn 3700, 於 190°C 之黏度=10 P)。甘油轉化率為 76.8%，丙烯醛產率為 43.4%，碳統計計量為 71.5%，以及質量統計計量為 98.9%。

### 實施例 5

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為同排聚丙烯(isotactic polypropylene) (PP, Aldrich, Mw 12000, Mn 5000, 於 190°C 之黏度=6.0 P)。甘油轉化率為 90.6%，丙烯醛產率為 71.7%，碳統計計量為 88.5%，以及質量統計計量為 98.6%。

### 比較例 3

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為全氟聚醚(Fomblin Y 06/6)。甘油轉化率為 95.7%，丙烯醛產率為

47.3%，碳統計計量為 58.7%，以及質量統計計量為 98.9%。  
部分溶劑(或溶劑分解產物)與產物一起蒸餾出。

#### 比較例 4

以比較例 2 之相同製程實施，除了溶劑為石蠟  
(Aldrich, 熔點(m. p.)73 至 80°C)(如 JP 2006-290815A  
所揭示)。甘油轉化率為 99.4%，丙烯醛產率僅為 32.1%，  
碳統計計量為 39.5%，以及質量統計計量為 82.2%。大量溶  
劑與產物一起蒸餾出。

#### 實施例 6

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(Metocene 650Y, LyondellBasell, MFI 1800 g/10 min @  
230 °C /2.16 kg)，壓力為大氣壓，溫度為 265°C。甘油轉  
化率為 97.5%，丙烯醛產率為 72.8%，碳統計計量為 89.8%，  
以及質量統計計量為 99.2%。

#### 實施例 7

以實施例 8 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(Metocene 650X, LyondellBasell, MFI 1200 g/10 min @  
230 °C /2.16 kg)。甘油轉化率為 97.4%，丙烯醛產率為  
68.9%，碳統計計量為 84.2%，以及質量統計計量為 98.4%。

#### 實施例 8

以實施例 8 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(PP3746G, Exxon-Mobil, MFI 1500 g/10 min @ 230°C /2.16  
kg)。甘油轉化率為 98.1%，丙烯醛產率為 68.8%，碳統計  
計量為 73.7%，以及質量統計計量為 98.8%。

### 實施例 9

以實施例 8 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯 (PP3546G, Exxon-Mobil, MFI 1200 g/10 min @ 230°C /2.16 kg)。甘油轉化率為 99.3%，丙烯醛產率為 68.7%，碳統計計量為 82.0%，以及質量統計計量為 99.3%。

### 比較例 5

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚乙烯 (LLDPE, DNDA1082, Dow Chemical, MFI 140 g/10 min @ 190 °C /2.16 kg)。因為溶劑太黏稠，故該操作未能完成。

### 實施例 10

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚苯乙烯 (Polysciences, catalogue. no. 23637, MW 800 至 5000)。甘油轉化率為 88.9%，丙烯醛產率為 69.0%，碳統計計量為 89.2%，以及質量統計計量為 97.7%。

表 1. 溶劑特性及效能概述

實施例	聚合物	黏度/溫度	MFI(g/10 min)(190 °C/2.16 kg)	MFI(g/10 min)(230 °C/2.16 kg)	甘油轉化率(%)	丙烯醛產率(%)	平行板黏度(Pa·s)		
							220°C	240°C	260°C
比較例1	聚乙烯		42		太黏稠		132.6	98.4	73.7
比較例2	聚乙烯	1.5 P/ 125°C			蒸餾物				
1	聚乙烯	78 P/ 150°C	2250		97.1	73.2	1.67	1.23	0.88
2	聚乙烯	37.2 P/ 150°C	—		92.7	71.1	0.73	0.49	0.36
3	聚丙烯	23 P/ 190°C			63.5	33.7	1.06	0.74	0.48
4	聚丙烯	10 P/ 190°C			76.8	43.4	0.47	0.31	0.23
5	聚丙烯	6.0 P/ 190°C			90.6	71.7	0.30	0.23	0.19
6	聚丙烯			1800	97.5	72.8	3.91	2.57	1.29
7	聚丙烯			1200	97.4	68.9	6.03	3.94	2.49
8	聚丙烯			1500	98.1	68.8	7.97	4.90	4.04
9	聚丙烯			1200	99.3	68.7	11.45	7.17	4.74
10	聚苯乙烯				88.9	69.0			
比較例4	全氟聚醚				95.7	47.3			
比較例5	聚乙烯		140		太黏稠		27.62	19.37	14.25

### 實施例 11-於擠壓機之反應

於雙螺桿反向旋轉式擠壓機(如 0.8" Welding Engineers 雙螺桿擠壓機或 Werner-Pfleiderer ZDS-L 28) (設置有用於導入固態形式聚合物(如顆粒、小球或粉末)之進料口、加料口或用於在高壓下導入甘油或甘油水溶液

(10 至 99% w/w 甘油)之口、經電氣加熱或在 5 個(1 至 10)不同區域內裝有油之擠壓機桶身、用作聚合物之出口的模具、以及排氣口或實質上於大氣壓或真空下操作且位於最後一個區域之口)中，將 15% w/w (0.1 至 50%) 硫酸氫鉀(或類似物)催化劑、1000 ppm 苯醌(或其他適當的抑制劑)及 Metocene 650Y 聚丙烯(或其他適當的聚烯烴或聚苯乙烯)之混合物經由進料口導入。

經由僅位於非導程螺桿段(non-flighted screw section)(混合段(compounder))(該螺桿段形成氣封以阻止甘油試劑流回至進料口)之後的加料口將甘油或甘油水溶液(10 至 99% w/w 甘油)導入擠壓機桶身。未反應的試劑以及反應器中的揮發性產物與副產物係自排氣口移除。聚合物與催化劑之混合物係透過出口或模具以熔體形式離開擠壓機，且可以熔體形式或於冷卻及粒化或製成小球之後回收至進料口。下表 2 係根據本發明提供適當的擠壓製程參數。

表 2

聚合物進料速度 (g/min)	甘油濃度	甘油進料速度 (g/min)	擠壓機轉速(rpm)	平均桶溫 (°C)	甘油轉化率 (%)	丙烯酸產率 (%)
50	80	1	300	260	90	80
10 至 100	10 至 100	0.05 至 50	100 至 500	200 至 350		

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98142232

G0K 47/2 (2006.01)

※ 申請日：98.12.10

※IPC 分類：G0K 47/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G0K 47/26 (2006.01)

用以自甘油製造丙烯醛的方法 G0K 57/055 (2006.01)

PROCESS FOR PRODUCTION OF ACROLEIN FROM GLYCEROL

二、中文發明摘要：

本發明係關於藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，該方法係藉由下列步驟進行：製備將催化劑懸浮於包括一種或多種乙烯基聚合物及甘油之有機溶劑中的混合物；再將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使該甘油脫水形成丙烯醛。該乙烯基聚合物係選自聚烯烴、聚苯乙烯、及其混合物所組成之群組。該聚烯烴可為聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯、或其混合物。該丙烯醛可於催化劑(如混合金屬氧化物)存在下進行氣相氧化作用以製造丙烯酸。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for producing acrolein by liquid phase dehydration of glycerol by preparing a mixture of a catalyst suspended in an organic solvent comprising one or more vinyl polymers and glycerol; and then mixing and heating the mixture to between 150°C and 350°C to dehydrate the glycerol and form acrolein. The vinyl polymers are selected from the group consisting of polyolefins, polystyrene, and mixtures thereof. The polyolefins may be polyethylene, polypropylene, polybutylene, polyisobutylene, polyisoprene, polypentene, or mixtures thereof. The acrolein may be subjected to vapor phase oxidation in the presence of a catalyst, such as a mixed metal oxide, to produce acrylic acid.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，包括：
  - a) 製備下列者之混合物：
    - i) 懸浮於有機溶劑中之催化劑，該有機溶劑包括一種或多種乙烯基聚合物；以及
    - ii) 甘油；以及
  - b) 將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使甘油脫水形成丙烯醛。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，以該甘油之總重量為基準計，該甘油包括 40 重量%至 100 重量%之甘油，餘量為水。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該催化劑係選自硫酸氫鹽、焦硫酸鹽、及其混合物所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該催化劑係選自硫酸氫鉀、焦硫酸鉀、及其混合物所組成之群組。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機溶劑於反應溫度下具有不大於 12.0 Pa\*s 之黏度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一種或多種乙烯基聚合物係個別選自下列所組成之群組：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯、聚苯乙烯、及其混合物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該一種或多種乙烯基聚合物係個別選自下列所組成之群組：聚乙烯、聚

丙烯、聚苯乙烯、及其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該混合物係加熱至 220°C 至 280°C 之間的溫度。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該製備混合物之步驟復包括將聚合反應抑制劑添加至該催化劑及有機溶劑，其中，該聚合反應抑制劑包括選自下列所組成群組之至少一種化合物：苯醌(“BQ”)、4-羥基-TEMPO(“4HT”)、啡噻吡(“PTZ”)、對苯二酚(“HQ”)、甲基對苯二酚(“MeHQ”)、銅金屬、及其混合物。
10. 一種自甘油製造丙烯酸之方法，包括：
  - a) 藉由申請專利範圍第 1 項之方法將甘油經液相脫水以製造丙烯醛；以及
  - b) 將該丙烯醛經氣相氧化以製造丙烯酸。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，將該丙烯醛經氣相氧化以製造丙烯酸之步驟 b) 係於混合金屬氧化物催化劑存在下進行。

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

0.1 至 90% 甘油溶液脫水成丙烯醛，再將丙烯醛氣相氧化成 AA。該脫水反應係使用漢密特酸度 (Hammett acidity)  $H_0$  為 +2 至 -3 之催化劑進行液相反應，使用漢密特酸度  $H_0$  為 -3 至 -8.2 之催化劑進行氣相反應。雖然該專利申請案討論了將甘油經液相脫水作用形成丙烯醛，但並未提及使用有機溶劑。

美國專利案第 2,558,520 號提供了一種於受支撐之酸性催化劑或無水磷系催化劑上使用石蠟(烷烴)烴類作為溶劑而使甘油經液相脫水作用形成丙烯醛之製程。已知小部分石蠟溶劑會與該丙烯醛產物一起蒸餾出。

日本未經審查之專利申請案公開第 JP 2006-290815 號揭示了於溶劑中使用漢密特酸度  $H_0$  為 +3.3 至 -5.6 的固體酸催化劑進行甘油之液相脫水作用。該申請案提供了使用硫酸氫鉀作為催化劑之實施例，且溶劑包括烷烴及石蠟。

本發明係藉由使用具有適當分子量之一種或多種乙烯基聚合物的熔體 (melt) 作為液體溶劑而解決上述問題。該反應可如使用烷烴或石蠟之方式進行，但溶劑並不會隨丙烯醛產物蒸餾出。因此，排除了上述產物分離、溶劑回收及產率損失等問題。此外，亦可將更加濃縮之甘油水溶液 (即大於約 20 重量% 甘油) 使用作為該製程之進料。

#### 【發明內容】

本發明係提供藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，包括：a) 製備下列者之混合物：i) 懸浮於有機溶劑中之催化劑，該有機溶劑包括一種或多種乙烯基聚合

物；以及 ii) 甘油；以及接著 b) 將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使甘油脫水並形成丙烯醛。以該甘油之總重量為基準計，該甘油可包括 40 重量%至 100 重量%之甘油，餘量為水。該一種或多種乙烯基聚合物係選自聚烯烴及聚苯乙烯所組成之群組。

該混合物亦可包括聚合反應抑制劑，其可選自下列所組成之群組：苯醌(“BQ”)、4-羥基-TEMPO(“4HT”)、吩噻吡(phenothiazine)(“PTZ”)、對苯二酚(hydroquinone)(“HQ”)、甲基對苯二酚(“MeHQ”)、銅金屬、及其混合物。

該催化劑係選自硫酸氫鹽、焦硫酸鹽、及其混合物所組成之群組，例如硫酸氫鉀、焦硫酸鉀、及其混合物。

該一種或多種乙烯基聚合物於反應溫度下具有不大於約 12 帕\*秒(Pa\*s)之黏度，且可選自下列所組成之群組：聚烯烴、聚苯乙烯、及其混合物。適當之聚烯烴可為例如，但不限於，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯等。

本發明亦提供用於自甘油製造丙烯酸之方法，包括：  
a) 藉由申請專利範圍第 1 項之方法進行甘油之液相脫水以製造丙烯醛；以及 b) 將該丙烯醛進行氣相氧化以製造丙烯酸。該丙烯醛之氣相氧化作用可於混合金屬氧化物催化劑存在下進行。

### 【實施方式】

一般而言，本發明包括將甘油脫水成丙烯醛且係於液

ml/hr 之速度將 128.05 g 之 80 % w/w 的甘油水溶液(含有 1000 ppm 4-羥基-TEMPO (4HT)及 1000 ppm 苯醌(BQ))添加至燒瓶中。冷凝器或任何分離器中皆沒有聚集固體。甘油轉化率為 92.7%，丙烯醛產率為 71.1%，碳統計計量為 86.7%，以及質量統計計量為 99.5%。

### 實施例 3

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯(PP, Aldrich, Mw 19600, Mn 5400, 於 190°C 之黏度=23 P)。甘油轉化率為 63.5%，丙烯醛產率為 33.7%，碳統計計量為 74.8%，以及質量統計計量為 99.2%。

### 實施例 4

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯(PP, Aldrich, Mw 14000, Mn 3700, 於 190°C 之黏度=10 P)。甘油轉化率為 76.8%，丙烯醛產率為 43.4%，碳統計計量為 71.5%，以及質量統計計量為 98.9%。

### 實施例 5

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為同排聚丙烯(isotactic polypropylene) (PP, Aldrich, Mw 12000, Mn 5000, 於 190°C 之黏度=6.0 P)。甘油轉化率為 90.6%，丙烯醛產率為 71.7%，碳統計計量為 88.5%，以及質量統計計量為 98.6%。

### 比較例 3

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為全氟聚醚(Fomblin Y 06/6)。甘油轉化率為 95.7%，丙烯醛產率為

47.3%，碳統計計量為 58.7%，以及質量統計計量為 98.9%。  
部分溶劑(或溶劑分解產物)與產物一起蒸餾出。

#### 比較例 4

以比較例 2 之相同製程實施，除了溶劑為石蠟  
(Aldrich, 熔點(m. p.)73 至 80°C)(如 JP 2006-290815A  
所揭示)。甘油轉化率為 99.4%，丙烯醛產率僅為 32.1%，  
碳統計計量為 39.5%，以及質量統計計量為 82.2%。大量溶  
劑與產物一起蒸餾出。

#### 實施例 6

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(Metocene 650Y, LyondellBasell, MFI 1800 g/10 min @  
230 °C /2.16 kg)，壓力為大氣壓，溫度為 265°C。甘油轉  
化率為 97.5%，丙烯醛產率為 72.8%，碳統計計量為 89.8%，  
以及質量統計計量為 99.2%。

#### 實施例 7

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(Metocene 650X, LyondellBasell, MFI 1200 g/10 min @  
230 °C /2.16 kg)。甘油轉化率為 97.4%，丙烯醛產率為  
68.9%，碳統計計量為 84.2%，以及質量統計計量為 98.4%。

#### 實施例 8

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯  
(PP3746G, Exxon-Mobil, MFI 1500 g/10 min @ 230°C /2.16  
kg)。甘油轉化率為 98.1%，丙烯醛產率為 68.8%，碳統計  
計量為 73.7%，以及質量統計計量為 98.8%。

**實施例 9**

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚丙烯 (PP3546G, Exxon-Mobil, MFI 1200 g/10 min @ 230°C/2.16 kg)。甘油轉化率為 99.3%，丙烯醛產率為 68.7%，碳統計計量為 82.0%，以及質量統計計量為 99.3%。

**比較例 5**

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚乙烯 (LLDPE, DNDA1082, Dow Chemical, MFI 140 g/10 min @ 190 °C/2.16 kg)。因為溶劑太黏稠，故該操作未能完成。

**實施例 10**

以實施例 2 之相同製程實施，除了溶劑為聚苯乙烯 (Polysciences, catalogue. no. 23637, MW 800 至 5000)。甘油轉化率為 88.9%，丙烯醛產率為 69.0%，碳統計計量為 89.2%，以及質量統計計量為 97.7%。

表 1. 溶劑特性及效能概述

實施例	聚合物	黏度/溫度	MFI(g/10 min)(190 °C/2.16 kg)	MFI(g/10 min)(230 °C/2.16 kg)	甘油轉化率(%)	丙烯酸產率(%)	平行板黏度(Pa·s)		
							220°C	240°C	260°C
比較例1	聚乙烯		42		太黏稠		132.6	98.4	73.7
比較例2	聚乙烯	1.5 P/ 125°C			蒸餾物				
1	聚乙烯	78 P/ 150°C	2250		97.1	73.2	1.67	1.23	0.88
2	聚乙烯	37.2 P/ 150°C	—		92.7	71.1	0.73	0.49	0.36
3	聚丙烯	23 P/ 190°C			63.5	33.7	1.06	0.74	0.48
4	聚丙烯	10 P/ 190°C			76.8	43.4	0.47	0.31	0.23
5	聚丙烯	6.0 P/ 190°C			90.6	71.7	0.30	0.23	0.19
6	聚丙烯			1800	97.5	72.8	3.91	2.57	1.29
7	聚丙烯			1200	97.4	68.9	6.03	3.94	2.49
8	聚丙烯			1500	98.1	68.8	7.97	4.90	4.04
9	聚丙烯			1200	99.3	68.7	11.45	7.17	4.74
10	聚苯乙烯				88.9	69.0			
比較例4	全氟聚醚				95.7	47.3			
比較例5	聚乙烯		140		太黏稠		27.62	19.37	14.25

## 實施例 11-於擠壓機之反應

於雙螺桿反向旋轉式擠壓機(如 0.8" Welding Engineers 雙螺桿擠壓機或 Werner-Pfleiderer ZDS-L 28) (設置有用於導入固態形式聚合物(如顆粒、小球或粉末)之進料口、加料口或用於在高壓下導入甘油或甘油水溶液

(10 至 99% w/w 甘油)之口、經電氣加熱或在 5 個(1 至 10)不同區域內裝有油之擠壓機桶身、用作聚合物之出口的模具、以及排氣口或實質上於大氣壓或真空下操作且位於最後一個區域之口)中，將 15% w/w (0.1 至 50%) 硫酸氫鉀(或類似物)催化劑、1000 ppm 苯醌(或其他適當的抑制劑)及 Metocene 650Y 聚丙烯(或其他適當的聚烯烴或聚苯乙烯)之混合物經由進料口導入。

經由僅位於非導程螺桿段(non-flighted screw section)(混合段(compounder))(該螺桿段形成氣封以阻止甘油試劑流回至進料口)之後的加料口將甘油或甘油水溶液(10 至 99% w/w 甘油)導入擠壓機桶身。未反應的試劑以及反應器中的揮發性產物與副產物係自排氣口移除。聚合物與催化劑之混合物係透過出口或模具以熔體形式離開擠壓機，且可以熔體形式或於冷卻及粒化或製成小球之後回收至進料口。下表 2 係根據本發明提供適當的擠壓製程參數。

表 2

聚合物進料速度 (g/min)	甘油濃度	甘油進料速度 (g/min)	擠壓機轉速(rpm)	平均桶溫 (°C)	甘油轉化率 (%)	丙烯酸產率 (%)
50	80	1	300	260	90	80
10 至 100	10 至 100	0.05 至 50	100 至 500	200 至 350		

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種藉由甘油之液相脫水作用製造丙烯醛之方法，包括：
  - a) 製備下列者之混合物：
    - i) 懸浮於有機溶劑中之催化劑，該有機溶劑包括一種或多種乙烯基聚合物；以及
    - ii) 甘油；以及
  - b) 將該混合物混合並加熱至 150°C 至 350°C 之間以使甘油脫水形成丙烯醛。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，以該甘油之總重量為基準計，該甘油包括 40 重量%至 100 重量%之甘油，餘量為水。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該催化劑係選自硫酸氫鹽、焦硫酸鹽、及其混合物所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該催化劑係選自硫酸氫鉀、焦硫酸鉀、及其混合物所組成之群組。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機溶劑於反應溫度下具有不大於 12.0 Pa\*s 之黏度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一種或多種乙烯基聚合物係個別選自下列所組成之群組：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚異戊二烯、聚戊烯、聚苯乙烯、及其混合物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該一種或多種乙烯基聚合物係個別選自下列所組成之群組：聚乙烯、聚

丙烯、聚苯乙烯、及其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該混合物係加熱至 220°C 至 280°C 之間的溫度。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該製備混合物之步驟復包括將聚合反應抑制劑添加至該催化劑及有機溶劑，其中，該聚合反應抑制劑包括選自下列所組成群組之至少一種化合物：苯醌(“BQ”)、4-羥基-TEMPO(“4HT”)、吩噻吡(“PTZ”)、對苯二酚(“HQ”)、甲基對苯二酚(“MeHQ”)、銅金屬、及其混合物。
10. 一種自甘油製造丙烯酸之方法，包括：
  - a) 藉由申請專利範圍第 1 項之方法將甘油經液相脫水以製造丙烯醛；以及
  - b) 將該丙烯醛經氣相氧化以製造丙烯酸。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，將該丙烯醛經氣相氧化以製造丙烯酸之步驟 b) 係於混合金屬氧化物催化劑存在下進行。