

公告本

申請日期	85. 3. 06.
案 號	85102734
類 別	CO7C:27/14

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl. 6

328534

328534

發明專利說明書

一、發明 新 型	中 文	由丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法
	英 文	"PREPARATION OF ACROLEIN, ACRYLIC ACID OR A MIXTURE THEREOF FROM PROPANE"
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 渥納·西夫納 2. 歐圖·瑪查莫 3. 哈斯-彼得·紐曼 4. 安德魯·坦登 5. 惠姆·魯派爾 6. 赫伯特·佛吉爾
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國蘭波西姆市英德泰奇華恩20號 2. 德國克奇市艾姆·菲瑞多夫5號 3. 德國來恩河勞域沙芬市米特爾街12號 4. 德國麥卡莫市西勒4號 5. 德國法蘭克沙爾市卡敦街3a號 6. 德國來恩河勞域沙芬市渥夫斯格魯班威格17號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 卡爾-菲得亞契·班格 2. 克勞斯·狄特·藍芬

裝

訂

線

328534

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：1995.3.10.案號：19508558.2' ☐有 ☐無主張優先權
1995.7.13. 19525504.6

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

四、中文發明摘要 (發明之名稱：由丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法)

一種自丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法，其中於第一階段中丙烷部份去氫化為丙烯，由其所得之產物氣體混合物在分離氫及水蒸氣後，使用作為饋入氧化反應器之進料，於去氫化反應中形成之丙烯藉使用分子氧在非去氫化之丙烷作為惰性稀釋劑氣體存在下於氧化反應器中部份氧化，而得丙烯醛，丙烯酸或其混合物，且於部份氧化作用之產物氣體混合物中存在之丙烷隨後再循環至去氫化階段A。

英文發明摘要 (發明之名稱："PREPARATION OF ACROLEIN, ACRYLIC ACID OR A MIXTURE THEREOF FROM PROPANE")

In a process for preparing acrolein, acrylic acid or a mixture thereof from propane, propane is partially dehydrogenated to propylene in a first stage, the product gas mixture resulting therefrom is, after separating off hydrogen and water vapor, used as feed to an oxidation reactor, the propylene formed in the dehydrogenation is partially oxidized in the oxidation reactor using molecular oxygen in the presence of non-dehydrogenated propane as inert diluent gas to give acrolein, acrylic acid or a mixture thereof and the propane present in the product gas mixture of the partial oxidation is subsequently recirculated to the dehydrogenation stage A.

六、申請專利範圍

1. 一種由丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法，其中

A) 於第一階段A中，丙烷於氣相進行部份不勻催化之去氫化作用而得丙烯，

B) 來自階段A之含丙烯及未反應丙烷之產物氣體混合物於第二階段B中使用作為氧化反應器之饋入物，且於氧化反應器中，該丙烯以分子氧進行選擇性不勻催化之氣相部份氧化反應，而得目標產物之丙烯醛、丙烯酸或其混合物，係以純氧作為氧源，及

C) 於第三階段C中，自階段B之丙烯部份氧化反應所得之產物氣流中分離目標產物，且至少階段B之產物氣流中存在之未反應丙烷再循環至去氫化反應階段A，

其中，來自階段A之產物氣體混合物中存在之非丙烷及丙烯之構成物中，在其使用作為第二階段B之氧化反應器之進料之前，至少將氫及水蒸氣自產物氣體混合物中分離。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中存在於階段A之產物氣體混合物中之非丙烷及丙烯之構成份總量，係在使用作為第二階段B之氧化反應器之進料之前，自其中移除。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中階段B係於兩個串聯連接之氧化反應器中進行，其中第一個反應器饋有含Mo-Bi-Fe元素組合之多金屬氧化物觸媒及第二個反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

六、申請專利範圍

鑽有含Mo-V元素組合之多金屬氧化物觸媒。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中第一氧化反應器之產物氣體混合物係未經中間處理即轉移至第二氧化反應器中，而在兩個氧化反應器之進料氣體混合物中，欲部份氧化之有機化合物(丙烯或丙烯醛)：分子氧之體積比係設定在1:1至3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種自丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法，其中

- A) 於第一階段A中，丙烷於氣相中進行部份不勻催化之去氫化作用而得丙烯，
- B) 自階段A之含丙烯及未反應丙烷之產物氣體混合物使用於第二階段B作為饋入氧化反應器之進料且於該氧化反應器中，以分子氧使該丙烯進行選擇性不勻催化之氣相部份氧化反應，而得目標產物之丙烯醛、丙烯酸或其混合物，以純氧作為氧源，及
- C) 第三階段C中，自階段B之丙烯部份氧化所得之產物氣體流中分離目標產物且得自階段B之產物氣流中存在之至少該未反應丙烷再循環至去氫化階段A中。

丙烯酸係一種重要之化學原料，其特別可使用於製備例如使用於水分散液中作為黏合劑之聚合物之單體。丙烯醛為重要之中間物，例如製備戊二酸二醛，蛋氨酸，葉酸及丙烯酸之中間物。

一般悉知丙烯酸可使用分子氧在觸媒(以固體凝結態存在)上藉不勻催化之氣相氧化作用使丙烯氧化而製備(參見例如 DE-A 19 62 431, DE-A 29 43 707, DE-C 1 205 502, EP-A 257 565, EP-A 253 409, DE-B 22 51 364, EP-A 117 146, GB-B 1 450 986及EP-A 293 224)。

所用觸媒一般為氧化物組合物。該催化性活性氧化物組合物除氧之外，可含有僅一種其他元素或一種以上之其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正 本85年9月20日
補充

五、發明說明(二)

元素(多元素氧化物組合物)。所用之催化劑活性氧化物組合物特別經常為包括多於一種金屬元素特別是過渡金屬元素者。其表示為多金屬氧化物組合物。該多元素氧化物組合物一般並非元素構成物之氧化物之簡單物理混合物，而是該等元素之複合聚化合物之不勻混合物。

通常丙烯以不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之作用係在高溫(一般為數百 $^{\circ}\text{C}$ ，典型上自200至450 $^{\circ}\text{C}$)進行。

由於丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之作用係強烈放熱，因此較好在其中熱交換介質係通過接觸管周圍空間之流體化床或多管固定床反應器中進行。以後者製程較佳(參見例如 DE-A 44 31 957及 DE-A 44 31 949)。操作壓力(絕對壓力)一般自1至10巴。在反應氣體混合物於其所通過之觸媒饋入物中之滯留時間內發生目標反應。

如熟悉本技藝者一般悉知者，丙烯以不勻催化氣相部份氧化成丙烯酸之作用本質上係以兩步驟進行，依序以反應同等作用，先形成丙烯醛，接著由丙烯醛反應成丙烯酸。結果，若本發明方法適用於藉氣相催化性氧化反應自丙烯製備丙烯酸，則其自動亦適用於藉氣相催化性氧化反應自丙烯製備丙烯醛，係由於丙烯酸之製備可在丙烯醛階段任何時間停止。

丙烯部份氧化之顯著放熱特徵結果，該氧化反應器慣以饋入含反應物分子氧及以本質上在氣相催化性部份氧化反應條件下為惰性之氣體稀釋之丙烯之氣體混合物。此處，稀釋劑氣體為其構成個別予以考慮而在不勻催化之氣相部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(3)

份氧化條件下維持未改變至大於95莫耳%，較好大於98莫耳%程度者。通常，該惰性稀釋劑氣體包括主要比例體積之饋入物氣體混合物之三種構成物。

丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯醛及/或丙烯酸之作用之基本方法建議為蒸氣及/或氮作為惰性稀釋劑氣體(參見例如US-A 4 147 885，第1欄第20-35行，DE-A 20 56 614，第2頁倒數2行，DE-B 20 09 172，第4欄第40至45行，DE-A 22 02 734，第4頁第18-22行，DE-A 30 06 894，第6頁第21行及DE-A 24 36 818，第2頁第3段，而DE-A 20 56 614歸因蒸氣作為惰性稀釋劑氣體之特別適宜性係由於其相對高之莫耳熱容積(第4頁第2段第4行)，而DE-B 22 51 364提及氮作為惰性稀釋劑氣體關於其經常性使用之成本目的(空氣作為氧化物源))。

丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯醛及/或丙烯酸之基本製程缺點為一方面其需要本質上純的丙烯作為丙烯源，但丙烯為基本上非天然之物質。丙烯主要係於石油煙裂解中以裂解氣體所獲得者。此外，於基本製程中，包括分子氧、丙烯及惰性稀釋劑氣體之饋入物氣體之氧限制濃度亦無法令人滿意。

氧限制濃度為低於進料氣體混合物中分子氧體積百分比在既定壓力及溫度時不再經由進料氣體混合物自點火源開展，因而不會有爆炸危險者，與進料氣體混合物其他構成份之體積比例無關(於連續操作中，該等體積比例非預期地變動而為誤失結果)，亦即欲部份氧化之有機化合物(丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

烯)及情性稀釋劑氣體，藉局部點火源開始有機物質之燃燒，例如在反應器中局部過熱或形成火花。此意指基於安全理由，於進料氣體混合物中使用作為氧化劑之分子氧之體積比例係低於該氧限制濃度。另一方面，有關於與部份氧化成所需目標化合物之化學計量，由於通常需要使用分子氧以至少化學計量或超化學計量作為氧化劑(如使使用作為觸媒之氧化組合物再氧化及使碳沉積物還原)，因此進料氣體混合物中氧限制濃度會影響進料氣體混合物中欲部份氧化之有機化合物(丙烯)之體積比例最大值且因而可達成目標產物之空間-時間產率(亦參見EP-A 257 565，第5頁第36/37行)。

由於熟悉本技藝者尋求僅可能高之所需目標化合物之空間-時間產率，因此對使進料氣體混合物中反應物體積比例儘可能調高，即選擇情性稀釋劑氣體使其儘可能得到高的氧限制濃度。

英國專利第1 450 986號建議，特別是由於其相當高的吸收熱之能力，因此使用之二氧化碳作為唯一之情性稀釋劑氣體，以避免用以自丙烯製備丙烯酸之氣相催化性氧化作用中爆炸之危險。

DE-A 19 24 431同樣地係有關一種自丙烯製備丙烯酸之氣相催化性氧化方法。至於適宜之情性稀釋劑氣體，DE-A 19 62 431提及使用氮、蒸氣、二氧化碳或飽和烴。

DE-B 22 51 364建議，對丙烯部份氧化成丙烯酸之不勻催化之氣相方法而言，使用蒸氣作為情性稀釋劑氣體，於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

修正
本85年9月7日
補充

其中可添加氮或飽和烴如甲烷，丙烷或丁烷。DE-A 14 68 429建議於丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之方法中，使用二氧化碳，氮，飽和烴或蒸氣作為惰性稀釋劑氣體。

但 DE-A 19 62 431，DE-B 22 51 364及 DE-A 14 68 429之所有實例均未包含其中使用飽和烴作為部份惰性稀釋劑氣體之任何實例。

DE-A 30 06 894同樣地係有關在丙烯之不勻催化之氣相部份氧化作用製程，其問題一方面為避免過速反應及另一方面為達到儘可能高之生產率(第2頁第11至19行)。所建議之溶液為在低觸媒活性下饋於進料氣體混合物且隨後依序增加觸媒活性及反應配位。DE-A 30 06 894中提及之可能惰性稀釋劑氣體為氮、二氧化碳及/或蒸氣。

德國專利17 93 302係有關一種不勻催化之氣相部份氧化作用製程，其中所用之惰性稀釋劑氣體在分離該目標產物後，為含有二氧化碳及反應中產生之水蒸氣之無反應氣體。DE-A 20 56 614同樣地述及在丙烯之不勻催化地氣相部份氧化作用中避免類似爆炸燃燒之製程問題(如第3頁第2段最後兩行)。為了避免較佳之稀釋劑氣體蒸氣之缺點效果，DE-A 20 56 614建議在部份或完全取代水蒸氣中，將本質上無可濃縮之氣體之無反應氣體再循環至氧化反應器中作為惰性稀釋劑氣體，且同時以低觸媒活性飼入進料氣體混合物且隨後依序增加觸媒活性及反應配位。由於氧化劑"分子氧"係以空氣構成物饋入，因此於DE-A 20 56 614方法中有效之惰性稀釋劑氣體本質上為氮及二氧化碳。

五、發明說明(6)

DE-A 24 36 818之方法以所用之情性稀釋劑氣體來看，實質上相當於DE-A 20 56 614之方法。同樣應用於US-A 4 147 885。DE-A 27 29 841係有關一種丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之方法，其由於使用特定之氧化作用觸媒，因而可能使用CO，CO₂，氮及氫之混合物取代蒸氣作為情性稀釋劑，該混合物自不勻催化之部份氧化作用之產物氣體混合物中分離並再循環至進料氣體混合物中。

EP-B 253 409(特別是參考第5頁前3行)及EP-A 257 565教示，為了在丙烯不勻催化之氣相部份氧化作用中避免爆炸之危險，則使用具有增加莫耳熱容積 C_p 之該等情性稀釋劑氣體。較好者為例如在EP-B 253 409第4頁第47行後及EP-A 257 565第5頁第26行後所述，為氮，CO₂，甲烷，乙烷，丙烷及蒸氣之混合物。但除了所述之氣體外，亦可再存在有氮、氫、其他飽和烴氣，N₂O及一氧化碳。為情性稀釋劑氣體作用而言僅認為其平均莫耳熱容積為重要者。因而於所有實例中進料氣體混合物之情性稀釋劑氣體包括大於55體積%之N₂。EP-B 253 409(第5頁第41行)及EP-A 257 565(第6頁第26行)建議特佳之情性稀釋劑氣體混合物為在操作條件下具有自10至17卡/莫耳·K之比莫耳熱 C_p 者。具有29.75卡/莫耳·K之 C_p 之本質上純的丙烷則排除於其建議之外。

EP-A 293 224係有關一種丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之方法，其中建議使用含二氧化碳、蒸氣及具有1至5個碳原子之飽和烴之氣體混合物作為情性氣體，以確使製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

程可安全地進行(EP-A 293 224第3頁第9及20行)。EP-A 293 224認為以相對高濃度存在之氧化碳(第3頁第57行)及相對高莫耳熱容積(第3頁第57行)實質上對EP-A 293 224中建議之情性氣體混合物具有效能。EP-A 293 224認為程序之更進一步優點建議事實上欲使用之情性氣體混合物之相當部份可自部份氧化作用之產物氣體混合物所獲得。所有實例中，於進料氣體混合物中所用之情性氣體混合物包括以情性氣體混合物為準，總量為至少15體積%之蒸氣及CO₂。

習知技藝之自丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯酸之前述製程之缺點為伴隨之氧限制濃度並未令人滿意且該等製程係以本質上純之丙烯作為丙烯源之起始物。首先亦應用於EP-A 117 146之方法。EP-A 117 146係有關一種使天然氣之丙烷反應而得丙烯酸之方法。此方法中，丙烷於第一製程階段中以氣相進行不勻催化之部份去氫化反應而得丙烯，因而形成之丙烯隨後進行不勻催化之氣相部份氧化反應而得丙烯酸。基於選擇性理由，由於不勻催化之丙烷去氫化成丙烯之作用慣於在丙烷轉化率明顯低於100%之下進行，較不重要者係附帶於製備丙烯之此變化法，係由於所形成之丙烯與未反應之丙烷之非常相近之沸騰行為使得該等成份之分離變得複雜之故。此外，需要移除副產物如氫。EP-A 117 146之發明特徵在於發現在丙烷去氫化作用之產物氣體混合物中除了丙烯外之主要構成份對丙烯隨後之不勻催化之氣相部份氧化作用本質上為情性，使得丙烷去氫

五、發明說明(8)

化作用之產物氣體混合物可完全轉移而對隨後之丙烯氧化作用無明顯缺點，且該惰性構成份隨後可再循環至丙烷去氫化階段。EP-B 253 409及EP-A 257 565並未對熟悉本技藝者給予脫離EP-A 117 146之方法之原因，即使由丙烷及氫構成之惰性氣體混合物之平均莫耳比熱恰落於EP-A 117 146及EP-B 253 409所建議之範圍內。上述文件頂多教示在丙烷去氫化作用中所用及/或所形成之水蒸氣在去氫化產物氣體混合物通過之前予以冷凍出。但如已述及者，EP-A 117 146所建議之程序之缺點以前後文來看，為丙烯氧化階段之進料氣體混合物之氧限制濃度無法令人滿意。

本發明之一目的係提供一種不具有習知製程缺點之製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法。

發現此目的可藉自丙烷製備丙烯醛、丙烯酸或其混合物之方法達成，其中

- A) 於第一階段A中，丙烷於氣相進行部份不勻催化之去氫化反應而得丙烯，
- B) 來自階段A之含丙烯及未反應丙烷之產物氣體混合物於第二階段B中使用作為氧化反應器之饋入物，且於氧化反應器中，該丙烯以分子氧進行選擇性不勻催化之氣相部份氧化反應，而得目標產物之丙烯醛、丙烯酸或其混合物，係以純氧作為氧源，及
- C) 於第三階段C中，自階段B之丙烯部份氧化反應所得之產物氣流中分離目標產物，且至少階段B之產物氣流中存在之未反應丙烷再循環至去氫化反應階段

五、發明說明(9)

A,

其中，來自階段A之產物氣體混合物中存在之非丙烷及丙烯之構成物中，在其使用作為第二階段B之氧化反應器之進料之前，至少將氫及水蒸氣自產物氣體混合物中分離。

此意指在添加分子氧之後，氧化反應階段B中饋入本質上僅由丙烯、分子氧及丙烷構成之進料氣體混合物，後者構成物本質上為惰性稀釋劑氣體，而前兩種構成物則為反應物。此進料氣體混合物為較有利有兩個理由，第一，其可以簡單方式自天然原料丙烷起始而獲得(氫及水蒸氣可藉本身已知之簡單方式移除，而可略去複雜之丙烷/丙烯分離)，及另一方面，混合物氧/丙烯/丙烷具有增加之氧限制濃度。後一個事實為廣大且系統性研究工作之結果。基於包括分子氧、惰性稀釋劑氣體及丙烯之進料氣體混合物之氧限制濃度(分子氧比例隨反應配位而降低)受惰性稀釋劑氣體之莫耳熱容積 C_p 之影響比受本身為本質上可燃之低級有機化合物之惰性稀釋劑氣體之影響小，但同時需要對低級飽和烴之惰性限制需求。後者中，以丙烷較佳，只要其在氧化作用階段不完全惰性，其本身實質上會轉化成丙烯，丙烯醛及/或丙烯酸。

本文之特徵"可燃"意指其與空氣之混合物在1巴初壓及50至150°C初溫時具有上限及下限爆炸限度(點火限度)之化合物，爆炸限度之決定係以W. Berthold等人於Chem.-Ing. Tech. 56 (1984)第2期第126-127頁所述之標準裝置中測量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

者為準。

就前後文言，爆炸限度為依據 DIN 51649 測得之下列限度值：

於空氣及可燃氣體之混合物中，在前述初條件下，在藉局部點火源（如燒紅之鉑絲）開展所起始燃燒（點火、爆炸）時之速度係與可燃氣體含量有關。在特定含量為最佳。降低或增加可燃氣體含量可降低燃燒速度直至可燃氣體含量之下限及上限值時，該燃燒反應不再自該點火源開展出去。該兩個值為下限爆炸限度及上限爆炸限度，落於其間之可燃氣體含量範圍則為爆炸區域（點火區域）。

於丙烯之不勻催化之氣相氧化作用中之進料氣體混合物之情性稀釋劑氣體中丙烷比例愈高，則反應愈可在增加反應物體積比例下安全地進行。

為了在丙烷去氫化作用中達到有用之轉化率，反應可在相對高溫（一般自 300 至 700°C）下進行。由於去氫化作用（C-H 斷裂）與裂解（C-C 斷裂）相較具有熱力學缺點，因此其在選擇性觸媒上進行反應。對形成之各丙烯分子產生一分子氫為副產物。選擇性觸媒之結果，又僅以微量形成甲烷及乙烷之副產物。由於去氫化反應進行時會增加體積，因此轉化率可藉降低反應物之初壓而增加。此可藉簡單方式達成，例如於構成確實去氫化反應之情性氣體之蒸氣中混合。由於蒸氣會與水氣體反應之碳反應，因此以蒸氣稀釋又具有使所用觸媒之碳化作用降低之優點。此外，蒸氣易於例如藉濃縮作用自去氫化作用之產物氣體混合物中分離。

五、發明說明 (11)

增加去氫化作用轉化率之又一方法係藉化學方法將氫自平衡中移出。最簡單之方法為添加氧至反應混合物中。此接著表示為氧化性去氫化作用，其中氧與氫反應結果形成水蒸氣之副產物。詳細之關聯為熟悉本技藝者悉知者且述於(包含欲使用之去氫化觸媒)例如：EP-A 117 146, US-A 3,784,483, US-A 4,083,883, US-A 3,692,701, US-A 4,005,985, US-A 4,041,099, US-A 4,144,277及US-A 4,176,410。因此所得之產物氣體混合物可為其主要構成為未反應之丙烷，可能之未反應氧；以目標產物形成之丙烯、以副產物形成之氫及可能之水蒸氣者。甲烷、乙烷、CO及CO₂頂多以微量存在。

此意指移除去氫化作用之產物氣體混合物中存在之氫及水蒸氣(如藉分段濃縮)可以得到實質上僅由丙烯、丙烷及可能少量之O₂所構成之氣體混合物，且可使用於本發明方法中作為階段B之氧化反應器中之進料之目的。欲混合至進料氣體混合物之作為氧化劑之分子O₂之量與其內存在之丙烯量相符。丙烯/丙烷比例係以本技藝悉知之方法經由去氫化作用中之轉化率而評估。上述程序之結果，本發明方法中階段B之氧化反應器之進料氣體混合物，需含有以其內所存在之丙烷為準為不大於5體積%之非丙烷、丙烯、乙烷、甲烷及分子氧之其他構成份。本發明方法較佳具體例中，所有非丙烷、丙烯及若需要之分子氧之構成分自本發明方法階段A之產物氣體混合物中移除。欲用於此目的之分離方法如分段濃縮或吸附及萃取製程為熟悉本技藝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

者悉知者因而不需進一步解釋。例如 CO_2 可藉以鹼性水溶液洗滌該氣體混合物而予以移除。由於分子氧於空氣中僅伴隨者 N_2 ，因此依據本發明，於本發明方法之氧化反應階段B中作為氧化劑之所需分子氧係取自本質上純的氧源。

如已述及者，以分子氧使丙烯以異相催化之氣相部份氧化成丙烯酸之作用理論上係以兩個依序步驟進行而伴有反應配位，其中先形成丙烯醛及隨後自丙烯醛形成丙烯酸。以兩個暫時依序步驟進行之反應使得其可能以本身已知之方式使本發明方法之階段B配列為依序排列之兩個氧化反應階段，而各氧化反應階段中所用之氧化觸媒為對個別氧化反應階段為最適者。因而，對第一個氧化反應階段(丙烯→丙烯醛)而言，通常較好為以含有Mo-Bi-Fe元素組合之多金屬氧化物為主之觸媒，而對第二氧化反應階段(丙烯醛→丙烯酸)而言，一般較好為以含有Mo-V元素組合之多金屬氧化物為主之觸媒。用於兩個氧化反應階段之適宜多金屬氧化物觸媒已敘述多次且為熟悉本技藝者悉知者。例如EP-A 253 409之第5頁引用適宜之美國專利。用於兩個氧化反應階段之有用觸媒亦揭示於DE-A 44 31 957及DE-A 4 431 949；此特別應用於該兩文獻之通式I者。第一氧化反應階段之產物混合物通常未經中間處理而轉移至第二氧化反應階段。因此該兩個氧化反應階段之最簡單具體例係由管束反應器所形成，其中觸媒饋料隨個別接觸管而適當改變而完成第一反應步驟。但該兩個氧化反應階段較好在包括兩個串聯氧化反應器之氧化反應器中進行。此例中，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

他反應條件如反應溫度亦可於用於個別氧化反應階段之簡單方式中最適化。第二氧化反應階段所需之分子氧於本文較好僅饋入用於第二氧化反應器之進料氣體混合物中。較好對兩者氧化反應階段而言，欲部份氧化之有機化合物(丙烯或丙烯醛)：進料氣體混合物中分子氧之體積比係選擇為1:1至3，較好1:1.5至2(此亦應用於在丙烯醛終止之階段B)。如已述者，兩氧化反應階段中過量之氧對氣相氧化作用之動力具有有利之效果。由於丙烯以不勻催化之氣相部份氧化或丙烯酸之作用係進行動力控制，因此熱力條件明顯不受影響。理論上，丙烯不勻催化之氣相部份氧化成丙烯酸之作用亦可以單一階段進行。此例中，兩個反應步驟發生於饋有可催化兩個反應步驟之觸媒之一個氧化反應器中。當然，觸媒饋入物亦可於一個氧化反應階段中連續改變或隨反應配位突然改變。自然地，於以兩個串聯連接之氧化反應器形式之本發明階段B之具體例中，於第一氧化反應器中以副產物形成之氧化碳及水蒸氣若需要可在其通至第二氧化反應器前，自離開該第一氧化反應器之產物氣流中分離。

其他，階段B中之反應溫度及壓力對熟悉本技藝者可自文獻中得知。

離開階段B之產物氣體混合物本質上係由目標產物丙烯醛、丙烯酸或其混合物、未反應丙烯、未反應丙烯醛、未反應分子氧、以副產物形成之水蒸氣、以副產物形成之氧化碳、惰性稀釋劑氣體丙烷及少量之其他低級醛及烴所構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

成。

目標產物係以本身已知方式自產物氣體混合物中分離(如丙烯酸吸附於水或高沸點疏水性有機溶劑中或丙烯醛吸附於水或低級羧酸之水溶液中且隨後處理吸收物;參見例如 EP-A 117 146及 DE-A 43 08 087或 DE-A 43 35 172及 DE-A 44 36 243)。未反應之丙烯及/或丙烯醛若需要可同樣地分離並再循環至階段B。否則,非丙烯酸及丙烯醛之其他重要構成份視需要及視所用去氫化觸媒而定各可個別分離出或與丙烷一起再循環至去氫化反應階段A中,因而如所述會影響去氫化反應之轉化率。當然,丙烷本身亦可再循環至階段A中。若本發明方法係連續進行,則導致丙烷轉化成丙烯酸及/或丙烯醛之連續轉化。

簡言之,本發明方法與習知技藝方法間之差異基本上在於首先,可使用丙烷作為起始物且當使用相同反應條件時,丙烯不勻催化之氣相氧化成丙烯醛、丙烯酸或其混合物之作用,特別係在增加氣相氧化反應之進料氣體混合物中反應物之體積比例時,其可以增加安全性情況下進行,係由於形成用以增加目標產物之空間-時間產率之基礎之作爲實質唯一之情性稀釋劑氣體之未反應丙烷之功能之故(即使由於未預期之錯誤而使分子氧進料在連續操作中變動)。此可由下列某些實例而證明。依據本發明方法可肯定可以更安全地處理階段B之進料氣體混合物,其丙烯進料爲進料氣體混合物之30體積%以上而高達40至45體積%。

階段B之有用進料氣體混合物包括:

五、發明說明 (15)

自 15 至 30 體積 % 丙烯，

自 20 至 40 體積 % 氧及

自 30 至 65 體積 % 丙烷。

此可藉簡單方式以選擇階段 A 之轉化率為 25 至 35 莫耳 %，及接著分離氫、水蒸氣及若適當之其他副產物，添加適量之分子氧而獲得。

本發明方法特別適用於用以藉氣相催化氧化反應製備丙烯醛及 / 或丙烯酸之原料為精煉聚丙烯之方法中。此包括約 70 體積 % 丙烯及約 30 體積 % 丙烷。

精煉丙烯首先係有利地使用作用為氧化反應器之進料且於該氧化反應器中，依據本發明方法階段 B，該丙烯進行選擇性不勻催化之氣相部份氧化成目標產物丙烯醛、丙烯酸或其混合物，及於本發明階段 C) 中，自階段 B 之丙烯部份氧化所得之產物液流中分離目標產物，且階段 B 之產物氣流中存之未反應丙烷至少再循環至本發明之去氫化反應階段中，使其隨後再依據本發明進料反應。

實例 (惰性稀釋劑氣體構成份之可燃性對氧限制濃度之影響)

在初溫 250°C 及初壓力 1 巴下，對包括丙烯 (欲部份氧化之有機化合物)、分子氧 (氧化劑) 及對丙烯異相催化之氣相部份氧化成丙烯酸作用為惰性之惰性稀釋氣體之進料氣體混合物測定氧限制濃度。

一般實驗程序：

實驗於密閉球形 5 升高壓不銹鋼容器中進行。藉分壓方

五、發明說明 (16)

法於初排空之高壓容器中形成氣體混合物。藉磁攪拌方式混合10分鐘後，藉燒紅鉑絲之方式嘗試點燃該氣體混合物，藉容器內壓隨時間增高(使用壓電傳感器測量)及藉容器中溫度之升高而偵測開始之前反應(爆炸)之任何任意開展。

結果(所用之比莫耳熱 C_p 係以自 Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and Part II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Second Edition, 1993" 以假設氣體混合物為理想氣體行為所得之數據為準)：

- a) 僅使用甲烷作為惰性可燃稀釋劑氣體，即惰性稀釋劑氣體完全由可燃構成份所組成。在特定條件下，甲烷之比莫耳熱 C_p 為 47.5 焦耳/莫耳·K。測定之氧限制濃度為 32 體積%。

此意指在丙烯、分子 O_2 及作為惰性氣體之甲烷之混合物中，在 250°C 及 1 巴之下，與混合物之特定組成無關，當 O_2 於總混合物中 O_2 體積比例小於 32 體積%時，局部點火(爆炸)不再任意開展，即於 31 體積% O_2 、20 體積% 丙烯及 49 體積% 甲烷之混合物，在 1 巴及 250°C 時，局部點火不再任意開展。

- b) 使用 3.2(丙烷)：96.8(CO_2)之丙烷及二氧化碳之混合物(體積比)作為惰性稀釋劑氣體，亦即惰性稀釋劑氣體完全由非可燃之稀釋劑氣體所構成。以使得氣體混合物在特定條件下同樣具有 C_p 為 47.5 焦耳/莫耳·K 之方式，選擇惰性氣體混合物組成。所測定之氧限制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

濃度僅為15體積%。

此意指在31體積% O_2 、20體積%丙烯及49體積%惰性稀釋劑氣體之混合物在相當於a)之條件下，局部點火任意開展。

c) 使用48.3(丙烷): 51.7(甲烷)之丙烷與甲烷混合物(體積比)作為惰性稀釋劑氣體。亦即惰性稀釋劑氣體完全由可燃構成份所組成。此混合物在特定條件下之比莫耳熱 C_p 為80.8焦耳/莫耳·K。測定之氧限制濃度為37體積%。

d) 使用50(丙烷): 50(CO_2)之丙烷與二氧化碳混合物(體積比)作為惰性稀釋劑氣體，亦即惰性稀釋劑氣體亦含有非可燃之構成份。依使得氣體混合物在特定條件下亦見有 C_p 為80.8焦耳/莫耳·K之方式，選擇惰性氣體混合物之組成。

所測定之氧限制濃度僅為34體積%，亦即與a)比較，不管惰性稀釋劑氣體之明顯較高 C_p ，氧限制濃度僅體積比例可與a)相較。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線