

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： 93140296

※ 申請日期： 93.12.23

※IPC 分類： C07C 5/21, 5/235
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造不飽和醛及/或不飽和脂肪酸之方法

Method of Producing Unsaturated Aldehyde and/or Unsaturated Fatty Acid

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)** 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：**(中文/英文)**

大韓民國 漢城市 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 8 人)

姓 名：**(中文/英文)**

1. 申鉉鐘 / SHIN, HYUN JONG

2. 柳淵植 / YOO, YEON SHICK

3. 崔柄烈 / CHOI, BYUNG YUL

4. 崔永賢 / CHOI, YOUNG HYUN

5. 趙永鎮 / CHO, YOUNG JIN

6. 金德基 / KIM, DUK KI

7. 朴柱淵 / PARK, JOO YEON

8. 朴光鎬 / PARK, KWANG HO

國 籍：**(中文/英文)** 1.2.3.4.5.6.7.8. 大韓民國 / Republic of Korea

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：

1. 韓國 ； 2003 年 12 月 26 日 ； 10-2003-0097863
- 2.

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】

本發明係關於一種生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法，其係生產自至少一從下列化合物所組成之群組：包括丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯，於管殼型反應槽中經固定床催化部份氧化法所進行，以及一應用於上述方法之固定床管殼型熱交換反應槽。

10 【先前技術】

本發明說明一利用烯烴類生產不飽和醛與/或不飽和酸之過程，其係一典型之催化汽相氧化反應。

為達成烯烴類的部分氧化反應，一包含鉬與鈹或是鈳或其混合物的多金屬氧化物係用以作為一催化劑。基本上，烯烴類的部分氧化反應可藉由氧化丙烯或異丁烯以生產甲基丙烯醛或甲基丙烯酸的过程作為範例，或是氧化萘(naphthalene)或鄰-二甲苯以生產鄰-苯二甲酸酐(phthalic anhydride)的過程，或是部份氧化苯、丁二醇或丁二烯以生產順丁烯二酸酐(maleic anhydride)為例。

20 一般而言，丙烯或異丁烯乃用於兩步催化汽相部分氧化反應以形成甲基丙烯酸為最終產物。更特別的是，在第一步驟中，丙烯或異丁烯經由氧、稀釋之惰性氣體、水蒸氣與適量的催化劑進行氧化，形成甲基丙烯醛為主產物。於第二步驟中，將自前一步驟中所得之甲基丙烯醛再經由

稀釋之惰性氣體、水蒸氣與適量的催化劑進行氧化，形成主產物甲基丙烯酸。使用於第一步驟的催化劑為一氧化催化劑，主要為鉬與鈹，其可氧化丙烯或異丁烯以形成主產物甲基丙烯酸。此外，部分甲基丙烯酸更可進一步經相同之催化劑氧化後形成甲基丙烯酸；使用於第二步驟反應的催化劑是鉬-鈹為基礎的氧化催化劑，其可氧化第一步驟反應產出的甲基丙烯酸混合氣體，尤其是甲基丙烯酸，以形成主產物甲基丙烯酸。

進行上述反應之反應槽可於一單一系統中執行兩反應步驟，或於兩不同的系統中個別執行(詳見美國專利No. 4,256,783)。

一般而言，催化汽相氧化反應係以下述方式執行。至少一粒狀催化劑充填於一反應管中，灌入氣體於一反應槽，使灌入之氣體穿過反應管直接接觸催化劑，以表現汽相氧化反應；反應所生產之熱源透過一熱交換介質，以熱交換方式移除，其中熱交換介質的溫度維持於一預設定之溫度。特別的是，作為熱交換的熱交換介質位於於催化管的外表面以達成熱交換。一包含所需產物的反應混合物係經由一導管收集，並且藉由傳輸至純化步驟。一般而言，催化汽相氧化反應為一高放熱反應。因此，控制反應溫度於一特別的範圍並且縮小反應區間的熱點被視為相當重要的。

例如，使用鉬-鈹-鐵為主的金屬氧化催化劑進行丙烯或異丁烯的汽相部分氧化反應為一放熱反應。因此，於反

應管中會有熱點(表示一反常之過高溫度點)產生問題。此熱點顯示與反應其他部分相比之下的相對過高溫度。據此，在熱點中，完全氧化反應勝於部份氧化反應，因此增加副產物的產生如CO_x，與減少甲基丙烯醛與甲基丙烯酸取得。除此之外，於熱點所產生之過剩的熱源造成催化劑的主要元素鉬金屬的遷移，造成鉬金屬於催化層中沈澱，形成一相對低溫以及壓力下降，減低催化活性並且縮短催化劑的壽命；因此，甲基丙烯醛與甲基丙烯酸的產量降低。

一般而言，有許多習知方法可用以控制伴隨產熱之催化反應中熱點所產生之過剩的熱源。這類方法包括降低灌入氣體的數量以降低空間速度，以及一使用相對小內徑的反應管的方法。然而，當空間速度降低，一工業級產能無法獲得高生產量；而當反應管內徑縮小時，反應管難以操作。此外，於後者中，製造反應槽有其難以接受的高成本經濟缺點，且增加充填催化劑的人力與時間；由於此些因素，不斷有其需求以研發避免上述缺點的方法，以利用長期穩定之催化劑，得到高效果與高產能之生產不飽和醛與不飽和脂肪酸之方法。

根據先前之技藝，本發明揭示一反應管，以利用延長壽命之催化劑，長時間的高量生產不飽和醛與/或不飽和脂肪酸的方法，其係在熱點控制過度之反應熱，並適度調整催化活性與選擇性。日本早期公開專利號昭和53-30688B1與平成7-10802A1揭示一固定床反應槽，包含一反應區域，用以進行第一步驟生產主要產物丙烯醛，此反應區域包含

一混合有催化劑並以活性材料稀釋，而形成之一催化床，並且於反應槽中自進口處往出口處，以非活性材料漸漸遞減的比例進行充填。換言之，即反應氣體之流向。

5 美國專利案號5,198,581揭示一固定床多管反應器，以選自至少下列一化合物包括丙烯、異丁烯、第三丁醇、帶有分子態氧或是分子態含氧氣體之甲基第三丁基醚，進行催化汽相氧化的方式生產不飽和醛與不飽和脂肪酸。上述反應器包括複數個反應區域，且每一區充填有不同氧化物為主之催化劑，其於每一反應管中，沿縱向有不同的充填體積，此體積係受到控制，以使體積自氣體進口往出口處遞減。韓國早期公開專利案號2001-80871揭示一生產丙烯醛(ACR)與丙烯酸(AA)的方法，其在一固定床管柱反應器中以丙烯以及分子態氧或分子態含氧氣體進行汽相氧化反應。根據上述方法，一帶有不同活性的多重催化劑可經由
10 控制(a)催化劑佔有體積，(b)蒸汽溫度，及/或：(c)鹼金屬元素的種類及/或樣式。此外，每一反應管中的催化床沿著縱軸方向，被區分為兩個或多個反應區域，反應區域充填有催化劑，如此催化活性會自氣體進口往出口處遞增。

20 如上述之相關技術中，催化劑與非活性材料混合與稀釋後充填催化劑的方法，充填有複數個不同體積的氧化物催化劑，造成體積遞減之方法等，都有不足以商業化之效率問題，因為催化劑充填的比例變化完全依靠催化劑與非活性材料的尺寸、外型、比重與密度，即使催化劑與非活性材料是在一正確比例下進行混合與稀釋後，才充填於反

應管中。此外，藉由在催化劑中控制體積、蒸汽溫度、及/或鹼金屬的種類或量，以調控催化活性的方法中，其具有一特殊組合物，以降低在催化反應時所產生熱點的溫度，因此減低催化劑的分解與副作用。然而，此方法仍具有一問題，即其中之熱點仍然會維持於高溫。

因此，針對降低催化劑的分解以及催化反應中由於過度高溫而產生的熱點之副反應的方法，將一直有其需求。

【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種在一穩定長期的狀態下生產高產率的不飽和醛與/或不飽和脂肪酸，方法係包括測量反應管中熱點位置並且充填非活性材料層於熱點中以減低熱點所發出的熱源，俾能達成熱源控制以及/或往反應氣體出口分散溫度分布。

根據本發明之一態樣，係提供一種生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法，其係生產自至少一從下列化合物所組成之群組：包括丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯，於管殼型反應槽中經固定床催化部份氧化法所進行，其特徵在於，主要產物為不飽和醛之反應槽中包括一反應區間，該反應區間係包含一非活性材料層插置於反應管中所出現的熱點位置。

根據本發明之另一態樣，係提供一管殼型反應槽，應用於一生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法，其係生產自至少一從下列群組：丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯所選擇出之化合

物，並於管殼型反應槽中經固定床催化部分氧化法進行，其特徵在於，主要產物為不飽和醛之反應槽中包括一反應區間，該反應區間係包含一非活性材料層插置於反應管中所出現的熱點位置。

5 本發明將於以下詳述之。

根據本發明，在反應槽中的熱點位置形成一非活性材料層，將可以預防部分氧化反應的發生，因此在熱點位置減少熱源產生且分散溫度分布，可以減低催化劑的分解以及副作用的產生。

10 於本發明中，名詞「熱點」乃是指在某一點產生一高溫。例如，於生產不飽和醛為主產物第一步驟反應區域之反應管催化床中，一熱點可能為由於過度的熱源產生或是熱源累積而造成之不正常高溫點。

15 在催化汽相氧化反應過程中，由於反應熱的產生而形成一熱點。熱點的位置與尺寸依據許多因素所決定，包括反應組成物、空間速率以及熱移轉介質的速度。在穩定操作狀況下，熱點擁有一穩定的位置與尺寸。因此熱點位置可以經由類似方法測量。

20 一般而言，每一催化層擁有至少一個熱點。在第一步驟反應區域中之熱點可能在催化床的前端因第一步驟氧化反應而產生，並伴隨一主要反應物與分子氧而升溫。此外，熱點可能在擁有不同活性的催化床相鄰邊緣附近形成，尤其在反應器第一步驟反應區中充填兩種或兩種以上的催化層時會有此情形發生。

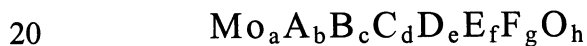
根據本發明，熱點位置以及熱點溫度高點尺寸可經由溫度變化圖譜(見圖2)進行計量分析，接著，一已決定高度之非活性材料層插入於一已產生熱點的溫度高點位置，以預防在熱點的位置發生部分氧化反應，因此減低熱點的熱源產生並且分散溫度的分布狀態。

本發明所述之反應器包括一固定床多管反應器與一圓錐形固定床多管反應器，在反應器外型上並無特別限制。為了進行汽相部分氧化反應而形成一催化床，將一催化劑充填於一反應器中的反應管中，於熱點位置充填一非活性材料，為一層或是兩層或是多層中具備不同樣式與尺寸的非活性材料，再進一步將催化劑充填於反應管中。

以生產不飽和醛為主要產物的第一步驟反應區域為例，一催化床可能被充填於一沿著縱軸方向具有均一活性層，如果需要，或可充填於沿著縱軸方向催化活性漸增的兩層或多層結構。

更佳的是，於生產不飽和醛為主產物的汽相部分氧化反應中所使用之催化劑，為一金屬氧化物，以下列式1表示之：

[式1]



其中Mo為鉬元素；

A為至少一由鈹或鉻組成之群組所選出之元素；

B為至少一由鐵、鋅、錳、銅或碲組成之群組所選出之元素；

C為至少一由鈷、銩與鎳組成之群組所選出之元素；

D為至少一由鎢、矽、鋁、鋯、鈦、鉻、銀與錫組成之群組所選出之元素；

E為至少一由磷、碲、砷、硼、銻、鈮、錳、鋅、鈾與鉛組成之群組所選出之元素；

5 F為至少一由鈉、鉀、鋰、銻、銻、鈾、鈣、鎂、鋇、銀與氧化鎂組成之群組所選出之元素；並且每一a, b, c, d, e, f 與g皆代表每一個元素的原子比例，當a=10，b為0.01到10之間的數字，c為0.01到10之間的數字，d為0.01到10之間的數字，e為0.01到10之間的數字，f為0到20之間的數字，g
10 為0到10之間的數字，並且h的定義依據上述每一元素的氧化程度時。

催化劑之外形可以是一管柱狀或是中空管柱狀，並無任何特別限制於催化劑的外形。催化劑較佳為具有一定的外觀比例(長度對直徑(外徑)比，即L/D，係在1到1.3之間，
15 更佳的是，L/D比例為1。

本發明所使用的不活化層可由單一非活性材料形成或是一非活性材料與催化劑的混合物。然而，當使用非活性材料與催化劑混合物時，混合物活性應低於在熱點區域附近的催化層；非活性材料對催化劑之體積比例較佳為
20 20-100%；更佳為80-100%。

本發明所使用之非活性材料，是指在進行如催化氧化丙烯/異丁烯以生產不飽和醛與/或不飽和酸反應時不活化的物質，這類非活性材料包括矽、鋁、矽/鋁、鋯氧化物、鈦氧化物、或是其混合物等。

雖然非活性材料外形並無特別的限制，但非活性材料可以是適當尺寸的球形、圓柱狀、環狀、條狀、平板狀、鐵網狀以及塊狀。如果需要，上述的形狀可以混合使用。

5 當非活性材料為球狀、管柱狀與環狀時，其直徑較佳為2-10 mm，更佳為5-8 mm。當非活性材料為管柱狀與環狀外形時，其長度對直徑比例較佳為1-1.3，更佳為1；較佳的是，非活性材料具有與催化劑相同的外觀與/或尺寸。

10 在熱點位置，非活性材料層充填高度為0.1-1000 mm，較佳為10-200mm高度，充填為一或多層中，較佳為一或兩層；反應管中非活性材料層分布位置較佳為，由反應氣體進口處往出口處觀察時，在主要生產不飽和醛的催化區域之整個催化床全長的1-70%，更佳為1-50%。

15 反應器中一熱點的溫度係藉由將非活性材料層插置於熱點中進行控制，如此，熱點溫度將相等於或低於反應溫度(+ 55°C)。因此，將會減低催化活性組成物的揮發性，以及抑制過熱情形所造成的副作用，因此可以增加催化劑的使用壽命並且達到生產不飽和醛與不飽和脂肪酸的較高產量。

20 根據本發明所述，在熱點位置具有一不活化層之反應器，以進行生產不飽和醛的汽相部分氧化反應，適合之反應溫度在200-450°C，更佳為於200-370°C間，反應壓力為0.1-10 atm，更佳為0.5-3 atm。例如，為表現氧化反應，饋入氣體包括百分之5-10體積比之饋入物質如丙烯，百分之13體積比的氧，百分之5-60體積比的水蒸氣以及百分之

20-80體積比的惰性氣體將於空間速度為500-5000 hr⁻¹(STP)時導入於催化劑上。

【實施方式】

5 本發明之數項實施例將詳述於後。下列特定具體實施例僅解釋為說明性，非以任何方式限制於本揭示之其餘者。

製備實施例1

(製備催化劑)

10 加熱2500 ml之去離子水，並攪拌至70-85°C，將1000克的鉬氨酸溶解其中以形成溶液(1)。在400 ml去離子水中加入274克的硝酸鉍、228克的硝酸鐵以及1.9克的硝酸鉀並混合均勻，接著加入71克的硝酸於混合液中並且溶解為溶液(2)；加入618克的硝酸鈷於200ml去離子水中以形成溶液(3)；將溶液(2)與溶液(3)混合均勻後，再與溶液(1)混合均
15 勻，混合中溫度為40-60°C以形成催化懸浮液。

將上述之懸浮液烘乾，得到 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{4.5}\text{K}_{0.04}$ ，並將其研磨為150 μm或更小尺寸的粉末；將研磨後之催化劑粉末混合約兩小時並形成一管柱狀外形，所形成之催化劑外徑約4.0-8.0 mm；接著，催化劑於空氣以500°C烘乾5
20 小時，以檢視催化活性。

相對實施例1

加熱一內徑為1英吋，充填有熔解之硝酸、鋁矽等非活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且將得自製備
25

實施例1之尺寸為5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度2900 mm，當自反應氣體進口往出口處觀察時。

實施例1

5 加熱一內徑為1英吋，充填有熔解之硝酸、鋁/矽等非
活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且當自反應
氣體進口往出口處觀察時，將得自製備實施例1之尺寸為5
mm(± 0.2)的催化劑充填至高度200 mm，鋁/矽之非活性材料
充填至高度100 mm之熱點位置，再將得自製備實施例1之尺
10 寸為5mm(± 0.2)的催化劑充填至高度2600 mm。

相對實施例2

15 加熱一內徑為1英吋，充填有熔解之硝酸、鋁/矽等非
活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且當自反應
氣體進口往出口處觀察時，將得自製備實施例1之尺寸為7
mm(± 0.2)的催化劑充填至高度800 mm，以及實施例1之尺寸
為5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度2100 mm。

實施例2

20 加熱一內徑為1英吋，充填有熔解之硝酸、鋁/矽等非
活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且當自反應
氣體進口往出口處觀察時，將得自製備實施例1之尺寸為7
mm(± 0.2)的催化劑充填至高度200 mm，鋁/矽之非活性材料
充填至高度100 mm之熱點位置，再將得自製備實施例1之尺
25 寸為7mm(± 0.2)的催化劑充填至高度500 mm。此外，將實施

例1之尺寸為5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度100 mm，鋁/矽之非活性材料充填至高度100 mm之熱點位置，再將得自製備實施例1之尺寸為5mm(± 0.2)的催化劑充填至高度1900 mm。

5

相對實施例3

加熱一內徑為1英吋，充填有溶解之硝酸、鋁/矽等非活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且當自反應氣體進口往出口處觀察時，將得自製備實施例1之尺寸為7
10 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度800 mm，實施例1之尺寸為4.5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度1100 mm，以及實施例1之尺寸為5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度1000 mm。

實施例3

15 加熱一內徑為1英吋，充填有溶解之硝酸、鋁/矽等非活性材料至高度為150 mm之不銹鋼反應器，並且當自反應氣體進口往出口處觀察時，將得自製備實施例1之尺寸為7
20 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度200 mm，鋁/矽之非活性材料充填至高度100 mm之熱點位置，再將得自製備實施例1之尺寸為7mm(± 0.2)的催化劑充填至高度500 mm。接著，將實施例1之尺寸為4.5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度100 mm，鋁/矽之非活性材料充填至高度100 mm之熱點位置，再將得自製備實施例1之尺寸為4.5mm(± 0.2)的催化劑充填至高度900
25 mm；此外，將實施例1之尺寸為5 mm(± 0.2)的催化劑充填至高度100 mm，鋁/矽之非活性材料充填至高度100 mm之熱

點位置，再將得自製備實施例1之尺寸為5mm(± 0.2)的催化劑充填至高度800 mm。

相對實施例4

- 5 以相同於相對實施例3的催化劑、非活性材料與充填高度以提供一反應器，除了將內徑1英吋的不銹鋼反應器取代成不銹鋼固定床圓錐多管反應器。

實施例4

- 10 相同於實施例3的催化劑、非活性材料與充填高度以提供一反應器，除了將內徑1英吋的不銹鋼反應器取代成不銹鋼固定床圓錐多管反應器。

實驗實施例：催化活性測試

- 15 將根據以上實施例與相對實施例所述之充填有催化劑之反應器用於進行丙烯的氧化反應，以產生丙烯醛與丙烯酸。氧化反應藉由導入一包含百分之七體積比之丙烯、百分之十三體積比之氧氣、百分之八體積比之水蒸氣、以及百分之七十三體積比之惰性氣體進入催化劑時進行，反應溫度為320°C、反應壓力為0.7atm，空間速度為1400 hr⁻¹
20 (STP)。

上述實施例與相對實施例所得之結果將顯示於表一。

在表一中，反應物(丙烯)轉換率，選擇性與產量係藉由下列數學式1與式2進行計算。

- 25 [數學式1]

丙烯轉換率(%)=[已反應之丙烯莫耳數/所提供之丙烯莫耳數] × 100

[數學式2]

5 丙烯醛與丙烯酸之產量(%)=[所反應之丙烯醛與丙烯酸莫耳數/所提供之丙烯莫耳數] × 100。

表 1

實施例	丙烯轉換率 (%)	最高熱點溫度(°C)	丙烯醛與丙烯酸之產量 (%)
相對實施例 1	96.21	385	88.45
實施例 1	96.75	368	90.38
相對實施例 2	96.67	380	89.39
實施例 2	96.97	368	90.41
相對實施例 3	97.34	375	89.76
實施例 3	97.37	365	91.22
相對實施例 4	97.25	352	89.56
實施例 4	98.15	351	90.38

10 可以從表 1 觀察到，根據本發明實施例 1 到 4 中，於催化反應區域之熱點形成之至少一非活性材料層，可提供良好的丙烯轉換率與所需產物的產率，且在熱源產生點有較低溫度。

15 工業應用

如同上述，本發明係提供一至少選自下列化合物：丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁

五、中文發明摘要：

本發明揭示一自至少一從下列化合物群組：丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯選擇之化合物，並於管殼型反應槽中經固定床催化部份氧化法以生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法；其特徵在於，主產物為不飽和醛之反應槽中含一反應區間，此反應區間包含一非活性材料層，插置於反應管中所出現的熱點位置；上述方法中所使用之管殼型反應槽亦同時被揭示；根據本發明所述，至少一非活性材料層被充填於熱點位置，以有效地控制熱點溫度，延長催化劑的壽命並增加不飽和醛或不飽和脂肪酸的生產量。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a method for producing unsaturated aldehydes or unsaturated fatty acids from at least one compound selected from the group consisting of propylene, propane, (meth)acrolein, isobutylene, t-butyl alcohol, methyl-t-butyl ether and o-xylene by means of fixed-bed catalytic partial oxidation in a shell-and-tube reactor, characterized in that the reactor includes a reaction zone for producing unsaturated aldehydes as a main product, the reaction zone having an inactive material layer inserted into a position where a hot spot is to be generated in a reaction tube. A fixed-bed shell-and-tube reactor for use in the above method is also disclosed. According to the present invention, at least one layer of inactive material is packed at the point of a hot spot to control the hot spot temperature efficiently, thereby increasing the lifetime of a catalyst and producing unsaturated aldehydes and unsaturated fatty acids with high yield.

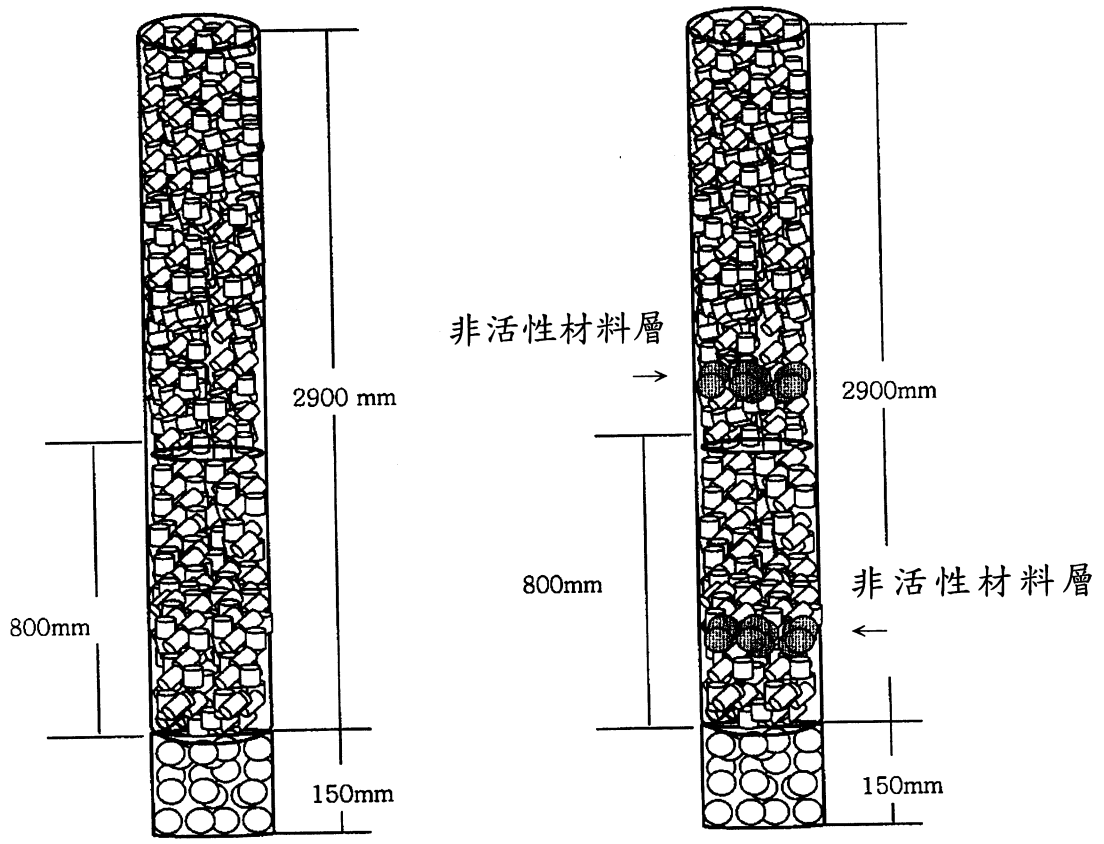
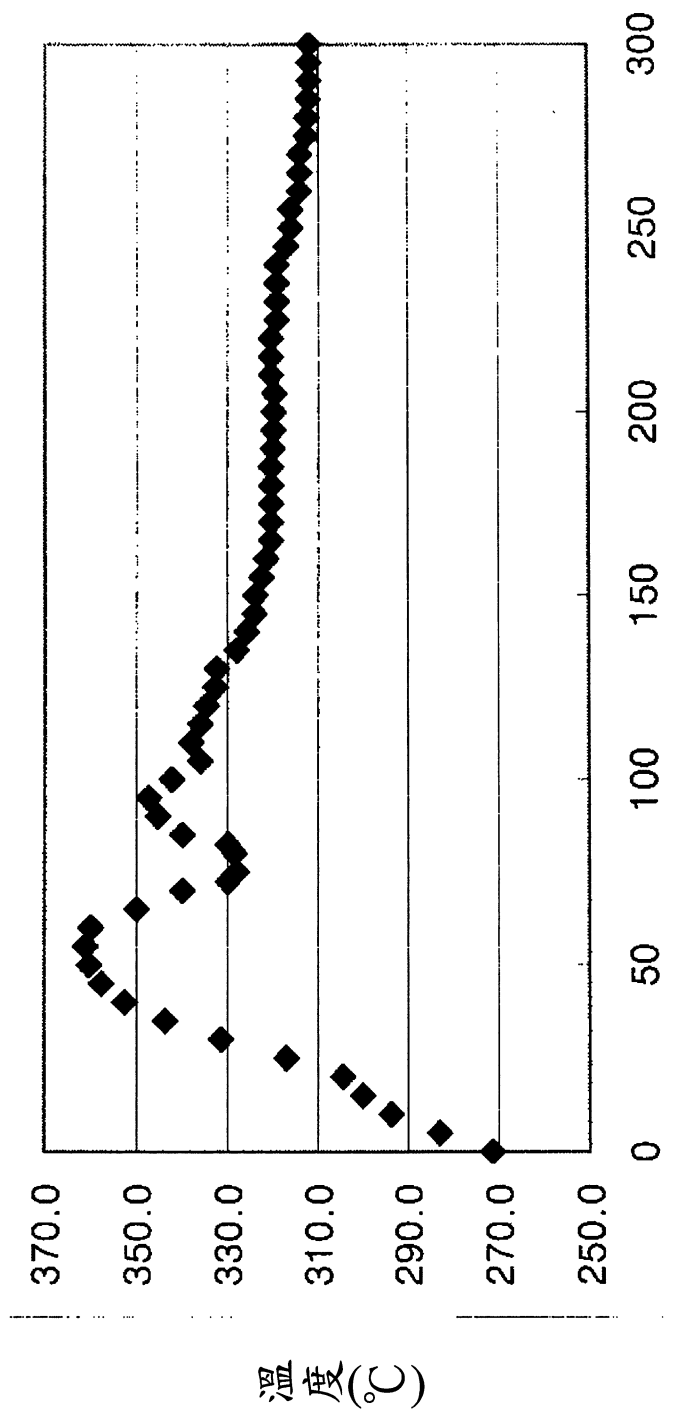


圖 1

催化床於310°C時之溫度變化



反應管長度位置 (cm)

圖 2

七、指定代表圖：

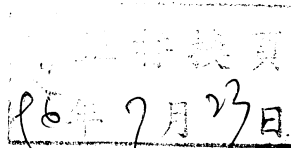
(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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」



基醚與鄰-二甲苯，並於管殼型反應槽中經固定床催化部份
氧化法以生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法。根據本發
明，藉著於熱點位置插置入至少一層非活性材料層，即可
減低熱點上之熱源產生，並可將溫度往出口處均勻擴散分
5 佈，而可長時間的高量生產不飽和醛與不飽和脂肪酸。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張
之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上
述實施例。另一方面，在不背離本發明之精神與範疇下，
均可對本發明有種種改變及修飾，以適用於種種用途與情
10 況。

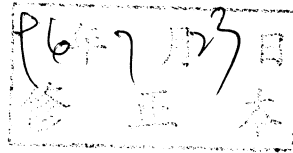
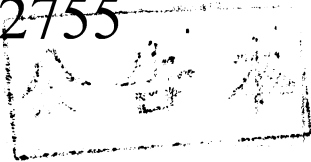
【圖式簡單說明】

圖1係根據相對實施例2(左圖)以及實施例2(右圖)所述之每
一反應槽結構示意圖，包括催化層與充填其中的非活性材
15 料層。

圖2係生產不飽和醛為主產物之反應，在第一步中催化床於
310°C 時的溫度變化表。

【主要元件符號說明】

20 無

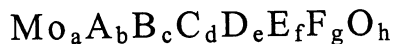


十、申請專利範圍：

1. 一種生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法，其係生產自至少一從下列化合物所組成之群組：包括丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯，於管殼型反應槽中經固定床催化部份氧化法所進行，該反應槽在一反應管中具有至少一以不飽和醛作為一主產物之催化層，其特徵在於一非活性材料層插置於該催化層中於反應管內出現的一熱點位置。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該催化劑為一氧化重金屬以下列式I表示之：

式I



其中，Mo為鉬元素；

A 為至少一由鈹或鉻組成之群組所選出之元素；

B 為至少一由鐵、鋅、錳、銅或碲組成之群組所選出之元素；

C 為至少一由鈷、鉍與鎳組成之群組所選出之元素；

D 為至少一由鎢、矽、鋁、鋳、鈦、鉻、銀與錫組成之群組所選出之元素；

E 為至少一由磷、碲、砷、硼、銻、鈮、錳、鋅、鈾與鉛組成之群組所選出之元素；

F 為至少一由鈉、鉀、鋰、銨、銻、鈹、鈣、鎂、鋇、銀與氧化鎂組成之群組所選出之元素；

每一 a, b, c, d, e, f 與 g 皆代表每一個元素的原子比例，

當 $a=10$ ， b 為 0.01 到 10 之間的數字， c 為 0.01 到 10 之間的數字， d 為 0.01 到 10 之間的數字， e 為 0.01 到 10 之間的數字， f 為 0 到 20 之間的數字， g 為 0 到 10 之間的數字，且 h 的定義依據上述每一元素的氧化程度時。

5 3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非活性材料層為單一非活性材料或一非活性材料與催化劑之混合物。

 4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該非活性材料層之比例，依據催化劑的體積，係在 20% 與 100% 之間。

10 5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非活性材料層的充填高度介於 0.1mm 到 1000mm 之間。

 6. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該非活性材料層為一球形、管柱狀或環狀，且其半徑介於 2mm 到 10mm 之間。

15 7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該熱點的溫度係於相等或是低於反應之溫度 (+ 55°C) 時進行控制。

 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非活性材料具有相同的尺寸、外形或是與催化劑相同的尺寸與外形。

20 9. 一管殼型反應槽，應用於一生產不飽和醛或不飽和脂肪酸之方法，其係生產自至少一從下列群組：丙烯、丙烷、甲基丙烯醛、異丁烯、第三丁醇、甲基第三丁基醚與鄰-二甲苯所選擇出之化合物，並於管殼型反應槽中經固定床催化部分氧化法進行，其特徵在於，主要產物為不飽和

醛之反應槽中包括一反應區間，該反應區間係包含一非活性材料層插置於反應管中所出現的熱點位置。