



(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 I552990 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101119882

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C57/04 (2006.01)

C07C57/05 (2006.01)

C07C57/07 (2006.01)

C08F20/06 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/03 德國

102011076931.5

2011/06/03 美國

61/492,822

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：哈登 法蘭克 HUTTEN, FRANK (DE)；馬哈莫 奧圖 MACHHAMMER, OTTO

(AT)；丹尼爾 湯姆斯 DANIEL, THOMAS (DE)；奧登貝奇爾 馬可斯

OTTENBACHER, MARKUS (DE)；珀菲佛爾 丹尼爾 PFEIFFER, DANIEL (DE)；

賀阿格 史戴芬妮 HERZOG, STEFANIE (DE)；伊林 曼福德 HEILIG, MANFRED

(DE)；慕勒 英格爾 克勞斯 裘秦 MULLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101589015A

DE 10336386A1

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 260 頁

(54)名稱

包含丙烯酸及其共軛鹼之水溶液

AQUEOUS SOLUTION COMPRISING ACRYLIC ACID AND THE CONJUGATE BASE THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種水溶液，其包含總量按丙烯酸計算以該水溶液之重量計為至少 10 重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計， ≥ 50 重量 ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算， ≥ 200 重量 ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算， ≥ 3000 重量 ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算， ≤ 10 重量 ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算， ≤ 10 重量 ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算， ≤ 10 重量 ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算， ≤ 50 重量 ppm 丙烯醛， ≤ 50 重量 ppm 苯甲醛， ≤ 50 重量 ppm 2-糠醛，及至少 20 mol%之至少一種鹼金屬陽離子；此溶液之製備方法及此溶液用於藉由自由基聚合製備聚合物的用途。

An aqueous solution comprising acrylic acid and the conjugate base thereof in a total amount, calculated as acrylic acid, of at least 10% by weight, based on the weight of the aqueous solution, and, based on the total amount of acrylic acid and the conjugate base thereof present in the aqueous solution, calculated as acrylic acid, ≥ 50 ppm by weight in total or propionic acid and the conjugate base thereof, calculated as propionic acid, ≥ 200 ppm by weight in total of formic acid and the conjugate base thereof, calculated as formic acid, ≥ 3000 ppm by weight in total of acetic acid and the conjugate base thereof, calculated as acetic

acid, ≤ 10 ppm by weight in total of benzoic acid and the conjugate base thereof, calculated as benzoic acid, ≤ 10 ppm by weight in total of maleic anhydride, maleic acid and the conjugate bases thereof, calculated as maleic acid, ≤ 10 ppm by weight in total of phthalic anhydride, phthalic acid and the conjugate bases thereof, calculated as phthalic acid, ≤ 50 ppm by weight of acrolein, ≤ 50 ppm by weight of benzaldehyde, ≤ 50 ppm by weight of 2-furaldehyde, and at least 20 mol% of at least one alkali metal cation, process for preparing this solution and the use of this solution for preparation of polymer by free-radical polymerization.

指定代表圖：

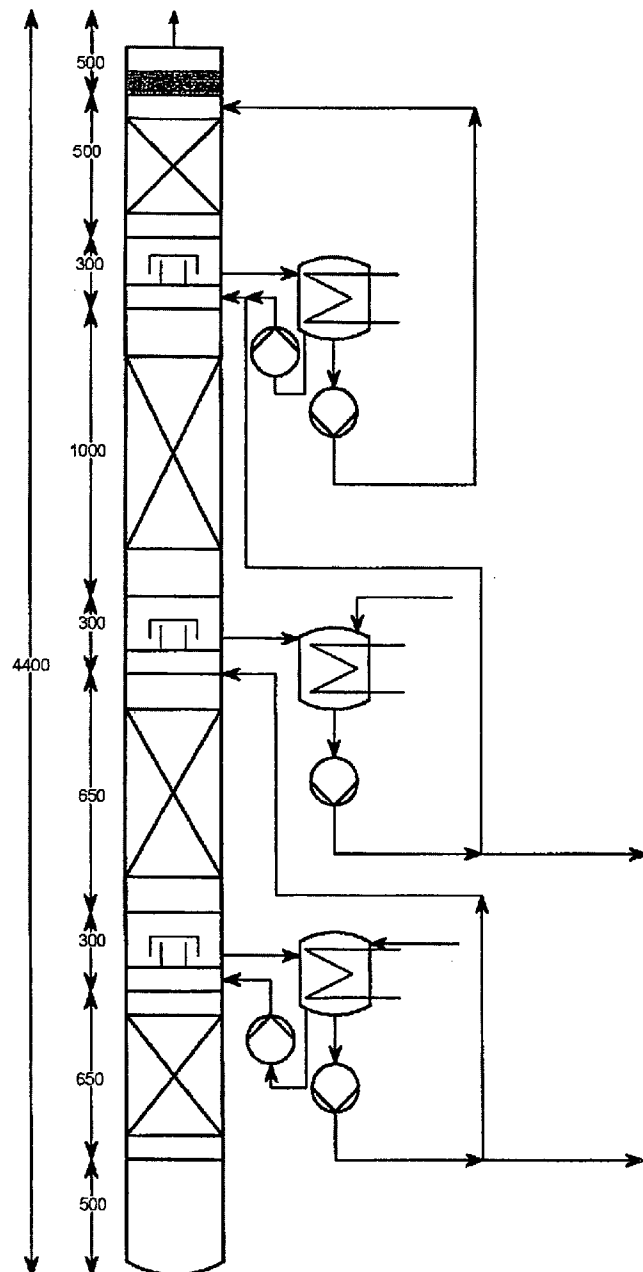


圖1

發明專利說明書

公告本

(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：101119882

※申請日：101.6.1

※IPC 分類：C07C;B01H

C07C57/04

(2006.01)

57/05

(2006.01)

57/07

(2006.01)

C08F20/06

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含丙烯酸及其共軛鹼之水溶液

AQUEOUS SOLUTION COMPRISING ACRYLIC ACID AND THE
CONJUGATE BASE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種水溶液，其包含總量按丙烯酸計算以該水溶液之重量計為至少10重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 50重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算；
- ≥ 200重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
- ≥ 3000重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
- ≤ 10重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 10重量ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
- ≤ 10重量ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
- ≤ 50重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 50重量ppm 苯甲醛，
- ≤ 50重量ppm 2-糠醛，及

至少 20 mol% 之至少一種鹼金屬陽離子；此溶液之製備方法
及此溶液用於藉由自由基聚合製備聚合物的用途。

三、英文發明摘要：

An aqueous solution comprising acrylic acid and the conjugate base thereof in a total amount, calculated as acrylic acid, of at least 10% by weight, based on the weight of the aqueous solution, and, based on the total amount of acrylic acid and the conjugate base thereof present in the aqueous solution, calculated as acrylic acid,

- ≥ 50 ppm by weight in total of propionic acid and the conjugate base thereof, calculated as propionic acid,
- ≥ 200 ppm by weight in total of formic acid and the conjugate base thereof, calculated as formic acid,
- ≥ 3000 ppm by weight in total of acetic acid and the conjugate base thereof, calculated as acetic acid,
- ≤ 10 ppm by weight in total of benzoic acid and the conjugate base thereof, calculated as benzoic acid,
- ≤ 10 ppm by weight in total of maleic anhydride, maleic acid and the conjugate bases thereof, calculated as maleic acid,
- ≤ 10 ppm by weight in total of phthalic anhydride, phthalic acid and the conjugate bases thereof, calculated as phthalic acid,
- ≤ 50 ppm by weight of acrolein,
- ≤ 50 ppm by weight of benzaldehyde,
- ≤ 50 ppm by weight of 2-furaldehyde, and

at least 20 mol% of at least one alkali metal cation, process for preparing this solution and the use of this solution for preparation of polymer by free-radical polymerization.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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】

本發明係關於一種水溶液，其包含總量按丙烯酸計算以該水溶液之重量計為至少10重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 50重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≥ 200重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
- ≥ 3000重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
- ≤ 10重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 10重量ppm 順丁烯二酸酐(MAn)、順丁烯二酸(MAc)及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
- ≤ 10重量ppm 鄰苯二甲酸酐(PAn)、鄰苯二甲酸(PAc)及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
- ≤ 50重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 50重量ppm 苯甲醛，
- ≤ 50重量ppm 2-糠醛，及

至少20 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。

本發明亦關於一種製備上述水溶液之方法及該等水溶液用於製備聚合物(例如超強吸水性聚合物)之用途。

【先前技術】

本文中之羧酸為具有至少一個羧基(-COOH)之化合物。

若化合物僅具有一個羧基，則將其稱為單羧酸。若化合物具有兩個或兩個以上羧基，則將其稱為二羧酸或聚羧

酸。

單羧酸之實例為丙烯酸、甲酸、乙酸、丙酸及苯甲酸。
二羧酸之實例為順丁烯二酸及鄰苯二甲酸。

羧酸屬於布朗斯特酸(Brønsted acid)。當單羧酸與布朗斯特鹼(Brønsted base)反應時，羧基向布朗斯特鹼釋放質子(H^+)。羧基產生羧酸根基($-COO^-$)且羧酸產生其共軛布朗斯特鹼(相應陰離子)，其在本文中簡稱為共軛鹼。

在二羧酸或聚羧酸之情況下，僅一個或一個以上羧基可向布朗斯特鹼釋放其質子。所得不同陰離子在本文中稱為二羧酸或聚羧酸之共軛鹼(在布朗斯特意義(Brønsted sense)中)。

丙烯酸為一種重要的烯系不飽和化合物，因此其具有顯著的以其共軛鹼形式或經醇酯化之形式進行自由基聚合的趨勢，且以此方式適用於藉由自由基聚合形成多種不同類型的聚合物。

獲得丙烯酸之一種方法為在高溫下在固態催化劑上用分子氧使丙烯酸之至少一種 C_3 前驅化合物進行非均相催化之氣相部分氧化(參見例如 WO 2009/133042)。術語「丙烯酸之 C_3 前驅化合物」尤其涵蓋在形式上可藉由還原丙烯酸獲得的化合物。丙烯酸之已知 C_3 前驅體為例如丙烷、丙烯、丙烯醛、丙醛、丙醇及丙酸。然而，該術語亦應包含上述化合物之前驅化合物，例如甘油(由甘油開始，可例如藉由在氣相中進行非均相催化之氧化脫水來獲得丙烯酸；參見例如 EP-A 1710227、WO 06/114506及 WO 06/092272)。

由於在C₃前驅化合物之催化氣相部分氧化過程中進行的多個並行反應及其他反應(例如，在目標反應同時亦總存在較小程度的起始物質、中間物及/或最終產物完全燃燒成CO₂及H₂O)，且由於部分氧化過程中所用之惰性稀釋氣體，催化氣相部分氧化不會產生純丙烯酸，而是基本上包含丙烯酸、惰性稀釋氣體、副產物及轉化產物之反應氣體混合物(產物氣體混合物)。

產物氣體混合物中除丙烯酸以外的尤具特徵性組分包括低分子量醛，諸如丙烯醛、2-糠醛及苯甲醛；低分子量脂族羧酸(=低分子量烷羧酸)，諸如甲酸、乙酸及丙酸；芳族羧酸或羧酸酐，諸如苯甲酸、鄰苯二甲酸及鄰苯二甲酸酐；及烯系不飽和羧酸或羧酸酐，諸如順丁烯二酸及順丁烯二酸酐。其他典型產物氣體混合物組分不僅包括CO₂而且尤其包括水，其首先為典型部分氧化副產物，其次為通常與惰性稀釋氣體(諸如CO、稀有氣體及/或N₂)一起使用的惰性稀釋氣體，且例如可降低反應混合物之可燃性且能夠吸收一些反應熱。以相應方式，CO₂通常不僅為部分氧化副產物，而且為另外使用的惰性稀釋氣體。

根據藉由上述部分氧化製備之丙烯酸的預期用途，上文已以代表性方式詳述的產物氣體混合物之非丙烯酸組分以不同方式且在不同程度上為不利的(參見WO 03/095411)。

在製備丙烯酸之酯時，除丙烯酸以外的羧酸(例如低分子量脂族羧酸)及/或其酸酐的存在具有特別不良作用，因為其亦與酯化醇反應且以此方式降低目標酯之所要產率。

此外，低分子量脂族羧酸為具有強烈氣味之物質，其即使在低濃度下亦可產生相當大的妨擾(例如在製備低分子量脂族羧酸不能聚合至其中的聚合物時)。低分子量醛一般削弱丙烯酸、其共軛鹼及其酯之自由基聚合特徵，因為其減慢或甚至抑制聚合或因為其降低聚合中形成的分子量或聚合物鏈長度。然而，其一般被併入聚合物中。

芳族羧酸或其酸酐在毒理學方面並非完全安全。另一缺點在於其不能聚合至藉由自由基聚合獲得之聚合物中。其次，其亦能夠與丙烯酸及其共軛鹼一起進入氫鍵(以單體形式及自由基聚合形式)，因此首先其僅可自其聚合物中費力地移除，但其次其可自此等聚合物在長時期內持續釋放至其環境中。只要其保留於聚合物中，其即可能造成聚合物變色。

以類似方式，上述陳述適用於除丙烯酸以外的烯系不飽和羧酸。其自由基聚合之趨勢一般不及丙烯酸顯著，因此其更可能形成在相應自由基聚合中保持未聚合形式的殘餘單體。此等殘餘單體由於其烯系不飽和雙鍵而在毒理學方面亦非完全安全。

在氫鍵結形式中，其亦難以自所得聚合物中移除，但可在長時期內逐漸釋放至環境中。

作為丙烯酸之伴隨物的水的不利之處在於丙烯酸中之水藉由使丙烯酸自身邁克爾加成(Michael addition)而加速不期望之二丙烯酸形成，使得在包含水之丙烯酸的儲存過程中即使在相對短儲存時期內亦形成大量二丙烯酸。二丙烯

酸自由基聚合之趨勢亦不及丙烯酸顯著。此外，聚合與未聚合之二丙烯酸均趨向於在熱應力下再次去除單體丙烯酸。

因此，在所概述之背景下，傳統程序一般僅以相對均勻減少之程度自部分氧化之產物氣體混合物中分離丙烯酸，其丙烯酸含量通常為至少96重量%且基本上包含部分氧化之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸之所有伴隨物。

丙烯酸一般首先自產物氣體混合物相對選擇性吸收至吸收劑中，隨後自所得被吸收物中移出，例如藉助於精餾分離方法或藉助於萃取及精餾分離方法(參見例如DE-A 10 2009 027 401)。

以此方式，獲得丙烯酸而不設定特定最終用途，而是可在不必接受任何尤其顯著缺點下用於不同用途。另外，其可藉由額外結晶(參見例如EP-A 616998)及/或精餾(參見例如DE-A 4335172)措施進一步純化，隨後用於對丙烯酸之純度提出尤其高要求之用途。

然而，可如上所述獲得之丙烯酸的通用性的代價為要求相對高分離複雜性，其亦伴有例如實質上移除部分氧化之產物氣體混合物中所存在的水，即使丙烯酸之多個其他用途在水性介質中進行。

此等其他用途之一為製備如下聚合物，其中聚合丙烯酸之至少一部分以經鹼金屬鹼(例如NaOH)中和之形式存在(參見例如DE-A 102004004496)。

該等聚合物一般具有顯著吸收水性液體之能力且亦以

「超強吸收劑」之名稱而著稱(參見例如 US 2010/0041549 及「Modern Superabsorbent Polymer Technology」, Buchholz/Graham, Wiley-VCH, New York, 1998)。

超強吸收劑之製備通常包含自水溶液進行自由基聚合，該水溶液包含總量按丙烯酸計算以水溶液之重量計為至少 10 重量%的丙烯酸及其共軛鹼。另外，水溶液包含以其中所存在的丙烯酸及其共軛鹼(丙烯酸根陰離子)之莫耳總量計，通常至少 20 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。後者通常源自至少一種鹼金屬鹼(例如 NaOH)，該鹼金屬鹼中和水溶液中所存在之丙烯酸的至少一部分且向作為共軛(布朗斯特)鹼形成之丙烯酸根陰離子提供帶正電之相對離子(鹼金屬陽離子)。

超強吸收劑最初基本上僅用於衛生物品，諸如尿布及失禁產品。在此背景下，對用於其製備之丙烯酸提出尤其高之純度要求。最後，包含以超強吸收方式吸收水溶液之聚合物的衛生物品不僅應在毒理學上為安全的，而且不應展現任何不期望之變色現象，其具有中性氣味且對水溶液具有尤其顯著吸收能力且對於所吸收之水溶液具有顯著滯留能力(後者特性可由長聚合物鏈增強)。具有相應純度之丙烯酸可由非均相催化之部分氣相氧化的產物氣體混合物例如藉由 DE-A 102007055086 中所揭示之程序獲得，該程序為分級冷凝與結晶之組合(亦參見 DE-A 10221202 及 WO 2010/003884 或 WO 2004/035514，及 US 2008/0119626、US 2008/0161512 及 WO 2006/008083)。WO 2008/116840 中建

議一種類似程序。

對於超強吸收劑，現已發展在衛生領域以外的多個新使用領域。

超強吸收劑可進行多種應用之一個領域為在建築化學中。舉例而言，其用於研磨機中作為增稠劑及/或儲水劑(water store)。另外，現今，超強吸收劑可用於消防中。舉例而言，包含所謂凝膠滅火劑形式之超強吸收劑及水的滅火劑具有以下優點：其僅作用於著火位置，因此不會破壞電力電纜及其類似物。在園藝中，超強吸收劑用作植物之儲水劑。在此情況下，超強吸收劑在長時期內向植物均勻釋放其中所吸收之水，以使其可長時間不澆水而存活。在電纜護套中，宜使用超強吸收劑層，其用於防止電纜受潮。當水穿過外殼時，超強吸收劑即膨脹同時吸收水，且封閉進入位點。超強吸收劑亦用於防洪。在此情況下，使用填充有砂子與超強吸收劑之混合物的麻袋替代普通沙袋。

儘管所述高品質要求基本上為在衛生領域中使用超強吸收劑之情況下的關鍵標準，但在衛生領域以外使用超強吸收劑之情況下除滿意品質以外的尤其關鍵特徵為經濟可行性特徵。

然而，仍適用於衛生領域以外之最終用途的超強吸收劑之品質亦可由丙烯酸開始而達成，該丙烯酸中存在以下代表性指紋之雜質(數值以丙烯酸中所存在之丙烯酸之量計)：

- ≥ 50 重量ppm 丙酸，
- ≥ 200 重量ppm 甲酸，
- ≥ 3000 重量ppm 乙酸，
- ≤ 10 重量ppm 苯甲酸，
- ≤ 10 重量ppm 順丁烯二酸酐及順丁烯二酸之總量，按順丁烯二酸計算，
- ≤ 10 重量ppm 鄰苯二甲酸酐及鄰苯二甲酸之總量，按鄰苯二甲酸計算，
- ≤ 50 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 50 重量ppm 苯甲醛，
- ≤ 50 重量ppm 2-糠醛，及
- ≥ 50 重量ppm 水。

其一個原因為低分子量脂族羧酸在毒理學上為安全的，且只要實質上去除氣味即足以用於詳述之應用中。

此外，相關聚合物之令人滿意之鏈長足以滿足超強吸收劑之令人滿意之吸收/滯留特性，因此略增加之醛含量在衛生應用以外之目標用途領域中仍為可接受的。

然而，在獲得丙烯酸時減少苯甲酸、鄰苯二甲酸及順丁烯二酸(或其酸酐)應仍為嚴格的，因為其可能在衛生領域以外的預期應用中經一定時間自聚合物釋放至環境中。

已論述高水含量之重要性。

因此，製備以上產生之相應超強吸收劑包含自水溶液進行自由基聚合，該水溶液包含總量按丙烯酸計算以水溶液之重量計為至少10重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≥ 50 重量 ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
≥ 200 重量 ppm	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
≥ 3000 重量 ppm	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
≤ 10 重量 ppm	苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
≤ 10 重量 ppm	順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
≤ 10 重量 ppm	鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
≤ 50 重量 ppm	丙烯醛，
≤ 50 重量 ppm	苯甲醛，
≤ 50 重量 ppm	2-糠醛，及

至少 20 mol% 之鹼金屬陽離子(應理解，該等水溶液亦尤其適用於製備可用作例如絮凝劑(參見 EP-A 372 706)或用作分散劑之低分子量聚丙烯酸酯)。

本發明提供該等水溶液及獲得其之經設定且從而尤其經濟可行之方法。此製備方法之基本特徵為相較於已知之先前技術方法其具有低得多的分離複雜性，因為例如，無需實質上移除部分氧化之產物氣體混合物中所存在的水。此外，本發明程序以直接進一步使用之方案製備該等水溶液(亦即所謂的「即用混合物」)。

相比之下，DE-A 10221203 中建議之程序並不令人滿意。此主要係因為其中建議用於製備包含部分中和形式之丙烯酸之水溶液(自該水溶液實施相關自由基聚合)的程序不能使丙烯酸與不期望之次要組分苯甲酸、鄰苯二甲酸及順丁烯二酸及其酸酐達到令人滿意之分離。

此適用於將丙烯酸自部分氧化之產物氣體混合物直接吸收至含水鹼金屬鹼中的程序與首先將丙烯酸自產物氣體混合物冷凝地傳遞至液相中且隨後向包含丙烯酸之液相添加至少一種鹼金屬鹼的程序。

【發明內容】

本發明水溶液一般可藉由製備包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液之方法獲得，該等方法包含以下方法措施：

- 使丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物作為包含丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物、分子氧及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體的反應氣體輸入混合物之組分穿過部分氧化區(饋有固態催化劑)，且在其中藉由在以固態存在之催化劑上用分子氧進行非均相催化之氣相部分氧化而部分氧化成丙烯酸，獲得包含CO₂、水、目標產物丙烯酸、次要組分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2-糠醛、鄰苯二甲酸酐及/或鄰苯二甲酸、順丁烯二酸酐及/或順丁烯二酸及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體的產物氣體混合物，
- 使傳輸出部分氧化區之產物氣體混合物視情況在藉由直接及/或間接冷卻於冷卻區中降低溫度後傳輸穿過吸收區I，其中吸收劑I以產物氣體混合物之同向流或逆向流形式在產物氣體混合物穿過吸收區I之途徑中傳輸，藉由吸收自產物氣體混合物洗滌出次要組分苯甲酸、鄰苯二甲酸及/或其酸酐及順丁烯二酸及/或其酸酐而形

成被吸收物I，

- 使被吸收物I自吸收區I排出且使傳輸出吸收區I之經洗滌產物氣體混合物傳輸穿過冷凝區I，且在經洗滌產物氣體混合物穿過冷凝區I之途徑中，藉由直接及/或間接冷卻使亦包含呈溶解形式之次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛的丙烯酸水溶液自經洗滌產物氣體混合物冷凝為冷凝物I，其限制條件為仍存在包含CO₂及水之殘餘氣體混合物I，該殘餘氣體混合物I除至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體及次要組分乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以外，仍包含至少10%之量的於產物氣體混合物中所存在之丙烯酸，
- 使至少一部分冷凝物I作為吸收劑I傳輸至吸收區I中，且使任何剩餘殘餘量之冷凝物I作為水性中間物I傳輸出冷凝區I，
- 使傳輸出冷凝區I之殘餘氣體混合物I穿過吸收區II，其中使含水鹼金屬鹼以殘餘氣體混合物I之同向流或逆向流形式作為吸收劑II傳輸，且在殘餘氣體混合物I穿過吸收區II之途徑中，藉由吸收不僅自殘餘氣體混合物I洗滌出丙烯酸而且洗滌出CO₂以及次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以形成鹼金屬丙烯酸鹽水溶液作為被吸收物II，從而留下殘餘氣體混合物II，其除至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體及殘餘量之丙烯酸以外亦包含水，
- 使殘餘氣體混合物II傳輸出吸收區II，且自吸收區II取

出被吸收物II作為水性中間物II，

- 若無水性中間物I傳輸出冷凝區I，則水性中間物II中所存在之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II作為包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液，
- 若使水性中間物I傳輸出冷凝區I，則水性中間物II中所存在之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II，且水性中間物I中所存在之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物I移出剩餘水相萃餘物I，且組合(合併)水相萃餘物II與水相萃餘物I，得到包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液，視情況自該目標產物水溶液釋放CO₂氣體，

或

- 組合(合併)水性中間物II與水性中間物I，得到水性中間物III，且視情況預先釋放CO₂氣體之水性中間物III中所存在之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物III移出剩餘水相萃餘物III作為包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液。

該等製備方法構成本申請案中之本發明方法。

根據本發明，來自部分氧化之包含丙烯酸作為目標產物

的產物氣體混合物的溫度宜在將其提供至吸收區I前藉由在其流過冷卻區時在冷卻區中直接及/或間接冷卻來降低。

此係因為：根據所用氣相部分氧化之實施例，離開氣相部分氧化之產物氣體混合物的溫度可在寬範圍內變化。離開氣相部分氧化之產物氣體混合物的溫度通常為150°C至350°C，在許多情況下為200°C至320°C或至300°C，或為220°C至300°C，有時高達500°C。

根據本發明，包含丙烯酸作為目標產物之產物氣體混合物在其進入吸收區I時的有利溫度為90°C至180°C，較佳為95°C至170°C或100°C至160°C，且更佳為100°C至150°C或100°C至130°C。

當產物氣體混合物之溫度藉由在冷卻區中間接冷卻降低時，通常用於此目的之間接熱交換器具有至少一個第一空間及至少一個由物料隔離壁(material dividing wall)與至少一個第一空間隔開的第二空間。製冷流體流過至少一個第一空間，而欲冷卻之產物氣體混合物同時流過至少一個第二空間。物料隔離壁充當將熱自至少一個第二空間傳遞至至少一個第一空間的表面。適用於本發明目的之間接熱交換器為例如殼管式熱交換器或板式熱交換器，如例如由文獻DE-A 10313208、US 6382313 B2、DE-A 102007025869、DE-A 102007019597及DE-A 102004061770稱為後冷卻器或中間冷卻器。適用製冷流體包括例如水、鹽熔融物、離子液體及油，以及上述文獻中所述之所有其他流體。

然而，根據本發明，部分氧化之產物氣體混合物的溫度較佳藉由用適合本發明且較佳精細噴霧且在其過程中部分蒸發的冷卻液直接冷卻來降低。此類適用冷卻液包括例如經預先冷卻且相對純之丙烯酸或其水溶液。然而，在本發明方法中，尤其宜使用自吸收區I排出之被吸收物I直接冷卻產物氣體混合物。

出於間接冷卻用作該冷卻液之被吸收物I的目的，可使其傳輸穿過間接熱交換器。在此情況下，所有常見間接熱交換器均為適合的。較佳實例包括殼管式熱交換器、板式熱交換器及空氣冷卻器。適合冷卻介質為例如在相應空氣冷卻器之情況下為空氣，且在其他熱交換器之情況下為冷卻液，尤其為水。然而，用作冷卻液之被吸收物I的該間接冷卻在本發明方法中並非必不可少的。

在直接冷卻產物氣體混合物之情況下，冷卻區為直接冷卻器(在專家文獻中亦稱為驟冷裝置)。原則上，適用的直接冷卻器為先前技術中已知用於此目的之所有裝置(例如噴霧洗滌器、文丘里洗滌器(Venturi scrubber)、氣泡塔或具有噴霧表面之其他裝置)。根據本發明，所用此類直接冷卻器較佳為文丘里洗滌器或噴霧冷卻器。噴霧冷卻液(例如被吸收物I)與欲冷卻之產物氣體混合物較佳以同向流形式流過噴霧冷卻器。尤其在後者之情況下，且尤其在所用(較佳噴霧)冷卻液為被吸收物I時，經冷卻產物氣體混合物與冷卻液之混合物傳輸出冷卻區進入吸收區I。在直接冷卻產物氣體混合物之情況下，尤其在所用冷卻液為被吸

收物I時，冷卻作用尤其來自冷卻操作期間冷卻液之部分蒸發。根據本發明，冷卻液(尤其在其為被吸收物I時)在進入冷卻區(進入直接冷卻器)時之溫度宜為90°C至120°C。

尤其在以同向流形式操作之噴霧冷卻器(亦參見DE-A 10063161及EP-A 1345881)的情況下，直接冷卻器無需任何內件來增加精細噴霧之冷卻液液滴與欲冷卻之產物氣體混合物之間的接觸表面積。然而，直接冷卻器當然可包含該等內件(例如結構化填料、散堆填料及/或任何種類之質傳塔盤(mass transfer tray))。若直接冷卻器具有上述內件，則在應用時，冷卻液(例如被吸收物I)與產物氣體混合物宜以逆向流形式傳輸穿過直接冷卻器(穿過冷卻區)。在應用時，宜使用與環境熱絕緣(例如使用礦棉)的直接冷卻器。

應瞭解，在本發明方法中，在用被吸收物I作為冷卻液直接冷卻產物氣體混合物之情況下，並非向直接冷卻器(冷卻區)提供全部量之傳輸出吸收區I(自吸收區I排出)的被吸收物I，而僅提供傳輸出吸收區I之被吸收物I的一部分。在應用時，宜根據DE-A 10228859用徑向離心泵傳送被吸收物I。未用於冷卻區中直接冷卻之其他顯著較少部分的被吸收物I則構成被吸收物I中所存在之不期望被吸附物(例如苯甲酸、鄰苯二甲酸及鄰苯二甲酸酐、及順丁烯二酸及順丁烯二酸酐)的出口。

在本發明方法中，亦可在冷卻區中使用間接冷卻與直接冷卻之組合以降低來自至少一種C₃前驅化合物之非均相催

化之氣相部分氧化的包含丙烯酸之產物氣體混合物的溫度。

在本發明方法中，原則上可使吸收劑I在吸收區I中以流過吸收區I(傳輸穿過吸收區I)之產物氣體混合物的同向流或逆向流形式傳輸。此係因為，在本發明程序之吸收區I中，一個理論板通常足以將欲由吸收劑I自產物氣體混合物吸收之物質(被吸附物)在吸收區I中以所要程度吸收至吸收劑I中。

在 DE 10347664 及 DE 1020070550086 中，術語「理論板」意謂(在本文中總意謂)相應區中根據熱力學平衡產生富集之空間單元。

在同向流之情況下，吸收區I通常為不含分離內件的空間，其中吸收劑以噴霧成微滴形式傳輸。其組態可如同建議用於冷卻區之直接冷卻器。

根據本發明，在本發明方法中，在吸收區I中，宜使吸收劑I以傳輸穿過吸收區I之產物氣體流的逆向流形式傳輸，且在應用時，理論板數宜由吸收區I中所安裝的分離內件調節為 ≥ 1 之值。

在經濟上，吸收區I中之理論板數通常宜不超過五個理論板。其一般在 ≥ 1 至 ≤ 3 範圍內。另外，吸收區I宜「絕熱」(亦即在與環境熱絕緣下)操作。

在至少兩種物料相彼此以逆向流形式傳輸之熱分離過程的情況下，吸收區I中之分離內件總追求增加彼此以逆向流形式傳輸之物料相之間的有效交換面積的目的，由此實

施物料相之間的質量及能量傳遞，從而產生分離作用。適用於吸收區I之此類內件原則上為先前技術中已知之所有分離內件。更特定言之，其包括質傳塔盤、結構化填料及/或散堆填料。質傳塔盤為泡帽塔盤、篩盤(例如強制篩盤(forced sieve tray)或噴淋篩盤(雙流塔盤))、浮閥塔盤(例如具有固定閥門或呈閥板塔盤之形式)及/或Thormann[®]塔盤。可能的散堆填料為由環狀填料、螺旋狀填料、鞍形填料、拉西環(Raschig ring)、因托斯環(Intos ring)或鮑爾環(Pall ring)、貝爾鞍(Berl saddle)或英特洛克斯鞍(Intalox saddle)、Top-Pak等或編織填料構成的散堆填料。適用於吸收區I之結構化填料為例如來自Julius Montz GmbH, D-40705 Hilden之結構化填料(例如Montz-Pak B1-350填料)或來自Sulzer Chemtech, CH-4123 Allschwill(原先之Kühni)之填料(例如Rombopak 9M填料)。

本發明方法中所用之吸收劑I(=吸收液I)為在本發明方法中作為冷凝區I中之冷凝物I自在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物獲得的丙烯酸水溶液。其可在其離開冷凝區I且進入吸收區I之途徑中進一步冷卻(例如藉由間接熱交換)。

在應用時，本發明方法中之吸收劑I宜在40°C至70°C範圍內、較佳45°C至65°C範圍內的溫度下提供至吸收區I。

一般而言，水性冷凝物I包含(其重量之)至少20重量%之量的丙烯酸。水性冷凝物I較佳包含至少30重量%之量或至少40重量%之量的丙烯酸。根據本發明，水性冷凝物I更佳包含至少50重量%之量的丙烯酸。然而，通常，本發明方

法中之水性冷凝物I不包含大於95重量%之量的丙烯酸，通常不包含大於(其重量之)90重量%之量的丙烯酸。水性冷凝物I中之丙烯酸含量極尤其宜為50重量%至80重量%或50重量%至70重量%，在各情況下均以冷凝物I之重量計。

若在本發明方法中僅自冷凝區I取出少部分(若存在)冷凝物I作為水性中間物I，則本發明方法中之此措施通常伴有水性冷凝物I中之丙烯酸含量增加。

冷卻在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物以獲得丙烯酸水溶液作為冷凝物I原則上可藉由間接或藉由直接冷卻實現。當然，出於上述目的，亦可使用間接冷卻與直接冷卻之組合。可如冷卻區中藉助於適當間接熱交換器(冷凝器，例如表面冷凝器)執行間接冷卻，其中欲冷卻之氣體混合物不與用作冷卻劑之製冷劑接觸(例如可使用建議用於冷卻區之間接熱交換器)。

然而，根據本發明，在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物較佳在冷凝區I中藉由直接冷卻(例如使用純丙烯酸或其水溶液作為冷卻液)來冷卻。

出於此目的，根據本發明，宜自冷凝區I取出冷凝區I中所形成之冷凝物I的一部分。出於使其冷卻之目的，使其傳輸穿過間接熱交換器，且在完成冷卻時，作為冷卻液再循環至冷凝區I中且在其中與已在吸收區I中洗滌且欲冷卻之產物氣體混合物直接接觸。

在應用時，自冷凝區I取出冷凝物I之用作冷卻液之部分的溫度與使其在流過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環

至冷凝區I中的溫度之間的差異宜為 10°C 至 30°C ，通常為 15°C 至 25°C 。

出於直接冷卻之目的，可將冷卻液噴霧於冷凝區I中例如以產生微滴，且以欲冷卻氣體混合物之同向流或逆向流形式傳輸。一般而言，在此情況下，冷凝區I不具有任何內件來增加冷卻液與欲冷卻氣體混合物之間的交換表面積(以簡單方式，在此情況下，冷凝區I可組態為例如長度比其橫截面大很多的中空圓柱形塔(或組態為該塔之區段))。

然而，根據本發明，冷凝區I較佳配備有內件，其通常用作分離內件來提高熱分離過程中之分離功效。此類適用分離內件尤其為在本文中亦建議為適用於吸收區I之所有分離內件。在應用時，冷卻液(一般未經噴霧)與欲冷卻氣體混合物宜彼此以逆向流形式傳輸穿過內件(較佳(在本發明方法中總)根據DE-A 10228859藉助於徑向離心泵傳送冷卻液)。因為冷凝物I之在冷凝區I中用作冷卻液之部分循環地經由冷凝區I且穿過冷卻熱交換器傳輸，故以此操作模式在冷凝區I中產生的分離作用自然限於 ≤ 1 個理論板之值。因此，通常，在本發明方法中，使用例如不超過6個質傳塔盤、通常1至3個質傳塔盤(或相應量之結構化填料及/或散堆填料)作為冷凝區I中之「分離」內件。出於此目的之此類適用質傳塔盤尤其為泡帽塔盤、篩盤(例如強制篩盤或噴淋篩盤(雙流塔盤))、浮閥塔盤(例如具有固定閥門或呈閥板塔盤之形式)及/或Thormann[®]塔盤。

在本發明方法中，在獲得丙烯酸水溶液(冷凝物I、吸收

劑I)時在冷凝區I中保持氣體形式的殘餘氣體混合物I仍包含藉由部分氧化形成之產物氣體混合物中所存在的至少10%之量的丙烯酸(該比較係基於產物氣體混合物流中所存在之丙烯酸流的流動速率(kg/h)及殘餘氣體混合物I流中所存在之丙烯酸流的流動速率(kg/h))。本發明方法中之殘餘氣體混合物I較佳仍包含部分氧化之產物氣體混合物中所存在的至少15%或至少20%且更佳至少25%或至少30%之量的丙烯酸。在本發明程序之極限情況下，殘餘氣體混合物I中所存在之丙烯酸的量可高達部分氧化之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸之量的99.8%或高達99.5%。在本發明方法中，一般在僅少量水性中間物I(若存在)傳輸出冷凝區I時會產生殘餘氣體混合物I中之高丙烯酸含量。

當本發明方法中之目標為殘餘氣體混合物I中以部分氧化之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸的量計相對少量之丙烯酸時，根據本發明，宜在根據本發明藉由適當冷卻在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物流在冷凝區I中發生的丙烯酸水溶液冷凝時，另外疊加在作為吸收劑之水中吸收在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物流中所存在的丙烯酸的操作。在此情況下，冷凝區I中作為「冷凝物I」獲得之丙烯酸水溶液為「冷凝物」與「被吸收物之水溶液」的混合物。當然可在用於在冷凝區I中進行預期冷凝的間接及/或直接冷卻時疊加上述在水中吸收丙烯酸之額外操作。根據本發明，較佳使向冷凝區I提供之吸收劑水在冷凝區I中以在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物的逆向流形式傳輸。

然而，亦可進行同向流操作(宜用水噴霧以產生微滴)。在應用時，在本發明方法中，宜在於冷凝區I中冷卻在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物組態為直接冷卻時在冷凝區I中疊加在水中吸收丙烯酸之額外操作。尤其在所用冷卻液為已傳輸穿過間接熱交換器且經由冷凝區I循環之冷凝物I之一部分時，為此情況。在上述情況下，冷卻液與吸收劑水宜以同向流形式傳輸穿過冷凝區I。根據本發明，其宜以在吸收區I中洗滌之產物氣體混合物流之逆向流形式移動且傳輸穿過冷凝區I。

除丙烯酸及水以外，水性冷凝物I通常亦包含呈溶解形式之次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛。除包含仍存在於產物氣體混合物中之至少10%之量的丙烯酸及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體以外，(以氣體形式)保留於冷凝區I中且包含CO₂及水之殘餘氣體混合物I通常亦包含乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛。

使冷凝物I之在冷凝區I中獲得且既不作為吸收劑I向吸收區I提供亦不用作冷卻液用於在冷凝區I中直接冷卻的部分作為水性中間物I傳輸出冷凝區I。其溫度通常為50°C至70°C。

因為在本發明程序之情形下在吸收區I中進行的吸收基本上為物理吸收(其意謂通常優先吸收具有高沸點之被吸附物(例如鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐及苯甲酸))，故吸收劑I之丙烯酸含量對作為吸收區I中之本發明目標的洗滌

具有有利作用。在本發明方法中，吸收劑I之丙烯酸含量增加一般伴有相對於預期自丙烯酸目標產物移除鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及苯甲酸，吸收區I中之分離作用提高。

在本發明方法中，除必須產生水性中間物II以外視情況使水性中間物I傳輸出冷凝區I之方案構成本發明程序之尤其有利特徵。更特定言之，此係因為在本發明方法中，部分氧化之產物氣體混合物流中所存在之丙烯酸流在水性中間物II與水性中間物I之兩種物流之間(在水性中間物II與水性中間物I之間)的分配(部分氧化之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸之量的分配)可以相對可變方式組態。

其有利之處在於，隨後水性中間物I與水性中間物II之組合(在用有機萃取劑進行之本發明萃取之前或之後)使得可不對本發明程序進行任何重大改變且使用同一裝置配置而製備至少部分中和之包含丙烯酸及其共軛鹼的「即用混合物」形式(可直接向預期(另一)用途提供之水性混合物形式)的目標產物水溶液，在各情況下，其中和程度可在寬範圍內適當變化以進行其任何直接後續用途。因此，目標產物水溶液之水含量亦可以簡單方式適當調節以用於該應用。

應瞭解，可在用有機萃取劑進行其本發明萃取之前向水性中間物I、II及III中添加水及/或鹼水溶液(含水鹼金屬鹼)，以另外調節特定萃取後移出之萃餘物的水含量及/或中和程度。

通常，在本發明方法中，水性中間物I中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量 T_I 與水性中間物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量 T_{II} 的莫耳比 $M(=T_I/T_{II})$ (該比較係基於特定水性中間物流中所存在之丙烯酸的流動速率(mol/h)及其共軛鹼的總莫耳流的流動速率(mol/h))為 ≥ 0 至6:1或1:6至6:1，或 ≥ 0 至5:1或1:5至5:1，宜為 ≥ 0 至4:1或1:4至4:1，或 ≥ 0 至3:1或1:3至3:1。根據本發明尤其有利之比率 M 亦為比率2:1至5:1或2:1至4:1。然而，比率 M 亦可視情況為 ≥ 0 至2:1或1:2至2:1，或1:1。

若在本發明方法中在於冷凝區I中冷凝時疊加用水吸收之操作，則根據本發明，當在藉由用冷卻液(例如經冷卻之冷凝物I)直接冷卻來冷凝之情況下時，向冷凝區I提供之吸收劑水的溫度與向冷凝區I提供之冷卻液的溫度彼此宜無很大差異。通常，在 1°C 至 40°C 範圍內、或在 5°C 至 35°C 範圍內、或在 10°C 至 30°C 範圍內、較佳在 15°C 至 25°C 範圍內的溫度下向冷凝區I提供吸收劑水。

原則上，在本文中，在於一個製程區中應用彼此疊加之直接冷卻與吸收的情況下，總可亦向相應製程區提供預先組合之液體混合物形式的適當冷卻液與吸收劑。

可在冷卻冷卻液之間接熱交換器之前實施組合。在此情況下，冷卻液以與吸收劑之混合物形式流過熱交換器。

順便而言，在本發明方法中，作為吸收劑向冷凝區I提供之水流的流動速率(kg/h)通常小於出於直接冷卻之目的同時向冷凝區I提供之冷卻液(例如經冷卻冷凝物I)流的流

動速率(kg/h)。一般而言，水流之流動速率小於所提供之冷卻液流(例如經冷卻冷凝物I流)之流動速率的50%，通常小於40%，通常小於30%或小於20%。然而，一般而言，上述百分比為 $\geq 1\%$ 之值，通常為 $\geq 5\%$ 之值。

應瞭解，在本發明方法中，亦可能無需疊加在冷凝區I中在水中吸收之操作。

包含丙烯酸及其共軛鹼之本發明水溶液(目標產物水溶液)的水含量以特定水溶液之重量計可為例如15重量%至85重量%，或30重量%至80重量%，或40重量%至70重量%，或較佳為50重量%至65重量%或55重量%至60重量%。根據本發明，上述水含量較佳 ≤ 65 重量%，更佳 ≤ 60 重量%。

本發明方法中所用之吸收劑II為含水鹼金屬鹼。本文之術語「含水鹼金屬鹼」涵蓋包含至少一種呈溶解形式之來自由以下組成之群的鹼金屬鹽的水溶液：鹼金屬氧化物、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽及上述鹽之水合物。本文之術語「含水鹼金屬鹼」另外亦包括上述鹼金屬鹽之水性懸浮液，其中上述鹽中之至少一者以細粉狀固體形式存在。含水鹼金屬鹼可例如以簡單方式藉由將至少一種鹼金屬鹽溶解於水中或於水與水性冷凝物II之混合物中或僅水性冷凝物II中來製備。換言之，根據本發明，含水鹼金屬鹼宜亦包含水性冷凝物II。

根據本發明，至少一種鹼金屬鹽較佳為鋰鹽(例如 Li_2O 、 LiOH 、 LiHCO_3 、 Li_2CO_3)、鈉鹽(例如 Na_2O 、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3)及/或鉀鹽(例如 K_2O 、 KOH 、

KHCO_3 、 K_2CO_3)及/或此等鹽之水合物。根據本發明，至少一種鹼金屬鹽更佳為鉀鹽及/或鈉鹽。至少一種鹼金屬鹽最佳為鈉鹽。在鉀鹽中， KOH 為較佳，且在鈉鹽中， NaOH 為較佳。換言之，在本發明方法中，尤其宜使用 KOH 水溶液及/或 NaOH 水溶液作為吸收劑II(根據本發明， K^+ 以適宜方式構成植物營養物； NaOH 尤其廉價)。

在本發明程序中，水性吸收劑II中至少一種鹼金屬鹽之含量由包括目標產物水溶液之目標水含量的因素操縱。

以水性吸收劑II(尤其在 NaOH 及/或 KOH 之水溶液的情況下)之重量計，至少一種鹼金屬鹽之含量可例如 ≥ 10 重量%，或 ≥ 20 重量%，或 ≥ 30 重量%，或 ≥ 40 重量%。一般而言，上述鹼金屬鹽含量將不超過60重量%(通常50重量%)。在 NaOH 及/或 KOH 之水溶液作為吸收劑II的情況下，在本發明方法中，其 NaOH 及/或 KOH 含量通常為20重量%至40重量%或20重量%至30重量%。

在本發明方法中，含水鹼金屬鹼中所溶解之至少一種鹼金屬鹽的純度可為 ≥ 99.9 重量%，或 ≥ 99.99 重量%。然而，較低純度亦可用於本發明方法。舉例而言，用作吸收劑II之 NaOH 水溶液可藉由將氫氧化鈉溶解於包含高達5重量% NaCl 之水(以其重量計)中來製備。如US 2008/0119626中所建議，含水鹼金屬鹼(視情況除所存在之任何 NaCl 以外)亦可能具有少量鐵鹽。另外，含水鹼金屬鹼(視情況除所存在之任何 NaCl 及/或鐵鹽以外)可包含少量多價陽離子(例如二價、三價及/或四價陽離子)之鹽，根據WO 2008/009599

及US-A 5115011之教示，多價陽離子之鹽可在製備超強吸收性聚合物之水溶液中充當內部交聯劑。該等適用多價陽離子尤其包括 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 及 Zr^{4+} 。對於可能之相對離子及使用量，可參考WO 2008/009599。

在本發明方法中，將含水鹼金屬鹼作為吸收劑II提供至吸收區II的溫度可為例如 0°C 至 60°C ，或 5°C 至 60°C ，或 10°C 至 50°C ，或 15°C 至 40°C ，或 15°C 至 30°C 。根據本發明，較低溫度之範圍為較佳。換言之，通常在 0°C 至 45°C 範圍內、或在 5°C 至 40°C 範圍內、或在 10°C 至 35°C 或 15°C 至 30°C 範圍內的溫度下向吸收區II提供含水鹼金屬鹼。

可使吸收劑II與傳輸出冷凝區I且穿過吸收區II之殘餘氣體混合物I在吸收區II內彼此以同向流或逆向流形式傳輸。在最簡單之情況下，吸收區II之組態可為建議用於冷卻區之直接冷卻器的組態(亦參見DE-A 10220494，尤其第4欄)。

在同向流操作之情況下，吸收區II通常不具有任何分離內件。另外，在同向流操作吸收區II之情況下，吸收劑II(含水鹼金屬鹼)宜以微滴(例如噴霧成微滴)形式提供。

根據本發明，在本發明方法中，在吸收區II中，較佳使吸收劑II以傳輸穿過吸收區II之殘餘氣體混合物I的逆向流形式傳輸。在應用時，在該逆向流操作之情況下吸收區II宜具有分離內件。此類適用於吸收區II之分離內件包括在本文中列為適用於吸收區I之所有分離內件。另外，在逆

向流操作中，通常向吸收區II提供結合相(coherent phase)(未經噴霧)形式的吸收劑II。

在本發明方法中，含水鹼金屬鹼(吸收劑II)之pH值(基於在25°C及1個大氣壓(1.01巴(bar))下用組態為複合電極之玻璃電極獲得的量測值)一般為至少8，較佳為至少10，更佳為至少12且最佳為至少14(50 g碳酸鈉於1公升水中之溶液的pH值為約11.5；1莫耳氫氧化鈉水溶液之pH值為約14)。

通常，在本發明方法中，吸收劑II(含水鹼金屬鹼)中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與經洗滌產物氣體混合物(其傳輸出吸收區I進入冷凝區I)中所存在之丙烯酸之莫耳總量TAII的莫耳比 $MR(=TAI/TAII)$ (該比較係基於吸收劑II流中所存在之所有鹼金屬陽離子流的流動速率(mol/h)及經洗滌產物氣體混合物流中所存在之丙烯酸流的流動速率(mol/h))為至少20:100，或至少30:100，較佳至少40:100或至少50:100，更佳至少60:100或至少70:100。其亦可為至少80:100，或至少90:100，或至少100:100。一般而言，本發明方法中之MR不高於200:100或不高於150:100，通常不高於140:100或不高於130:100，或不高於110:100。換言之，在本發明方法中，在100至110:100範圍內或在105至110:100範圍內的比率MR很正常。根據本發明，比率MR較佳為50至95:100，尤其宜為60至90:100，極尤其宜為60至80:100，或60至85:100，或60至75:100，或65至75:100。

為隨本發明方法中所選之比率M變化基本上自吸收區II

中之殘餘氣體混合物I完全洗滌出殘餘氣體混合物I中所存在之丙烯酸，在應用時，當在本發明方法中，吸收劑II(含水鹼金屬鹼)中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與殘餘氣體混合物I中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII*的莫耳比 $MR^*(=TAI/TAII^*)$ (該比較係基於吸收劑II流中所存在之所有鹼金屬陽離子流的流動速率(mol/h)及殘餘氣體混合物I流中所存在之丙烯酸流的流動速率(mol/h))為至少50:100或至少60:100、較佳至少70:100或至少80:100且更佳至少90:100或至少100:100時為適當的。

此尤其可歸因於如下實情：在本發明方法中，在比率 MR^* 為至少100:100之情況下，隨著比率 MR^* 增加，在吸收區II中形成被吸收物II愈加(基本上)以自殘餘氣體混合物I化學吸附丙烯酸之形式進行。化學吸附一般特徵為尤其高之吸收係數。其結果為，在吸收區II中比率 $MR^* \geq 100:100$ 下，一個理論板通常足以基本上定量吸收欲由吸收劑II在吸收區II中自殘餘氣體混合物I吸收的丙烯酸。

在比率 $MR^* < 100:100$ 之情況下，丙烯酸以化學吸附(化學吸收)與物理吸附(物理吸收)之疊加形式自殘餘氣體混合物I吸收至吸收劑II中，其中後者之重量隨著 MR^* 減小而增長。

因此，在應用時，隨著 MR^* 減小，吸收區II宜具有一個以上理論板。一般而言，吸收區II中之理論板數不超過5且通常為 ≤ 3 之值。換言之，在吸收區II中，使用1至6個且通常1至3個質傳塔盤(或具有結構化填料或散堆填料之相應

饋料)足以產生作為本發明之目標的分離作用。

在本發明方法中通常使用之比率 MR^* 為 90:100 至 110:100。為自殘餘氣體混合物 I 極其大量地移出丙烯酸，實際上不需要高於 110:100 之比率 MR 。然而，尤其在本發明方法中所用之比率 $M \geq 1:1$ 或 $\geq 2:1$ 或 $\geq 3:1$ 時，用於目標產物水溶液(水性中間物 III 或水相萃餘物 I 與水相萃餘物 II 之混合物)中所要之中和程度的高達 110:100 之比率 MR^* 可能不再為足夠的。應瞭解，在此等情況下，在本發明方法中，亦可使用 $\geq 120:100$ 或 $\geq 130:100$ 或 $\geq 140:100$ 或 $\geq 150:100$ 或 $\geq 200:100$ 或 $\geq 250:100$ 或 $\geq 300:100$ 或 $\geq 400:100$ 的比率 MR^* 。一般而言，在本發明方法中，比率 MR^* 不超過 1000:100 或 800:100 或 600:100 之比率。當殘餘氣體混合物 I 除丙烯酸以外亦包含大莫耳量之 CO_2 時，後者(H_2CO_3 為比丙烯酸弱很多之酸，因此首先明顯優先地吸收後者)亦隨著 MR^* 增加以增加之程度吸收至水性被吸收物 II 中且至少部分以鹼金屬碳酸鹽及/或鹼金屬碳酸氫鹽之形式結合於水性被吸收物 II。在此等情況下，在組合水性中間物 I 與水性中間物 II 或水相萃餘物 I 與水相萃餘物 II 時，一般會顯著釋放 CO_2 氣體，根據本發明，宜進一步促進 CO_2 釋放。或者，在該等情況下，在吸收區 II 中，亦可在吸收區 II 中使用較小比率 MR^* ，且隨後可在本發明製備目標產物水溶液之途徑中提供目標產物水溶液中所要中和程度另外需要的(水性)鹼金屬鹼之量(例如直接向水性中間物 II、水性中間物 I、水性中間物 III 及/或水相萃餘物 III 提供；或直接向水

相萃餘物I、水相萃餘物II及/或水相萃餘物I與水相萃餘物II之混合物提供；根據本發明，較佳在欲根據本發明進行醛萃取前添加，因為此阻止丙烯酸傳遞至萃取劑中)。後一程序之有利之處在於其通常不會伴有任何必須的CO₂釋放。前一程序(使用增加之比率MR*)可以較簡單之方式根據量測及控制技術組態。

通常，在本發明方法中，增加之比率M伴有增加之比率MR*。

在上述情形下，部分氧化之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸的莫耳量與同一產物氣體混合物中所存在之CO₂的莫耳量的比率R_{AC}宜不小於2且較佳不小於3。

一般而言，在本發明方法之既定情形下，當部分氧化之產物氣體混合物以其總體積計包含不超過20體積%或不超過15體積%或不超過10體積%、較佳不超過7體積%且更佳不超過5體積%或不超過4體積% CO₂時為有利的。然而，一般而言，部分氧化之產物氣體混合物以其總體積計包含至少0.05體積%、通常至少0.1體積%且在許多情況下至少0.2體積%或至少0.3體積% CO₂。

在應用時，部分氧化之產物氣體混合物以其總體積計宜包含不超過50體積%、較佳不超過40體積%且更佳不超過25體積% H₂O。然而，一般而言，上述產物氣體混合物之水蒸氣含量為至少1體積%或至少3體積%或至少5體積%。

根據本發明，部分氧化區之產物氣體混合物的丙烯酸含量以其總體積計宜為至少0.5體積%、通常至少2體積%或

至少3體積%。其通常不超過20體積%或不超過15體積%，且在許多情況下不超過10體積%。

因為本發明方法之吸收區II中的化學吸附在放熱下進行，故根據本發明宜在於吸收區II中吸收時疊加直接及/或間接冷卻傳輸穿過吸收區II之殘餘氣體混合物I的操作。根據本發明，該冷卻宜以直接冷卻形式執行，且所用冷卻液尤其宜為被吸收物II之一部分。

出於此目的，在應用時，宜使被吸收物II之適當子流傳輸出吸收區II且為使其冷卻而穿過間接熱交換器(參見WO 2010/003884)，且在完成冷卻時，作為冷卻液再循環至吸收區II中且在其中與殘餘氣體混合物I流直接接觸。以此方式，使被吸收物II之用作冷卻液之子流循環穿過間接熱交換器及吸收區II(在應用時，宜根據DE-A 10228859用徑向離心泵傳送被吸收物II之子流)。在應用時，自吸收區II取出被吸收物II之子流的溫度與使其在穿過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環至吸收區II中的溫度之間的差異宜為5°C至30°C，通常為5°C至15°C。使吸收劑II及被吸收物II之作為冷卻液循環穿過間接熱交換器及吸收區II之一部分以同向流形式(較佳以殘餘氣體混合物I之逆向流形式)適當地傳輸穿過吸收區II。原則上，兩者亦可在其進入吸收區II中前組合為混合物。原則上，此混合物形成可在被吸收物II之自吸收區II取出之子流(其構成冷卻液)出於使其冷卻之目的進入間接熱交換器前進行，使得整個混合物傳輸穿過熱交換器。在此情況下，在相同溫度下向吸收區II提供

「吸收劑II」及「冷卻液」。應瞭解，亦可在不同溫度下使吸收劑II及冷卻液傳輸至吸收區II中。在應用時，該溫度差異宜相對小(一般不大於 25°C ；冷卻液之溫度通常較低)。在本發明方法中，作為冷卻液傳輸穿過間接熱交換器之被吸收物II流之流動速率(kg/h)可為向吸收區II提供之吸收劑II流之流動速率(kg/h)的數倍。然而，通常，該值不超過五倍。原則上，在本發明方法中，吸收區II宜以一定方式操作，使得傳輸出吸收區II之殘餘氣體混合物II所包含的丙烯酸之量相比於藉由部分氧化形成之產物氣體混合物中所存在的丙烯酸之量不超過5%、較佳不超過3%且更佳不超過1%(該比較係基於產物氣體混合物中所存在之丙烯酸流的流動速率(kg/h)及殘餘氣體混合物II流中所存在之丙烯酸流的流動速率(kg/h))。然而，除至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體及殘餘量之丙烯酸以外，殘餘氣體混合物II尤其亦包含水。

除丙烯酸以外，在吸收區II中，尤其將與丙烯酸具有化學類似性之羧酸(亦即甲酸、乙酸及丙酸)自殘餘氣體混合物I吸收至被吸收物II中。應瞭解，被吸收物II通常亦包含次要組分丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛。通常在吸收區II中自殘餘氣體混合物I至少部分洗滌出之 CO_2 存在於水性被吸收物II中，其以鹼金屬碳酸鹽及/或碳酸氫鹽之形式至少部分溶解。

使被吸收物II之在吸收區II中獲得且不用作冷卻液以供在吸收區II中疊加直接冷卻操作的部分作為水性中間物II

傳輸出吸收區II。其溫度通常為40°C至60°C。

在本發明方法中，一般使用空氣或水(在冷卻溫度降至50°C之情況下)、河水(在冷卻溫度降至30°C之情況下)及冷卻用鹽水(在冷卻溫度<30°C之情況下)使在本文中用於直接冷卻目的的冷卻液在間接熱交換器中冷卻。

如已述，除剩餘殘餘量之丙烯酸及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體以外，傳輸出吸收區II之殘餘氣體混合物II尤其包含水。殘餘氣體混合物II通常亦包含部分氧化區中所形成之產物氣體混合物中所存在的大量丙烯醛，且在本發明方法中構成丙烯醛之主要出口(基於各情況下所存在的丙烯醛流動速率(kg/h)，殘餘氣體混合物II(流)所包含之丙烯醛(流)相較於產物氣體混合物(流)中所存在之丙烯醛(流)通常 $\geq 60\%$ 、較佳 $\geq 70\%$ 或 $\geq 80\%$ 且更佳 $\geq 90\%$)。

當用作吸收劑之含水鹼金屬鹼包含至少一種呈溶解形式之鹼金屬碳酸氫鹽及/或鹼金屬碳酸鹽時，例如吸收區II中與丙烯酸吸附物的適當化學反應可釋放CO₂，其作為殘餘氣體混合物II之組分傳輸出吸收區II。所伴有的自液相釋放熱使其可有利地冷卻。另外，殘餘氣體混合物II仍包含CO₂，尤其在吸收區II中使用比率 $MR^* \leq 100:100$ 時。

尤其在殘餘氣體混合物II之丙烯酸含量相對低時，殘餘氣體混合物II之一部分可作為循環氣體循環(亦即再循環至部分氧化區中)且用作尤其經濟可行之惰性稀釋氣體源而產生包含丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物及分子氧的反應氣體輸入混合物，隨後將其提供至C₃前驅化合物經非均相

催化之氣相部分氧化生成丙烯酸之反應中(隨後將其用於部分氧化區中在固態催化劑上反應氣體輸入混合物中所存在之C₃前驅化合物生成丙烯酸的非均相催化之部分氣相氧化)。

該循環氣體法之基本原理由先前技術之方法已知(參見例如 DE-A 102007055086、WO 2004/085362、WO 2004/007450、DE-A 10360396、DE-A 10336386、DE-A 10353014、DE-A 102010001228及此等文獻中所引用之先前技術)。

通常輸送殘餘氣體混合物II之非循環部分以進行焚化(參見WO 2006/08224及DE-A 19624674)。

然而，在應用時，宜使傳輸出吸收區II之殘餘氣體混合物II傳輸穿過冷凝區II，且在殘餘氣體混合物II穿過冷凝區II之途徑中，藉由使其直接及/或間接冷卻而冷凝出水性冷凝物II，留下殘餘氣體混合物III，其尤其由至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體組成且實質上不含丙烯酸。在應用時，形成水性冷凝物II宜以一定方式進行而使隨後保留之殘餘氣體混合物III包含部分氧化區中所存在之大量丙烯醛且用作其主要出口(基於各情況下存在之丙烯醛流動速率(kg/h)，則殘餘氣體混合物III所包含之丙烯醛相較於產物氣體混合物中所存在之丙烯醛通常 $\geq 60\%$ 、較佳 $\geq 70\%$ 或 $\geq 80\%$ 且更佳 $\geq 90\%$)。

對於傳輸出冷凝區II之殘餘氣體混合物III，後續程序可如上文對於尚未傳輸穿過冷凝區II之殘餘氣體混合物II所

建議。換言之，殘餘氣體混合物III之一部分可作為循環氣體循環且再用作惰性稀釋氣體源來產生包含丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物及分子氧的反應氣體輸入混合物，隨後將其提供至C₃前驅化合物經非均相催化之氣相部分氧化生成丙烯酸的反應中。可再次輸送殘餘氣體混合物III之未循環部分以進行焚化。應瞭解亦可輸送整個殘餘氣體混合物III以進行焚化。

通常基本上組成殘餘氣體混合物III之至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體一般為至少一種來自由N₂、CO、稀有氣體(例如He、Ne及Ar)及甲烷、乙烷及丙烷組成之群的氣體。至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體首先有助於吸收丙烯酸之C₃前驅化合物部分氧化時所釋放的反應熱，其次，一般藉由使反應氣體混合物保留在爆炸範圍以外的部分氧化區中或仍可安全控制的爆炸範圍區域內而同時確保C₃前驅體之非均相催化之氣相部分氧化的安全操作(參見例如 DE-A 19740253、DE-A 19740252、DE-A 10232482、DE-A 10243625、DE-A 10332758 及 WO 2004/035514)。

通常，在C₃前驅化合物之非均相催化之部分氣相氧化中，至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體轉化為小於95 mol%之量、較佳小於97 mol%之量且更佳小於99 mol%之量的丙烯酸(在惰性稀釋氣體混合物之情況下，以單獨之各混合物組分計及以穿過部分氧化區之單程反應氣體混合物計)。

通常，至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體在標準壓力(1.01巴)下之沸點 $\leq 0^\circ\text{C}$ ，較佳沸點 $\leq -10^\circ\text{C}$ 且更佳沸點 $\leq -20^\circ\text{C}$ 。

一般而言，在至少一種 C_3 前驅化合物之非均相催化之氣相部分氧化的產物氣體混合物中，至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體之比例為30體積%至90體積%，或40體積%至90體積%，較佳為50體積%至85體積%，或60體積%至85體積%，且更佳為70體積%至85體積%或75體積%至85體積%。

相應地，在包含用於使至少一種 C_3 前驅化合物經非均相催化之氣相部分氧化生成丙烯酸至少一種 C_3 前驅化合物的反應氣體輸入混合物中，至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體之比例可為30體積%至90體積%或40體積%至90體積%，較佳為50體積%至85體積%或60體積%至85體積%，且更佳為70體積%至85體積%或75體積%至85體積%。

在本發明方法中，除 CO_2 及水以外的較佳惰性稀釋氣體為分子氮。

因此，一般而言，至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體(至少一種 C_3 前驅化合物之非均相催化之氣相部分氧化的產物氣體混合物中與包含至少一種 C_3 前驅化合物且用於氣相部分氧化之反應氣體輸入混合物中)由至少40體積%之量、較佳至少50體積%之量或至少60體積%之量、更佳至少70體積%之量或至少80體積%之量且最佳至少90體積%之量或至少95體積%之量的分子氮(在各情況下以其總體

積計)組成。

至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體(產物氣體混合物中與反應氣體輸入混合物中)亦可由例如高達50體積%或50體積%以上之量的丙烷組成。舉例而言，當至少一種 C_3 前驅化合物為藉由丙烷進行部分非均相催化之去氫獲得之丙烯時為此情況(參見例如DE-A 102005009891)。

根據本發明，至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體之上述沸騰特徵的有利之處在於至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體在其穿過本發明方法之不同吸收及冷凝區的途徑中基本上保持氣體形式，且以此方式使本發明方法之特定吸收區或冷凝區中的特定氣相中的丙烯酸分壓降低(當部分氧化之反應氣體輸入混合物已包含 CO_2 作為組分時，其以相應方式發揮作用(除例如 CO_2 可在吸收區II中吸收至用作吸收劑II之含水鹼金屬鹼中以外))。其適用於在部分氧化過程中作為副產物形成的 CO_2 及在部分氧化中未轉化且保留於產物氣體混合物中的 O_2 。

有利之處在於，其使得在本發明方法中可在不同吸收及冷凝區中組態在各情況下在相對寬範圍內可變之特定處理條件而不會引起丙烯酸之不當(「過早」)冷凝。舉例而言，本發明方法之不同吸收及冷凝區中的工作壓力(絕對壓力)可為0.5巴至5巴。其通常為1.05巴至4巴，或1.1巴至3巴或1.5巴至3巴。

根據至此進行之陳述，上述壓力範圍亦為部分氧化區之可能壓力範圍。

應瞭解，對於部分氧化，部分氧化區之反應氣體輸入混合物中已存在的 CO_2 及/或水基本上以與除此以外的不同的可能惰性稀釋氣體相同之方式發揮作用。根據本發明，部分氧化之反應氣體輸入混合物(以其總體積計)較佳包含不超過20體積%或不超過15體積%或不超過10體積%、較佳不超過7體積%且更佳不超過5體積%或不超過4體積%之 CO_2 。

另外，本發明方法中之冷凝區II原則上可如冷凝區I般組態。

換言之，出於使殘餘氣體混合物II中所存在之水在冷凝區II中冷凝之目的，傳輸出吸收區II進入冷凝區II之殘餘氣體混合物II原則上可藉由間接或藉由直接冷卻來冷卻。應瞭解，間接及直接冷卻亦可組合用於冷凝區II中以用於上述目的。

間接冷卻可藉助於適當間接熱交換器(冷凝器，例如表面冷凝器)執行，其中欲冷卻殘餘氣體混合物II不與作為冷卻劑傳輸穿過熱交換器之製冷流體接觸。然而，根據本發明，殘餘氣體混合物II在冷凝區II中較佳藉由直接冷卻來冷卻(換言之，在最簡單之情況下，冷凝區II之組態可如建議用於冷卻區之直接冷卻器般設計)。出於此目的，根據本發明，宜自冷凝區II中所形成之水性冷凝物II取出冷凝物II之一部分。出於使其冷卻之目的，使其傳輸穿過至少一個間接熱交換器(其宜用泵傳送；在本文中總(根據本發明宜)根據DE-A 10228859將徑向離心泵用於此目的)，且

在其中冷卻後，作為冷卻液再循環至冷凝區II中且在其中與欲冷卻之殘餘氣體混合物II直接接觸。作為自冷凝區II取出之冷凝物II之一部分的冷卻劑，除冷卻水以外，例如可使C₃前驅化合物(例如丙烯或丙烷)傳輸穿過至少一個間接熱交換器。C₃前驅化合物在該過程中蒸發，隨後可用於組態氣相部分氧化之反應氣體混合物。

在應用時，自冷凝區II取出冷凝物II之用作冷卻液之部分的溫度與使其在流過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環至冷凝區II中的溫度之間的差異宜為5°C至30°C，通常為5°C至15°C。

出於直接冷卻之目的，可使冷凝區II中之冷卻液(例如已噴霧為微滴)以欲冷卻殘餘氣體混合物II之同向流或逆向流形式傳輸。一般而言，在此情況下，冷凝區II不具有任何內件來進一步增加冷卻液與欲冷卻殘餘氣體混合物II之間的交換面積(以簡單方式，在此情況下，冷凝區II可組態為例如長度比其橫截面大很多的中空圓柱形塔(或組態為該塔之區段))。相應組態可用於冷凝區I。

然而，根據本發明，冷凝區II較佳配備有內件，其通常用作分離內件來提高熱分離過程中之分離功效。此類適用分離內件尤其為在本文中亦建議為適用於吸收區I之所有分離內件。在應用時，冷卻液(較佳為未經噴霧形式)及欲冷卻殘餘氣體混合物II宜彼此以逆向流形式傳輸穿過冷凝區II及其中所存在之內件。因為冷凝物II之在冷凝區II中用作冷卻液之部分循環地穿過冷凝區II且穿過冷卻熱交換

器，故以此操作模式在冷凝區II中產生的分離作用自然限於 ≤ 1 個理論板之值。通常，自溫度為 20°C 至 40°C 之間接熱交換器提供冷凝區II之冷卻液(冷凝物II之相應部分)的溫度。

通常，出於上述原因，在本發明方法中，使用例如不超過一至三個質傳塔盤(或相應量之結構化填料及/或散堆填料)作為冷凝區II中之「分離」內件。出於此目的之此類適用質傳塔盤尤其為泡帽塔盤、篩盤(例如強制篩盤或噴淋篩盤(雙流塔盤))、浮閥塔盤(例如具有固定閥門或呈閥板塔盤之形式)及/或Thormann[®]塔盤。

使冷凝區II中作為冷凝物II獲得之水溶液中不用作供冷凝區II中直接冷卻之冷卻液的部分傳輸出冷凝區II。根據本發明，其宜用於獲得用作吸收劑II之含水鹼金屬鹼及/或與吸收劑II一起提供至吸收區II中。原則上，傳輸出冷凝區II之冷凝物II(其溫度通常在 30°C 至 50°C 範圍內)亦可例如以某種其他方式處理或使用。

在本發明方法中，通常使在於冷凝區II中冷凝時保持氣體形式之殘餘氣體混合物III在 30°C 至 50°C 範圍內的溫度下傳輸出冷凝區II。

在本發明方法中，產物氣體混合物可藉助於將包含至少一種 C_3 前驅化合物之反應氣體輸入混合物的至少一部分組分(例如用作分子氧源之空氣)自低起始壓力變為高最終壓力的壓縮機系統傳送出部分氧化區且穿過吸收區I、冷凝區I、吸收區II、視情況存在之冷凝區II及視情況存在之冷

卻區(參見例如 DE-A 10353014)。

一般而言，壓縮機系統包含 DE-A 10353014 中所建議之至少一個徑向壓縮機。隨後，包含至少一種 C_3 前驅化合物之反應氣體輸入混合物的高壓力水準使得(促使)反應氣體輸入混合物傳送穿過部分氧化區且隨後所得產物氣體混合物傳送穿過本發明方法之不同冷卻、吸收及冷凝區。

由於傳送伴有之壓降，故本發明程序中之殘餘氣體混合物 II 與殘餘氣體混合物 III 的壓力水準通常低於用於非均相催化之部分氣相氧化的包含至少一種 C_3 前驅化合物之反應氣體輸入混合物的壓力水準。

因此，在應用時，殘餘氣體混合物 II 或殘餘氣體混合物 III 之循環氣體傳輸宜藉助於至少一個來自上述壓縮機系統(例如徑向壓縮機或徑向風機)之壓縮機(參見 DE-A 10353014)執行，該壓縮機吸入適當殘餘氣體混合物且將其再壓縮至部分氧化區所需之壓力水準。此壓縮機可為獨立循環氣體壓縮機。應瞭解，上述壓縮任務亦可另外由所用另一空氣壓縮機承擔。

在應用時，在通往循環氣體壓縮之途徑中，較佳可使相應殘餘氣體混合物穿過另一間接熱交換器，其中殘餘氣體混合物之溫度增加例如 5°C 或 10°C 至 20°C ，以阻止殘餘氣體混合物組分在傳輸至壓縮機之過程中或在壓縮過程中發生任何可能的冷凝。

上述藉助於壓縮機系統進行之傳送尤其在部分氧化區已饋有反應氣體輸入混合物必須流過之由成形體床組成的固

定催化劑床且不同吸收及冷凝區具有使產物氣體混合物及其組分必須流過之分離內件時使用，因為在此情況下沿流動路徑之壓降相對高。

在包括以下之情形下，當部分氧化區例如以殼管式反應器之形式組態時，其反應管未用由成形體床組成且具有相對高流動阻力之固定催化劑床填充，而是具有反應管內壁塗佈有催化活性組合物且具有空反應管內部的反應管(如例如 DE-A 19839782 所建議)，相關傳送亦可以某種其他方式組態，因為該等反應管之流動阻力相對低。

舉例而言，在該部分氧化區之流動阻力相對低之情況下，在應用時，本發明方法之冷卻、吸收及冷凝區宜組態成噴射泵(噴射器)(參見例如 DE-A 102006045088 之圖 7)。

噴射泵之基本原理為以高速度離開噴嘴之液動噴射流(liquid motive jet)自其環境吸入、夾帶且以壓縮方式傳送氣體。因此，在各情況下，用於特定區之冷卻液及/或吸收液宜以噴射泵之該動力噴射流形式使用，其隨後吸入且以壓縮方式傳送欲傳送之反應氣體輸入混合物或欲傳送之產物氣體混合物。在此情況下，殘餘氣體混合物 II 或殘餘氣體混合物 III 之工作壓力通常高於包含至少一種 C_3 前驅化合物之反應氣體輸入混合物，因此在該情況下無需任何額外壓縮機進行其循環。在此情況下傳送各別冷卻液及/或吸收液的泵承擔通常使用且引入傳送氣體混合物所需之能量的壓縮機系統的任務。在此情況下無需任何其他壓縮機系統。

在本發明方法中，冷卻區可如文獻DE-A 102007055086、DE-A 102010001228、DE-A 10243625、WO 2004/035514、WO 2005/007609及DE-A 10336386中所揭示之用於直接冷卻部分氧化產物氣體混合物之直接冷卻器(驟冷系統)般適當組態為各別裝置。

在本發明方法中，吸收區I、冷凝區I、吸收區II及視情況另外使用之冷凝區II可以尤其簡單方式組態為存在於同一個分離塔中且以上述次序層疊排列之分離區段(空間區域，塔區段)，使得可將視情況預先冷卻之產物氣體混合物提供至分離塔之底部空間(底部空間在底部將分離塔封端)且使其自底部向上流過分離塔。在應用時，如EP-A 1095685中所建議，底部空間宜相較於沿向上方向與其鄰接之塔區段具有狹窄之橫截面。對應於冷凝區之塔區段中所要之冷卻宜組態為直接冷卻。

循環穿過冷卻熱交換器且穿過適當塔區段之冷卻液較佳為在特定區段形成之冷凝物(此相應地適用於在吸收區II中疊加(較佳)直接冷卻操作時；則循環穿過間接熱交換器之液體為被吸收物II)。

在形成(構成)吸收區或冷凝區之特定塔區段中，使所用吸收及/或冷卻液以上升之氣體混合物的逆向流形式適當地傳輸。

特定塔區段較佳具有質傳塔盤(在各情況下通常不超過6個)作為分離內件/增加內表面積之內件。因此泡帽塔盤、篩盤(例如雙流塔盤)、浮閥塔盤(例如具有固定閥門或呈

閘板塔盤之形式)及/或 Thormann[®]塔盤尤其適合。亦可使用結構化填料或散堆填料。

底部空間為形成吸收區I之塔區段的最下方分離內件/增加內表面積之內件下的空間。被吸收物I在其中積聚且自其中傳輸出。

在連接在分離塔上游之直接冷卻器中直接冷卻部分氧化之產物氣體混合物宜在自底部空間取出被吸收物I作為冷卻液下實施。宜將產物氣體混合物與冷卻液之所得混合物饋入分離塔之高於被吸收物I之液位的底部空間中。

在應用時，構成吸收區或冷凝區之塔區段宜藉助於(至少)一個煙囪式塔盤與沿向上方向與其鄰接之塔區段劃界。煙囪式塔盤之原理為先前技術中已知。適合本發明之煙囪式塔盤描述於例如文獻 DE-A 10159825、DE-A 102010001228、DE-A 10200705508及DE-A 102005009469中。

特定煙囪式塔盤同時用作上面積聚之液體(例如積聚之被吸收物或冷凝物)的收集塔盤。

除對自底部向上流入分離塔中之氣體具有必不可少的可透性以外，在各情況下，吸收區I與冷凝區I之間存在的煙囪式塔盤及吸收區II與所用任何冷凝區II之間存在的煙囪式塔盤亦對積聚於其上之液體(例如冷凝物I或冷凝物II)進入沿向下方向鄰接之吸收區I或吸收區II具有有限可透性。

然而，應瞭解，亦可能首先使該煙囪式塔盤上積聚之冷凝物(例如冷凝物I)自該煙囪式塔盤傳輸出分離塔，隨後饋

回適當吸收區(傳輸回適當塔區段)(例如使吸收劑I返回吸收區I中(吸收區段I中))。換言之，上述煙囪式塔盤原則上亦可能對其上積聚之液體(例如冷凝物)具有完全不透性。

在本發明方法中，在應用時，冷凝區I(冷凝區段I)與吸收區II(吸收區段II)之間存在的煙囪式塔盤宜經組態從而對其上積聚之被吸收物II具有不透性。

根據本發明，如例如以自文獻DE-A 102010001228及EP-A 316682已知之類似方式使用，宜在分離塔之頂部安裝液滴分離器(除霧器)。除霧器阻止殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III夾帶液滴。

極一般而言，且以完全等效於執行本發明程序之目的的方式，分離塔中剛剛描述之代表吸收區或冷凝區的各個別區段當然亦可組態為獨立的較小分離塔。因此，剛剛描述之在分離塔中「層疊」排列之吸收區/冷凝區的一個(各)配置亦可組態為相應較小分離塔之串聯形式的「連續」配置。

若在執行本發明方法之過程中使水性中間物I不傳輸出冷凝區I，則該方法僅產生水性中間物II，除用含水鹼金屬鹼部分中和之丙烯酸以外，其通常亦包含丙烯酸(通常僅以相對小殘餘量)、苯甲醛及2-糠醛作為不期望之次要組分。水性中間物II中此等次要組分(尤其後面兩者)之含量一般過高而不能自水性中間物II進行作為本發明既定情形下之目標的自由基聚合。

藉由用有機萃取劑(其為在萃取條件下與水(或與欲萃取

之水性中間物)具有混溶間隙(miscibility gap)從而在萃取過程中可在有機萃取物與水相萃餘物之間產生相分離的有機溶劑)萃取，可相對選擇性地於有機萃取劑中吸收在水性中間物II(作為萃取物料II)中以過高量存在的丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛。

剩餘水相僅包含相對選擇性減少量之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛且稱作(水相)萃餘物II。在萃取條件下其不能與作為有機萃取物II形成之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛於有機萃取劑中之溶液均勻混溶。使水相萃餘物II與有機萃取物II分離得到包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液，由此可執行作為本發明情形下之目標的自由基聚合。

應瞭解，亦可在用有機萃取劑萃取前向水性中間物II中添加水及/或含水鹼金屬鹼，以進一步影響萃取時形成之水相萃餘物II的水含量及/或pH值。根據本發明，添加量宜使得其適合於萃取時形成之水相萃餘物II的預期其他用途。

如所述執行之萃取成功的一個依據為丙烯酸與鹼金屬丙烯酸鹽對水之親和性比其對有機溶劑之親和性顯著得多，而相反地，相關有機醛偏愛有機溶劑環境。

若在個別情況下基於在各情況下執行本發明方法之邊界條件可預見所得水相萃餘物II不能直接饋入其其他用途中，則可將水相萃餘物II中間儲存於儲存槽中。發現宜高度中和萃餘物II，因為其阻止發生不期望之邁克爾加成及不期望之自由基聚合。適用儲存槽及儲存條件之實例包括

WO 2005/049453、WO 2008/034778及WO 2008/034783中所揭示之情況。

替代儲存水相萃餘物II，或者亦可以相應方式儲存水性中間物II。在此情況下，僅在需要用於適當後續用途之水相萃餘物II時輸送水性中間物II以用有機萃取劑對其進行萃取。

若執行本發明方法不僅涉及自吸收區II取出水性中間物II，而且另外涉及亦使水性中間物I傳輸出冷凝區I(在許多情況下其為有利的)，則可利用兩種根本上不同之方法變化形式來移除出於本發明目的通常以過高量存在於兩種水性中間物中的有機醛丙烯醛(僅以相對低殘餘量)、苯甲醛及2-糠醛。

在一種程序中，首先組合(合併、混合)水性中間物II及水性中間物I以得到水性中間物III。

當然可在組合得到水性中間物III之前、期間及/或之後向組合中所包括之水性中間物I、II、III添加水及/或含水鹼金屬鹼(亦即在萃取水性中間物III之前)，以進一步影響萃取時形成之水相萃餘物III的水含量及/或pH值(中和程度)。根據本發明，其添加量宜使得其適合於萃取時形成之水相萃餘物III的預期其他用途(其添加亦可僅向萃餘物III或進一步向萃餘物III添加)。

對於最終獲得之水性中間物III的另一程序可隨後如對於唯一水性中間物II所述。換言之(其產生後立即或在對水性中間物III適當中間儲存後)，可藉由用有機萃取劑萃取而

於有機萃取劑中相對選擇性吸收以過高量存在於水性中間物III(作為萃取物料III)中之丙烯醛(僅以相對小殘餘量)、苯甲醛及2-糠醛。

剩餘水相僅包含相對選擇性減少量之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛且稱作(水相)萃餘物III。在萃取條件下其不能與作為有機萃取物III形成之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛於有機萃取劑中之溶液均勻混溶。使水相萃餘物III與有機萃取物III分離得到包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液，由此可執行作為本發明情形下之目標的自由基聚合。上述程序一般在立即需要水相萃餘物III進行適當其他用途時使用(應瞭解，亦可在其製備後對水相萃餘物III中間儲存直至該其他用途之時)。

替代所述程序，亦可如下進行。若使水性中間物I傳輸出冷凝區I，則藉由用有機萃取劑萃取自水性中間物II中吸收其中所存在之次要組分丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛(在其產生後立即或在對水性中間物II適當中間儲存後)，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II，且藉由用有機萃取劑萃取自水性中間物I吸收其中所存在之次要組分丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛(在其產生後立即或在水性中間物I適當中間儲存(與水性中間物II之相應中間儲存在空間上分離)後)，且自所形成之有機萃取物I移出剩餘水相萃餘物I，且組合(合併、混合)水相萃餘物II與水相萃餘物I(視情況在前述以空間上分離形式中間儲存兩種水相萃餘物I、II之後)，得到包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液。

當然，亦可在組合兩種水相萃餘物I、II之前、期間及/或之後添加水及/或含水鹼金屬鹼(該添加亦可在萃取前僅僅及/或另外對一種或兩種水性中間物進行)。分別萃取水性中間物I及水性中間物II之所述程序尤其在並非立即需要目標產物水溶液以供適當其他用途時為適當的。在此情況下，在應用時，宜以空間分離形式中間儲存水性中間物I與水性中間物II，隨後亦以空間分離形式對兩種水性中間物I及水性中間物II用有機萃取劑進行本發明萃取。

在本發明程序之替代性組態中，亦可以一定方式進行以僅對水性中間物II進行本發明萃取而移除其中所存在之醛。相比之下，對傳輸出冷凝區I之水性中間物I進行結晶以移出其中所存在之丙烯酸(此程序尤其在水性中間物I必須中間儲存時為適當的)。出於進行該結晶移出之目的，原則上可使用所有已知結晶方法(例如DE-A 19838845及DE-A 102005015637中所述之方法)(參見例如EP-A 616998、WO 2006/092415及WO 2006/092405)。除層結晶方法(動態(例如降膜結晶(falling-film crystallization)或於冷卻流管中)及/或靜態)以外，其尤其包括懸浮結晶方法。根據本發明，後者為較佳。

所形成之丙烯酸懸浮晶體與剩餘母液可例如藉由離心彼此分離。藉由隨後用預先移出之丙烯酸熔融物洗滌離心時剩餘之晶體餅，可改良母液與晶體之間的分離。根據本發明，如例如文獻WO 01/77056、WO 03/078378及WO 02/055469中所建議，剩餘母液與所形成之丙烯酸懸浮晶

體之間的分離較佳藉助於洗滌塔(較佳用動態洗滌塔且更佳用液壓洗滌塔)執行。另外，在此情形下亦可能利用 WO 0209839、DE-A 10036881、WO 2004/035514、DE-A 10122787、DE-A 10122788、DE-A 10223058、DE-A 102007055086、DE-A 102005018702、DE-A 10242746、DE-A 102008040340、DE-A 102008042009、DE-A 102008042010、DE-A 102009000987及DE-A 102010030279之教示。移出之母液可隨後再循環至本發明程序之一或多個不同分離區域中(例如吸收區I、冷凝區I、所用任何冷凝區II、所用任何冷卻區及/或吸收區II中)。根據本發明，較佳使剩餘母液再循環至吸收區I中且作為組分向例如水性吸收劑I提供。移出之冰丙烯酸晶體可隨後與自水性中間物II獲得之水相萃餘物II組合，得到本發明之目標產物水溶液。

替代自中間物水溶液I結晶移出丙烯酸，如例如 DE-A 10138101及DE-A 10220494(第15欄)所建議，亦可使用精餾移出，其中在精餾前使所存在之醛結合於所謂的醛清除劑。

在本發明方法中，原則上在最低但較佳高於特定熔點之溫度下進行水性中間物I、水性中間物II、水相萃餘物I、水相萃餘物II、水相萃餘物III及/或目標產物水溶液之任何中間儲存(中間儲存較佳在稀薄空氣(lean air)下進行)。

通常，在本發明方法中，在部分氧化區中藉由其中執行之至少一種C₃前驅化合物之非均相催化之部分氣相氧化獲

得的產物氣體混合物包含作為副產物形成之 CO_2 (二氧化碳)。此係因為部分氧化區中一般亦存在小程度的中間物、副產物及/或至少一種 C_3 前驅化合物完全燃燒。

另外，在本發明方法中， CO_2 亦可能已作為稀釋惰性氣體提供至用於部分氧化區之包含至少一種 C_3 前驅化合物的反應氣體輸入混合物中(例如亦作為循環之殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III之組分)。

如已述，在本發明方法中，此二氧化碳可自經吸收區II流入吸收區II中用作吸收劑II之含水鹼金屬鹼的殘餘氣體混合物I在主要至完全程度上溶解於吸收區II中，且以顯著程度以主要以溶解形式存在的鹼金屬碳酸鹽及/或鹼金屬碳酸氫鹽形式結合於吸收區II中所形成的水性被吸收物II中(尤其在吸收區II中使用高比率 MR^* 之情況下)。另外，用作吸收劑II之含水鹼金屬鹼可能已包含鹼金屬碳酸鹽及/或鹼金屬碳酸氫鹽。

因此，在本發明方法中，水性中間物I與水性中間物II之組合或水相萃餘物I與水相萃餘物II之組合可經由水性中間物I或水相萃餘物I中所存在之酸(例如丙烯酸)與水性中間物II或水相萃餘物II中所存在之鹼金屬碳酸鹽及/或鹼金屬碳酸氫鹽的化學反應而導致顯著再形成氣體 CO_2 ，該氣體 CO_2 實質上可自組合時產生之混合物釋放。根據本發明，則宜執行該水性中間物III或水相萃餘物I與水相萃餘物II之該水性混合物的該 CO_2 釋放(伴隨該 CO_2 釋放(尤其在水性中間物III之 CO_2 釋放的情況下)之有利現象為進一步汽提液相

以使其去除其中仍存在之丙烯醛)。

在應用時，以尤其簡單之方式，可在容器中進行CO₂釋放，在該容器中對欲釋放氣體之液體進行攪拌。藉由降低工作壓力及/或藉由提高溫度，可促進CO₂釋放。根據本發明，CO₂釋放較佳基本上僅藉由適當提高溫度促進，因此此時較佳使用可加熱之攪拌容器。通常，將欲如所述釋放氣體之液體的溫度保持在95°C至115°C範圍內，較佳在100°C至110°C範圍內。

原則上，CO₂釋放亦可藉由使惰性汽提氣穿過欲釋放氣體之液體來促進。此惰性汽提氣可為例如分子氮、空氣或稀薄空氣(富含分子氮之空氣)。根據本發明，此時包含分子氧之汽提氣應為較佳，因為分子氧對丙烯酸及溶解於水性介質中之鹼金屬丙烯酸鹽具有聚合抑制作用。總體而言，根據本發明，藉助於汽提氣促進CO₂釋放為次佳。

原則上可如同殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III一般用CO₂釋放中獲得的含CO₂之廢氣進行操作。換言之，其可例如藉由焚化而處理。其次，含CO₂之廢氣亦可作為循環氣體再使用以惰性稀釋反應氣體輸入混合物。一般而言，含CO₂之廢氣亦包含水及丙烯酸。因此，其亦可以與殘餘氣體混合物II相同之方式，在其焚化及/或循環氣體再循環前進行冷凝而以丙烯酸水溶液形式冷凝出其中存在之水及丙烯酸。隨後，可使在此情況下獲得之包含丙烯酸的水性冷凝物再循環回欲釋放氣體及/或已釋放氣體之液體。為避免丙烯酸損失，除來自部分氧化區之產物氣體混

合物以外，亦可使仍包含水及丙烯酸之「CO₂廢氣」傳輸至吸收區I中。

該水性中間物III之極其大量CO₂釋放在本發明方法中之有利之處在於此舉避免隨後在後續水性中間物III萃取過程中釋放氣體，而促進不受干擾地進行形成萃餘物III及萃取物III的相分離。CO₂釋放結束後，一般宜藉由例如穿過空氣或稀薄空氣使分子氧溶解(較佳直至飽和)於水性中間物III中以抑制聚合。在本發明方法中，該溶解分子氧之含量出於所有包含丙烯酸及/或鹼金屬丙烯酸鹽之水相的穩定性原因為有利的。

尤其在吸收區II中不使用高比率MR*時，通常可能無需對所得水性中間物II或水性中間物III進行CO₂釋放。此係因為，隨後，丙烯酸吸收同時一般僅存在相對有限之CO₂吸收。另外，仍亦可在產生超強吸水性聚合物之過程中(例如在凝膠乾燥及/或後交聯之過程中)釋放CO₂氣體。

原則上，可以相同方式執行水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III之本發明萃取。

執行萃取之適用萃取裝置包括所有已知液-液萃取裝置(亦參見DE-A 10220494之第12/13欄)。在此裝置中，在作為萃取物料之特定水性中間物與在萃取條件下不能均勻混溶之有機萃取劑之間產生最大接觸區域(相界面)。出於此目的，使兩個液相之一(其變成分散相)分佈於另一液相(其形成連續相)中(例如藉助於攪拌器或靜態混合器)。分配形式通常為小液滴形式。在完成萃取物料向萃取劑之傳質

時，再次組合經分配液相(例如液滴形式，其最長尺寸宜在1 mm至10 mm範圍內，較佳在2 mm至5 mm範圍內)，得到均相。由於剩餘水相萃餘物與所形成之有機萃取物之質量密度(g/cm^3 或 kg/m^3)存在足夠差異，故此組合可由重力驅動(塔中所存在之分散相的總體積通常小於塔中所存在之連續相的總體積)。根據本發明，此程序為較佳。

在質量密度差異較小之情況下，組合亦可由有效離心力藉助於離心驅動。出於進行所述組合之目的，疊加電場亦可能為適當的。

在最簡單之情況下，本發明方法中所用之萃取裝置為混合器與沉降器之組合。適用混合器包括靜態混合器與攪拌容器。其可使用所有常見攪拌器攪拌。實例包括圓盤攪拌器、葉輪攪拌器、橫樑攪拌器、框式攪拌器、葉片攪拌器、錨式攪拌器、槳式攪拌器、螺旋槳式攪拌器、螺旋攪拌器及多級脈動式逆向流攪拌器(multilevel pulsed countercurrent stirrer)。在多級攪拌器中，將兩個或兩個以上攪拌器層疊安裝或沿共用軸線連續安裝。較佳使用二級葉輪攪拌器。

適用沉降器包括任何種類之沉降容器。所用沉降容器較佳為水平容器。在分批操作之情況下，混合器及沉降器可彼此組合。換言之，在同一容器中實施混合及沉降。

然而，較佳連續執行萃取。在此情況下，欲萃取物質(醛)在混合器中自供體相(水性中間物)傳遞至受體相(有機萃取劑(有機溶劑))，其中向該混合器中連續提供兩個液

相。通常具有不同質量密度之兩相在沈降器中分離(例如由於重力)，其中該沈降器在空間上與混合器分離且向該沈降器中連續提供在混合器中連續獲得之兩相。在質量密度具有足夠差異之情況下，其宜為沈降容器。沈降容器中沿流動方向之橫向方向安裝的內件可促進混合器之饋料在沈降容器中分離成較高比重相及較低比重相。適用內件原則上包括所有常見內件。其可為例如有孔薄片、塔盤、結構化填料及/或散堆填料。在散堆填料中，較佳為包含環狀填料、螺旋狀填料、鞍形填料、拉西環、因托斯環或鮑爾環、貝爾鞍或英特洛克斯鞍、Top-Pak等或編織填料的散堆填料。尤其較佳為有孔薄片與散堆填料之組合。在沈降容器中之滯留時間通常為0.05小時至2小時。使水相萃餘物及有機萃取物連續傳輸出沈降器。

通常，由混合器及沈降器組成之裝置實現1個理論板。若1個該理論板不足以達成本發明之目的，則在分批操作中用新鮮萃取劑再次萃取剩餘水相萃餘物等。

在連續操作中，分離作用可藉由以串聯方式連接數個混合-沈降裝置形成級聯來改良。在應用時，隨後宜藉助於泵使萃取物料與萃取劑以逆向流形式傳輸穿過級聯。原則上，該級聯之混合器-沈降器單元(在許多情況下亦稱作裝置組(battery))亦可以同向流或交叉流形式連接。

一般而言，出於本發明之目的，以逆向流形式操作且包含不超過五個混合器-沈降器單元之級聯為適當的。在許多情況下，甚至具有四個或三個混合器-沈降器單元之適

當操作之級聯亦為適當的。

在混合器-沉降器單元中，亦可使用離心機作為本發明萃取中之沉降器。該等單元稱作離心萃取器。適合本發明之離心萃取器為例如波氏萃取器(Podbielniak extractor)及盧吉-韋斯特法里亞萃取器(Lurgi-Westfalia extractor)。

然而，根據本發明執行之水性中間物萃取較佳在連續萃取塔中執行，該萃取塔通常具有分離內件且藉助於泵向該萃取塔提供兩相。原則上，亦可藉由操作以串聯方式連接之一個以上萃取塔改良分離作用。

將較高比重相(在本發明方法中，通常為欲萃取之水性中間物)連續提供至萃取塔之上端，且將較低比重相(在本發明方法中，通常為有機萃取劑)連續提供至萃取塔之下端(一般各藉助於適當分配器系統均勻分佈於塔橫截面中)。在塔中，兩相在重力影響下彼此以逆向流形式移動。較低比重相在萃取塔中上升且較高比重相在萃取塔中下降。

原則上，在各情況下，較高比重之液相或較低比重之液相可為分散相，且另一相為連續相。根據本發明，較佳地，水性中間物為分散相且有機萃取劑為連續相。根據本發明(尤其在工業規模操作中)，其有利之處在於，在丙烯酸及/或溶解於水性中間物中之鹼金屬丙烯酸鹽發生任何不期望之自由基聚合之情況下，其通常以侷限方式在所述水性液滴中進行。

當兩相中較低比重相為分散相(亦即以液滴形式存在)

時，相分離在萃取塔頂之分離區中進行。相較於其餘塔橫截面，此區域可隨後具有增加之橫截面且包含促進聚結之內件。使在其中沈降出之較低比重相連續傳輸出塔(作為頂部產物)。

在相反情況下，其中較高比重相為分散相，相分離在萃取塔底進行。相較於其餘塔橫截面，此區域可隨後具有增加之橫截面且包含促進聚結之內件。使在其中沈降出之較高比重相連續傳輸出塔(作為底部產物)。在各情況下，調節件或虹吸管調節輸出使得在輸出位點之上游，分離層維持在較低比重相與較高比重相之間，且萃取塔中之液位保持基本上恆定。若分散相為較高比重相，則其宜在分離層下方提供至塔中。若分散相為較低比重相，則其宜在分離層上方提供至塔中。原則上，在各情況下，相分離亦可在分離塔外提供的下游沈降器中進行。

在各情況下，使連續相傳輸出萃取塔之另一端。

用於本發明萃取之萃取塔的適用分離內件包括亦用於精餾塔中之結構化填料、散堆填料及/或篩盤。其具有如下任務：阻止分散分佈相過早聚結及/或使得分散相可沿萃取塔之縱軸多次重複分佈及組合。對於本發明萃取，尤其較佳為具有能量輸入之萃取塔，藉由能量輸入可促進沿萃取塔之縱軸多次混合及沈降。

饋有結構化填料(更特定言之，結構化或有序填料)及/或散堆填料的適合本發明之萃取塔可在有或無能量輸入下操作。在散堆填料中，較佳為包含環狀填料、螺旋狀填料、

鞍形填料、拉西環、因托斯環或鮑爾環、圓筒鞍(barrel saddle)或英特洛克斯鞍、Top-Pak等的散堆填料。尤其適用於根據本發明使用之萃取塔的結構化填料為例如Julius Montz GmbH, D-40705 Hilden之結構化填料，例如Montz-Pak B1-350結構化填料。較佳使用有孔結構化填料。具有結構化填料之填充塔為熟習此項技術者本身已知且描述於例如Chem.-Ing. Tech. 58 (1986) 第1期，第19-31頁；及Technische Rundschau Sulzer 2/1979，第49頁及其後頁，Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur, Switzerland中。

在填充有結構化填料及/或散堆填料且無能量輸入之萃取塔的情況下，在應用時，萃取塔在啟動時宜填充有連續相，且經由分配器提供分散相。該等分配器可為例如環狀分配器、梳狀分配器或星形分配器。其基本上為例如以星形方式分叉之管，且分散相自該等管流動且滴落。其尤其適用於分佈式提供較高比重之液相。一般而言，分配器管在通常圓柱形萃取塔之特定橫截面長度上延伸且具有均一管橫截面。其在其長度上具有(一般圓形)出口(孔)，該等出口通常具有相同橫截面。若在塔頂提供分散相，則出口宜指向下。若在塔底提供分散相，則出口宜指向上。上述通道口之直徑(最長尺寸)通常為1 mm至10 mm，較佳為3 mm至6 mm且在許多情況下為2 mm至5 mm。因此，獲得的液滴尺寸的最長尺寸在相同範圍內且有利於本發明萃取(最長尺寸=連接表面上兩點之最長直線)。

或者，亦可使用篩盤分配分散相，藉由篩盤使分散相傳輸至塔中且形成液滴。隨後在下一階段提供/移出之連續液相及分散液相之流動速率經選擇以形成穩定操作狀態，其中萃取塔中所存在之連續相的總體積 V_C 與萃取塔中所存在之分散相的總體積 V_D 的比率宜在 $V_C:V_D=10:1$ 至 $1.1:1$ 、較佳 $5:1$ 至 $1.5:1$ 範圍內(在本發明萃取塔之本發明操作中，此等比率一般為有利的)。

結構化填料及/或散堆填料之材料(極一般而言，對於萃取塔中之分離內件亦為該情況)經選擇以使其可由連續液相充分濕潤且由分散液相極少地濕潤或零濕潤，因為否則，分散相之液滴可能在結構化填料及/或散堆填料上過早聚結，因而兩個液相彼此以逆向流形式移動過去而降低萃取作用。若在欲萃取水性中間物之本發明萃取之過程中，欲萃取水性中間物構成分散相(在工業規模執行的情況下，其為較佳)，則根據本發明，由Teflon[®]製成之分離內件或塗佈Teflon之分離內件為較佳。其適用於隨後用於分配此分散相之分配器。

替代Teflon，亦可使用其他塑膠。

若在本發明萃取中，有機萃取劑構成分散相且水性中間物構成連續相，則發現陶瓷適用於分離內件及分配器。

水性中間物與有機萃取劑可能不利地濕潤由金屬製成之內件及分配器。然而，一般而言，水性中間物更善於濕潤不鏽鋼。除分離內件以外，本發明之萃取水性中間物的萃取單元(亦如同本發明方法之其他裝置單元)由DIN材料

1.4571(根據 DIN EN 10020)製成。或者亦可使用 US 6966973 B2及US 6441228 B2中所建議之材料。在本發明之相關液相不僅包含丙烯酸而且包含乙二醛時尤其如此。在此情況下，根據DE-A 102010042216之教示，較佳同時抑制聚合。

適用於根據本發明執行之萃取的饋有結構化填料及/或散堆填料且具有能量輸入的萃取塔尤其為攪拌塔，如「Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik [Basic Operations in Chemical Process Technology], W.R.A. Vauck及H.A. Müller, Verlag Theodor Steinkopf, 第4版, Dresden 1974」(在本文中稱作「來源I」)之圖369a中示意性展示。在此等塔中，基本上無分離內件之攪拌塔區段(混合區)與配備有結構化填料及/或散堆填料之非攪拌塔區段(平靜區(calm zone))沿流動方向交替。藉由攪拌實現能量輸入。不斷攪拌產生新傳質界面。在應用時，所有攪拌器均宜在自上向下傳輸穿過萃取塔之共用軸上。

作為攪拌塔之替代裝置，如來源I之圖369b中示意性展示，亦可使用轉盤塔作為在能量輸入下操作之萃取塔來進行水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III之本發明萃取。此等萃取塔無彼此明確劃界之任何(明顯)混合區及平靜區。換言之，「混合」及「分離」之部分操作(component operation)不以空間上解析方式進行。通常，此等萃取塔之圓柱形殼在其內壁上配備有定子環。隨後，在塔橫截面中央自上向下在中心傳輸之軸以一定方式支承轉子盤以使

得一個轉子盤在每兩個定子環之間旋轉。亦可能有孔之旋轉轉子盤產生混合作用。

適用於本發明目的之攪拌或轉盤塔為例如RDC(轉盤接觸器)塔、ARD(非對稱轉盤)塔、Kühni塔(根據Kühni設計之攪拌塔)及QVF攪拌池萃取器。

另外，篩盤塔尤其適用於水性中間物之本發明萃取。其可分成交叉流篩盤塔及脈動式篩盤塔。對於本發明之中間物萃取，後者為尤其較佳。

交叉流篩盤塔之示意圖展示於來源I之圖369c中。在其中，連續相自一個篩盤經由軸傳輸至下一篩盤，且由於兩個液相之間的質量密度差異，故僅使分散相強制穿過篩盤之通道孔(一般為孔，亦即環形通道口)且不斷再分散。

脈動式篩盤塔為具有能量輸入之萃取塔。兩相在其中傳輸穿過篩盤中之通道口(一般為孔，亦即環形通道口)。換言之，此處之篩盤不具有任何軸。因而，在向上之脈動衝程中，使較低比重相向上強制穿過篩盤之孔，且在向下衝程中，相應地使較高比重相向下強制穿過。在兩相中，塔中具有較低總組合體積之相通常構成分散相。所用脈動器通常為活塞泵。其通常在脈動式篩盤塔之下端且與塔內部流體連接。在脈動式篩盤塔中，活塞泵之置換器(活塞)的來回週期性移動使整個液體柱以振盪(脈動)方式上下移動，且衝程(振幅)不可小於篩盤之厚度且一般不大於兩個連續篩盤之間的距離的75%。以此方式，使兩個液相強制性週期性流過篩盤孔：較低比重之液相在向上衝程中，且

較高比重之液相在向下衝程中。由此週期性更新分散分佈。

作為整個液體柱之振盪向上及向下運動的替代，塔之篩盤自身亦可上下移動，如例如卡爾塔(Karr column)即為此情況。

最終，亦應強調亦可使用配備有持液填料(holdup packing)(例如配備有 Alpha PACK[®] DSP)作為分離內件的萃取塔進行水性中間物之本發明萃取。其為結構化填料，其中「分散板」(篩盤)安裝在上端或下端。若較高比重相構成分散相，則此板安裝在結構化填料之上端；若較低比重相為分散相，則此板安裝在結構化填料之下端。每兩個層疊安裝之結構化填料之間留有無內件之分離空間。在應用時，該等萃取塔亦宜以脈動式操作使用。

亦可以脈動方式操作僅具有散堆填料之塔及僅具有結構化填料之塔。在無降液管之篩盤塔的情況下，必須為脈動式操作。

出於將以溶解形式存在於水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III中之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛吸收至有機萃取劑中的目的進行水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III之本發明萃取通常不會伴有任何顯著放熱。在此背景下，無需控制萃取塔之溫度。在應用時，其一般在外部熱絕緣。在工業規模上，其宜由壁厚度為5 mm至20 mm之不鏽鋼製成。

提供水性萃取物料及有機萃取劑以進行萃取之溫度可在

1°C 至 80°C 範圍內。根據本發明，其較佳為 20°C 至 50°C，且更佳為 25°C 至 35°C。根據本發明，較佳在相同溫度下提供萃取物料及萃取劑以進行水性中間物之本發明萃取。在應用時，兩個溫度之間的差異不超過 20°C。通常，上述溫度差異為 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 15^\circ\text{C}$ 或 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 10^\circ\text{C}$ 。

當欲萃取水性中間物為已預先進行熱促進之 CO_2 釋放的水性中間物 III 時，根據本發明宜在其萃取前在間接熱交換器中使其冷卻。當有機萃取劑為隨後例如藉由精餾自移出且再循環至水性中間物之萃取操作中之有機萃取物移出的萃取劑時其亦適用。

在本發明方法中，提供至萃取塔之有機萃取劑的質量流率 M_0 [kg/h] 與提供至萃取塔之水性中間物(水性萃取物料)的質量流率 M_1 [kg/h] 的比率 $M_0:M_1$ 可為 0.1 至 10，宜為 0.1 至 5，較佳為 0.1 至 2 且更佳為 0.1 至 1。

適用於水性中間物之本發明萃取的萃取塔之理論板數可為 1 至 15。根據本發明，其較佳為 3 至 10 且更佳為 4 至 8。

通常，萃取塔中之蒸氣壓基本上為大氣壓力(約 1.01 巴)。

僅在使用相對揮發性有機萃取劑之情況下，萃取塔中之蒸氣壓顯著高於大氣壓力。然而，根據本發明，此程序為次佳。在液相中，壓力通常基本上為傳送壓力，其可高達 6 巴。

另外，來源 I 第 718 至 738 頁之評論相應地適用於水性中間物之本發明萃取。

出於自水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III萃取之目的，適用有機萃取劑基本上為在萃取條件(通常在 1°C 至 80°C 之溫度範圍中)下與水性中間物具有混溶間隙之所有有機溶劑。由此，適合有機萃取劑包括在 20°C 及標準壓力下於水中之溶解性小於10重量%、較佳小於7重量%、更佳小於5重量%且最佳小於1重量%的有機溶劑(在各情況下，所述量以所得溶液計)。

其中，較佳為如下有機萃取劑，其質量密度(kg/m^3)與(水性中間物之)欲萃取之萃取物料的質量密度(亦為 kg/m^3)相差 $\geq 10 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，較佳 $\geq 15 \text{ kg}/\text{m}^3$ 或 $\geq 25 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，更佳 $\geq 30 \text{ kg}/\text{m}^3$ 或 $\geq 40 \text{ kg}/\text{m}^3$ 且最佳 $\geq 50 \text{ kg}/\text{m}^3$ (基於萃取中所用之壓力及萃取中所用之溫度(萃取條件))。然而，一般而言，上述質量密度差異不超過 $300 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。其通常為 $\leq 250 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，在一些情況下甚至 $\leq 200 \text{ kg}/\text{m}^3$ 或 $\leq 150 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

另外，當在萃取條件下有機萃取劑之動態黏度小於欲萃取水性中間物之動態黏度時對於本發明方法為有利的。

當水性中間物為分散相且有機萃取劑為連續相時，此使兩相之間的傳質加速且最終使得對於相同分離結果所用之塔較短。

因此，根據本發明，在萃取條件下有機萃取劑之動態黏度 $\leq 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、較佳 $\leq 0.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 為較佳。一般而言，在萃取條件下，有機萃取劑之動態黏度不小於 $0.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。原則上，在萃取條件下，水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III之有機萃取劑的動態黏度可高達 $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。換言

之，適用萃取劑亦包括在萃取條件下動態黏度為 $>1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 或 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 至 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的萃取劑。

當在萃取條件下兩個液相之間的界面張力相對高時對於自水性中間物萃取醛更為有利。

當有機萃取劑不含任何胺基 $-\text{NH}_2$ 、任何磺基 $-\text{SO}_3$ 、任何羧基 $-\text{COOH}$ 或任何酸酐基團 $-\text{COOCO}-$ 時更為有利。另外，有機萃取劑應儘可能不與水在萃取條件下發生化學反應(亦即為水解穩定的)，且在水中或水性中間物I、水性中間物II或水性中間物III中具有最小溶解性。

在至此陳述之背景下，根據本發明適用於自水性中間物萃取醛之適用萃取劑包括：

- 芳族烴，例如苯及聯苯，
- 經烷基取代之芳族烴，例如甲苯、乙基苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯及異丙苯，
- 鹵化芳族烴，例如單氯苯、單溴苯及單氟苯，
- 石蠟烴(直鏈、分支鏈或環狀)，例如 C_6 至 C_{16} 烷烴(諸如己烷、庚烷、辛烷及環己烷)或 C_{10} 至 C_{14} 烷烴(諸如十四烷)，
- 工業烴(technical hydrocarbon)，諸如石油醚及汽油餾份，
- 鹵化石蠟烴，例如氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、二氯丙烷(例如1,3-二氯丙烷及1,2-二氯丙烷)及三氯乙烷，
- 芳族烴之烷基醚及芳基醚，例如2,4-二第三丁基苯酚、

2,6-二第三丁基苯酚、苯甲醚及二苯醚，

- 具有至少4個碳原子之脂族及環脂族醚，諸如乙醚、甲基第三丁醚、二異丙醚、二正丁醚及乙基第三丁醚，
- 芳族羰基化合物，諸如二苯甲酮，
- 具有至少5個碳原子之脂族及環脂族酮，諸如甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、甲基異戊基酮、二乙基酮、乙基丙基酮、乙基丁基酮、二異丙基酮、二異丁基酮、環己酮及三甲基環己酮，
- 脂族C₁-C₄單羧酸與C₁-C₆烷醇或環烷醇之較佳總共具有4至10個且更佳5至8個碳原子之酯，諸如甲酸異丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸環己酯、乙酸正己酯、丙酸異丁酯、丁酸異丁酯及異丁酸異丁酯，
- 鹵化烷醇及/或經芳基取代之烷醇，例如六氟-2-苯基-2-丙醇，

及

- 脂族、烯系及芳族二羧酸之二烷酯，例如順丁烯二酸二乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯及鄰苯二甲酸二乙酯。

應瞭解，用於本發明之相關目的的有機萃取劑亦可能為上述萃取劑之混合物。實例包括2,4-二第三丁基苯酚(40重量%)與2,6-二第三丁基苯酚(60重量%)之共熔混合物；70重量%至75重量%二苯醚與25重量%至30重量%聯苯之混合物；及如下混合物，其由70重量%至75重量%二苯醚與25

重量%至30重量%聯苯之混合物(該混合物可例如以Diphyl[®]購得)及以混合物計0.1重量%至25重量%鄰苯二甲酸鄰二甲酯組成。亦可使用長鏈單烷羧酸(例如2-乙基己酸、辛酸、壬酸及/或癸酸)作為適用於本發明目的之萃取劑。

在上述萃取劑中，出於本發明相關目的之較佳萃取劑為1,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷、1,1-二氯乙烷及2,4-二第三丁基苯酚與2,6-二第三丁基苯酚之共熔混合物。已發現在萃取測試中根據本發明尤其較佳之萃取劑為Diphyl、甲苯、氯苯、氟苯及苯。

因為萃取劑經選擇以使得在萃取時其對水性中間物中所存在之醛(亦即丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛(尤其後兩者))具有極佳吸收，而同時對丙烯酸及其共軛鹼具有極不良或零吸收，故出於該原因，在本發明之醛萃取過程中，通常亦存在於水性中間物中且化學上類似於丙烯酸之組分(亦即丙酸及其共軛鹼、甲酸及其共軛鹼以及乙酸及其共軛鹼)與丙烯酸及其共軛鹼一起保留於水相萃餘物中。

如對於產生水相萃餘物I或水相萃餘物III或水相萃餘物I與水相萃餘物II之混合物(此混合物可視情況在自由基聚合前進行CO₂釋放)所述執行的方法之後可直接進行自由基聚合方法，其使特定水相萃餘物中所存在之丙烯酸及其共軛鹼併入聚合物中(或者，特定水相萃餘物可在例如25°C之溫度下且在稀薄空氣覆蓋下以如文獻WO 2005/049543、DE-A 2006045089及DE-A 102006045088所述之相應方式儲存於儲存容器(儲存槽)中)。換言之，根據本發明產生之水

相萃餘物可直接用於製備自由基聚合物(藉由自由基引發獲得之聚合物)。在聚合之前、期間及/或之後，可進一步添加鹼金屬鹼、其水溶液(含水鹼金屬鹼)及/或水。

在各情況下，進行自由基聚合之反應混合物包含一定量之水相萃餘物及執行特定聚合所需之添加劑。

此等添加劑可視情況包含共聚單體(另一可能添加劑為冰丙烯酸(GAA))。其一般亦為除丙烯酸及其共軛鹼以外之較佳具有良好水溶性的單烯系不飽和化合物，例如甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸；所述酸之醯胺；所述酸之鹼金屬鹽；所述酸之銨鹽；丙烯酸之單羥基烷酯；甲基丙烯酸之單羥基烷酯；N-乙烯基甲醯胺等。

共聚單體亦可為具有水難溶性之單烯系不飽和化合物，諸如苯乙烯、一元醇之(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈及乙烯酯(諸如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯)。若以反應混合物中所存在之所有單體計水難溶性單體(自由基可聚合之至少單烯系不飽和化合物)之比例較高，則在自由基聚合過程中獲得例如水性聚合物分散液；若比例較低，則一般獲得聚合物水溶液。

通常，聚合反應混合物中除丙烯酸及其共軛鹼以外的單體的總量以所存在之單體的總量計 ≤ 40 mol%，或 ≤ 30 mol%，或 ≤ 20 mol%，或 ≤ 10 mol%，或 ≤ 5 mol%。

以上所述亦適用於出於製備超強吸收性聚合物之水溶液之目的的自由基聚合的情況，其中共聚單體之含量較佳較

低或小至趨於零。其為交聯因此基本上水不溶性之聚合物。

該等聚合物可藉助於自由基聚合之水性反應混合物獲得，該水性反應混合物除丙烯酸及其共軛鹼及視情況存在之所述共聚單體(其比例較佳較低且更佳小至趨於零)以外亦包含添加量較小之至少一種所謂核心交聯劑。後者為具有至少兩個烯系不飽和鍵之化合物。適合的核心交聯劑(亦稱作內部交聯劑)之實例為聚烷二醇之N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺、二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，其相對莫耳質量(以 ^1H 計)為100至1500；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷與每個OH基團1至8 mol環氧乙烷的至少二丙烯酸酯化或二甲基丙烯酸酯化反應產物，尤其三羥甲基丙烷與每個OH基團2至6 mol環氧乙烷的完全丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化反應產物；三烯丙胺及氯化四烯丙銨。適合的內部交聯劑之其他實例可見於先前技術中(例如 WO 2006/05373 第9頁及第10頁中及 WO 03/002623 及 DE-A 10220494中)。

一般而言，自由基聚合之水性反應混合物以其重量計包含0.001重量%至5重量%、較佳0.01重量%至2重量%的至少一種核心交聯劑。以聚合反應混合物中所存在之丙烯酸、其共軛鹼及共聚單體之莫耳總量計，反應混合物通常包含0.001 mol%至5 mol%、或0.005 mol%至2 mol%、較佳0.05 mol%至0.2 mol%的至少一種內部交聯劑(核心交聯劑)。

另外，水性反應混合物通常包含至少一種引發自由基聚

合之加成聚合引發劑(原則上，自由基聚合亦可例如藉由水性反應混合物上之電子束的作用引發)。所用聚合引發劑可為在聚合條件下分解為自由基的所有化合物，例如過氧化物、氫過氧化物、過氧化氫、過氧硫酸鹽、偶氮化合物及氧化還原引發劑。在許多情況下，宜使用不同聚合引發劑之混合物，例如過氧化氫與過硫酸鈉及/或過硫酸鉀之混合物。適合有機過氧化物為例如過氧化乙醯基丙酮、第三丁基氫過氧化物、過氧化二苯甲醯基及異丙苯氫過氧化物。其他適合自由基聚合引發劑可見於先前技術中(例如 WO 03/002623 第 17 頁及第 18 頁中及 DE-A 10220494 第 10 欄中)。適用之聚合引發劑亦為藉由電磁輻射作用誘導形成自由基的光引發劑。其可為 α -裂變劑(α -splitter)、攫氫系統(H-abstracting system)或疊氮化物。實例包括二苯甲醯衍生物。

通常，自由基聚合之反應混合物以其中所存在之丙烯酸、其共軛鹼、除此兩者以外之共聚單體及其共軛鹼以及核心交聯劑的總量計(亦即以所存在之單體的總量計)包含 0.001 重量%至 5 重量%、較佳 0.01 重量%至 5 重量%且更佳 0.05 重量%至 2 重量%的至少一種加成聚合引發劑。特定言之，具有所述組成之水性反應混合物的自由基聚合可例如如文獻 WO 2008/009599、EP-A 1237937、DE 60012108 T2、EP-A 0372706、WO 99/42494、WO 01/38402、WO 03/002623、US 2010/0041549 A1 及 WO 2006/053731 及此等文獻及本申請案中所引用的其他先前技術中詳述執行。

藉由自由基聚合一般獲得凝膠，其仍包含聚合反應周圍呈結合形式之水性介質。

藉由在通常80°C至250°C或120°C至200°C之溫度下乾燥凝膠且隨後研磨，獲得細小聚合物粉末，其已能夠超強吸收水溶液。

超強吸收劑之吸收及滯留特徵通常藉由使上述聚合物粉末粒子表面後交聯而進一步改良(參見DE-A 10220494)。適用表面後交聯劑包括可與粉末中所存在之聚合物的官能基(例如具有羧基及/或羧酸酯基)反應的化合物。通常，向聚合物粒子噴霧至少一種後交聯劑於惰性溶劑(諸如水、一元醇、多元醇或上述物質中之至少兩者之混合物)中之至少一種溶液。為引發或加速表面後交聯(例如引起表面後交聯之縮合反應)，使如所述噴霧之聚合物粒子表面保持在50°C至250°C、較佳115°C至190°C範圍內的溫度下。後交聯劑之實例包括多元醇(諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇及甘油)及二-N-羥甲基化合物及聚-N-羥甲基化合物(諸如亞甲基雙(N-羥甲基甲基丙烯醯胺))。其他適合後交聯劑可見於先前技術(參見例如WO 03/002623、WO 2006/053731、US 2010/0041549、US 2008/0119626及WO 2008/009599及此等文獻及本申請案中所引用的其他先前技術)中。

亦可如例如WO 2008/009599中所述藉由液滴聚合使水性反應混合物進行自由基聚合。此處之聚合及乾燥可彼此疊加。

由於在凝膠乾燥過程中及在後交聯過程中使用相對高溫(通常有另一氣流穿過凝膠乾燥區)，故以少量存在於根據本發明製備之水相萃餘物II或萃餘物III或水相萃餘物I與水相萃餘物II之混合物(其中每一者均形成自由基聚合之反應混合物的基礎)中的有機萃取劑通常在乾燥及/或後交聯過程中可自所形成之聚合物移除，因此在自由基聚合前自水相萃餘物移除該萃取劑內含物並非必不可少。

應瞭解，該預先移除亦可以相對簡單方式進行。一種方案為藉由吸附(例如藉助於活性碳作為吸附劑)移除根據本發明獲得之水相萃餘物中所存在的相對少量有機萃取劑。替代性方案為出於移除之目的藉由萃取自根據本發明獲得之水相萃餘物中移除以溶解形式保留於其中的(第一)有機萃取劑。在應用時，用於該目的之(第二)有機萃取劑宜為於水相萃餘物中之溶解性大大低於所存在之溶解於水相萃餘物中之(第一)有機萃取劑的有機溶劑。以溶解形式保留於水相萃餘物中之第一有機萃取劑隨後自其中吸收至第二有機萃取劑中。以此方式，如US-A 2008/0119626及US-A 2008/0161512所建議，水相萃餘物II或水相萃餘物III或水相萃餘物I與水相萃餘物II之混合物的有機萃取劑含量可容易地調節至以萃餘物之重量計1重量ppm至1000重量ppm之範圍。當然，該值亦可能略低於1重量ppm之下限。一般而言，1至3個理論板足以滿足此分離任務(1個理論板通常足夠)。可能的第二有機萃取劑之實例包括己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、環

己烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十二烷、二十三烷及二十四烷。

或者，然而，亦可利用如下實情：適合本發明之多種(第一)有機萃取劑在標準壓力下具有相對低沸點及/或與水形成少量相對低沸點之共沸物(可用蒸汽汽提)。

在兩種情況下，第一有機萃取劑均可藉由精餾自以溶解形式包含其之水相萃餘物移除(例如，甲苯可以此方式相對簡單地(亦即具有相對低能量消耗)移除，此使得甲苯為根據本發明尤其較佳之第一有機萃取劑)。

在應用時，宜在具有分離內件且僅具有汽提區段之精餾塔中執行精餾移除。用於此目的之分離內件原則上可為先前技術中已知用於精餾塔且在本文中已多次提及之所有分離內件。根據本發明，較佳使用雙流塔盤作為分離內件。

理論板數可在1至50範圍內變化。在應用時，其宜為5至20。孔徑(雙流塔盤中通道口之直徑)一般為8 mm至50 mm，較佳為10 mm至35 mm。塔盤通常等距離排列。塔盤間距通常為300 mm至800 mm，在許多情況下為400 mm至600 mm且通常為500 mm。舉例而言，在應用時，宜藉助於液體環式泵將汽提塔中之頂部壓力調節為在0.1巴至1巴範圍內的值(原則上，替代液體環式泵產生減壓(作為其替代方法)，在本文中總亦可使用蒸汽噴射器(蒸汽操作之噴射泵)或水噴射器(用液體水噴射流操作之噴射泵))。塔之底部壓力可相應地為0.1巴至5巴。水相萃餘物較佳在最上面之(理論)板處饋入塔中。可使用習知設計之內部及/或外

部間接熱交換器(例如羅伯特蒸發器(Robert evaporator)、強制循環殼管式傳熱器、強制循環殼管式快速傳熱器、板式傳熱器等;參見例如EP-A 854129)及/或夾套加熱(所用熱載體宜為用部分氧化之廢熱獲得的蒸汽)向分離塔之底部提供分離所需之熱能。較佳經由具有天然或強制循環之外部循環式蒸發器提供。尤其較佳使用具有強制循環(視情況快速循環)之外部循環式蒸發器。

極一般而言,在本發明方法中,在需要蒸發器之所有情況(丙烯酸及/或其共軛鹼由於其不當聚合趨勢而為潛在形成沈積物之物質)下,宜可使用薄膜式蒸發器(例如Luwa®或Sambay®或Sako® KV或Sako KH型薄膜式蒸發器)。在應用時,Sambay蒸發器宜尤其適用於本發明之目的。

適合本發明之傳熱器包括WO 2009/133042及DE-A 19539295中所述之傳熱器。

可能的底部溫度可為50°C至100°C。水相萃餘物可基本上在與其自水性中間物之醛萃取中取出相同之溫度下饋入。

使不剩餘第一有機萃取劑之水相萃餘物連續傳輸出汽提塔之底部,且如對於仍包含第一有機萃取劑之水相萃餘物已述輸送以對其進行儲存及/或輸送至自由基聚合之下游製程中。

氣相在最上面之(理論)板上冷凝。冷凝較佳藉由間接冷卻實施。此目的所需之間接熱交換器亦可能在汽提塔外部。在應用時,宜將所形成之冷凝物(其溫度可為例如

20°C 至 40°C) 饋入相分離器，其中分離相可分別傳輸出相分離器。使水相以回流形式再循環至汽提塔(較佳最上面之(理論)板)中。經汽提有機相可作為「新鮮」第一有機萃取劑再循環至醛萃取操作(醛萃取塔)中及/或進行焚化。在頂部冷凝時保持氣體形式之物料通常經由液體環式泵輸送至廢氣處理。在應用時，液體環式泵中所存在之操作液體宜為由水相及/或有機相形成的冷凝產物(操作液體之蒸氣壓愈低，則用液體環式泵可獲得的壓力愈低)。根據本發明，本發明方法中所用之液體環式泵宜如 DE-A 10143565 中所建議操作。

替代藉由間接熱交換向塔底提供所要分離能，分離能亦可藉由直接途徑藉由向底部液體中引入蒸汽提供。在此情況下，可能不需要間接蒸發器。出於此目的，可使用起始壓力為 1.5 巴至 100 巴之蒸汽(在穿過例如入口閥門進入汽提塔中時，蒸汽膨脹至內部塔壓)。其溫度可為 120°C 至 311°C。

一般不需要藉由使低壓縮性氣體(例如空氣、稀薄空氣、分子氮)自塔之底部至頂部額外流過精餾塔而進一步促進第一有機萃取劑汽提出以溶解形式包含其之水相萃餘物。另外，在外部熱絕緣下操作汽提塔。

在本發明之自水性中間物 II 或水性中間物 III 或水性中間物 I 及水性中間物 II 移除醛丙烯醛、苯甲醛及 2-糠醛的過程中獲得的有機萃取物 II 或有機萃取物 III 或有機萃取物 I 及有機萃取物 II 的情況下，在經濟上宜自其中再次移出其中所

存在之萃取劑且使其再循環至本發明之萃取操作中。根據本發明，此移出宜藉由在包含至少一個精餾區段及至少一個汽提區段之精餾單元中精餾執行。精餾單元可具有本身已知之設計。其通常組態為如由先前技術(參見例如 DE-A 10336386 及 DE-A 102010001228)已知的具有分離內件之精餾塔。原則上，此類適用分離內件包括常用於精餾之所有分離內件。其尤其包括塔盤、結構化填料及/或散堆填料。在質傳塔盤中，較佳為泡帽塔盤、篩盤(例如強制篩盤或噴淋篩盤(雙流塔盤))、浮閥塔盤(例如具有固定閥門或呈閥板塔盤之形式)及/或 Thormann 塔盤。在散堆填料中，尤其適合者為包含環狀填料、螺旋形填料、鞍形填料、拉西環、因托斯環或鮑爾環、貝爾鞍或英特洛克斯鞍、Top-Pak 等或編織填料的散堆填料。結構化填料最佳用作精餾塔之分離內件來精餾分離萃取物。其可為結構化及/或未結構化填料。未結構化填料為氣體可透容器中所存在之指定形狀主體之床。其可為環狀填料、圓柱狀填料、鞍形填料或其類似物。為在藉助於增加表面積而加強氣相-液相接觸的同時降低壓降，在許多情況下主體之側面破裂。此產生極複雜之結構，例如高流環(Hiflow ring)或高流鞍(Hiflow saddle)。

結構化填料在相對高之分離效能的同時一般具有相對低壓降。在該等填料之情況下，金屬織物或薄片摺疊及/或捲繞從而使得蒸氣及液體之偏轉加強且伴隨加強兩者之間的接觸。表面之其他結構化及孔的引入進一步增強填料表

面之可濕性與傳質。本發明之用於相關精餾分離之適合填料尤其為來自 Montz 的填料，例如 Montz B1 型、A3 型、BSH 型、M 型及 MN 型結構化填料。

可經由習知設計之內部及/或外部間接熱交換器(例如薄膜式蒸發器、羅伯特蒸發器、強制循環殼管式傳熱器、強制循環殼管式快速傳熱器、板式傳熱器等；參見例如 EP-A 854129)及/或經由夾套加熱(所用熱載體宜為用部分氧化之廢熱獲得的蒸汽)向精餾塔之底部提供精餾分離所需之熱能。在使用具有相對大塔橫截面之精餾塔的情況下，建議使用以串聯方式或並聯方式連接的數個蒸發器(間接傳熱器)。在此情況下，較佳同時操作 2 至 4 個間接熱交換器(蒸發器)。根據本發明此處較佳使用強制循環快速蒸發器。

在方法技術上，根據本發明較佳之兩種極限情況可彼此進行比較。在第一情況下，用於水性中間物之醛萃取的有機萃取劑(例如 Diphyl®)在標準壓力(1.01 巴)下的沸點高於相同壓力下之苯甲醛。

在此情況下，向精餾塔中間部分或中間部分以下(但至少在塔底以上 2 個(一般高達 5 個)理論板(其為精餾塔最下方內件以下的空間))連續提供連續傳輸出醛萃取操作之有機萃取物。因為已述之醛萃取在相對中等溫度下執行，故在應用時，宜使包含溶解形式之醛的有機萃取物在其自萃取至精餾塔之途徑中傳輸穿過間接傳熱器來提高其溫度。宜將溫度提高至基本上對應於精餾塔之饋料點處所存在的值。舉例而言，此溫度可在 160°C 至 190°C 範圍內或在

170°C 至 180°C 範圍內。根據本發明，同時傳輸穿過間接傳熱器的流體熱載體較佳為傳輸出精餾塔之底部液體。其為在精餾塔中基本上去除不希望之醛的有機萃取劑。在本發明之精餾中，其可在 170°C 至 200°C 之溫度下傳輸出精餾塔之底部。隨後其可在 120°C 至 130°C 之溫度下離開上述間接傳熱器。為補償所遭受之萃取劑損失，離開間接傳熱器之萃取劑流可用新鮮有機萃取劑補充，隨後再循環至水性中間物之醛萃取操作中。進一步對於製冷劑(例如水)進行間接熱交換可在返回路徑中進一步降低萃取劑之溫度。應瞭解，將提供至精餾塔之有機萃取物加熱及將傳輸出萃取塔底之經純化有機萃取劑冷卻亦可在空間上分離之間接熱交換器中用替代性熱載體或製冷劑(例如蒸汽或水)執行。

在應用時，在所述情況下移除精餾醛宜在用液體環式泵降低之塔頂壓力下執行。此壓力可為例如 50 毫巴至 150 毫巴或 70 毫巴至 140 毫巴。液體環式泵之適用操作液體可為例如冷凝產物或經水稀釋之冷凝產物。底部壓力根據頂部壓力、分離塔內件之數目及類型及精餾之流體動力學要求產生，且通常為 150 毫巴至 250 毫巴或 160 毫巴至 200 毫巴。一般而言，在精餾單元中(精餾塔中)5 至 10 個理論板足夠。

到達塔頂之低沸物流可例如在間接熱交換器中間接冷凝(所用冷卻劑可為例如表面水)，其本身為熟習此項技術者已知且不受限於任何特定限制，及/或例如在組態為噴霧冷卻器之驟冷裝置中直接冷凝。其較佳藉由直接冷卻實施。出於此目的，藉助於間接熱交換器將已冷凝之低沸物

餾份冷卻(通常冷卻至 20°C 至 50°C 之溫度)且在蒸氣中在高於取出點處將經冷卻冷凝物噴霧。

此噴霧可在另一裝置中或在精餾單元(精餾塔)自身中實施。在於精餾單元中噴霧之情況下，取出點宜組態為收集塔盤。亦可分數階段執行低沸物流之直接冷凝，較佳沿向上方向溫度降低。改良經冷卻冷凝物與蒸氣之混合的內件可提高直接冷卻之效果。出於此目的之適用內件包括本文中已述之所有分離內件。

將所形成之低沸物冷凝物之一部分(其包含不期望之醛)自精餾分離饋送以對其進行處理。另一部分在精餾單元中(精餾塔中)用作回流。回流液體之溫度通常為 20°C 至 50°C 。通常經由液體環式泵輸送在頂部冷凝時保持氣體形式之組分以進行廢氣處理。

在方法技術上，在根據本發明較佳的第一極限情況的一改良實施例中，精餾單元之精餾區段應組態為側取塔。換言之，使積聚在塔頂與載有醛之有機萃取物於精餾塔中的饋料點之間的收集塔盤上之(回流)液體之一部分自其中作為醛出口傳輸出精餾塔。

在一個實施例中，隨後仍到達塔頂之低沸物流中僅作為回流液體所要之相對小部分組分(其存在於低沸物流中且在標準壓力(1.01巴)下之沸點為 $\geq 0^{\circ}\text{C}$)可藉由如剛剛所述之直接及/或間接冷卻冷凝出。在此情況下，包含丙烯酸之剩餘殘餘氣體流可再循環(例如由液體環式泵壓縮傳送)至至少一個來自由吸收區I、冷凝區I、吸收區II、視情況存

在之冷卻區及視情況存在之冷凝區II組成之群的區域中。在應用時，宜主要或僅僅再循環至吸收區II中。為避免不期望之冷凝，氣流可藉由在液體環式泵上游進行間接熱交換而加熱。

在另一實施例中，藉由直接及/或間接冷卻使存在於仍到達塔頂之低沸物流中且在標準壓力下沸點 $\geq$ °C的組分以相對定量方式冷凝出。所得冷凝物僅一部分用作精餾塔之回流液體(經由液體環式泵提供保持未冷凝形式之殘餘流以進行廢氣處理)。根據本發明，宜使所形成之冷凝物包含丙烯酸的另一部分傳輸至至少一個來自由吸收區I、冷凝區I、吸收區II、視情況存在之冷卻區及視情況存在之冷凝區II組成之群的區域中。在應用時，宜主要或僅僅將其提供至吸收區I中。再循環至吸收區I中宜用作吸收劑I或作為另一吸收劑流。所示再循環操作模式可使丙烯酸損失達最小。在所描述之所有情況下，精餾塔之汽提區段可在外部痕量加熱下操作以避免內部塔壁上不期望之丙烯酸冷凝。

在根據本發明較佳之第二極限情況下，用於水性中間物之醛萃取的有機萃取劑(例如甲苯)在標準壓力(1.01巴)下的沸點低於相同壓力下之丙烯酸。

在此情況下，向精餾塔之中間區段或中間區段以上(但至少至少在塔頂以下2個(一般高達5個)理論板)連續提供連續傳輸出醛萃取操作之有機萃取物。亦宜在基本上提高至精餾塔之饋料點處所存在之溫度的溫度下饋入。在塔頂，較佳

亦調節低於標準壓力之工作壓力(其可通常(亦宜用液體環式泵設定)在70毫巴至250毫巴範圍內)。底部壓力根據頂部壓力、分離塔內件之數目及類型及精餾之流體動力學要求產生，且通常為200毫巴至350毫巴。一般而言，在精餾單元中(精餾塔中)5至10個理論板足夠。在精餾塔之頂部，以與其他已述極限情況之情況下相同的方式，存在於進入之低沸物流中且在標準壓力(1.01巴)下沸點為 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ 之溫度的組分實質上自其中冷凝出。

將未冷凝組分作為廢氣流(其構成另一丙烯醛出口)經由液體環式泵提供以進行廢氣處理(例如藉由焚化)。將所形成冷凝物之一部分(其基本上不含醛)用作精餾塔之回流液體。所形成冷凝物之另一部分(其基本上由有機萃取劑組成)可直接作為「新鮮」萃取劑再循環至水性中間物之醛萃取操作中。其中所存在之丙烯酸內含物並不造成麻煩。

連續傳輸出塔底之底部液體以富集形式包含不期望之醛且可直接處理(例如藉由焚化)。原則上，或者可至少部分輸送包含沸點高於丙烯酸之醛以及丙烯酸的底部液體以自傳輸出吸收區I且不用於冷卻來自部分氧化區之產物氣體混合物的被吸收物I進行下述丙烯酸回收。亦應強調在所描述之所有精餾變化形式中，此時可使空氣或稀薄空氣自底部向上傳輸穿過精餾塔以抑制聚合。亦應指出，在所述第二極限情況之情況下，可類似於DE-A 10138101中所示之程序藉由在精餾處理前向包含溶解形式之醛的有機萃取物添加至少一種醛清除劑來促進醛與有機萃取劑之間的精

餾分離。此醛清除劑藉由與醛發生化學反應使醛轉化為沸點為甚至更高溫度之化合物。此類適用醛清除劑包括具有至少一個一級胺基之氮化合物(一個實例為胺基胍碳酸氫鹽，其為尤其較佳醛清除劑)。

基於文獻 DE-A 102007055086、DE-A 10336386、WO 2009/133042、WO 2004/035514及WO 00/53560中所揭示之再解離方法，在本發明程序中不宜輸送傳輸出吸收區I且不僅包含高沸物苯甲酸、順丁烯二酸、鄰苯二甲酸及其酸酐而且包含丙烯酸且不用作直接冷卻部分氧化區中所形成之產物氣體混合物的冷卻液的被吸收物I流以直接對其進行處理。實際上，根據本發明，宜輸送傳輸出吸收區I之被吸收物I的此部分至回收單元以回收其中以單體形式或自身邁克爾加合物形式存在的丙烯酸。

所用回收單元可為包含分離內件或無分離內件之任何分離空間。在一簡單實施例中，使用可配備有本身已知之分離內件的回收塔。一般而言，此處1至2個理論板足夠。由於分離任務相對簡單，故亦可能無需內件及回流液體。

將被吸收物I饋入(由泵傳送)回收塔之下部區域，較佳直接饋入塔底。底部溫度宜調節為在140°C至230°C範圍內的值，較佳在160°C至210°C範圍內的值。可經由習知設計之內部及/或外部間接熱交換器(參見WO 2009/133042)及/或經由夾套加熱提供熱。較佳為具有天然或強制循環之外部循環蒸發器。尤其較佳為具有強制循環之外部循環蒸發器，例如強制循環快速蒸發器(強制循環快速傳熱器)。出

於此目的，亦可使用薄膜式蒸發器。

回收塔頂部之壓力可設定為低於標準壓力(1.01巴)之值或高於標準壓力之值(其一般不超過2巴且不小於200毫巴)。回收單元中之滯留時間應為0.5小時至3小時。可使包含丙烯酸且在回收塔中轉化為氣相之低沸物餾份直接傳輸(亦即不形成回流液體)至吸收區I中。當將塔頂之壓力調節為高於標準壓力之值時，低沸物餾份之傳送通常由自生壓力承擔。然而，若在本發明方法中傳輸出部分氧化區之產物氣體混合物在提供至吸收區I中前在冷卻區中冷卻，則上述低沸物餾份較佳與產物氣體混合物一起傳輸至此冷卻區中。保留於塔底中之高沸物餾份排出且輸送以進行焚化。於塔底之滯留時間較佳經由底部殘餘物之黏度調節(底部較佳具有橫截面減小之收斂管道(參見EP-A 1095685))，以使取出之底部液體仍可泵送。更佳地，底部液體係以規則間隔排出且經輸送以例如藉由焚化處理。為獲得更佳可傳送性，可用親水性液體(諸如有機酸(例如乙基己酸、丙酸))或烷醇(諸如乙醇或甲醇)或諸如二甲基甲醯胺之液體稀釋取出之底部液體。

如WO 2004/035514、DE-C 2407236、WO 2010/066601、WO 2009/133042、WO 2008/077767及WO 00/53560所述，根據本發明，宜藉由添加促進單體丙烯酸自二丙烯酸(邁克爾加合物)再解離之活性化合物(裂解催化劑)執行丙烯酸回收。可將其直接引入回收塔之底部。或者，亦可將其添加至被吸收物I之提供至丙烯酸回收操作之部分中。適合

本發明之再解離催化劑為例如 KOH、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、NaOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、LiOH、 Li_2CO_3 及 $CaCO_3$ 。適合本發明之其他再解離催化劑尤其為弱有機或無機布朗斯特酸(例如磷酸、硼酸、甲酸或乙酸)之鹼金屬及/或鹼土金屬鹽。由此，換言之，適合的再解離催化劑尤其為鹼金屬及/或鹼土金屬磷酸鹽、硼酸鹽、甲酸鹽及乙酸鹽。然而，該等再解離催化劑亦可為四級銨鹽、三級胺或該三級胺與布朗斯特酸之鹽。其中，較佳為WO 2008/077767所建議之催化劑。再解離催化劑較佳經選擇，以使其可溶於在所選回收條件下自回收塔之底部排出之底部液體中。根據US-A 4293347，鄰苯二甲酸二烷酯之存在亦對相關再解離具有有利作用。

如US-A 5733075及DE-A 4101879中所述，丙烯酸寡聚物之再解離原則上亦可在不添加裂解催化劑下(亦即基本上僅在加熱下)執行。根據本發明，此程序為較佳。然而，亦可使用酸性裂解催化劑。此類適用催化劑包括十二烷基苯磺酸、對甲苯磺酸、硫酸或JP-A 178949之固體酸性催化劑。在應用時，亦宜使包含分子氧之氣體(例如空氣或稀薄空氣)流過回收單元。在一尤其簡單實施例中，回收單元亦可為配備有夾套(出於可加熱性之原因)且上面具有防護板之攪拌反應器(例如填充有拉西環之短塔)，藉助於該攪拌反應器，包含丙烯酸之低沸物流以氣體形式且在無回流下移出，且直接再循環至部分氧化之產物氣體混合物的吸收區I中及/或冷卻區中。

原則上，可對丙烯酸回收塔中所得之低沸物餾份進行逆向流精餾，該操作在WO 2004/035514之方法中必不可少。然而，本發明程序之一個特定優勢為可能無需該逆向流精餾。

通常，回收單元亦由奧氏體鋼(austenitic steel)、較佳材料1.4571(根據DIN EN 10020)製成。

應瞭解，在本發明方法中，所有方法步驟，尤其在其中涉及包含丙烯酸及/或其共軛鹼之液相時，均在添加阻止丙烯酸及/或其共軛鹼之不當(過早)自由基聚合的聚合抑制劑下執行。此類適用聚合抑制劑包括在本申請案中作為先前技術引用之文獻中建議作為丙烯酸之聚合延遲劑的所有抑制劑系統。其尤其包括烷基酚，諸如鄰甲酚、間甲酚及對甲酚(甲基苯酚)、2-第三丁基-4-甲基苯酚、6-第三丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、2-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2,4-二第三丁基苯酚、2-甲基-4-第三丁基苯酚、4-第三丁基-2,6-二甲基苯酚及2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基苯酚)；羥基苯酚，諸如氫醌、2-甲基氫醌、2,5-二第三丁基氫醌、兒茶酚(1,2-二羥基苯酚)及苯醌；胺基苯酚，例如對胺基苯酚；亞硝基苯酚，例如對亞硝基苯酚；烷氧基苯酚，例如2-甲氧基苯酚、2-乙氧基苯酚、2-異丙氧基苯酚、4-甲氧基苯酚(MEHQ=氫醌單甲醚)、單第三丁基-4-甲氧基苯酚或二第三丁基-4-甲氧基苯酚；生育酚，例如鄰生育酚；N-氧基，諸如4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶N-氧基(4-OH TEMPO)及4-乙醯氧基-

2,2,6,6-四甲基哌啶N-氧基；芳族胺或苯二胺，例如N,N-二苯胺及N-亞硝基二苯胺；羥胺，例如N,N-二乙基羥胺；磷化合物，例如三苯基磷、亞磷酸三苯酯、次磷酸及亞磷酸三乙酯；硫化合物，例如二苯硫醚、亞甲基藍及啡噻嗪(PTZ)，在各情況下視情況與一或多種金屬鹽(例如銅、錳、鈾、鎳及鉻之氯化物、二硫胺基甲酸鹽、硫酸鹽、水楊酸鹽及乙酸鹽)組合。應瞭解亦可使用所述聚合抑制劑之混合物。亦可使用DE-A 102010042216中建議用於抑制丙烯酸聚合之方法。根據本發明(尤其在使用MEHQ之情況下；因為在連續方法中其經長時間消耗，故必須連續補充)，一般宜使用分子氧作為共抑制劑。本發明方法之主要步驟宜在相對低溫下執行(例如吸收區I及吸收區II、冷凝區I、醛萃取、冷卻區、自水相萃餘物精餾移出萃取劑)。其有利之處在於在此等方法步驟中使用MEHQ作為過程抑制劑通常足夠(在根據本發明視情況另外操作之冷凝區II中，一般可能完全無需主動抑制，因為操作溫度與丙烯酸含量通常均足夠低)。另外，所用聚合抑制劑之量(其可由DE-A 10336386及DE-A 10220494中之建議指導)可保持相對低。其有利之處在於，在隨後於有效起始之自由基聚合中使用根據本發明製備之「即用混合物」(例如水相萃餘物III)的情況下，僅以極少量存在於「即用混合物」中之聚合抑制劑不再能夠在可感覺程度上造成麻煩。仍以溶解形式存在於「即用混合物」中之分子氧可在任何該主動抑制自由基聚合前用分子氮置換。在必須使用高溫之方

法步驟中，根據本發明，宜用PTZ共穩定或僅用PTZ穩定(例如在丙烯酸回收單元中或在自有機萃取物移出沸點(在標準壓力下)低於苯甲醛之萃取劑時)。一般而言，由於PTZ之高沸點，不存在將由此使用之啡噻嗪夾帶至目標產物水溶液中的風險。若例如在冷凝區I中使用PTZ共抑制，則其一般亦不會進入水性目標產物中，因為其在醛萃取時基本上被定量吸收至有機萃取劑中。4-OH TEMPO亦宜適用於在水溶液之情況下與在有機溶液之情況下共抑制。因為其比MEHQ更易揮發，故其在汽提保留於水相萃餘物II、水相萃餘物III或水相萃餘物I與水相萃餘物II中且在其他用途中造成麻煩的有機萃取劑的過程中通常亦被汽提，且再用於萃取劑再循環之過程中。

在本發明方法中，部分氧化區之反應氣體輸入混合物的至少一種C₃前驅化合物尤其為丙烷、丙烯、丙烯醛、丙酸、丙醇、丙醛及/或甘油。根據本發明，C₃前驅化合物尤其較佳為丙烯。

在本發明方法中，反應氣體輸入混合物中至少一種C₃前驅化合物之比例可例如在4體積%至20體積%或5體積%至15體積%或6體積%至12體積%範圍內。

通常，根據至少一種C₃前驅化合物部分氧化為丙烯酸之反應的化學計量，部分氧化區之反應氣體輸入混合物包含過量分子氧以再氧化一般氧化性催化劑。總體而言，部分氧化區之反應氣體輸入混合物的組成一般較佳經調節以使反應條件下不存在可燃混合物(參見例如 DE-A

10232482)。

另外，部分氧化區中非均相催化之部分氣相氧化製備丙烯酸的方法可如先前技術(參見例如 DE-A 10220494 第 14 欄)中所述執行。一般而言，部分氧化區之反應氣體輸入混合物包含以其體積計至少 1 體積 % 水。通常，反應氣體輸入混合物之水含量以相應標準計為 2 體積 % 至 30 體積 %。

當 C₃ 前驅化合物為丙烯醛時，例如非均相催化之部分氣相氧化製備丙烯酸可例如如文獻 EP-A 609750、EP-A 700893、WO 00/53559、DE-A 4442346、WO 2004/108267、DE-A 10325488、DE-A 102004021763、DE-A 102004021763 及 WO 2008/104577 中所述執行。

當 C₃ 前驅化合物為甘油時，例如非均相催化之部分氣相氧化製備丙烯酸可例如如文獻 WO 2007/090991、WO 2006/114506、WO 2006/073160、WO 2006/114506、WO 2006/092272 及 WO 2005/073160 中所述執行。

當 C₃ 前驅化合物為丙烷時，例如非均相催化之部分氣相氧化製備丙烯酸可例如如文獻 EP-A 608838、DE-A 19835247、DE-A 10245585、DE-A 10246119、DE-A 102007029053 及 DE 60124481 T2 及此等文獻中所引用之先前技術中所述執行。

根據本發明較佳之 C₃ 前驅化合物為丙烯。亦已建議藉由在部分氣相氧化之上游使丙烷去氫及/或氧化去氫獲得作為 C₃ 前驅化合物之丙烯，隨後在去氫反應中未轉化之丙烷伴隨下將所形成之丙烯提供至非均相催化之部分氧化生成

丙烯酸的反應中。在此情況下，在非均相催化之丙烯部分氧化中，丙烷構成惰性稀釋氣體，因此其亦為部分氧化區中所產生之產物氣體混合物之一部分。

當本發明程序適用於該不僅包含丙烯酸而且尤其包含丙烷之產物氣體混合物時，將獲得仍包含此丙烷之殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III。

根據本發明，宜使該包含丙烷之殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III隨後至少部分不再循環至部分氧化區之反應氣體輸入混合物中，而是再循環至其上游所連接之丙烷經非均相催化之部分去氫及/或氧化去氫產生丙烯的反應氣體輸入混合物中。在此情況下發現可在本發明之吸收區II中洗滌殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III而使其可基本上不含CO₂尤其有利(尤其在本發明之使用高比率MR*製備水性中間物III之情況下)。

本發明方法在於C₃前驅化合物為「丙烯」之情況下部分氧化區前具有上游的丙烷經非均相催化之部分去氫產生丙烯時尤其有利，其中在丙烷非均相催化之部分去氫中獲得部分氧化區中所要之丙烯且使由此獲得之丙烯不經移除伴隨其之殘餘丙烷而自其中傳輸至部分氧化區中。

因此，在如下情形下產生較佳程序：該等情形包括在DE-A 10245585、DE-A 10246119、WO 01/96270、WO 01/96271、WO 2006/2703、DE-A 102004032129、DE-A 102005013039、DE-A 102005056377、DE-A 102005057197、DE-A 102006024901及DE-A 102005022798之方法中，整合

於此等方法中之自丙烯部分氧化之產物氣體混合物移出丙烯酸的方法替換為本發明之移出方法(尤其殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III在本發明之吸收區II中進行洗滌而使其基本上不含CO₂的方法)時的情形。

當本發明方法為丙烯經非均相催化之部分氧化生成丙烯酸時，根據DE-A 102004021764，所用丙烯源可尤其為聚合物級丙烯或化學級丙烯。

根據文獻EP-A 257565及EP-A 253409，當反應氣體輸入混合物包含作為惰性稀釋氣體之蒸汽時，丙烯經非均相催化之部分氣相氧化生成丙烯酸之反應中副產物乙酸的形成尤其顯著(相反地，不含蒸汽之反應氣體輸入混合物能夠降低乙酸副產物形成)。

因此，發現尤其在除4體積%至20體積%丙烯、或5體積%至15體積%丙烯、或6體積%至12體積%丙烯以外，部分氧化區之反應氣體輸入混合物包含至少($\geq$)1體積% H₂O、或 $\geq$ 2體積% H₂O、或 $\geq$ 3體積% H₂O、或 $\geq$ 4體積% H₂O、或 $\geq$ 5體積% H₂O、或 $\geq$ 7體積% H₂O、或 $\geq$ 9體積%或 $\geq$ 15體積% H₂O、或 $\geq$ 20體積%蒸汽時，本發明程序為有利的。一般而言，丙烯部分氧化之反應氣體輸入混合物的蒸汽含量應不超過($\leq$)40體積%，通常不超過($\leq$)30體積%。

由文獻WO 2007/074045及WO 2007/074044亦已知，當用於丙烯部分氧化成丙烯酸之丙烯源仍包含少量環丙烷時，在丙烯經非均相催化之部分氧化生成丙烯酸之反應中丙酸副產物形成尤其顯著(相反地，小至趨於零的環丙烷

含量能夠降低丙酸副產物形成)。

因此，發現尤其在部分氧化區之反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含>0至3 mol%環丙烷時，本發明程序為有利的。

換言之，例如在反應氣體輸入混合物包含以其中所存在之丙烯的莫耳量計10莫耳ppb至3 mol%、或50莫耳ppb至2 mol%、或100莫耳ppb至1 mol%、或1莫耳ppm至8000莫耳ppm、或10莫耳ppm至5000莫耳ppm、或100莫耳ppm至3000莫耳ppm、或200莫耳ppm至2500莫耳ppm、或300莫耳ppm至2000莫耳ppm、或400莫耳ppm至1500莫耳ppm、或700莫耳ppm至1300莫耳ppm環丙烷時為，本發明方法為尤其適合的。

JP-A 11-35519及WO 01/96270中教示在丙烯之非均相催化之氣相部分氧化中影響丙酸副產物形成的其他因素。

亦可藉由DE-A 102004021764中所揭示之後置反應器操作模式降低丙烯經非均相催化之氣相部分氧化生成丙烯酸之反應中的副產物形成。

另外，在本發明方法中，部分氧化區中執行的丙烯經非均相催化之部分氣相氧化生成丙烯酸的反應可如先前技術中(例如文獻DE-A 10353014、WO 2004/007450、DE-A 10360396、DE-A 10336386、DE-A 10313208、DE-A 10313209、DE-A 10351269、DE-A 102004021764、EP-A 990636、EP-A 1106598、DE-A 102004025445、DE-A 102005009891、WO 2007/082827、WO 2004/085369、WO

00/53557、WO 00/53558、DE-A 19927624、DE-A 19948248、DE-A 1995516、DE-A 19955176、WO 2007/074045及WO 2007/074044中)所述執行。

換言之，在丙烯經非均相催化之部分氣相氧化生成丙烯酸之情況下，本發明方法之部分氧化區通常包含兩個反應階段1及2(「第一」反應階段及「第二」反應階段)。在第一反應階段中，丙烯基本上部分氧化成丙烯醛，且在第二反應階段中，第一反應階段中所形成之丙烯醛(通常不自第一反應階段之產物氣體混合物預先分離)基本上部分氧化成丙烯酸。兩個反應階段可在單個反應器(例如所謂的兩區域殼管式反應器(或「單個反應器」)，如例如US-A 4256783中所詳述)中或在兩個空間上連續連接(排列)之反應器(例如殼管式反應器，如例如文獻DE-A 4431957及DE-A 4431949所述)中實施，其中反應器中饋有非均相催化之氣相部分氧化所需之催化劑。第一反應階段通常具有第一催化劑床(例如固定催化劑床)，其中之催化劑具有至少一種包含Mo、Fe及Bi之多金屬氧化物作為活性組合物。第二反應階段一般具有第二催化劑床(例如固定催化劑床)，其中之催化劑具有包含Mo及V之多金屬氧化物作為活性組合物。

然後通常以一定方式執行部分氧化以使包含丙烯、分子氧(較佳莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1)及至少一種除 CO_2 及蒸汽以外的惰性稀釋氣體的反應氣體輸入混合物1(其為提供至部分氧化區之反應氣體輸入混合物)首先在高溫(其通常在 $250^\circ C$

至490°C範圍內、較佳在270°C至450°C範圍內或在280°C至420°C範圍內且更佳在300°C至380°C範圍內)下傳輸穿過第一反應階段之第一催化劑床，從而在反應氣體輸入混合物1穿過第一催化劑床之單程中形成 ≥ 80 mol%或 ≥ 90 mol%之丙烯轉化率。之後，可視情況降低離開第一反應階段之產物氣體混合物1之溫度(此可藉由直接冷卻、藉由間接冷卻或藉由直接冷卻與間接冷卻進行)，且可視情況將分子氧或惰性氣體(其可包含CO₂及/或蒸汽及/或不同於該等氣體的惰性氣體)或惰性氣體與分子氧之形式的第二氣體添加至產物氣體混合物1中。隨後，使作為反應氣體輸入混合物2的包含丙烯醛、分子氧(較佳莫耳O₂:C₃H₄O比率 ≥ 0.5)、蒸汽及至少一種除CO₂及蒸汽以外的惰性稀釋氣體的產物氣體混合物1在高溫(其通常在180°C至390°C範圍內、較佳在200°C至370°C範圍內或在200°C至320°C範圍內，且更佳在220°C至300°C範圍內)下傳輸穿過第二反應階段之第二催化劑床，從而在反應氣體輸入混合物2穿過第二催化劑床之單程中形成 ≥ 80 mol%或 ≥ 90 mol%之丙烯醛轉化率。一般而言，上述丙烯轉化率應為 ≤ 99.9 mol%或 ≤ 99.8 mol%，且上述丙烯醛轉化率應為 ≤ 99.99 mol%或 ≤ 99.98 mol%。

在本發明方法中，離開第二反應階段且包含所形成之丙烯酸(目標產物)的產物氣體混合物2構成部分氧化區中所形成之產物氣體混合物。

一般而言，反應氣體輸入混合物1中所存在之分子氧與

此混合物中所存在之丙烯的莫耳比應為 ≥ 1 且 ≤ 3 。此比率通常為 ≥ 1.3 且 ≤ 2.5 ，通常在 ≥ 1.5 至 ≤ 2.3 範圍內。

反應氣體輸入混合物2中分子氧之量通常使得反應氣體輸入混合物2中所存在之分子氧與此混合物中所存在之丙烯醛的莫耳比為 ≥ 0.5 至 ≤ 2 ，通常為 ≥ 0.75 至 ≤ 1.5 。

當產物氣體混合物2仍包含高達5體積%或高達3體積%分子氧時為有利的。

除仍存在於殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III中且視情況以循環氣體模式再循環至部分氧化區中的分子氧以外(在部分氧化過程中未轉化之丙烯亦作為殘餘氣體混合物II或殘餘氣體混合物III之一部分再循環)，用於反應氣體輸入混合物1或反應氣體輸入混合物2中所存在之分子氧的來源通常為空氣。然而，亦可使用去除分子氮之空氣或純分子氧作為氧源。

一般而言，在本發明方法中，反應氣體輸入混合物1包含3體積%至25體積%、在許多情況下5體積%至20體積%且通常6體積%至13體積%丙烯。

反應氣體輸入混合物1之蒸汽含量可為 ≥ 0 體積%至40體積%，通常1體積%至25體積%、或3體積%至15體積%、或5體積%至10體積%。

另外，反應氣體輸入混合物1通常包含至少一種除 CO_2 及蒸汽以外的來自由 N_2 、 CO 、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的惰性稀釋氣體，其比例以反應氣體輸入混合物1之體積計為30體積%至90體積%，通常為40體積%至90

體積%，較佳為50體積%至85體積%或60體積%至85體積%，且更佳為70體積%至85體積%或75體積%至85體積%。

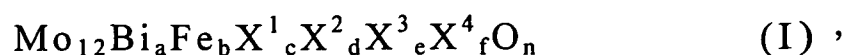
應瞭解，反應氣體輸入混合物1亦可能已包含CO₂作為惰性稀釋氣體。然而，根據本發明，其比例以反應氣體輸入混合物1之總體積計宜不超過20體積%、或不超過15體積%或不超過10體積%，較佳不超過7體積%，且更佳不超過5體積%或不超過4體積%。應瞭解，反應氣體輸入混合物1中之CO₂含量亦可能超過上述值。

當反應氣體輸入混合物1包含高比例(以體積計)之CO₂時，至少一種除CO₂及H₂O以外的惰性稀釋氣體的比例(以體積計)可能相對較小。在極端情況下，其可能小於1體積%或甚至小於0.1體積%。然而，根據本發明，其不應小至趨於零。換言之，CO₂亦可能為反應氣體輸入混合物1中除H₂O以外的最主要惰性氣體。然而，根據本發明，該方法為次佳。

舉例而言，文獻WO 2007/074045及WO 2007/074044中所詳述之反應氣體輸入混合物1的所有組成亦適用於本發明方法。

適用於第一反應階段且活性組合物為至少一種包含Mo、Fe及Bi的多金屬氧化物的催化劑可見於所引用之先前技術(例如WO 02/24620及DE-A 19855913)中。

多種包含Mo、Fe及Bi之多金屬氧化物活性組合物可由通式I概述



其中變數各如下定義：

X^1 = 鎳及/或鈷，

X^2 = 鉍、鹼金屬及/或鹼土金屬，

X^3 = 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、鉛及/或鎢，

X^4 = 矽、鋁、鈦及/或鋇，

a = 0.5至5，

b = 0.01至5，較佳為2至4，

c = 0至10，較佳為3至10，

d = 0至2，較佳為0.02至2，

e = 0至8，較佳為0至5，

f = 0至10，及

n = 由I中非氧元素之價數及頻率確定之數值。

尤其在其以本身已知之方式(參見例如DE-A 4 023 239)獲得且例如大體上成形而得到球體、環狀物或圓柱體或根據本發明以蛋殼催化劑(eggshell catalyst)(亦即塗佈有活性組合物之預成形惰性載體)之形式使用時為上述情形。應瞭解，在其以粉末形式用作第一反應階段之催化劑(例如在流體化床反應器中)時亦為陳述之情形。

原則上，通式I之活性組合物一般以簡單方式藉由自其元素組分之適合來源獲得組成對應於其化學計量之極精細、較佳細粉狀乾燥混合物且在350°C至650°C之溫度下煅燒而製備。煅燒可在惰性氣體下或在氧化氛圍下(例如在空氣(惰性氣體與氧氣之混合物)下)或在還原氛圍(例如惰性氣體、 NH_3 、CO及/或 H_2 之混合物)下實施。煅燒時間可

為數分鐘至數小時且通常隨溫度升高而縮短。多金屬氧化物活性組合物I之元素組分的適用來源包括已為氧化物之化合物及/或可藉由至少在氧氣存在下加熱轉化為氧化物之化合物。

除氧化物以外，該等適用起始化合物尤其為鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽、胺錯合物、銨鹽及/或氫氧化物(諸如 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 及/或草酸銨之化合物可進一步併入精細乾燥混合物中，該等化合物分解及/或可分解為不遲於後續煅燒之過程以氣體形式逸出的化合物)。

精細混合起始化合物以製備多金屬氧化物活性組合物I可以乾式或濕式實施。當其以乾式實施時，起始化合物宜以細粉形式使用且在混合及視情況壓實後進行煅燒。然而，較佳以濕式精細混合。此通常涉及將起始化合物以水溶液及/或懸浮液之形式彼此混合。當起始物質僅為以溶解形式存在的元素組分之來源時，所述混合方法中獲得尤其精細之乾燥混合物。所用溶劑較佳為水。隨後，乾燥所得水性物料，乾燥操作較佳藉由在氣體出口溫度為 100°C 至 160°C 之熱氣流(例如空氣或氮氣)中噴霧乾燥水性混合物實施。典型氣體入口溫度在 250°C 至 450°C 範圍內，較佳在 270°C 至 370°C 範圍內。

通式I之多金屬氧化物活性組合物可以粉末形式或在成形為特定催化劑幾何結構下用於本發明方法之第一反應階

段中，在後一情況下，成形可在最終煅燒之前或之後。舉例而言，可使用粉末形式之活性組合物或其未煅燒及/或部分煅燒之前驅組合物藉由壓實成所要催化劑幾何結構(例如藉由製錠或擠壓)來製備無載體催化劑，在該情況下可視情況添加助劑，例如作為潤滑劑及/或成形助劑之石墨或硬脂酸，及增強劑(諸如玻璃、石棉、碳化矽或鈦酸鉀之微纖維)。替代石墨，亦可如DE-A 10 2005 037 678所建議，在成形時使用六方氮化硼作為助劑。適合的無載體催化劑幾何結構為例如外徑及長度為2 mm至10 mm之圓柱體或中空圓柱體。在中空圓柱體之情況下，壁厚度宜為1 mm至3 mm。應瞭解，無載體催化劑亦可具有球形幾何結構，在該情況下球體直徑可為2 mm至10 mm。

本發明之尤其適宜中空圓柱體幾何尺寸為5 mm×3 mm×2 mm(外徑×長度×內徑)，尤其在無載體催化劑之情況下。

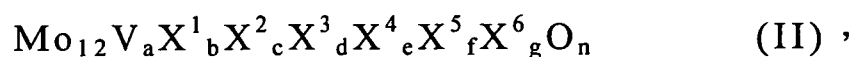
應瞭解，本發明之適宜粉狀活性組合物或有待煅燒及/或已部分煅燒之其粉狀前驅組合物亦可藉由塗覆於預成形之情性催化劑載體來成形。如例如由DE-A 29 09 671、EP-A 293 859或EP-A 714 700已知，塗佈載體以得到蛋殼催化劑一般在適合的可旋轉容器中執行。載體宜藉由濕潤欲塗覆之粉末物料且在塗覆後例如藉助於熱空氣再次乾燥來塗佈。塗覆於載體之粉末物料的層厚度通常經選擇在10 μm至1000 μm範圍內，較佳在50 μm至500 μm範圍內且更佳在150 μm至250 μm範圍內。

所用載體材料可為習用多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、

二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或矽酸鹽(諸如矽酸鎂或矽酸鋁)。其一般對於構成本發明方法之目標反應基本上展現惰性。載體可具有規則或不規則形狀，較佳為具有不同表面粗糙度之規則形狀載體(例如球體或中空圓柱體)。根據本發明宜使用具有粗糙表面之基本上無孔、球形塊滑石載體，其直徑為1 mm至10 mm或至8 mm，較佳為4 mm至5 mm。然而，根據本發明亦宜使用圓柱體作為載體，其長度為2 mm至10 mm且其外徑為4 mm至10 mm。在環狀物作為載體之情況下，壁厚度另外通常為1 mm至4 mm。適用於本發明之環形載體的長度為2 mm至6 mm，外徑為4 mm至8 mm且壁厚度為1 mm至2 mm。本發明之適宜載體亦為幾何尺寸為7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)的環狀物。當然應根據所要外殼厚度調節欲塗覆於載體表面之催化活性氧化物組合物的精細度(參見EP-A 714 700)。

適用於第二反應階段且活性組合物為至少一種包含Mo及V之多金屬氧化物的催化劑可見於所引用之先前技術中。

多種包含Mo及V之多金屬氧化物活性組合物可由通式II概述



其中變數各如下定義：

$\text{X}^1 =$ W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

$\text{X}^2 =$ Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

$\text{X}^3 =$ Sb及/或Bi，

$X^4 =$ 一或多種鹼金屬，

$X^5 =$ 一或多種鹼土金屬，

$X^6 =$ Si、Al、Ti及/或Zr，

$a =$ 1至6，

$b =$ 0.2至4，

$c =$ 0.5至18，

$d =$ 0至40，

$e =$ 0至2，

$f =$ 0至4，

$g =$ 0至40，及

$n =$ 由II中非氧元素之價數及頻率確定之數值。

在活性多金屬氧化物II中，本發明之尤其相關實施例為由通式II之變數之以下定義所涵蓋的活性多金屬氧化物II：

$X^1 =$ W、Nb及/或Cr，

$X^2 =$ Cu、Ni、Co及/或Fe，

$X^3 =$ Sb，

$X^4 =$ Na及/或K，

$X^5 =$ Ca、Sr及/或Ba，

$X^6 =$ Si、Al及/或Ti，

$a =$ 1.5至5，

$b =$ 0.5至2，

$c =$ 0.5至3，

$d =$ 0至2，

$e = 0$ 至 0.2 ,

$f = 0$ 至 1 , 及

$n =$ 由 II 中非氧元素之價數及頻率確定之數值。

本發明之相關多金屬氧化物活性組合物 II 可以本身已知之方式(例如 DE-A 43 35 973 或 EP-A 714 700 中所揭示之方式)獲得。

一般而言，通式 II 之多金屬氧化物活性組合物可以簡單方式藉由自其元素組分之適合來源獲得組成對應於其化學計量之極精細、較佳細粉狀乾燥混合物且在 350°C 至 600°C 之溫度下煅燒而製備。煅燒可在惰性氣體下或在氧化氬圍下(例如在空氣(或惰性氣體與氧氣之混合物)下)或在還原氬圍(例如惰性氣體與還原氣體(諸如 H_2 、 NH_3 、 CO 、甲烷及/或丙烯醛)之混合物或單獨的所述還原氣體)下執行。煅燒時間可為數分鐘至數小時且通常隨溫度升高而縮短。多金屬氧化物活性組合物 II 之元素組分的適用來源包括已為氧化物之化合物及/或可藉由至少在氧氣存在下加熱轉化為氧化物之化合物。

精細混合起始化合物以製備多金屬氧化物活性組合物 II 可以乾式或濕式實施。當其以乾式實施時，起始化合物宜以細粉形式使用且在混合及視情況壓實後進行煅燒。然而，較佳以濕式精細混合。

此通常涉及將起始化合物以水溶液及/或懸浮液之形式彼此混合。當起始物質僅為以溶解形式存在的元素組分之來源時，所述混合方法中獲得尤其精細之乾燥混合物。所

用溶劑較佳為水。隨後，乾燥所得水性組合物，乾燥操作較佳藉由在氣體出口溫度為100°C至160°C下噴霧乾燥水性混合物(如在製備多金屬氧化物活性組合物I之情況下)實施。

所得通式II之多金屬氧化物組合物可以粉末形式(例如在流體化床反應器中)或在成形為特定催化劑幾何結構下用於第二反應階段中，在後一情況下，成形可在最終煅燒之前或之後。舉例而言，可使用粉末形式之活性組合物或其未煅燒之前驅組合物藉由壓實成所要催化劑幾何結構(例如藉由製錠或擠壓)來製備無載體催化劑，在該情況下可視情況添加助劑，例如作為潤滑劑及/或成形助劑之石墨或硬脂酸，及增強劑(諸如玻璃、石棉、碳化矽或鈦酸鉀之微纖維)。適宜的無載體催化劑幾何結構為例如外徑及長度為2 mm至10 mm之圓柱體或中空圓柱體。在中空圓柱體之情況下，壁厚度宜為1 mm至3 mm。應瞭解，無載體催化劑亦可具有球形幾何結構，在該情況下球體直徑可為2 mm至10 mm(例如8.2 mm或5.1 mm)。

應瞭解，粉狀活性組合物或其尚未煅燒之粉狀前驅組合物亦可藉由塗覆於預成形惰性催化劑載體而成形。如例如由DE-A 29 09 671、EP-A 293 859或EP-A 714 700已知，塗佈載體以得到蛋殼催化劑一般在適合可旋轉容器中執行。

載體宜藉由濕潤欲塗覆之粉末組合物且在塗覆後例如藉助於熱空氣再次乾燥來塗佈。塗覆於載體之粉末組合物的

層厚度通常以本發明相關之方式經選擇在10 μm 至1000 μm 範圍內，較佳在50 μm 至500 μm 範圍內且更佳在150 μm 至250 μm 範圍內。

所用載體材料可為習用多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或矽酸鹽(諸如矽酸鎂或矽酸鋁)。載體可具有規則或不規則形狀，較佳為具有不同表面粗糙度之規則形狀載體，例如具有粗砂層之球體或中空圓柱體。宜使用具有粗糙表面之基本上無孔、球形塊滑石載體，其直徑為1 mm至10 mm或至8 mm，較佳為4 mm至5 mm。換言之，適合的球體幾何結構可具有8.2 mm或5.1 mm之直徑。然而，亦宜使用圓柱體作為載體，其長度為2 mm至10 mm且其外徑為4 mm至10 mm。在環狀物作為載體之情況下，壁厚度另外通常為1 mm至4 mm。較佳使用之環形載體的長度為2 mm至6 mm，外徑為4 mm至8 mm且壁厚度為1 mm至2 mm。幾何結構為7 mm $\times$ 3 mm $\times$ 4 mm(外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑)的環狀物亦尤其宜作為載體。當然應根據所要外殼厚度調節欲塗覆於載體表面之催化活性氧化物組合物的精細度(參見EP-A 714 700)。

如已述，第一催化劑床與第二催化劑床較佳均為固定催化劑床(然而，原則上，兩者或僅一者可為例如流體化床或移動床)。後者可僅由適用於第一反應階段或第二反應階段之催化劑組成，但亦可由其與惰性成形體之混合物組成。第一催化劑床與第二催化劑床之體積比活性宜沿反應氣體混合物之流動方向增強。

第一催化劑床與第二催化劑床較佳均以固定床形式存在於殼管式反應器之管道中。出於控制其溫度之目的，使至少一種流體熱載體(較佳為鹽熔融物)在此等反應管外部流過(參見例如 DE-A 4431957、DE-A 4431949、DE-A 19910508、DE-A 19948523、DE-A 19910506、DE-A 19948241、DE-C 2830765、DE-C 2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224、DE-A 2903218)。

或者，第一及/或第二催化劑床亦可如例如 DE-A 10361456、DE-A 10361515、DE-A 102004017150及 DE-A 102004017151所建議在所謂熱板反應器之中間空間內。

極一般而言，部分氧化區中(亦即第一反應階段中與第二反應階段中)之工作壓力可低於標準壓力(例如低至0.5巴；反應氣體混合物經抽吸穿過)或高於標準壓力。通常，部分氧化區中(第一反應階段中與第二反應階段中)之工作壓力應為1巴至5巴、通常1.5巴至3.5巴之值。

第二反應階段中所要之分子氧可能已存在於第一反應階段之反應氣體輸入混合物中。

然而，其亦可在兩個反應階段之間提供至產物氣體混合物1中(例如以空氣或去除分子氮之空氣(例如 ≥ 90 體積% O_2 ， ≤ 10 體積% N_2)的形式)。

第一催化劑床或第二催化劑床之上游及/或下游的僅由惰性成形體組成之床可補充反應器饋料。惰性成形體之適用材料包括例如多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽、矽酸鹽(諸如矽酸鎂或矽酸鋁)或

塊滑石。

第一催化劑床(在此情形下，僅由惰性成形體組成之區段不視為第一催化劑床之一部分)之丙烯負載量可為例如 $\geq 80 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 至 $\leq 250 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或至 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。在 $\geq 60 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 至 $\leq 250 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或至 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 範圍內的類似定義之丙烯醛負載量可以相應方式用於第二催化劑床(參見 WO 2007/074045 及 WO 2007/074044)。

通常，本發明方法之部分氧化區中丙烯酸之至少一種 C_3 前驅體(尤其在 C_3 前驅體為丙烯且所用丙烯源為化學級及/或聚合物級丙烯時)經非均相催化之氣相部分氧化的產物氣體混合物具有以下內含物：

在各情況下以產物氣體混合物之重量計，0.4重量%至40重量%、較佳1重量%至25重量%且更佳3重量%至15重量%之水，

在各情況下以產物氣體混合物之重量計，0.05重量%至15重量%、較佳0.1重量%至10重量%或0.3重量%至5重量%之 CO_2 ，

在各情況下以產物氣體混合物之重量計，1重量%至30重量%、較佳5重量%至20重量%之丙烯酸，

及以產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的總重量計，

≥ 50 重量 ppm 至 ≤ 0.25 重量% 丙酸，

≥ 200 重量 ppm 至 ≤ 2.5 重量% 甲酸，

≥ 3000 重量 ppm 至 ≤ 12 重量% 乙酸，

≥ 15 重量 ppm 至 ≤ 1 重量% 苯甲酸，

≥15重量ppm至≤5重量%	順丁烯二酸酐及順丁烯二酸之總量，按順丁烯二酸酐計算，
≥15重量ppm至≤1重量%	鄰苯二甲酸酐及鄰苯二甲酸之總量，按鄰苯二甲酸酐計算，
≥55重量ppm至≤5重量%	丙烯醛，
≥55重量ppm至≤1重量%	苯甲醛，
≥55重量ppm至≤0.5重量%	2-糠醛，及

以補足至100重量%產物氣體混合物之剩餘殘餘量計，至少80重量%、較佳至少85重量%、更佳至少90重量%且最佳至少95重量%的至少一種來自由N₂、CO、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的組分，

其限制條件為以產物氣體混合物之總體積計產物氣體混合物中所存在之N₂、CO、CO₂、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體的總量為至少30體積%。

此處應強調本文中之「丙烷」意謂「正丙烷」。在本發明方法之部分氧化區中所形成的產物氣體混合物亦包含乙二醛及/或甲醛之情況下，發現本發明程序之有利之處在於兩者均可在水性介質中轉化為造成較小麻煩之化合物(例如亞甲基二醇(methylene glycol)、乙醇酸(羥基乙酸)及聚乙二醛與乙二醛之水合物(參見例如WO 2010/12586))。pH值>7之水性介質尤其如此。在製備超強吸收性聚合物之水溶液中所用的在高溫下進行凝膠乾燥及後交聯之過程中，剩餘甲醛一般亦以氣體形式自聚合物結構逸出。

極一般而言，當在相對低反應溫度下及/或以相對低轉

化率執行丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物的非均相催化之部分氣相氧化時，以反應氣體輸入混合物穿過至少一種C₃前驅化合物的部分氧化區的單程計，在本發明方法之部分氧化區中形成的產物氣體混合物包含較低比例之副產物及/或除丙烯酸以外之中間物時亦為該情況。相對低工作壓力亦有利於提高目標產物形成之選擇性。

當用於至少一種C₃前驅化合物之來源為包含最大純度之C₃前驅化合物的原料(例如聚合物級丙烯而非化學級丙烯)時，亦發現有利於降低副產物形成。

在本發明方法中，在部分氧化區中使用相對選擇性催化劑亦對副產物形成(尤其對CO₂副產物形成)具有限制作用。

在此情形下，包含Mo、Fe及Bi且有利於丙烯部分氧化之第一反應階段的多金屬氧化物活性組合物為DE-A 199 55 176之通式I多金屬氧化物活性組合物；DE-A 199 48 523之通式I多金屬氧化物活性組合物；DE-A 101 01 695之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物；DE-A 199 48 248之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物及DE-A 199 55 168之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物以及EP-A 700 714中所述之多金屬氧化物活性組合物。

由此態樣如下多金屬氧化物催化劑亦適用於丙烯部分氧化之第一反應階段，該等多金屬氧化物催化劑包含Mo、Fe及Bi且描述於以下公開案中：日期為08.29.2005之研究披露第497012號、DE-A 100 46 957、DE-A 100 63 162、

DE-C 3 338 380、DE-A 199 02 562、EP-A 15 565、DE-C 2 380 765、EP-A 8 074 65、EP-A 27 93 74、DE-A 330 00 44、EP-A 575897、US-A 4438217、DE-A 19855913、WO 98/24746、DE-A 197 46 210(通式II之多金屬氧化物催化劑)、JP-A 91/294239、EP-A 293 224及EP-A 700 714。此等文獻中之說明性實施例尤其如此，其中尤其較佳為EP-A 15565、EP-A 575897、DE-A 197 46 210及DE-A 198 55 913之多金屬氧化物催化劑。在此情形下尤其強調根據EP-A 15 565之實例1c的催化劑及以相應方式製備但活性組合物具有組成 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ 的催化劑。另外強調來自DE-A 198 55 913的幾何結構為5 mm×3 mm×2 mm(外徑×高度×內徑)之無載體中空圓柱形催化劑形式的實例第3號(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$)及根據DE-A 197 46 210之實例1的無載體多金屬氧化物II催化劑。另外應提及US-A 4,438,217之多金屬氧化物催化劑。當此等中空圓柱體之幾何尺寸為5.5 mm×3 mm×3.5 mm、或5 mm×2 mm×2 mm、或5 mm×3 mm×2 mm、或6 mm×3 mm×3 mm、或7 mm×3 mm×4 mm(在各情況下為外徑×高度×內徑)時，後者尤其如此。在此情形下，其他可能的催化劑幾何結構為擠壓物(例如長度為7.7 mm且直徑為7 mm；或長度為6.4 mm且直徑為5.7 mm)。在此情形下亦建議根據DE-A 10046957之實例1的無載體催化劑。

包含Mo及V且有利於丙烯部分氧化之第二反應階段的多金屬氧化物活性組合物為例如DE-A 10046928、DE-A

19815281、DE-A 4335973、EP-A 714700、EP-A 668104、DE-A 19736105、DE-A 10046928、DE-A 19740493及DE-A 19528646的多金屬氧化物活性組合物。DE-A 10046928(例如製備實例5)之蛋殼催化劑及DE-A 10360057、DE-A 10325488、DE-A 102010028328及DE-A 102010023312之蛋殼催化劑為尤其有利。

藉由本發明程序，可獲得如下(目標產物)水溶液作為水相萃餘物II、作為水相萃餘物III或作為水相萃餘物I與水相萃餘物II之混合物，其包含總量按丙烯酸計算以水溶液之重量計為至少10重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 50重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≥ 200重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
- ≥ 3000重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
- ≤ 10重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 10重量ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
- ≤ 10重量ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
- ≤ 50重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 50重量ppm 苯甲醛，
- ≤ 50重量ppm 2-糠醛，及

至少20 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液L_A。

措詞「羧酸及其共軛鹼之總量，按羧酸計算」意謂為計算總量，水溶液中所存在之共軛鹼的莫耳量視為羧酸之共軛鹼亦以羧酸形式存在於水溶液中一般對待。

措詞「酸酐、酸及其共軛鹼之總量，按酸計算」意謂為計算總量，水溶液中所存在之酸酐的莫耳量及水溶液中所存在之共軛鹼的莫耳量視為酸酐及共軛鹼亦以酸形式存在於水溶液中一般對待。

以相應方式，對於產物氣體混合物或液相之組成，措詞「酸及酸酐之總量，按酸酐計算」意謂為計算總量，產物氣體混合物或液相中所存在之酸的莫耳量視為酸亦以酸酐形式存在於產物氣體混合物或液相中一般對待。

相反地，措詞「酸及酸酐之總量，按酸計算」意謂為計算總量，所存在之酸酐的莫耳量視為其亦以酸形式存在一般對待。

在水溶液 L_A 中，根據本發明，尤其較佳為以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液 L_A ：

- ≤ 5 重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 5 重量ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，及
- ≤ 5 重量ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_B 。

在水溶液 L_A 中，根據本發明，較佳為以水溶液中所存在

之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液 L_A ：

- ≤ 1 重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 1 重量ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，及
- ≤ 1 重量ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_C 。

在水溶液 L_A 、 L_B 及 L_C 中，在各情況下，較佳為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液：

- ≤ 40 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 40 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 40 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_D 。

在水溶液 L_A 、 L_B 及 L_C 中，在各情況下，較佳為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液：

- ≤ 30 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 30 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 30 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_E 。

在水溶液 L_A 、 L_B 及 L_C 中，在各情況下，尤其較佳為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總

量計包含以下之水溶液：

- ≤ 20 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 20 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 20 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_F 。

在水溶液 L_A 、 L_B 及 L_C 中，在各情況下，極尤其較佳為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液：

- ≤ 10 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 10 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 10 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_G 。

在水溶液 L_G 中，較佳為以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液 L_G ：

- ≤ 5 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 5 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 5 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_H 。

在水溶液 L_G 中，極尤其較佳為以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計包含以下之水溶液 L_G ：

- ≤ 1 重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 1 重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 1 重量ppm 2-糠醛。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_I 。

若該等溶液(或水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H)仍包含以溶解形式與其平衡之甲醛或亞甲基二醇，則必要時其可藉由化學吸附於胺官能化之吸附劑(例如苯甲胺官能化之聚苯乙烯樹脂或丙基二仲乙基三胺官能化之二氧化矽)上自此等水溶液移除。出於此目的，在最簡單實施例中，將特定水溶液與特定吸附劑一起攪拌，隨後自被吸附物濾出。該等吸附劑可為例如市售物質，諸如 Envisorb B+、Perlcatt 97-0及46-10、KC-Trockenperlen、Benzylamin@PS、ScavengerPore[®] SC11102 及 DETA-PKS(來自 BASF SE、Rapp Polymere及 Sigma-Aldrich)。

「水溶液 L_I 」(或 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H)亦涵蓋剩餘濾液。

一般而言，水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 及 L_I 以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含

- ≤ 0.25重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≤ 2.5重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≤ 12重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_J 。

換言之，本發明水溶液亦為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 及 L_J ：

- ≥ 100重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，

- ≥ 500重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 5000重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_K 。

然而，本發明水溶液亦為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 及 L_K ：

- ≤ 0.20重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≤ 2.0重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≤ 10重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_L 。

由此，本發明水溶液亦為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 及 L_L ：

- ≥ 150重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≥ 750重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 7500重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_M 。

本發明水溶液(根據本發明可獲得之水溶液)亦包括以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 及 L_M ：

- ≤ 0.15重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≤ 1.5重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≤ 8重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_N 。

本發明水溶液亦包括以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 及 L_N ：

- ≥ 180 重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≥ 1000 重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 1 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_O 。

由此，本發明水溶液亦包括以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 及 L_O ：

- ≤ 0.1 重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≤ 1 重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≤ 5 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_P 。

由此，本發明水溶液亦為以特定水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計各包含以下的水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 及 L_P ：

- ≥ 200 重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
- ≥ 1500 重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 1.3 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

在本文中，此等水溶液將稱作水溶液 L_Q 。

本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 以其中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的(莫耳)總量計可各包含至少一種鹼金屬陽離子，其量為20 mol%至200 mol%、或20 mol%至150 mol%、或30 mol%至140 mol%、或40 mol%至120 mol%、或50 mol%至110 mol%、或50 mol%至100 mol%或50 mol%至95 mol%，較佳為60 mol%至90 mol%，更佳為60 mol%至80 mol%，且更佳為60 mol%至75 mol%或65 mol%至75 mol%。至少一種鹼金屬陽離子較佳為 Li^+ 、 K^+ 及/或 Na^+ 。

根據本發明，所有本發明水溶液(根據本發明可獲得之水溶液)、尤其本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 與其其餘組成無關宜包含以其中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計至少50 mol%之量的 Na^+ ，較佳至少75 mol%之量的 Na^+ ，更佳至少90 mol%之量的 Na^+ ，甚至更佳至少95 mol%之量的 Na^+ 且尤其宜至少98 mol%之量或至少99 mol%之量或100 mol%之量的 Na^+ 。

原則上，所有本發明水溶液、尤其本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 與其其餘組成無關宜包含以其中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計至少50 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，宜至少75 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，較佳至少90 mol%之量、甚至更佳至少95 mol%之量或至少98 mol%之

量的 K^+ 及/或 Na^+ ，較佳至少99 mol%之量或100 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ 。

根據本發明，水性中間物II宜包含以其中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至少80 mol%、或至少90 mol%或至少100 mol%、較佳至少100.1 mol%或至少102 mol%、更佳至少104 mol%或至少106 mol%的至少一種鹼金屬陽離子。至少一種鹼金屬陽離子一般宜為 Li^+ 、 K^+ 及/或 Na^+ ，尤其宜為 K^+ 及/或 Na^+ 且極尤其宜為 Na^+ 。

原則上，水性中間物II可包含以其中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計20 mol%至400 mol%或至300 mol%、或20 mol%至250 mol%、或20 mol%至200 mol%、或20 mol%至150 mol%、或30 mol%至140 mol%、或40 mol%至120 mol%、或50 mol%至110 mol%、或50 mol%至100 mol%、或50 mol%至95 mol%、或60 mol%至90 mol%、或60 mol%至80 mol%、或60 mol%至75 mol%或65 mol%至75 mol%的至少一種鹼金屬陽離子。至少一種鹼金屬陽離子較佳為 Li^+ 、 K^+ 及/或 Na^+ 。

根據本發明，所有水性中間物II與其其餘組成無關宜包含以其中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計至少50 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，較佳至少75 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，尤其較佳至少90 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，極尤其較佳至少95 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ 且尤其宜至少98 mol%之量或至少99 mol%之量或100 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ ，在所有情況下，較佳為 Na^+ 作為唯一鹼金屬陽離子。

所有本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 之水含量與其鹼金屬陽離子之含量及其類型無關，可為以水溶液之重量計15重量%至85重量%、或30重量%至80重量%、或40重量%至70重量%，或較佳為50重量%至65重量%或55重量%至60重量%。根據本發明，上述水含量較佳 ≤ 65 重量%，更佳 ≤ 60 重量%。

上述水含量相應地適用於水性中間物I、II及III，但現以特定水性中間物之重量計。

另外，根據本發明，當本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 與其鹼金屬陽離子之含量及其類型無關包含按丙烯酸計算且以水溶液之重量計總量為至少15重量%、較佳至少20重量%且更佳至少25重量%的丙烯酸及其共軛鹼時為有利的。

一般而言，本發明水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 各包含按丙烯酸計算且以水溶液之重量計總量不超過70重量%、通常不超過60重量%且通常不超過50重量%的丙烯酸及其共軛鹼。根據本發明，水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 更佳各包含按丙烯酸計算且以水溶液之重量計總量為25重量%至40重量%且最佳25重量%至35重量%的丙烯酸及其共軛鹼。

根據本發明，水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、

L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 及 L_Q 尤其較佳各包含按丙烯酸計算且以水溶液之重量計總量為20重量%至40重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計，60 mol%至80 mol%之至少一種鹼金屬陽離子；及以水溶液之重量計，50重量%至65重量%之水，該至少一種鹼金屬陽離子為 Li^+ 、 Na^+ 及/或 K^+ (至少一種鹼金屬陽離子宜為至少90 mol%之量的 Na^+ ，較佳至少95 mol%之量的 Na^+ 且最佳至少99 mol%之量或100 mol%之量的 Na^+ (在各情況下以其總莫耳量計))。

在本文中，上述水溶液稱作水溶液 L_R 。

當根據本發明水性中間物II較佳pH值 >7 時，則根據本發明，較佳本發明水溶液(例如較佳水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 及 L_R)之pH值宜在5至6.5範圍內，尤其宜在5.2至6範圍內。

遵循WO 03/002623之教示，根據本發明可獲得(尤其水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 及 L_R)且pH值為4至5.7或4.4至5.1之水溶液亦尤其有利。

然而，應瞭解，根據本發明可獲得且pH值 >6.5 或 >7 之水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 及 L_R 亦對多種其他用途具有重大意義。

一般而言，根據本發明可獲得之所有水溶液(例如溶液

L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 及 L_R)以其中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計包含 ≤ 5 mol%、較佳 ≤ 4 mol%、更佳 ≤ 3 mol%、甚至更佳 ≤ 2 mol%或 ≤ 1 mol%除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ (及其與水之反應產物)以外的陽離子。在本文中，該等水溶液稱作水溶液 L_S 。

一般而言，根據本發明可獲得之所有水溶液(例如溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 、 L_R 及 L_S)以其中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計包含 ≤ 5 mol%、較佳 ≤ 4 mol%、更佳 ≤ 3 mol%、甚至更佳 ≤ 2 mol%或 ≤ 1 mol%之除 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- (及其與水之反應產物)、部分氧化之產物氣體混合物中所存在之羧酸及羧酸酐的共軛鹼以外、除丙烯酸之邁克爾加合物之共軛鹼以外且除含有自由基聚合之丙烯酸的寡聚物的共軛鹼以外的陰離子。在本文中，該等水溶液稱作水溶液 L_T 。換言之，根據本發明可獲得之水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 、 L_R 、 L_S 及 L_T 中所存在之至少一種鹼金屬陽離子的量(mol%)以其中所存在之丙烯酸及其共軛鹼之莫耳總量計通常基本上對應於所有此等水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算的莫耳總量的中和程度。

本文之本發明實施例亦包括水溶液(根據本發明可獲得之水溶液) L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 、 L_R 、 L_S 及 L_T ，其以其中

所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳量計包含 0.001 mol% 至 5 mol% 的至少一種具有至少兩個亦可彼此共軛之烯系不飽和雙鍵的化合物。

當本發明方法之部分氧化區中所形成的產物氣體混合物亦包含 3-糠醛作為副產物時，在本發明方法中其特徵如本文對於 2-糠醛所示。若產物氣體混合物包含原白頭翁素(protoanemonin)作為副產物，則本文對於 2-糠醛所示亦適用於原白頭翁素。以產物氣體混合物中所存在之 2-糠醛的莫耳量計，產物氣體混合物所包含之 3-糠醛與原白頭翁素的量各自僅為 <10 mol% (當丙烯酸之 C₃ 前驅化合物為丙烯時尤其如此)。

當本發明方法之部分氧化區中所形成的產物氣體混合物亦包含丙烯酸烯丙酯及/或甲酸烯丙酯作為副產物時，在本發明方法中此兩種化合物之特徵如本文對於丙烯醛所示。若產物氣體混合物包含丙醛作為副產物，則本文對於丙烯醛所示亦適用於丙醛。若丙烯為至少一種 C₃ 前驅化合物，則在各情況下，產物氣體混合物所包含之丙烯酸烯丙酯及甲酸烯丙酯與丙醛的量以產物氣體混合物中所存在之丙烯醛之莫耳量計通常為 <2 mol%。

原則上，亦可在衛生領域中使用以根據本發明製備之水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S 及/或 L_T 獲得的超強吸收性聚合物之水溶液。

根據本發明，水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、

L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 、 L_R 、 L_S 及 L_T 宜藉由本發明程序獲得，其中MEHQ含量以水溶液之重量計一般不超過200重量ppm、宜不超過100重量ppm、尤其宜不超過50重量ppm且尤其宜不超過20重量ppm。然而，通常，此等水溶液中之MEHQ含量以此標準計為 ≥ 5 重量ppm。在應用時，水溶液宜包含溶解形式之分子氧作為共抑制劑。其他聚合抑制劑通常不存在於上述水溶液中。更特定言之，其中亞甲基藍、啡噻嗪及 Cu^{2+}/Cu^{+} 之含量，各組分單獨對待且以水溶液之重量計，通常不超過10重量ppm、較佳5重量ppm、更佳1重量ppm且更佳0.1重量ppm。在根據本發明可獲得之水溶液中，上述聚合抑制劑(延遲劑)尤其宜在分析上不可偵測。

根據本發明可獲得之水溶液 L_A 、 L_B 、 L_C 、 L_D 、 L_E 、 L_F 、 L_G 、 L_H 、 L_I 、 L_J 、 L_K 、 L_L 、 L_M 、 L_N 、 L_O 、 L_P 、 L_Q 、 L_R 、 L_S 及 L_T 以其重量計亦可能包含1重量ppm至1000重量ppm之有機溶劑(有機萃取劑)(如例如US 2008/0119626 A1建議)，其既不為部分氧化區中所形成之產物氣體混合物的一部分，亦不經由此混合物之組分的化學反應在其本發明製備之過程中形成。

本發明製備方法之過程中產生的混合物中之組合物可藉由氣相層析-GC、高壓液相層析-HPLC-(醛之測定較佳以與2,4-二硝基苯肼反應後之肼形式進行；羧酸之測定係藉由離子排斥層析進行)及發射光譜學(測定鹼金屬陽離子；尤其ICP(感應耦合電漿)-OES)之方法獲得。pH值(尤其在4至

10之值範圍中)係指在25°C及1個大氣壓(1.01巴)下用組態為複合電極之玻璃電極獲得之量測值。玻璃電極藉助於具有接近於所尋求之量測值之已知pH值的緩衝溶液校準。冷凝相中之水係藉由卡耳費雪法(Karl Fischer method)測定。以下實例中所引用之組成及流動速率不僅基於分析測定值而且基於組分平衡、質量平衡及能量(熱)平衡之計算要素。

因為甲醛及2-亞甲基二醇在分析(例如藉由氣相層析)上通常不能區分，故實施例中分析偵測之量在包含水之液相的情況下完全以亞甲基二醇形式報導且在氣相之情況下完全以甲醛形式報導。為測定液相中之「總甲醛含量」，首先將10 ml 10重量%具有水解作用之硫酸水溶液添加至100 mg至200 mg之樣品量中以供分析。藉由隨後在標準壓力下蒸餾(Eppendorf微蒸餾器，112°C至120°C，約2小時)且於最初饋入之水中吸收來移出甲醛。隨後，使甲醛與乙醯丙酮在用乙酸銨/乙酸緩衝之水性介質中反應(漢奇反應(Hantzsch reaction))。此形成黃色二氫二甲基吡啶衍生物，其基於其在412 nm下的UV/VIS吸光度使用預先繪製之校準曲線定量(亦參見B. Kakac, Z.J. Vejdelek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen [Handbook of Photometric Analysis of Organic Compounds], 第1卷, Verlag Chemie, 1974)。

由此，本專利申請案尤其包含以下本發明實施例：

1. 一種水溶液，其包含總量按丙烯酸計算以該水溶液之

重量計為至少 10 重量 % 的丙烯酸及其共軛鹼；及以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 50 重量 ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
 - ≥ 200 重量 ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
 - ≥ 3000 重量 ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
 - ≤ 10 重量 ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
 - ≤ 10 重量 ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
 - ≤ 10 重量 ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
 - ≤ 50 重量 ppm 丙烯醛，
 - ≤ 50 重量 ppm 苯甲醛，
 - ≤ 50 重量 ppm 2-糠醛，及
- 至少 20 mol% 之至少一種鹼金屬陽離子。

2. 如實施例 1 之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≤ 5 重量 ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
- ≤ 5 重量 ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，及
- ≤ 5 重量 ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算。

3. 如實施例1之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，
≤ 1重量ppm 苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
≤ 1重量ppm 順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，及
≤ 1重量ppm 鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算。
4. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，
≤ 40重量ppm 丙烯醛，
≤ 40重量ppm 苯甲醛，及
≤ 40重量ppm 2-糠醛。
5. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，
≤ 30重量ppm 丙烯醛，
≤ 30重量ppm 苯甲醛，及
≤ 30重量ppm 2-糠醛。
6. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，
≤ 20重量ppm 丙烯醛，

- ≤ 20重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 20重量ppm 2-糠醛。

7. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≤ 10重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 10重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 10重量ppm 2-糠醛。

8. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≤ 5重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 5重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 5重量ppm 2-糠醛。

9. 如實施例1至3中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≤ 1重量ppm 丙烯醛，
- ≤ 1重量ppm 苯甲醛，及
- ≤ 1重量ppm 2-糠醛。

10. 如實施例1至9中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≤ 0.25重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算

≤ 2.5重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及

≤ 12重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

11. 如實施例1至9中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≤ 0.20重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算

≤ 2.0重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及

≤ 10重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

12. 如實施例1至9中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≤ 0.15重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算

≤ 1.5重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及

≤ 8重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

13. 如實施例1至9中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≤ 0.1重量% 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算

≤ 1重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及

≤ 5重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

14. 如實施例1至13中任一項之水溶液，其包含以該水溶

液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 100重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
- ≥ 500重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 5000重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

15. 如實施例1至13中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 150重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
- ≥ 750重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 7500重量ppm 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

16. 如實施例1至13中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

- ≥ 180重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
- ≥ 1000重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及
- ≥ 1重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

17. 如實施例1至13中任一項之水溶液，其包含以該水溶

液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≥ 200重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算

≥ 1500重量ppm 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，及

≥ 1.3重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算。

18. 如實施例1至17中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計20 mol%至150 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
19. 如實施例1至18中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計30 mol%至140 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
20. 如實施例1至19中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計40 mol%至120 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
21. 如實施例1至20中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計50 mol%至110 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
22. 如實施例1至21中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計50 mol%至100 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
23. 如實施例1至22中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計50

mol%至95 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。

24. 如實施例1至23中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計60 mol%至90 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
25. 如實施例1至24中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計60 mol%至80 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
26. 如實施例1至25中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計60 mol%至75 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
27. 如實施例1至26中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計65 mol%至75 mol%之至少一種鹼金屬陽離子。
28. 如實施例1至27中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為 Li^+ 、 K^+ 及/或 Na^+ 。
29. 如實施例1至28中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少50 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ 。
30. 如實施例1至28中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少75 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ 。
31. 如實施例1至28中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少90 mol%之量的 K^+ 及/或 Na^+ 。

32. 如實施例 1 至 28 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 95 mol% 之量的 K^+ 及 / 或 Na^+ 。
33. 如實施例 1 至 28 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 98 mol% 之量的 K^+ 及 / 或 Na^+ 。
34. 如實施例 1 至 28 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 99 mol% 之量的 K^+ 及 / 或 Na^+ 。
35. 如實施例 1 至 28 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之 100 mol% 之量的 K^+ 及 / 或 Na^+ 。
36. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 50 mol% 之量的 Na^+ 。
37. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 75 mol% 之量的 Na^+ 。
38. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 90 mol% 之量的 Na^+ 。
39. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 95 mol% 之量的 Na^+ 。

40. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 98 mol% 之量的 Na^+ 。
41. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之至少 99 mol% 之量的 Na^+ 。
42. 如實施例 1 至 35 中任一項之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其莫耳總量之 100 mol% 之量的 Na^+ 。
43. 如實施例 1 至 42 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 15 重量% 至 85 重量% 之水。
44. 如實施例 1 至 43 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 30 重量% 至 80 重量% 之水。
45. 如實施例 1 至 44 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 40 重量% 至 70 重量% 之水。
46. 如實施例 1 至 45 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 50 重量% 至 65 重量% 之水。
47. 如實施例 1 至 46 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 55 重量% 至 60 重量% 之水。
48. 如實施例 1 至 45 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 65 重量% 之水。
49. 如實施例 1 至 46 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 60 重量% 之水。
50. 如實施例 1 至 49 中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為至少 15 重量% 的丙

烯酸及其共軛鹼。

51. 如實施例1至49中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為至少20重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
52. 如實施例1至49中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為至少25重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
53. 如實施例1至52中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量不超過70重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
54. 如實施例1至52中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量不超過60重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
55. 如實施例1至52中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量不超過50重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
56. 如實施例1至52中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為25重量%至40重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
57. 如實施例1至52中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為25重量%至35重量%的丙烯酸及其共軛鹼。
58. 如實施例1至17中任一項之水溶液，其包含按丙烯酸計算且以該水溶液之重量計總量為20重量%至40重量

%的丙烯酸及其共軛鹼；及以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計，60 mol%至80 mol%之至少一種鹼金屬陽離子；及以該水溶液之重量計，50重量%至65重量%之水，其中該至少一種鹼金屬陽離子為 Li^+ 、 Na^+ 及/或 K^+ 。

59. 如實施例58之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其總莫耳量之至少90 mol%之量的 Na^+ 。
60. 如實施例58之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其總莫耳量之至少95 mol%之量的 Na^+ 。
61. 如實施例58之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其總莫耳量之至少99 mol%之量的 Na^+ 。
62. 如實施例58之水溶液，其中該至少一種鹼金屬陽離子為其總莫耳量之100 mol%之量的 Na^+ 。
63. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為5至6.5。
64. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為5.2至6。
65. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為4至5.7。
66. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為4.4至5.1。
67. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為 >6.5 。
68. 如實施例1至62中任一項之水溶液，其pH值為 >7 。
69. 如實施例1至68中任一項之水溶液，其包含以該水溶

液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 5 mol%之除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ 及其與水之反應產物以外的陽離子。

70. 如實施例1至68中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 4 mol%之除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ 及其與水之反應產物以外的陽離子。
71. 如實施例1至68中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 3 mol%之除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ 及其與水之反應產物以外的陽離子。
72. 如實施例1至68中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 2 mol%之除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ 及其與水之反應產物以外的陽離子。
73. 如實施例1至68中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 1 mol%之除鹼金屬陽離子以外且除 H^+ 及其與水之反應產物以外的陽離子。
74. 如實施例1至73中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 5 mol%之除 CO_3^{2-} 以外、除 HCO_3^- 以外、除 OH^- 及其與水之反應產物以外、除部分氧化之產物氣體混合物中所存在之羧酸及羧酸酐的共軛鹼以外、除丙烯酸之邁克爾加合

物的共軛鹼以外且除包含自由基聚合之丙烯酸之寡聚物的共軛鹼以外的陰離子。

75. 如實施例 1 至 73 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 4 mol% 之除 CO_3^{2-} 以外、除 HCO_3^- 以外、除 OH^- 及其與水之反應產物以外、除部分氧化之產物氣體混合物中所存在之羧酸及羧酸酐的共軛鹼以外、除丙烯酸之邁克爾加合物的共軛鹼以外且除包含自由基聚合之丙烯酸之寡聚物的共軛鹼以外的陰離子。

76. 如實施例 1 至 73 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 2 mol% 之除 CO_3^{2-} 以外、除 HCO_3^- 以外、除 OH^- 及其與水之反應產物以外、除部分氧化之產物氣體混合物中所存在之羧酸及羧酸酐的共軛鹼以外、除丙烯酸之邁克爾加合物的共軛鹼以外且除包含自由基聚合之丙烯酸之寡聚物的共軛鹼以外的陰離子。

77. 如實施例 1 至 73 中任一項之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量計 ≤ 1 mol% 之除 CO_3^{2-} 以外、除 HCO_3^- 以外、除 OH^- 及其與水之反應產物以外、除部分氧化之產物氣體混合物中所存在之羧酸及羧酸酐的共軛鹼以外、除丙烯酸之邁克爾加合物的共軛鹼以外且除包含自由基聚合之丙烯酸之寡聚物的共軛鹼以外的陰離子。

78. 如實施例 1 至 77 中任一項之水溶液，其包含以水溶液

中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳量計0.001 mol%至5 mol%的至少一種具有至少兩個可彼此共軛之烯系不飽和雙鍵的化合物。

79. 如實施例1至78中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 200 重量ppm之4-甲氧基苯酚。
80. 如實施例1至78中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 100 重量ppm之4-甲氧基苯酚。
81. 如實施例1至78中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 50 重量ppm且 ≥ 5 重量ppm之4-甲氧基苯酚。
82. 如實施例1至78中任一項之水溶液，其包含以該水溶液之重量計 ≤ 20 重量ppm之4-甲氧基苯酚。
83. 如實施例1至82中任一項之水溶液，其包含各組分單獨對待且以該水溶液之重量計 ≤ 10 重量ppm之量的亞甲基藍、啡噻嗪、 Cu^{2+} 及 Cu^{+} 。
84. 如實施例1至82中任一項之水溶液，其包含各組分單獨對待且以該水溶液之重量計 ≤ 5 重量ppm之量的亞甲基藍、啡噻嗪、 Cu^{2+} 及 Cu^{+} 。
85. 如實施例1至82中任一項之水溶液，其包含各組分單獨對待且以該水溶液之重量計 ≤ 1 重量ppm之量的亞甲基藍、啡噻嗪、 Cu^{2+} 及 Cu^{+} 。
86. 如實施例1至82中任一項之水溶液，其包含各組分單獨對待且以該水溶液之重量計 ≤ 0.1 重量ppm之量的亞甲基藍、啡噻嗪、 Cu^{2+} 及 Cu^{+} 。

87. 如實施例1至82中任一項之水溶液，其包含各組分單獨對待且以該水溶液之重量計在分析上不可偵測之量的亞甲基藍、啡噻嗪、 Cu^{2+} 及 Cu^{+} 。
88. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例1至87中任一項之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多40 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。
89. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例1至87中任一項之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多30 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。
90. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例1至87中任一項之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多20 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。
91. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例1至87中任一項之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多10 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。
92. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例1至87中任一項之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多5 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。
93. 如實施例88至92中任一項之水性混合物，其中該至少

一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物係選自由以下組成之群：甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸；所述酸之醯胺；所述酸之鹼金屬鹽；所述酸之銨鹽；丙烯酸之單羥基烷酯；甲基丙烯酸之單羥基烷酯；N-乙基基甲醯胺；苯乙烯；一元醇之(甲基)丙烯酸酯；丙烯腈；甲基丙烯腈；及乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。

94. 一種製備包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液的方法，其包含以下方法措施：

- 使丙烯酸之至少一種C₃前驅化合物作為包含丙烯酸之該至少一種C₃前驅化合物、分子氧及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體的反應氣體輸入混合物之組分穿過部分氧化區(饋有固態催化劑)，且在其中藉由在以固態存在之(該等)催化劑上用該分子氧進行非均相催化之氣相部分氧化而部分氧化成丙烯酸，獲得包含CO₂、水、目標產物丙烯酸、次要組分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2-糠醛、鄰苯二甲酸酐及/或鄰苯二甲酸、順丁烯二酸酐及/或順丁烯二酸及至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體的產物氣體混合物，
- 使傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物視情況在藉由直接及/或間接冷卻於冷卻區中降低溫度後傳輸穿過吸收區I，其中吸收劑I以該產物氣體混合

物之同向流或逆向流形式在該產物氣體混合物穿過吸收區I之途徑中傳輸，藉由吸收自該產物氣體混合物洗滌出該等次要組分苯甲酸、鄰苯二甲酸及/或其酸酐及順丁烯二酸及/或其酸酐而形成被吸收物I，

- 使該被吸收物I自吸收區I排出且使傳輸出吸收區I之該經洗滌產物氣體混合物傳輸穿過冷凝區I，且在該經洗滌產物氣體混合物穿過冷凝區I之途徑中，藉由直接及/或間接冷卻使亦包含呈溶解形式之該等次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛的丙烯酸水溶液自該經洗滌產物氣體混合物冷凝為冷凝物I，其限制條件為仍存在包含CO₂及水之殘餘氣體混合物I，該殘餘氣體混合物I除該至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體及次要組分乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以外，仍包含至少10%之量的於該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸，
- 使至少一部分冷凝物I作為吸收劑I傳輸至該吸收區I中，且使任何剩餘殘餘量之冷凝物I作為水性中間物I傳輸出冷凝區I，
- 使傳輸出冷凝區I之該殘餘氣體混合物I穿過吸收區II，其中使含水鹼金屬鹼以該殘餘氣體混合物I之同向流或逆向流形式作為吸收劑II傳輸，且在該殘餘氣體混合物I穿過該吸收區II之途徑中，藉由吸收不

僅自殘餘氣體混合物I洗滌出丙烯酸而且洗滌出CO₂以及該等次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以形成鹼金屬丙烯酸鹽水溶液作為被吸收物II，從而留下殘餘氣體混合物II，其除該至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體及殘餘量之丙烯酸以外亦包含水，

- 使殘餘氣體混合物II傳輸出吸收區II，且自吸收區II取出被吸收物II作為水性中間物II，
- 若無水性中間物I傳輸出冷凝區I，則該水性中間物II中所存在之丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II作為包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液，
- 若使水性中間物I傳輸出冷凝區I，則該水性中間物II中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II，且該水性中間物I中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物I移出剩餘水相萃餘物I，且組合(合併)該水相萃餘物II與該水相萃餘物I，得到包含該丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液，視情況自該目標產物水溶液釋放CO₂氣體，

或

- 組合(合併)該水性中間物II與該水性中間物I，得到水性中間物III，且視情況預先釋放CO₂氣體之該水性中間物III中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物III移出剩餘水相萃餘物III作為包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液。

95. 如實施例94之方法，其中使該產物氣體混合物在藉由用冷卻液直接冷卻而在冷卻區中降低溫度後傳輸穿過吸收區I。
96. 如實施例95之方法，其中該冷卻液與該產物氣體混合物以同向流形式在該冷卻區中傳輸。
97. 如實施例95或96之方法，其中吸收區I中所用之該冷卻液為已形成且自其中排出之被吸收物I，且使該經冷卻產物氣體混合物以與用於其冷卻之該被吸收物I之混合物形式自該冷卻區傳輸至吸收區I中。
98. 如實施例97之方法，其中用作冷卻液之該被吸收物I之溫度為90°C至120°C。
99. 如實施例94至98中任一項之方法，其中包含丙烯酸作為目標產物之該產物氣體混合物在其進入吸收區I時之溫度為90°C至180°C。
100. 如實施例94至99中任一項之方法，其中包含丙烯酸作為目標產物之該產物氣體混合物在其進入吸收區I時之溫度為95°C至170°C。
101. 如實施例94至100中任一項之方法，其中包含丙烯酸

作為目標產物之該產物氣體混合物在其進入吸收區I時之溫度為100°C至150°C。

102. 如實施例94至101中任一項之方法，其中包含丙烯酸作為目標產物之該產物氣體混合物在其離開該部分氧化區時之溫度為150°C至350°C。

103. 如實施例94至102中任一項之方法，其中包含丙烯酸作為目標產物之該產物氣體混合物在其離開該部分氧化區時之溫度為200°C至300°C。

104. 如實施例94至103中任一項之方法，其中使吸收區I中之吸收劑I以傳輸穿過吸收區I之該產物氣體混合物的逆向流形式傳輸，且吸收區I具有分離內件。

105. 如實施例104之方法，其中吸收區I具有1至5個理論板。

106. 如實施例104或105之方法，其中吸收區I具有1至3個理論板。

107. 如實施例94至106中任一項之方法，其中吸收區I在與環境熱絕緣下操作。

108. 如實施例94至107中任一項之方法，其中所用之該吸收劑I為在冷凝區I中形成且傳輸出該冷凝區I之冷凝物I。

109. 如實施例108之方法，其中冷凝物I以其重量計包含至少20重量%之丙烯酸。

110. 如實施例108之方法，其中冷凝物I以其重量計包含至少30重量%之丙烯酸。

111. 如實施例 108 之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含至少 40 重量 % 之丙烯酸。
112. 如實施例 108 之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含至少 50 重量 % 之丙烯酸。
113. 如實施例 108 至 112 中任一項之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含 ≤ 95 重量 % 之丙烯酸。
114. 如實施例 108 至 113 中任一項之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含 ≤ 90 重量 % 之丙烯酸。
115. 如實施例 108 至 114 中任一項之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含 50 重量 % 至 80 重量 % 之丙烯酸。
116. 如實施例 108 至 115 中任一項之方法，其中冷凝物 I 以其重量計包含 50 重量 % 至 70 重量 % 之丙烯酸。
117. 如實施例 94 至 116 中任一項之方法，其中吸收劑 I 在 40°C 至 70°C 之溫度下提供至吸收區 I 中。
118. 如實施例 94 至 117 中任一項之方法，其中吸收劑 I 在 45°C 至 65°C 之溫度下提供至吸收區 I 中。
119. 如實施例 94 至 118 中任一項之方法，其中無冷凝物 I 作為水性中間物 I 傳輸出冷凝區 I。
120. 如實施例 94 至 119 中任一項之方法，其中在吸收區 I 中經洗滌之該產物氣體混合物在冷凝區 I 中藉由用冷卻液直接冷卻而冷卻。
121. 如實施例 120 之方法，其中自冷凝區 I 中作為冷卻液取出之冷凝物 I 在間接熱交換器中冷卻，隨後再循環至冷凝區 I 中。

122. 如實施例 121 之方法，其中自冷凝區 I 取出冷凝物 I 之溫度與使其再循環至冷凝區 I 中之溫度之間的差異為 10°C 至 30°C。
123. 如實施例 121 之方法，其中自冷凝區 I 取出冷凝物 I 之溫度與使其再循環至冷凝區 I 中之溫度之間的差異為 15°C 至 25°C。
124. 如實施例 120 至 123 中任一項之方法，其中冷凝區 I 具有分離內件且該冷卻液在冷凝區 I 中以已傳輸穿過冷凝區 I 且在吸收區 I 中洗滌之該產物氣體混合物之逆流形式傳輸。
125. 如實施例 94 至 124 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含至少 10% 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。
126. 如實施例 94 至 124 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含至少 15% 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。
127. 如實施例 94 至 124 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含至少 20% 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。
128. 如實施例 94 至 124 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含至少 25% 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。
129. 如實施例 94 至 124 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含至少 30% 的傳輸出該部

分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。

130. 如實施例 94 至 129 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含 $\leq 99.8\%$ 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。

131. 如實施例 94 至 129 中任一項之方法，其中傳輸出冷凝區 I 之該殘餘氣體混合物 I 包含 $\leq 99.5\%$ 的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯酸。

132. 如實施例 121 至 131 中任一項之方法，其中在藉由用預先自冷凝區 I 取出之經冷卻冷凝物 I 直接冷卻在吸收區 I 中經洗滌之該產物氣體混合物而於冷凝區 I 中冷凝丙烯酸水溶液時，另外疊加於水中吸收在吸收區 I 中經洗滌之該產物氣體混和物流中所存在之丙烯酸的操作。

133. 如實施例 132 之方法，其中作為吸收劑向冷凝區 I 提供之水流的流動速率 (kg/h) 小於同時向冷凝區 I 提供之作為冷卻液之經冷卻冷凝物 I 流的流動速率 (kg/h)。

134. 如實施例 133 之方法，其中該水流之流動速率小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 50%。

135. 如實施例 133 之方法，其中該水流之流動速率小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 40%。

136. 如實施例 133 之方法，其中該水流之流動速率小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 30%。

137. 如實施例 133 之方法，其中該水流之流動速率小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 20%。

138. 如實施例 133 至 137 中任一項之方法，其中該水流之流動速率不小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 1%。
139. 如實施例 133 至 137 中任一項之方法，其中該水流之流動速率不小於所提供經冷卻冷凝物 I 流之流動速率的 5%。
140. 如實施例 94 至 118 中任一項或如實施例 120 至 139 中任一項之方法，其中使水性中間物 I 傳輸出冷凝區 I。
141. 如實施例 140 之方法，其中該水性中間物 I 中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量 TI 與該水性中間物 II 中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量 TII 的莫耳比 $M=TI/TII$ 為 >0 至 6:1。
142. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 1:6 至 6:1。
143. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 >0 至 5:1。
144. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 1:5 至 5:1。
145. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 >0 至 4:1。
146. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 1:4 至 4:1。
147. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 2:1 至 5:1。
148. 如實施例 141 之方法，其中 M 為 2:1 至 4:1。
149. 如實施例 94 至 148 中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計包含 15 重量%至 85 重量%之水。
150. 如實施例 94 至 149 中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計

包含30重量%至80重量%之水。

151. 如實施例94至150中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計包含40重量%至70重量%之水。

152. 如實施例94至151中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計包含50重量%至65重量%之水。

153. 如實施例149至152中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計包含不超過65重量%之水。

154. 如實施例149至152中任一項之方法，其中包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液以該水溶液之重量計包含不超過60重量%之水。

155. 如實施例94至154中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼為包含至少一種來自由以下組成之群的鹼金屬鹽的水溶液：鹼金屬氧化物、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽及呈溶解或溶解及懸浮形式之上述鹽的水合物。

156. 如實施例155之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽為至少一種來自由以下組成之群的鹽： Li_2O 、 LiOH 、 LiHCO_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2O 、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2O 、 KOH 、 KHCO_3 、 K_2CO_3 及上述鹽之水合物。

157. 如實施例155或156之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽為鉀鹽及/或鈉鹽。

158. 如實施例 155 或 156 之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽為鈉鹽。
159. 如實施例 155 或 156 之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽為 KOH 及 / 或 NaOH。
160. 如實施例 155 或 156 之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽為 NaOH。
161. 如實施例 155 至 160 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含至少 10 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。
162. 如實施例 155 至 160 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含至少 20 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。
163. 如實施例 155 至 160 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含至少 30 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。
164. 如實施例 155 至 160 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含至少 40 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。
165. 如實施例 155 至 164 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含不超過 60 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。
166. 如實施例 155 至 164 中任一項之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含不超過 50 重量%之該至少一種鹼金屬鹽。

167. 如實施例 155 之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含 20 重量%至 40 重量%之 NaOH 及/或 KOH。
168. 如實施例 155 之方法，其中該含水鹼金屬鹼以其重量計包含 20 重量%至 30 重量%之 NaOH 及/或 KOH。
169. 如實施例 94 至 168 中任一項之方法，其中吸收劑 II 在 0°C 至 60°C 之溫度下提供至吸收區 II 中。
170. 如實施例 94 至 169 中任一項之方法，其中吸收劑 II 在 5°C 至 60°C 之溫度下提供至吸收區 II 中。
171. 如實施例 94 至 170 中任一項之方法，其中吸收劑 II 在 10°C 至 50°C 之溫度下提供至吸收區 II 中。
172. 如實施例 94 至 171 中任一項之方法，其中吸收劑 II 在 15°C 至 40°C 之溫度下提供至吸收區 II 中。
173. 如實施例 94 至 172 中任一項之方法，其中吸收劑 II 在 15°C 至 30°C 之溫度下提供至吸收區 II 中。
174. 如實施例 94 至 173 中任一項之方法，其中吸收劑 II 之 pH 值為至少 8。
175. 如實施例 94 至 173 中任一項之方法，其中吸收劑 II 之 pH 值為至少 10。
176. 如實施例 94 至 173 中任一項之方法，其中吸收劑 II 之 pH 值為至少 12。
177. 如實施例 94 至 173 中任一項之方法，其中吸收劑 II 之 pH 值為至少 14。
178. 如實施例 94 至 177 中任一項之方法，其中吸收劑 II 與傳輸出該冷凝區 I 且穿過吸收區 II 之該殘餘氣體混合物 I

彼此以逆向流形式在吸收區II內傳輸。

179. 如實施例178之方法，其中吸收區II具有分離內件。

180. 如實施例94至179中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為至少20:100。

181. 如實施例94至180中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為至少40:100。

182. 如實施例94至181中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為至少60:100。

183. 如實施例94至182中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 $\leq 200:100$ 。

184. 如實施例94至183中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的莫耳總量TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 $\leq 150:100$ 。

185. 如實施例94至184中任一項之方法，其中吸收劑II中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量TAI與在吸收區I中洗

滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸之莫耳總量
TAII的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 $\leq 110:100$ 。

186. 如實施例 94 至 181 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與在吸收區 I 中洗
滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸之莫耳總量
TAII 的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 50 至 95:100。

187. 如實施例 94 至 181 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與在吸收區 I 中洗
滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸之莫耳總量
TAII 的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 60 至 85:100。

188. 如實施例 94 至 181 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與在吸收區 I 中洗
滌之該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸之莫耳總量
TAII 的莫耳比 $MR=TAI/TAII$ 為 65 至 75:100。

189. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合
物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 TAII* 的莫耳比
 $MR*=TAI/TAII*$ 為 $\geq 50:100$ 。

190. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合
物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 TAII* 的莫耳比
 $MR*=TAI/TAII*$ 為 $\geq 70:100$ 。

191. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所
存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合

物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 90:100$ 。

192. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 100:100$ 。

193. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 150:100$ 。

194. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 200:100$ 。

195. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 250:100$ 。

196. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸之莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\geq 300:100$ 。

197. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子之莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合

物 I 中所存在之丙烯酸的莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\leq 1000:100$ 。

198. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸的莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\leq 800:100$ 。

199. 如實施例 94 至 188 中任一項之方法，其中吸收劑 II 中所存在之鹼金屬陽離子的莫耳總量 TAI 與殘餘氣體混合物 I 中所存在之丙烯酸的莫耳總量 $TAII^*$ 的莫耳比 $MR^*=TAI/TAII^*$ 為 $\leq 600:100$ 。

200. 如實施例 94 至 199 中任一項之方法，其中吸收區 II 中之理論板數不超過 5。

201. 如實施例 200 之方法，其中吸收區 II 中之理論板數為至少 1。

202. 如實施例 94 至 201 中任一項之方法，其中在於吸收區 II 中吸收時疊加藉由直接及/或間接冷卻來冷卻傳輸穿過吸收區 II 之該殘餘氣體混合物 I 的操作。

203. 如實施例 202 之方法，其中該冷卻藉由用冷卻液直接冷卻來進行。

204. 如實施例 203 之方法，其中該冷卻液為自吸收區 II 取出、在間接熱交換器中冷卻且隨後再循環至吸收區 II 中之被吸收物 II。

205. 如實施例 204 之方法，其中自吸收區 II 取出被吸收物 II 之溫度與使其在流過間接熱交換器後以經冷卻形式再

循環至吸收區II中之溫度之間的差異為5°C至30°C。

206. 如實施例204之方法，其中自吸收區II取出被吸收物II之溫度與使其在流過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環至吸收區II中之溫度之間的差異為5°C至15°C。

207. 如實施例94至206中任一項之方法，其中傳輸出吸收區II之該水性中間物II的溫度為40°C至60°C。

208. 如實施例94至207中任一項之方法，其中傳輸出吸收區II之該殘餘氣體混合物II包含至少60%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

209. 如實施例94至207中任一項之方法，其中傳輸出吸收區II之該殘餘氣體混合物II包含至少70%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

210. 如實施例94至207中任一項之方法，其中傳輸出吸收區II之該殘餘氣體混合物II包含至少80%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

211. 如實施例94至207中任一項之方法，其中傳輸出吸收區II之該殘餘氣體混合物II包含至少90%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

212. 如實施例94至211中任一項之方法，其中使殘餘氣體混合物II之一部分作為循環氣體再循環至該部分氧化區之該反應氣體輸入混合物中。

213. 如實施例94至211中任一項之方法，其中使傳輸出吸收區II之該殘餘氣體混合物II傳輸穿過冷凝區II，且在殘餘氣體混合物II穿過冷凝區II之途徑中，藉由直接

及/或間接冷卻使水性冷凝物II傳輸出殘餘氣體混合物II，且使所形成之冷凝物II及在冷凝時保持氣體形式之殘餘氣體混合物作為殘餘氣體混合物III傳輸出冷凝區II。

214. 如實施例213之方法，其中傳輸出冷凝區II之該冷凝物II的溫度為30°C至50°C。

215. 如實施例213或214之方法，其中殘餘氣體混合物II藉由用冷卻液直接冷卻而冷卻。

216. 如實施例215之方法，其中自冷凝區II取出之冷卻液為在間接熱交換器中冷卻且隨後再循環至冷凝區II中之冷凝物II。

217. 如實施例216之方法，其中自冷凝區II取出該冷凝物II之溫度與使其在穿過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環至冷凝區II中之溫度之間的差異為5°C至30°C。

218. 如實施例216之方法，其中自冷凝區II取出該冷凝物II之溫度與使其在穿過間接熱交換器後以經冷卻形式再循環至冷凝區II中之溫度之間的差異為5°C至15°C。

219. 如實施例216至218中任一項之方法，其中冷凝物II在穿過該間接熱交換器後的溫度為20°C至40°C。

220. 如實施例215至219中任一項之方法，其中使該冷卻液在冷凝區II中以傳輸穿過冷凝區II之該殘餘氣體混合物II的逆向流形式傳輸。

221. 如實施例213至220中任一項之方法，其中使冷凝物II傳輸出冷凝區II且提供至製備用作吸收劑II之含水鹼

金屬鹼中及/或進一步提供至吸收區II之吸收劑II中。

222. 如實施例213至221中任一項之方法，其中冷凝區II具有分離內件。

223. 如實施例213至222中任一項之方法，其中殘餘氣體混合物III包含至少60%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

224. 如實施例213至222中任一項之方法，其中殘餘氣體混合物III包含至少70%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

225. 如實施例213至222中任一項之方法，其中殘餘氣體混合物III包含至少80%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

226. 如實施例213至222中任一項之方法，其中殘餘氣體混合物III包含至少90%的傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物中所存在之該丙烯醛。

227. 如實施例213至226中任一項之方法，其中使殘餘氣體混合物III之一部分作為循環氣體再循環至該部分氧化區之該反應氣體輸入混合物中。

228. 如實施例94至227中任一項之方法，其中不同於CO₂及水且存在於該反應氣體輸入混合物中的該至少一種惰性稀釋氣體在標準壓力下之沸點為 $\leq -10^{\circ}\text{C}$ 。

229. 如實施例94至228中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含30體積%至90體積%之該至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體。

230. 如實施例 229 之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含 40 體積%至 90 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
231. 如實施例 94 至 230 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含 60 體積%至 85 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
232. 如實施例 94 至 231 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含 70 體積%至 85 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
233. 如實施例 94 至 229 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 30 體積%至 90 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
234. 如實施例 94 至 230 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 40 體積%至 90 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
235. 如實施例 94 至 231 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 60 體積%至 85 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。
236. 如實施例 94 至 232 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 70 體積%至 85 體積%之該至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體。

體。

237. 如實施例 94 至 236 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含至少 0.05 體積 % 之 CO_2 。

238. 如實施例 94 至 237 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 0.1 體積 % 至 20 體積 % 之 CO_2 。

239. 如實施例 94 至 238 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 0.2 體積 % 至 10 體積 % 之 CO_2 。

240. 如實施例 94 至 239 中任一項之方法，其中該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體由其總量之至少 60 體積 % 之量的分子氮組成。

241. 如實施例 94 至 239 中任一項之方法，其中該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體由其總量之至少 80 體積 % 之量的分子氮組成。

242. 如實施例 94 至 239 中任一項之方法，其中該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體由其總量之至少 90 體積 % 之量的分子氮組成。

243. 如實施例 94 至 239 中任一項之方法，其中該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體由其總量之至少 95 體積 % 之量的分子氮組成。

244. 如實施例 94 至 239 中任一項之方法，其中該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體由其總量之高達 50 體

積%之量的丙烷組成。

245. 如實施例 94 至 244 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 1 體積%至 50 體積%之 H_2O 。

246. 如實施例 94 至 245 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 3 體積%至 25 體積%之 H_2O 。

247. 如實施例 94 至 246 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 0.5 體積%至 20 體積%之丙烯酸。

248. 如實施例 94 至 247 中任一項之方法，其中該部分氧化區之該產物氣體混合物以其體積計包含 2 體積%至 15 體積%之丙烯酸。

249. 如實施例 94 至 248 中任一項之方法，其中該方法之不同區域中的工作壓力在 0.5 巴至 5 巴範圍內。

250. 如實施例 94 至 249 中任一項之方法，其中該方法之不同區域中的工作壓力在 1.05 巴至 4 巴範圍內。

251. 如實施例 94 至 250 中任一項之方法，其中該方法之不同區域中的工作壓力在 1.1 巴至 3 巴範圍內。

252. 如實施例 94 至 251 中任一項之方法，其中該方法之不同區域中的工作壓力在 1.5 巴至 3 巴範圍內。

253. 如實施例 94 至 252 中任一項之方法，其中吸收區 I、冷凝區 I、吸收區 II 及視情況另外存在之冷凝區 II 組態為存在於同一個分離塔中且以上述次序層疊排列之塔區

段，且使該產物氣體混合物自底部向上流過該分離塔。

254. 如實施例 253 之方法，其中形成吸收區或冷凝區之塔區段與沿向上方向與其鄰接之塔區段由至少一個煙囪式塔盤劃界。

255. 如實施例 254 之方法，其中將形成冷凝區 I 之塔區段與形成吸收區 II 之塔區段劃界的煙囪式塔盤對形成吸收區 II 之塔區段中所形成的被吸收物 II 具有不透性。

256. 如實施例 254 或 255 之方法，其中將形成吸收區 I 之塔區段與形成冷凝區 I 之塔區段劃界的煙囪式塔盤對形成冷凝區 I 之塔區段中所形成的冷凝物 I 具有可透性。

257. 如實施例 254 至 256 中任一項之方法，其中將形成吸收區 II 之塔區段與形成冷凝區 II 之塔區段劃界的煙囪式塔盤對形成冷凝區 II 之塔區段中所形成的冷凝物 II 具有可透性。

258. 如實施例 94 至 118 或 120 至 257 中任一項之方法，其中將傳輸出冷凝區 I 之水性中間物 I 與傳輸出吸收區 II 之水性中間物 II 組合，得到水性中間物 III，且對水性中間物 III 進行 CO₂ 釋放。

259. 如實施例 258 之方法，其中該水性中間物 III 之 CO₂ 釋放在 95°C 至 115°C 之溫度下執行。

260. 如實施例 259 之方法，其中該水性中間物 III 之 CO₂ 釋放在 100°C 至 110°C 之溫度下執行。

261. 如實施例 258 至 260 中任一項之方法，其中在該水性中

間物 III 之 CO_2 釋放結束後，將分子氧溶解於該水性中間物 III 中。

262. 如實施例 94 至 261 中任一項之方法，其中在萃取塔中對視情況預先釋放氣體以移除 CO_2 之水性中間物 III、或水性中間物 II、或水性中間物 I 與水性中間物 II 執行萃取。

263. 如實施例 262 之方法，其中該萃取塔為脈動式篩盤塔。

264. 如實施例 262 或 263 之方法，其中該萃取塔中所存在之連續相的總體積 V_C 與該萃取塔中所存在之分散相的總體積 V_D 的比率 $V_C:V_D$ 為 10:1 至 1.1:1。

265. 如實施例 264 之方法，其中該比率 $V_C:V_D$ 為 5:1 至 1.5:1。

266. 如實施例 262 至 265 中任一項之方法，其中將特定水性中間物與有機萃取劑在 1°C 至 80°C 範圍內之溫度下提供至該萃取塔中。

267. 如實施例 266 之方法，其中將該特定水性中間物提供至該萃取塔中之溫度與將該有機萃取劑提供至該萃取塔中之溫度之間的溫度差異不超過 20°C 。

268. 如實施例 267 之方法，其中該溫度差異為 0°C 至 15°C 。

269. 如實施例 267 之方法，其中該溫度差異為 0°C 至 10°C 。

270. 如實施例 262 至 269 中任一項之方法，其中該萃取塔具有 1 至 15 個理論板。

271. 如實施例 270 之方法，其中該萃取塔具有 3 至 10 個理論

板。

272. 如實施例 270 或 271 之方法，其中該萃取塔具有 4 至 8 個理論板。

273. 如實施例 262 至 272 中任一項之方法，其中該有機萃取劑以質量流率 M_O [kg/h] 提供至該萃取塔中且各別水性中間物以質量流率 M_Z [kg/h] 提供至該萃取塔中，且比率 $M_O:M_Z$ 為 0.1 至 10。

274. 如實施例 273 之方法，其中該比率 $M_O:M_Z$ 為 0.1 至 5。

275. 如實施例 273 或 274 之方法，其中該比率 $M_O:M_Z$ 為 0.1 至 2。

276. 如實施例 273 至 275 中任一項之方法，其中該比率 $M_O:M_Z$ 為 0.1 至 1。

277. 如實施例 262 至 276 中任一項之方法，其中將該特定水性中間物提供至該萃取塔中作為分散相且將該有機萃取劑提供至該萃取塔中作為連續相。

278. 如實施例 94 至 277 中任一項之方法，其中該有機萃取劑在 20°C 及標準壓力下於水中之溶解度以該溶液之重量計小於 7 重量%。

279. 如實施例 94 至 277 中任一項之方法，其中該有機萃取劑在 20°C 及標準壓力下於水中之溶解度以該溶液之重量計小於 5 重量%。

280. 如實施例 94 至 277 中任一項之方法，其中該有機萃取劑在 20°C 及標準壓力下於水中之溶解度以該溶液之重量計小於 1 重量%。

281. 如實施例 94 至 280 中任一項之方法，其中該有機萃取劑不具有任何胺基-NH₂、任何磺基-SO₃、任何羧基-COOH 或任何酸酐基團-COOCO-。

282. 如實施例 94 至 281 中任一項之方法，其中該有機萃取劑為至少一種來自由以下組成之群的有機溶劑：

芳族烴；經烷基取代之芳族烴；鹵化芳族烴；直鏈、分支鏈及環狀石蠟烴；鹵化石蠟烴；芳族烴之烷基醚；芳族烴之芳基醚；具有至少 4 個碳原子之脂族及環脂族醚；芳族羰基化合物；具有至少 5 個碳原子之脂族及環脂族酮；脂族 C₁-C₄ 單羧酸與 C₁-C₆ 烷醇或環烷醇之酯；鹵化烷醇；經鹵化芳基取代之烷醇；及脂族、烯系及芳族二羧酸之二烷酯。

283. 如實施例 94 至 282 中任一項之方法，其中該有機萃取劑為至少一種來自由以下組成之群的有機溶劑：

苯、聯苯、甲苯、乙基苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、異丙苯、單氯苯、單溴苯、單氟苯、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、十四烷、石油醚、汽油餾份、氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷、三氯乙烷、2,4-二第三丁基苯酚、2,6-二第三丁基苯酚、苯甲醚、二苯醚、乙醚、甲基第三丁醚、二異丙醚、二正丁醚、乙基第三丁醚、二苯甲酮、甲基丙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、甲基異戊基酮、二乙基酮、乙基丙

基酮、乙基丁基酮、二異丙基酮、二異丁基酮、環己酮、三甲基環己酮、甲酸異丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸環己酯、乙酸正己酯、丙酸異丁酯、丁酸異丁酯、異丁酸異丁酯、六氟-2-苯基-2-丙醇、順丁烯二酸二乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯及鄰苯二甲酸二乙酯。

284. 如實施例 94 至 282 中任一項之方法，其中該有機萃取劑為至少一種來自由以下組成之群的有機溶劑：1,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷、1,1-二氯乙烷、2,4-二第三丁基苯酚與 2,6-二第三丁基苯酚之共熔混合物、Diphenyl、甲苯、氯苯、氟苯及苯。

285. 如實施例 94 至 284 中任一項之方法，其中該有機萃取劑在萃取條件下之動態黏度係在 0.3 mPa·s 至 50 mPa·s 範圍內。

286. 如實施例 94 至 285 中任一項之方法，其中該有機萃取劑在萃取條件下之動態黏度係在 0.3 mPa·s 至 1 mPa·s 範圍內。

287. 如實施例 94 至 286 中任一項之方法，其中在該等萃取條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 300 \text{ kg/m}^3$ 。

288. 如實施例 94 至 287 中任一項之方法，其中在該等萃取條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 15 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 250 \text{ kg/m}^3$ 。

289. 如實施例 94 至 288 中任一項之方法，其中在該等萃取

條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 25 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 200 \text{ kg/m}^3$ 。

290. 如實施例 94 至 289 中任一項之方法，其中在該等萃取條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 30 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ 。

291. 如實施例 94 至 290 中任一項之方法，其中在該等萃取條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 40 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ 。

292. 如實施例 94 至 291 中任一項之方法，其中在該等萃取條件下該有機萃取劑之質量密度與該特定水性中間物之質量密度之間的差異為 $\geq 50 \text{ kg/m}^3$ 且 $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ 。

293. 如實施例 94 至 292 中任一項之方法，其中自特定有機萃取物移出之水相萃餘物包含呈溶解形式之有機萃取劑，且藉由萃取、吸附及/或精餾自該水相萃餘物移出以溶解形式存在之該有機萃取劑。

294. 如實施例 293 之方法，其中使移出之該有機萃取劑再循環至該特定水性中間物之萃取中。

295. 如實施例 293 之方法，其中該有機萃取劑係藉由精餾自該水相萃餘物移出且再循環至如實施例 262 至 277 中任一項之方法的萃取塔中。

296. 如實施例 293 至 295 中任一項之方法，其中該有機萃取劑係藉由精餾自該水相萃餘物移出且該精餾移出係在具有分離內件且僅具有汽提區段之精餾塔中執行。

297. 如實施例 296 之方法，其中將該精餾塔之水相萃餘物

提供至其最上面之理論板中。

298. 如實施例 94 至 297 中任一項之方法，其中將該特定有機萃取物中所存在之萃取劑自該有機萃取物移出且再循環至該特定水性中間物之萃取中。
299. 如實施例 298 之方法，其中自該有機萃取物移出該萃取劑係藉由在具有汽提區段及精餾區段之精餾塔中精餾來執行。
300. 如實施例 299 之方法，其中在標準壓力下有機萃取劑之沸點高於在適當壓力下苯甲醛之沸點，且向精餾塔之中間部分或中間部分以下但至少在塔底以上 2 個理論板處提供該有機萃取物，且自精餾塔之底部取出所移出之有機萃取劑。
301. 如實施例 300 之方法，其中該精餾塔之汽提區段經組態為側取塔，其中在塔頂與向精餾塔提供該有機萃取物之點之間存在收集塔盤，且使此收集塔盤上積聚之液體之一部分作為醛出口傳輸出精餾塔。
302. 如實施例 299 之方法，其中在標準壓力下有機萃取劑之沸點低於在適當壓力下丙烯酸之沸點，且向精餾塔之中間部分或中間部分以上但至少在塔頂以下 2 個理論板處提供該有機萃取物，且自萃取塔之塔頂部取出所移出之有機萃取劑。
303. 如實施例 94 至 302 中任一項之方法，其中自吸收區 I 排出之被吸收物 I 包含呈單體形式及呈自身邁克爾加合物形式的丙烯酸，且將自吸收區 I 排出之被吸收物 I 之

一部分提供至回收單元中以回收以單體形式及自身邁克爾加合物形式存在於被吸收物I中之丙烯酸。

304.如實施例303之方法，其中該回收單元為回收塔，且將該被吸收物I饋入該回收塔之底部。

305.如實施例304之方法，其中該回收塔底部的溫度為140°C至230°C。

306.如實施例304或305之方法，其中該回收塔底部的溫度為160°C至210°C。

307.如實施例304至306中任一項之方法，其中該回收塔具有分離內件或無分離內件。

308.如實施例304至307中任一項之方法，其中在該回收塔中，使包含丙烯酸之低沸物餾份轉化為氣相且使此氣相傳輸至吸收區I中。

309.如實施例304至307中任一項之方法，其中傳輸出該部分氧化區之產物氣體混合物在其傳輸穿過吸收區I之前在冷卻區中冷卻，且在回收塔中，使包含丙烯酸之低沸物餾份轉化為氣相，且使此氣相與該產物氣體混合物一起傳輸至冷卻區中。

310.如實施例94至309中任一項之方法，其中該至少一種C₃前驅化合物為丙烷、丙烯、丙烯醛、丙酸、丙醇、丙醛及/或甘油。

311.如實施例94至310中任一項之方法，其中該至少一種C₃前驅化合物在該反應氣體輸入混合物中之比例為4體積%至20體積%。

312. 如實施例 94 至 311 中任一項之方法，其中該至少一種 C_3 前驅化合物在該反應氣體輸入混合物中之比例為 5 體積%至 15 體積%。
313. 如實施例 94 至 312 中任一項之方法，其中該至少一種 C_3 前驅化合物在該反應氣體輸入混合物中之比例為 6 體積%至 12 體積%。
314. 如實施例 94 至 313 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以部分氧化反應之化學計量計具有過量分子氧。
315. 如實施例 94 至 314 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計具有至少 1 體積%之水。
316. 如實施例 94 至 315 中任一項之方法，其中該至少一種 C_3 前驅化合物為丙烯及/或丙烯醛。
317. 如實施例 94 至 316 中任一項之方法，其中該至少一種 C_3 前驅化合物為丙烯。
318. 如實施例 316 或 317 之方法，其中丙烯已藉由使丙烷經非均相催化之部分去氫及/或氧化去氫產生丙烯的方法獲得且與未轉化之丙烷一起存在於部分氧化區之反應氣體輸入混合物中。
319. 如實施例 318 之方法，其中使殘餘氣體混合物 II 或殘餘氣體混合物 III 之至少一部分再循環至非均相催化之部分去氫及/或氧化去氫製程中。
320. 如實施例 317 之方法，其中用於存在於反應氣體輸入混合物中之丙烯的來源為聚合物級丙烯或化學級丙

烯。

321. 如實施例317至320中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物包含4體積%至20體積%之丙烯。

322. 如實施例317至321中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物包含5體積%至15體積%之丙烯。

323. 如實施例317至322中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物包含6體積%至12體積%之丙烯。

324. 如實施例317至323中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 >0 mol%至3 mol%之環丙烷。

325. 如實施例317至324中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 ≥ 10 莫耳ppb至3 mol%之環丙烷。

326. 如實施例317至325中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 ≥ 50 莫耳ppb至2 mol%之環丙烷。

327. 如實施例317至326中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 ≥ 100 莫耳ppb至1 mol%之環丙烷。

328. 如實施例317至327中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 ≥ 1 莫耳ppb至0.8 mol%之環丙烷。

329. 如實施例317至328中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其中所存在之丙烯的莫耳量計包含 ≥ 10

莫耳 ppm 至 0.5 mol% 之環丙烷。

330. 如實施例 317 至 329 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 1 體積% 之水。
331. 如實施例 317 至 330 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 2 體積% 之水。
332. 如實施例 317 至 331 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 3 體積% 之水。
333. 如實施例 317 至 332 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 4 體積% 之水。
334. 如實施例 317 至 333 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 5 體積% 之水。
335. 如實施例 317 至 334 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 7 體積% 之水。
336. 如實施例 317 至 335 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 9 體積% 之水。
337. 如實施例 317 至 336 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含至少 15 體積% 之水。
338. 如實施例 317 至 337 中任一項之方法，其中該反應氣體輸入混合物以其體積計包含不超過 30 體積% 之水。
339. 如實施例 317 至 338 中任一項之方法，其中該部分氧化區包含第一反應階段 1 及第二反應階段 2，反應階段 1 包含使反應氣體輸入混合物中所存在之丙烯基本上部分氧化為丙烯醛，且反應階段 2 包含使反應階段 1 中所形成之丙烯醛基本上部分氧化為丙烯酸。

340. 如實施例339之方法，其中反應階段1中所形成之丙烯醛在反應階段2中部分氧化為丙烯酸而無需自反應階段1之產物氣體混合物中預先移出。
341. 如實施例317至340中任一項之方法，其中反應階段1具有固定催化劑床1，其催化劑具有至少一種包含Mo、Fe及Bi之多金屬氧化物作為活性組合物。
342. 如實施例317至341中任一項之方法，其中反應階段2具有固定催化劑床2，其催化劑具有至少一種包含Mo及V之多金屬氧化物作為活性組合物。
343. 如實施例341或342之方法，其中將丙烯提供至反應階段1中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1 之分子氧及丙烯的反應氣體輸入混合物的一部分，且使該反應氣體輸入混合物在 $250^{\circ}C$ 至 $490^{\circ}C$ 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床1。
344. 如實施例341至343中任一項之方法，其中將丙烯提供至反應階段1中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1 之分子氧及丙烯的反應氣體輸入混合物的一部分，且使該反應氣體輸入混合物在 $270^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床1。
345. 如實施例341至344中任一項之方法，其中將丙烯提供至反應階段1中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1 之分子氧及丙烯的反應氣體輸入混合物的一部分，且使該反應氣體輸入混合物在 $280^{\circ}C$ 至 $420^{\circ}C$ 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床1。

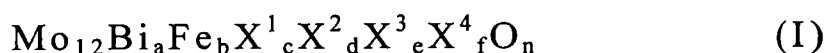
346. 如實施例 341 至 345 中任一項之方法，其中將丙烯提供至反應階段 1 中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1 之分子氧及丙烯的反應氣體輸入混合物的一部分，且使該反應氣體輸入混合物在 300°C 至 380°C 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床 1。
347. 如實施例 341 至 346 中任一項之方法，其中將丙烯醛提供至反應階段 2 中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_4O$ 比率 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛的反應氣體輸入混合物 2 的一部分，且使反應氣體輸入混合物 2 在 180°C 至 390°C 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床 2。
348. 如實施例 341 至 347 中任一項之方法，其中將丙烯醛提供至反應階段 2 中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_4O$ 比率 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛的反應氣體輸入混合物 2 的一部分，且使反應氣體輸入混合物 2 在 200°C 至 370°C 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床 2。
349. 如實施例 341 至 348 中任一項之方法，其中將丙烯醛提供至反應階段 2 中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_4O$ 比率 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛的反應氣體輸入混合物 2 的一部分，且使反應氣體輸入混合物 2 在 200°C 至 320°C 範圍內之溫度下傳輸穿過固定催化劑床 2。
350. 如實施例 341 至 349 中任一項之方法，其中將丙烯醛提供至反應階段 2 中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_4O$ 比率 ≥ 0.5 之分子氧及丙烯醛的反應氣體輸入混合物 2 的一部分，且使反應氣體輸入混合物 2 在 220°C 至 300°C 範圍內之

溫度下傳輸穿過固定催化劑床2。

351. 如實施例341至350中任一項之方法，其中該第一反應階段中之丙烯轉化率以包含丙烯之反應氣體輸入混合物穿過該第一反應階段之單程計為 ≥ 80 mol%。
352. 如實施例341至351中任一項之方法，其中該第一反應階段中之丙烯轉化率以包含丙烯之反應氣體輸入混合物穿過該第一反應階段之單程計為 ≥ 90 mol%。
353. 如實施例341至352中任一項之方法，其中該第一反應階段中之丙烯轉化率以包含丙烯之反應氣體輸入混合物穿過該第一反應階段之單程計為 ≤ 99.9 mol%。
354. 如實施例341至353中任一項之方法，其中該第二反應階段中之丙烯醛轉化率以丙烯醛穿過該第二反應階段之單程計為 ≥ 80 mol%。
355. 如實施例341至353中任一項之方法，其中該第二反應階段中之丙烯醛轉化率以丙烯醛穿過該第二反應階段之單程計為 ≥ 90 mol%。
356. 如實施例341至355中任一項之方法，其中該第二反應階段中之丙烯醛轉化率以丙烯醛穿過該第二反應階段之單程計為 ≤ 99.99 mol%。
357. 如實施例343至357中任一項之方法，其中將丙烯提供至反應階段1中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_6$ 比率 ≥ 1 且 ≤ 3 之分子氧及丙烯的反應氣體輸入混合物的一部分。
358. 如實施例343至357中任一項之方法，其中將丙烯醛提供至反應階段2中作為包含莫耳 $O_2:C_3H_4O$ 比率 ≥ 0.5 且

≤2之分子氧及丙烯醛的反應氣體輸入混合物2的一部分。

359. 如實施例341至358中任一項之方法，其中反應階段1具有固定催化劑床1，其催化劑具有至少一種包含Mo、Fe及Bi且具有通式I之多金屬氧化物作為活性組合物



其中變數各如下定義：

$\text{X}^1 =$ 鎳及/或鈷，

$\text{X}^2 =$ 鉍、鹼金屬及/或鹼土金屬，

$\text{X}^3 =$ 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、鉛及/或鎢，

$\text{X}^4 =$ 矽、鋁、鈦及/或鈳，

$a =$ 0.5至5，

$b =$ 0.01至5，較佳為2至4，

$c =$ 0至10，較佳為3至10，

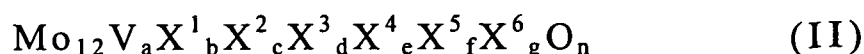
$d =$ 0至2，較佳為0.02至2，

$e =$ 0至8，較佳為0至5，

$f =$ 0至10，及

$n =$ 由I中非氧元素之價數及頻率確定之數值。

360. 如實施例341至349中任一項之方法，其中反應階段2具有固定催化劑床2，其催化劑具有至少一種包含Mo及V且具有通式II之多金屬氧化物作為活性組合物，



其中變數各如下定義：

$X^1 =$ W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

$X^2 =$ Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

$X^3 =$ Sb及/或Bi，

$X^4 =$ 一或多種鹼金屬，

$X^5 =$ 一或多種鹼土金屬，

$X^6 =$ Si、Al、Ti及/或Zr，

$a =$ 1至6，

$b =$ 0.2至4，

$c =$ 0.5至18，

$d =$ 0至40，

$e =$ 0至2，

$f =$ 0至4，

$g =$ 0至40，及

$n =$ 由II中非氧元素之價數及頻率確定之數值。

361. 如實施例341至360中任一項之方法，其中在固定催化劑床1上丙烯之空間速度為 ≥ 80 l (STP)/l·h至 ≤ 250 l (STP)/l·h。

362. 如實施例341至360中任一項之方法，其中在固定催化劑床2上丙烯醛之空間速度為 ≥ 60 l (STP)/l·h至 ≤ 250 l (STP)/l·h。

363. 如實施例339至362中任一項之方法，其中反應階段1及反應階段2中之工作壓力為0.5巴至5巴。

364. 如實施例94至363中任一項之方法，其中該部分氧化區中所獲得之產物氣體混合物具有以下內含物：

以該產物氣體混合物之重量計0.4重量%至40重量%之水，

以該產物氣體混合物之重量計0.05重量%至15重量%之CO₂，

以該產物氣體混合物之重量計1重量%至30重量%之丙烯酸，

及以該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的總重量計，

≥50重量ppm至≤0.25重量% 丙酸，

≥200重量ppm至≤2.5重量% 甲酸，

≥3000重量ppm至≤12重量% 乙酸，

≥15重量ppm至≤1重量% 苯甲酸，

≥15重量ppm至≤5重量% 順丁烯二酸酐及順丁烯二酸之總量，按順丁烯二酸酐計算，

≥15重量ppm至≤1重量% 鄰苯二甲酸酐及鄰苯二甲酸之總量，按鄰苯二甲酸酐計算，

≥55重量ppm至≤5重量% 丙烯醛，

≥55重量ppm至≤1重量% 苯甲醛，

≥55重量ppm至≤0.5重量% 2-糠醛，及

以補足至100重量%產物氣體混合物之剩餘量計，至少80重量%的至少一種來自由N₂、CO、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的組分，

其限制條件為以該產物氣體混合物之總體積計該產物氣體混合物中所存在之 N_2 、CO、 CO_2 、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體的總量為至少30體積%。

365. 如實施例364之方法，其中，以補足至100重量%產物氣體混合物之剩餘量計，至少85重量%的至少一種來自 N_2 、CO、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的組分存在於該產物氣體混合物中。

366. 如實施例364之方法，其中，以補足至100重量%產物氣體混合物之剩餘量計，至少90重量%的至少一種來自 N_2 、CO、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的組分存在於該產物氣體混合物中。

367. 如實施例364之方法，其中，以補足至100重量%產物氣體混合物之剩餘量計，至少95重量%的至少一種來自 N_2 、CO、甲烷、乙烷、丙烷及稀有氣體組成之群的組分存在於該產物氣體混合物中。

368. 如實施例364至367中任一項之方法，其中該產物氣體混合物以其重量計包含5重量%至20重量%之丙烯酸。

369. 如實施例364至368中任一項之方法，其中該產物氣體混合物以其重量計包含0.1重量%至10重量%之 CO_2 。

370. 如實施例364至369中任一項之方法，其中該產物氣體混合物以其重量計包含0.3重量%至5重量%之 CO_2 。

371. 如實施例364至370中任一項之方法，其中該產物氣體混合物以其重量計包含1重量%至25重量%之 H_2O 。

372. 如實施例364至371中任一項之方法，其中該產物氣體

混合物以其重量計包含3重量%至15重量%之 H_2O 。

373. 如實施例1至77或79至93中任一項之水溶液，其可藉由如實施例94至372之方法獲得。

374. 如實施例373之水溶液，其包含以其重量計1重量ppm至1000重量ppm之有機萃取劑。

375. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例373或374之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多40 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。

376. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例373或374之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多30 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。

377. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例373或374之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多20 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。

378. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例373或374之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多10 mol%的至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。

379. 一種水性混合物，其可藉由向如實施例373或374之水溶液中添加以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳總量計至多5 mol%的至少一種除丙烯酸及其共

軛鹼以外的單烯系不飽和化合物而獲得。

380. 如實施例 375 至 379 中任一項之水性混合物，其中該至少一種除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物係選自由以下組成之群：甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸；所述酸之醯胺；所述酸之鹼金屬鹽；所述酸之銨鹽；丙烯酸之單羥基烷酯；甲基丙烯酸之單羥基烷酯；N-乙基基甲醯胺；苯乙烯；一元醇之(甲基)丙烯酸酯；丙烯腈；甲基丙烯腈；及乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。

381. 如實施例 375 至 380 中任一項之水性混合物，其包含以該水性混合物中所存在之丙烯酸、其共軛鹼及除丙烯酸及其共軛鹼以外的單烯系不飽和化合物的總莫耳量計 0.001 mol% 至 5 mol% 的至少一種具有至少兩個可彼此共軛之烯系不飽和雙鍵的額外化合物。

382. 如實施例 381 之水性混合物，其為水溶液。

383. 如實施例 373 或 374 之水溶液，其包含以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼的莫耳量計 0.001 mol% 至 5 mol% 的至少一種具有至少兩個可彼此共軛之烯系不飽和雙鍵的額外化合物。

384. 一種自由基聚合方法，其由如實施例 1 至 87、或 373、或 374、或 383 中任一項之水溶液實施。

385. 一種自由基聚合方法，其由如實施例 88 至 93 或 375 至 382 中任一項之水性混合物實施。

386. 如實施例 94 至 372 中任一項之方法，其後進行自由基聚合方法，該自由基聚合方法係視情況在預先移除所製備之該目標產物水溶液中仍存在之有機萃取劑後由該目標產物水溶液實施。
387. 如實施例 94 至 372 中任一項之方法，其後進行自由基聚合方法，其中視情況在移除該目標產物水溶液中仍存在之有機萃取劑後，該目標產物水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼及視情況存在之除丙烯酸及其共軛鹼以外的至少單烯系不飽和化合物聚合成聚合物。
388. 一種如實施例 1 至 87、或 373、或 374、或 383 中任一項之水溶液的用途，其係用於製備藉由自由基引發獲得之聚合物。
389. 一種如實施例 88 至 93 或 375 至 382 中任一項之水性混合物的用途，其係用於製備藉由自由基引發獲得之聚合物。

【實施方式】

實例(描述穩定操作狀態)

實例 1

使用具有化學級純度且以其總體積計包含 ≥ 3.85 體積% 丙烷及 ≥ 96 體積% 丙烯的 0.23 kg/h 丙烯、1.15 kg/h 空氣及 1.17 kg/h 循環氣體，獲得 2.55 kg/h 具有以下內含物之反應氣體輸入混合物(反應氣體輸入混合物 1)：

78.83	體積%	N ₂ ，
10.52	體積%	O ₂ ，

3.74	體積 %	H ₂ O ,
0.03	體積 %	CO ₂ ,
0.015	體積 %	丙烯醛 ,
0.48	體積 %	丙烷 ,
0.40	體積 %	CO , 及
5.88	體積 %	丙烯。

部分氧化區具有兩個管式反應器，其如 WO 2007/074045 之實例中以串聯方式連接。向各反應管之內部饋入固定催化劑床，其對應於 WO 2007/074045 之實例中的反應管饋料。換言之，將根據 DE-A 10046957 之實例 1 的具有包含 Mo、Bi 及 Fe 之活性組合物的無載體催化劑用於第一反應階段之固定催化劑床，且將根據 DE-A 10046928 之製備實例 5 的具有包含 Mo 及 V 之活性組合物的蛋殼催化劑用於第二反應階段之固定催化劑床。為構造固定催化劑床之活性，亦使用塊滑石環，在各情況下，其幾何結構對應於特定催化劑幾何結構。

然而，與 WO 2007/074045 之實例相比，中間階段饋入之氧氣不為基本上純分子氧之形式，而是空氣 (0.17 kg/h)。第一反應階段之入口壓力為 2.135 巴。第二反應階段之入口壓力為 1.83 巴。反應管之溫度藉助於 WO 2007/074045 之實例中詳述的鹽熔融物控制。在第一反應階段中其溫度經調節使得反應氣體輸入混合物穿過第一反應階段之單程中形成 96.8 ± 0.1 mol% 之丙烯轉化率。第二反應階段之鹽熔融物溫度經調節使得在反應氣體輸入混合物 2 穿過第二反

應階段之單程中形成 $99.2 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ 之丙烯醛轉化率。第一反應階段之固定催化劑床的丙烯負載量設定為 $145 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ (術語「丙烯負載量」如 WO 2007/074045 中所定義般使用)。第二反應階段之固定催化劑床的丙烯醛負載量為 $127 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ (術語「丙烯醛負載量」如 WO 2007/074045 中所定義般使用)。另外，該程序如 WO 2007/074045 之實例中所述。

流出第二反應階段之產物氣體混合物的流動速率為 2.72 kg/h 。其溫度為 260°C 且出口壓力為 1.5 巴。產物氣體混合物具有以下內含物，以其總重量計：

76.13	重量%	N_2 ，
2.41	重量%	O_2 ，
6.01	重量%	H_2O ，
1.03	重量%	CO_2 ，
589	重量 ppm	丙烯醛，
12.08	重量%	丙烯酸，
2246	重量 ppm	乙酸，
30	重量 ppm	2-糠醛，
0.132	重量%	順丁烯二酸酐，
50	重量 ppm	苯甲醛，
0.69	重量%	丙烷，
0.69	重量%	CO ，
0.143	重量%	甲醛，
309	重量 ppm	甲酸，

30	重量ppm	丙酸，
110	重量ppm	苯甲酸，
150	重量ppm	鄰苯二甲酸酐，及
0.171	重量%	丙烯。

此對應於以下內含物，以產物氣體混合物中所存在之丙
烯酸的總重量計：

248	重量ppm	丙酸，
2557	重量ppm	甲酸，
1.86	重量%	乙酸，
911	重量ppm	苯甲酸，
1.09	重量%	順丁烯二酸酐，
1241	重量ppm	鄰苯二甲酸酐，
4875	重量ppm	丙烯醛，
413	重量ppm	苯甲醛，及
248	重量ppm	2-糠醛。

以產物氣體混合物之總體積計，其包含：

80.42	體積%	N ₂ ，
2.23	體積%	O ₂ ，
0.69	體積%	CO ₂ ，
0.46	體積%	丙烷，及
0.73	體積%	CO。

將產物氣體混合物流與0.02 kg/h傳輸出下文仍將描述之
回收單元R之低沸物流(其溫度為181.5℃且壓力為1.5巴)一
起提供至以同向流形式操作之噴霧冷卻器(=冷卻區)中。

向其中噴霧 7.60 kg/h 溫度為 100.3°C 之底部液體作為冷卻液且在 100.2°C 之溫度下自具有吸收區 I、冷凝區 I、吸收區 II 及冷凝區 II 且下文仍將描述之分離塔 K 的底部取出，且用泵傳送至噴霧冷卻器中。

底部液體具有以下內含物：

2.09	重量%	水，
70.11	重量%	丙烯酸(單體及邁克爾加合物形式)，
0.44	重量%	乙酸，
320	重量ppm	2-糠醛，
21.0	重量%	MAn及MAc，按MAc計算，
888	重量ppm	苯甲醛，
1.53	重量%	PAn及PAc，按PAc計算，
0.19	重量%	甲酸，
210	重量ppm	丙酸，
1.28	重量%	苯甲酸，
2.43	重量%	亞甲基二醇，及
0.45	重量%	MEHQ。

使產物氣體混合物流、低沸物流及冷卻液之兩相混合物(總共 10.34 kg/h)在 102.6°C 之溫度下在最下方分離內件以下且在底部水平面以上傳輸至分離塔 K 之底部空間中。分離塔 K 之底部空間中的壓力為 1.34 巴(緊鄰底部水平面以上)。

分離塔 K 之示意圖展示於圖 1 中。分離塔 K 之長度(高度)為 4400 mm。分離塔 K 之圓柱形底部空間之高度為 500 mm

且其內徑為100 mm。對於其其餘長度，分離塔K之圓柱形橫截面的內徑均為50 mm。其由壓力測試玻璃製成。

分離塔K之底部空間具有夾套式設計。使熱載體油傳輸穿過中間空間以確保底部液體(被吸收物I)之溫度為100.2°C。

在塔底上，四個塔區段沿向上方向連續層疊置放。沿向上方向之第一區段及第二區段的長度各為650 mm。自底部開始之第三區段的長度為1000 mm，且自底部開始之第四區段的長度為500 mm。四個區段各自之部分長度配備有Rombopak 9M型結構化填料作為分離內件。

第一區段(自底部開始)中之裝填長度延至500 mm。第二區段(自底部開始)之裝填長度延至620 mm。第三區段(自底部開始)之裝填長度延至900 mm。第四區段(自底部開始)之裝填長度延至450 mm。填料之外徑使得其外表面緊壓擱置在特定塔區段之內壁上而無需支撐物。任何區段之裝填長度的上端至該區段之上端的距離及任何區段之裝填長度之下端至該區段之下端的距離在同一區段內彼此對應。

在各情況下，在兩個連續塔區段之間存在亦由玻璃製成之中間塔區段，其長度為300 mm。

圖2展示該中間塔區段之圖。在各情況下，其配備有亦由玻璃製成之煙囪式塔盤，該塔盤具有中心圓柱形煙囪。煙囪內徑為17 mm。煙囪高度為30 mm(在其中心縱軸上測定)。在煙囪之上端安裝槽式蓋罩作為封端元件。煙囪式

塔盤自身並不水平，而是傾斜的(與塔內壁形成之角度為 75°)。煙囪式塔盤對沿向上方向向上流動之氣流具有可透性。煙囪式塔盤對自其上部之區段積聚於其上之液體具有不透性。經由圖2中亦展示之出口，將積聚於特定煙囪式塔盤上之液體自其中移出。

另外，在各情況下，如圖2所示，中間塔區段配備有向下引導之入口。經由此入口，可自外部將液體傳輸至分離塔K中之中間塔區段下方所存在之區段的填料的頂部。在各情況下，自中間區段下端沿向上方向觀察，長度(高度)為300 mm之中間區段中煙囪式塔盤之中心在215 mm之高度處。煙囪式塔盤之中心以下120 mm為向下引導之入口的出口。出口之內徑為8 mm。

四個區段中之每一者及各中間塔區段均具有夾套式組態。使流體熱載體傳輸穿過各中間空間以實質上避免自塔內部至環境之熱損失(絕熱操作分離塔K)。對於分離塔K之三個上部區段且對於中間塔區段，在各情況下，使用經加熱水作為熱載體。在最下方區段中，亦使用熱載體油進行痕量加熱。將特定流體熱載體饋入中間空間中而自底部向上流動。在各情況下提供流體熱載體之溫度在各情況下根據液體離開特定區段之填料下端的溫度或離開煙囪式塔盤之液體所具有的溫度進行調節。

總共7.63 kg/h底部液體(被吸收物I)傳輸出分離塔K之底部。將其中0.03 kg/h饋入回收單元R中，而將剩餘7.60 kg/h如所述作為冷卻液噴霧於冷卻區中。

分離塔K之最下方區段與底部空間一起形成吸收區I。

分離塔K自底部開始之第二區段形成冷凝區I。在吸收區I中洗滌之氣流沿向上方向穿過第一煙囪式塔盤之煙囪流至冷凝區I中。其流動速率為3.31 kg/h。其溫度為85.1°C且其壓力為1.34巴。

此氣流之內含物以其總重量計為

62.7	重量%	N ₂ ，
1.99	重量%	O ₂ ，
10.5	重量%	H ₂ O，
0.85	重量%	CO ₂ ，
517	重量ppm	丙烯醛，
21.56	重量%	丙烯酸，
3804	重量ppm	乙酸，
41	重量ppm	2-糠醛，
<1	重量ppm	MAn及MAc，按MAn計算，
76	重量ppm	苯甲醛，
0.57	重量%	丙烷，
0.57	重量%	CO，
2824	重量ppm	甲醛，
541	重量ppm	甲酸，
60	重量ppm	丙酸，
<1	重量ppm	MEHQ，
<1	重量ppm	苯甲酸，
<1	重量ppm	PAn及PAc，按PAn計算，及

0.144 重量% 丙烯。

經由自底部開始之第一煙囪式塔盤的出口，使 16.78 kg/h 冷凝物 I 在 55°C 之溫度下傳輸出冷凝區 I。

以其總重量計，冷凝物 I 具有以下內含物：

31.17	重量%	水，
179	重量 ppm	丙烯醛，
65.72	重量%	丙烯酸，
1.10	重量%	乙酸，
120	重量 ppm	2-糠醛，
220	重量 ppm	苯甲醛，
-		MAN 及 MAc，
220	重量 ppm	苯甲醛，
1.51	重量%	亞甲基二醇，
0.17	重量%	甲酸，
179	重量 ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAN 及 PAc，及
160	重量 ppm	MEHQ。

在 25°C 之溫度下，將 0.12 kg/h MEHQ 水溶液流添加至傳輸出分離塔 K 之此冷凝物 I 流中。水溶液之 MEHQ 含量使得所得所有聚合經抑制之冷凝物 I 流含有 169 重量 ppm MEHQ (以其總重量計)。

將所有聚合經抑制之冷凝物 I 流提供至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間內作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間

接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為3分鐘。

傳輸出該容器的經冷卻之所有聚合經抑制之冷凝物I流的溫度為35℃。將此所有物流中之0.59 kg/h經由自底部開始之第一中間塔區段中向下引導之入口作為吸收劑I提供至吸收區I中最上面結構化填料之頂部。將此所有物流中之15.93 kg/h經由自底部開始之第二中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區I中最上面結構化填料之頂部。使此所有物流中之0.38 kg/h作為水性中間物I傳輸離開分離塔K。

冷凝區I中保持氣體形式之殘餘氣體混合物I以其總重量計具有以下內含物：

84.54	重量%	N ₂ ，
2.68	重量%	O ₂ ，
6.36	重量%	H ₂ O，
1.14	重量%	CO ₂ ，
628	重量ppm	丙烯醛，
3.18	重量%	丙烯酸，
788	重量ppm	乙酸，
10	重量ppm	2-糠醛，
-		MAn及MAc，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.76	重量%	丙烷，
0.76	重量%	CO，

118	重量ppm	甲醛，
80	重量ppm	甲酸，
10	重量ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn及PAc，及
0.19	重量%	丙烯。

自冷凝區I流至自底部開始之第三區段(吸收區II)中之殘餘氣體混合物I流的溫度為55°C且流動速率為2.45 kg/h。其壓力為1.325巴。

經由自底部開始之第二煙囪式塔盤的出口，使3.37 kg/h被吸收物II在50°C之溫度下傳輸出吸收區II。

以其總重量計，被吸收物II具有以下內含物：

68.42	重量%	水，
119	重量ppm	丙烯醛，
30	重量ppm	2-糠醛，
40	重量ppm	苯甲醛，
800	重量ppm	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，及
13.28	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性被吸收物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

305	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.23	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，

- 2.49 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
 - 苯甲酸，
 - MAn及MAc，
 - PAn及PAc，及
 245 mol% Na^+ 。

將 50 重量 % NaOH 水溶液 (NaOH 之純度 >99.9 重量 %) 流 (0.26 kg/h；溫度 = 20°C) 及 MEHQ 之抑制性水溶液流 (0.23 kg/h；溫度 = 20°C) 提供至傳輸出吸收區 II 之此被吸收物 II 流中。抑制性水溶液之 MEHQ 含量使得傳輸出吸收區 II 之被吸收物 II 以其總重量計 MEHQ 含量為 60 重量 ppm。

將此聚合經抑制之所有物流提供至夾套式攪拌容器中 (如此實例 1 中，除非另外說明，否則該等攪拌容器總由壓力測試玻璃製成)。使水在中間空間內作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器 (充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為 15 分鐘。傳輸出該容器的經冷卻之所有物流的溫度為 40°C。使此經冷卻之聚合經抑制之所有物流中的 0.67 kg/h 作為水性中間物 II 傳輸離開分離塔 K。

將經冷卻之聚合經抑制之所有物流中之另外 3.19 kg/h 與 0.03 kg/h 的已經由自底部開始之第三煙囪式塔盤之出口傳輸出冷凝區 II 且在間接熱交換器中冷卻至 30°C 之水性冷凝物 II 組合。

將所得所有物流經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口以吸收劑 II 與作為冷卻液循環之冷凝物 II 之混合物形式提供至吸收區 II 中最上面結構化填料之頂部。

水性冷凝物II以其總重量計具有以下內含物：

99.87	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
10	重量ppm	2-糠醛，及
0.027	重量%	亞甲基二醇。

自吸收區II流至自底部開始之第四區段(冷凝區II)中之殘餘氣體混合物II流的溫度為50°C，流動速率為2.30 kg/h且壓力為1.315巴。以其總重量計，殘餘氣體混合物II具有以下內含物(其中不再存在CO₂)：

90.13	重量%	N ₂ ，
2.85	重量%	O ₂ ，
5.07	重量%	H ₂ O，
640	重量ppm	丙烯醛，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.815	重量%	丙烷，
0.817	重量%	CO，及
0.197	重量%	丙烯。

水性中間物II具有以下內含物(以其總重量計)：

69.16	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
20	重量ppm	2-糠醛，
30	重量ppm	苯甲醛，
710	重量ppm	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，

11.6 重量% 丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，
及，以水性中間物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

305 重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，

0.23 重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，

2.49 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，

- 苯甲酸及其共軛鹼，

- MAn及MAc及其共軛鹼，

- PAn及PAc及其共軛鹼，及

299 mol% Na^+ 。

經由自底部開始之第三煙囪式塔盤的出口，使2.56 kg/h 冷凝物II在40°C之溫度下傳輸出冷凝區II。將此冷凝物II流提供至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間內作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為25分鐘。2.56 kg/h傳輸出該容器之經冷卻冷凝物II流的溫度為30°C。輸送0.03 kg/h此物流以製備水性吸收劑II。使剩餘2.53 kg/h經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區II中最上面結構化填料之頂部。

冷凝區II中保持氣體形式之殘餘氣體混合物III以其總重量計具有以下內含物(其CO₂含量小至趨於零)：

91.45 重量% N_2 ，

2.90 重量% O_2 ，

3.67 重量% H_2O ，

640	重量 ppm	丙烯醛，
-		丙烯酸，
10	重量 ppm	苯甲醛，
0.827	重量 %	丙烷，
0.829	重量 %	CO，及
0.2	重量 %	丙烯。

其溫度為 40°C 且其壓力為 1.305 巴。其流動速率為 2.26 kg/h。

在分離塔 K 之第四區段上連接長度 500 mm 之末端區段，其內徑亦為 50 mm。其中存在金屬絲編織層(除霧器；液滴分離器)以阻止夾帶不期望之液滴。末端區段亦具有夾套式組態且用溫水痕量加熱至殘餘氣體混合物 III 之離開溫度。

使殘餘氣體混合物 III 流傳輸穿過間接傳熱器且在流過間接傳熱器之過程中加熱至 55°C 之溫度。輸送 1.09 kg/h 經加熱殘餘氣體混合物 III 以進行焚化(於燃燒塔中)。將 1.17 kg/h 殘餘氣體混合物 III 作為循環氣體壓縮至 2.135 巴之壓力且再循環至製備反應氣體輸入混合物之操作中。

在加熱及攪拌容器中組合水性中間物 I 流(0.38 kg/h)與水性中間物 II 流(0.67 kg/h)。在兩種水性中間物流之組合過程中伴有 CO₂ 釋放。此藉由將加熱攪拌容器中之溫度保持在 103.1°C 下促進。自攪拌容器連續移出之氣流(0.25 kg/h)具有以下內含物(以其總重量計)：

79.77	重量 %	水，
-------	------	----

13.89	重量%	CO ₂ ,
0.137	重量%	丙烯醛 ,
5.54	重量%	丙烯酸 ,
0.347	重量%	乙酸 ,
70	重量ppm	2-糠醛 ,
240	重量ppm	苯甲醛 ,
50	重量ppm	丙烷 ,
50	重量ppm	CO ,
0.08	重量%	甲醛 ,
100	重量ppm	甲酸 ,
40	重量ppm	丙酸 , 及
0.12	重量%	丙烯。

其壓力為1.013巴且其溫度為103.1℃。

使此氣流傳輸穿過組態為夾套式水冷卻式冷卻旋管之間接熱交換器，其延伸長度為4 m。在流過冷卻旋管之過程中，該氣流之相對易冷凝組分冷凝出，且所形成之凝物流(0.22 kg/h)在30℃之溫度下返回攪拌容器中。以此方式，可極大地避免CO₂釋放所伴隨之丙烯酸損失。

在30℃之溫度及1.013巴之壓力下離開冷卻旋管之氣流(0.03 kg/h)具有以下內含物(以其總重量計)：

1.70	重量%	水 ,
97.35	重量%	CO ₂ ,
0.338	重量%	丙烯醛 ,
0.065	重量%	丙烯酸 ,

40	重量ppm	乙酸，
10	重量ppm	2-糠醛，
70	重量ppm	苯甲醛，
0.043	重量%	丙烷，
0.045	重量%	CO，及
0.43	重量%	丙烯。

出於對其處理之目的，使其傳輸至燃燒系統且進行焚化。

在 103.1°C 之溫度下連續傳輸出攪拌釋氣容器之水性中間物 III 流的流動速率為 1.02 kg/h。其具有以下內含物(以其總重量計)：

59.65	重量%	水，
50	重量ppm	丙烯醛，
60	重量ppm	2-糠醛，
100	重量ppm	苯甲醛，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.92	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性中間物 III 中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

281	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.87	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，

- 苯甲酸及其共軛鹼，
 - MAn及MAc及其共軛鹼，
 - PAn及PAc及其共軛鹼，及
- 71.29 mol% Na^+ 。

水性中間物III之組分在釋氣容器中之平均滯留時間為15分鐘。

將水性中間物III提供至夾套式攪拌容器中。使水在中間夾套空間內作為冷卻液傳輸。圓柱形攪拌容器首先充當間接熱交換器以將水性中間物III冷卻至 50°C 以準備進行隨後之醛萃取。同時，可使用安裝在圓柱形攪拌容器內接近於底部之噴射環經由其噴嘴向水性中間物III中注射稀薄空氣(用 N_2 稀釋之空氣； O_2 含量=5重量%)(0.01 kg/h，其溫度為 30°C)。此措施之原因為抑制聚合(較佳直至用稀薄空氣使中間物III飽和)。水性中間物III在冷卻及 O_2 注射容器中之平均滯留時間為15分鐘。

稀薄空氣中未被水性中間物III吸收之部分具有可忽略之汽提作用且輸送以進行處理。

隨後將經冷卻且聚合經抑制之中間物III輸送至萃取塔中。萃取塔為由玻璃製成之脈動式篩盤塔。圓柱形篩盤塔之內徑為25 mm。萃取塔自底部向上基本上具有三個連續區段。最下方區段為高度(長度)為315 mm之實質上空底部空間。三個區段之最上面為高度(長度)亦為315 mm之實質上空頂部空間。此兩個區段之間為實際活性區段。其具有40個等距離層疊排列之篩盤(兩個連續篩盤之間的淨距離

為 10 mm)。篩盤具有均一設計且各具有 16 個圓形口(孔)，在各情況下，其內徑為 3 mm 且其等距離(孔中心至孔中心)分佈在個別塔盤上。由不鏽鋼(DIN材料 1.4571)製成之外徑為 3 mm 之桿狀物在萃取塔之縱軸中沿其第二區段之長度傳輸。直徑亦為 25 mm 之塔盤穿在其上(各塔盤在中間具有相應孔，桿狀物穿過該孔延伸)。萃取塔為夾套式，且使溫水傳輸穿過夾套以使萃取塔在其整個長度上恆溫至 50°C。塔盤由不鏽鋼(DIN材料 1.4571)製成且為 2 mm 厚。在最上面塔盤以上 20 cm(以對應於圖 2 中示意性展示之方式)，延伸有具有向下凸出之出口的第一入口管。在各情況下，入口管及出口之直徑為 3 mm。在最下方塔盤以下 20 cm，延伸有具有向上凸出之出口的相應第二入口管。兩個入口管均向塔橫截面之中間凸出。使水性中間物 III 經由第一入口管傳輸至萃取塔中。經由第二入口管提供有機萃取劑。頂部空間後(沿向上方向)為長度為 50 cm 之相分離區段。相分離區段之內徑延至 50 mm。在 50°C 下，水性中間物 III 之質量密度為 1142 kg/m³。在 50°C 下，有機萃取劑之質量密度為 1053 kg/m³。萃取塔頂部之氣相(其對大氣開放)中的壓力為 1.01 巴。將水性中間物 III 以 1.02 kg/h 之流動速率提供至萃取塔中。將有機萃取劑以 0.66 kg/h 之流動速率且在亦 50°C 之饋料溫度下提供至萃取塔中。當萃取啟動時，用水性中間物 III 完全填充萃取塔。隨後，如所述連續提供萃取物料及萃取劑。有機萃取劑形成分散相且水性中間物 III 形成連續相。

所用脈動器為活塞泵。其在脈動式篩盤塔之下端且與塔內部流體連接。活塞泵之置換器(活塞)的週期性來回移動使萃取塔中所存在之整個液體柱以振盪(脈動)方式在脈動式篩盤塔中來回移動，衝程為5 mm。衝程(振幅A)與頻率F之乘積為600 mm/min。脈動引起分散分佈。所用有機萃取劑為Diphyl，其以其總重量計包含70重量ppm之呈溶解形式之MEHQ。

在相分離區段中，較低比重之有機萃取物III漂浮在頂部且以0.655 kg/h之流動速率連續傳輸出萃取塔。自萃取塔之底部空間連續取出1.025 kg/h水相萃餘物III作為目標產物水溶液。水相萃餘物III及有機萃取物III之溫度為50℃。

水相萃餘物III以其總重量計具有以下內含物：

59.93	重量%	水，
-		丙烯醛，
10	重量ppm	2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%	Diphyl，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.57	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水相萃餘物III中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

286	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
-----	-------	-------------------

0.24	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.88	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAN及MAc及其共軛鹼，
-		PAn及PAc及其共軛鹼，及
72.42	mol%	Na ⁺ 。

水相萃餘物III中碳酸根及碳酸氫根陰離子之含量小至趨於零。

有機萃取物III以其總重量計具有以下內含物：

0.105	重量%	水，
70	重量ppm	丙烯醛，
0.840	重量%	丙烯酸，
0.011	重量%	乙酸，
80	重量ppm	2-糠醛，
0.016	重量%	苯甲醛，
98.90	重量%	Diphyl，
20	重量ppm	亞甲基二醇，
50	重量ppm	甲酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MAN及MAc，
-		PAn及PAc，及
70	重量ppm	MEHQ。

由水相萃餘物III，一般在其中溶解之分子氧已經分子氮

置換後，在視情況添加諸如共聚單體(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後，直接執行所要自由基連續聚合。特定程序如所引用之先前技術文獻中所述。

為回收有機萃取物III中所存在之有機萃取劑，將其輸送至具有精餾區段及汽提區段之精餾塔中。精餾塔由玻璃製成且為夾套式。將中間夾套空間抽空(中間空間之內部壓力為 $<10^{-6}$ 巴)且使內部呈鏡面。在將萃取物III提供至精餾塔中之前，使其傳輸穿過間接熱交換器以使其溫度提高至 179.2°C 之提供值。

精餾塔之底部空間的高度為30 cm且內徑為100 mm，其基本上無內件。在底部空間之上端與經加熱有機萃取物III之饋料點之間，精餾塔之內徑為50 mm。在精餾塔之此汽提區段中，其配備有24個泡帽塔盤。泡帽塔盤等距離層疊安裝。兩個連續泡帽塔盤之間的淨距離均為52 mm。各泡帽塔盤均具有一個泡帽。泡帽高度為35 mm。泡帽之外徑為30.2 mm。各泡帽具有12個均勻分佈在其周長上之槽，其寬度為2.5 mm且其高度為5 mm。將回流液體提供至特定泡帽塔盤中，且自特定泡帽塔盤經由內徑為8 mm之入口及出口管移出液體。在各情況下，入口及出口彼此並排地安裝且彼此由高度對應於泡罩高度之障壁分離。泡帽塔盤在其中心具有向上引導至特定泡帽中之開放式短管。其由泡帽包覆使得在短管之上部與泡帽之間存在中間空間。短管長度為20 mm且短管內徑為14.5 mm。泡帽之邊緣達到

泡帽塔盤。

在精餾塔之精餾區段(其為將有機萃取物 III 饋入精餾塔中以上之區段)中，精餾塔之內徑僅為 32 mm。其中僅以等距離(38 mm)排列容納 12 個泡帽塔盤。此等泡帽塔盤之設計對應於汽提區段之設計。但泡罩較小。其高度為 24 mm 且其外徑為 22.2 mm。個別泡罩僅具有 9 個均勻分佈在其周長上之槽，其寬度為 2.5 mm 且其高度為 3.0 mm。其內部短管之長度為 16 mm 且短管內徑為 12 mm。所有泡罩/泡帽塔盤均亦由玻璃製成。

向精餾塔提供外部電保護式加熱。在特定區段中，將外壁溫度調節至內部溫度。精餾塔之頂部壓力設定為 100 毫巴。塔底之蒸氣壓為 155 毫巴。

使用傳送泵將 17.11 kg/h 純度 ≥ 99.99 重量% 且包含 70 重量 ppm 呈溶解形式之 MEHQ 的 Diphyl 連續傳輸出底部空間。底部液體之溫度為 185.5°C。

將 0.66 kg/h 此取出物流提供至夾套式攪拌容器中。使控溫水在中間夾套空間內傳輸。另外，Diphyl 損失可藉由向此攪拌容器提供新鮮 Diphyl 補償。將攪拌容器中之溫度保持在 50°C 下。攪拌容器之內部體積為 5 l。將有機萃取劑自此攪拌容器移出且提供至脈動式篩盤塔中。

藉助於相同傳送泵經由確保精餾所需之能量輸入的由不鏽鋼製成之 Sambay 蒸發器(薄膜式蒸發器)使剩餘 16.45 kg/h 取出物流循環。熱載體為熱載體油。

使離開 Sambay 蒸發器的氣相與液相之混合物

($T=185.5^{\circ}\text{C}$)再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。

塔頂之溫度為 69.9°C 。使在此溫度下離開精餾塔之蒸氣流傳輸穿過組態為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將在冷凝器中未冷凝之組分經由真空泵(膜式真空泵)以溫度為 30°C 之氣流形式抽出。所形成之冷凝物流分成兩個子流。使 0.70 kg/h 在 30°C 之溫度下作為回流液體再循環至精餾塔之最上面泡帽塔盤中。 0.01 kg/h 冷凝物以醛排出物形式處理(出於此目的，使整個冷凝物流傳輸穿過容量為1 l且為夾套式之緩衝容器，其中使水在 30°C 之控制溫度下在其中間空間中傳輸；每12小時，自緩衝容器排出120 g冷凝物進行處理)。

以其總重量計，冷凝物具有以下內含物：

10.08	重量%	H_2O ，
0.399	重量%	丙烯醛，
85.07	重量%	丙烯酸，
1.11	重量%	乙酸，
0.83	重量%	2-糠醛，
1.60	重量%	苯甲醛，
0.25	重量%	亞甲基二醇，
0.51	重量%	甲酸，及
0.01	重量%	丙酸。

在目標產物水溶液之其他用途的情況(其中發現目標產物水溶液之Diphenyl含量過高)下，程序如下。

將溫度為50°C之水相萃餘物III提供至僅具有汽提區段之精餾塔中以精餾移除其中仍存在之Diphyl。精餾塔由玻璃製成。其底部空間的高度為30 cm且內徑為100 mm，其基本上無內件。其具有單壁且其纏繞有電加熱帶以供痕量加熱。另外，在電加熱帶上塗覆有礦物質絕緣材料層。將底部空間之外壁的溫度保持在63.5°C下。

在底部空間上連接精餾塔之實際汽提區段。其整個長度上之內徑為50 mm。其由四個區段組成，所有四者均為夾套式。在各情況下，將中間夾套空間抽空(中間空間之內徑為 $<10^{-6}$ 巴)且使內部呈鏡面。向四個區段各自提供外部電保護式加熱。此涉及將特定區段之外壁溫度調節至內部溫度。在最下方區段其為61.55°C；在自底部開始之第二區段其為57.2°C；在自底部開始之第三區段其為52.85°C，且在最上面區段其為48.5°C。

作為分離內件，四個區段各包含12個等距離層疊排列之泡帽塔盤。兩個連續泡帽塔盤之間的淨距離為10 cm。泡帽塔盤亦由玻璃製成。

各泡帽塔盤均具有一個泡帽。泡帽之外徑為30.2 mm。泡罩高度為35 mm。各泡帽具有12個均勻分佈在其周長上之槽，其寬度為2.5 mm且其高度為5 mm。向特定泡帽塔盤提供回流液體且自特定泡帽塔盤移出液體係經由內徑為8 mm之入口及出口管達成。在各情況下，入口及出口彼此並排地安裝且彼此由高度對應於泡罩高度之溢流障壁(溢流堰)分離。泡罩塔盤在其中心具有向上引導至特定泡罩

中之開放式短管。其由泡帽包覆使得在短管之上部與泡帽之間存在中間空間。短管長度為20 mm且短管內徑為14.5 mm。泡帽之邊緣達到泡帽塔盤。所有泡罩/泡帽塔盤均亦由玻璃製成。將汽提塔之頂部壓力藉助於真空泵(膜式真空泵)調節為100毫巴。塔底之蒸氣壓為195毫巴。將水相萃餘物III(1.025 kg/h)在其溫度為50°C下提供至最上面泡帽塔盤中。使在47.4°C之溫度下離開汽提塔之蒸氣流傳輸穿過組態為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將不能在冷凝器中冷凝之組分藉助於真空泵以溫度為25°C之氣流形式抽出。

將所形成之冷凝物流在25°C之溫度下提供至相分離器中。相分離器為內徑為80 mm之夾套式圓柱形玻璃容器。其長度為250 mm。其為水平的。使水在25°C之溫度下流過中間夾套空間。冷凝物流在相分離器中自左向右流動，且在其流動時分離成有機相與水相。使水相(0.77 kg/h； $T=25^{\circ}\text{C}$ ；質量密度=998.8 kg/m³)再循環至汽提塔之最上面塔盤中。收集有機相且處理(焚化)。

藉助於傳送泵，使9.44 kg/h底部液體在63.5°C之溫度下連續傳輸出底部空間。藉助於確保精餾所需之能量輸入的不鏽鋼Sambay蒸發器使8.42 kg/h此物流循環。所用熱載體為熱載體油。使離開Sambay蒸發器的氣相與液相之混合物($T=64.1^{\circ}\text{C}$)再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。出於抑制聚合之原因，使0.01 kg/h稀薄空氣(O_2 含量=5重量%)(其溫度為30°C)連續傳輸至汽提塔之底部。

連續傳輸出底部空間之剩餘1.02 kg/h底部液體流構成基本上無Diphyl之「即用混合物」，其一般在其中仍溶解之分子氧已經分子氮置換後，在視情況添加諸如共聚單體(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後進行所要自由基連續聚合。

或者，將「即用混合物」在流過間接熱交換器之過程中冷卻至25°C且提供至調節為此溫度之儲存容器中，在該儲存容器中，其在稀薄空氣覆蓋下儲存(由於不斷消耗分子氧，在應用時，該覆蓋宜以不斷流動之稀薄空氣流形式(0.01 kg/h；O₂含量=5重量%)實施)。

以其總重量計，「即用混合物」具有以下內含物：

59.94	重量%	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
10	重量ppm	Diphyl，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.6	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以「即用混合物」中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

286	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
-----	-------	-------------------

0.24	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.88	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAN及MAc及其共軛鹼，
-		PAn及PAc及其共軛鹼，及
72.60	mol%	Na ⁺ 。

用汽提塔之底部升起之蒸汽汽提水相萃餘物III以使其不僅不含所用萃取劑而且不含仍存在之2-糠醛。

藉助於傳送泵，使7.63 kg/h溫度為100.2°C之底部液體連續傳輸出分離塔K之底部。將藉由泵傳送之其中7.60 kg/h作為冷卻液噴霧於以同向流形式操作之噴霧冷卻器中以直接冷卻來自部分氧化區之產物氣體混合物。

將剩餘0.03 kg/h提供至回收單元R中以回收其中所存在之單體形式及邁克爾加合物形式之丙烯酸。

回收單元R為圓柱形抗壓玻璃容器，其無內件且其內徑為60.3 mm且其高度為350 mm。藉助於捲繞電加熱帶對容器外部加熱。將其液體內含物之溫度保持在181.5°C下。氣相之內部壓力為1.5巴。使用Blackmere C8環狀活塞泵自回收容器R經由熱絕緣管連續取出0.25 kg/h液體內含物，且使其再循環回至回收容器R以在取出點以上進入回收容器R中所存在之液相中(以此方式，回收容器R之內含物保持運動，從而確保充分混合及令人滿意之傳質)。在圓柱形容器之上端為作為防護板的填充有拉西環之短塔。每12小時，經由Contiflow-TRF-HM型閥門(來自AZ-Armaturen)

排出 120 g 回收中剩餘之高沸點殘餘物。其構成不期望之 MAn 及 MAc、PAn 及 PAc 及苯甲酸組分之出口。在不形成回流液體下，使回收容器 R 中所形成之氣相以 0.02 kg/h 之流動速率且在 181.5°C 之溫度下作為低沸物流與來自部分氧化區之產物氣體混合物一起傳輸至所述冷卻區中（對於產物氣體混合物所述之噴霧冷卻器中）。

傳輸出回收容器 R 之低沸物流具有以下內含物（以其總重量計）：

5.46	重量%	水，
30	重量 ppm	CO ₂ ，
60	重量 ppm	丙烯醛，
82.20	重量%	丙烯酸，
0.54	重量%	乙酸，
0.036	重量%	2-糠醛，
8.40	重量%	MAn 及 MAc，按 MAn 計算，
0.094	重量%	苯甲醛，
80	重量 ppm	丙烷，
1.90	重量%	甲醛，
0.092	重量%	甲酸，
0.024	重量%	丙酸，
0.447	重量%	苯甲酸，
0.325	重量%	PAn 及 PAc，按 PAn 計算，
20	重量 ppm	丙烯，及
0.18	重量%	MEHQ。

實例 2

用如實例 1 中所述之相同氧化反應器及其他裝置執行實例 2。部分氧化條件對應於實例 1 之條件(包括向氧化反應器饋入固定催化劑床及兩個反應階段之間的中間空氣饋入)。不取出水性中間物 I。不需要對水性中間物 II 進行 CO₂ 釋放，此為裝置中不整合此元件之原因。

自 0.23 kg/h 具有化學級純度且以其總體積計包含 ≥3.85 體積%丙烷及 ≥96 體積%丙烯的丙烯及 1.15 kg/h 空氣及 1.19 kg/h 循環氣體獲得反應氣體輸入混合物 1。其總流動速率為 2.57 kg/h 且其具有以下內含物：

78.11	體積%	N ₂ ，
10.50	體積%	O ₂ ，
3.73	體積%	H ₂ O，
0.79	體積%	CO ₂ ，
0.015	體積%	丙烯醛，
0.48	體積%	丙烷，
0.39	體積%	CO，及
5.89	體積%	丙烯。

流出第二反應階段之產物氣體混合物的流動速率為 2.74 kg/h。其溫度為 260°C 且其出口壓力為 1.50 巴。以其總重量計，其具有以下內含物：

75.17	重量%	N ₂ ，
2.39	重量%	O ₂ ，
5.97	重量%	H ₂ O，

2.11	重量%	CO ₂ ,
589	重量ppm	丙烯醛 ,
12.05	重量%	丙烯酸 ,
2256	重量ppm	乙酸 ,
30	重量ppm	2-糠醛 ,
0.133	重量%	順丁烯二酸酐 ,
50	重量ppm	苯甲醛 ,
0.68	重量%	丙烷 ,
0.68	重量%	CO ,
0.14	重量%	甲醛 ,
309	重量ppm	甲酸 ,
30	重量ppm	丙酸 ,
109	重量ppm	苯甲酸 ,
150	重量ppm	鄰苯二甲酸酐 , 及
0.169	重量%	丙烯。

以產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的總重量計，其對應於以下內含物：

249	重量ppm	丙酸 ,
2564	重量ppm	甲酸 ,
1.87	重量%	乙酸 ,
905	重量ppm	苯甲酸 ,
1.10	重量%	順丁烯二酸酐 ,
1244	重量ppm	鄰苯二甲酸酐 ,
4887	重量ppm	丙烯醛 ,

414	重量ppm	苯甲醛，及
249	重量ppm	2-糠醛。

以產物氣體混合物之總體積計，其包含：

79.86	體積%	N ₂ ，
2.22	體積%	O ₂ ，
1.42	體積%	CO ₂ ，
0.46	體積%	丙烷，及
0.72	體積%	CO。

將產物氣體混合物流與 0.02 kg/h 傳輸出回收單元 R 之低沸物流(其溫度為 181.8°C 且壓力為 1.5 巴)一起提供至以同向流形式操作之噴霧冷卻器(冷卻區)中。作為冷卻液，將 7.85 kg/h 溫度為 103.8°C 之底部液體噴霧於其中，在 103.7°C 之溫度下自分離塔 K 之底部取出且藉助於泵傳送至噴霧冷卻器中。

底部液體具有以下內含物：

1.70	重量%	水，
70.13	重量%	丙烯酸(單體及邁克爾加合物形式)，
0.34	重量%	乙酸，
539	重量ppm	2-糠醛，
21.64	重量%	MAN 及 MAc，按 MAc 計算，
0.18	重量%	苯甲醛，
1.52	重量%	PAN 及 PAc，按 PAN 計算，
0.12	重量%	甲酸，
220	重量ppm	丙酸，

1.27	重量%	苯甲酸，
2.02	重量%	亞甲基二醇，及
0.77	重量%	MEHQ。

使產物氣體混合物流、低沸物流及冷卻液之兩相混合物(總共 10.62 kg/h)在 105.2°C 之溫度下在最下方分離內件以下且在底部水平面以上傳輸至分離塔 K 之底部空間中。分離塔 K 之底部空間中的壓力為 1.34 巴(緊鄰底部水平面以上)。

使熱載體油傳輸穿過分離塔 K 之夾套式底部空間之中間空間以確保底部液體(被吸收物 I)之溫度為 103.7°C。

總共 7.88 kg/h 底部液體(被吸收物 I)傳輸出分離塔 K 之底部。將其中 0.03 kg/h 提供至回收單元 R 中，而將剩餘 7.85 kg/h 如所述作為冷卻液噴霧於冷卻區中。

在吸收區 I 中洗滌且流至冷凝區 I(自底部開始之分離塔 K 之第二區段)中之氣流的流動速率為 3.74 kg/h。其溫度為 93.9°C 且其壓力為 1.34 巴。

此氣流之內含物以其總重量計為

55.0	重量%	N ₂ ，
1.75	重量%	O ₂ ，
6.23	重量%	H ₂ O，
1.55	重量%	CO ₂ ，
457	重量ppm	丙烯醛，
32.85	重量%	丙烯酸，
3944	重量ppm	乙酸，

94	重量ppm	2-糠醛，
<1	重量ppm	MAN及MAc，按MAN計算
202	重量ppm	苯甲醛，
0.50	重量%	丙烷，
0.50	重量%	CO，
0.62	重量%	甲醛，
541	重量ppm	甲酸，
96	重量ppm	丙酸，
<1	重量ppm	MEHQ，
<1	重量ppm	苯甲酸，
<1	重量ppm	PAn及PAc，按PAn計算，及
0.125	重量%	丙烯。

經由自底部開始之第一煙囪式塔盤的出口，使 16.21 kg/h 冷凝物 I 在 70.3℃ 之溫度下傳輸出冷凝區 I。

以其總重量計，冷凝物 I 具有以下內含物：

6.68	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
89.0	重量%	丙烯酸，
0.85	重量%	乙酸，
279	重量ppm	2-糠醛，
-		MAN及MAc，
630	重量ppm	苯甲醛，
3.10	重量%	亞甲基二醇，
0.12	重量%	甲酸，

259	重量ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn及PAc，及
160	重量ppm	MEHQ。

將傳輸出分離塔K之冷凝物I的所有物流輸送至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為3分鐘。將MEHQ添加至此容器中。添加量使得傳輸出攪拌容器之物流含有170重量ppm之MEHQ(以其總重量計)。

傳輸出攪拌容器的經冷卻之所有聚合經抑制之冷凝物I流的溫度為35℃。將此所有物流中之1.01 kg/h經由自底部開始之第一中間塔區段中向下引導之入口作為吸收劑I提供至吸收區I中最上面結構化填料之頂部。將此所有物流中之15.92 kg/h經由自底部開始之第二中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區I中最上面結構化填料之頂部。所有聚合經抑制之冷凝物I流中無作為水性中間物I傳輸離開分離塔K之部分。

冷凝區I中保持氣體形式之殘餘氣體混合物I以其總重量計具有以下內含物：

75.39	重量%	N ₂ ，
2.39	重量%	O ₂ ，
5.91	重量%	H ₂ O，
2.11	重量%	CO ₂ ，

589	重量ppm	丙烯醛，
12.0	重量%	丙烯酸，
2265	重量ppm	乙酸，
30	重量ppm	2-糠醛，
-		MAn及MAc，
40	重量ppm	苯甲醛，
0.68	重量%	丙烷，
0.68	重量%	CO，
0.14	重量%	甲醛，
300	重量ppm	甲酸，
30	重量ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn及PAc，及
0.17	重量%	丙烯。

自冷凝區I流至自底部開始之第三區段(吸收區II)中之殘餘氣體混合物I流的溫度為70.3℃且流動速率為2.45 kg/h。其壓力為1.325巴。

經由自底部開始之第二煙囪式塔盤的出口，使7.52 kg/h被吸收物II在50℃之溫度下傳輸出吸收區II。

以其總重量計，被吸收物II具有以下內含物：

57.84	重量%	水，
120	重量ppm	丙烯醛，
50	重量ppm	2-糠醛，
90	重量ppm	苯甲醛，

0.60	重量%	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，及
31.76	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性被吸收物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

252	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.86	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸，
-		MAn及MAc，
-		PAn及PAc，及
91.11	mol%	Na ⁺ 。

將 50 重量 % NaOH 水溶液 (NaOH 之純度 > 99.9 重量 %) 流 (0.38 kg/h；溫度 = 20°C) 及 MEHQ 之抑制性水溶液流 (0.32 kg/h；溫度 = 20°C) 提供至傳輸出吸收區 II 之此被吸收物 II 流中。抑制性水溶液之 MEHQ 含量使得傳輸出吸收區 II 之被吸收物 II 以其總重量計 MEHQ 含量為 60 重量 ppm。

將此聚合經抑制之所有物流如實例 1 提供至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器 (充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為 10 分鐘。傳輸出該容器的經冷卻之所有物流的溫度為 40°C。使此經冷卻之聚合經抑制之所有物流中之 1.12 kg/h 作為水性中間物 II 傳輸離開分離塔 K。

將經冷卻之聚合經抑制之所有物流中之另外7.10 kg/h與0.03 kg/h的已經由自底部開始之第三煙囪式塔盤之出口傳輸出冷凝區II且在間接熱交換器中冷卻至30℃之水性冷凝物II組合。

將所得所有物流經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口以吸收劑II與作為冷卻液循環之冷凝物II之混合物形式提供至吸收區II中最上面結構化填料之頂部。

水性冷凝物II以其總重量計具有以下內含物：

97.02	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
2.25	重量%	丙烯酸，
0.27	重量%	乙酸，
30	重量ppm	2-糠醛，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.25	重量%	亞甲基二醇，
90	重量ppm	甲酸，及
20	重量ppm	丙酸。

自吸收區II流至自底部開始之第四區段(冷凝區II)中之殘餘氣體混合物II流的溫度為50℃，流動速率為2.34 kg/h且壓力為1.315巴。以其總重量計，殘餘氣體混合物II具有以下內含物：

87.90	重量%	N ₂ ，
2.79	重量%	O ₂ ，
4.82	重量%	H ₂ O，

2.44	重量%	CO ₂ ，
629	重量ppm	丙烯醛，
749	重量ppm	丙烯酸，
90	重量ppm	乙酸，
10	重量ppm	糠醛，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.79	重量%	丙烷，
0.79	重量%	CO，
25	重量ppm	甲醛，及
0.192	重量%	丙烯。

水性中間物II具有以下內含物(以其總重量計)：

59.18	重量%	水，
120	重量ppm	丙烯醛，
50	重量ppm	2-糠醛，
90	重量ppm	苯甲醛，
0.55	重量%	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，
29.06	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性中間物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

252	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.86	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，

- 苯甲酸及其共軛鹼，
 - MAn及MAc及其共軛鹼，
 - PAn及PAc及其共軛鹼，及
- 105.5 mol% Na^+ 。

經由自底部開始之第三煙囪式塔盤的出口，使2.38 kg/h 冷凝物II在40°C之溫度下傳輸出冷凝區II。將此冷凝物II流輸送至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為25分鐘。2.38 kg/h傳輸出該容器之經冷卻冷凝物II流的溫度為30°C。輸送0.03 kg/h此流體以製備水性吸收劑II。使另外2.35 kg/h經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區II中最上面結構化填料之頂部。

冷凝區II中保持氣體形式之殘餘氣體混合物III以其總重量計具有以下內含物：

89.11	重量%	N_2 ，
2.82	重量%	O_2 ，
3.61	重量%	H_2O ，
2.48	重量%	CO_2 ，
639	重量ppm	丙烯醛，
459	重量ppm	丙烯酸，
50	重量ppm	乙酸，
10	重量ppm	2-糠醛，
10	重量ppm	苯甲醛，

0.80	重量%	丙烷，
0.81	重量%	CO，
10	重量ppm	甲醛，及
0.19	重量%	丙烯。

其溫度為40℃且其壓力為1.305巴。其流動速率為2.31 kg/h。

使殘餘氣體混合物III流傳輸穿過間接傳熱器且在其流過時加熱至55℃之溫度。輸送1.12 kg/h經加熱殘餘氣體混合物III以進行焚化。將1.19 kg/h殘餘氣體混合物III作為循環氣體壓縮至2.135巴之壓力且再循環至製備反應氣體輸入混合物之操作中。

水性中間物II流(1.12 kg/h)不經預先進行CO₂釋放即輸送至夾套式攪拌容器中以用於熱交換及O₂注射(以稀薄空氣形式)。使水在中間夾套空間中作為熱載體傳輸。圓柱形攪拌容器首先充當間接熱交換器以將水性中間物II加熱至50℃以準備進行隨後之醛萃取。同時，使用安裝在攪拌式圓柱形容器內接近於底部之噴射環經由其噴嘴向水性中間物II中注射稀薄空氣(用N₂稀釋之空氣；O₂含量=5重量%)(0.01 kg/h，其溫度為30℃)。實施此措施之原因為抑制聚合(較佳直至用稀薄空氣使中間物II飽和)。水性中間物II在加熱及O₂注射容器中之平均滯留時間為15分鐘。

稀薄空氣中未被水性中間物II吸收之部分具有可忽略之汽提作用且輸送以進行處理。

隨後經由第一入口管將加熱至50℃之聚合經抑制之中間

物II提供至脈動萃取塔中。經由第二入口管提供有機萃取劑。在50℃下，水性中間物II之質量密度為1140 kg/m³。在50℃下，有機萃取劑之質量密度為1053 kg/m³。萃取塔頂部之氣相(其對大氣開放)中的壓力為1.01巴。將水性中間物II以1.12 kg/h之流動速率提供至萃取塔中。將有機萃取劑以0.73 kg/h之流動速率且在亦50℃之饋料溫度下提供至萃取塔中。當萃取啟動時，用水性中間物II完全填充萃取塔。隨後，如所述連續提供萃取物料及萃取劑。有機萃取劑形成分散相且水性中間物II形成連續相。所用有機萃取劑為Diphyl，其以其總重量計包含70重量ppm之呈溶解形式之MEHQ。

在相分離區段中，較低比重之有機萃取物II漂浮在頂部且以0.73 kg/h之流動速率連續傳輸出萃取塔。自萃取塔之底部空間連續取出1.12 kg/h水相萃餘物II作為目標產物水溶液。水相萃餘物II及有機萃取物II之溫度為50℃。

水相萃餘物II以其總重量計具有以下內含物：

59.93	重量%	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%	Diphyl，
0.55	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
29.07	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水相萃餘物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

279	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.86	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MA _n 及MA _c 及其共軛鹼，
-		PA _n 及PA _c 及其共軛鹼，
105.6	mol%	Na ⁺ ，及
<0.2	mol%	碳酸根及碳酸氫根陰離子之總量。

有機萃取物II以其總重量計具有以下內含物：

0.105	重量%	水，
0.018	重量%	丙烯醛，
70	重量ppm	2-糠醛，
0.013	重量%	苯甲醛，
99.83	重量%	Diphyl，
20	重量ppm	亞甲基二醇，
-		丙烯酸，
-		甲酸，
-		乙酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MA _n 及MA _c ，
-		PA _n 及PA _c ，及

70 重量ppm MEHQ。

由水相萃餘物II，一般在其中仍溶解之分子氧已經分子氮置換後，在視情況添加諸如共聚單體(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後，直接執行所要自由基連續聚合。特定程序如所引用之先前技術文獻中所述。

為回收有機萃取物II中所存在之有機萃取劑，將其輸送至具有精餾區段及汽提區段之精餾塔中。在將萃取物II提供至精餾塔中之前，使其傳輸穿過間接熱交換器以使其溫度提高至171.7°C之提供值。

將精餾塔之頂部壓力調節為100毫巴。塔底之蒸氣壓為155毫巴。

使用傳送泵將51.08 kg/h純度 ≥ 99.99 重量%且包含70重量ppm呈溶解形式之MEHQ的Diphyl連續傳輸出底部空間。底部液體之溫度為185.5°C。

將0.73 kg/h此取出物流輸送至夾套式攪拌容器中。使控溫水在中間夾套空間內傳輸。另外，此攪拌容器中之Diphyl損失可藉由提供新鮮Diphyl補償。將攪拌容器中之溫度保持在50°C下。攪拌容器之容量為5 l。將有機萃取劑自此攪拌容器取出且輸送至脈動萃取塔中。

藉助於相同傳送泵經由確保精餾所需之能量輸入的不鏽鋼Sambay蒸發器使剩餘50.35 kg/h取出物流循環。熱載體為熱載體油。

使離開Sambay蒸發器的氣相與液相之混合物($T=185.5^{\circ}\text{C}$)

再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。

塔頂之溫度為47.1℃。使在此溫度下離開精餾塔之蒸氣流傳輸穿過經設計為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將在冷凝器中未冷凝之組分藉助於真空泵(噴水泵)以溫度為30℃之氣流形式抽出。所形成之冷凝物流分成兩個子流。使0.70 kg/h在30℃之溫度下作為回流液體再循環至精餾塔之最上面泡帽塔盤中。如實例1使冷凝物之殘餘流經由緩衝容器作為醛出口以一定間隔排出。

以其總重量計，冷凝物具有以下內含物：

81.24	重量%	H ₂ O，
1.22	重量%	丙烯醛，
-		丙烯酸，
-		乙酸，
5.08	重量%	2-糠醛，
9.95	重量%	苯甲醛，
1.87	重量%	亞甲基二醇，
-		甲酸，及
-		丙酸。

在目標產物水溶液之其他用途的情況(其中發現目標產物水溶液之DiphyI含量過高)下，程序如下。

將溫度為50℃之水相萃餘物II提供至僅具有汽提區段之精餾塔中以精餾移除其中仍存在之DiphyI。將底部空間之外壁的溫度保持在64.6℃下。

再次向在底部空間上連接之四個區段提供外部保護式加熱以達特定內部溫度。

將汽提塔之頂部溫度藉助於真空泵(膜式真空泵)調節為100毫巴。塔底之蒸氣壓為195毫巴。將水相萃餘物II(1.12 kg/h)在其溫度為50°C下提供至最上面泡帽塔盤中。使在47.8°C之溫度下離開汽提塔之蒸氣流傳輸穿過經設計為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將在冷凝器中未冷凝之組分藉助於真空泵以溫度為25°C之氣流形式抽出。

將所形成之冷凝物流在25°C之溫度下提供至控制溫度為25°C之相分離器中。冷凝物流在相分離器中自左向右流動，且在其流動時分離成有機相與水相。使水相(0.88 kg/h； $T=25^{\circ}\text{C}$ ；質量密度=998 kg/m³)再循環至汽提塔之最上面塔盤中。焚化有機相。

藉助於傳送泵，使10.58 kg/h底部液體在64.7°C之溫度下連續傳輸出底部空間。藉助於確保精餾所需之能量輸入的不鏽鋼Sambay蒸發器使9.46 kg/h此流體循環。所用熱載體為熱載體油。使離開Sambay蒸發器的氣相與液相之混合物($T=65.5^{\circ}\text{C}$)再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。出於抑制聚合之原因，使0.01 kg/h稀薄空氣(O_2 含量= 5重量%)(在30°C之溫度下)連續傳輸至汽提塔之底部。

連續傳輸出底部空間之剩餘1.12 kg/h底部液體流形成基本上無Diphyl之目標產物水溶液，其一般在其中仍溶解之分子氧已經分子氮置換後，在視情況添加諸如共聚單體

(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後進行所要自由基連續聚合。

或者，將目標產物水溶液在其流過間接熱交換器時冷卻至25℃且提供至溫度控制在此溫度之儲存容器中，在該儲存容器中，其在稀薄空氣覆蓋下儲存(由於不斷消耗分子氧，在應用時，該覆蓋宜以不斷流動之稀薄空氣流形式(0.01 kg/h；O₂含量=5重量%)實施)。

以其總重量計，目標產物水溶液具有以下內含物：

59.94	重量%	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
10	重量ppm	Diphenyl，
0.55	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
29.23	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以目標產物水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

278	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.86	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAN及MAc及其共軛鹼，

- PAn及PAc及其共軛鹼，及
105.6 mol% Na^+ 。

用汽提塔之底部升起之蒸汽汽提水相萃餘物II以使其基本上不含所用萃取劑。

藉助於傳送泵，使7.88 kg/h溫度為100.7°C之底部液體連續傳輸出分離塔K之底部。將藉由泵傳送之其中7.85 kg/h作為冷卻液噴霧於以同向流形式操作之噴霧冷卻器中以直接冷卻來自部分氧化區之產物氣體混合物。

將剩餘0.03 kg/h提供至回收單元R中以回收其中所存在之單體形式及邁克爾加合物形式之丙烯酸。

回收單元R為圓柱形抗壓玻璃容器，其無內件且其內徑為60.3 mm且其高度為350 mm。藉助於捲繞電加熱帶對容器外部加熱。將其液體內含物之溫度保持在181.8°C下。氣相之內部壓力為1.5巴。使用Blackmere C8環狀活塞泵自回收容器R經由熱絕緣管連續取出0.25 kg/h液體內含物，且使其再循環回至回收容器R以在取出點以上進入回收容器R中所存在之液相中(以此方式，回收容器R之內含物保持運動，從而確保充分混合及令人滿意之傳質)。在圓柱形容器之上端為作為防護板的填充有拉西環之短塔。每12小時，經由Contiflow-TRF-HM型閥門(來自AZ-Armaturen)排出120 g回收中剩餘之高沸點殘餘物。其構成不期望之MAn及MAc、PAn及PAc及苯甲酸組分之出口。在不形成回流液體下，使回收容器R中所形成之氣相以0.02 kg/h之流動速率且在181.8°C之溫度下作為低沸物流與來自部分

氧化區之產物氣體混合物一起傳輸至所述冷卻區中(對於產物氣體混合物所述之噴霧冷卻器中)。

傳輸出回收容器R之低沸物流具有以下內含物(以其總重量計)：

4.68	重量%	水，
50	重量ppm	CO ₂ ，
50	重量ppm	丙烯醛，
82.11	重量%	丙烯酸，
0.41	重量%	乙酸，
0.059	重量%	2-糠醛，
9.06	重量%	MAn及MAc，按MAn計算，
0.19	重量%	苯甲醛，
70	重量ppm	丙烷，
2.00	重量%	甲醛，
0.055	重量%	甲酸，
0.025	重量%	丙酸，
0.437	重量%	苯甲酸，
0.317	重量%	PAn及PAc，按PAn計算，
20	重量ppm	丙烯，及
0.31	重量%	MEHQ。

實例3

用如實例1中所述之相同氧化反應器及其他裝置執行實例3。部分氧化條件對應於實例1之條件(包括向氧化反應器饋入固定催化劑床及兩個反應階段之間的中間空氣饋

入)。不需要對水性中間物III進行CO₂釋放，此為裝置中不整合此元件之原因。

自 0.23 kg/h具有化學級純度且以其總體積計包含>3.85 體積%丙烷及>96體積%丙烯的丙烯及1.15 kg/h空氣及1.19 kg/h循環氣體獲得反應氣體輸入混合物1。其總流動速率為2.57 kg/h且其具有以下內含物：

78.10	體積%	N ₂ ，
10.50	體積%	O ₂ ，
3.74	體積%	H ₂ O，
0.79	體積%	CO ₂ ，
0.016	體積%	丙烯醛，
0.47	體積%	丙烷，
0.39	體積%	CO，及
5.89	體積%	丙烯。

流出第二反應階段之產物氣體混合物的流動速率為2.73 kg/h。其溫度為260℃且其出口壓力為1.50巴。以其總重量計，其具有以下內含物：

75.18	重量%	N ₂ ，
2.39	重量%	O ₂ ，
5.99	重量%	H ₂ O，
2.10	重量%	CO ₂ ，
589	重量ppm	丙烯醛，
12.03	重量%	丙烯酸，
2236	重量ppm	乙酸，

29	重量ppm	2-糠醛，
0.132	重量%	順丁烯二酸酐，
52	重量ppm	苯甲醛，
0.67	重量%	丙烷，
0.69	重量%	CO，
0.14	重量%	甲醛，
310	重量ppm	甲酸，
31	重量ppm	丙酸，
110	重量ppm	苯甲酸，
151	重量ppm	鄰苯二甲酸酐，及
0.17	重量%	丙烯。

以產物氣體混合物中所存在之丙烯酸的總重量計，其對應於以下內含物：

258	重量ppm	丙酸，
2577	重量ppm	甲酸，
1.86	重量%	乙酸，
914	重量ppm	苯甲酸，
1.10	重量%	順丁烯二酸酐，
1255	重量ppm	鄰苯二甲酸酐，
4896	重量ppm	丙烯醛，
432	重量ppm	苯甲醛，及
241	重量ppm	2-糠醛。

以產物氣體混合物之總體積計，其包含：

79.73	體積%	N ₂ ，
-------	-----	------------------

2.22	體積%	O ₂ ,
1.42	體積%	CO ₂ ,
0.46	體積%	丙烷 , 及
0.72	體積%	CO 。

將產物氣體混合物流與0.02 kg/h傳輸出回收單元R之低沸物流(其溫度為181.5°C且壓力為1.5巴)一起提供至以同向流形式操作之噴霧冷卻器(冷卻區)中。作為冷卻液，將7.63 kg/h溫度為100.4°C之底部液體噴霧於其中，在100.2°C之溫度下自分離塔K之底部取出且藉助於泵傳送至噴霧冷卻器中。

底部液體具有以下內含物：

2.15	重量%	水，
70	重量%	丙烯酸(單體及邁克爾加合物形式)，
0.44	重量%	乙酸，
329	重量ppm	2-糠醛，
21	重量%	MAn及MAc，按MAc計算，
918	重量ppm	苯甲醛，
1.53	重量%	PAn及PAc，按PAn計算，
0.19	重量%	甲酸，
210	重量ppm	丙酸，
1.28	重量%	苯甲酸，
2.40	重量%	亞甲基二醇，及
0.45	重量%	MEHQ。

使產物氣體混合物流、低沸物流及冷卻液之兩相混合物

(總共 10.38 kg/h) 在 102.7°C 之溫度下在最下方分離內件以下且在底部水平面以上傳輸至分離塔 K 之底部空間中。分離塔 K 之底部空間中的壓力為 1.34 巴 (緊鄰底部水平面以上)。

使熱載體油傳輸穿過分離塔 K 之夾套式底部空間之中間空間以確保底部液體 (被吸收物 I) 之溫度為 100.2°C。

總共 7.66 kg/h 底部液體 (被吸收物 I) 傳輸出分離塔 K 之底部。將其中 0.03 kg/h 提供至回收單元 R 中，而將剩餘 7.63 kg/h 如所述作為冷卻液噴霧於冷卻區中。

在吸收區 I 中洗滌且流至冷凝區 I (自底部開始之分離塔 K 之第二區段) 中之氣流的流動速率為 3.32 kg/h。其溫度為 85.1°C 且其壓力為 1.34 巴。

此氣流之內含物以其總重量計為

62.01	重量%	N ₂ ，
1.97	重量%	O ₂ ，
10.48	重量%	H ₂ O，
1.74	重量%	CO ₂ ，
515	重量ppm	丙烯醛，
21.47	重量%	丙烯酸，
0.38	重量%	乙酸，
42	重量ppm	2-糠醛，
<1	重量ppm	MAN 及 MAc，按 MAN 計算，
79	重量ppm	苯甲醛，
0.56	重量%	丙烷，

0.56	重量%	CO，
0.28	重量%	甲醛，
540	重量ppm	甲酸，
60	重量ppm	丙酸，
<1	重量ppm	MEHQ，
<1	重量ppm	苯甲酸，
<1	重量ppm	PAn及PAc，按PAn計算，及
0.143	重量%	丙烯。

經由自底部開始之第一煙囪式塔盤的出口，使 16.81 kg/h 冷凝物 I 在 55°C 之溫度下傳輸出冷凝區 I。

以其總重量計，冷凝物 I 具有以下內含物：

31.16	重量%	水，
180	重量ppm	丙烯醛，
65.75	重量%	丙烯酸，
1.10	重量%	乙酸，
120	重量ppm	2-糠醛，
230	重量ppm	苯甲醛，
-		MAAn及MAc，
1.51	重量%	亞甲基二醇，
0.17	重量%	甲酸，
179	重量ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn及PAc，及
160	重量ppm	MEHQ。

在 25℃ 之溫度下，將 0.12 kg/h MEHQ 水溶液流添加至傳輸出分離塔 K 之此冷凝物 I 流中。水溶液之 MEHQ 含量使得所得所有聚合經抑制之冷凝物 I 流含有 169 重量 ppm 之 MEHQ (以其總重量計)。

如實例 1 中，將聚合經抑制之冷凝物 I 之所有物流提供至攪拌夾套式容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器 (充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為 3 分鐘。

傳輸出該容器的經冷卻之所有聚合經抑制之冷凝物 I 流的溫度為 35℃。將 0.59 kg/h 此所有物流經由自底部開始之第一中間塔區段中向下引導之入口作為吸收劑 I 提供至吸收區 I 中最上面結構化填料之頂部。將此所有物流中之 15.96 kg/h 經由自底部開始之第二中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區 I 中最上面結構化填料之頂部。使此所有物流中之 0.38 kg/h 作為水性中間物 I 傳輸離開分離塔 K。

冷凝區 I 中保持氣體形式之殘餘氣體混合物 I 以其總重量計具有以下內含物：

83.45	重量%	N ₂ ，
2.65	重量%	O ₂ ，
6.34	重量%	H ₂ O，
2.33	重量%	CO ₂ ，
619	重量 ppm	丙烯醛，
3.17	重量%	丙烯酸，

788	重量ppm	乙酸，
10	重量ppm	2-糠醛，
-		MAAn及MAc，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.75	重量%	丙烷，
0.76	重量%	CO，
129	重量ppm	甲醛，
70	重量ppm	甲酸，
10	重量ppm	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn及PAc，及
0.19	重量%	丙烯。

自冷凝區I流至自底部開始之第三區段(吸收區II)中之殘餘氣體混合物I流的溫度為55°C且流動速率為2.46 kg/h。其壓力為1.325巴。

經由自底部開始之第二煙囪式塔盤的出口，使2.69 kg/h被吸收物II在50°C之溫度下傳輸出吸收區II。

以其總重量計，被吸收物II具有以下內含物：

75.57	重量%	水，
100	重量ppm	丙烯醛，
20	重量ppm	2-糠醛，
30	重量ppm	苯甲醛，
0.11	重量%	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，及

17.85 重量% 丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性被吸收物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

283 重量ppm 丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，

0.23 重量% 甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，

2.45 重量% 乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，

- 苯甲酸，

- MAn及MAc，

- PAn及PAc，及

103.7 mol% Na⁺。

將 50 重量% NaOH 水溶液 (NaOH 之純度 > 99.9 重量%) 流 (0.11 kg/h；溫度 = 20°C) 及 MEHQ 之抑制性水溶液流 (0.23 kg/h；溫度 = 20°C) 提供至傳輸出吸收區II之此被吸收物II流中。抑制性水溶液之 MEHQ 含量使得傳輸出吸收區II之被吸收物II以其總重量計 MEHQ 含量為 60 重量 ppm。

將此聚合經抑制之所有物流如實例1提供至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為10分鐘。傳輸出該容器的經冷卻之所有物流的溫度為40°C。使此經冷卻之聚合經抑制之所有物流中之0.49 kg/h 作為水性中間物II傳輸離開分離塔K。

將經冷卻之聚合經抑制之所有物流中之另外 2.54 kg/h 與 0.04 kg/h 的已經由自底部開始之第三煙囪式塔盤之出口傳

輸出冷凝區II且在間接熱交換器中冷卻至30°C之水性冷凝物II組合。

將所得所有物流經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口以吸收劑II與作為冷卻液循環之冷凝物II之混合物形式提供至吸收區II中最上面結構化填料之頂部。

水性冷凝物II以其總重量計具有以下內含物：

99.75	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
0.015	重量%	丙烯酸，
50	重量ppm	乙酸，
20	重量ppm	2-糠醛，
10	重量ppm	苯甲醛，及
0.032	重量%	亞甲基二醇。

自吸收區II流至自底部開始之第四區段(冷凝區II)中之殘餘氣體混合物II流的溫度為50°C，流動速率為2.35 kg/h且壓力為1.315巴。以其總重量計，殘餘氣體混合物II具有以下內含物：

87.42	重量%	N ₂ ，
2.77	重量%	O ₂ ，
5.44	重量%	H ₂ O，
2.42	重量%	CO ₂ ，
639	重量ppm	丙烯醛，
10	重量ppm	丙烯酸，
10	重量ppm	苯甲醛，

0.79	重量%	丙烷，
0.79	重量%	CO，
6	重量ppm	甲醛，及
0.194	重量%	丙烯。

水性中間物II具有以下內含物(以其總重量計)：

76.58	重量%	水，
90	重量ppm	丙烯醛，
20	重量ppm	2-糠醛，
30	重量ppm	苯甲醛，
995	重量ppm	亞甲基二醇，
60	重量ppm	MEHQ，
15.87	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性中間物II中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

283	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.23	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
2.45	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAn及MAc及其共軛鹼，
-		PAn及PAc及其共軛鹼，及
123.9	mol%	Na ⁺ 。

經由自底部開始之第三煙囪式塔盤的出口，使3.18 kg/h 冷凝物II在40°C之溫度下傳輸出冷凝區II。如實例1中將此

冷凝物II流輸送至夾套式攪拌容器中。使水在中間空間中作為冷卻液傳輸。攪拌容器充當間接熱交換器(充當間接傳熱器)。在此容器中之滯留時間為20分鐘。3.18 kg/h輸出該容器之經冷卻冷凝物II流的溫度為30°C。輸送0.04 kg/h此流體以製備水性吸收劑II。使另外3.14 kg/h經由自底部開始之第三中間塔區段中向下引導之入口作為冷卻液再循環至冷凝區II中最上面結構化填料之頂部。

冷凝區II中保持氣體形式之殘餘氣體混合物III以其總重量計具有以下內含物：

89.09	重量%	N ₂ ，
2.83	重量%	O ₂ ，
3.64	重量%	H ₂ O，
2.47	重量%	CO ₂ ，
649	重量ppm	丙烯醛，
-		丙烯酸，
10	重量ppm	苯甲醛，
0.806	重量%	丙烷，
0.806	重量%	CO，及
0.2	重量%	丙烯。

其溫度為40°C且其壓力為1.305巴。其流動速率為2.31 kg/h。

使殘餘氣體混合物III流傳輸穿過間接傳熱器且在其流過時加熱至55°C之溫度。輸送1.12 kg/h經加熱殘餘氣體混合物III以進行焚化。將1.19 kg/h殘餘氣體混合物III作為循環

氣體壓縮至2.135巴之壓力且再循環至製備反應氣體輸入混合物之操作中。

使水性中間物I流(0.38 kg/h)、水性中間物II流(0.49 kg/h)及0.15 kg/h亦用於製備水性吸收劑II之50重量% NaOH水溶液流(T=20°C)傳輸穿過靜態混合器且在其中混合，得到水性中間物III。

在31.5°C之溫度下連續傳輸出靜態混合器之水性中間物III流的流動速率為1.02 kg/h。其具有以下內含物(以其總重量計)：

59.67	重量%	水，
110	重量ppm	丙烯醛，
60	重量ppm	2-糠醛，
100	重量ppm	苯甲醛，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.89	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水性中間物III中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

284	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.25	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.87	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAn及MAc及其共軛鹼，

- PAn及PAC及其共軛鹼，及
71.57 mol% Na^+ 。

水性中間物III流(1.02 kg/h)不經預先進行 CO_2 釋放即輸送至夾套式攪拌容器中以用於熱交換及 O_2 注射(以稀薄空氣形式)。使水在中間夾套空間中作為熱載體傳輸。圓柱形攪拌容器首先充當間接熱交換器以將水性中間物II加熱至 50°C 以準備進行隨後之醛萃取。同時，使用安裝在攪拌式圓柱形容器內接近於底部之噴射環經由其噴嘴向水性中間物III中注射稀薄空氣(用 N_2 稀釋之空氣； O_2 含量=5重量%)(0.01 kg/h，其溫度為 30°C)。實施此措施之原因為抑制聚合(較佳直至用稀薄空氣使中間物III飽和)。水性中間物III在加熱及 O_2 注射容器中之平均滯留時間為15分鐘。

稀薄空氣中未被水性中間物III吸收之部分具有可忽略之汽提作用且輸送以進行處理。

隨後經由第一入口管將加熱至 50°C 之聚合經抑制之中間物III提供至脈動萃取塔中。經由第二入口管提供有機萃取劑。在 50°C 下，水性中間物III之質量密度為 1141 kg/m^3 。在 50°C 下，有機萃取劑之質量密度為 1053 kg/m^3 。萃取塔頂部之氣相(其對大氣開放)中的壓力為1.01巴。將水性中間物III以1.02 kg/h之流動速率提供至萃取塔中。將有機萃取劑以0.66 kg/h之流動速率且在亦 50°C 之饋料溫度下提供至萃取塔中。當萃取啟動時，用水性中間物III完全填充萃取塔。隨後，如所述連續提供萃取物料及萃取劑。有機萃取劑形成分散相且水性中間物III形成連續相。所用有機萃

取劑為Diphyl，其以其總重量計包含70重量ppm之呈溶解形式之MEHQ。

在相分離區段中，較低比重之有機萃取物III漂浮在頂部且以0.665 kg/h之流動速率連續傳輸出萃取塔。自萃取塔之底部空間連續取出1.015 kg/h水相萃餘物II作為目標產物水溶液。水相萃餘物II及有機萃取物III之溫度為50℃。

水相萃餘物III以其總重量計具有以下內含物：

59.93	重量%	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%	Diphyl，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.54	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以水相萃餘物III中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

286	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.24	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.88	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAn及MAc及其共軛鹼，

- PAn及PAc及其共軛鹼，
72.8 mol% Na^+ ，及
<0.02 mol% 碳酸根及碳酸氫根陰離子之總量。

有機萃取物III以其總重量計具有以下內含物：

0.105	重量%	水，
0.016	重量%	丙烯醛，
0.84	重量%	丙烯酸，
90	重量ppm	乙酸，
80	重量ppm	2-糠醛，
0.015	重量%	苯甲醛，
98.84	重量%	Diphenyl，
20	重量ppm	亞甲基二醇，
60	重量ppm	甲酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MAN及MAc，
-		PAn及PAc，及
70	重量ppm	MEHQ。

由水相萃餘物III，一般在其中仍溶解之分子氧已經分子氮置換後，在視情況添加諸如共聚單體(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後，直接執行所要自由基連續聚合。特定程序如所引用之先前技術文獻中所述。

為回收有機萃取物III中所存在之有機萃取劑，將其輸送

至具有精餾區段及汽提區段之精餾塔中。在將萃取物III提供至精餾塔中之前，使其傳輸穿過間接熱交換器以使其溫度提高至 179.2°C 之提供值。

將精餾塔之頂部壓力調節為100毫巴。塔底之蒸氣壓為155毫巴。

使用傳送泵將 17.02 kg/h 純度 $\geq 99.99\%$ 且包含70重量ppm呈溶解形式之MEHQ的Diphyl連續傳輸出底部空間。底部液體之溫度為 185.5°C 。

將 0.66 kg/h 此取出物流輸送至夾套式攪拌容器中。使控溫水在中間夾套空間內傳輸。另外，此攪拌容器中之Diphyl損失藉由提供新鮮Diphyl補償。將攪拌容器中之溫度保持在 50°C 下。攪拌容器之容量為5 l。將有機萃取劑自此攪拌容器取出且輸送至脈動萃取塔中。

藉助於相同傳送泵經由確保精餾所需之能量輸入的不鏽鋼Sambay蒸發器使剩餘 16.36 kg/h 取出物流循環。熱載體為熱載體油。

使離開Sambay蒸發器的氣相與液相之混合物($T=185.5^{\circ}\text{C}$)再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。

塔頂之溫度為 69.9°C 。使在此溫度下離開精餾塔之蒸氣流傳輸穿過經設計為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將在冷凝器中未冷凝之組分藉助於真空泵(膜式真空泵)以 30°C 溫度之氣流形式抽出。所形成之冷凝物流分成兩個子流。使 0.70 kg/h 在 30°C 之溫度下作為回流液體再循環至精餾塔之

最上面泡帽塔盤中。如實例1使冷凝物之殘餘流經由緩衝容器作為醛出口以一定間隔排出。

以其總重量計，冷凝物具有以下內含物：

9.97	重量%	H ₂ O，
0.83	重量%	丙烯醛，
84.98	重量%	丙烯酸，
0.90	重量%	乙酸，
0.80	重量%	2-糠醛，
1.55	重量%	苯甲醛，
0.25	重量%	亞甲基二醇，
0.54	重量%	甲酸，及
0.01	重量%	丙酸。

在目標產物水溶液之其他用途的情況(其中發現目標產物水溶液之Diphyl含量過高)下，程序如下。

將溫度為50°C之水相萃餘物III提供至僅具有汽提區段之精餾塔中以精餾移除其中仍存在之Diphyl。將底部空間之外壁的溫度保持在63.5°C下。

再次向在底部空間上連接之四個區段提供外部保護式加熱以達特定內部溫度。

將汽提塔之頂部溫度藉助於真空泵(膜式真空泵)調節為100毫巴。塔底之蒸氣壓為195毫巴。將水相萃餘物III(1.015 kg/h)在其溫度為50°C下提供至最上面泡帽塔盤中。使在47.5°C之溫度下離開汽提塔之蒸氣流傳輸穿過經設計為間接傳熱器之冷凝器。作為冷卻元件，其包含冷卻

旋管，其中冷水流過該冷卻旋管。將在冷凝器中未冷凝之組分藉助於真空泵以25℃溫度之氣流形式抽出。

將所形成之冷凝物流在25℃之溫度下提供至控制溫度為25℃之相分離器中。冷凝物流在相分離器中自左向右流動，且在其流動時分離成有機相與水相。使水相(0.77 kg/h； $T=25^{\circ}\text{C}$ ；質量密度=998.7 kg/m³)再循環至汽提塔之最上面塔盤中。焚化有機相。

藉助於傳送泵，使9.46 kg/h底部液體在63.5℃之溫度下連續傳輸出底部空間。藉助於確保精餾所需之能量輸入的不鏽鋼Sambay蒸發器使8.44 kg/h此物流循環。所用熱載體為熱載體油。使離開Sambay蒸發器的氣相與液相之混合物($T=64.2^{\circ}\text{C}$)再循環至精餾塔之高於液位之底部空間中。出於抑制聚合之原因，使0.01 kg/h稀薄空氣(O_2 含量=5重量%)(在30℃之溫度下)連續傳輸至汽提塔之底部。

連續傳輸出底部空間之剩餘1.02 kg/h底部液體流形成基本上無Diphyl之「即用混合物」，其一般在其中仍溶解之分子氧已經分子氮置換後，在視情況添加諸如共聚單體(視情況亦添加冰丙烯酸(GAA))、內部交聯劑及聚合引發劑之物質後進行所要自由基連續聚合。

或者，將「即用混合物」在其流過間接熱交換器時冷卻至25℃且提供至溫度控制在此溫度之儲存容器中，在該儲存容器中，其在稀薄空氣覆蓋下儲存(由於不斷消耗分子氧，在應用時，該覆蓋宜以不斷流動之稀薄空氣流形式(0.01 kg/h； O_2 含量=5重量%)實施)。

以其總重量計，「即用混合物」具有以下內含物：

59.88	重量%	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
10	重量ppm	Diphenyl，
0.61	重量%	亞甲基二醇，
70	重量ppm	MEHQ，
31.68	重量%	丙烯酸及其共軛鹼之總量，按丙烯酸計算，

及，以目標產物水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

285	重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算，
0.24	重量%	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
1.88	重量%	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
-		苯甲酸及其共軛鹼，
-		MAn及MAc及其共軛鹼，
-		PAn及PAc及其共軛鹼，
72.90	mol%	Na ⁺ 。

用汽提塔之底部升起之蒸汽汽提水相萃餘物III以使其基本上不含所用萃取劑。

藉助於傳送泵，使7.66 kg/h溫度為100.2℃之底部液體連續傳輸出分離塔K之底部。將藉由泵傳送之其中7.63 kg/h作為冷卻液噴霧於以同向流形式操作之噴霧冷卻器中以直

接冷卻來自部分氧化區之產物氣體混合物。

將剩餘 0.03 kg/h 提供至回收單元 R 中以回收其中所存在之單體形式及邁克爾加合物形式之丙烯酸。

回收單元 R 為圓柱形抗壓玻璃容器，其無內件且其內徑為 60.3 mm 且其高度為 350 mm。藉助於捲繞電加熱帶對容器外部加熱。將其液體內含物之溫度保持在 181.5°C 下。氣相之內部壓力為 1.5 巴。使用 Blackmere C8 環狀活塞泵自回收容器 R 經由熱絕緣管連續取出 0.25 kg/h 液體內含物，且使其再循環回至回收容器 R 以在取出點以上進入回收容器 R 中所存在之液相中 (以此方式，回收容器 R 之內含物保持運動，從而確保充分混合及令人滿意之傳質)。在圓柱形容器之上端為作為防護板的填充有拉西環之短塔。每 12 小時，經由 Contiflow-TRF-HM 型閥門 (來自 AZ-Armaturen) 排出 120 g 回收中剩餘之高沸點殘餘物。其構成不期望之 MAn 及 MAc、PAn 及 PAc 及苯甲酸組分之出口。在不形成回流液體下，使回收容器 R 中所形成之氣相以 0.02 kg/h 之流動速率且在 181.5°C 之溫度下作為低沸物流與來自部分氧化區之產物氣體混合物一起傳輸至所述冷卻區中 (對於產物氣體混合物所述之噴霧冷卻器中)。

傳輸出回收容器 R 之低沸物流具有以下內含物 (以其總重量計)：

5.44	重量 %	水，
60	重量 ppm	CO ₂ ，
60	重量 ppm	丙烯醛，

82.25	重量%	丙烯酸，
0.54	重量%	乙酸，
0.037	重量%	2-糠醛，
8.43	重量%	MAN及MAc，按MAN計算，
979	重量ppm	苯甲醛，
70	重量ppm	丙烷，
1.87	重量%	甲醛，
0.091	重量%	甲酸，
0.024	重量%	丙酸，
0.44	重量%	苯甲酸，
0.32	重量%	PAn及PAc，按PAn計算，
20	重量ppm	丙烯，及
0.19	重量%	MEHQ。

將2011年6月3日之美國臨時專利申請案第61/492822號藉由文獻參考併入本專利申請案中。

對於上述教示，本發明可能有諸多變化及偏差。因此，可假定，在隨附申請專利範圍之範疇內，本發明可以不同於本文特別描述之方式執行。

【圖式簡單說明】

圖1展示分離塔K之示意圖。

圖2展示中間塔區段之圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種水溶液，其包含總量按丙烯酸計算以該水溶液之重量計為至少 10 重量%的丙烯酸及其共軛鹼；及以該水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼按丙烯酸計算之總量計，

≥ 50 重量ppm	丙酸及其共軛鹼之總量，按丙酸計算
≥ 200 重量ppm	甲酸及其共軛鹼之總量，按甲酸計算，
≥ 3000 重量ppm	乙酸及其共軛鹼之總量，按乙酸計算，
≤ 10 重量ppm	苯甲酸及其共軛鹼之總量，按苯甲酸計算，
≤ 10 重量ppm	順丁烯二酸酐、順丁烯二酸及其共軛鹼之總量，按順丁烯二酸計算，
≤ 10 重量ppm	鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸及其共軛鹼之總量，按鄰苯二甲酸計算，
≤ 50 重量ppm	丙烯醛，
≤ 50 重量ppm	苯甲醛，
≤ 50 重量ppm	2-糠醛，及

 至少 20 mol% 之至少一種鹼金屬陽離子。
2. 一種製備包含丙烯酸及其共軛鹼之目標產物水溶液的方法，其包含以下方法措施：

使丙烯酸之至少一種 C₃ 前驅化合物作為包含丙烯酸之該至少一種 C₃ 前驅化合物、分子氧及至少一種除 CO₂ 及水以外的惰性稀釋氣體的反應氣體輸入混合物之組分穿過部分氧化區，且在其中藉由在以固態存在之催化劑上用該分子氧進行非均相催化之氣相部分氧化而部分氧化

成丙烯酸，獲得包含 CO_2 、水、目標產物丙烯酸、次要組分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2-糠醛、鄰苯二甲酸酐及/或鄰苯二甲酸、順丁烯二酸酐及/或順丁烯二酸及至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體的產物氣體混合物，

使傳輸出該部分氧化區之該產物氣體混合物視情況在藉由直接及/或間接冷卻於冷卻區中降低溫度後傳輸穿過吸收區I，其中吸收劑I以該產物氣體混合物之同向流或逆向流形式在該產物氣體混合物穿過吸收區I之途徑中傳輸，藉由吸收自該產物氣體混合物洗滌出該等次要組分苯甲酸、鄰苯二甲酸及/或其酸酐及順丁烯二酸及/或其酸酐而形成被吸收物I，

使該被吸收物I自吸收區I排出且使傳輸出吸收區I之該經洗滌產物氣體混合物傳輸穿過冷凝區I，且在該經洗滌產物氣體混合物穿過冷凝區I之途徑中，藉由直接及/或間接冷卻使亦包含呈溶解形式之該等次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛的丙烯酸水溶液自該經洗滌產物氣體混合物冷凝為冷凝物I，其限制條件為仍存在包含 CO_2 及水之殘餘氣體混合物I，該殘餘氣體混合物I除該至少一種除 CO_2 及水以外的惰性稀釋氣體及作為次要組分之乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以外，仍包含至少10%之量的於該產物氣體混合物中所存在之丙烯酸，

使至少一部分冷凝物I作為吸收劑I傳輸至該吸收區I

中，且使任何剩餘殘餘量之冷凝物I作為水性中間物I傳輸輸出冷凝區I，

使傳輸輸出冷凝區I之該殘餘氣體混合物I穿過吸收區II，其中使含水鹼金屬鹼以該殘餘氣體混合物I之同向流或逆向流形式作為吸收劑II傳輸，且在該殘餘氣體混合物I穿過該吸收區II之途徑中，藉由吸收不僅自殘餘氣體混合物I洗滌出丙烯酸而且洗滌出CO₂以及該等次要組分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛以形成鹼金屬丙烯酸鹽水溶液作為被吸收物II，從而留下殘餘氣體混合物II，其除該至少一種除CO₂及水以外的惰性稀釋氣體及殘餘量之丙烯酸以外亦包含水，

使殘餘氣體混合物II傳輸輸出吸收區II，且自吸收區II取出被吸收物II作為水性中間物II，

若無水性中間物I傳輸輸出冷凝區I，則該水性中間物II中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II作為包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液，

若使水性中間物I傳輸輸出冷凝區I，則該水性中間物II中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物II移出剩餘水相萃餘物II，且該水性中間物I中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物I移出剩餘

水相萃餘物I，且組合該水相萃餘物II與該水相萃餘物I，得到包含該丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液，視情況自該目標產物水溶液釋放CO₂氣體，

或

組合該水性中間物II與該水性中間物I，得到水性中間物III，且視情況經預先釋放CO₂氣體之該水性中間物III中所存在之該等丙烯醛、苯甲醛及2-糠醛次要組分藉由用有機萃取劑萃取自其中吸收，且自所形成之有機萃取物III移出剩餘水相萃餘物III作為包含丙烯酸及其共軛鹼之該目標產物水溶液。

3. 如請求項2之方法，其中自該特定有機萃取物移出之該水相萃餘物包含呈溶解形式之有機萃取劑，且藉由萃取、吸附及/或精餾自該水相萃餘物移出以溶解形式存在之該有機萃取劑。
4. 如請求項2或3之方法，其後進行自由基聚合方法，該自由基聚合方法係視情況在預先移除該目標產物水溶液中仍存在之有機萃取劑後由該目標產物水溶液實施。
5. 如請求項2或3之方法，其後進行自由基聚合方法，其中視情況在自該目標產物水溶液移除其中所存在之有機萃取劑後，該目標產物水溶液中所存在之丙烯酸及其共軛鹼及視情況存在之除丙烯酸及其共軛鹼以外的至少單烯系不飽和化合物聚合成聚合物。
6. 如請求項1之水溶液，其可藉由如請求項2或3之方法獲得。

7. 一種如請求項1或6之水溶液的用途，其係用於製備藉由
自由基引發獲得之聚合物。
8. 一種自由基聚合方法，其係由如請求項1或6之水溶液實
施。

八、圖式：

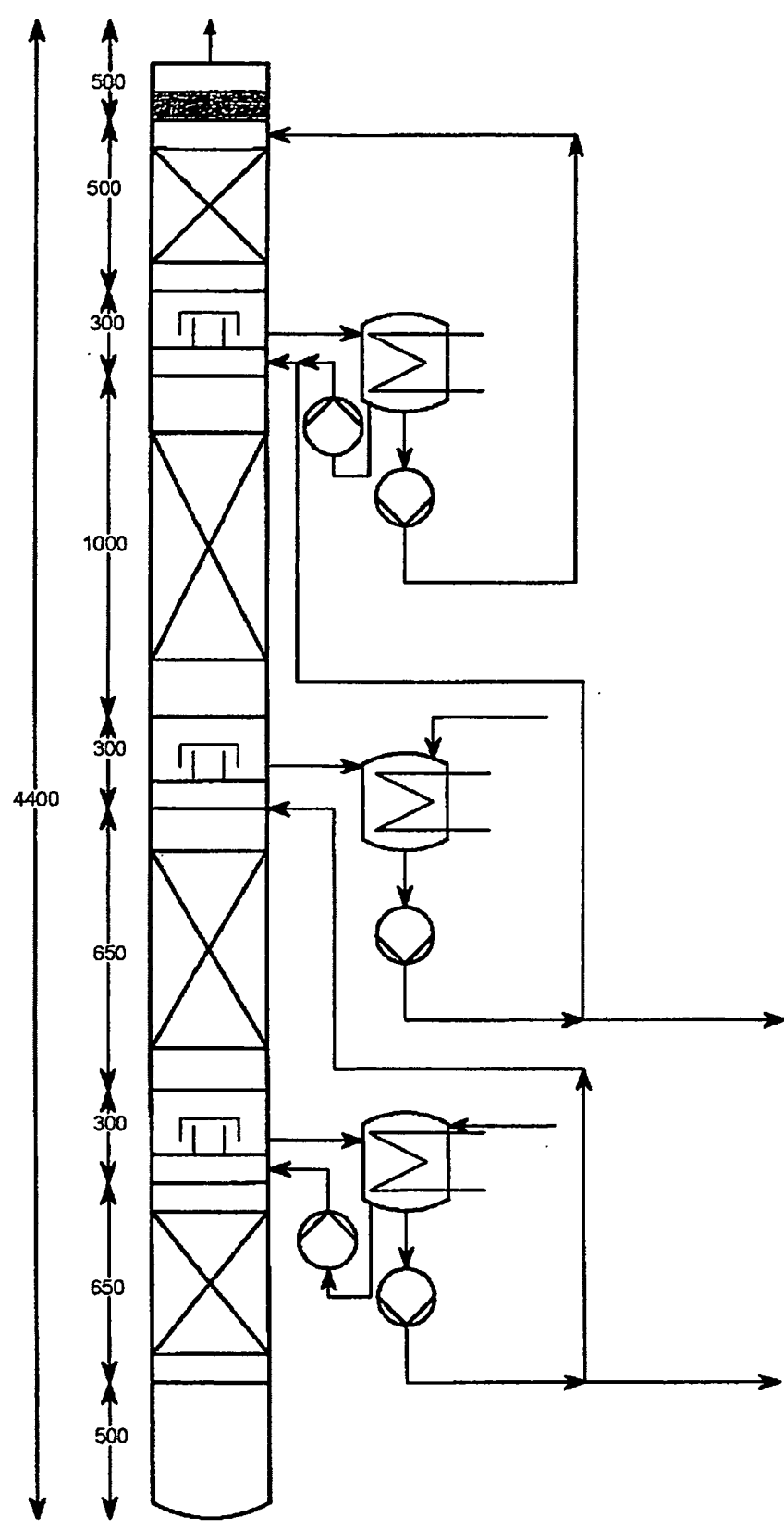


圖 1

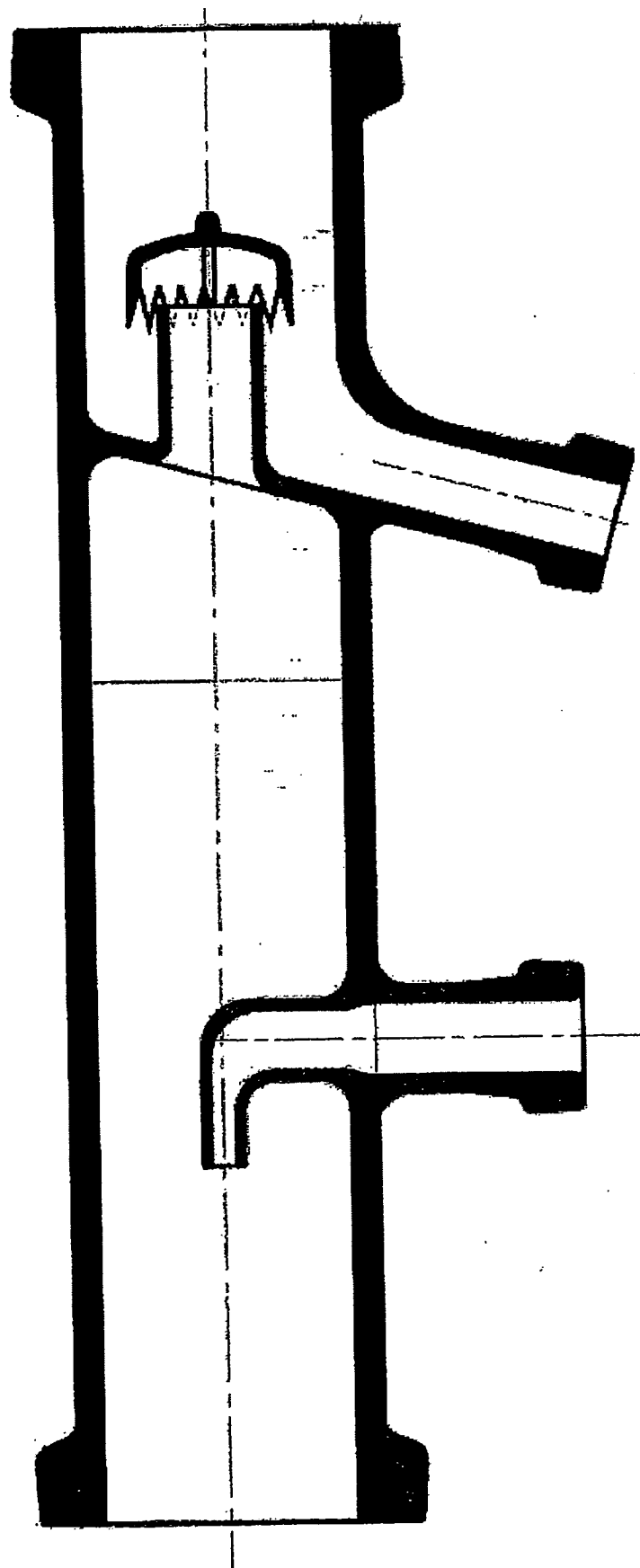


圖 2