

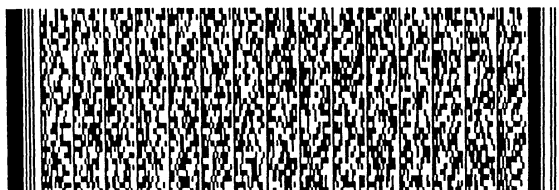
申請日期: 88. 7. 14	案號: 88 / 07846
類別: C07C45/35, C07C37/35, C07C57/35	公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

546283

一、 發明名稱	中文	丙烯醛和丙烯酸之製造方法
	英文	METHODS FOR PRODUCTION OF ACROLEIN AND ACRYLIC ACID
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 谷本 道雄 2. 中村 大介 3. 川尻 達也
	姓名 (英文)	1. Michio TANIMOTO 2. Daisuke NAKAMURA 3. Tatsuya KAWAJIRI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣姫路市勝原區山戸86-4 2. 日本國兵庫縣姫路市大津區大津町3-29 3. 日本國神奈川縣橫濱市青葉區柿之木台19-28
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日本觸媒股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Nippon Shokubai Co., Ltd.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1番1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 會田 健二
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利
日本 JP

申請日期
1998/05/18

案號
10-135417

主張優先權
有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

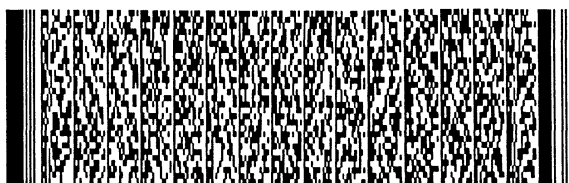
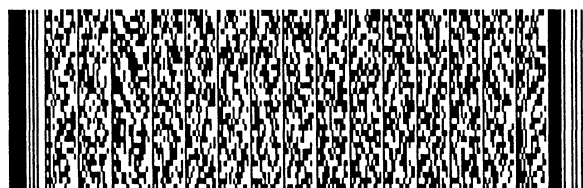
發明領域

本發明關於一種丙烯醛與丙烯酸之製備方法。更特別地，丙烯醛與丙烯酸之製造，係利用丙烯與一含分子氧氣體之催化氣相氧化反應。本發明關於一種能長時期地從丙烯穩定且高產率地產生丙烯醛與丙烯酸的方法，同時不損害觸媒之效能而能有效地抑制副產物之形成（例如，各種醛類、羧酸、高沸點化合物及焦油物質）。

相關技藝之詳述

利用丙烯與一含分子氧氣體之催化氣相氧化反應 (catalytic gas phase oxidation) 來生產丙烯醛與丙烯酸被廣泛地應用在商業化規模。一般言，丙烯酸之製造係藉由兩段反應，其包含主要產生丙烯醛之一前段反應以及進一步將含丙烯醛之反應氣體氧化形成丙烯酸之一後段反應，其中該前段反應係利用丙烯與一含分子氧氣體之氣相催化反應來進行。

然而，在以一含分子氧氣體氧化丙烯之前段反應中，除了主反應產生丙烯醛外，會有副反應發生而產生有機酸（例如，苯二甲酸及順丁烯二酸）、高沸點化合物、及焦油化合物。如此，這些副產物會污染反應設備。在一極端的例子裡，因為這些副產物會形成沈積（例如碳化物質）、加劇壓力降，以及阻塞管路或使產品品質下降，而妨礙反應設備正常地操作。若是在反應設備中提供有用於移除這些副產物之純化機構，這樣將會伴隨而生裝置成本之增加以



五、發明說明 (2)

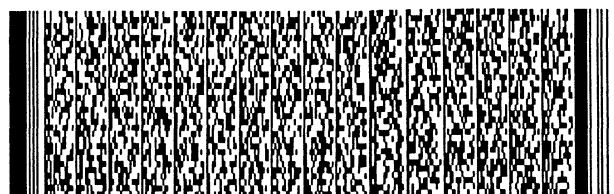
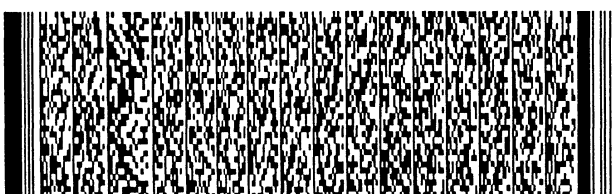
及生產成本的上揚等問題。進一步地，丙烯醛及其他高反應性化合物會導致後續反應的發生。

到目前為止，為了抑制這些副反應，有多種方法不斷地被提出(例如美國專利第3,876,693號所揭示的)。這些方法例如將前段步驟的一反應容器的出口氣體急速冷卻來抑制副反應的形成。亦例如將反應器的出口氣體溫度保持在一固定的溫度水平之上來抑制反應設備因高沸點化合物與焦油化合物沈積所造成的污染。

然而，這些方法需要特別的裝置特定地能適合於其各自的目的。並且，這些方法會伴隨著因冷卻或加熱所造成的大量能量耗費，以及因為無可避免的增加生產成本因而造成在經濟效益上的缺點。此外，他們不具有足夠的效果。特別地，他們在有關來自有機酸、高沸點化合物及焦油化合物對設備的污染、碳化物質的沈積以及產品品質的惡化等方面，並不被認為完全具有效果。

關於將反應產物氣體回收作為材料氣體的一部份，有一種限制有機化合物(例如有機酸)含量的方法被提出(例如，美國專利第1,147,885號中所揭示)。然而，此專利申請案絕對地未提及有關原料丙烯氣體的品質。

因此，本發明的一個目的在提供一種丙烯醛及丙烯酸製造方法，其係利用丙烯與一含分子氧氣體的催化氣相氧化反應。該方法藉由有效地抑制副反應能使丙烯醛與丙烯酸穩定地高產率地長時期從丙烯被產生。該副反應會造成例如有機酸、高沸點化合物及焦油化合物的形成、碳化



五、發明說明 (3)

物質的沈積以及產品品質的惡化。

此發明直接地提供一種穩定且連續地長時期從丙烯以高產率主要地製造丙烯醛的方法。因此，藉由有效地抑制副反應而最終地以高產率製造丙烯酸。該副反應對例如有機酸、高沸點化合物及焦油化合物的形成、碳化物質的沈積以及產品品質的惡化有責任。

發明要旨

本發明人為了解決丙烯與一含分子氧氣體的催化氣相反應來製造丙烯醛與丙烯酸所面臨的問題，經長期研究，並已得到如下的認知。

(1)無論反應條件、觸媒活性或丙烯醛形成的選擇率有何不同，有機酸、高沸點化合物及焦油化合物都會伴隨副反應而形成。

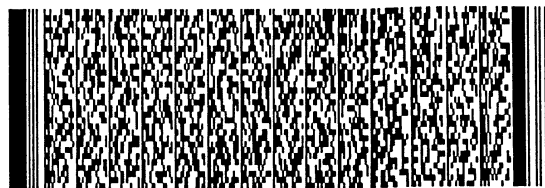
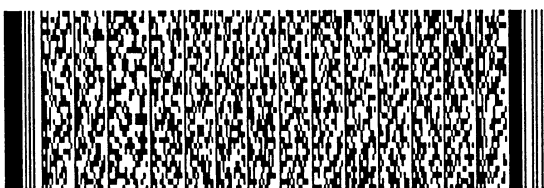
(2)雖然這些副產物與主產物(丙烯醛與丙烯酸)相比祇是極少量，然而卻會嚴重妨礙操作的連續穩定。

(3)副產物的形成量受原料丙烯中的不純物及其含量的影響會大於受觸媒效能的影響。

(4)除了丙烯以外其他未飽和化合物的存在大大影響觸媒的效能及副產物的形成量。

(5)觸媒效能及副產物形成量的影響會依丙烯中不純物的未飽和率的增加而增加。

接著，本發明人繼續此研究並發現該副反應能被有效地被抑制，且上述問題因而能被解決。這係藉由將在原料



五、發明說明 (4)

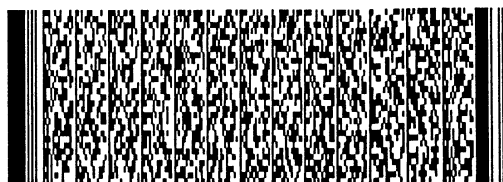
丙烯中除了丙烯外其他的具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的總含降低至低於500 ppm(重量)來達成。本發明基於這項認知而完美。

特定地，本發明涉及一種丙烯醛及丙烯酸之製造方法，丙烯醛與丙烯酸的製造係利用在一氧化反應觸媒存在下，丙烯與一含分子氧氣體的催化氣相反應。該方法包含將在原料丙烯中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物(不包含丙烯)的總含量降低至低於500 ppm(重量)。

進一步地，丙烯酸的製造係利用一種包含一前段步驟以及一後段步驟的兩段反應。該前段步驟係藉由在一氧化反應觸媒存在下，丙烯與一含分子氧氣體的催化氣相反應主要地來製造丙烯醛。該後段反應係藉由在一氧化反應觸媒存在下進行含丙烯醛反應氣體的氣相反應。本發明涉及一種丙烯酸的製造方法，該方法包含將在原料丙烯中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物(不包含丙烯)的總含量降低至低於500 ppm(重量)。

較佳實施例之說明

本發明的特徵係包含使用一原料丙烯，該原料丙烯，除了丙烯以外所具有2至5個碳原子的不飽和碳氫化合物(下文中被簡稱為具有2至5個碳原子的不飽和碳氫化合物)的總含量低於500 ppm(指重量ppm；同樣地適用於下文)。優選地，該具有2至5個碳原子的不飽和碳氫化合物的含量不超過450 ppm，更優選地不超過300 ppm，特別優選地不



五、發明說明 (5)

超過200 ppm。

於本發明中，有利地，丙烯中具有2至5個碳原子的不飽和碳氫化合物的含量不超過500 ppm，優選地不超過450 ppm，更優選地不超過300 ppm，以及特別優選地不超過200 ppm。有利地，該丙烯中具有2至5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物總含量亦不超過200 ppm，優選地不超過150 ppm，更優選地不超過100 ppm，以及特別優選地不超過50 ppm。丙烯原料的理想例子係具有一含量不超過200 ppm的具有2至5個碳原子的碳氫化合物，及總含量不超過100 ppm的具有2至5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物，特別優選地可指一含量不超過50 ppm的二烯系與乙炔系化合物。

丁二烯能被引用作為二烯系化合物的一典型例子，而甲基乙炔能被引用作為乙炔系化合物的一典型例子，兩者皆如上述。具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的其他典型例子，例如可為乙烯、丁烯及異丁烯。

在丙烯原料中，飽和碳氫化合物例如丙烷占不純物的大部份。但因為這些飽和碳氫化合物對觸媒的反應性低，所以對觸媒的使用壽命及使用效能只會有很小的影響，故並不對這樣的飽和碳氫化合物特別設限。相反地，未飽和碳氫化合物對觸媒具高反應性，會誘發副反應，且會產生除了目標化合物以外的副產物。除了會降低觸媒活性及減少丙烯醛和丙烯酸產率外，該未飽和碳氫化合物亦是損害觸媒使用壽命的原因。再者，該副產物會造成後續反應的生



五、發明說明 (6)

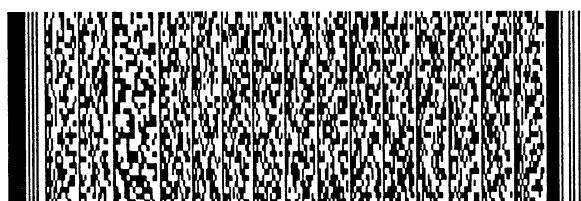
成、污染反應設備，以及造成管道的阻塞。於是，丙烯原料中未飽和碳氫化合物的濃度必須被嚴格地加以控制。

丙烯原料包含非揮發性殘留物及硫成份，以及前述的飽和及未飽和碳氫化合物。這些不純物會造成丙烯蒸發器能力的降低，以及反應設備的腐蝕。因此，需將非揮發性殘留物及硫成份的含量保持各低於100 ppm(重量)，優選地各低於50 ppm(重量)。

這裡所能使用的原料丙烯，除了上述未飽和碳氫化合物含量之外，並不再作其他特別地限制。例如，利用石油腦的蒸氣裂解法(steam cracking)所產生的丙烯物質，以及利用丙烷的脫氫或氧化脫氫法所產生的丙烯物質，皆能被用作為丙烯原料。用於調整丙烯原料中未飽和碳氫化合物含量的方法亦不特別設限。例如，在石油腦蒸氣裂解法的例子中，能藉由下述步驟來達成調整，其包含利用低溫分餾技術來分離未飽和碳氫化合物，隨後藉由選擇性氫化來移除該未飽和碳氫化合物所帶有的微量乙炔系化合物。該丙烯也能藉由使用更多步驟的超精密蒸餾來加以純化。

該丙烯原料中的丙烯純度不特別地加以限制。若考慮有關純化的經濟因素，該丙烯原料的丙烯純度不低於90%，優選地不低於92%，能有利地被加以使用。

附帶地，丙烯原料中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物含量優選地儘可能低。然而，若此含量被降低至低於1 ppm，無法確定所因而提升的進一步產率是否足以抵銷額外純化工作的花費。具有2到5個碳原子的二烯系與乙

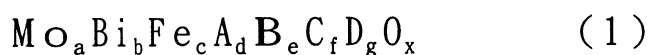


五、發明說明 (7)

炔系化合物含量，能夠被降低至0.1 ppm左右。

本發明企圖從丙烯製造丙烯醛與丙烯酸，以及從丙烯藉由兩段反應製造丙烯酸，其係藉由一般所使用或已知能使用的方法來進行。但是，所使用的丙烯原料中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物含量需低於500 ppm。

關於製造所用的觸媒，例如，從丙烯製造丙烯醛及丙烯酸，以及從丙烯藉由兩段反應製造丙烯酸，一般所使用的觸媒能被加以使用。例如，在藉由兩段反應製造丙烯酸的程序中，具有鉬及鉍金屬氧化物觸媒能被用作為前段步驟的氧化反應觸媒。在這些有可能被使用的其他金屬氧化物觸媒之中，以一般式(1)所表示的氧化反應觸媒能被引用作為優選地例子。



在式中，Mo為鉬離子，Bi為鉍離子，Fe為鐵離子，A為至少一選自鈷及鎳所組成之族群的元素，B為至少一選自鹼金族、鹼土金族及鉈所組成之族群的元素，C為至少一選自鎢、矽、鋁、銦、鈦所組成之族群的元素，D為至少一選自磷、碲、銻、錫、銨、鉛、銲、錳、砷及鋅，O為氧，以及a、b、c、d、e、f、g及x分別為Mo、Bi、Fe、A、B、C、D及O的原子比。該原子比為b=0.1-10、c=0.1-20、d=z-20、e=0.001-10、f=0-30、g=0-4，及x為利用成份元素的氧化態所估算的一數值。

氧化反應觸媒能呈圓柱型、環型或球型或能為非晶形態。選擇性地，係被支撐在一惰性載體上，或是利用合



五、發明說明 (8)

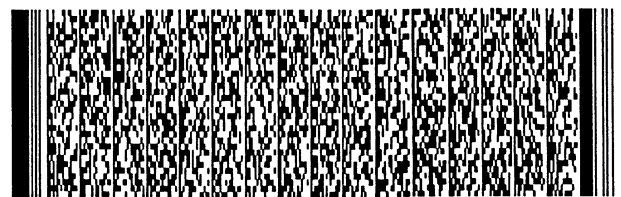
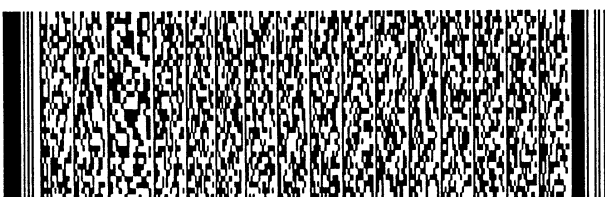
適的方法將活性成份模製來獲得。除上述成份之外，氧化反應觸媒能額外地導入一模製添加劑及一強化劑。例如，各種的玻璃纖維及鬚能被用於導入。

該氧化反應觸媒並不需要被限制成一簡單的物質。允許該氧化反應觸媒的部份被以一惰性載體來稀釋。替代性地，藉由改變成份、製法及煅燒條件所製成的多種具有不同活性的氧化反應觸媒的物質，能以相結合的型式被加以使用。

關於反應器，一般係採用殼-管式固定床反應器。亦允許使用流體化床型反應器或移動床型反應器。該反應器並不特別區別其所使用的材質。例如，可用碳鋼或不鏽鋼來製成。

含分子氧氣體源並不限定為純氧。空氣及各種工廠所排出的廢氣亦可以合適地被使用。除了上述未飽和碳氫化合物以外的其他不純物，即，二氧化碳氣體及其他雜質（例如 NO_x 、 SO_x 及濕氣），若是如同在標準空氣中所發現的量，則並不會帶來特別的影響。

未反應的丙烯能完全地或部份地被循環及使用作為原料氣體。在可溶性成份（例如丙烯酸）藉由溶劑的使用被回收以及被與含丙烯酸反應氣體分離之後，會留下未反應的丙烯。該溶劑實質地由水或其他溶劑所形成。該含丙烯酸反應氣體係獲自於利用催化氣相氧化反應，例如為一兩段反應，生產丙烯酸的最終步驟。在此例子中，該丙烯原料係由來自再循環的丙烯以及所新供應的丙烯所組成。該



五、發明說明 (9)

丙烯原料只要求其中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量不超過500 ppm，以及具有2到5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物的總含量不超過200 ppm。該未飽和碳氫化合物含量，優選地不超過450 ppm，更優選地不超過300 ppm，及特別優選地不超過200 ppm。該二烯系與乙炔系化合物總含量優選地不超過150 ppm，更優選地不超過100 ppm，及特別優選地不超過50 ppm。

本發明的方法係藉由下述步驟來執行：首先，用前述的氧化反應觸媒充填一殼-管式反應器(shell-and-tube type reactor)。再使一原料氣體以一介於300-500 小時⁻¹的空間速度，在介於250-450 °C 的一反應溫度下，通過該反應器的反應器，其中該原料氣體包含丙烯原料、一含分子氧氣體及一選擇性導入的惰性氣體。該反應溫度優選地介於280 °C-480 °C 之間，該空間速度，優選地介於700-3000 小時⁻¹ 之間。

因為本發明有效地抑制副反應的發生，所以可解決例如副產物、碳化材質的附著、壓力降因而加劇、管路阻塞及產品品質降低的問題。該副產物係指有機酸、高沸點化合物以及焦油化合物。

根據本發明，能有效地抑制所使用的氧化反應觸媒效能的降低。因此，藉由本發明，丙烯醛及丙烯酸能從丙烯長時期地連續地穩定地產生，且具有高的產率。特別地，在利用兩段反應製造丙烯酸的例子中，丙烯醛主要從丙烯在前段步驟中以高產率產生，以及因此丙烯酸在後段步驟



五、發明說明 (10)

以高產率、長時期地穩定地產生。

在此，本發明將參考若干實施例更特定加以詳述。丙烯的轉化率、丙烯醛的產率及丙烯酸的產率能根據下列式子而加以決定。

丙烯的轉化率(%)

$$=[(\text{反應中丙烯的使用量})/(\text{丙烯供給量})] \times 100$$

丙烯醛的產率(%)

$$=[(\text{丙烯醛生成量})/(\text{丙烯供給量})] \times 100$$

丙烯酸的產率(%)

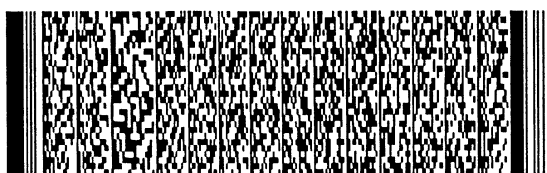
$$=[(\text{丙烯酸生成量})/(\text{丙烯供給量})] \times 100$$

具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量以及二烯系與乙炔系化合物的總含量藉由氣相層析分析而加以決定。

實施例1

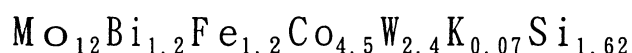
(觸媒的製備)

根據美國專利第3,799,978號的實施例1所描述的方法來製備一觸媒。在持續被加熱及攪拌的1500 毫升水中，溶有1062克的鉬酸銨及仲鎢酸銨。藉由添加60毫升濃硝酸而進一步被酸化的一混合硝酸鹽水溶液被緩緩滴入上述所得的水溶液中。該混合硝酸鹽水溶液包含硝酸鈷水溶液、硝酸鐵水溶液及硝酸鉍水溶液。該硝酸鈷水溶液係以700克硝酸鈷溶於200毫升蒸餾水得製備。該硝酸鐵水溶液係以243克硝酸鐵溶於200毫升蒸餾水所製得。該硝酸鉍水溶



五、發明說明 (11)

液係以292克溶於300毫升蒸餾水所製得。接著將244克20重量%的矽膠溶液以及2.02克氫氧化鉀溶於150毫升蒸餾水所製得的一水溶液加入其中，於是形成懸浮液。該懸浮液被加熱攪拌、被蒸發，隨後被模製成直徑5毫米的圓柱體，且在溫度450℃的空氣流中煅燒6小時進而獲得一觸媒。此觸媒的金屬元素成份(不含氧)以原子比表示於下式。



(氧化反應)

內徑為25毫米、長度為4200毫米，以不鏽鋼所製成的反應管，被浸入一熔鹽浴中。該熔鹽浴被維持在實質上均一的溫度下。將該浸於熔鹽浴(fused-salt bath)中的反應管充填上述的觸媒使其形成長度3000毫米的一觸媒床。一反應氣體包含濃度6.5體積%的丙烯、65體積%的空氣，而其餘為蒸氣，被以1800小時⁻¹的空間速度供給至該反應管，且被允許在325℃的溫度下反應。上述的丙烯具有如下的組成。

丙烯：96體積%

丙烷及其他成份：餘量

具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量：

47 ppm

二烯系與乙炔系化合物的含量：10 ppm

反應起始階段以及反應連續進行4000小時後的結果如下所示。



五、發明說明 (12)

(反應起始階段)

丙烯的轉化率：96.5 莫耳%

丙烯醛的產率：78.5 莫耳%

丙烯酸の產率：10 莫耳%

(反應4000小時之後)

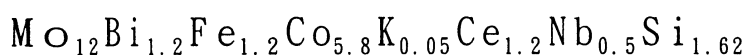
丙烯的轉化率：96.0 莫耳%

丙烯醛的產率：79.0 莫耳%

丙烯酸の產率：9.7 莫耳%

實施例2

具有下列組成(不包含氧)的一觸媒係依照實施例1觸媒的製備方法所製得。



隨後，依照實施例1的程序來氧化丙烯。其中所使用的丙烯具有下列組成。

丙烯：96 體積%

丙烷及其他成份：餘量

具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量：

450 ppm

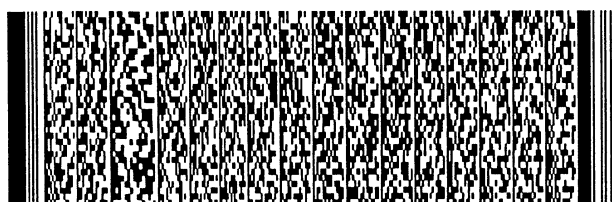
二烯系與乙炔系化合物的含量：70 ppm

反應起始階段以及反應連續進行4000小時後的結果如下所示。

(反應起始階段)

丙烯的轉化率：96.0 莫耳%

丙烯醛的產率：77.8 莫耳%



五、發明說明 (13)

丙烯酸 的 產 率 : 10.5 莫 耳 %

(反 應 4 000 小 時 之 後)

丙 烯 的 轉 化 率 : 95.6 莫 耳 %

丙 烯 醛 的 產 率 : 78.2 莫 耳 %

丙 烯 酸 的 產 率 : 9.8 莫 耳 %

對 比 例 1

依 循 實 施 例 1 的 程 序 來 進 行 一 反 應 , 而 其 中 係 使 用 具 有 如 下 組 成 的 丙 烯 來 替 代 實 施 例 1 中 的 丙 烯 組 成 。

丙 烯 : 91 體 積 %

丙 烷 及 其 他 成 份 : 餘 量

具 有 2 到 5 個 碳 原 子 的 未 飽 和 碳 氫 化 合 物 的 含 量 :

800 ppm

二 烯 系 與 乙 炔 系 化 合 物 的 含 量 : 50 ppm

反 應 起 始 階 段 與 反 應 進 行 4000 小 時 的 結 果 如 下 所 示 。

(反 應 起 始 階 段)

丙 烯 的 轉 化 率 : 95.5 莫 耳 %

丙 烯 醛 的 產 率 : 77.2 莫 耳 %

丙 烯 酸 的 產 率 : 9.5 莫 耳 %

(反 應 4 000 小 時 後)

丙 烯 的 轉 化 率 : 94.5 莫 耳 %

丙 烯 醛 的 產 率 : 76.2 莫 耳 %

丙 烯 酸 的 產 率 : 8.8 莫 耳 %

對 比 例 2

依 循 實 施 例 2 的 程 序 來 進 行 一 反 應 , 而 其 中 係 使 用 具



五、發明說明 (14)

有如下組成的丙烯來替代實施例2中的丙烯組成。

丙烯：96 體積%

丙烷及其他成份：餘量

具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量：

600 ppm

二烯系與乙炔系化合物的含量：250 ppm

反應起始階段與反應進行4000小時的結果如下所示。

(反應起始階段)

丙烯的轉化率：95.8 莫耳%

丙烯醛的產率：75.5 莫耳%

丙烯酸的產率：8.7 莫耳%

(反應4000小時後)

丙烯的轉化率：94.5 莫耳%

丙烯醛的產率：74.2 莫耳%

丙烯酸的產率：7.9 莫耳%

實施例3

一殼-管式反應設備(1)與另一獨立地殼-管式反應設備(2)間緊接有一管。該反應設備(1)緊接有一用於將反應形成氣體冷卻的輔助裝置。該反應設備(1)被充填有如同實施例1所使用的觸媒，以形成長度3000毫米的觸媒床。該反應設備(2)被充填具有如下組成的觸媒(依照美國專利第5,739,372號實施例1所描述的方法所製得。)來形成長度3000毫米的觸媒床。該觸媒組成為 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.5}\text{W}_1\text{Cu}_{2.7}$ 。在該反應設備(1)中所獲得的反應形成氣體在觸媒床出口處被



五、發明說明 (15)

立即冷卻到低於 280°C 的溫度以防止後續反應的發生。連接該反應設備(1)及該反應設備(2)的管被持續加熱至 260°C ，該氣體在該管中的滯留時間被設定為低於5秒。

關於丙烯，在此係使用具有如下所述組成的丙烯。

丙烯:96體積%

丙烷與其他成份:餘量

具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量:

47 ppm

二烯系及乙炔系化合物的含量:10 ppm

該反應係藉由下述步驟來進行。先將該反應設備(1)的溫度固定在 325°C ，而該反應設備(2)的溫度固定在 265°C 。再以 1500小時^{-1} 的空間速度進給一反應氣體，其中該反應氣體包含6體積%的丙烯、60體積%的空氣及其餘為水蒸氣。反應設備(1)及反應設備(2)中觸媒在反應起始階段期間的結合效能如下所示。

(反應起始階段)

丙烯的轉化率:96.7莫耳%

丙烯酸產率:89.2莫耳%

丙烯醛產率:0.5莫耳%

在該反應連續進行4000小時之後，該反應設備(1)及該反應設備(2)溫度相等，且這些反應設備的結合效能被示如下。

(反應4000小時後)

丙烯的轉化率:96.1莫耳%



五、發明說明 (16)

丙烯酸 的 產 率 : 88.7 莫耳%

丙烯醛 的 產 率 : 0.7 莫耳%

在 上 述 反 應 期 間 , 經 該 反 應 設 備 (1) 觸 媒 床 之 後 並 沒 有 發 現 有 可 測 知 的 壓 力 降 變 化 。

對 比 例 3

依 循 實 施 例 3 的 程 序 來 進 行 一 反 應 , 而 其 中 係 使 用 如 下 所 述 組 成 的 丙 烯 來 替 代 實 施 例 3 中 的 丙 烯 組 成 。

丙 烯 : 88 體 積 %

丙 烷 及 其 他 成 份 : 餘 量

具 有 2 到 5 個 碳 原 子 的 未 飽 和 碳 氫 化 合 物 的 含 量 :

1600 ppm

二 烯 系 及 乙 炔 系 化 合 物 的 含 量 : 250 ppm

在 反 應 起 始 階 段 期 間 , 該 反 應 設 備 (1) 及 反 應 設 備 (2) 中 觸 媒 的 結 合 效 能 被 示 如 下 。

丙 烯 的 轉 化 率 : 94.3 莫耳%

丙 烯 酸 的 產 率 : 78.8 莫耳%

丙 烯 醛 的 產 率 : 3.9 莫耳%

在 該 反 應 連 續 進 行 4000 小 時 之 後 , 該 反 應 設 備 (1) 及 該 反 應 設 備 (2) 溫 度 相 等 , 且 這 些 反 應 設 備 的 結 合 效 能 被 示 如 下 。

(反 應 4000 小 時 後)

丙 烯 的 轉 化 率 : 92.7 莫耳%

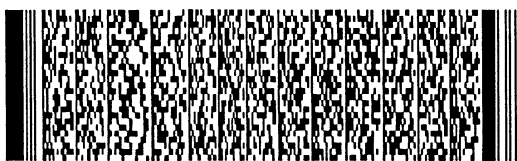
丙 烯 酸 的 產 率 : 75.8 莫耳%

丙 烯 醛 的 產 率 : 4.3 莫耳%



五、發明說明 (17)

在上述反應期間，經該反應設備(1)的觸媒床後的壓力降增加了400 毫米水柱高。該反應被終止且該反應設備被檢查以找尋造成壓力降升高的原因。結果，該找尋工作偵測到從該反應設備(1)觸媒床出口到該反應設備(2)觸媒床入口間有碳化物質形成。碳化物質的形成被發現與壓力降的升高有關。

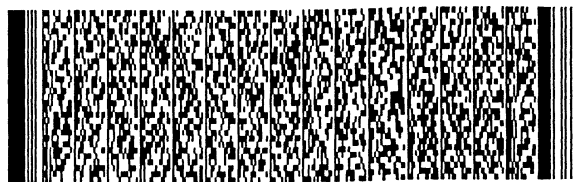
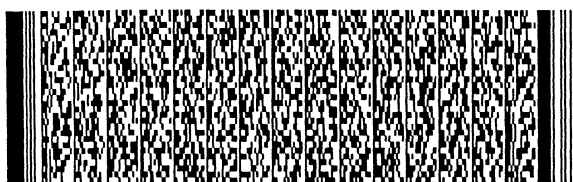


四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙烯醛和丙烯酸之製造方法)

在丙烯與一含分子氧氣體的催化氣相氧化反應以生產丙烯醛與丙烯酸中，本發明提供一種方法，其能長時期地從丙烯穩定且高產率地產生丙烯醛與丙烯酸。該方法能有效地抑制副反應的發生，例如抑制有機酸、高沸點化合物及焦油化合物的形成，碳化物質的沈積及產品品質的惡化。在原料丙烯中，具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物(不包含丙烯)的含量被保持低於500 ppm(重量)。特別地，適合使用的原料丙烯係具有含量不超過200 ppm(重量)的2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物(不包含丙烯)，以及總含量不超過200 ppm(重量)的具有2到5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHODS FOR PRODUCTION OF ACRYLEIN AND ACRYLIC ACID)

In the production of acrolein and acrylic acid by the catalytic gas phase oxidation of propylene with a molecular oxygen-containing gas, a method is provided which enables acrolein and acrylic acid to be stably produced with a high yield for a long time from propylene by effectively repressing such secondary reactions as are responsible for the formation of organic acids, high boiling compounds, and tarry compounds, the deposition of carbonized materials, and the deterioration of the

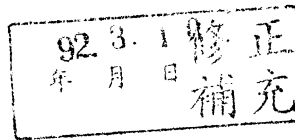


四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙烯醛和丙烯酸之製造方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHODS FOR PRODUCTION OF ACROLEIN AND ACRYLIC ACID)

quality of products. The content of unsaturated hydrocarbons (excluding propylene) of 2 - 5 carbon atoms in the raw material for propylene is kept below 500 ppm (by weight). Particularly, it is proper to use a raw material for propylene which has a content of unsaturated hydrocarbons (excluding propylene) of 2 - 5 carbon atoms of not more than 200 ppm (by weight) and a total content of diene and acetylenic compounds of 2 - 5 carbon atoms of not more than 200 ppm (by weight).





(2003 年 3 月修正)

申請專利範圍

1. 一種丙烯醛及丙烯酸之製造方法，利用在一以下一般式(1)所表示之氧化反應觸媒存在下，丙烯與一含分子氧氣體之催化氣相氧化反應來製造丙烯醛與丙烯酸，



在式中，Mo為鉬離子，Bi為鉍離子，Fe為鐵離子，A為至少一選自鈷及鎳所組成之族群之元素，B為至少一選自鹼金族、鹼土金族及鉍所組成之族群之元素，C為至少一選自鎢、矽、鋁、銦、鈦所組成之族群之元素，D為至少一選自磷、碲、銻、錫、銨、鉛、銻、錳、砷及鋅，O為氧，以及a、b、c、d、e、f、g及x分別為Mo、Bi、Fe、A、B、C、D及O之原子比，該原子比為 $b = 0.1 - 10$ 、 $c = 0.1 - 20$ 、 $d = 2 - 20$ 、 $e = 0.001 - 10$ 、 $f = 0 - 30$ 、 $g = 0 - 4$ ，及x為利用成份元素之氧化態所估算之一數值，該方法包含將在原料丙烯中具有2到5個碳原子之未飽和碳氫化合物(不包含丙烯)之總含量降低至低於500 ppm(重量)，且主要由該原料丙烯及該含分子氧氣體所組成之一原料氣體以一介於300-5000小時⁻¹之空間速度通過反應溫度介於250-450℃之一反應器之反應區。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中具有2到5個碳原子之未飽和碳氫化合物之總含量被降低至低於450 ppm(重量)。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在丙烯原料中，具有2到5個碳原子之二烯系與乙炔系化合物之總含量不超過200

ppm (重量)。

4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的總含量被降至低於300 ppm (重量)。

5. 如申請專利範圍第1項的方法，其中在丙烯原料中具有2到5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物的總含量不超過150 ppm (重量)。

6. 如申請專利範圍第1項的方法，其中在丙烯原料中非揮發性殘留物的含量不超過100 ppm (重量)，以及硫成份不超過100 ppm (重量)。

7. 一種丙烯酸之製造方法，該方法係藉由兩段步驟來生產丙烯酸，包含依申請專利範圍第1項之製造方法通過丙烯催化氣相氧化反應來生產丙烯醛及丙烯酸之一前段步驟；以及一後段步驟係利用在一氧化反應觸媒存在下，進行含丙烯醛反應氣體之氣相氧化反應來生產丙烯酸。

8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量被降低至450 ppm (重量)。

9. 如申請專利範圍第7項的方法，其中丙烯原料中，具有2到5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物的總含量不超過200

ppm (重量)。

10. 如申請專利範圍第7項的方法，其中具有2到5個碳原子的未飽和碳氫化合物的含量被降低至低於300 ppm (重量)。

11. 如申請專利範圍第7項的方法，其中丙烯原料中，具有2到5個碳原子的二烯系與乙炔系化合物的總含量不超過150 ppm (重量)。

12. 如申請專利範圍第7項的方法，其中在丙烯原料中非揮發性殘留物的含量不超過100 ppm (重量)，以及硫成份不超過100 ppm (重量)。