



(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 201332959 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101138161

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : C07C51/215 (2006.01)

C07C51/25 (2006.01)

C07C57/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/18 美國

61/548,372

(71)申請人：羅姆暨翰斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：韓 史考特 HAN, SCOTT (US)；費利克 克里斯多夫 D FRICK, CHRISTOPHER D. (US)；克瑞特契托夫 狄崔 A KRAPCHETOV, DMITRI A. (RU)；馬特納克 丹尼爾 J MARTENAK, DANIEL J. (US)；魁羅斯 尼爾森 I QUIROS, NELSON I. (US)；唐尼利 提摩西 J DONNELLY, TIMOTHY J. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

用於處理廢氣之方法

METHOD FOR TREATING WASTE GAS

(57)摘要

一種後處理反應器，其係用於將廢棄丙烷轉化為丙烯酸。



(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 201332959 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101138161

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : C07C51/215 (2006.01)

C07C51/25 (2006.01)

C07C57/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/18 美國

61/548,372

(71)申請人：羅姆暨翰斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：韓 史考特 HAN, SCOTT (US)；費利克 克里斯多夫 D FRICK, CHRISTOPHER D. (US)；克瑞特契托夫 狄崔 A KRAPCHETOV, DMITRI A. (RU)；馬特納克 丹尼爾 J MARTENAK, DANIEL J. (US)；魁羅斯 尼爾森 I QUIROS, NELSON I. (US)；唐尼利 提摩西 J DONNELLY, TIMOTHY J. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

用於處理廢氣之方法

METHOD FOR TREATING WASTE GAS

(57)摘要

一種後處理反應器，其係用於將廢棄丙烷轉化為丙烯酸。

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：101138161

※ 申請日：101.10.17

※IPC 分類：

C07C 51/215

51/25 (2006.01)

57/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於處理廢氣之方法

METHOD FOR TREATING WASTE GAS

二、中文發明摘要：

一種後處理反應器，其係用於將廢棄丙烷轉化為丙烯酸。

三、英文發明摘要：

A finishing reactor is employed to convert waste propane into acrylic acid.

四、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：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【相關申請案之交叉引用】

本申請案主張 2011 年 10 月 18 日申請之臨時申請案第 61/548,372 號之優先權，該案以全文引用的方式併入本文中。

發明背景

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自尾氣及廢氣流產生 α -, β -不飽和羧酸之方法。

【先前技術】

製造丙烯酸之當前商用方法使用兩步方法，首先將丙烯轉化為丙烯醛且隨後將丙烯醛轉化為丙烯酸。吸收塔將殘餘尾氣自液體產物部分地分離，該吸收塔典型地緊跟反應器之後。此尾氣（稱為吸收器尾氣（AOG））具有廣泛範圍之潛在組成，但主要含有來自氧化反應之未反應氣體。

高純度的化學或聚合物等級之丙烯目前用作商用方法之原料。丙烯且尤其是高純度丙烯之成本預計未來將大幅度提高，且存在要求使用較低等級之丙烯流（例如來自煉油廠之 FCC 裝置）製造丙烯酸的經濟誘因。然而，使用含有較高含量之不希望有的丙烷之丙烯流會產生關於 AOG 組成物之疑難狀況，AOG 組成物通常被輸送作為廢氣處理，例如輸送至熱氧化器中。諸如以下之問題使得含有丙烷之丙烯進料之使用存在困難：（1） C_3 煙之燃燒損失，（2）產生更多的 CO_2 廢氣，及（3）熱氧化器之超載。

此外，於化學等級丙烯中之丙烷不會與自丙烯商業製造丙烯酸中所用的習知催化劑反應。然而，丙烷佔據反應區中之空間，因此降低反應器之總容量。因此，雖然使用較低等級之丙烯存在經濟優勢，但相應的容量損失等於丙烯之丙烷含量。商用化學等級之丙烯可具有多達 7 重量%丙烷，因此所得容量損失在世界一流水平之氧化機組（world-class oxidation train）中可為顯著的。

將需要用於製造羧酸之經改良之習知丙烯方法，其可使用低純度丙烯原料操作。此外，若經改良之習知方法能夠將 AOG 中之未反應丙烷轉化為丙烯酸產物以減少容量損失之負面影響，則此將為有利的。

【發明內容】

本發明為一種包含以下之方法：

（A）使包含氧氣、丙烷及丙烯之氣體與至少一種催化劑在足以將丙烯至少部分轉化為包含丙烯酸之最終產物的反應條件下接觸；

（B）將該最終產物饋送至分離塔中，其中該最終產物被分成富有丙烯酸之液流及包含體積比為 99.9:0.1 至 95:5 之丙烷與丙烯的氣態副產物流；

（C）使該氣態副產物流與氧氣在催化劑存在下在足以使丙烷至少部分轉化為丙烯酸之反應條件下接觸。

出人意料地發現，可藉由處理含有低濃度丙烷的 AOG 進料而獲得丙烯酸之優良產率。

【實施方式】

該方法涉及將丙烯氧化為丙烯酸，且進一步涉及將 AOG 中之丙烷氧化為丙烯酸。該方法可以一步或兩步完成丙烯氧化。兩步法涉及將丙烯氧化為丙烯醛，及將丙烯醛氧化為丙烯酸。一步法包含將丙烯直接氧化為丙烯酸。如上文所提及，化學或聚合物等級之丙烯通常用於製備丙烯酸。本發明方法適宜地能夠使用較低純度之含有丙烯之氣體作為該方法之進料。該方法包括後處理反應器以將 AOG 中之未反應丙烷轉化為丙烯酸。

如本文所用，「一」(“a”, “an”)、「該」、「至少一個」及「一或多個」可互換使用。術語「包含」、「包括」及其變體在說明書與申請專利範圍中出現時不具有限制性意義。因此，例如，水性組成物包括「一(a)」疏水性聚合物之顆粒可解釋為意謂該組成物包括「一或多種(one or more)」疏水性聚合物之顆粒。

同樣在本文中，由端點敘述之數值範圍包括所有包含在該範圍內的數字(例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

同樣在本文中，數值範圍及/或數值之敘述，包括申請專利範圍中之此等敘述，可被視為包括術語「約」。在此等情況下，術語「約」係指實質上與本文所述者相同的數值範圍及/或數值。

基於本發明之目的，與一般技術者所理解的一致，應理解，數值範圍意欲包括並支持該範圍中所包括的所有可能的子範圍。舉例而言，1 至 100 之範圍意欲傳達自 1.01

至 100、自 1 至 99.99、自 1.01 至 99.99、自 40 至 60、自 1 至 55 等。

高純度之烴進料不為本文所揭示之方法所必需。烴類之混合物可購得，或可獲自諸如蒸汽裂解及流體催化裂解之商用方法。丙烯與丙烷之混合物為用於所揭示方法之較佳烴原料。舉例而言（但不限於），在丙烷與丙烯之混合物中，丙烷可以烴原料中的丙烷與丙烯之總重量計至少 0.1 重量%至 95 重量%，較佳 0.5 重量%至 10 重量%或甚至 0.5 重量%至 5 重量%之量存在。

含氧氣體向反應系統提供分子氧。如本文所用，術語「含氧氣體」係指包含 0.01%至 100%氧氣之任何氣體，包括例如空氣。雖然含氧氣體可為純氧氣體，但使用諸如空氣之含氧氣體通常更經濟，這是因為不特別需要 100% O₂ 純度。

適合的稀釋氣體包括（但不限於）以下一或多者：一氧化碳、二氧化碳、氮氣、氫氣、氬氣及其混合物。初始進料氣體(烴):(氧氣):(稀釋氣體):(H₂O)之起始物質的適合莫耳比將為例如(1):(0.1 至 10):(0 至 20):(0.2 至 70)，例如，包括但不限於(1):(1 至 5.0):(0 至 10):(5 至 40)。

可用於當前 2 步丙烯氧化商用方法之任何適合催化劑可用於第一及第二反應。第一催化劑可用於第一反應，亦即將丙烯轉化為丙烯醛，且第二催化劑可用於第二反應，亦即將丙烯醛轉化為丙烯酸。或者，丙烯氧化催化劑可與用於第一及第二反應之催化劑基本上相同。因此，用於 2

步丙烯氧化之催化劑在各步驟中可相同或不同。催化劑宜包含混合金屬氧化物。如此項技術中所熟知，催化劑可單獨使用，或亦可與載體或支撐物（諸如不限於二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、鋁矽酸鹽或矽藻土）一起使用。此外，催化劑可模製成適於反應系統規模之適當形狀及/或粒度。催化劑之特定形狀或幾何結構在與本發明相關時不受特別限制。催化劑之選擇、其形狀、尺寸及填料方法根據在此項技術中具有普通知識之人員熟知之方法完成。舉例而言，用於多種汽相氧化反應之適合催化劑在美國專利 6,383,978、6,403,525、6,407,031、6,407,280、6,461,996、6,472,552、6,504,053、6,589,907 及 6,624,111 中充分描述。許多適合催化劑可購得。

用於第一及第二反應之一般條件如下：反應溫度可在 200°C 至 700°C 範圍內變化，但宜在 200°C 至 550°C 之範圍內，例如 300°C 至 450°C，或甚至 350°C 至 400°C；汽相反應器中之氣體每小時空間速度宜在 100 至 10,000 小時⁻¹ 範圍內，例如 300 至 6,000 小時⁻¹，或甚至 300 至 2,000 小時⁻¹；與催化劑之平均接觸時間可為 0.01 至 10 秒或更長，但宜在 0.1 至 10 秒範圍內，例如 2 至 6 秒；反應區之壓力宜在 0 至 791 kPa 壓力計（0 至 100 psig）範圍內，諸如不超過 446 kPa 壓力計（50 psig）。

在本發明之一個具體實例中，丙烯向丙烯酸之轉化步驟可在含有催化劑之反應器系統中實現，該系統藉由丙烯氧化以一步產生丙烯酸。適合的催化劑充分描述於先前技

術中，諸如美國專利 6,653,253 及 6,812,366。

本發明涉及使用一種後處理反應器，其藉由氧化存在於 AOG 中之丙烷而產生丙烯酸。後處理反應器位於吸收器下游。送至後處理反應器中之進料亦可包括來自其他方法/廢氣來源的含有丙烷之氣體。

將 AOG 廢氣組成物送至後處理反應器中。此組成物可根據前面的一或多個反應器之操作而變化，但其宜包含以送至後處理反應器之氣體的體積計 0.1 至 8 vol% 丙烷，較佳 0.5% 至 5% 丙烷。

送至後處理反應器之進料氣體之組成可根據熟習此項技術者已知之參數而變化。舉例而言，送至後處理反應器之一或多種進料流可如下：以送至後處理反應器之進料流之總體積計，含量在 0.1 vol% 與 8 vol% 之間，諸如在 1 vol% 與 3 vol% 之間的丙烷；含量在 1 vol% 與 50 vol% 之間，諸如在 5 vol% 與 25 vol% 之間的氧氣；及含量在 1 vol% 與 50 vol% 之間，諸如在 5 vol% 與 25 vol% 之間的水（蒸汽）。

用於後處理反應器中之催化劑為能夠將丙烷轉化為丙烯酸之催化劑且可為 Mo/V/Te/Nb 混合金屬氧化物。許多適合催化劑可購得。適合催化劑之實例揭示於美國專利 7,553,986 中。

用於後處理反應之反應系統可為固定床系統或流體化床系統。舉例而言，可使用固定床反應器，其使用具有熱移除能力之殼管式熱交換器組態。另一可能的固定床系統將為簡易的絕熱填充床反應器，其優勢在於成本較低。目

標丙烷轉化條件及預期的相應熱釋放可用於確定最佳反應系統組態。鑒於反應為放熱反應的事實，可使用流體化床系統，由此易於控制反應溫度。

在後處理反應器中之丙烷氧化可在最大化丙烯酸產率之條件下進行，且該等條件已為熟習此項技術者所熟知。用於後處理反應器之一般條件如下：反應溫度可在 200°C 至 700°C 範圍內變化，但宜在 200°C 至 550°C 之範圍內，例如 300°C 至 450°C，或甚至 350°C 至 400°C；汽相反應器中之氣體每小時空間速度宜在 100 至 10,000 小時⁻¹ 範圍內，例如 300 至 6,000 小時⁻¹，或甚至 300 至 2,000 小時⁻¹；與催化劑之平均接觸時間可為 0.01 至 10 秒或更長，但宜在 0.1 至 10 秒範圍內，例如 2 至 6 秒；反應區之壓力宜在 0 至 791 kPa 壓力計（0 至 100 psig）範圍內，諸如不超過 446 kPa 壓力計（50 psig）。

在本發明之一個具體實例中，來自後處理反應器之排放氣體可與主反應階段之排放氣體合併以回收由此形成之丙烯酸。在本發明之一個具體實例中，排放氣體可直接導引至吸收塔中。在一個具體實例中，後處理反應器排放氣體中之丙烯酸可使用若干接觸冷凝器設計中之任一者進行分離，該等接觸冷凝器設計能夠根據組成將氣態產物流分離成多個流，諸如將氣態輸出流分離成主要含有一或多種所要反應產物之第一流及主要含有未反應物質及副產物之第二流。此副產物流可隨後被直接或與適合的燃料氣合併送至燃燒塔（flare）或熱氧化器中用於焚化。含有丙烯酸之

相可返回至方法中，或經分離以供在充分穩定之後進一步純化。

視情況，來自後處理反應器之凝結相可用聚合抑制劑穩定以保護其不會因為聚合物形成而產生不希望有的污垢。聚合抑制劑可選自酚類，諸如氫醌、經取代之酚、啡噻吡及其衍生物；2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基穩定的自由基及其衍生物；金屬離子（諸如銅離子）之二硫代胺甲酸二烷基酯錯合物，及熟習聚合抑制技術者已知的其他此類化合物。抑制劑可個別地或以兩種或兩種以上組分之組合形式或與氧氣組合使用以實現改良的抑制效能。

來自後處理反應器之丙烯酸產物可與來自主丙烯製程之丙烯酸產物合併，由此提供產率益處。額外丙烯酸產物之量視進入後處理反應器中的丙烷進料濃度而定。

本發明之具體實例

以下實施例用以說明本發明且不應被視為限制本發明之範疇。除非另有說明，否則所有份數及百分比均以體積計。

實施例 1-5

用於後處理反應器中之催化劑為高效 Mo/V/Te/Nb 混合金屬氧化物，其根據讓渡給 Rohm and Haas 公司之美國專利 7,304,014 B2 中所述之程序進行製備。

為了模擬典型的 AOG 組成物，在後處理反應器中使用合成進料。表 1 展示此代表性 AOG 進料。由於丙烷為物流中反應性最小的烴物質，所以丙烷在模型進料中作為唯一

的反應性組分進行處理，該模型進料中其餘為 N₂。假定進料中的其他非丙烷組分在未受影響（諸如 H₂O、CO_x）下或在類似於丙烷分子進行反應之情況下通過後處理反應器。

表 1.進料組成

組分	實際進料莫耳流，mol%	模擬模型進料，mol%
N ₂	69.4	72.0
H ₂ O	25.8	25.6
CO ₂	1.36	惰性
C ₃ H ₈	0.651	0.651
C ₃ H ₆	0.156	惰性
丙烯醛	0.204	惰性
CO	0.688	惰性
丙烯酸	0.120	惰性
乙酸	0.0300	惰性
甲醛	0.0100	惰性
丙酮	0.0082	惰性
乙醛	0.0307	惰性
O ₂	1.75	1.75
總計%	100	100

在 0.5"不鏽鋼反應器中，向 7.0 cc 催化劑中裝入惰性稀釋劑，且與由 0.65 vol%丙烷、1.75 vol%氧氣及 26 vol%蒸汽（其餘為氮氣）組成之進料一起處理。在催化劑上在 1.4 秒滯留時間及大氣壓力下處理進料。提高溫度以實現所要轉化。收集氣體及液體產物且藉由氣相層析（GC）進行分析。

在 350-400℃之反應溫度範圍下操作的 5 次實驗的結果概述於以下表 2 中：

表 2. 後處理反應器結果

	床溫度，℃	壓力，psig	滯留時間， 秒	丙烷轉化 率，%	AA 產率，%	CO _x 產率， %
實施例 1	356	0	1.4	36.3	29.6	3.8
實施例 2	366	0	1.4	43.4	35.8	4.4
實施例 3	377	0	1.4	56.3	45.5	6.2
實施例 4	388	0	1.4	64.2	49.1	10.1
實施例 5	400	0	1.4	71.5	51.3	14.9

上述數據出人意料地顯示，高達約 50%之丙烯酸之產率可藉由在後處理反應器中處理含有低濃度丙烷之 AOG 進料而獲得。此外，與當前商用方法相比，使用後處理反應器降低熱氧化器之負荷，因為後處理反應器之主要副產物為 CO_x。

比較實驗 6-7 用於丙烯轉化之單階段操作。

在 0.5"不鏽鋼反應器中，在無稀釋劑之情況下裝入 4.0 cc 實施例 1-5 之催化劑。在催化劑上在 3 秒滯留時間及大氣壓力下處理由 4.9%丙烯、2.1%丙烷、14.7%氧氣及 23%蒸汽組成之進料（其餘為氮氣）。調節反應器溫度以始終如一地實現>99%丙烯轉化率；收集氣體及液體產物且藉由 GC 進行分析。在不同溫度下完成前述程序兩次且結果展示於表 3 中。不使用後處理反應器。

實施例 8-11 使用後處理反應器的單階段操作。

除了向系統中以串聯形式添加後處理反應器以外，在相似條件下重複進行比較實驗 6 及 7 之程序。調節第一反應器中之溫度以實現>99%丙烯轉化率，且在後處理反應器中在獲得>65%丙烷轉化率所需之溫度下處理氣態尾氣流。

藉由 GC 分析產物。

所獲數據於表 3 中給出。

表 3

	第一反應器 溫度，℃	後處理反應 器溫度，℃	丙烯轉化 率，%	丙烷轉化 率，%	氧氣轉化 率，%	丙烯酸產 率，%
比較實施例 6	337	n/a	99.3	24.2	61.7	65.8
比較實施例 7	341	n/a	99.6	32.1	66.1	66.7
實施例 8	334	335	99.9	64.4	74.6	75.4
實施例 9	340	348	100.0	71.1	77.2	76.6
實施例 10	336	345	100.0	65.4	74.4	73.9
實施例 11	336	351	99.1	72.2	76.6	74.2

表 3 中之數據展示，當使用混合丙烯/丙烷流時，第一反應器/後處理反應器/相同催化劑組態與單獨用第一反應器相比能夠自原料得到較高丙烯酸產率。此外，僅使用第一反應器之方法轉化大部分丙烯，但僅轉化小於三分之一的可用進料丙烷。試圖在僅使用第一反應器之方法中實現較高丙烷轉化率導致了失控的反應器溫度及過度的 CO_x 產率。

第一反應器/後處理反應器/相同催化劑方法藉由允許在第一反應器中對丙烯進行反應性分離，接著在後處理反應器中大量處理丙烷而顯著提高 AA 產率。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種方法，其包含：

(A)使包含氧氣、丙烷及丙烯之氣體與至少一種催化劑在足以將丙烯至少部分轉化為包含丙烯酸之最終產物的反應條件下接觸；

(B)將該最終產物饋入分離塔中，其中該最終產物被分成富有丙烯酸之液流及包含體積比為 99.9:0.1 至 95:5 之丙烷與丙烯的氣態副產物流；

(C)使該氣態副產物流與氧氣在催化劑存在下在足以使丙烷至少部分轉化為丙烯酸之反應條件下接觸。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將至少一種包含丙烷之額外氣相流饋入步驟 (C)。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之方法，其中步驟 (C) 之該接觸包含如下進料氣體組成：以該進料氣體組成之總體積計，含量在 0.1 vol% 與 8 vol% 之間的丙烷、含量在 1 vol% 與 50 vol% 之間的氧氣及含量在 1 vol% 與 50 vol% 之間的水（蒸汽）。

4.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (C) 之該接觸在固定床反應器中進行。

5.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中至少一種催化劑為 Mo/V/Te/Nb 混合金屬氧化物。

6.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (A) 中之催化劑與步驟 (C) 中之催化劑實質上相同。

7.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (C)

中該接觸之溫度為 0 至 500℃。

8.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (C) 中該接觸之壓力為 0 至 791 kPa 壓力計(guage)。

9.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (A) 包含：(a1) 使該進料氣體與第一催化劑在足以使丙烯至少部分轉化為丙烯醛且產生包含丙烯醛之氣相中間產物之反應條件下接觸；及

(a2) 使步驟 (a1) 之含有丙烯醛之氣相中間產物之至少部分與氧氣及第二催化劑在足以使丙烯醛至少部分轉化為包含丙烯酸之最終產物的反應條件下接觸。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中步驟(a1)、(a2) 及 (C) 中之催化劑均不同。

八、圖式：

無

中該接觸之溫度為 0 至 500℃。

8.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (C) 中該接觸之壓力為 0 至 791 kPa 壓力計(guage)。

9.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中步驟 (A) 包含：(a1) 使該進料氣體與第一催化劑在足以使丙烯至少部分轉化為丙烯醛且產生包含丙烯醛之氣相中間產物之反應條件下接觸；及

(a2) 使步驟 (a1) 之含有丙烯醛之氣相中間產物之至少部分與氧氣及第二催化劑在足以使丙烯醛至少部分轉化為包含丙烯酸之最終產物的反應條件下接觸。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中步驟(a1)、(a2) 及 (C) 中之催化劑均不同。

八、圖式：

無