



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94113069

※ 申請日期：94.4.25

※IPC 分類：C07C<sup>5/44</sup> (2006.01)  
B01D<sup>1/52</sup> (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

回收丙烯酸之方法

Method for Recovering Acrylic Acid

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共6人)

姓 名：(中文/英文)

1. 姜成必 / KANG, SEONG PIL

2. 崔錫煥 / CHOI, SEOK HWAN

3. 河旻秀 / HA, KYOUNG SU

4. 高準錫 / KO, JUN SEOK

5. 禹富坤 / WOO, BOO GON

6. 金榮培 / KIM, YOUNG BAE

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6. 大韓民國 / Republic of Korea

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國 ； 2004 年 4 月 29 日 ； 10-2004-0029872
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種回收丙烯酸之方法，尤指一種適用於以穩定、有效之作業而由含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、  
5 以及具有高沸點雜質之混合物中回收丙烯酸之方法。

### 【先前技術】

本發明方法可適用於進行一過程之後，其過程在一催化劑存在下，經由丙烯及／或丙烯醛（acrolein）氣相氧化  
10 而獲得的含有丙烯酸之氣體，是與一吸收溶劑接觸，以收集液態之丙烯酸；精餾所收集之丙烯酸溶液，以回收粗丙烯酸；並將粗丙烯酸於一分離塔進行純化，以移除具有高沸點之雜質。

一般而言，由前述氧化方法所產生之粗丙烯酸，其含有具高沸點的雜質，例如丙烯酸二聚物（acrylic acid dimer）  
15 與馬來酸（maleic acid）。在經濟考量上，並不建議將這些雜質當廢液拋棄，因為會損失丙烯酸。由於丙烯酸具有高度的可聚合性（polymerizability），且丙烯酸之聚合反應可能在前述過程中發生。然而，除了此類型的聚合反應，  
20 也可能易於發生如二聚物反應（dimerization）或三聚物反應（trimerization）的寡合反應（oligomerization），且此類型寡聚合反應的發生認為源自於連續反應。且，前述蒸餾之純化過程中，可大量地產生丙烯酸二聚物。

丙烯酸二聚物的產生有關於溫度以及滯留時間

(retention time) 的因素。且，無法藉由添加一聚合反應的抑制劑來完全抑制丙烯酸二聚物的產生。在傳統的蒸餾過程中，不可避免會產生約 1 至 5% 的丙烯酸二聚物。即使藉由蒸餾而移除具有高沸點之雜質，約 5 至 50% 重量比的丙烯酸二聚物仍被濃縮於蒸餾管之底部。因此，將含有高濃度丙烯酸二聚物之底部液體拋棄而未進行後續處理是無經濟效益的。

為了解決前述問題，日本專利公開公報第 1970-19281B2 號、第 1976-91208A 號、第 1986-36501B2 號以及第 1999-12222A 號建議將丙烯酸二聚物熱解 (pyrolysis) 為丙烯酸以回收丙烯酸的方法。

日本專利公開公報第 1999-12222A 號揭露一種使用具有蒸餾塔與薄膜蒸發器 (thin film evaporator) 之丙烯酸回收管柱的方法，且其丙烯酸回收管柱是獨立於二聚體之熱解單元。然而，此方法有一個問題是，丙烯酸的聚合反應可能發生於回收管柱與熱解單元連結用的管道中。此外，至少須使用兩種設備以作為丙烯酸回收管柱與熱解單元，並不經濟。

進一步地，於前述之方法中，薄膜蒸發器是在低壓下操作，而熱解單元是在常壓下操作。在此考量下，為了移除自丙烯酸、丙烯酸二聚物、及各種不同具有高沸點雜質產生之蒸汽中所溢出的臭味，此方法需使用一濃縮器 (condenser)。因此，當長期操作此系統後，丙烯酸聚合反應可能發生於部分的濃縮器中，而引起操作上的問題，

導致臭氣向周圍溢出。

### 【發明內容】

5 因此，為解決上述問題而提出本發明。本發明之主要目的係在提供一種藉由丙烯酸二聚物熱解為丙烯酸以回收丙烯酸之方法與裝置。特別是，本發明是提供一種經濟地回收丙烯酸之方法與裝置，其簡化了傳統由低壓交替至常壓之多個步驟製程，並改善二聚體分解之比率以及丙烯酸之回收率。

10 本發明者發現藉由一新穎之裝置，可能有效而經濟地回收丙烯酸，且其裝置是包括有一與丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元，其中該裝置是於低壓下操作。本發明係基於此而發現的。

15 於本發明之一態樣中，本發明是提供一種由一含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物中回收丙烯酸之方法，且此方法包括的步驟有將混合物導入一丙烯酸回收裝置；於低壓下，分解丙烯酸二聚物於該丙烯酸回收裝置之底部，並同時藉由低壓下之蒸餾，由該丙烯酸回收裝置之頂部回收丙烯酸；以及選擇性地由丙烯酸回收裝置底部所獲得之部分溶液回收循環至丙烯酸回收裝置  
20 中。其中，該丙烯酸回收裝置是包括一與一丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元。

於本發明之另一態樣中，本發明是提供一種由一含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物中

回收丙烯酸之裝置，其裝置包含有一丙烯酸回收裝置；一將混合物導入丙烯酸回收裝置之管線；以及選擇性地包含，一用以將丙烯酸回收裝置底部獲得之溶液部分再循環至丙烯酸回收裝置之管線。而，本發明之丙烯酸回收裝置是包括有一與一丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元，且於低壓下操作。其中，丙烯酸二聚物之分解是於低壓下進行於丙烯酸回收裝置之底部，且同時丙烯酸是藉由蒸餾而自丙烯酸回收裝置之頂部所回收的。

以下，將更詳細解釋本發明。

本發明之方法可用於進行一過程後，其過程在一催化劑存在下，經由丙烯及／或丙烯醛（acrolein）氣相氧化而獲得的含有丙烯酸之氣體，是與一吸收溶劑接觸，以收集液態之丙烯酸；精餾所收集之丙烯酸溶液，以回收粗丙烯酸；並將粗丙烯酸於一分離塔進行純化，以移除具有高沸點之雜質。特別是，在催化劑存在下，本發明中由丙烯及／或丙烯醛氣相氧化步驟而產生之含有丙烯酸氣體，是之，與水接觸以收集丙烯酸水溶液，並且將水溶液與一共沸溶劑蒸餾，以回收粗丙烯酸。接著，在一管柱內純化該粗丙烯酸，以分離高沸點之雜質。然後，本發明可由分離管柱底部液體所產生之混合物中有效率地回收丙烯酸。

圖 1 為本發明一較佳實施例之示意圖。

本發明方法基本上包含以下步驟有：

(1) 將含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及高沸點雜質之混合物（例如：一由用以分離高沸點雜質之分離塔 A 底

部所獲得之混合物)，導入丙烯酸回收裝置 B，且本發明  
丙烯酸回收裝置是包含有一與丙烯酸二聚物熱解槽整合之  
丙烯酸蒸餾單元。

5 特別是，本發明整合之丙烯酸回收裝置，是在溫度與  
壓力特定之條件下所設置，以蒸發具有一相對低沸點之丙  
烯酸，且將丙烯酸二聚物分解為丙烯酸。

10 本發明之特徵在於，丙烯酸被蒸發，而丙烯酸二聚體  
在低壓下被熱解，例如，壓力在 5 至 160 mmHg 之間，較  
佳者為 10 至 150 mmHG 之間。特別是，丙烯酸的蒸發與  
丙烯酸二聚物的熱解，實質上是於相同壓力下發生的。關  
於「實質上相同壓力」，係指除了因為本發明丙烯酸回收  
裝置之高度所導致重力不同而產生之壓力差外，其壓力是  
為相同。

15 (2) 蒸發該包含在蒸餾管柱底部流體中之丙烯酸，以  
及由下述丙烯酸二聚物熱解所獲得之丙烯酸，然後自丙烯  
酸回收裝置頂部回收。

20 由丙烯酸回收裝置頂部所獲得之丙烯酸，可含有顯著  
少量的雜質，例如丙烯酸二聚物以及馬來酸。較佳者為，  
包含 0 至 2% 重量比之馬來酸以及 0 至 0.1% 重量比之丙烯  
酸二聚物。

本發明中內建於丙烯酸回收裝置之蒸餾單元之種  
類，並無特別限制。然而，較佳者，是使用一更有效操作的  
薄膜蒸發器。因為此類薄膜蒸發器可產生高黏度之丙烯  
酸，並貼附於其表面上，所以當其表面加熱至 60 至 150°C，

可有效率地進行丙烯酸之蒸發。

同時，本發明可將丙烯酸回收裝置所回收之丙烯酸再循環至先前的純化單元中。

5 (3) 將具有相對高沸點之物質，例如丙烯酸二聚物，沿著丙烯酸回收裝置的表面流向至位於其底部之熱解槽。然後，將該物質滯留於熱解槽中一定時間，以進行丙烯酸二聚物之熱解反應。

10 較佳者，本發明整合之丙烯酸回收裝置之底部溫度，即考量低壓下頂部與底部之壓力差，其位於下方之熱解槽其溫度為  $100^{\circ}\text{C}$  至  $160^{\circ}\text{C}$ ，更較佳為  $130^{\circ}\text{C}$  至  $135^{\circ}\text{C}$ 。如果底部溫度太高，會產生馬來酸的沈澱，導致長期操作下的阻塞麻煩。

15 雖然在丙烯酸回收裝置底部的滯留時間，可依據丙烯酸二聚體進行熱解反應的溫度而不同，通常認為滯留時間需要 20 至 50 小時。然而，本發明發現，在低壓條件下之熱解反應需要較短的滯留時間，丙烯酸二聚體的熱解反應可能在 10 至 30 小時之間進行，較前述之傳統的滯留時間短。一般認為，較短時間完成之熱解反應，會導致不預期的分解反應、聚合反應等。然而，因為本發明之熱解反應  
20 係於低壓下進行，相較於傳統的熱解反應係在常壓下進行，所以在低壓下且一足夠高溫時，熱解的丙烯酸較容易於丙烯酸回收裝置之底部蒸發，以致可在丙烯酸回收裝置之頂部進行回收。

(4) 同時，自丙烯酸回收裝置底部排放出廢棄液體。

由於前述之熱解步驟，此廢棄液體包含有一顯著低量的丙烯酸二聚體之雜質。

選擇性地，自丙烯酸回收裝置底部所獲得之廢棄液體，可再循環至裝置頂部，而拋棄殘餘的液體。

5 於本發明位於丙烯酸回收裝置下方之熱解槽中，可熱解丙烯酸二聚體，因而產生丙烯酸。然而，較佳者為至少一部份的廢棄液體可再循環至位於裝置頂部之蒸發器中，以回收較高產量的丙烯酸，並控制滯留時間。為了自丙烯酸回收裝置底部液體中更有效率地回收丙烯酸，可提高上方薄膜蒸發器的循環比率。然而，本發明一較佳實施例中，  
10 依據含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物的重量，其循環比率為 200 至 800% 重量比，其中該混合物是取自於用以移除高沸點雜質之分離塔底部，並接著應用於丙烯酸回收裝置中。

15 (5) 為了降低自丙烯酸回收裝置 B 頂部之流體中丙烯酸二聚物與高沸點雜質之濃度，並且接著循環至分離塔中，本發明可增加一蒸餾管柱 C，其理論板數為 1 至 5，且配置在丙烯酸回收裝置之頂部，係如圖 2 所示。如此，可增加回收裝置頂部之丙烯酸的純度，並且以確保分離管  
20 柱用以移除高沸點雜質之操作穩定度。其中，前述所回收之丙烯酸可再循環。

於本發明中，該導入丙烯酸回收裝置的含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物，可包含至少 10% 重量比的丙烯酸二聚物。較佳者，本發明中所提及

之混合物，其除了丙烯酸之外還含有 5 至 10% 重量比的馬來酸，即一經過共沸蒸餾純化之含丙烯酸之混合物。例如，含有 25 至 70% 重量比的丙烯酸、30 至 70% 重量比的丙烯酸二聚物、5 至 20% 重量比的聚合反應抑制劑（例如：對苯二酚（hydroquinone）、吩噻嗪（Phenothiazine）、二丁基二硫代氨基甲酸銅（copper dibutyldithiocarbamate）等）、以及其他具有高沸點雜質之混合物，可經由本發明來處理。

### 【實施方式】

10 本發明之較佳實施例係如下所示，但必須瞭解本發明並非僅限於以下之實施例。

#### 實施例 1

藉由丙烯酸的部分氧化所產生之含有丙烯酸的氣體，是使用於一包含有吸收、共沸分離以及純化步驟之製程中，以提供含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物。首先，將含有丙烯酸之混合物導入每小時流率 250 公斤之丙烯酸回收裝置中，其具有一 3.5 平方公尺電子加熱區之薄膜蒸發器。丙烯酸回收裝置之表面維持在 150°C，並且操作於 75 mmHg 壓力下。丙烯酸以每小時 175 公斤之速率在裝置頂部被回收。而位於裝置下方之熱解槽於 135°C 下操作，並以 18 小時的滯留時間進行熱解反應。此外，底部液體以每小時 870 公斤的速率再循環至裝置之頂部。依據該導入丙烯酸回收裝置之含丙烯酸混合物之重

量，該循環液體約為 350%重量比，其中含丙烯酸混合物包括有丙烯酸二聚體。且，剩餘的液體是作為廢油而拋棄。在每個流體中，丙烯酸、丙烯酸二聚體、以及高沸點雜質之組成係如下所示：

	丙烯酸	丙烯酸二聚物	其他具有高沸點之雜質
導入裝置之流體	51.81	15.57	32.62
自裝置頂部回收之流體	83.95	1.03	15.02
廢棄液體	4.7	25.3	70.0
(以重量百分比表示)			

5 在上述條件下操作 4 個月後，該裝置可以一穩定狀態下操作，且其廢棄液體中丙烯酸或丙烯酸二聚物之濃度沒有顯著變化。進一步說，該裝置並無造成因聚合反應或類似情形所產生之問題。

## 10 實施例 2

重複實施例 1，除了在回收裝置頂部增加一理論板數為 5 之蒸餾管柱，並且將含有丙烯酸之混合物導入蒸餾管柱中，其如圖 2 所示；以降低回收自本發明丙烯酸回收裝置頂部之液體中丙烯酸二聚體與高沸點雜質之濃度，且隨後再循環至前一個純化階段，以移除高沸點雜質。控制薄膜蒸發器表面的溫度，使蒸餾管柱的底部溫度為 90°C，而蒸餾管柱是以一 0.7 的回流率 (reflux ratio) 操作。結果，該再循環至前分離管柱之流體組合物，係為 998%重量比的丙烯酸、0.06%重量比的二聚體、以及剩餘含量的雜質。

20

如上所述，於本發明之方法中，丙烯酸二聚體之分解係藉由使用一蒸餾單元與熱解槽之整合系統而有效率地進行，其中，該系統可同時在低壓下操作。因此，本發明可降低廢氣液體所排放出的丙烯酸濃度，以增加丙烯酸的產率。且，當熱解槽維持於一低溫時，則使用本發明方法是較經濟的。簡言之，本發明藉由丙烯酸二聚物的熱解反應可有效率地回收丙烯酸。此外，利用本發明之方法可長期、穩定地操作本發明之裝置。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

#### 【圖式簡單說明】

圖1係本發明一較佳實施例之示意圖，其中，A係為一分離管柱，以移除高沸點之雜質；B係為一含有一與熱解槽整合的薄膜蒸發器之丙烯酸回收裝置；以及M係為一馬達。

圖2係本發明另一較佳實施例之示意圖，其中，A係為一分離管柱，以移除高沸點之雜質；B係為一含有一與熱解槽整合的薄膜蒸發器之丙烯酸回收裝置；C係為一丙烯酸回收管柱；以及M係為一驅動馬達。

#### 【主要元件符號說明】

A 分離管柱	B 丙烯酸回收裝置
C 丙烯酸回收管柱	M 驅動馬達

## 五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種以穩定、有效之作業由一包含丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質之混合物中回收丙烯酸之簡易方法。本發明方法包括以下步驟：將混合物導入丙烯酸回收裝置、於低壓下分解丙烯酸二聚物、以及回收丙烯酸；其中該丙烯酸回收裝置包括一與丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元。本發明方法可更包含一步驟：將自丙烯酸回收裝置底部獲得之部分溶液再循環至丙烯酸回收裝置。

## 六、英文發明摘要：

Disclosed is a simplified method for recovering acrylic acid from a mixture containing acrylic acid, acrylic acid dimer and impurities with high boiling point, in a stable and efficient manner. The method comprises the steps of: introducing the mixture into an acrylic acid recovering device comprising an acrylic distillation unit integrated with an acrylic acid dimer pyrolysis tank; carrying out decomposition of acrylic acid dimer under reduced pressure and recovering acrylic acid. The method optionally further comprises a step of recycling a portion of the solution obtained from the bottom of the acrylic acid recovering device to the acrylic acid recovering device.

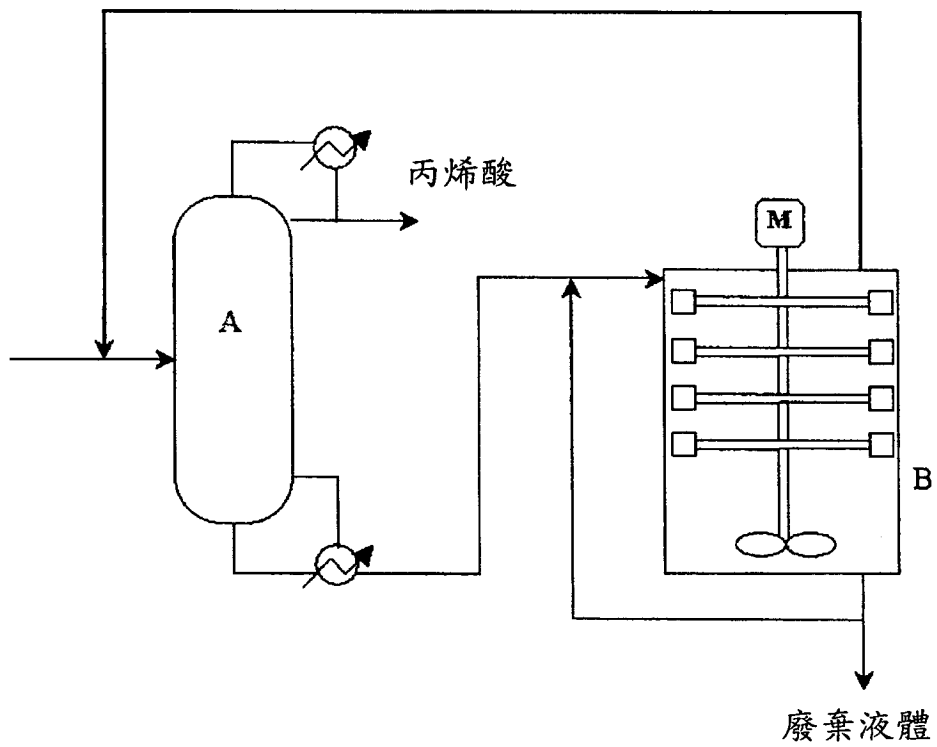


圖 1

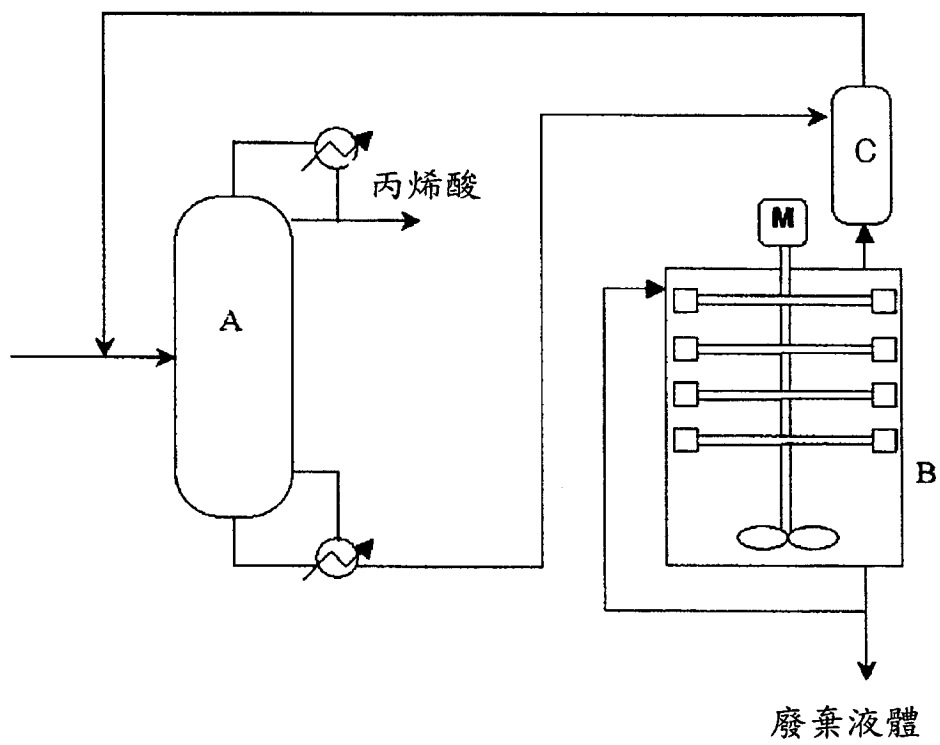


圖 2

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

A 分離管柱

B 丙烯酸回收裝置

M 驅動馬達

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

## 十、申請專利範圍：

1. 一種由一含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具高沸點雜質之混合物中回收丙烯酸之方法，其係包括以下步驟：

將該混合物導入一丙烯酸回收裝置，其中該裝置包括一與一丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元；以及  
5 於低壓下，分解丙烯酸二聚物於該丙烯酸回收裝置之底部，並同時藉由低壓下之蒸餾，由該丙烯酸回收裝置之頂部回收丙烯酸；

其中，該丙烯酸回收裝置係於 5 mmHg 至 160 mmHg  
10 範圍內之低壓下操作。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，更包括一步驟係將由該丙烯酸回收裝置底部所獲得之部分溶液再循環至該丙烯酸回收裝置。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該丙烯酸蒸餾單元係為一薄膜蒸發器。  
15

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該由丙烯酸回收裝置所回收之丙烯酸，係在該回收裝置前先循環至一純化單元。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該丙烯酸回收裝置係於一 100°C 至 160°C 範圍內之底部溫度下操作。  
20

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中在該丙烯酸回收裝置底部之滯留時間係為 10 小時至 30 小時。

7. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，該由丙烯酸回收裝置底部再循環至頂部者，係為 2 至 8 倍重量之

含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具高沸點雜質之混合物，且該混合物係來自於該先前之純化步驟，而再應用於該丙烯酸回收裝置。

5 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具有高沸點雜質並導入該丙烯酸回收裝置之混合物，係來自一步驟，其步驟包括：一丙烯及／或丙烯醛之氣相部分氧化步驟、一吸收步驟、一共沸蒸餾步驟、以及一雜質之精餾步驟。

10 9. 一種由一含有丙烯酸、丙烯酸二聚物、以及具高沸點雜質之混合物中回收丙烯酸之裝置，係包括：

一丙烯酸回收裝置，其包括一與一丙烯酸二聚物熱解槽整合之丙烯酸蒸餾單元，並於 5 mmHg 至 160 mmHg 範圍內之低壓下操作；以及

一將該混合物導入該丙烯酸回收裝置之管線；

15 其中，丙烯酸二聚物之分解係於低壓下進行於該丙烯酸回收裝置之底部，且同時藉由在低壓下之蒸餾，由該丙烯酸回收裝置之頂部回收丙烯酸。

20 10. 如申請專利範圍第 9 項所述之裝置，其更包括一管線，係用以將由該丙烯酸回收裝置底部獲得之部分溶液再循環至該丙烯酸回收裝置。