申請日期	880519
案號	88108161
類別	C07C51/15

（以上各欄由本局填註）

公告本 A4 C4

580492

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	具有1至4個碳原子之飽和羧酸製備方法
	英文	Process for preparing saturated carboxylic acids having from 1 to 4 carbon atoms
二、發明 創作 人	姓名	克瑞斯托夫・呂丁格博士 漢斯－俞爾根・艾伯勒博士 羅亞格納・鮑格諾爾 沃夫幹・柯勒曼
	國籍	均為德國籍
	住、居所	德國慕尼黑市符萊西曼路九號 德國慕尼黑市阿夫萊德－庫賓路四十四號 德國慕尼黑市堪盆萬德路十一號 德國慕尼黑市符藍茲－芬德－路十六號
三、申請人	姓名（名稱）	德商・電化工業聯合公司
	國籍	德國
	住、居所（事務所）	德國慕尼黑市斯勒史達特街二十號
	代表人姓名	符藍克・繆勒博士

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

德　國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，☑有　□無主張優先權

1998-05-22　198 23 088.5
1999-03-10　199 10 628.2

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明與一種製備具有1至4個碳原子之飽和羧酸之方法及實施該方法所用之裝置有關。

在有催化劑存在之情況下將C_4-烴類加以氣-相氧化可製備乙酸業經公開。絕大多數論述中提及反應氣體混合物僅通過催化劑一次，製成之乙酸係藉冷凝或洗滌予以分開並將剩餘氣體拋棄。舉例言之，美國專利US-A 3,917,682中曾述及一種程序，其中係在有具有高比例金紅石之鈦／釩催化劑存在之情況下，將丁烯氧化製得乙酸，將反應混合物施以部分冷凝可分離出乙酸，剩餘之反應氣體未經予以再循環。在該方法中每通過一次反應器，丁烯之轉化率必須甚高， 為達成此目的，產率將低或空-時產量將低，因此，基於該方法之理念，尚未能尋獲經濟有效之方法。

美國專利US-A 4,146,734中曾公開：在有包括鑭系化合物之催化劑存在之情況下，將丁烯加以氣相氧化可製得乙酸。 但其中並未說明實施氣-相氧化期間所生成乙酸及其他預期化合物之分離方法。德國專利DE-A 2149752及DE-A 1279011中曾述及：在有特定催化劑存在之情況下，實施丁烯催化性氣相氧化以製造乙酸之若干方法。該等方法之缺點是，將反應氣體內不可冷凝部分予以再循環時，所形成之預期化合物甲酸會產生分解作用。德國專利 DE-A 1921503中曾提及：在實施丁烯催化性氣-相氧化以製備乙酸時，可能將反應混合物內未反應部分再循環至反應器，但亦明確地提及循環氣體方法並不合經濟效益。

該方法經「化學工廠建築」發展至領試工廠規模，且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（2）

於多種出版物中述及〔羅瑞，阿桂羅，烴類加工，10，(1974)，103；工廠成套設備(程序評估方法)報告第37A 號(1973)〕，曾將離開反應器之氣體混合物之4/5 加以直接、未經處理之再循環(圖1)。在此具體實施例中，反應生成物僅部分循環，諸酸未經分開，僅部分取出以分離出乙酸。在此方法中，反應氣體內積存甚多有機酸，因此所得乙酸及甲酸之產率均低。

所以本發明之目的在尋求一種將飽和及／或不飽和C_4-烴類實施氣-相氧化以製備具有1至4個碳原子之飽和羧酸之方法，該方法之酸產率高且所得副產品均係有用之材料。

驚奇地發現，若用不同於上述之方法，將一次級流動體(其中實際上不含離開反應器之氣體混合物之酸類)再循環至反應器入口，將飽和及／或不飽和 C_4-烴類實施氣-相氧化所製具有1至4個碳原子之飽和羧酸可達到非常高之產率。

本發明係提供一種製備具有1至4個碳原子之飽和羧酸之方法，該方法係在反應溫度100℃至400℃及壓力1.2×10^5帕斯卡至 51×10^5 帕斯卡、有飽和及／或不飽和C_4-烴類、含氧氣體、水蒸氣及至少一種催化劑存在之情況下，實施氣-相氧化作用， 氣體離開反應器時，部分在反應氣體流路內加以再循環，其中反應氣體流路係經適當構形，俾氣體氧化時所形成之部分有機酸得從離開反應器之氣體中取出，離開反應器之氣體中再循環部分之酸含量為0.01至6.0%體積比。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3 ）

具有4 個碳原子之飽和或不飽和烴類係選自一個族群，該族群包括：正-丁烷、異-丁烷、第三級-丁烷、 1-丁烯、順-2-丁烯、反-2-丁烯、 異-丁烯及1,3-丁二烯。合意者為正-丁烷及丁烯異構物1-丁烯、 反-2-丁烯及順-2-丁烯以及包括高比例該等化合物之混合物。在本發明之方法中，C_4 -烴部分可能更包括具有多於或少於4 個碳原子之直線型及／或分枝型及／或環型烴類，例如：甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丙烷、戊烷、戊烯、戊二烯、環戊烷、環戊烯、環戊二烯及甲基環戊烷。同樣地，具有1 至8 個碳原子之醇、醛、醚、酮及酯亦可能存在。合意之起始原料係來自石油加工之廉價進料混合物，例如："C_4 部分"（主要為丁二烯及異-丁烯）及"萃餘物１"（主要為異-丁烯及正丁烯）及"萃餘物２"（主要為丁烷、1-丁烯及2-丁烯）或包括該等烴類之混合物。必要時，該等烴類可於純化或氫化等預處理之後使用。

實施氣-相氧化之反應溫度通常為100℃至400℃，但以150℃至250℃較佳，尤以180℃至230℃最佳。實施反應之壓力通常為$1.2x10^5$ 帕斯卡至$51x10^5$ 帕斯卡，但以$4x10^5$ 帕斯卡至 $31x10^5$ 帕斯卡較佳，尤以 $9x10^5$ 帕斯卡至$17x10^5$ 帕斯卡最佳。

作為含氧氣體，可使用空氣、充氧空氣，尤以純氧最佳。在本發明之方法中亦可使用氮氣等惰性氣體。

由水蒸氣、含氧氣體、C_4 -烴類及進入反應器之惰性氣體所組成之氣體，在反應器入口處之水蒸氣體積部分通

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 4 ）

常為5至80%體積比，但以5至40%體積比較佳，尤以5至30%體積比最佳。

單獨或與其他C_4-烴類混合可作為起始原料之丁烯部分，通常為1至5%體積比，尤以1.5至3%體積比更佳。單獨或與其他C_4-烴類混合同樣可作為起始原料之丁烷部分，通常為5至80%體積比，但以5至60%體積比較佳，尤以10至50%體積比最佳。

進入反應器之氣體之氧含量為1至35%體積比，但以2至20%體積比較佳，尤以3至12%體積比最佳。

必要時反應器內可進給0至25%體積比之惰性氣體。反應器進給氣體內碳氧化物及其他反應副產品所佔比例與反應程序及酸類分離情形有關，通常為10至80% 體積比，尤以15至65% 體積比更佳。在每個案例中，反應器進給氣體各組成分之體積比之總和為100%體積比。

凡由飽和及／或不飽和C_4-烴類部分氧化以製備乙酸通常所述及之所有催化劑皆適於作為本發明方法之催化劑。合意者係包括氧化釩之混合氧化物催化劑；尤以德國專利 DE-A 19649426 中所述塗被催化劑更佳。茲將 DE-A 19649426作為參考資料一併納入本專利申請案以供參考。該催化劑係一塗被催化劑，其中包括一惰性多孔性支撐體及塗敷於該支撐體外表面上之催化活性混合氧化物組成物。該催化活性組成物包括：a)一種或更多種氧化物，該等氧化物係選自一個族群，該族群包括二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化錫及氧化鋁及b)0.1至1.5%重量比(以成分a)之重

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（5）

量及成分a)比表面積每平方公尺/公克為基準)之五氧化二釩。

成分a)中亦可能另外含有一種或更多種氧化物，該等氧化物係選自一個族群，該族群包括：硼、矽、鉿、鈮、鎢、鑭及鈰等之氧化物。若成分a)內摻有前述之氧化物，其含量通常為1至30%重量比(以成分a)之總重量為基準)。

必要時，成分b)內部分五氧化二釩(以10至90%重量比為佳）可代之以一種或更多種鉬、鉻及銻之氧化物。必要時，成分b)中亦可含有一種或更多種鹼金屬、元素週期表內第Ⅴ(5)及Ⅵ(6)主族元素及過渡元素之氧化物。通常該等摻質之含量為0.005至15%重量比（以氧化物計算且以成分b)之總重量為基準)。

合意組成物之成分a)具有40至300平方公尺/公克之高比表面積，必要時成分a)可能含有氧化錫、氧化鈮或氧化鎢，其成分b)摻有鉬及／或鉻及／或銻及／或金。必要時，該催化活性混合氧化物組成物亦可能含有10至50% 重量比(以催化活性混合氧化物組成物總重量為基準)之惰性稀釋劑，例如：二氧化矽、碳化矽及石墨。

催化活性混合氧化物組成物係塗敷在支撐體外表面上作為殼層，其數量為1至40%重量比，尤以5至25%重量比更佳（在每個案例中均以支撐體及活性組成物之總重量為基準)。塗層厚度通常為10至2000微米，尤以100至1000微米更佳。該塗被之催化劑亦可能包括許多具有不同組成分之塗層。活性成分a)及b)之一種或更多種組成分在各個塗層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6 ）

之濃度亦可能不同。

用作惰性、無孔支撐體之適當材料係在氣-相氧化操作情況下呈惰性及操作期間安定之所有無孔材料。其實例為：塊滑石、杜拉耐特、碳化矽、氧化鎂、氧化矽、矽酸鹽、鋁酸鹽、不銹鋼等金屬，以及(必要時)該等材料之混合物。較合意者為陶瓷材料，例如：塊滑石。該惰性、無孔支撐體可呈任何預期之形狀。適當形狀之實例是：球狀、柱狀、類立方體、圓環狀、鞍狀、紡錘狀及螺旋狀。同樣適作支撐體者是：整齊堆積體，例如：獨石柱或交叉流道。合意之支撐體形狀乃單位體積之幾何表面積儘可能高者，例如：環類。

支撐體之尺寸決定於用作氣-相氧化之反應器。通常，該等成形體之長度或直徑為2 至20公厘。舉例言之，環類或空心柱體之壁厚以0.1至4公厘為佳。

在本發明之方法中，反應氣體流路係經適當構形，則離開反應器之氣體所含部分有機酸(主要為甲酸及乙酸)係自該氣體中取出，俾該等酸在反應器入口處之分壓保持甚低。通常，酸之含量係降至0.01至6%體積比，但以0.1 至3% 體積比較佳，尤以0.2至2%體積比最佳。未反應之C_4-烴類及中間產物，例如：乙醛、丙酮、甲基乙基酮及2-丁醇，可再實施反應生成乙酸，絕大部分仍留在循環之氣體內並回至反應器入口處。

該程序可將離開反應器之部分氣體(通常為60至99.8%重量比，尤以90至99.5%重量比更佳)內之酸含量減至上述

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（7）

殘留酸含量，隨後將此部分反應器之外流氣體再循環至反應器。之後，將該反應器外流氣體之未經處理部分拋棄，舉例言之，予以燒掉。反應器外流氣體之未經處理部分與所生成之碳氧化物CO×數量有關，蓋因該等碳氧化物必須經由此分流予以排除。之後，該等碳氧化物可藉焚化予以處置。

另一種程序是，於氣體離開反應器之後，立即將反應器外流氣體之酸含量減至上述殘留含量，並將經處理之反應器外流氣體全部或部分（以達60至99.8%重量比為佳，尤以90至99.5%重量比更佳）再循環至反應器。此具體實施例特別合意，蓋因該等目標產品（即羧酸類）預先業已分離且無需焚化。

該等有機酸可用習知方法或結合該等方法予以分離。適當方法之實例是：氣體混合物之部分冷凝；精餾（添加或不添加輔助劑，亦即萃取精餾）；將酸吸收在適當溶劑內，薄膜分離及固體吸收劑吸收。較合意者是：藉助於氣體混合物之部分冷凝，例如：在冷凝器內，將有機酸分離，隨後將剩餘氣體混合物加以分開。

通常再循環之流量為新起始原進給流量之1至100倍，但以5至80倍較佳，尤以10至40倍最佳。

經分離出來之粗酸，其脫水及純化係單獨或結合使用適當之常用方法，例如：液-液萃取、萃取精餾、共沸精餾及精餾。本發明之方法係合意地用以製備乙酸及甲酸，尤其更適於製備乙酸。本發明之方法重要優點是：製備乙酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

時所得副產品可作為有用之材料，尤其形成甲酸者。相反地，在習知既有技術之方法中，所形成之甲酸係一種中間產物，經分解後形成CO×化合物，該等CO×化合物必須利用焚化將其加以處置。

反應器可能使用之具體實施例是：適於實施氣-相氧化反應且可除去大量反應熱而不過分加熱反應混合物。本發明之方法可連續或間歇實施，亦即進給之反應器流入混合物恆常不變或進給之組成物可週期性地變化。氣體混合物用以起反應之催化劑，可能係一固定式床體，例如：多管式反應器或盤式反應器，或一活動或流體化床體。含有固定式床體之冷卻型多管反應器較為合意。尤以若干具體實施例其構成多管反應器之各個管之內徑為10公厘至50公厘且長度為1公尺至6公尺者更為合意。

反應管內之流速(以空管為基準)通常為0.1公尺/秒至10公尺/秒，但以0.3公尺/秒至5公尺/秒較佳，尤以0.5至3公尺/秒最佳。

反應管內可裝以具有不同組成分、形狀及尺寸之催化劑。導入反應管之進料可能極均勻或沿軸向分區變化。每區可隨機地含有稀釋或混合催化劑。

圖式簡單說明：

圖1所示係一既有技術之工廠。此處反應器進入氣體經由進給管線(1)抵達反應器(2)。部分離開反應器之氣體經由管件(5)進入分離設備(6)（例如：具有下游相分離器之冷卻器），藉部分冷凝作用將酸分離出來，並經由管線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

(7)排放出去，其餘氣體則輸送至焚化爐(8)。反應器外流氣體之其他部分，未將酸分離出來，係藉助於氣體輸送裝置(4)(例如：鼓風機)，經由管件(3)再循環至反應器入口處。

圖2所示係一工廠，其中酸係在回流流動體中被分離出來。此處反應器進入氣體經由管線(1)抵達反應器(2)。大部分離開反應器之氣體自該反應器經由管件(3) 進入分離設備(6) (例如：具有下游相分離器之冷卻器)，藉部分冷凝作用大部分酸分離出來，並經由管線(7)排放出去。藉助於氣體輸送裝置(4) (可能係鼓風機或壓縮機)，揮發性之其餘部分則再循環至反應器入口處。因壓力調節所得之過多氣體則經由管件(5)抵達焚化爐(8)。

圖3所示係一工廠，其中在氣體流動體未經分開之前，在反應器出口處，酸即被直接分離出來。此處反應器進入氣體經由進給管線(1)抵達反應器(2)。反應器外流氣體自該反應器經由管線(3)進入分離設備(6)(例如:具有下游相分離器之冷卻器)，藉部分冷凝作用大部分酸分離出來，並經由管線(7)排放出去。藉助於氣體輸送裝置(4) (可能係鼓風機或壓縮機)，揮發性之其餘部分則再循環至反應器入口處。因壓力調節所得之過多氣體則流過管件(5)，經由一壓力調節器抵達焚化爐(8)。

茲藉下列諸實驗例將本發明加以說明：

產率(%莫耳比)之計算方式如下：

產品中碳之莫耳數／所用起始原料中碳之莫耳數x100

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

反應器尺寸：

實驗例１至４及比較例：

管反應器內徑為19公厘，長度為6公尺。

實驗例５：

管反應器內徑為25公厘，長度為6公尺。

催化劑：

實驗例１、２及比較例１至３：

塗被催化劑之活性組成物包括鈦、釩、鉬及銻之氧化物，其實驗式為 $Ti_aV_bMo_cSb_dO_e$ (a：93；b：7.4；c：1，d：2.8；e：211)，其塗敷量為18%重量比(以支撐體之重量為基準)，支撐體塊滑石環之尺寸為：外徑=7 公厘，內徑=4公厘，高度=4公厘。

實驗例３及４：

塗被催化劑之活性組成物包括鈦、釩及銻之氧化物，其實驗式為 $Ti_aV_bSb_dO_e$ (a：11.8；b：1；d：1.18；e：27.8)，其塗敷量為13.5%重量比及另外1.5% 重量比之石墨(在每個案例中均以支撐體之重量為基準)，支撐體塊滑石環之尺寸為：外徑=7公厘，內徑=4公厘，高度=4公厘。

實驗例５：

塗被催化劑之活性組成物包括鈦、釩及銻之氧化物，其實驗式為 $Ti_aV_bSb_dO_e$ (a：11.8；b：1；d：1.18；e：27.8)，其塗敷量為10.8%重量比及另外1.2% 重量比之石墨(在每個案例中均以支撐體之重量為基準)，支撐體塊滑石環之尺寸為：外徑=7公厘，內徑=4公厘，高度=7公厘。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 11）

實驗例１：

（如圖２所示，附有酸分離之循環氣體法）

內徑19公厘及長度6 公尺、配有加熱裝置並裝有上述催化劑之管反應器，在壓力$7x10^5$ 帕斯卡及溫度190℃ 之情況下，供以600 公克/小時之水、250 公克/小時之氧及120公克/小時之1-丁烯。

離開反應器之氣體混合物業經分開。將一60公克/小時之次級流動體進給至一洗滌塔並隨後燒掉。反應器外流氣體所剩餘之9000公克/小時，在70℃ 溫度下，於一冷卻器內實施部分冷凝，於一相分離器內將包括乙酸之液體部分分離出來，剩餘之氣體則再循環至反應器入口處。因此再循環氣體內酸之部分則減至1.2%體積比。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達99.5%。乙酸產率為71%莫耳比，乙醛產率為0.5%莫耳比及甲酸產率為9% 莫耳比。空-時輸出為107公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為25%重量比。

實驗例２：

（如圖２所示，附有酸分離之循環氣體法）

將實驗例１之程序重複一遍，供應反應器者為：600公克/小時之水、31 公克/小時之氮、250 公克/小時之氧及120公克/小時之1-丁烯。離開反應器之氣體混合物係加以分開。將一次級流動體90 公克/小時進給至一洗滌塔並隨後燒掉。反應器外流氣體所剩餘之9000 公克/小時，在70℃溫度下，於一冷卻器內實施部分冷凝，於一相分離器內

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12）

將包括乙酸之液體部分分離出來，剩餘之氣體則再循環至反應器入口處。因此再循環氣體內酸之部分則減至1.2%體積比。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達98% 。乙酸產率為66%莫耳比，乙醛產率為0.5%莫耳比及甲酸產率為8.5% 莫耳比。空-時輸出為99 公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為23%重量比。

比較例１：

（單獨一次通過反應器）

在壓力$5x10^5$ 帕斯卡及溫度205℃之情況下，供應實驗例１之管反應器者為：1600公克/小時之水、390 公克/小時之氮、130公克/小時之氧及113公克/小時之1-丁烯。反應器外流氣體未經循環但通過反應器後則予分開。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達50% 。乙酸產率為34%莫耳比，乙醛產率為5%莫耳比及甲酸產率為2% 莫耳比。空-時輸出為48 公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為5%重量比。

比較例２：

（不含酸分離之循環氣體法）

將實驗例１之程序重複一遍，但在壓力$4x10^5$ 帕斯卡及溫度220℃之情況下供應反應器者為：200 公克/小時之水、143公克/小時之氧及130公克/小時之1-丁烯。未經酸分離，將4700公克反應器外流氣體直接再循環至反應器入口處，將460公克/小時之反應器外流氣體取出作為產品回

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

收並將碳之氧化物自循環氣體系統排放出去。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達60% 。乙酸產率為36%莫耳比，乙醛產率為1.2%莫耳比及甲酸產率為1.2% 莫耳比。空-時輸出為60 公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為30%重量比。

比較例３：

（不含酸分離之循環氣體法）

將比較例２之程序重複一遍，但在壓力$7x10^5$ 帕斯卡及溫度190℃之情況下供應反應器者為：200 公克/小時之水、490公克/小時之氮、170公克/小時之氧及130公克/小時之1-丁烯。未經酸分離，將9100公克反應器外流氣體直接再循環至反應器入口處，將990公克/小時之反應器外流氣體取出作為產品回收並將碳之氧化物自循環氣體系統排放出去。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達46% 。乙酸產率為29%莫耳比，乙醛產率為3.2%莫耳比及甲酸產率為2.3% 莫耳比。空-時輸出為50 公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為25%重量比。

實驗例３：

（如圖２所示，附有酸分離之循環氣體法）

將實驗例１之程序重複一遍，所用催化劑係上述之塗被催化劑，但係在壓力$11x10^5$ 帕斯卡及溫度200℃之情況下，將700公克/小時之水、310公克/小時之氧、120公克/小時之1-丁烯及80公克/小時之正-丁烷進給至反應器。離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

開反應器之氣體混合物係加以分開。將一次級流動體70公克/小時進給至一洗滌塔並隨後燒掉。 反應器外流氣體所剩餘之18000公克/小時，在60℃溫度下，於一冷卻器內實施部分冷凝，於一相分離器內將包括乙酸之液體部分分離出來，剩餘之氣體則再循環至反應器入口處。因此再循環氣體內酸之部分則減至0.5%體積比。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達99.5%及正-丁烷之轉化率可達68%。乙酸產率為50%莫耳比，甲酸產率為5%莫耳比。空-時輸出為120公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為25%重量比。

實驗例４：

（如圖２所示，附有酸分離之循環氣體法）

將實驗例３之程序重複一遍，所用催化劑係上述之塗被催化劑，但係在壓力$11x10^5$ 帕斯卡及溫度205℃之情況下，將700公克/小時之水、136公克/小時之氧及120公克/小時之正-丁烷進給至反應器。 離開反應器之氣體混合物係加以分開。將一次級流動體90 公克/小時進給至一洗滌塔並隨後燒掉。反應器外流氣體所剩餘之20000公克/小時，在60℃溫度下，於一冷卻器內實施部分冷凝，於一相分離器內將包括乙酸之液體部分分離出來，剩餘之氣體則再循環至反應器入口處。因此再循環氣體內酸之部分則減至0.4%體積比。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達53% 。乙酸產率為34%莫耳比及甲酸產率為3%莫耳比。空-時輸出為50公克乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為12%重量比。

實驗例５：

（如圖３所示，附有酸分離之循環氣體法）

反應管內徑25公厘及長度600公分、配有加熱裝置並裝有上述催化劑之反應器，在壓力11×10^5 帕斯卡及溫度198℃之情況下，供以700公克/小時之水、310公克/小時之氧、120 公克/小時之1-丁烯及120 公克/小時之正-丁烷。

在65℃溫度下，藉部分冷凝作用將酸分離出來，因此將反應器外流氣體內酸之部分降至0.65% 體積比。酸分離出來後，將98% 重量比之未冷凝氣體再循環至反應器，形成一10000公克/小時之循環氣體流動體。酸分離出來之後，未冷凝氣體之其餘部分（即200公克/小時）則進給至廢氣焚化爐。

在此等情況下，丁烯之轉化率可達98%及丁烷之轉化率可達20%。乙酸產率為42%莫耳比，乙醛產率為0.5%莫耳比及甲酸產率為4% 莫耳比。空-時輸出為73公克乙酸每公升催化劑及小時。粗酸濃度為24%重量比。

由諸實驗例及比較例所得結果經彙整如表１。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（16）

表1：

實驗例	丁烯轉化率 (%)	丁烷轉化率 (%)	乙酸 (%莫耳比)	乙醛 (%莫耳比)	甲酸 (%莫耳比)	空-時輸出 (公克/公升)	粗酸 (%重量比)
實驗例1	99.5		71	0.5	5	107	25
實驗例2	98		66	0.5	8.5	99	
比較例1	50		34	5.0	2	48	5
比較例2	60		36	1.2	1.2	60	30
比較例3	46		29	3.2	2.3	50	25
實驗例3	99.5	68	50		5	120	25
實驗例4		53	34		3	50	12
實驗例5	98	20	42	0.5	4	73	24

圖式及元件編號說明：

圖1：既有技術工廠

1 進給管線

2 反應器

3 管件

4 氣體輸送裝置（鼓風機）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

5 管件
6 分離設備
7 管線
8 焚化爐

圖２：酸自回流流動體分離出來之工廠

1 管線
2 反應器
3 管件
4 氣體輸送裝置(鼓風機或壓縮機)
5 管件
6 分離設備
7 管線
8 焚化爐

圖３：氣體流動體未分開前酸即分離出來之工廠

1 進給管線
2 反應器
3 管線
4 氣體輸送裝置
5 管件
6 分離設備
7 管線
8 焚化爐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有1至4個碳原子之飽和羧酸製備方法）

本發明與一種製備具有1至4個碳原子之飽和羧酸之方法有關，該方法係在反應溫度100℃至400℃及壓力1.2x10^{5}帕斯卡至 51x10^5 帕斯卡、有飽和及／或不飽和C_4-烴類、含氧氣體、水蒸氣及至少一種催化劑存在之情況下，實施氣-相氧化作用，氣體離開反應器時， 部分在反應氣體流路內加以再循環，其中反應氣體流路係經適當構形，俾氣相氧化時所形成之部分有機酸得從離開反應器之氣體中取出，離開反應器之氣體中再循環部分之酸含量為0.01至6.0%體積比。

英文發明摘要（發明之名稱：Process for preparing saturated carboxylic acids having from 1 to 4 carbon atoms）

The invention relates to a process for preparing saturated carboxylic acids having from 1 to 4 carbon atoms by gas-phase oxidation at a reaction temperature of from 100°C to 400°C and pressures of from 1.2 x 10^5 Pa to 51x10^5 Pa in the presence of saturated and/or unsaturated C_4-hydrocarbons, an oxygen-containing gas and water vapor in the presence of at least one catalyst with the gas leaving the reactor being partly recirculated in a reaction gas circuit, wherein the reaction gas circuit is configured such that part of the organic acids formed in the gas-phase oxidation is taken from the gas leaving the reactor so that the acid content of the recirculated part of the gas leaving the reactor is from 0.01 to 6.0% by volume.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

88108161

圖 1

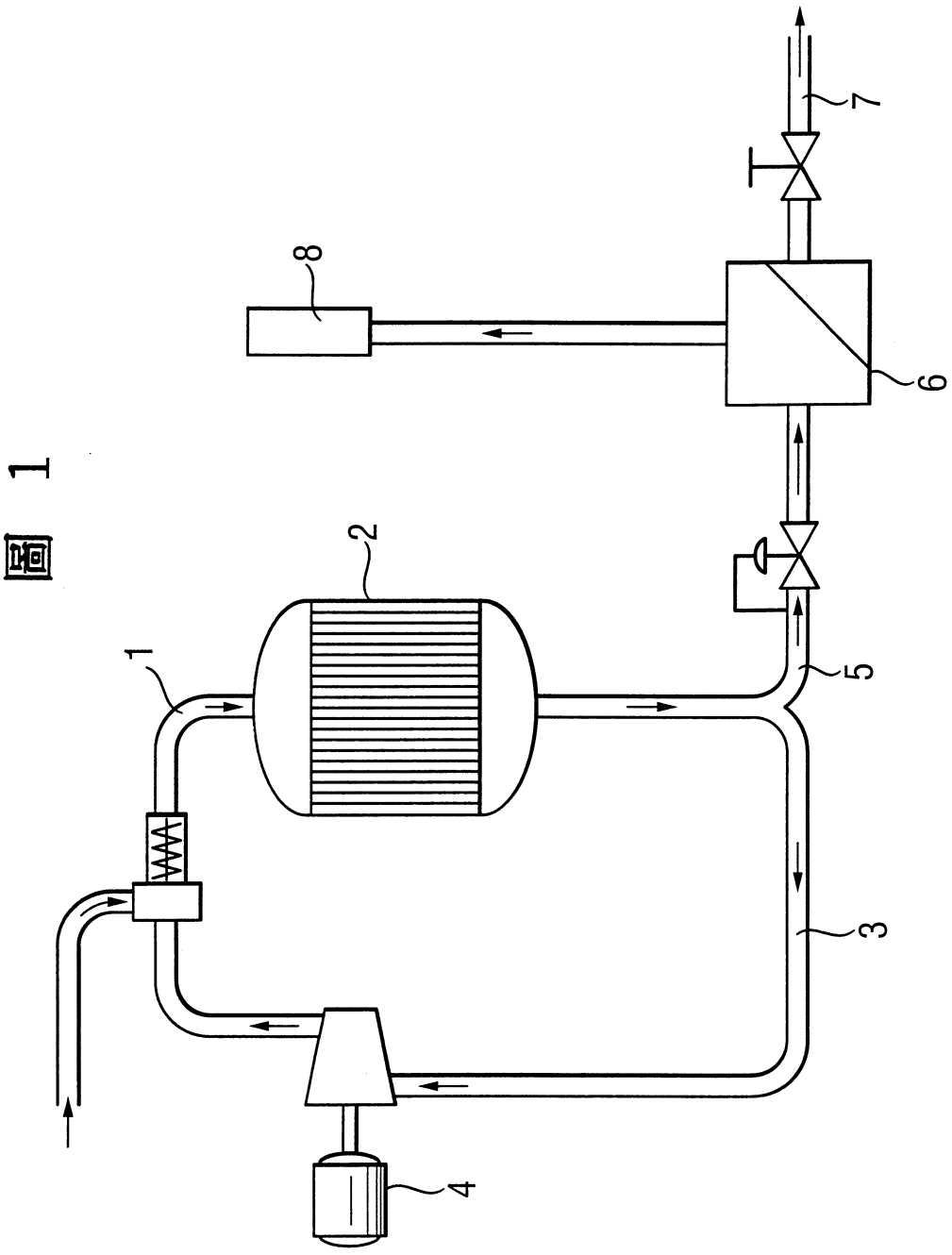


圖 2

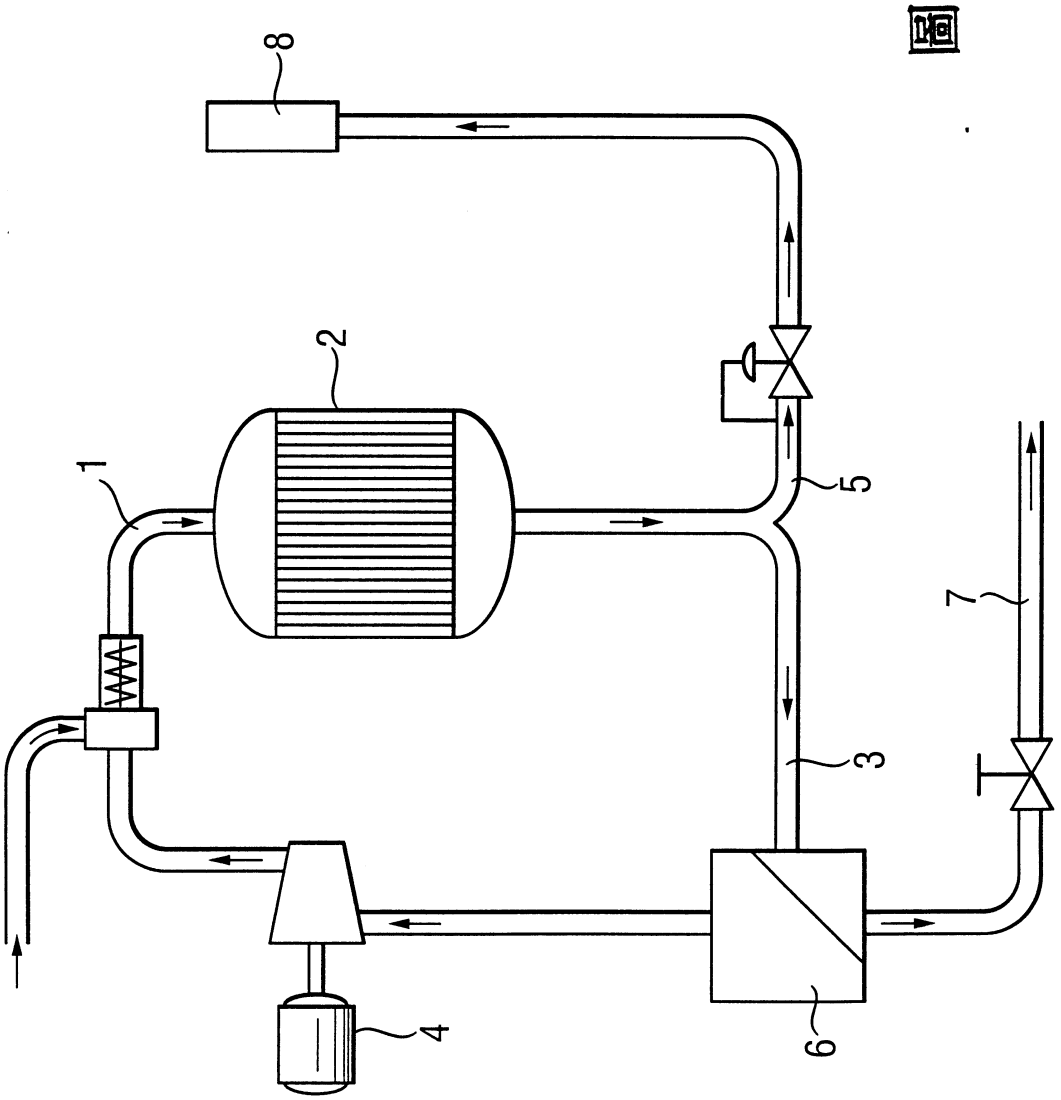
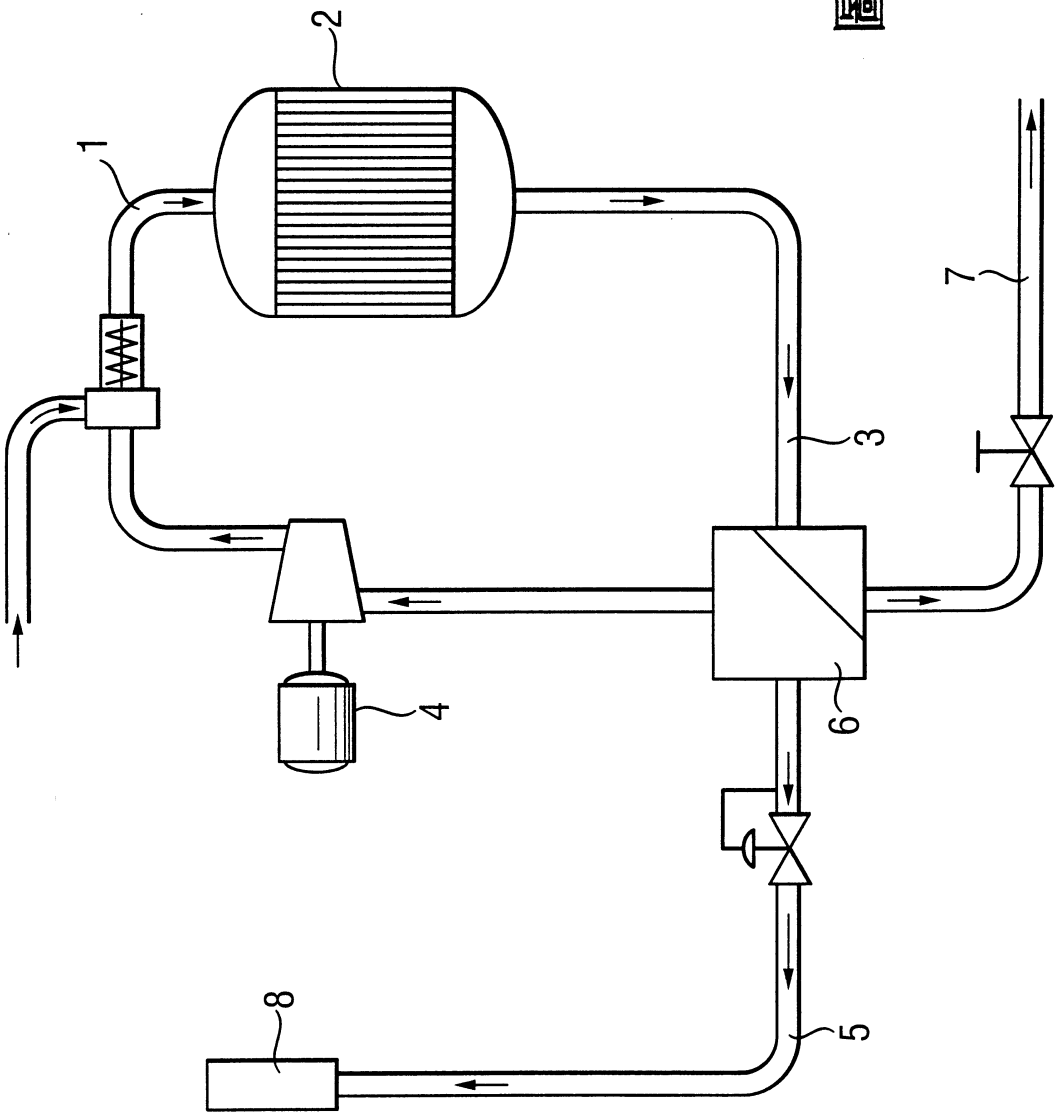


圖 3



公告本 A8 B8 C8 D8
修正 年 月 日 93.1.27
90-06-07 修正
93-01-14 修正

六、申請專利範圍

1. 一種製備具有1至4個碳原子之飽和羧酸之方法，該方法係在反應溫度100℃至400℃及壓力 1.2×10^5 帕斯卡至 51×10^5 帕斯卡、有飽和及／或不飽和 C_4-烴類、含氧氣體、水蒸氣及至少一種催化劑存在之情況下，實施氣-相氧化作用，氣體離開反應器時，部分在反應氣體流路內加以再循環，其中反應器氣體流路係經適當構形，俾氣-相氧化時所形成之部分有機酸得從離開反應器之氣體中取出，離開反應器之氣體中再循環部分之酸含量為0.01至6.0%體積比。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中酸含量減至0.2至2%體積比。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中60至99.8%重量比之反應器外流氣體之酸含量係減至所謂殘留酸含量，隨後此部分反應器外流氣體係再循環至反應器。

4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中在氣體離開反應器之後，該反應器外流氣體之酸含量立即減至上述殘留含量，且經如此處理之反應器外流氣體全部或部分再循環至反應器。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用之 C_4-烴類係正-丁烷或1-丁烯、反-2-丁烯及順-2-丁烯等丁烯異構物或包括高比例該等化合物之混合物。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中所用 C_4 烴類係來自石油加工之進料混合物，"C_4-部分"，主要為丁二烯及異丁烯及"萃餘物1"，主要為異-丁烯及正-丁烯及"萃

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

餘物2"，主要為丁烷、1-丁烯及2-丁烯或包括該等烴類之混合物。

7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中係將佔進給至反應器之反應器進入氣體1至35%體積比之純氧進給至反應器作為含氧氣體。

8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中C_4-烴類之體積比，在進給至反應器入口處之氣體混合物中，丁烯單獨或混以其他C_4-烴類為1至5%體積比及／或丁烷單獨或混以其他C_4-烴類為5至80%體積比。

9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用催化劑係被覆催化劑，該被覆催化劑包括一惰性非多孔性支撐體及一催化活性混合氧化物組成物，該組成物包括：a)一種或更多種氧化物，氧化物係選自：由二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化錫及三氧化二鋁組成之族群，及b) 0.1至1.5%重量比，以成分a)之重量及每平分公尺/公克成分a)比表面積為基準之五氧化二釩，塗敷在支撐體之外表面上。

10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中再循環氣體之流量係進給之新起始原料流量之1至100倍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)