



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I444361 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 11 日

- (21)申請案號：098112494 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 15 日
- (51)Int. Cl. : C07C45/52 (2006.01) C07C47/22 (2006.01)
C07C57/04 (2006.01)
- (30)優先權：2008/04/16 世界智慧財產權組織 PCT/IB2008/000919
- (71)申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)
法國
- (72)發明人：杜伯斯 尚路克 DUBOIS, JEAN-LUC (FR)；萬谷康弘 MAGATANI, YASUHIRO (JP)；奧村公人 OKUMURA, KIMITO (JP)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
- WO 2006/087084A2
Tsukuda et. al., "Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids", CATALYSIS COMMUNICATIONS, 2007, 8, p. 1349-1353.
Abdullah et. al., "Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru: Polyoxometalate Bifunctional Catalyst", Catal. Lett., 2008, 120, p.307-311.
- 審查人員：陳成寶
- 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

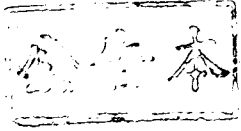
從丙三醇製造丙烯醛或丙烯酸的方法

PROCESS FOR MANUFACTURING ACROLEIN OR ACRYLIC ACID FROM GLYCERIN

(57)摘要

本發明之標的為藉丙三醇之脫水反應製造丙烯醛之方法，其特徵在於該脫水反應係於觸媒存在時進行，該觸媒主要包含一種化合物，其中在雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一陽離子至少部分交換。根據本發明之方法能以較高產率得到丙烯醛。

The subject of the present invention is a process for preparing acrolein by dehydration of glycerin, characterized in that the dehydration is carried out in the presence of a catalyst comprising mainly a compound in which protons in a heteropolyacid are exchanged at least partially with at least one cation selected from elements belonging to Group 1 to Group 16 of the Periodic Table of Elements. The process according to the invention permits to obtain acrolein at higher yield.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98112494

※申請日：98年04月15日

※IPC分類：C07C 49/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

49/52 (2006.01)

從丙三醇製造丙烯醛或丙烯酸的方法

57/64 (2006.01)

Process for manufacturing acrolein or acrylic acid from glycerin

二、中文發明摘要：

本發明之標的為藉丙三醇之脫水反應製造丙烯醛之方法，其特徵在於該脫水反應係於觸媒存在時進行，該觸媒主要包含一種化合物，其中在雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第1族至第16族的元素之至少一陽離子至少部分交換。根據本發明之方法能以較高產率得到丙烯醛。

三、英文發明摘要：

The subject of the present invention is a process for preparing acrolein by dehydration of glycerin, characterized in that the dehydration is carried out in the presence of a catalyst comprising mainly a compound in which protons in a heteropolyacid are exchanged at least partially with at least one cation selected from elements belonging to Group 1 to Group 16 of the Periodic Table of Elements. The process according to the invention permits to obtain acrolein at higher yield.

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

【發明所屬之技術領域】

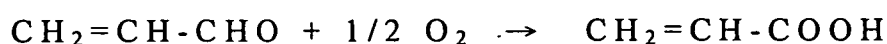
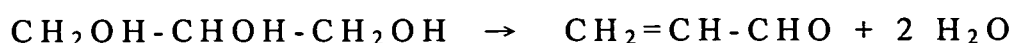
本發明係關於自丙三醇製造丙烯醛和 / 或丙烯酸之方法，係關於在以雜多元酸的鹽為基礎之新穎觸媒存在時，藉丙三醇之脫水反應製造丙烯醛之方法。

【先前技術】

用於化學工業的化石資源，如油餾份，將在幾十年內耗盡。因此越來越常研究作為替代原料之天然和可更新來源的資源。

丙烯醛，一種用於化學工業之重要的合成中間產物藉由在以混合氧化物為基礎的觸媒系統存在時，在氣相中經由空氣中的氧以丙烯之氧化反應以工業方式製造。在生質柴油燃料或油化品之製造中，衍生自動物或植物油的丙三醇，是丙烯替代品之一，丙三醇進行催化性脫水反應時，能夠製造丙烯醛。該方法得以回應環境保護的更平常背景中之綠色化學 (green chemistry) 的觀點。

用以在分子態氧存在時，藉丙三醇的氧脫水反應 (oxydehydration) 在一步驟中製造丙烯酸的方法揭示於 WO 06/114506。該方法的原理係基於兩個連續的脫水反應和氧化反應：



氧之存在用以進行氧化反應，之後進行丙三醇脫水反應，在單一步驟中自丙三醇形成丙烯酸。此方法可在氣相或液相中，以濃縮或稀釋的丙三醇水溶液進行。直接自丙三醇製造丙烯酸的此方法因為可在單一反應器中合成丙烯酸，所以特別有利。但是，須自脫水階段引入所有的分子態氧。此具有許多缺點，特別是在第一脫水步驟中之反應有因燃燒而失控的風險，及進一步地，當分子量氧的來源是空氣時，此反應器必須因為存在於空氣中的氮而大得多。

在二步驟方法中使用水溶液之缺點在於在第一階段出口處製造不僅含有製得的丙烯醛和副產物，亦含有大量的水(部分源自於丙三醇溶液且部分源自藉脫水反應製得的水)的液流。但就經濟因素，以使用丙三醇水溶液為佳。該液流送至第二反應器，在觸媒存在下，丙烯醛於此處氧化成丙烯酸。用於此氧化反應的慣用觸媒通常是含至少一種選自 Mo、V、W、Re、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Te、Sb、Bi、Pt、Pd、Ru、Rh 之元素的固體，其以金屬形式或氧化物、硝酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽或磷酸鹽形式存在。某些元素，如，鉬、碲或銻，具揮發性，尤其是在水存在時。此意謂在水蒸汽存在時，第二階段觸媒迅速地損失其效能和其機械強度，造成此方法難以維護。此外，在稀水溶液中製得的丙烯酸須要通常複雜且花費相當高的分離和濃縮步驟。

數種觸媒系統已成為丙三醇轉化成丙烯醛之水解反應的研究標的。

自法國專利案 FR 695 931 得知一種自丙三醇製造丙烯醛的方法，根據該方法，使用具有至少三個酸官能基的酸鹽或這些鹽的混合物作為觸媒。這些觸媒之製造在於浸滲(如，以磷酸鐵)已降至豌豆大小的浮石。根據該專利案的提示，以此類型觸媒得到的產率大於 80%。

美國專利案 US 2,558,520 中，在芳族溶劑之懸浮液中，以磷酸鹽浸滲的矽藻土存在時，在氣/液相中進行脫水反應。在這些條件下，丙三醇轉化成丙烯醛的轉化程度為 72.3%。

美國專利案 US 5,387,720 揭示在液相或氣相中，於至高 340°C 的溫度，於藉它們的 Hammett 酸性定義的酸性固體觸媒上，藉丙三醇之水解反應製造丙烯醛之方法。該觸媒的 Hammett 酸度必須低於 +2 且以低於 -3 為佳。這些觸媒相當於，例如天然或合成的含矽材料，如絲光沸石、蒙脫土和酸性沸石；載體，如，氧化物或含矽材料，如氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)，覆以一鹼價、二鹼價或三鹼價無機酸；氧化物或混合的氧化物，如 γ -氧化鋁、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物，或雜多元酸。使用這些觸媒得以解決前述文件 FR 695,931 所述之使用磷酸鐵型觸媒生成副產物的問題。

根據國際申請案 WO2006/087084，Hammett 酸度 H_0 介於 -9 和 -18 之間的強酸性固態觸媒具有用於丙三醇轉變

成丙烯醛之脫水反應的強催化活性且鈍化較緩慢。

但是，以前技術推薦用以自丙三醇製造丙烯醛的觸媒通常導致形成副產物，如羥丙酮、丙醛、乙醛、丙酮、丙烯醛至丙三醇的加成產物、丙三醇的聚縮產物、環狀丙三醇醚，及源自於形成於觸媒上的焦炭及因此源自於其鈍化作用的酚和多芳族化合物。存在於丙烯醛中的副產物，特別是丙醛，具有數個分離丙烯醛的問題且須要分離和純化步驟，此導致回收純化的丙烯醛的高成本。此外，當使用丙烯醛製造丙烯酸時，存在的丙醛可被氧化成丙酸，其難以自丙烯酸分離，特別是難藉蒸餾分離。存在的這些雜質大幅降低藉丙三醇之水解反應製造的丙烯醛之應用範圍。

因此，申請人公司尋求藉由使用更具選擇性的觸媒(使其能夠得到丙烯醛高產率且具有長時間活性)改良自丙三醇製造丙烯醛。觸媒領域中，法國專利案 FR 2 657 792 揭示一種通式為 $FeP_xMe_yO_z$ 的觸媒，其中：

- Me 代表下列元素中之至少一者：Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 和 Ba；
- x 值為 0.2 至 3.0；
- y 值為 0.1 至 2.0；和
- z 為鍵結至其他元素的氧量且相當於它們的氧化態，

此觸媒與載體合併，其特徵在於該載體是可完全浸滲的巨多孔載體，其比表面積低於或等於 1 平方米 / 克，孔體積介於 0.2 和 1 立方公分 / 克之間和平均孔直徑大於或

等於 1 微米，及在於活性材料澱積在該載體之所有孔的表面上，該載體為以活性材料浸滲的載體粒形式，其尺寸介於 0.5 和 10 毫米之間。

法國專利案 FR 2 498 475 提示使用觸媒載體，其中，磷酸鹽藉由與含有磷酸鹽的觸媒物理混合而添加，藉此而得以部分解決觸媒用於自異丁酸和氧製造甲基丙烯酸期間內，磷酸鹽萃出的問題。

WO2007/058221 揭示在雜多元酸存在作為固態酸觸媒時，在氣相中，藉丙三醇之脫水反應製造丙烯醛之方法。該雜多元酸為第 6 族元素，如，鎢矽酸、鎢磷酸和磷鉬酸。這些雜多元酸載於二元素多孔矽石載體上且以 86% 產率製造丙烯醛。但此丙三醇的脫水反應係在沒有氧化反應氣體但使用氮流作為載氣地進行，因此，碳的澱積嚴重提高並因此而有損及催化反應之安定性、活性和選擇性的問題。

Tsukida 等人， “ Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acid” CATALYSIS COMMUNICATIONS, vol.8, no.9, 21 July 2007, pp 1349-1353 及 Chai 等人， “ Sustainable production of acrolein: gas phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂”, GREEN CHEMISTRY, vol.10, 2008, pp.1087-1093, 和 Chai 等人， “ Sustainable production of acrolein : preparation and characterization of zirconia-

supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas phase dehydration of glycerol”, APPLIED CATALYST A: GENERAL, vol. 353, 2009, pp. 213-222 揭示氧化矽或氧化鋯承載的雜多元酸有效地作為丙三醇之脫水反應的觸媒。

WO 2006/087083 中，引入氧以防止丙三醇的氣相反應中，觸媒之脫水反應。WO2006/087084 中，使用酸強度 H_0 為 -9 至 -18 的觸媒。多種固態酸觸媒(如磷酸 / 氧化鋯、Nafion / 氧化鋯、硫酸 / 氧化鋯、鎢 / 氧化鋯)用於實例中且在使用鎢化的氧化鋯觸媒時，得到丙烯醛的最高產率 74%。

但是，沒有觸媒可以較高效能用於工業規模。

此申請案的發明者進行許多研究以解決問題並發現藉由使用雜多元酸的鹽，其中在雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一陽離子至少部分交換，可以高產率製得丙烯醛和丙烯酸，並完成本發明。

此發明的一個目的係提供自並丙三醇(其為非衍生自石油的材料)以高產率製造丙烯醛和丙烯酸之方法。

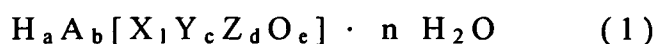
【發明內容】

本發明之特徵在於個別的或合併的下列特徵(1)至(16)：

(1) 一種藉丙三醇之脫水反應而製造丙烯醛之方法，該脫水反應係於觸媒存在時進行，該觸媒主要包含至少一

種化合物，其中，雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一陽離子至少部分交換。

(2) 以通式(1)代表的雜多元酸的鹽：



其中

H 是氫，

A 是選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之除了氫以外的至少一陽離子，

X 是 P 或 Si，

Y 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，

Z 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，而 a、b、c 和 d 在下列範圍內：

$$0 \leq a < 9,$$

$$0 < b \leq 9,$$

$$0 < c \leq 12, \text{ 和}$$

$$0 \leq d < 12,$$

e 是由元素的氧化數定出的數字而

n 是與觸媒中的水分子數相對應的任何正整數(包括

0)。

(3) 該陽離子是至少一種鹼金屬陽離子。

(4) 該鹼金屬是銫。

(5) 該雜多元酸係含有選自包含 W、Mo 和 V 之至少一元素的雜多元酸。

(6) 該方法中，除了該雜多元酸的鹽以外，使用至少一元素選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之另一化合物。

(7) 該觸媒承載於載體上。

(8) 該觸媒之製造步驟包含將選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一金屬或鎘鹽之溶液加至雜多元酸溶液中，及燃燒所得的固體混合物。

(9) 該煅燒係於空氣、惰性氣體或氧和惰性氣體混合物的氛圍中進行。

(10) 該煅燒係於 150 至 900°C 進行 0.5 至 10 小時。

(11) 該方法係於分子態氧存在時進行。

(12) 該方法係於含丙烯的氣體存在時進行。

(13) 該方法係於板熱交換機型反應器或在固定床反應器或在流化床型反應器或在循環流化床或在移動床中發生。

(14) 藉根據本發明之方法製得的丙烯醛可進一步氧化而製得丙烯酸。

(15) 一種自丙三醇製造丙烯酸之方法，其包含將丙三醇轉化成丙烯醛之脫水反應的第一步驟，其中，實施自脫

水反應排出之水和重質副產物的部分縮合之中間步驟。

(16) 根據本發明之方法可用於丙烯醛轉化成丙烯腈之氨解反應(ammooxidation)的後續第二步驟，使得藉本發明得到之製得的丙烯醛有效地利用。

【實施方式】

根據本發明之脫水反應觸媒用於丙三醇的脫水反應以製造丙烯醛和丙烯酸，且其包含至少一種化合物，其中，雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一陽離子至少部分交換。

該雜多元酸為已知者且具有多種結構，如 Keggin 型、Dawson 型和 Anderson 型並通常具有 700 至 8,500 的高分子量。雜多元酸的二聚體錯合物亦包括於本發明中。

它們之屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素的酸性金屬鹽用於本發明。該鹽可為鈉、鉀、銣、銇、鎂、鈣、鋇、鋇、釷、釷、釷、鈦、鈳、鉛、鉻、錳、銻、鐵、鈮、鐵、鈷、鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鋅、鎳、鈷、鎳、錫、鉛、鉍和碲的鹽。雜多元酸的鎳鹽可為胺鹽、銨鹽、磷鹽和銻鹽。

根據本發明之用以自丙三醇製造丙烯醛和丙烯酸的脫水反應觸媒以包含包含 W、Mo 和 V 之至少一元素之雜多元酸的一或多種鹽為佳。

鉬和鎢的離子在水中形成含氧酸且所得的含氧酸聚合形成高分子量的聚合含氧酸。該聚合反應不僅在相同種類的

含氧酸中進行，也與其他種類的含氧酸進行。雜多元酸是一種具有多核結構的多元酸，其藉由超過兩種該含氧酸之縮合反應得到。將形成含氧酸中心的原子稱為“雜原子”，而環繞含氧酸中心、形成含氧酸並藉聚合反應得到的原子稱為“多原子”。此雜原子可為矽、磷、砷、硫、鐵、鈷、硼、鋁、鎳、鈦、鋅、鉍和鉻。其中以磷和矽為佳。該多原子可為鉬、鎢、鈳、鈮和鉭。其中以鉬和鎢為佳。該雜多元酸的鹽形式可用以此發明作為丙三醇脫水反應觸媒。該雜多元酸可為鎢磷酸、鎢矽酸、磷鉬酸和矽鉬酸。該雜多元酸可為包含磷或矽作為雜原子及鉬和鎢作為多原子之混合的配位子類型、鉬和鎢之混合的配位子類型、包含鎢和鈳之混合的配位子類型，或包含鈳和鎢之混合的配位子類型。

較佳體系中，根據本發明之丙三醇脫水反應觸媒主要包含由一化合物組成，其中，雜多元酸中的至少一部分質子與至少一種鹼金屬陽離子交換。該鹼金屬以鉍為佳。此類型的丙三醇脫水反應觸媒得以高產率製造丙烯醛和丙烯酸。

較佳體系中，雜多元酸中的至少一部分質子與鉍交換且雜多元酸中的其餘質子的一部分至少部分與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一陽離子交換。此類型的丙三醇脫水反應觸媒亦有效地以高產率製造丙烯醛和丙烯酸。藉雜多元酸中所含的一部分質子與鉍交換，改良耐水性，使得相較於本質為水溶性的相關雜多元酸，

觸媒壽命獲改良。

本發明中使用的化合物可藉已知技術製造。例如，先製造雜多元酸的水溶液。有須要時，雜多元酸中含有之吸收水和 / 或結晶水形式的水可經部分或完美地於真空下或藉熱乾燥而移除以製造雜多元酸的水溶液。在雜多元酸的水溶液中，添加金屬或鎘鹽的鹵化物、碳酸鹽、醋酸鹽、硝酸鹽、草酸鹽、磷酸鹽或硫酸鹽之水溶液。自所得混合物，藉適當處理(如，蒸發乾燥、過濾和真空乾燥)地分離固態組份。所得固體組份最後經燃燒或煨燒以得到用於根據本發明之丙三醇脫水反應之觸媒。

無機酸的水溶液中待交換的陽離子量之測定方式如下：使得添加的陽離子電荷等於或低於雜多元陰離子的電荷。例如，當電荷 1+ 的陽離子加至電荷 3- 的雜多元陰離子時，陽離子的添加量等於或低於 3 當量的雜多元陰離子。當電荷 3+ 的陽離子加至電荷 3- 的雜多元陰離子時，陽離子的添加量等於或低於 1 當量的雜多元陰離子。當引入數種陽離子時，測定各種陽離子的量，使得陽離子總電荷等於或低於雜多元陰離子電荷。如果無機鹽的水溶液或欲與質子交換的陽離子比例過高，則會破壞觸媒活性，丙烯醛和丙烯酸產率降低，或觸媒壽命縮短。

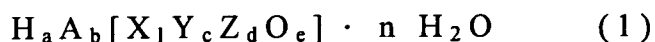
根據本發明之用於丙三醇脫水反應的觸媒可為無水物或水合物形式。事實上，它們可於燃燒和真空乾燥的前處理之後或未經前處理地使用。

煨燒可在空氣或在惰性氣體(如氮、氦和氬)或在氧和

惰性氣體的混合氣體氛圍中，通常在爐(如焙室爐、旋轉窯、流化床爐)中進行。未特定限制爐的類型。煨燒甚至可在用於丙三醇脫水反應的反應管中進行。燃燒溫度通常是 150 至 900°C，以 200 至 800°C 為佳且 200 至 600°C 更佳。煨燒通常持續 0.5 至 10 小時。

在變體中，根據本發明之丙三醇脫水反應觸媒除了雜多元酸鹽以外，進一步含有至少一屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之化合物。屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之化合物可為金屬鹽或銻鹽。此金屬鹽可為碲、鉑、鈹、鐵、鋯、銅、鈾、銀和鋁的鹽。該銻鹽可為胺鹽、銨鹽、磷鹽和銻鹽。該金屬鹽或銻鹽可製自金屬或銻的硝酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、氧化物和鹵化物，但不在其限。相對於雜多元酸鹽，就金屬鹽或銻鹽而論，金屬鹽的比例是 0.01 至 60 重量%，以 0.01 至 30 重量%為佳。

丙三醇的最佳脫水反應觸媒係具有通式(1)所示下列組成的化合物：



其中

H 是氫，

A 是選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之除了氫以外的至少一陽離子，

X 是 P 或 Si，

Y 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，

Z 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，而 a、b、c 和 d 在下列範圍內：

$$0 \leq a < 9，$$

$$0 < b \leq 9，$$

$$0 < c \leq 12 \text{ 和}$$

$$0 \leq d < 12，$$

e 是由元素的氧化數定出的數字而

n 是包括 0 的任何正整數，其對應觸媒中的水莫耳數。

根據本發明之丙三醇脫水反應觸媒中，前述化合物可載於載體上（“經承載的觸媒”）。載體的例子為氧化矽、矽藻土、氧化鋁、氧化矽 - 氧化鋁、氧化矽 - 氧化鎂、氧化銦、氧化鈦、氧化鎂、沸石、碳化矽和碳。該觸媒可載於單一載體或至少二載體之複合物或混合物上。藉由將活性材料載於載體中，活性組份可被有效地使用。相對於載體重量，雜多元酸鹽的量是 5 至 200 重量%，以 5 至 150 重量%為佳。

變體中，代替承載化合物（其中，雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一

陽離子至少部分交換)，此操作的進行方式可以使得雜多元酸先施用於載體上且之後進行與陽離子之交換。

該觸媒可具有任何形狀且可為顆粒或粉末。但在氣相反應中，較佳地，將觸媒模製成球、粒、圓柱、中空圓柱、棒之類形狀，視情況而定地添加模製助劑。觸媒可與載體和視情況選用的輔助劑成形成前述構形。模製觸媒的粒子尺寸如用於固定床的 1 至 10 毫米和用於流化床的低於 1 毫米。

根據此發明的丙三醇之脫水反應可在氣相或在液相中進行，且以氣相為佳。該氣相反應可在各式各樣的反應器(如固定床、流化床、循環流化床和移動床)中進行。其中，以固定床和流化床為佳。觸媒之再生可在反應器外或內進行。觸媒在空氣或含氧氣體或含氫氣體中再生。液相反應中，可以使用用於固態觸媒之液相反應之一般類型的反應器。由於丙三醇(290°C)和丙烯醛(53°C)及丙烯酸之間的沸點差異大，所以反應以在相對較低溫度進行，以連續餾出丙烯醛為佳。

藉丙三醇在氣相中之脫水反應製造丙烯醛和丙烯酸的反應溫度以 450°C 至 200°C 為佳。若溫度低於 200°C，因為丙三醇的沸點高，觸媒壽命會因為丙三醇和反應產物的聚合反應和碳化反應而縮短。反之，若溫度超過 450°C，則會因為並行反應和連續反應的增加而降低的丙烯醛和丙烯酸的選擇性。因此，更佳反應溫度為 250°C 至 350°C。未特別限制壓力，但以低於 5 大氣壓為佳，且低於 3

大氣壓更佳。使用較高壓力，氣化的丙三醇會再液化且碳的澱積因為較高壓力而提高，使得觸媒壽命縮短。

就 GHSV 空間速度(氣體每小時空間速度)觀之，反應物氣體的供料速率以 500 至 10,000 小時⁻¹為佳。若 GHSV 低於 500 小時⁻¹，則選擇率將因連續反應而降低。反之，若 GHSV 超過 10,000 小時⁻¹，則轉化率將降低。

液相反應的反應溫度以 150°C 至 350°C 為佳。在較低溫度下，雖改良轉化率，但將損失選擇率。未特別限制反應壓力，但須要時，反應可在 3 大氣壓至 70 大氣壓的加壓條件下進行。

丙三醇材料亦以丙三醇水溶液形式取得。丙三醇的水溶液濃度由 5 重量%至 90 重量%且以 10 重量%至 50 重量%為佳。丙三醇濃度過高會導致生成丙三醇醚或介於所得的丙烯醛或丙烯酸與丙三醇材料之間之所不欲反應的問題。此外，將丙三醇加以氣化所須的能量提高。

根據本發明之方法以在分子態氧存在時進行為佳。分子態氧可為空氣或含有分子態氧的氣體之混合物形式。氧的存在減少芳族化合物(如，酚)和副產物(如，丙醛和丙酮或羥丙酮)之形成。

本發明之方法中，反應物氣體亦可含有氣體，如，氮、氫、二氧化碳、二氧化硫。

根據本發明之方法可在含有丙烯的氣體存在時進行。事實上，根據本發明之方法有利地在自丙烯轉化成丙烯醛的氧化反應流出之反應氣體存在下進行。此反應氣體通常

是未反應的丙烯、初時就存在於丙烯中的丙烷、惰性氣體、水蒸汽、氧、CO、CO₂、副產物(如，丙烯酸、酸之類)之混合物。

根據本發明之一特別體系，此方法在板熱交換機型反應器中進行。此反應器由本身之間有可含觸媒之循環通道的板所組成。此技術具有關於熱交換、與高熱交換容量有關的優點。因此，此類型的反應器特別適用以簡單地在放熱反應中移除熱，或用以供應反應起始相或在吸熱反應中的熱。更特別地，此反應器得以加熱或冷卻觸媒。系統中具有熱交換流體循環時，該熱交換特別有效。此板可以模組組裝，其提供較高彈性，無論是反應器尺寸、其維護或觸媒的置換皆然。適用於本發明之方法的系統是，例如，專利案 EP 995 491 或 EP 1 147 807 中所描述的反應器，茲將該案以引用方式納入本文中。

這些反應器特別適用於反應介質(特別是氣態反應介質，如本發明中使用者)的催化性轉化。經由 C3 或 C4 先質的催化性氧化反應製造(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸所用的板熱交換機，述於檔案 US 2005/0020851，亦可適用於根據本發明之方法。

藉根據本發明之方法製造的丙烯醛可進一步氧化以製造丙烯酸。

根據本發明的較佳體系中，用以自丙三醇製造丙烯酸之方法包含將丙三醇轉化成丙烯醛之脫水反應的第一步驟，其中，實施自脫水反應排出之水和重質副產物的部分

縮合之中間步驟。事實上，存在於脫水反應器中的水用以藉限制脫水反應觸媒的鈍化作用而增進氣相丙三醇脫水反應。此自丙三醇合成丙烯酸的方法可克服以前方法的缺點，同時得以使用丙三醇的稀水溶液以增進脫水反應且經濟。藉本發明提供的溶液構成供至第一階段脫水反應的水量和引至第二階段氧化反應器的水量之間的最適性。該溶液一方面至少部分凝結緣自於丙三醇水溶液之脫水反應的流體中的水，以免第二階段觸媒之鈍化過於迅速，另一方面，防止製造的丙烯酸溶液過稀。

更準確地，本發明係關於自丙三醇的水溶液製造丙烯酸的方法，其包含丙三醇轉化成丙烯酸的第一脫水步驟，其在氣相中，於觸媒存在且在介於 1 和 5 巴壓力下進行，及丙烯醛氧化成丙烯酸的第二步驟，其中，實施中間步驟，使得存在於源自於第一脫水步驟的流體中的水和重質副產物至少部分凝結。此處的至少部分凝結是指存在於源自於第一步驟的流體中的水的 20% 至 95%，以 40% 至 90% 為佳，在送至第二階段反應器之前，在中間步驟中被移除。

根據本發明之方法可以有利地用於丙烯醛轉化成丙烯腈的胺氧化物反應之第二步驟，使得藉本發明製造的丙烯醛可被有效利用。

現將參考例示體系地更詳細解釋本發明，但本發明不限於下列實例所描述者。下列實例和比較例中，% 是指莫耳 %。

實例 1

根據 JP-A1-4-139149 製造鎢磷酸的銫鹽 (CsPW)。亦即，50 克的鎢磷酸 ($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ， $n \approx 30$ ，Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd. 的產品) 溶解於 20 毫升的純水中以得到鎢磷酸的水溶液。在分離的燒杯中，7.19 克的硝酸銫 ($CsNO_3$ ，Kishida Chemical Co., Ltd.) 溶解於 60 毫升的水中以得到硝酸銫的水溶液中。該硝酸銫的水溶液於攪拌時藉滴液漏斗逐滴添加至鎢磷酸的水溶液中。添加每一滴時，生成白色漿料。

所得漿料在旋轉蒸發機中於真空、 $60^\circ C$ 處理以得到白色粉末。之後，此粉末在烘箱中於 $150^\circ C$ 常壓乾燥 6 小時。之後，使用焙室爐，所得粉末在空氣中於 $250^\circ C$ 燃燒 3 小時，得到鎢磷酸的銫鹽觸媒 (CsPW)，其組成 (材料中的比例；下文中，組成具有相同意義)： $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ 。

以在固定床中於常壓操作的固定床反應器中評估該觸媒。亦即，所得觸媒粉末經緊壓之後粉碎。粉碎的粒子加壓通過篩以得到粒子尺寸為 9 至 12 網目的粒子。10cc 的觸媒顆粒或粒子充填在 SUS 反應管 (直徑 10 毫米) 中。

丙三醇水溶液 (濃度為 20 重量%) 以 21 克 / 小時的流率藉幫浦供至蒸發器，使得丙三醇於 $300^\circ C$ 氣化。所得氣化的丙三醇與空氣一起通過固定觸媒床。此固定觸媒床於 $260^\circ C$ 加熱至 $350^\circ C$ 。進料氣體具下列組成 (莫耳%)：丙三

醇：氧：氮：水 = 4.2：2.2：8.1：85.5。GHSV 為 2,445 小時⁻¹。

產物在冷凝器中冷凝並藉層析 (GL Science 產品, GC-4000, DB-WAX 管柱) 定量分析。由來自氣相層析結果的因子校正產物比例以定出產物的絕對量以自丙三醇進料量、剩餘的丙三醇量和產物的量，藉下列式計算材料的轉化率 (丙三醇的轉化率)，標的物選擇率 (丙烯醛的選擇率) 和標的物產率 (丙烯醛的產率)：

材料的轉化率 (%) = 100 * (反應的材料莫耳數 / 供應的材料莫耳數)

標的物選擇率 (%) = 100 * (所得標的物莫耳數 / 反應的材料之莫耳數)

標的物產率 (%) = 100 * (所得標的物莫耳數 / 供應的材料莫耳數)

結果示於表 1。

實例 2

重覆實例 1，但使用 5.44 克的硝酸銣 (RbNO₃) (Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO₃) 以製造鎢磷酸的銣鹽觸媒 (RbPW)，其組成如下：
H_{0.5}Rb_{2.5}PW₁₂O₄₀。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 3

重覆實例 1，但使用 3.22 克的氯化鈣二水合物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO_3) 以製造鎢磷酸的鈣鹽觸媒 (CaPW)，其組成爲：
 $\text{Ca}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 4

重覆實例 1，但使用 5.96 克之硝酸鐵(III)一水合物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO_3) 以製造鎢磷酸的鈣鹽之鎢磷酸的鐵鹽觸媒 (FePW)，其組成爲：
 $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 5

重覆實例 1，但使用 3.57 克之氯氧化鋯八水合物 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO_3) 以製造鎢磷酸的鋯鹽 (ZrPW)，其組成爲：
 $\text{Zr}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 6

重覆實例 1，但使用 6.34 克之硝酸鏷 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO_3) 以製造鎢磷酸的鏷鹽 (LaPW)，其組成爲：

$\text{LaPW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 7

重覆實例 1，但使用 3.53 克的氯化鈦 (HfCl_4) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替硝酸銻 (CsNO_3) 以製造鎢磷酸的鈦鹽 (HfPW)，其組成爲 $\text{Hf}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

實例 8

根據 JP-A1-4-139149 和 JP-A1-2006-110539 製造鎢磷酸的鉍鹽 (BiPW)。亦即，50 克的鎢磷酸 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]n\text{H}_2\text{O}$ ， n =約 30，Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd. 的產品) 溶解於 20 毫升的純水中以得到鎢磷酸的水溶液。在分離的燒杯中，28.3 毫升 60% 硝酸水溶液和 117.6 毫升的水加至 7.09 克的硝酸鉍 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ，Kishida Chemical Co., Ltd.) 中。所得的硝酸鉍水溶液於攪拌時藉滴液漏斗逐滴添加至鎢磷酸的水溶液中。添加每一滴時，生成黃白色漿料。

所得漿料在旋轉蒸發機中於真空、 60°C 處理以得到白色粉末。之後，此粉末在烘箱中於 150°C 常壓乾燥 6 小時。之後，使用焙室爐，所得粉末在空氣中於 250°C 燃燒 3 小時，得到鎢磷酸的鉍鹽觸媒 (BiPW)，其組成爲：
 $\text{BiPW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

實例 9

在實例 1 的雜多元酸的銫鹽之製造中，使用鎢矽酸代替鎢磷酸，以製造鎢矽酸的銫鹽(CsSiW)。

亦即，50 克的鎢矽酸(Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.的產品)溶解於 20 毫升的純水中以得到鎢磷酸的水溶液。在分離的燒杯中，7.43 克的硝酸銫(CsNO₃, Kishida Chemical Co., Ltd.)溶解於 60 毫升的水中以得到硝酸銫的水溶液中。該硝酸銫的水溶液於攪拌時藉滴液漏斗逐滴添加至鎢矽酸的水溶液中。添加每一滴時，生成白色漿料。

所得漿料在旋轉蒸發機中於真空、60°C 處理以得到白色粉末。之後，此粉末在烘箱中於 150°C 常壓乾燥 6 小時。之後，使用焙室爐，所得粉末在空氣中於 250°C 燃燒 3 小時，得到鎢矽酸的銫鹽觸媒(CsSiW)，其組成爲：
 $H_{1.5}Cs_{2.5}SiW_{12}O_{40}$ 。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

比較例 1 至 3

欲與雜多元酸的鹽類比較，雜多元酸單獨使用及評估。

比較例 1 至 3 中，使用鎢磷酸($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ， n =約 30)、鎢矽酸($H_3[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ， n =約 24)和磷鉬酸($H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ， n =約 30，Nippon Inorganic Colour

& Chemical Co., Ltd. 的產品) 作為雜多元酸並在焙室爐中，於 250°C 在空氣中燃燒 3 小時。

以與實例 1 相同條件下進行反應和評估。

表 1

	觸媒	反應溫度(°C)	丙三醇轉化率 (%)	丙烯醛產率 (%)
實例 1	CsPW	260	100	92.9
2	RbPW	280	100	91.2
3	CaPW	350	78.6	49.8
4	FePW	300	99.0	70.9
5	ZrPW	350	82.5	60.6
6	LaPW	300	95.0	65.6
7	HfPW	350	84.6	62.1
8	BiPW	320	85.7	60.9
9	CsSiW	280	100	93.1
比較例 1	PW	320	74.0	54.8
2	SiW	350	73.4	50.2
3	PMo	260	91.3	16.3

實例 10

此實例用以說明如何藉根據本發明之方法，未添加氧地製造丙烯醛。

實例中，在氣相中，於大氣壓下，使用由長 85 公分、內徑 6 毫米的管組成的管狀反應器進行丙三醇脫水反應。此反應器置於維持於反應溫度(其為 30°C)之受熱的槽中。觸媒經研磨和製粒以得到 0.5 至 1.0 毫米的粒子。10 毫升的觸媒載入反應器中以形成 35 公分長的催化床。引入試劑之前，此床維持於反應溫度達 5 至 10 分鐘。此反

應器以平均供料流率 12 毫升 / 小時地供以含 20 重量 % 丙三醇的水溶液。該丙三醇水溶液在受熱的槽中蒸發，之後通過觸媒。計算的接觸時間約 2.9 秒。觸媒試驗期間約 7 小時，此相當於約 80 毫升的丙三醇水溶液通過觸媒反應。產物在以經碎冰冷凍的收集器中凝結。週期地收集流出物樣品。用於每一樣品收集，流動中斷且溫和的氮流通過反應器以對其滌氣。之後替換在反應器出口處的收集器，中止氮流且在試劑流下反轉反應器。持續此試驗，直到注意到觸媒明顯鈍化。

用於每一實驗，測量進入和離開的產物總質量，其用以定出質量平衡。類似地，形成的產物藉層析術分析。進行兩種類型的分析：

- 藉層析術在填充管柱 (FFAP 管柱 2 米 * 1/8 英吋) 上在配備 TCD 偵測器的 Carlo Erba 層析儀上進行分析。定量分析係以外在標準 (2-丁酮) 進行；

- 藉層析術在毛細管柱 (FFAP 管柱 50 米 * 0.25 毫米) 上在配備 FID 偵測器的 HP6890 層析儀上，以儲存於 -15 °C 的相同樣品進行分析。

第一個方法特別適用於產物，及特別是丙烯醛產率的迅速分析。使用的第二個方法對於所有的反應副產物具有更準確的分析。此外，在矽烷化反應之後，藉 GC-MS 分析或藉層析分析以證實這些結果。

藉此而定量的產物為未反應的丙三醇、形成的丙烯醛和副產物 (如 羥丙酮、乙醛、丙醛、丙酮和酚)。

實例中，丙三醇轉化率、丙烯醛選擇率和各種產物的產率之定義如下：

丙三醇轉化率(%) = $100 * (\text{殘留的丙三醇莫耳數} / \text{引入的丙三醇莫耳數})$ ；

丙烯醛產率(%) = $\text{製得的丙烯醛莫耳數} / \text{引入的丙三醇莫耳數}$ ；

丙烯醛選擇率(%) = $100 * (\text{製得的丙烯醛莫耳數} / \text{反應的丙三醇莫耳數})$

以與用於丙烯醛產率的方式計算丙酮或羥丙酮產率：

乙醛產率(%) = $2/3 * \text{製得的乙醛莫耳數} / \text{引入的丙三醇莫耳數}$ 。

酚產率(%) = $2 * \text{製得的酚莫耳數} / \text{引入的丙三醇莫耳數}$ 。

所有的結果以相對於引入的丙三醇之莫耳百分比表示。

所用觸媒是磷鎢酸的鈣鹽 $\text{Ca}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ，其可購自市面上(Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd. 的產品)。10 毫升(25.34 克)的觸媒載入反應器中。其結果節錄於下面的表 2：

表 2

引入之累積的丙三醇(克)	8	16	24	31	41
丙三醇轉化率	83	56	49	42	57
丙烯醛產率	39.4	39.5	32.3	27.8	37.8
丙烯醛選擇率	47	70	66	66	66
羥丙酮產率	2.4	3.9	2.3	2.0	4.6
乙醛產率	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3
丙醛產率	3.2	2.1	0.4	1.0	3.5
丙酮產率	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
酚產率	0.2	0.0	0.0	0.8	0.0
物質平衡 (收集的質量 / 引入的質量)	98.8	99.4	98.8	99.3	99.0
定量的產物平衡 (分析的產物 / 引入的丙三醇)	62.0	89.4	86.3	89.2	88.8

根據本發明之方法(其中，丙三醇經催化性脫水以製造丙烯醛和丙烯酸)在工業用途上非常有利，此因丙烯醛和丙烯酸可以較高產率和較高效率製得之故。事實上，藉由使用根據本發明之雜多元酸的鹽，耐水性獲顯著改良且觸媒之鈍化可被有效抑制。反之，在慣用的雜多元酸觸媒的情況中，在有大量水存在的氣相中之丙三醇脫水反應中(如，使用較低濃度的丙三醇水溶液作為材料)或在使用水或低碳醇作為反應介質的液相中，觸媒受損和鈍化嚴重。此外，由於耐水性獲改良，亦可解決在使用酸觸媒時所觀察到的反應器腐蝕問題。

實例 11

使用焙室爐，鎢磷酸的鉍鹽($C_{S2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$)粉末

(Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd 的產品)在空氣中於 250°C 燃燒 3 小時，以得到觸媒。

以在固定床中於常壓操作的固定床反應器中評估該觸媒。亦即，所得觸媒粉末經緊壓之後粉碎。粉碎的粒子加壓通過篩以得到粒子尺寸為 9 至 12 網目的粒子。10cc 的觸媒顆粒或粒子充填在 SUS 反應管(直徑 20 毫米)中。

丙三醇水溶液(濃度為 30 重量%)以 21 克 / 小時的流率藉幫浦供至蒸發器，使得丙三醇於 300°C 氣化。所得氣化的丙三醇與空氣一起通過固定觸媒床。此固定觸媒床於 260°C 加熱至 350°C。進料氣體具下列組成(莫耳%)：丙三醇：氧：氮：水 = 6.3：4.0：14.9：74.8。GHSV 為 2,445 小時⁻¹。

產物經分析且藉與實例 1 中相同的方法計算材料轉化率(丙三醇轉化率)、材料(丙三醇)轉化率、標的物選擇率(丙烯醛選擇率和丙烯酸選擇率)及標的物產率(丙烯醛產率和丙烯酸產率)。結果示於表 3。

實例 12

50 克鎢磷酸的銨鹽($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)粉末(Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd 的產品)添加 80 毫升的純水。在分離的燒杯中，0.008 克的氯鉑酸六水合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)溶解於 0.5 毫升的水中以得到溶液，其於之後於攪拌時藉滴液漏斗逐滴添加至鎢磷酸的銨鹽的白色溶液中。

所得漿料在旋轉蒸發機中於真空、60°C處理以得到白色粉末。之後，此粉末在烘箱中於150°C常壓乾燥6小時。之後，使用焙室爐，所得粉末在空氣中於250°C燃燒3小時，得到加了鉑的鎢磷酸的銫鹽觸媒(Pt-CsPW)，其組成如下： $\text{Pt}_{0.001}\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 13

重覆實例 12，但使用 0.492 克的硝酸鐵九水合物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)(NIHON KAGAKU SANGYO CO., LTD.)代替氯鉑酸六水合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以製造摻有鐵的鎢磷酸鹽觸媒(Fe-CsPW)，其組成爲 $\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 14

重覆實例 12，但使用 0.488 克的硝酸鉻九水合物($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)代替氯鉑酸六水合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以製造摻有鉻的鎢磷酸鹽觸媒(Cr-CsPW)，其組成爲 $\text{Cr}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 15

重覆實例 12，但使用 0.095 克的硝酸銨 (NH_4NO_3) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替氯鉑酸六水合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以製造摻有銨的鎢磷酸鹽觸媒 ($\text{NH}_4\text{-CsPW}$)，其組成爲 $\text{NH}_4_{0.08}\text{H}_{0.42}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 16

重覆實例 12，但使用 0.182 克的硝酸銣 (RbNO_3) (Mitsuwa Chemical Co, Ltd.) 代替氯鉑酸六水合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以製造摻有銣的鎢磷酸鹽觸媒 (Rb-CsPW)，其組成爲 $\text{Rb}_{0.08}\text{H}_{0.42}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 17

重覆實例 12，但使用 1.751 克的碲酸 (H_6TeO_3) (Shinko Chemical Co, Ltd.) 代替氯鉑酸六水合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以製造摻有碲的鎢磷酸鹽觸媒 (Te-CsPW)，其組成爲 $\text{Te}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 18

重覆實例 12，但使用 0.125 克硝酸鉀 (KNO_3) (Sigma Aldrich) 代替氯鉑酸六水合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以製造摻有鉀的鎢磷酸鹽觸媒 (K-CsPW)，其組成爲 $\text{K}_{0.08}\text{H}_{0.42}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

實例 19

重覆實例 12，但使用 0.327 克過錳酸鉍 (NH_4ReO_4) (Mitsuiwa Chemical Co, Ltd.) 代替氯鉑酸六水合物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 以製造摻有錳的鎢磷酸鹽觸媒 (Re-CsPW)，其組成爲 $\text{Re}_{0.08}\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 3。

表 3

	觸媒	反應溫度	丙三醇轉化率 (%)	丙烯醛產率 (%)	丙烯酸產率 (%)
實例 11	CsPW	280	99.4	84.2	1.0
12	Pt-CsPW	260	100	74.0	4.6
13	Fe-CsPW	300	100	65.8	11.7
14	Cr-CsPW	300	100	61.4	15.2
15	NH_4 -CsPW	280	99.8	82.9	1.1
16	Rb-CsPW	280	99.9	83.2	1.0
17	Te-CsPW	280	100	47.7	23.4
18	K-CsPW	280	99.9	87.1	1.1
19	Re-CsPW	280	100	86.2	1.1

之後，將鎢磷酸銻載於氧化銻上。承載度為 30 重量 %。承載度以下列式計算：

$$\text{承載度 (重量 \%)} = 100 * (\text{鎢磷酸銻重量}) / (\text{鎢磷酸銻重量} + \text{載體重量})$$

實例 20

15 克的鎢磷酸銻鹽 ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd 的產品) 加至 250 毫升純水中並攪拌。在所得的磷酸銻白色溶液中，添加 35 克的氧化銻載體 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) 並於常溫攪拌 2 小時。所得漿料在旋轉式蒸發機中於真空、 60°C 乾燥以得到白色粉末。此粉末接著在爐中於 150°C 常壓乾燥 6 小時。之後，使用焙室爐，所得粉末在空氣中於 250°C 燃燒 3 小時。

於與實例 11 相同條件下進行反應和評估。結果示於表 4。

表 4

	載體	反應溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	丙三醇轉化率 (%)	丙烯醛產率 (%)	丙烯酸產率 (%)
實例 20	Nb_2O_5	300	99.7	84.4	0.6

由實例和比較例之比較，觀察到下列者：

(1) 藉丙三醇的脫水反應製造丙烯醛中，藉由使用根據本發明之觸媒，特別是雜多元酸(如 PW 和 SiW)中的質

子至少部分被鹼金屬(如 Cs 或 Rb)取代的觸媒化合物，丙烯醛產率顯著提高如高於 90%。

(2) 當單獨使用雜多元酸時(此在本發明範圍之外)，丙烯醛產率欠佳，如低於 55%，甚至於在 PW(鎢磷酸)之最高丙烯醛產率時亦然。

(3) 藉由在經陽離子交換的化合物中添加至少一屬於元素週期表第 1 至 16 族的元素(特別是，K、Re 的鹽)，丙三醇轉化率和丙烯醛產率進一步提高。

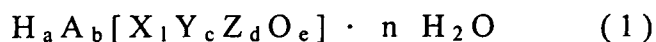
(4) 藉由添加至少一屬於元素週期表第 1 至 16 族的元素，特別是 Pt、Fe、Cr 和 Te 的鹽，丙三醇轉化率和丙三醇產率進一步提高。

(5) 經陽離子交換的化合物載於載體(如氧化鋯)上之經承載的觸媒展現類似的丙三醇轉化率和類似的丙烯醛產率，即使經陽離子交換的化合物處於數倍嚴苛的條件下亦然。

七、申請專利範圍

1. 一種藉丙三醇之脫水反應而製造丙烯醛之方法，其特徵在於該脫水反應係於觸媒存在時進行，該觸媒主要包含至少一種化合物，其中，雜多元酸中的質子與選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之除了氫以外的至少一陽離子至少部分交換。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該化合物以通式(1)代表：



其中

H 是氫，

A 是選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之除了氫以外的至少一陽離子，

X 是 P 或 Si，

Y 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，

Z 是選自包含 W、Mo、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、In、Tl、Sn 和 Pb 之至少一元素，

a、b、c 和 d 在下列範圍內：

$$0 \leq a < 9,$$

$$0 < b \leq 9,$$

$$0 < c \leq 12,$$

$$0 \leq d < 12,$$

e 是由元素的氧化數定出的數字而 n 是包括 0 的任何正整數。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中陽離子是至少一種鹼金屬陽離子。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該鹼金屬是銫。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該化合物含有選自包含 W、Mo 和 V 之至少一元素。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該化合物進一步含有選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之其他元素。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該化合物承載於載體上。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該載體包含氧化鈦、氧化矽、氧化鋯、氧化鋮、氧化鎂、氧化銻、氧化鋁或氧化矽鋁 (silico-alumina)。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該觸媒之製造步驟為將選自屬於元素週期表第 1 族至第 16 族的元素之至少一金屬或鎘鹽之溶液加至雜多元酸溶液中，及燃燒所得的固體混合物。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中煅燒係於空氣、惰性氣體或氧和惰性氣體混合物的氛圍中進行。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中煅燒係於

150 至 900℃ 進行 0.5 至 10 小時。

12. 一種自丙三醇製造丙烯酸之方法，其包含如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之丙三醇脫水反應而轉化成丙烯醛的第一步驟及將丙烯醛氧化成丙烯酸的步驟。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項定義之觸媒於藉丙三醇之脫水反應製造丙烯醛或丙烯酸之用途。