

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：

韓國 ； 2005 年 7 月 8 日 ； 10-2005-0061797

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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】

本發明係關於一種於固定床殼管熱交換型反應器中，藉由觸媒蒸氣氧化反應將烯烴類或烷烴類製造成不飽和乙醛及/或不飽和酸的製程，以及應用於此製程的一熱交換型反應器。

【先前技術】

在氣相中藉由觸媒將烯烴類或烷烴類製造成不飽和乙醛及/或不飽和酸的方法是一種典型的觸媒蒸氣相氧化反應製程。

這種觸媒蒸氣相氧化反應的特定例子，包括一由丙烯(propylene)或丙烷(propane)氧化而得到丙烯醛(acrolein)及/或丙烯酸(acrylic acid)的製程，或一由異丁烯(isobutylene)、異丁烷(isobutene)、叔丁醇(t-butyl alcohol)或甲基異丁基醚(methyl t-butyl ether)氧化而得到甲基丙烯醛(methacrolein)及/或甲基丙烯酸(methacrylic acid)的製程。

一般來說，實施一觸媒蒸氣相氧化反應是藉由填充一或數種粒狀觸媒進入反應管(觸媒管)，接著藉由一管路通入氣體並使通入的氣體和觸媒在反應管內相接觸。此反應所產生的反應熱藉由一具有熱傳導媒介的熱交換器來帶走，而此熱傳導媒介的溫度保持在一預設的溫度。因熱交換所需的熱傳導媒介被設置在反應管的外表面以執行熱傳導。

經由一管路收集並獲得包含產物的反應混合物，接著送往一純化步驟。因為觸媒蒸氣相氧化反應是高度放熱的反應，維持某一區域的反應溫度及減少發生在反應器內的熱點大小是非常重要的，分散由於反應器結構或觸媒層而可能發生在一端的熱累積也非常重要。

烯烴類或烷烴類之局部氧化反應是使用包含有鉬(molybdenum)及(bismuth)或釩(vanadium)或以上之混合物的多金屬氧化物為其觸媒。

一般來說，最終產物為丙烯酸(或甲基丙烯酸，(meth)acrylic acid)，是以丙烯(propylene)、丙烷(propane)，異丁烯(isobutylene)、異丁烷(isobutene)、叔丁醇(t-butyl alcohol)或甲基異丁基醚(methyl-t-butyl ether)經兩階段的蒸氣相觸媒局部氧化反應製程(參照下文中之丙烯或其相似物)。更清楚的說，在第一階段中，丙烯或其相似物以經惰性氣體稀釋的氧氣、水蒸氣以及一定數量的觸媒來氧化，以生成丙烯醛(或甲基丙烯醛，(meth)acrolein)為主要產物，接著，在第二階段中以經惰性氣體稀釋的氧氣、水蒸氣以及一定數量的觸媒來氧化丙烯醛(或甲基丙烯醛，(meth)acrolein)，而製得丙烯酸(或甲基丙烯酸，(meth)acrylic acid)。在第一步驟中是使用鉬-鈹為主體的氧化物之觸媒，其氧化丙烯或是相似物而生成主要產物丙烯醛(或甲基丙烯醛，(meth)acrolein)。當然，一部分的丙烯醛繼續被相同的觸媒氧化成丙烯酸(或甲基丙烯酸)。在第二步驟中是使用鉬-釩為主體的氧化物之觸媒，該觸媒主要地

將包含有由第一步驟所生成的丙烯醛的混合氣體中的丙烯醛氧化而生成丙烯酸主產物。

一執行上述製程的反應器，可以兩階段在一系統中的方式執行，或以兩階段在不同的系統中的方式來執行。

5 近來，經由一單一步驟製程，將烷烴類(如丙烷、異丁烷)製備成不飽和酸(如丙烯酸或甲基丙烯酸)，已被發展出來。

10 同時，丙烯酸(或甲基丙烯酸)的製造商盡各種的努力改善反應器的結構來增加丙烯酸的生產，或提出最適合的觸媒來誘發氧化反應，或是改善製程的操作。

在部份的先前努力中，是利用供給高空間速度及高濃度的丙烯或其相似物進入反應器。然而，在這種方式中，反應器內發生快速的氧化反應，使得控制其反應溫度變的很困難。當然，反應器內的觸媒層會產生熱點，同時在熱點附近發生熱累積，導致副產物的生成提高，例如於高溫下生成一氧化碳、二氧化碳及醋酸，而使丙烯酸的產率下降。

20 此外，利用高空間速度及高濃度的丙烯或其相似物生成丙烯酸導致不同的問題，例如，當反應器內的溫度異常升高時，導致觸媒層中的活性成分喪失，或因金屬成分發生燒結(sintering)導致活性基的數目劇減等等，結果這將導致觸媒層的功能劣化。

基於此，在生產丙烯酸的過程中，控制相關的反應器內的反應熱是非常重要的。特別地，不只是觸媒層的熱點

形成，也包括抑制熱點附近的熱累積，以及有效率的控制反應器使得熱點不會主導反應器的運作方式(一種因放熱反應而使得反應器無法被控制或爆炸的狀態)。因此，抑制熱點及其附近的熱累積是非常重要的，其可使得觸媒的壽命延長、抑制副反應、以及增加丙烯酸或甲基丙烯酸的產率。

【發明內容】

本發明之發明人已完成改善固定床殼管熱交換型反應器中由烯烴類製造成不飽和乙醛及/或不飽和酸的發明。在本發明的改善中，第一步驟反應區及第二步驟反應區中至少一反應區域以至少一隔板分成兩個或更多個沿著軸向的殼狀空間，填充於各別被分割的殼狀空間的熱傳導媒介之溫度被設定成適合觸媒活性及反應級數的溫度。由於這樣改良，本發明之發明人發現如此可抑制熱點及熱點附近的熱累積，本發明是根基於此發現。

此外，本發明亦可應用於由烷烴類製造成不飽和酸的單一步驟製程，例如，由丙烷或異丁烷製造丙烯酸或甲基丙烯酸的製程。

本發明之一態樣，係提供一由烯烴類製造不飽和乙醛的方法，特別是由丙烯或其相似物製造成丙烯醛或甲基丙烯醛，藉由一殼管熱交換型反應器中之固定床觸媒的局部氧化反應，其中反應器內包括一製造不飽和乙醛的反應區域；該反應區域以至少一隔板將其分割成兩個或更多個

殼型空間；每一個被分割的殼型空間係獨立地進行熱控制；在第一殼型空間的熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C，其參照
 5 兩個或更多個殼形空間接續地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間，以及該第一殼形空間係以此方法控制，該方法係提供一根據下列方程式所定義之單位長度烯烴類轉化率貢獻為1.2~2.5。

[方程式1]

10 單位長度烯烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之烯烴類莫耳數 / 提供進入反應區的全部烯烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對反應區域的全部觸媒層之體積比。

從另一態樣，本發明提供一由不飽和乙醛(unsaturated
 15 aldehydes)或烷烴類(alkanes)製造不飽和酸(unsaturated acids)之方法，特別是一利用殼管熱交換型反應器中之固定床觸媒之局部氧化反應，由丙烯醛、丙烷或異丁烷製造丙烯酸(或甲基丙烯酸)，其中，該反應器內包括一製造不飽和酸之反應區域；該反應區域以至少一隔板分割成一個或更
 20 多個殼形空間；每一分割之殼形空間係獨立地熱控制；第一殼形空間中之一熱傳導媒介該溫度範圍係，從填充在對應於第一殼形空間之反應管中的觸媒之最低活化溫度到該溫度加20°C，其參照兩個或更多個殼形空間接續地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間，以及該第

一殼形空間係被此方法控制，該方法係提供一根據下列方程式所定義之單位長度不飽和乙醛或烷烴類轉化率貢獻為1.2~2.5。

[方程式2]

5 單位長度不飽和乙醛或烷烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之不飽和乙醛或烷烴類莫耳數 / 提供進入反應區的全部不飽和乙醛或烷烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對反應區域的全部觸媒層之體積比。

再從另一態樣，本發明提供一殼管熱交換型反應器，
 10 係被應用於利用固定床觸媒之局部氧化反應，由烯烴類製造不飽和乙醛及不飽和酸，該反應器內包括有一或更多觸媒管，每一該觸媒管包括一主要地製造不飽和乙醛之第一步驟反應區域，以及一主要地製造不飽和酸之第二步驟反應區域，或兩區域皆是，該第一步驟反應區域及該第二步驟反應區域，其中至少一區域以至少一隔板分割成兩個或
 15 更多個殼形空間；每一分割之殼形空間係被獨立地熱控制；在該第一步驟反應區域之第一殼形空間中或第二步驟反應區域之第一殼形空間中之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一步驟反應區域之
 20 第一殼形空間或第二步驟反應區域之第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加20℃，其參照對應於第一步驟反應區域之兩個或更多個殼形空間，接續地為第一步驟反應區域之第一殼形空間，第一步驟反應區域之第二殼形空間，...，第一步驟反應區域之

第n個殼形空間，以及對應於第二步驟反應區域之兩個或更多個殼形空間，接續地為第二步驟反應區域之第一殼形空間，第二步驟反應區域之第二殼形空間，...，第二步驟反應區域之第n個殼形空間，以及該第一步驟反應區域之第一殼形空間或該第二步驟反應區域之第一殼形空間係以此方法控制，該方法係提供一依據方程式1或2所定義之單位長度反應物轉化率貢獻為1.2~2.5。

本發明之再一態樣，係提供一殼管熱交換型反應器，其應用於藉由固定床觸媒之局部氧化反應，由烷烴類製造不飽和酸，該反應器包括有一或更多個觸媒管，該每一觸媒管包含一製造不飽和酸之反應區域，其中該反應區域被至少一隔板分割成兩個或更多個殼型空間，每一分割之殼形空間係被獨立地熱控制；在該第一殼型空間之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C。其參照該兩個或更多個殼形空間，接續地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間；以及該第一殼形空間係被此方法控制，該方法係提供一根據方程式2所定義之單位長度烷烴類轉化率貢獻為1.2~2.5。

下文中，將詳細的介紹本發明，

(1) 隔板設置

本發明之發明人進行許多研究而得到以下結果，一對應於在第一步驟反應區域中之轉化率為96%(或更多)之具有高活性的觸媒，(例如，一觸媒在一溫度具有96%之轉化

率，在此得到最高之觸媒活性，在進料之空間速度為 1500 hr^{-1} 及烯烴之空間速度為 100 hr^{-1})，當此觸媒填充在第一步驟反應區域，並且該反應區域操作於沿著軸向無溫度控制，將在第一步驟反應區域之前端發生溫度接近該觸媒燒結溫度之熱點。此外，一對應於在第二步驟反應區域中一丙烯醛之轉化率為95%(或更多)之具有高活性的觸媒，(例如，一觸媒在一溫度具有95%之轉化率，在此得到最高之觸媒活性，在不飽和乙醛之空間速度為 1500 hr^{-1})，此觸媒填充在第二步驟反應區域，並且該反應區域操作於沿著軸向無溫度控制，將在第二步驟反應區域前端發生溫度接近該觸媒燒結溫度之熱點。熱點的問題也發生在由烷烴類製造不飽和酸之單一步驟製程中。

此外，無法僅藉由一均勻環繞於反應器內之熱傳導媒介，而充分地控制一觸媒蒸氣相氧化反應之反應熱。一大的熱點經常生成，導致在反應器中局部區域發生過度的氧化反應。結果，不需要的氧化反應增加，使得目標產物的產率驟降。更有甚者，因為熱點的發生，使觸媒局部地暴露在高溫狀態，導致觸媒生命週期的減短。

一熱點係參照一最高溫度尖峰之位置而發生，並且因觸媒蒸氣相氧化反應所產生之反應熱而生成。該熱點係決定於反應物組成、反應物流率(L/min)、熱傳導媒介的溫度等等，並且在一定的製程條件下具有一定的位置及大小，一般說來，每一觸媒層至少具有一熱點。然而，因為觸媒

的活性隨著時間而變化，熱點的位置及溫度也可能隨之變化。

根據本發明，在特徵化一觸媒層之溫度分佈後，一隔板係以每一個被分割的殼型空間中至少包括一溫度尖峰之方法設置，而該殼型空間至少包括一溫度尖峰。依據這樣做，一熱點及有可能累積熱量之熱點附近區域可在一獨立熱控制空間中被有效的熱控制。在此，「每一個被分割的殼型空間」表示被一觸媒管、一殼體、一隔板、一管片等圍繞之內部空間。

在每一反應區域中，因為熱點包括了觸媒層之前端而致使熱控制可能發生問題的部位，在該部位中包含了烯烴類、烷烴類、不飽和乙醛及分子氧氣之主要反應物係呈現高濃度。當然，若在每一步驟中使用兩個或更多個觸媒層，這樣可能發生問題的部位包括具有不同活性之觸媒層的邊界附近。

該隔板係較佳地設置於因熱點或熱點而熱累積導致熱控制可能發生問題之位置，或允許最大可能移除在每一區域所產生熱量的位置。

此外，當每一反應區域以至少一隔板分割成兩個或更多個殼形空間，並且進行熱控制，在溫度分佈特性變異中，便能提供一高度靈活性之製程是的。

(2) 每一步驟中之第一殼型空間的熱傳導媒介之熱控制

根據本發明之一態樣，第一步驟反應區域及第二步驟反應區域，其中至少一區域以至少一隔板分割成兩個或更

多個殼形空間；每一分割之殼形空間係被獨立地熱控制；在該第一步驟反應區域之第一殼形空間中或第二步驟反應區域之第一殼形空間中之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一步驟反應區域之第一殼形空間或第二步驟反應區域之第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加 20°C ，其參照對應於第一步驟反應區域之該兩個或更多個殼形空間，接續地為第一步驟反應區域之第一殼形空間，第一步驟反應區域之第二殼形空間，...，第一步驟反應區域之第 n 個殼形空間，以及對應於第二步驟反應區域之兩個或更多個殼形空間，接續地為第二步驟反應區域之第一殼形空間，第二步驟反應區域之第二殼形空間，...，第二步驟反應區域之第 n 個殼形空間(其中， n 為大於或等於2之整數)，以及該第一步驟反應區域之第一殼形空間或該第二步驟反應區域之第一殼形空間係被此方法控制，該方法係提供一根據方程式1或2所定義之單位長度反應物轉化率貢獻為1.2~2.5。

根據本發明之另一態樣，若為由烷烴類製造不飽和酸之單一步驟製程，製造不飽和酸之反應區域係以一隔板分割成兩個或更多個殼形空間，每一被分割的殼形空間係被獨立地熱控制；在該第一殼形空間中之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加 20°C ，其參照對應於該兩個或更多個殼形空間，接續

地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間；以及該第一殼形空間係被此方法控制，該方法係提供一根據方程式2所定義之單位長度烷烴類轉化率貢獻為1.2~2.5。

於本文中所謂的「第一步驟觸媒層之最低活化溫度」，係指當例如丙烯或其相似物之該烯烴類，允許其在空間速度約95~115 hr⁻¹和有效觸媒層反應時，其在有效觸媒層中之烯烴類轉化率達到90%的最低溫度(根據方程式3之定義)。

上述之烯烴類空間速度由95 hr⁻¹到115 hr⁻¹，其是相對應於進入第一步驟反應區域之全部進料反應氣體的空間速度約為1300~1500 hr⁻¹，該進料氣體包括7~7.5%的烯烴類，13~15%的氧氣，7~10%的水蒸氣，以及數量平衡的惰性氣體。

[方程式3]

烯烴類轉化率(%)=[已反應之烯烴類莫耳數 / 進料之烯烴類莫耳數]×100

於本文中所謂的「第二步驟觸媒層之最低活化溫度」，係指當不飽和乙醛允許其在空間速度約75~100 hr⁻¹和有效觸媒層反應時，其在有效觸媒層中之不飽和乙醛轉化率達到90%的最低溫度(根據方程式4之定義)。

上述之不飽和乙醛空間速度由75 hr⁻¹到100 hr⁻¹，其是相對應於進入第二步驟反應區域之全部進料反應氣體的空間速度約為1050~1700 hr⁻¹，該進料氣體包括5~6%的不飽和乙醛，5.5~6.5%的氧氣，1~2%的不飽和酸，12~17%的水蒸氣，1~2%的附產物，以及數量平衡的惰性氣體。

[方程式4]

不飽和乙醛轉化率(%)=[已反應之不飽和乙醛莫耳數 / 進料之不飽和乙醛莫耳數]×100

此時，由烷烴類製造不飽和酸之觸媒層的最低活化溫度，係指當烷烴類允許其在空間速度約50~80 hr⁻¹和有效觸媒層反應時，在有效觸媒層中之烷烴類轉化率達到60%的最低溫度(根據方程式5之定義)。

上述之烷烴類空間速度由50 hr⁻¹到80 hr⁻¹，其是相對應於進入反應區域之全部進料反應氣體的空間速度約為1500~2000 hr⁻¹，該進料氣體包括3~5%的烷烴類，10~15%的氧氣，30~50%的水蒸氣，以及數量平衡的惰性氣體。

[方程式5]

烷烴類轉化率(%)=[已反應之烷烴類莫耳數 / 進料之烷烴類莫耳數]×100

該觸媒之最低活化溫度係相依於觸媒種類、觸媒層中之觸媒實質含量、觸媒中主要金屬元素比例、鹼金屬之存在、鹼金屬的種類、非活性物質的混和比、觸媒的大小、觸媒的形狀、觸媒的燒結溫度、觸媒的燒結環境空氣，以及其組合。

一般，當第二步驟觸媒層具有250~370°C之活化溫度，則第一步驟觸媒層具有280~450°C之活化溫度。此時，由烷烴類製造不飽和酸之觸媒層具有350~420°C之活化溫度。

使用於第一步驟反應區域之觸媒，一般其燒結之溫度為400~600°C，使用於第二步驟反應區域之觸媒，一般其燒

結之溫度為300~500°C，使用於由烷烴類製造不飽和酸之反應區域的觸媒，一般其燒結之溫度為500~600°C。若一觸媒層之最高尖峰溫度超過該觸媒在形成時的燒結溫度，該觸媒將被破壞，導致目標產物之產率驟降。

5 此外，當一觸媒層因反應熱而被加熱時，觸媒層之熱點溫度迅速增高，或於熱點區域附近發生熱累積，在這樣的高溫下，形成像CO_x及醋酸之附產物的氧化反應會顯著的發生，導致不飽和酸之產率驟降。

10 一般說來，在第一步驟反應區域及/或第二步驟反應區域，以及經由單一步驟製程由烷烴類製造不飽和酸之反應區域，每一個前端部位，例如對應於每一步驟之第一殼形空間之觸媒層，呈現很高之反應物濃度(烯烴類、不飽和乙醛、烷烴類)及很高的反應壓力，並接著導致迅速的反應。結果，明顯大範圍之熱點形成於每一反應區域的前端。因此，在上述區域中之反應的較佳的控制方式，係以其觸媒層中之尖峰溫度明顯低於該觸媒之燒結溫度的方法控制。此外，雖然對應於第一殼型空間之觸媒層包括了觸媒層總長度之20~30%，但是第一殼型空間之轉化率達50%或更多。換句話說，從整體觸媒層比例的態樣，第一殼型空間具有過高的反應負載，因此，導因於過高的反應熱而使其容易熱不穩定。

15

20

因此，為了解決上述每一步驟之第一殼型空間的問題，根據本發明，於每一步驟之第一殼型空間的熱傳導媒介之溫度被盡可能地降低到該觸媒的最低活化溫度。這樣

做，控制熱點的大小以避免熱點附近的熱累積是可能的，而不會嚴重地劣化其反應性。

因為一熱點之大小及位置係隨著使用於有效觸媒層中之觸媒活性及種類而變化，較佳地在考慮觸媒的反應性及特性下，控制熱傳導媒介之溫度。

對應於每一殼形空間之觸媒層之反應性，其可被表示為單位長度反應物轉化率貢獻，如方程式1及2所示。

為滿足單位長度反應物轉化率貢獻為1.2~2.5的狀況，係控制熱傳導媒介的溫度、剪切壓力(反應器入口之壓力)、空間速度、觸媒活性等。

分割第一殼形空間與第二殼形空間之該隔板，係以第一殼型空間中包含出現在每一反應區入口部位之溫度尖峰的方法設置。

較佳地，分割第一殼形空間與第二殼形空間之第一隔板，係設置於對應於每一步驟之反應區域之軸向長度25%~50%的位置。這表示在每一步驟之第一殼形空間中的接觸時間相對於每一步驟之全部接觸時間為25%~50%。例如，當第一步驟反應區域之總軸向長度為3000mm，則第一隔板可被設置於1200mm的位置，其相對於總長度之40%。然而，第一隔板之設置位置亦須於附帶的第一殼型空間之反應物轉化率貢獻在1.2~2.5之範圍(方程式3、4或5之定義)。

(3) 每一殼型空間的熱傳導媒介之熱控制

根據本發明之生產方法及熱交換型反應器，每一殼形空間之熱傳導媒介溫度係盡可能的設定在恆溫狀態，根據

產生的熱量及熱傳導媒介之容量，其對應於每一分割的殼形空間中觸媒層之兩端的熱傳導媒介之溫度差，較佳為 $0-5^{\circ}\text{C}$ ，更加為 $0-3^{\circ}\text{C}$ 。

5 熱傳導媒介之例子係包括一非常黏滯之媒介物，例如一由硝酸鉀及硝酸鈉所組成之熔鹽。熱傳導媒介之其他例子有苯基醚媒介物 (phenyl ether medium，例如“Dowtherm”)，聚苯基媒介物 (polyphenyl media，例如“Therm S”)，熱油，萘的衍生物 (naphthalene derivative，例如 S.K. oil) 及水銀。

10 利用控制熱傳導媒介之流量，通過對應在反應器內每一殼型空間之管路的反應可在盡可能相同的熔鹽溫度下執行。

15 當填充於殼型空間內之熱傳導媒介有沿著反應物流動方向上不同的溫度 (亦參照下文中之軸的方向)，有效觸媒層之反應性係隨溫度而成比例變化。

較佳的，設定每一被分割的殼型空間中之熱傳導媒介 (熔鹽或熱傳導鹽類) 溫度，係以有效觸媒層具最佳活性之方法設定。

20 特別是，根據本發明該熱傳導媒介之溫度可沿著軸向變化。因此，避免觸媒因過高的放熱反應而受損害以及避免目標產物之產率下降是可能的。

在每一反應區域中相鄰之殼型空間中之該熱傳導媒介之溫度，係較佳地設定為沿著軸向相差 $0-50^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $5-15^{\circ}\text{C}$ 。

在第一步驟反應區域的例子中，在各別的第一步驟之第一殼型空間，第一步驟之第二殼型空間，...，第一步驟之第n殼型空間中(以隔板分割)之熱傳導媒介溫度，係以每一熱傳導媒介之溫度係沿著軸向增加之方法設定。

5 在第二步驟反應區域的例子中，在各別的第二步驟之第一殼型空間，第二步驟之第二殼型空間，...，第二步驟之第n殼型空間中(以隔板分割)之熱傳導媒介，並非單調的增加或減少，因為第一步驟之產物係供給第二步驟之第一殼型空間的反應區域。較佳的設定熱傳導媒介溫度之方式
10 為，除了第一殼形空間，由第二殼型空間到第n殼型空間之熱傳導媒介溫度係單調的增加，而第一殼型空間之溫度係根據後文描述之方法設定，其係基於第二步驟反應區域之設定溫度。

同時，在藉由單一步驟製程之由烷烴類生產不飽和酸
15 的反應區域的例子中，環繞於第一殼型空間，第二殼型空間到第n殼型空間(以隔板分割)之熱傳導媒介溫度，較佳的設定方式為熱傳導媒介溫度係沿著軸向而增加。

更進一步地，根據本發明，當參照由烯烴類製造不飽
20 和乙醛或由烷烴類製造不飽和酸之第一步驟反應區域中被隔板分隔的殼型空間，接續地為第一殼型空間，第二殼型空間，...，第n殼型空間，其較佳為， $T_{h1}-T_{salt1} \leq 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳的為 $T_{h1}-T_{salt1} \leq 110^{\circ}\text{C}$ ，以及較佳為 $T_{hN}-T_{saltN} \leq 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳的為 $T_{hN}-T_{saltN} \leq 100^{\circ}\text{C}$ (其中，N為大於或等於2之整數)。

再者，當參照由不飽和乙醛製造不飽和酸之第二步驟反應區域中被隔板分隔的殼型空間，接續地為第一殼型空間，第二殼型空間，...，第n殼型空間，其較佳為， $T_{h1}-T_{salt1}\leq 130^{\circ}\text{C}$ ，更佳的為 $T_{h1}-T_{salt1}\leq 75^{\circ}\text{C}$ ，以及較佳為 $T_{hN}-T_{saltN}\leq 110^{\circ}\text{C}$ ，更佳的為 $T_{hN}-T_{saltN}\leq 70^{\circ}\text{C}$ (其中，N為大於或等於2之整數)。

在此， T_{h1} 為對應於第一殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度(觸媒層之最高尖峰溫度)， T_{hN} 為對應於第N殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度(觸媒層之最高尖峰溫度)；此外， T_{salt1} 為填充於第一殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度；以及 T_{saltN} 為填充於第N殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度。

在第一殼型空間中，反應物濃度及溫度很高，所以熱傳導媒介與觸媒之最高尖峰溫度的溫度差高於下一個殼形空間。因為這個原因，在第一殼型空間中的溫度差範圍將明確地比其他區域廣泛。然而，本發明提供一方法，在第一殼型空間中之尖峰溫度值被最小化，而下一個殼形空間中之溫度差被限制在一延伸範圍，因此形成一平緩的溫度分佈形狀。

根據本發明，在每一反應區域之觸媒層的最高尖峰溫度與熱傳導媒介溫度之溫度差是以上述之方法控制，所以觸媒在軸向上呈現均於的活性。因此，抑制一熱點內之熱累積及壓制副反應是可能的，所以避免產率下降。

(4)觸媒層之構造

第一步驟反應區域內之觸媒包括一層在軸向上具均勻活性之觸媒層，或如果有需要可堆疊兩層或更多層並隨之增加活性。第二步驟反應區域內之觸媒包括一層在軸向上具均勻活性之觸媒層，或如果有需要可堆疊兩層或更多層並隨之增加活性。由烷烴類製造不飽和酸之反應區內觸媒層可以上述相同之方式形成。

(5)反應抑制層之結構

較佳地，形成一非活性物質層或是一非活性物質與觸媒之混合層，即一反應抑制層，係被設置在觸媒管內之相對應於隔板設置位置之部位。這樣做，便能消除隔板位置之熱傳導問題。

商業化可利用之製造丙烯酸之殼管反應器，包括數百到數萬之觸媒管，以及設置在這樣反應器內之隔板具有相對大的厚度約50~100mm。因此，在每一步驟之反應區域具有兩個或更多個殼形空間，因熱傳上的問題，移除隔板設置位置之反應熱是很困難的。為了解決這個問題，較佳的係設置一非活性物質層或一非活性物質與觸媒之混合層，亦即觸媒管局部內一反應抑制層，其相對應於隔板設置的位置。

在反應抑制層中，非活性物質對該反應抑制層中之觸媒物質的體積比為20~100%。

使用在反應抑制層中非活性物質，係被設計為一物質，該物質對由烯烴類及/或烷烴類製造不飽和乙醛及/或不飽和酸之反應不具活性，例如，丙烯或其相似物及丙烯醛

或甲基丙烯醛的觸媒氧化反應。該非活性物質可使用球形、圓柱形、環形、棒形、平版狀、金屬線篩網狀或適當尺寸之塊狀，或以上之適當組合。眾所皆知的非活性物質例子包含礬土(alumina)、矽礬土(silica alumina)、不鏽鋼(stainless steel)、鐵(iron)、塊滑石(steatite)、瓷(porcelain)、各種的陶瓷(ceramics)，及其混合物。

較佳地，該反應抑制層之填充高度為所對應之隔板厚度的20~500%。

根據本發明的熱控制系統不只可應用於烯烴類氧化反應，也可以階梯式的方法應用於沿著軸向的不同反應，以及對每一反應區域需獨立熱控制以最佳化溫度之反應系統，即使各反應區域執行相同的反應亦同。

【實施方式】

15 實施本發明之最佳模式

現在將詳述本發明之較佳實施例，以下實施例僅為舉例而已，而非對本發明的限制。

參考例1:決定對應於第一步驟之第一殼型空間中觸媒層之最低活化溫度

20 一實驗反應器內具備一觸媒管以實施第一步驟，此觸媒管具有26mm之內徑。在第一步驟之觸媒管填充有高度約1200mm之觸媒層。此時填充兩種觸媒，沿著軸向由入口到出口而增加活性，其填充高度分別為320mm 及880mm(參見”控制觸媒活性之方法”美國專利號 US3801634 及

US4837360)。此觸媒包括有根據揭露於韓國專利公告號 No.0349602(韓國專利申請號 NO.10-1997-0045132)的方法所得到之第一步驟氧化反應觸媒材料，此觸媒材料是以鉬(Mo)及鉍(Bi)為主體。

5 當根據丙烯轉化率量測觸媒活性，第一步驟反應區域之第一觸媒層呈現出相對於第二觸媒層85~90%的觸媒活性(丙烯中空間速度為98 hr⁻¹，熔鹽溫度為300°C)。

如以下實施例1，第一殼型空間包括第二觸媒層的尖端部分，第一殼型空間的觸媒層高度為540mm。

10 進入反應器入口之起始物，包括丙烯、氧氣、水蒸氣及氮氣，其中丙烯成分為7%而氧氣對丙烯比約為1.8。

基於對應於第一步驟反應區域之第一殼型空間的觸媒層(對應於第一殼型空間540mm的觸媒層)，其空間速度為1400 hr⁻¹(標準溫度壓力，STP)，進入第一步驟反應區域的
15 烯烴類為98 hr⁻¹ (STP)。

*空間速度 = 進料流率(L/hr， STP) / 觸媒層體積(L)

除了空間速度與熔鹽溫度外，上述的情況與以下的實施例1相同。

(1)當充滿於第一步驟的第一殼型空間的熔鹽之溫度設定為285°C時，分析第一殼型空間出口的氣體，其呈現86.2%
20 的丙烯轉化率。

(2)當充滿於第一步驟的第一殼型空間的熔鹽之溫度設定為290°C時，分析第一殼型空間出口的氣體，其呈現88.3%的丙烯轉化率。

(3)當充滿於第一步驟的第一殼型空間的熔鹽之溫度設定為295°C時，分析第一殼型空間出口的氣體，其呈現90.8%的丙烯轉化率。

(4)由以上的結果可知，在參考實施例1中的觸媒層具有最低活化溫度為290°C。

實施例1：相依於熔鹽設定溫度變化之熱點的溫度尖峰對產率及產量之變化

如圖1所示，在一小型反應器中，第1步驟反應及第2步驟反應各別在一觸媒管中執行(包括於圖3的區域10或20)，此觸媒管之內徑為26mm，第1步驟觸媒管填充有高度約1200mm之觸媒，而第2步驟觸媒管填充有高度約1100mm之觸媒。

在第1步驟區域10的觸媒層中，填充沿著軸向由入口到出口增加活性的兩種觸媒，其高度分別為320mm和880mm(參閱美國專利US3801634及US4837360)。在第2步驟區域20的觸媒層中，填充沿著軸向由入口到出口增加活性的兩種觸媒，其高度分別為290mm和810mm。

第一步驟反應區域的觸媒層包括有根據韓國專利公開號0349602(韓國專利申請號10-1997-0045132)的方法所到的第一步驟氧化反應觸媒，該觸媒是基於鉬及釩。第二步驟反應區域的包括基於鉬及釩觸媒層，該觸媒層以韓國專利0204728或0204729中所敘述的方式製備。

在第一步驟反應區域之第一觸媒層中使用LGC1觸媒，當以丙烯轉化率量測觸媒活性時，該觸媒之觸媒活性

呈現出對應於第二觸媒層之觸媒活性的85~90%(丙烯空間速度98 hr⁻¹，熔鹽溫度300°C)。

在第二步驟反應區域之第一觸媒層呈現出其活性對應於第二觸媒層之觸媒活性的85~90%。

5 在第一步驟反應區域600-mm的位置設置一隔板(中間部位)，所以第一步驟的第一殼型空間涵蓋了第一步驟之第一觸媒及第二觸媒層發生的溫度尖峰，在觸媒管中對應於隔板位置的部位，填充非活性物質層，其高度為隔板厚度的120%。

10 圖1中的標號11及12，顯示第一步驟反應區域中的殼型空間被分割，填充在每一殼型空間中的熔鹽其溫度分別設定為308°C及315°C。圖1中標號21，表示第二步驟反應區域中的殼型空間，填充在其中的殼型空間的熔鹽溫度設定為265°C。

15 在圖1中標號2為一包含流體的管路，其包覆一熱絕緣材料並且連接兩觸媒管。包括丙烯、水蒸氣、氧氣及惰性氣體的起始物質經由管路1進入反應器內，通過反應步驟區域，然後經由管線3流出反應器。起始物質包括丙烯、水蒸氣、氧氣及惰性氣體，其中丙烯含量為7%，而氧氣對丙烯的比率為1.80。在全部第一步驟反應區域中空間速度為1400 hr⁻¹(標準溫度壓力，STP)，在全部第二步驟反應區域中為1530 hr⁻¹(STP)。當然，進入第一步驟反應區域的烯烴類的空間速度為98 hr⁻¹(STP)。

20

在第一步驟的第一殼型空間中，由方程式1所定義的值約為2。

產生於第一步驟反應區域的第一殼型空間中的熱點，此熱點具有392.5°C的溫度。於第一步驟反應區域反應後，得到丙烯醛及丙烯酸之產率分別為80.33%及11.37%。第二步驟反應區域操作於恆溫狀態，其中產生的熱點之溫度為320.5°C，於第二步驟反應區域反應後，得到丙烯醛及丙烯酸的產率分別為0.631%及86.83%。

因為沒有反應發生在反應抑制區中(非活性物質層)，沒有發現因為熱傳輸效率下降而異常溫度上升。

實施例2: 隨著熔鹽溫度設定變化，在熱點的溫度尖峰之產率及產量的變化

本實施例之實施方法與實施例1相同，除了在第一步驟反應區域(第一步驟反應器)的熔鹽溫度設定分別為300 °C及315 °C(沿著軸向)，第一步驟的第一殼型空間中，方程式1所定義的值約為1.9。

對應於第一步驟反應區域的第一殼型空間中的區域，產生溫度為381.2°C的熱點。丙烯醛及丙烯酸的產率分別為79.02%及11.46%，在第二步驟反應的區域操作於恆溫狀態，其熱點之溫度為327.5°C，丙烯醛及丙烯酸的產率分別為0.607%及84.95%。

比較例1

本實施例之實施方法與實施例1相同，除了填充於第一步驟反應區域的各個殼型空間之熔鹽溫度設定為310°C。在

第一步驟反應區域之 310°C 的熔鹽溫度是比最低活化溫度高 20°C 。

在第一步驟反應器係操作於恆溫狀態，產生 405.7°C 的熱點。丙烯醛及丙烯酸之產率分別為 80.43% 及 10.11% 。在第二步驟反應的區域操作於恆溫狀態，其熱點之溫度為 316.0°C ，丙烯醛及丙烯酸之產率分別為 1.257% 及 84.66% 。

根據比較例1，經分析第一步驟之第一殼型空間位置的轉化率後，其根據方程式1之定義值為2.7。

比較例2

本實施例之實施方法與實施例1相同，除了填充於第一步驟反應區域的各個殼型空間之熔鹽溫度設定為 320°C 。在第一步驟反應區域之 320°C 的熔鹽溫度是比最低活化溫度高 30°C 。

當第一步驟觸媒層之最高的尖峰溫度超過 430°C ，該觸媒層受損害，導致丙烯轉化率快速下降至小於 90% 的水準，所以終止測試。

根據比較例2，在觸媒受損前，分析對應於第一步驟之第一殼型空間轉化率，其結果根據方程式1之定義值為3.01。

比較例3

本實施例之實施方法與實施例1相同，除了填充於第一步驟反應區域的各個殼型空間之熔鹽溫度設定為 312°C 。在第一步驟反應區域之 312°C 的熔鹽溫度是比最低活化溫度高 22°C 。

在第一步驟反應器內係操作於恆溫狀態，產生409.1°C的熱點。丙烯醛及丙烯酸之產率分別為78.8%及11.9%。在第二步驟反應的區域操作於恆溫狀態，其熱點之溫度為329.2°C，丙烯醛及丙烯酸之產率分別為0.367%及85.08%。

5 根據比較例3，經分析第一步驟之第一殼型空間位置的轉化率後，其根據方程式1之定義值為2.63。

[表 1]

反應區域		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第一步驟	容鹽溫度(°C)	308 315	300 315	310 310	320 320	312 312
	熱點溫度(°C)	392.5	381.2	405.7	>430 °C	409.1
	丙烯醛 丙烯酸	80.33 % 11.37 %	79.01 % 11.46 %	80.43 % 10.11 %	--	78.8 % 11.9 %
第二步驟	熔鹽溫度(°C)	265	265	265	265	265
	熱點溫度(°C)	320.5	327.5	316.0	-	329.2
	丙烯醛 丙烯酸	0.631 % 86.83 %	0.607 % 84.95 %	1.257 % 84.66 %	- -	0.367% 85.08%

10 參考實施例2:對應於第一步驟之第一殼型空間中觸媒層之最低活化溫度的決定

一小型反應器的第一步驟反應和第二步驟反應係以一觸媒管相連接，該觸媒管具有26mm之內徑，第一步驟觸媒層之填充高度為3570mm及第二觸媒層之填充高度為

3125mm。在此，填充於第一步驟反應區域(參考圖2之標號10)之觸媒材料，此觸媒係係根據揭露於韓國專利公開號No. 0349602(韓國專利申請號10-1997-0045132)的方法所得到之第一步驟氧化反應觸媒材料，此觸媒材料是以鉬(Mo)及鉍(Bi)為主體。填充於第二步驟反應區域(參考圖2之標號20)之三種觸媒層，其為以鉬(Mo)及鉍(Bi)為主體之觸媒所組成，其製備係根據韓國專利0204728或0204729之描述。

第二步驟觸媒層中包括三種觸媒層，其為沿著軸向由入口到出口增加而活性(參見”觸媒活性之控制方法”美國專利US3801634及US4837360)，第二步驟反應區域之第一觸媒層(參考圖2之標號21)，由此第二步驟反應開始，呈現出相對於第二步驟之第三觸媒層約20%的觸媒活性(參考圖2之標號23)。這是藉由形成第一觸媒層其混合包括20 wt%之與第三觸媒層相同之觸媒材料及80wt%的非活性材料所完成。第二步驟的第二觸媒層呈現出相對於第二步驟之第三觸媒層的觸媒活性之87%。

第二步驟反應區域之三種觸媒層，其填充高度分別為500mm，700mm及1925mm(沿著軸向)。第二步驟之第一觸媒層其對應於第二步驟反應區域之殼型空間之觸媒管中的填充高度為250mm，而剩下的250mm所對應之殼形空間則被設置隔板(圖2中之標號30)以及包括了第一步驟反應區域之殼型空間，第一步驟反應區域與第二步驟反應區域由此隔板分割。

第二步驟反應區域被隔板(圖2中之標號27)分割為兩個獨立的殼型空間(圖2中之標號24及25)，該隔板設置於第二步驟之第二觸媒層與第三觸媒層的邊界。此時，一非活性物質層填充於對應此隔板之觸媒管內的位置，其高度為所對應之隔板厚度的120%。

進入第二步驟反應區域入口的起始物質(第一步驟反應區域與第二步驟反應區域以隔板30分割)包括有丙烯醛、丙烯酸、氧氣、水蒸氣、以及氮氣，更清楚的說，其為5.5%的丙烯醛，0.9%的丙烯酸，5.0%的氧氣，1.0%之如CO_x及醋酸的附產物，以及平衡數量的氮氣。

對應於第二步驟反應區域第一殼型空間之觸媒層內(950mm觸媒層結合對應於250mm之第一觸媒層及700mm之第二觸媒層)，其空間速度為1500 hr⁻¹ (標準溫度壓力，STP)。在此，碳氫化合物之反應物(例如丙烯醛)進入第二步驟反應區域的空間速度為81 hr⁻¹(STP) 以及進料氣體混合物之壓力為0.4kgf/cm²G。

上述狀況上述狀況除了空間速度與熔鹽溫度外，其與下列實施例3相同。

(1)當填充於第二步驟之第一殼型空間內的熔鹽溫度設定為255°C，在分析由第二步驟之第一殼型空間出口所得到之氣體後，根據方程式4其所呈現之轉化率為83.1%。

(2)當填充於二步驟之第一殼型空間內的熔鹽溫度設定為260°C，在分析由第二步驟之第一殼型空間出口所得到之氣體後，根據方程式4其所呈現之轉化率為91.9%。

由以上的結果可知，該觸媒層具有最低活化溫度 260°C。

實施例3 (使用混合層及多步驟熱控制系統)

一小型反應器，其中第一步驟反應及第二步驟反應係於一觸媒管中執行，該觸媒管具有26mm之內徑，在觸媒管中，第一步驟觸媒層其填充高度約為3570 mm，且第二步驟觸媒層其填充高度約為3125 mm。在此，填充於第一步驟反應區域(參見圖2之標號10)之觸媒材料為第一步驟氧化反應觸媒材料，其係根據揭露於韓國專利公開號0349602(韓國專利申請號10-1997-0045132)之方法所製備，此觸媒以鉬(Mo)及鉍(Bi)為主體。填充於第二步驟反應區域(參見圖2之標號20)之三種觸媒層是以鉬(Mo)及鉍(Bi)為主體之觸媒所組成，其是由描述於韓國專利0204728或0204729所製備。

第二步驟觸媒層包括三種觸媒層，其為沿著軸向由入口到出口而增加活性(參見“觸媒活性之控制方法”美國專利US3801634及US4837360)，由此第二步驟反應區域之第一觸媒層(參考圖2之標號21)開始第二步驟反應，其呈現出相對於第二步驟之第三觸媒層約20%的觸媒活性(參考圖2之標號23)。這是藉由形成第一觸媒層其混合包括20 wt%之與第三觸媒層相同之觸媒材料及80wt%的非活性材料所達成。第二步驟的第二觸媒層(參考圖2之標號22)則呈現出相對於第二步驟之第三觸媒層的觸媒活性之87%。

第二步驟反應區域之三種觸媒層，其填充高度分別為500mm，700mm及1925mm(沿著軸向)。第二步驟之第一觸

煤層其對應於第二步驟反應區域之殼型空間之觸媒管中的填充高度為250mm，而剩下的250mm所對應之殼形空間則被設置隔板(圖2中之標號30)以及包括了第一步驟反應區域之殼型空間，第一步驟反應區域與第二步驟反應區域由此

5 隔板分割。

第二步驟反應區域被隔板(圖2中之標號27)分割為兩個獨立的殼型空間(圖2中之標號24及25)，該隔板設置於第二步驟之第二觸媒層與第三觸媒層的邊界。填充在個別殼形空間中的熔鹽溫度分別為275°C及270°C。此時，一非活性

10 物質層填充於對應此隔板之觸媒管內的位置，其高度為所對應之隔板厚度的120%(參見圖2中之標號26)。

進入第二步驟反應區域入口的起始物質(第一步驟反應區域與第二步驟反應區域以隔板30分割)包括有丙烯醛、丙烯酸、氧氣、水蒸氣、以及氮氣，更清楚的說，其

15 為5.5%的丙烯醛，0.9%的丙烯酸，5.0%的氧氣，1.0%之如CO_x及醋酸的附產物，以及平衡數量的氮氣。在整個第二步驟反應區域，其空間速度為1500 hr⁻¹(標準溫度壓力，STP)。在此，碳氫化合物之反應物(例如丙烯醛)進入第二步驟反應區域的空間速度為81 hr⁻¹(STP)以及進料氣體混合物

20 之壓力為0.4kgf/cm²G。

在對應於第二步驟之第一殼型空間，其根據方程式2所定義的值為2。

在第二步驟反應區域中，在三個觸媒層中除了混合層(即第一觸媒層)的兩個觸媒層具有溫度尖峰，此兩個溫度尖

峰沿著軸向分別為309.4°C及321.7°C。當進入第一步驟的丙烯含量為7%，丙烯酸產率為86.2%，附產物CO_x(一氧化碳及二氧化碳)及醋酸的產率分別為8.51%及1.80%。

5 沿著軸向到達第二步驟之第一觸媒層之反應混合物其溫度為316°C，該溫度與第二步驟之第一熱傳導媒介的溫度差為41°C。

比較例4

10 本實施例之實施方式與實施例三相同，除了填充於第二步驟反應區域之個別殼形空間中的熔鹽溫度為285°C，該溫度285°C，比最低活化溫度高25°C，因此，並未包含再本發明之範圍。

15 根據比較例4，對應於第二步驟之第一殼型空間的反應區域，根據方程式2所定義的值為2.2，該值是包括再本發明之範圍內。在三個觸媒層中除了混合層(即第一觸媒層)的兩個觸媒層具有溫度尖峰，此兩個溫度尖峰沿著軸向分別為331.3°C及328.1°C。丙烯酸產率為83.8%，負產物CO_x(一氧化碳及二氧化碳)及醋酸的產率分別為11.3%及2.12%。

[表 2]

反應區域		實施例3	參考實施例.4
第二步驟	熔鹽溫度(°C)	275 270	285 285
	熱點溫度 (°C)	309.4 321.7	331.3 328.1
	丙烯酸	86.2 %	83.8 %

產業可利用性

由以上的敘述，本發明提供一改善系統，其中，各個殼形空間之熱傳導媒介溫度係依據觸媒活性及反應級數而控制，這樣做是有可能抑制熱點及其附近的熱累積，因此確保熱穩定性，降低負產物之生成以及改善最終產物之產率。

【圖式簡單說明】

10 圖1係本發明之實施例1的反應器結構示意圖，其顯示了隔板位置及觸媒管內的觸媒層配置。

圖2係本發明之實施例3的反應器結構示意圖，其顯示了隔板位置及觸媒管內的觸媒層配置。

15 【主要元件符號說明】

1, 2, 3 管路

10 第一步驟反應區域

11 第一步驟反應區域之第一殼形空間

12 第一步驟反應區域之第二殼形空間

13 隔板

20 第二步驟反應區域

21 第二步驟反應區域之殼形空間

21 第二步驟反應區域之第一觸媒

22 第二步驟反應區域之第二觸媒

- 23 第二步驟反應區域之第三觸媒
- 24 第二步驟反應區域之第一殼形空間
- 25 第二步驟反應區域之第二殼形空間
- 26 非活性物質層
- 27, 30 隔板

5

10

15

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種藉由固定床殼管熱交換型反應器之觸媒蒸氣相氧化反應，由烯烴類及/或烷烴類製造不飽和乙醛及/或不飽和酸之方法。已揭露一種應用於此方法之熱交換型反應器。在該方法中，第一步驟反應區域及第二步驟反應區域中，至少有一區域以一隔板分隔成兩個或更多個殼形空間；每一被分割的殼形空間係獨立地熱控制；第一步驟反應區域之第一殼形空間或第二步驟反應區域之第一殼形空間之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於第一步驟反應區域之第一殼形空間或第二步驟反應區域之第一殼形空間之反應管內的觸媒之最低活化溫度到該最低活化溫度加 20°C ，其參照對應於第一步驟反應區域之該兩個或更多個殼形空間，接續地為第一步驟反應區域之第一殼形空間，第一步驟反應區域之第二殼形空間，...，第一步驟反應區域之第 n 個殼形空間，以及對應於第二步驟反應區域之兩個或更多個殼形空間，接續地為第二步驟反應區域之第一殼形空間，第二步驟反應區域之第二殼形空間，...，第二步驟反應區域之第 n 個殼形空間，以及該第一步驟反應區域之第一殼形空間或該第二步驟反應區域之第一殼形空間係被此方法控制，該方法係提供一根據方程式1或2所定義之單位長度反應物轉化率貢獻為1.2~2.5。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a process for producing unsaturated aldehydes and/or unsaturated acids from olefins or alkanes in a fixed bed shell-and-tube heat exchanger-type reactor by catalytic vapor phase oxidation. A heat exchanger-type reactor for use in such a process is also disclosed. In the process, at least one of the first-step reaction zone and the second-step reaction zone is divided into two or more shell spaces by at least one partition; each of the divided shell spaces is independently heat-controlled; a heat transfer medium in the first shell space of the first-step reaction zone or the first shell space of the second-step reaction zone has a temperature ranging from the lowest active temperature of a catalyst layer packed in a reaction tube corresponding to the first shell space of the first-step reaction zone or the first shell space of the second-step reaction zone to [the lowest active temperature + 20 °C], when referring to the two or more shell spaces corresponding to the first-step reaction zone sequentially as the first shell space of the first-step reaction zone, the second shell space of the first-step reaction zone, ..., the n^{th} shell space of the first-step reaction zone, and the two or more shell spaces corresponding to the second-step reaction zone sequentially as the first shell space of the second-step reaction zone, the second shell space of the second-step reaction zone, ..., the n^{th} shell space of the second-step reaction zone; and the first shell space of the first-step reaction zone or the first shell space of the second-step reaction zone is controlled in such a manner that the first shell space provides a reactant conversion contribution per length as defined in Equation 1 or 2 of 1.2~2.5.

十、申請專利範圍：

1.一種由烯烴類製造不飽和乙醛之方法，係藉由一殼管熱交換型反應器中固定床觸媒之局部氧化反應，其中該反應器包括一製造不飽和乙醛之反應區域；

5 該反應區域被至少一隔板分割成兩個或更多個殼形空間；

每一個被分割的殼形空間係被獨立地熱控制；

當連續地將兩個或更多個殼形空間稱為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間時，在該第一殼形空間之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於第一殼形空間之一反應管內的觸媒之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C；以及

該第一殼形空間係以如此方式控制，以提供一根據下列方程式所定義之單位長度烯烴類轉化率貢獻為
15 1.2~2.5:

單位長度烯烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之烯烴類莫耳數 / 提供進入反應區的全部烯烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對反應區域的全部觸媒層之體積比。

20 2.一種由不飽和乙醛或烷烴類製造不飽和酸之方法，係藉由一殼管熱交換型反應器中固定床觸媒之局部氧化反應，其中該反應器包括一製造不飽和酸之反應區域；

該反應區域被至少一隔板分割成兩個或更多個殼形空間；

每一個被分割的殼形空間係被獨立地熱控制；

當連續地將兩個或更多個殼形空間接續地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間時，在該第一殼形空間之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從
5 填充在對應於第一殼形空間之一反應管內的觸媒之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C；以及

該第一殼形空間係以如此方式控制，以提供一根據下列方程式所定義之單位長度不飽和乙醛或烷烴類轉化率貢獻為1.2~2.5：

10 單位長度不飽和乙醛或烷烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之不飽和乙醛或烷烴類莫耳數 / 提供進入反應區的全部不飽和乙醛或烷烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對反應區域的全部觸媒層之體積比。

15 3.如申請專利範圍第1項所述之方法，係由選自丙烯、異丁烯、叔丁醇、甲基異丁基醚以及鄰二甲苯所組成群組之至少一化合物，製造丙烯醛或甲基丙烯醛。

4.如申請專利範圍第2項所述之方法，係由丙烯醛、甲基丙烯醛、丙烷或異丁烷，製造丙烯酸(或甲基丙烯酸)。

20 5.如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中分割第二殼形空間與第一殼形空間之該隔板，係以一方式設置，該方式係使該第一殼形空間覆蓋產生於每一反應區域的前面部分之溫度尖峰。

6.如申請專利範圍第5項所述之方法，其中分割第二殼形空間與第一殼形空間之該隔板，係設置於對應於每一反

應區域之軸向長度25%~50%的位置。

5 7.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中以隔板分割之該第一殼型空間、該第二殼型空間、...、該第n殼型空間係以一方式控制，該方式係以環繞於每一殼形空間之熱傳導媒介之溫度沿著軸向而增加。

8.如申請專利範圍第2項所述之方法，係由不飽和乙醛製造不飽和酸，其中以隔板分割之該第二殼型空間到該第n殼型空間係以一方式控制，該方式係以環繞於每一殼形空間之熱傳導媒介之溫度沿著軸向而增加。

10 9.如申請專利範圍第2項所述之方法，係由烷烴類製造不飽和酸，其中以隔板分割之該第一殼型空間、該第二殼型空間、...、該第n殼型空間係以一方式控制，該方式係以環繞於每一殼形空間之熱傳導媒介之溫度沿著軸向而增加。

15 10.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中， $T_{h1}-T_{salt1} \leq 150^{\circ}\text{C}$ ，以及 $T_{hN}-T_{saltN} \leq 120^{\circ}\text{C}$ ，其中N為大於或等於2之整數； T_{h1} 為對應於第一殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{hN} 為對應於第N殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{salt1} 為填充於第一殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度；以及 T_{saltN} 為填充於第N殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度。

20

11.如申請專利範圍第2項所述之方法，係由不飽和乙醛製造不飽和酸，其中， $T_{h1}-T_{salt1} \leq 130^{\circ}\text{C}$ ，以及 $T_{hN}-T_{saltN} \leq 110^{\circ}\text{C}$ ，其中N為大於或等於2之整數； T_{h1} 為對應於第一殼型空間

之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{hN} 為對應於第N殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{salt1} 為填充於第一殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度；以及 T_{saltN} 為填充於第N殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度。

5 12.如申請專利範圍第2項所述之方法，係由烷烴類製造不飽和酸，其中， $T_{h1}-T_{salt1} \leq 150^{\circ}\text{C}$ ，以及 $T_{hN}-T_{saltN} \leq 120^{\circ}\text{C}$ （其中，N為大於或等於2之整數； T_{h1} 為對應於第一殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{hN} 為對應於第N殼型空間之觸媒層中一反應混合物之最高尖峰溫度； T_{salt1} 為填充於第一殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度；以及

10 T_{saltN} 為填充於第N殼型空間中之一熱傳導媒介之溫度。

13.如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中由單獨一非活性物質或非活性物質與一觸媒之混合物所形成之一反應抑制層，係設置在對應於該隔板位置之該觸媒管內之

15 位置。

14.一種殼管熱交換型反應器，係使用於藉由固定床觸媒局部氧化反應由烯烴類製造不飽和乙醛及不飽和酸之一製程中，該反應器包括有一或更多觸媒管，每一該觸媒管包括一主要地製造不飽和乙醛之第一步驟反應區域，以及

20 一主要地製造不飽和酸之第二步驟反應區域，或兩區域皆是，其中該第一步驟反應區域及該第二步驟反應區域中至少之一者被至少一隔板分割成兩個或更多個殼形空間；

每一分割之殼形空間係被獨立地熱控制；

當連續地將對應於該第一步驟反應區域之兩個或更多

個殼形空間稱為第一步驟反應區域之第一殼形空間，第一步驟反應區域之第二殼形空間，...，第一步驟反應區域之第n個殼形空間，以及連續地將對應於該第二步驟反應區域之兩個或更多個殼形空間，稱為第二步驟反應區域之第一殼形空間，第二步驟反應區域之第二殼形空間，...，第二步驟反應區域之第n個殼形空間，在該第一步驟反應區域之第一殼形空間中或第二步驟反應區域之第一殼形空間中之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一步驟反應區域之第一殼形空間或第二步驟反應區域之第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C；以及

該第一步驟反應區域之第一殼形空間或該第二步驟反應區域之第一殼形空間係以如此方式控制，以提供一根據下列方程式所定義之單位長度反應物轉化率貢獻為1.2~2.5:

單位長度烯烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之烯烴類莫耳數 / 提供進第一步驟反應區的全部烯烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對第一步驟反應區域的全部第一步驟觸媒層之體積比，或

單位長度不飽和乙醛轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之不飽和乙醛莫耳數 / 提供進第二步驟反應區的全部不飽和乙醛的莫耳數) / 有效觸媒層區域對第二步驟反應區域之全部觸媒層之體積比。

15. 一種殼管熱交換型反應器，係使用於藉由固定床觸

媒局部氧化反應由烷烴類製造不飽和酸之一製程中，該反應器包括有一或更多觸媒管，該每一觸媒管包含一製造不飽和酸之反應區域，其中該反應區域被至少一隔板分割成兩個或更多個殼型空間，每一分割之殼形空間係被獨立地熱控制；

5

當連續地將兩個或更多個殼形空間接續地為第一殼形空間，第二殼形空間，...，第n個殼形空間，在該第一殼形空間之一熱傳導媒介具有一溫度範圍，該溫度範圍係從填充在對應於該第一殼形空間之一反應管內的觸媒層之最低活化溫度到該最低活化溫度加20°C；以及

10

該第一殼形空間係以如此方式控制，以提供一根據下列方程式所定義之單位長度烯烴類轉化率貢獻為1.2~2.5:

15

單位長度烷烴類轉化率貢獻 = (在有效觸媒層區域中反應之或烷烴類莫耳數 / 提供進入反應區的全部烷烴類的莫耳數) / 有效觸媒層區域對反應區域的全部觸媒層之體積比。

公告本

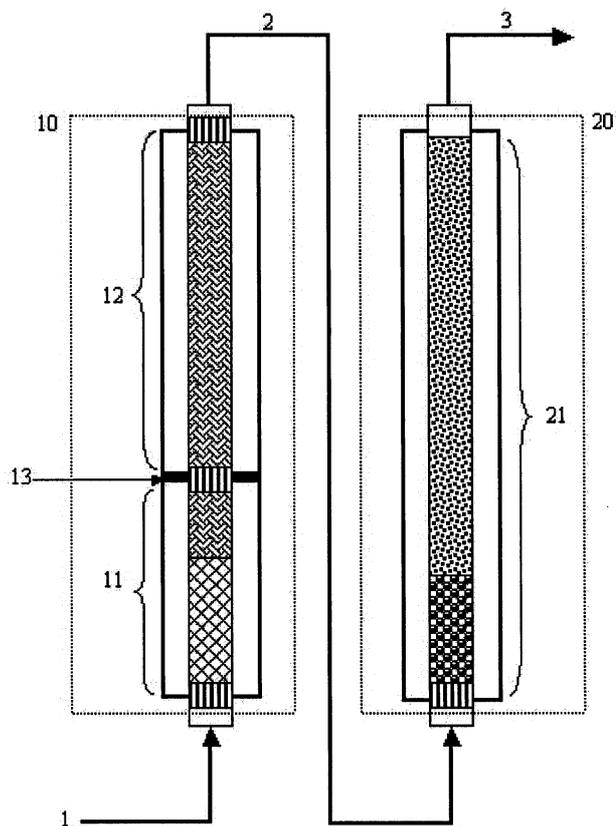


圖 1

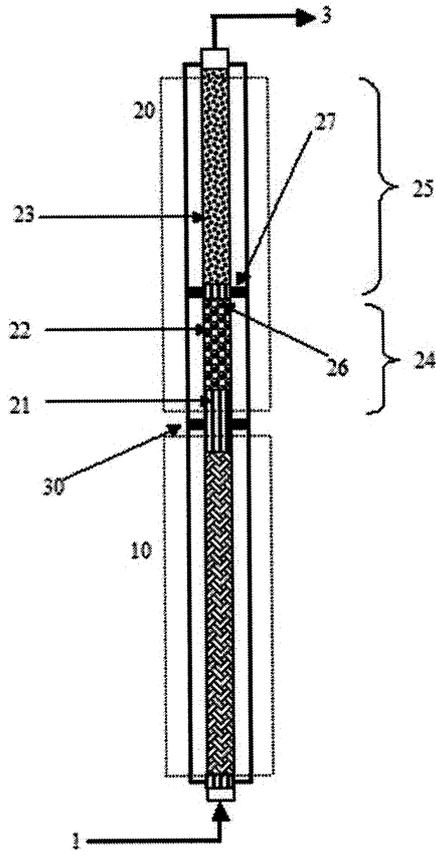


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1, 2, 3 管路
- 10 第一步驟反應區域
- 11 第一步驟反應區域之第一殼形空間
- 12 第一步驟反應區域之第二殼形空間
- 13 隔板
- 20 第二步驟反應區域
- 21 第二步驟反應區域之殼形空間

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

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：95124810

※ 申請日期：95.7.7

※IPC 分類：C07C 45/34, 47/1, 57/05
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以固定床觸媒部分氧化反應器高效率地製備不飽和酸之方法

Method of Producing Unsaturated Acid in Fixed-Bed Catalytic Partial
Oxidation Reactor with High Efficiency

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 李翰宣 / LEE, HAN SUN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 首爾市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

國籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 河旻秀 / HA, KYOUNG SU

2. 禹富坤 / WOO, BOO GON

3. 高準錫 / KO, JUN SEOK

4. 姜成必 / KANG, SEONG PIL

5. 崔錫煥 / CHOI, SEOK HWAN

6. 金榮培 / KIM, YOUNG BAE

國籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6. 大韓民國 / Republic of Korea