

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： 96150956

※ 申請日期： 96.12.28

※IPC 分類： 607C 51/21 (2006.01)

607C 51/43 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

607C 57/05 (2006.01)

製備(甲基)丙烯酸的方法

607C 57/07 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司 / Nippon Shokubai Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 近藤 忠夫 / Tadao KONDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中心區高麗橋4丁目1番1號

1-1, Koraibashi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0043, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

大庭 正春 / OBA, MASAHARU

國 籍：(中文/英文) 日本 / Japan

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，其事實發生日期為： 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：

日本；2006/12/28；2006-355361

日本；2006/12/28；2006-355386

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明之目的係提供一種用以製備(甲基)丙烯酸的方法，該製備方法係包含：在接觸氣相氧化反應器中，使原料氣體進行接觸氣相氧化反應而製造含有(甲基)丙烯酸的步驟，以及，將所製造之含有(甲基)丙烯酸的氣體導入吸收塔中，由含有(甲基)丙烯酸的氣體分離出非凝結氣體(non-condensable gas)而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟；在即將供給該吸收塔之時，經由控制含有(甲基)丙烯酸氣體的溫度，無論由接觸氣相氧化反應器所排出氣體之溫度變動，均可穩定地得到高濃度之丙烯酸溶液。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1、9、11、12、14：導管

2：廢熱回收熱交換器、廢熱回收爐

4：吸收塔

5：冷卻器

6、13：旁通管

7：冷卻循環管線

8：熱交換器

10：控制閥

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係有關一種製備(甲基)丙烯酸的方法。詳而言之，係關於一種(甲基)丙烯酸的製造方法，係將(甲基)丙烯酸製造用原料以含有分子狀氧氣進行接觸氣相氧化而得含有(甲基)丙烯酸之氣體，將該含有(甲基)丙烯酸之氣體進行溫度控制後，將該氣體導入吸收塔中使之接觸丙烯酸吸收劑並分離出非凝結氣體(non-condensable gas)而得高濃度之(甲基)丙烯酸溶液者。

[先前技術]

丙烯酸或甲基丙烯酸(以下合稱該等為「(甲基)丙烯酸」)係作為工業製品之製造原料等，為大規模製造下之量產的化學物質。通常，該等之化合物在為得到高純度之製品，係歷經由粗生成物分離出非凝結氣體而得(甲基)丙烯酸之溶液的步驟，以及另外各種之精製步驟等而製造。

例如在丙烯酸之製造步驟方面，如將丙烯、丙烷、丙烯醛等在氧化觸媒之存在下以含有分子狀氧氣之氣體進行接觸氣相氧化時，除了目的物質之丙烯酸以外，另會產生醋酸、低級醛、水等低沸點物質以及糠醛、馬來酸酐等高沸點物質之副生成物。因此，將所得混合氣體導入非凝結氣體之分離裝置(例如：吸收塔)，經由使之凝結或與丙烯酸吸收劑相接觸而得丙烯酸與含有其他副生成物之溶液，

並由該溶液經蒸餾、解吸、萃取、晶析等之方法分離丙烯酸，並經精製而得到製品。

如此，在包括將丙烯等進行接觸氣相氧化而得含有(甲基)丙烯酸之氣體導入非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)，經由使之與丙烯酸吸收劑相接觸而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟的製備(甲基)丙烯酸的方法方面，係有下述所揭示之技術：(A)US7,067,696B2、(B)US2006/0211886A1、(C)US6,667,419B2、(D)US5,780,679A、(E)US7,258,766B2、(F)US6,825,381B2 以及 (G)US7,183,428B2。在該等文獻中記載著將含有(甲基)丙烯酸之氣體供給至一種非凝結氣體之分離裝置的收集塔之前進行冷卻者。例如在專利文獻(C)中記載著含有(甲基)丙烯酸之氣體在 200 至 350°C 下從反應器流出，在 100 至 300°C 下供給至一種非凝結氣體之分離裝置的吸收塔。

該等方法各具其之特徵，在技術文獻(A)之技術中，為了抑制接觸氣相氧化反應中使用之含有分子狀氧氣之氣體壓縮機的阻塞，而規定該壓縮機之吸入口中混合氣體的溫度。專利文獻(B)(C)之技術係為了抑制非凝結氣體分離裝置的阻塞而分別將含有(甲基)丙烯酸之氣體由複數個處所供給至分離裝置，以及將吸收效率不同之充填物在分離裝置內設置多段者。

技術文獻(D)之技術係為了解決排氣帶走丙烯酸之問題，而由非凝結氣體分離裝置去除能量者。而技術文獻(E)

之技術亦為了減低殘留於排氣中之丙烯酸濃度而規定含有丙烯酸之氣體中之丙烯酸的重量分率等。

然而，在該等之技術中，對於由非凝結氣體分離裝置所得(甲基)丙烯酸溶液之濃度的變動並無任何考量。對此，般鑑於含在(甲基)丙烯酸溶液中之水分量如有變動則難以確保下一步驟之後的操作安定性，而有用以控制(甲基)丙烯酸溶液之濃度之技術文獻(F)所記載的技術。該技術係經由依大氣條件的變動使排自反應器之氣體中的水分量發生變化，而著眼於(甲基)丙烯酸溶液之濃度的變動所成，其係經由控制收集塔塔頂之溫度與壓力使排自塔頂之氣體中的水份量發生變化而控制(甲基)丙烯酸濃度之技術。然而，在該文獻中對於排自反應器之氣體溫度與丙烯酸溶液之濃度的關係並無任何揭示。

而且，由非凝結氣體之分離裝置所得(甲基)丙烯酸溶液之濃度較高時，可提高在後續之精製步驟中的效率。因此，亦開發出用以提高該濃度的技術。專利文獻(G)中揭示一種將收集塔中所得丙烯酸溶液交付晶析步驟與蒸餾步驟後，使所得餾出液於收集塔中進行循環之技術，而經由該技術即可得到 80% 容量以上(包含 80% 容量)之高濃度的丙烯酸溶液。但是，依據該技術雖可得到高濃度之丙烯酸溶液，然而該技術卻非為用以穩定地獲得固定濃度的丙烯酸溶液之技術。

如上所述，已知歷來係用以由經接觸氣相氧化反應所

得含有(甲基)丙烯酸之氣體分離出非凝結氣體而有效地收集(甲基)丙烯酸之技術。然而在該等先前技術中，了解到如欲由非凝結氣體之分離裝置穩定地得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液時，即會產生問題。

亦即，如先前技術所記載，經接觸氣相氧化反應所得含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度範圍係例如超過 100°C 之 200 至 350°C 者。此係使用之觸媒維持著充分活性時，溫度雖低而反應依舊進行，然而隨著觸媒之劣化，為了維持(甲基)丙烯酸的生成量而不得不提高反應溫度，因此所得含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度亦隨之升高。此外，在由含有(甲基)丙烯酸分離出非凝結氣體而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟方面，水等之低沸點化合物持續蒸發。因此，所得(甲基)丙烯酸溶液之濃度係取決於含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度及水分含量而變動。因此，一般係將所得(甲基)丙烯酸溶液之一部分往非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)內循環，在循環溶液往分離裝置循環之前，採用控制通過設於循環管線之冷卻器之量等的手段，並藉由控制分離裝置之溫度即可使(甲基)丙烯酸溶液維持固定之濃度。

在此，為獲得以往所得濃度之(甲基)丙烯酸溶液，以此態樣雖可對應，然而在取得高濃度溶液時會有無法對應之情形發生。例如：以往由非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)得到的(甲基)丙烯酸溶液之濃度約為 50 至 70 質量%。此時，由於從非凝結氣體之分離裝置排出之水蒸氣量較少，而只要積極地冷卻非凝結氣體之分離裝置即可，因而可輕

鬆地控制。但是，在以更高濃度之(甲基)丙烯酸溶液為目的時，隨著導入於非凝結氣體之分離裝置的含有(甲基)丙烯酸氣體之溫度變化而須微妙地控制，如超過了非凝結氣體之分離裝置的可控制範圍，或在可控制範圍之界線附近強行操作，稍微不穩即會有使(甲基)丙烯酸溶液之濃度產生變動的情形。

更具體而言，在得到以往濃度之(甲基)丙烯酸溶液時，如將被循環的(甲基)丙烯酸溶液之最小排熱量作為 100 時，則最大排熱量可為 150 左右。然而，在得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液時，由於須使非凝結氣體之分離裝置蒸發之水量增多而將分離裝置內維持較高之溫度，而在入口氣體溫度較低時須有極少量之排熱(heat removal)，因此，循環之溶液之排熱量約在 26 至 140 左右。相對於以往之 1.5 倍(150/100)，此時之排熱量差約為 5.4 倍(140/26)，如超過控制通過循環管線中之冷卻器之循環溶液之量的所謂手段之可控制範圍時，即會引起濃度變動。另一方面，為了得到更高濃度之(甲基)丙烯酸溶液時，必須提高丙烯酸吸收塔內中之溫度，或必須進行減壓等而增多水分的排出量。該手段可列舉如簡便地將丙烯酸吸收塔之溫度設定為較高溫度。其中，在含有(甲基)丙烯酸氣體之溫度為低時，如為了得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液，必須減少丙烯酸吸收塔中之排熱量。然而，在以往之系統中，為了有效地收集(甲基)丙烯酸，只有將(甲基)丙烯酸吸收塔進行冷卻之手段，而在含有(甲基)丙烯酸氣體之溫度為低時，為了得到與該

溫度較高時之相同濃度的(甲基)丙烯酸溶液，而無法進行極少量的排熱以控制非凝結氣體之分離裝置的溫度。亦即，在以往之方法中無法穩定地得到高濃度的(甲基)丙烯酸溶液。

於此，本發明之目的係提供一種方法，係經接觸氣相氧化反應之(甲基)丙烯酸之製造步驟中，無論由接觸氣相氧化反應器所排出氣體之溫度變動，均可穩定地得到高濃度之丙烯酸溶液之方法。

[發明內容]

本發者等對於無論含有(甲基)丙烯酸氣體之溫度如何，以穩定的高濃度且為固定濃度作為條件，將非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)所得(甲基)丙烯酸溶液專心致志地進行檢討。其結果發現，以往之含有(甲基)丙烯酸之氣體在供給至非凝結氣體之分離裝置前，僅由廢熱回收熱交換器或冷卻器以冷卻與該傳熱能對等之熱量時，如適當地調整經接觸氣相氧化反應所得之含有(甲基)丙烯酸氣體的溫度，即可輕易地解決上述問題，遂而完成本發明。

更且，本發明者等除了上述之見識外，經由在丙烯酸吸收塔中設置加熱手段，即使含有(甲基)丙烯酸之氣體的溫度較低亦可維持丙烯酸吸收塔之排熱的抑制性，而發現可安定地得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液，遂而完成本發明。

亦即，上述之目的係經由下述(一)至(十二)而達成。

(一) 一種製備(甲基)丙烯酸的方法，該製備方法係包含：

將(甲基)丙烯酸原料在經含有分子狀氧氣氣體之氧化觸媒之存在下進行接觸氣相氧化，歷經長時間製造含有(甲基)丙烯酸的氣體之步驟(1)、接著，將含有該(甲基)丙烯酸的氣體進行冷卻之步驟(2)、接著，

將該經冷卻之氣體導入吸收塔中使之接觸丙烯酸吸收劑並分離出非凝結氣體(non-condensable gas)而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)；

其中，由得到(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)的操作條件，在含有該(甲基)丙烯酸氣體之冷卻步驟(2)中設定冷卻下限溫度，並在全反應期間，經由控制該氣體的冷卻使不低於該冷卻下限溫度，即得到 75 質量%以上(包含 75 質量%)高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。

(二) 如(一)之方法，其中，依據經接觸氣相氧化反應所得含有(甲基)丙烯酸之氣體的溫度，經由控制供給吸收塔之含有(甲基)丙烯酸的氣體之排熱量，即可進行該溫度的控制。

(三) 如(二)之方法，其中，在接觸氣相氧化反應器與吸收塔之間設置該氣體溫度控制手段。

(四) 如(一)至(三)中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度控制在 200 至 300℃ 者。

- (五) 如(一)至(三)中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 210 至 290℃ 者。
- (六) 如(一)至(三)中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 230 至 280℃ 者。
- (七) 如(一)至(六)中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度變動範圍控制在 40℃ 以內者。
- (八) 如(一)至(七)中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度變動範圍控制在 30℃ 以內者。
- (九) 如(一)至(七)中任一項之方法，其中，由該吸收塔之塔底所取出(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯酸濃度之最高值與最低值之變動範圍為 $\pm 2\%$ 。
- (十) 如(一)至(八)中任一項之方法，係在由該吸收塔之塔底所排出(甲基)丙烯酸溶液中，將水濃度設為 1 至 10 質量%。
- (十一) 如(一)至(十)中任一項之製備(甲基)丙烯酸的方法，其中，將供給吸收塔中的含有(甲基)丙烯酸之氣體的溫度經由下述所示任一種氣體溫度控制手段而進行控制。
- (1) 一種經由使通過內部之含有(甲基)丙烯酸之氣體之供

給量產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度的廢熱回收熱交換器；

(2)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，係藉由使蒸氣壓力產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度之廢熱回收熱交換器；

(3)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，係藉由使內部被蒸發液之液面高度產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度之廢熱回收熱交換器；以及，

(4)一種經由使冷卻媒體通過而進行熱交換之熱交換器，係藉由使冷卻媒體之流量產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度之廢熱回收熱交換器。

(十二) 如(一)至(十一)中任一項之製備(甲基)丙烯酸的方法，其係在使該經冷卻之氣體導入吸收塔中與丙烯酸吸收劑相接觸並分離出非凝結氣體而得到(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)中，將該吸收塔之塔底液進行加熱以及冷卻並於該吸收塔中再循環，得到 75 質量%以上(包含 75 質量%)之高濃度(甲基)丙烯酸溶液。

[實施方式]

【發明實施之最佳型態】

本發明之製備(甲基)丙烯酸的方法，係包含：

將(甲基)丙烯酸原料在經含有分子狀氧氣氣體之氧化觸媒之存在下進行接觸氣相氧化，歷經長時間製造含有(甲

基)丙烯酸之氣體之步驟(1)、接著，

將含有該(甲基)丙烯酸之氣體進行冷卻之步驟(2)、接著，

將該經冷卻之氣體導入吸收塔中使之接觸丙烯酸吸收劑並分離出非凝結氣體(non-condensable gas)而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)；

其中，由得到(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)的操作條件，在含有該(甲基)丙烯酸氣體之冷卻步驟(2)中設定冷卻下限溫度，並在全反應期間，經由控制該氣體的冷卻使不低於該冷卻下限溫度，即得到 75 質量%以上(包含 75 質量%)高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。

首先，對於接觸氣相氧化反應，說明丙烯酸之製造的代表例。在甲基丙烯酸方面，例如原料係使用甲基丙烯醛以取代丙烯醛等，如為本業者可參照以下之說明而加以運用。

符合反應之原料係使用丙烯、丙烷、丙烯醛等，與惰性氣體等，以及經鼓風機(blower)升壓之空氣等含有分子狀氧氣共同供給至充填有氧化觸媒之接觸氣相氧化反應器，經接觸氣相氧化反應而生成含有丙烯酸之氣體。其中在接觸氣相氧化反應中所使用之反應器方面，只要是在接觸氣相氧化觸媒之存在下所生成之丙烯酸者即可而無特別限制，以反應效率優異之點而言，以利用多管式反應器者為佳。具體上，使用多管式反應器等之反應器，在氧化觸媒

之存在下，供給既定量之由丙烯、丙烷、丙烯醛等原料成分、惰性氣體等、空氣等之含有分子狀氧氣之氣體所成的反應原料氣體，進行接觸氣相氧化反應。此時，如使用丙烯作為原料成分時，首先生成丙烯醛，經由將此再進行接觸氣相氧化而得到丙烯酸。本發明中所採用之反應步驟方面，無論將該等之反應在 1 個反應器中進行之一段法，或是在不同反應器中分別進行之二段法均可。而且所使用之氧化觸媒，以及原料成分、分子狀氧氣、惰性氣體等之氣體濃度、反應溫度等之反應條件亦可適用以往習知之丙烯酸生成反應步驟之任一種條件。

例如：原料成分方面可使用丙烯、丙烷、丙烯醛之任一者，或二種以上(包含二種)該等之混合物，可將該等之原料成分設為供給反應器之反應原料氣體之 6 至 20 容量%(以 8 至 15 容量%為佳)。為能進行氧化反應，該反應原料氣體相對於原料成分，含有 1 至 3 倍(莫耳比)之分子狀氧氣，其餘為氮氣、二氧化碳、水蒸氣等之惰性氣體。

例如：在本發明將含有丙烯之氣體進行接觸氣相氧化反應而製造丙烯酸中，作為在丙烯經接觸氣相氧化而生成丙烯醛之前段反應中使用的觸媒，可使用一般在將含有丙烯之原料氣體進行接觸氣相氧化而製造丙烯醛中所使用的氧化觸媒。同樣地，對於在上述之前段反應所得丙烯醛經接觸氣相氧化而生成丙烯酸之後段反應中所使用之觸媒亦無任何限制，可使用一般在含丙烯醛之反應氣體經接觸氣相氧化而製造丙烯酸中所使用之氧化觸媒。

在該接觸氣相氧化反應中所得含丙烯酸之氣體中，除了含丙烯酸、分子狀氧氣、未反應原料成分、惰性氣體之外，亦包含副生之水、醋酸、丙酸、馬來酸、丙酮、丙烯醛、糠醛、甲醛等之不純物。

在上述反應方面，為了保持(甲基)丙烯酸之生成量，因應觸媒之經時劣化而必須提高反應溫度。並且反應溫度係依所使用之觸媒而異。因此，排自反應器之含(甲基)丙烯酸氣體之溫度，通常具有 200°C 至 350°C 之超過 100°C 的範圍。因此，經反應器排出之氣體，以往在供給至非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)之前，適當地經冷卻至 100 至 300°C 左右，而做為該冷卻所使用之熱交換器係使用產生固定壓力之蒸氣等的廢熱回收熱交換器，而進行僅依賴熱交換器之傳熱能的散熱。然而，在如此之廢熱回收熱交換器中，由於散熱量僅與熱交換器之散熱能相當，因此冷卻後之反應氣體溫度依存在排自反應器之氣體的溫度變動，因而具有 100°C 以上大範圍的溫度變動。

本發明之方法無論將取自非凝結氣體之分離裝置(吸收塔)之塔底的(甲基)丙烯酸溶液中之(甲基)丙烯酸濃度提高設定在 75 質量%以上(以 80 至 98 質量%為佳，85 至 98 質量%更佳)，係用以穩定得到符合該溶液之技術。排自非凝結氣體之分離裝置之(甲基)丙烯酸溶液為了分離不純物而供給至蒸餾、放散、萃取或晶析步驟等之精製步驟，經由設為 75 質量%之高濃度，對使用操作比蒸餾、放散或萃取步驟更簡便的晶析步驟，變得更為容易。並且，因可不

須經蒸餾步驟等之脫水步驟而直接供至晶析步驟，因此(甲基)丙烯酸之精製成為更上一層效率者。如此經由將(甲基)丙烯酸濃度設為 75 質量%，即可削減步驟後的設備費用以及人工費用。亦可減少廢水量。以設為 75 質量%者更佳。另一方面，由於實質上並無法將(甲基)丙烯酸濃度設在超過 98 質量%，因此上限以設為 98 質量%者為佳。

在本發明方法之(甲基)丙烯酸的製造方法中，將經接觸氣相氧化反應而得含(甲基)丙烯酸之氣體溫度進行控制。亦即，該重要特徵係：由得到(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)的操作條件，在含該(甲基)丙烯酸氣體進行冷卻之步驟(2)中進行冷卻下限溫度之設定，並在全反應期間，控制該氣體的冷卻使不低於該冷卻下限溫度者。以下對本發明之作用進行詳細說明。

例如：將丙烯酸吸收塔中塔底液之丙烯酸濃度假設為 90 質量%時，如設定丙烯酸吸收塔之饋入、底液、最高流量、操作壓，即決定吸收塔之操作溫度(塔頂溫度、塔底溫度)。更且，如將吸收塔底循環液之冷卻中可控制的最小冷卻量進行定量，即可決定吸收塔前之廢熱回收熱交換器之出口溫度(往吸收塔之氣體的入口溫度)的下限值。如低於該下限值則難以控制吸收塔中之冷卻，丙烯酸水溶液(塔底液)之濃度變的大幅變動。更且，如熱交換器之出口溫度降低則在吸收塔中之冷卻即使為 0 亦使吸收塔之操作溫度降低，而使得丙烯酸水溶液(塔底液)之濃度降低。亦即，丙烯酸水溶液中之水濃度變高。

本發明係為了解除上述缺點而實施者，在以往之技術方面，只要以高收率吸收丙烯酸者即可，亦即，因考量冷卻溫度越低則愈為有利，因此在含(甲基)丙烯酸氣體之冷卻步驟(2)中，對於將冷卻下限溫度控制在適當的溫度區域者並無任何想法。

在本發明中，例如因應所得含(甲基)丙烯酸之氣體溫度，對供給吸收塔之前的該氣體之散熱量進行控制。亦即，如以往之技術，係將含有(甲基)丙烯酸之氣體僅依賴熱交換器之傳熱能的散熱量進行冷卻或不進行散熱，相對於此，本發明中觸媒的劣化，亦即，依含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的上升而控制該溫度。因此，特別是欲得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液時，為了將分離裝置(吸收塔)之溫度固定而控制通過設於循環管線之冷卻器的循環溶液之量等之以往手段中，在超出可控制之散熱量範圍而引起溶液之濃度的變動時，本發明中可使用相同手段穩定地得到高濃度之溶液。因此，不僅可削減用以分離含於(甲基)丙烯酸溶液之不純物的蒸餾、放散、萃取或晶析步驟等之精製步驟中之設備費用以及人工費用，同時亦可減少廢水量。

含(甲基)丙烯酸之氣體溫度經由吸收塔之散熱控制，則由非凝結氣體分離裝置而得之(甲基)丙烯酸溶液之濃度控制在略呈固定之高濃度的狀態。一般而言，吸收塔之溫度若高，隨著非凝結氣體釋出之水分增多，而使(甲基)丙烯酸溶液之濃度增高。因此，在觸媒具有充分活性而溫度雖低亦進行反應時，因所得含(甲基)丙烯酸之氣體溫度亦

減低，因此為了提高(甲基)丙烯酸溶液之濃度而必須使氣體之散熱量減少。另一方面，觸媒劣化且如反應溫度不高而無法維持(甲基)丙烯酸之生成量時，因含(甲基)丙烯酸之氣體溫度亦增高而必須增加氣體之散熱量。本發明中，為了得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液而控制氣體壓力使分離裝置之入口氣體的溫度不至於過低。尤其是，在減少氣體溫度較低時之散熱量的情況下，直接以高溫狀態之含(甲基)丙烯酸之氣體供至吸收塔中。依此，經吸收塔中之既存的溫度控制手段使散熱量之差減少，而可進行經該手段之溫度控制，可穩定地得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。更理想者係，本發明中，在丙烯酸吸收塔中裝設塔底液之加熱手段以及冷卻手段，將塔底液進行加熱以及冷卻(或冷卻以及加熱)而調整溫度後，即可使丙烯酸在吸收塔中進行循環。加熱以及冷卻手段可分別為不同裝置，亦可以一個裝置而兼俱兩種功能，然部份之塔底液須有加熱的必要。經由上述做法即可穩定地得到高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。以往，該塔並無加熱手段，僅由冷卻手段調整吸收塔之塔底液溫度，因而無法獲得如上所述的高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。

希望將供至吸收塔之含(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 200°C 至 300°C ，以 210°C 至 290°C 為佳，以 230°C 至 280°C 更佳。經由設在 200°C 以上(包含 200°C)，可對具有低於丙烯酸之沸點的成分之凝結更進一步的控制，而可將用以作成高濃度之(甲基)丙烯酸溶液的吸收塔進行溫度控制。

另一方面，經由設在 300°C 以下(包含 300°C)，可減低吸收塔中之冷卻負荷，而可更提高(甲基)丙烯酸之製造效率。

在上述之製造方法中，由吸收塔之塔底取出之(甲基)丙烯酸溶液中，將(甲基)丙烯酸濃度「成為略同」係指，只要不是在變更後續之精製步驟等之條件的必要範圍內即可，如將該濃度之最高值與最低值之變動範圍設在 $\pm 2\%$ 以內者。而該變動範圍以較少者為佳，故以 $\pm 1\%$ 之內更佳，以 $\pm 0\%$ 最佳。經由將該變動範圍設在 $\pm 2\%$ 以內即可更進一步控制接下來之精製步驟中之條件的變動。其結果，在精製步驟等下一步驟之後，可將用以因應(甲基)丙烯酸濃度而設定/變更操作條件的負荷與人力進一步減輕，而可更進一步穩定地進行(甲基)丙烯酸之製造。

供給該吸收塔之含(甲基)丙烯酸之氣體的溫度變動係以控制在 40°C 以內者為佳。因可更穩定地製造高濃度之(甲基)丙烯酸溶液。更佳者係將該溫度變動控制在 30°C 以內。

進而，由該吸收塔底部取出之(甲基)丙烯酸溶液之水分濃度雖無特別限制，惟以設在 1 至 10 質量%為佳。經由設在 10 質量%以下(包含 10 質量%)，因充分地分離水分而相對地可提高(甲基)丙烯酸濃度，因此在下一步驟之後的(甲基)丙烯酸之精製變得更有效率。另一方面，如水分濃度未滿 1 質量%，因實質上並無可能，因此下限以設在 1 質量%為佳。

經控制的散熱而調整成固定之溫度範圍的含(甲基)丙

烯酸氣體，接著供給至吸收塔，並使經收集劑或經凝結之非凝結氣體分離，即可得到(甲基)丙烯酸溶液。其中之非凝結氣體係指在常溫常壓為氣體者，例如：丙烯、丙烷、二氧化碳、一氧化碳、氮氣、氧氣等。包含在含(甲基)丙烯酸氣體之水分等，主要依存著排自非凝結氣體之分離裝置的氣體溫度，而決定含於丙烯酸溶液者與隨著非凝結氣體而釋出者之比例。而由於該比例帶給(甲基)丙烯酸溶液之濃度莫大的影響，因此如控制供給至收集塔之含(甲基)丙烯酸氣體之溫度，則欲得高濃度之(甲基)丙烯酸溶液而對該非凝結氣體之分離裝置的溫度控制較為容易，而可將(甲基)丙烯酸溶液之濃度以高濃度大約固定。

其中，吸收塔如為經收集劑吸收(甲基)丙烯酸之吸收塔時，即可使用以往習知之吸收塔。例如：將含(甲基)丙烯酸之氣體由下部供給，收集劑係如將水由上部供給，使反應氣體與收集劑在塔內相接觸，可將非凝結氣體由塔頂部排出，凝結溶液由塔底排出者即可而無特別限定。

所使用之收集劑並無特別限定，可列舉如主成分為水者。在主成分為水之溶液方面，在(甲基)丙烯酸之製造步驟中所產生之廢水以及下一步驟之(甲基)丙烯酸之精製步驟等所產生之部分或全部的廢液進行回收再予以利用者較為經濟，因而為佳。有時亦可將經清洗之廢液進行混合並使用。

其中，在含(甲基)丙烯酸之氣體與收集劑之接觸方法

中，可使用習知之接觸方法，例如：泡罩塔盤、長條泡罩塔盤、多孔板塔盤、噴射塔盤、噴射塔盤、閥塔盤、文邱里階式塔盤以及使用該等之任意組合的錯流(cross current)；葉輪式格柵塔盤、雙浮閥塔盤、波紋塔盤、奇特爾塔盤、不規則填充物、規則填充物以及使用該等之任意組合的對流接觸(counter current)等。其中以經對流接觸使含(甲基)丙烯酸之氣體與收集器相接觸之方法為理想。尤其，在收集塔中收集溶劑之塔內的流動之上游側設置吸收效率高之填充物(在該下游側則相對於聚合生成能而設置低填充物及/或塔板(塔盤))較為理想。並在收集溶劑之供給溫度以及供給量方面，可適當地設定。

如上所述，本發明中所使用吸收塔之種類並無特別限制，較佳者為使用收集器者，亦即使用收集塔。

對於吸收塔之非凝結氣體排出部，例如吸收塔之塔頂部中之溫度方面，可設在以往習知之溫度範圍而並無特別限定，以在 40°C 至 80°C 之範圍為佳。如低於 40°C 時，除了花費在冷卻之設備費用以及人工費用以外，沸點低於(甲基)丙烯酸之物質的凝結增多而導致由非凝結氣體之分離裝置所得之(甲基)丙烯酸溶液中之(甲基)丙烯酸濃度的低下，廢水量亦增多。如高於 80°C 時，從非凝結氣體之分離裝置的非凝結氣體排出部的(甲基)丙烯酸之損失增加而連帶著提高製品之(甲基)丙烯酸的成本而不佳。

對於吸收塔之非凝結氣體排出部的壓力，亦可設在以

往習知之壓力範圍而並無特別限定，以在 0 至 30kPa(表壓)之範圍為佳。如低於 0kPa(表壓)時則須有減壓裝置而花費設備費用以及人工費用，如高於 30kPa(表壓)時，為了將原料氣體供給至接觸氣相氧化反應器而必須加大鼓風機，因耗費設備費用以及人工費用而不經濟。

排自吸收塔之非凝結氣體，雖可全部作為排氣氣體而處理，亦可將一部分作為回收氣體，如使用鼓風機在反應器中循環即可減少惰性氣體等之供給量而佳。

在即將供給吸收塔時，亦即，在吸收塔 4 之入口部中用以控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的手段方面可列舉如下述(1)至(5)之手段。

(1)一種經由改變通過內部之含(甲基)丙烯酸氣體的供給量，而控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的廢熱回收熱交換器 2(第 2 圖)。供給量的變化係如第 2 圖所示，在來自反應器(未圖示)的導管 1 與吸收塔 4 之間設置用以迴避通過廢熱回收熱交換器 4 之旁通管 13，可經由將匯合後之含(甲基)丙烯酸之氣體溫度經溫度計 T 一邊進行確認，一邊改變旁通量。

(2)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，經由使蒸氣之壓力 P 產生變化而控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的廢熱回收熱交換器 4(第 3 圖)。蒸氣壓力之變化係如第 3 圖，可經由將含(甲基)丙烯酸之氣體溫度經溫度計 T 一邊進行確認，一邊改變壓力。

- (3)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，經由改變內部之被蒸發液之液面高度而控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的廢熱回收熱交換器 4(第 4 圖)。液面之高度係如可將含(甲基)丙烯酸之氣體溫度經溫度計 T 確認，並將液面高度經液面高度顯示計確認，使之變化。
- (4)一種經由通過冷卻媒體而進行熱交換之熱交換器，經由改變冷卻媒體之流量而控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的廢熱回收熱交換器 4(第 5 圖)。該冷卻媒體之流量變化係如第 5 圖所示，設置冷卻媒體之旁通管 15，可將含(甲基)丙烯酸之氣體溫度經溫度計 T 確認，一邊改變旁通量。
- (5)一種供給冷卻媒體而進行熱交換之複數個熱交換器，經由改變供給冷卻媒體之熱交換器的數量而控制含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的直接接觸熱交換器(未圖示)。該溫度控制係配置複數個熱交換器，經由適當地組合供給冷卻媒體之熱交換器與不供給冷卻媒體之熱交換器，而改變含(甲基)丙烯酸之氣體溫度的態樣。

同時，在上述(4)至(5)中之冷卻媒體方面，可適當地使用以往習知之冷卻媒體，例如可使用水。

同時，通過第 1 至 5 圖，相同符號表示相同構件。

以下係依實施例更具體說明本發明，而本發明不僅限定於該等實施例。在適於前後主旨之範圍內可適當地變更而實施，該等均包含在本發明之技術範圍內。

[實施例]

其次，列舉實施例以及比較例而詳細說明本發明。

[比較例 1]

在第 1 圖所示之裝置中，對充填有觸媒之多管式接觸氧化反應器(未圖示)導入原料氣體。經由接觸氣相氧化反應，將丙烯酸 7.1 容量%、水 11.6 容量%、氮氣 76.5 容量%、氧氣 1.5 容量%以及其他氣體 3.3 容量%所組成之含丙烯酸之氣體，以 $348.5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 之比例，經導管 1 供給至廢熱回收爐 2，並將 280°C 溫度之氣體經導管 3 供給至吸收塔 4 之下部。

作為吸收劑，係將 $45\text{kg}/\text{hr}$ 之水由吸收塔 4 之上部經導管 11 供給，且將吸收塔 4 之塔頂部壓力設在 11kPa (表壓)，塔頂溫度以溫度計 T 檢測為 68°C ，進行丙烯酸之吸收，經塔頂部將含 25.4 容量%之水的非凝結氣體以 $379.0\text{Nm}^3/\text{hr}$ 從導管 12 抽出。另外，將部份之由吸收塔 4 之塔底所得丙烯酸水溶液(溫度： 95°C)經存在於循環管線 7 之冷卻器 5 散熱，並使丙烯酸水溶液之一部分在吸收塔 4 下部循環，同時設置不通過冷卻器 5 之旁通管 6 並經由調節通過冷卻器 5 之量而控制吸收塔 4 中吸收液的冷卻(散熱)，嘗試控制丙烯酸水溶液中之丙烯酸濃度。

將供至吸收塔之含丙烯酸的氣體溫度，在實際作業中假定觸媒劣化而設為 280°C 時，必須將在吸收塔 4 之散熱

量設為 8600kcal/hr 。因此，在循環之丙烯酸水溶液 $1.0\text{m}^3/\text{hr}$ 中使 $0.22\text{m}^3/\text{hr}$ 通過冷卻器 5 散熱而成為上述之散熱量。此時，經由將通過冷卻器 5 之丙烯酸水溶液量與旁通之該丙烯酸水溶液量之比設在可用控制閥 10 操控之操作範圍內的 $1:3.5$ ，即可控制在上述目的之散熱量。其結果即可穩定地進行來自含丙烯酸氣體之丙烯酸水溶液之凝結以及非凝結氣體之分離，而可由導管 14 得到丙烯酸濃度為 91 質量%之高濃度丙烯酸水溶液。

另一方面，將供至吸收塔 4 之含丙烯酸的氣體溫度，在實際作業中假定觸媒並無劣化而設為 230°C 時，為了將吸收塔 4 之塔頂部溫度作為與上述情形中之溫度略同而設為與丙烯酸溶液略同之濃度，因此，計算上必須將在吸收塔之散熱量設為 1800kcal/hr 。為了作為該散熱量而必須將通過冷卻器 5 之丙烯酸水溶液之量減至遠低於上述情形時之量。於是嘗試著減少通過冷卻器之量，然而卻無法控制在控制閥 10 之操作範圍內的目的流量，而無法作為上述目的之散熱量。因而散熱量改變，伴隨著吸收塔 4 之塔頂部的溫度在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之範圍變動。其結果，丙烯酸之凝結量以及由塔頂部隨著非凝結氣體而出之水量變動，由吸收塔 4 之塔底而得之丙烯酸濃度在 87 至 94% 間變動。因此不得不停止反應及收集。

[實施例 1]

第 2 圖所示之裝置中，與比較例 1 相同做法，進行反應以及經廢熱回收交換器 2 之冷卻，在吸收塔 4 中配置冷卻循環管線 7 與旁通管 6，裝設可在冷卻循環管線 7 加熱之熱交換器 8。

當送至吸收塔 4 之含丙烯酸之氣體溫度為 230°C 時，以導管 9 使 0.2MPaG 之蒸氣在加熱用熱交換器 8 中流動，進行 4200kcal/hr 之加熱，同時在冷卻器 5 中進行 6000kcal/hr 之散熱。以溫度計 T 檢測塔頂溫度 (68°C)，經由將循環冷卻器 5 之丙烯酸水溶液量與旁通之該丙烯酸水溶液量之比設在可用控制閥 10 操控之操作範圍內的 1:5.6，即可控制在上述目的之散熱量 (1800kcal/hr)。其結果即可穩定地進行來自含丙烯酸氣體之丙烯酸水溶液之凝結以及非凝結氣體之分離，而可穩定地由導管 14 得到丙烯酸濃度為 91 質量%之丙烯酸水溶液。

將比較例 1 以及實施例 1 中之各條件呈示於表 1。

[實施例 2 至 4]

與實施例 1 之相同方法中，將供至吸收塔 4 之氣體溫度分別變更為 240°C 、 250°C 、 260°C 而進行時，可得表 1 所示之結果。

【表 1】

	比較例 1		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
	觸媒末期	觸媒初期	觸媒初期			
供給塔供給氣體溫度℃	280	230	230	240	250	260
吸收塔散熱必要量 kcal/hr	8600	1800	1800	3200	4500	5900
吸收塔底加熱量 kcal/hr	0	0	4200	2800	0	0
總散熱必要量 kcal/hr	8600	1800	6000	6000	4500	5900
吸收塔底循環量 m ³ /hr	1	1	1	1	1	1
冷卻器通過量 kcal/hr	0.22	0.22	0.15	0.15	0.11	0.15
旁通量：冷卻器通過量	1:3.5	1:19	1:5.6	1:5.6	1:7.7	1:5.7
旁通率	22%	5%	15%	15%	11%	15%
控制閥調控	可	不可	可	可	可	可
丙烯酸水溶液濃度	91%	87 至 94%	91%	91%	91%	91%

* 丙烯酸水溶液濃度(質量%)

控制閥之可控制範圍:10 至 90%

[比較例 2]

第 1 圖所示之裝置中，將原料氣體以流量 360.3Nm³/hr 導入充填有觸媒之多管式接觸氣相氧化反應器(未圖示)。

經接觸氣相氧化反應，得到丙烯酸 7.1 容量%、水 11.6 容量%、氮氣 76.5 容量%、氧氣 1.5 容量%以及其他氣體 3.3 容量%所組成之含丙烯酸之氣體。

由反應器排出之氣體溫度為 350°C ，將該氣體 $348.5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 經導管 1 導入可由水蒸氣的產生而進行散熱之廢熱回收熱交換器 2。該熱交換器 2 所產生之蒸氣壓力為 0.7MPaG ，經由通過該熱交換器 2 使含丙烯酸之氣體在 250°C 冷卻。將該含丙烯酸之氣體由吸收塔 4 之下部供給，由導管 11 以 45kg/hr 之水作為吸收劑收集丙烯酸水溶液，並由塔頂經導管 12 將非凝結氣體分離。其結果，可使用塔底之冷卻器穩定地進行用以作成高濃度之收集塔的溫度控制，而可穩定地得到 91% 之丙烯酸水溶液。

之後，停止反應而交換反應觸媒。在觸媒交換期間清洗上述熱交換器 2。觸媒交換結束後再以上述反應條件開始反應，經反應器得到 250°C 含丙烯酸之氣體。將該氣體以 $348.5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 之流量導入上述廢熱回收交換器 2 時，通過熱交換器後，使含丙烯酸之氣體在 188°C 冷卻。接著，以與上述之相同條件下進行丙烯酸水溶液之收集時，吸收塔 4 之塔頂溫度降低，沸點低於丙烯酸之物質的凝結增多。經吸收塔 4 之塔底的冷卻器之溫度控制更佳困難，丙烯酸濃度降至 71 至 72% 而無法得到高濃度之丙烯酸水溶液，而不得不停止實施。

[實施例 5]

第 2 圖所示之裝置中，與比較例 2 之相同條件下，進行觸媒交換而進行反應，經反應器(未圖示)得到 250℃ 含丙烯酸之氣體。將該氣體使用如圖之旁通管 13，並使部分之含丙烯酸之氣體不通過上述之廢熱回收熱交換器 2，僅將 87.3 Nm³/hr 之含丙烯酸之氣體導入廢熱回收熱交換器 5。經由通過該熱交換器 5，使含丙烯酸之氣體在 170℃ 冷卻。在與通過旁通管 13 之 261.2 Nm³/hr 之含丙烯酸之氣體匯合時，含丙烯酸之氣體溫度變為 230℃。

由該匯合氣體在與比較例之相同條件進行丙烯酸之收集時，由吸收塔 4 之塔底的冷卻器 5 可穩定地控制用以得到高濃度之丙烯酸溶液的溫度，而可穩定地得到 91 質量%之丙烯酸水溶液。如此，隨著經反應器而得含丙烯酸氣體之溫度，調整導入廢熱回收熱交換器 2 之含丙烯酸氣體之量，而經由調整供至吸收塔 4 之含丙烯酸氣體之溫度，即可使所得丙烯酸溶液之濃度與排出自反應器之氣體溫度為 350℃ 之時者幾乎相等，而可穩定地操作吸收塔 4。

[實施例 6]

第 3 圖所示之裝置中，與比較例 2 之相同條件下，進行觸媒交換而進行反應，經反應器(未圖示)得到 250℃ 含丙烯酸之氣體。如圖之使用可使產生蒸氣壓力發生變化之廢熱回收熱交換器 2，將產生蒸氣壓力設為 2.5MPaG。將含

丙烯酸之氣體導入熱交換器時，在 230°C 冷卻。將該氣體在與比較例 2 之相同條件進行丙烯酸水溶液之收集時，由吸收塔 4 之塔底的冷卻器 5 可穩定地控制用以得到高濃度之丙烯酸溶液的溫度，而可穩定地得到 91 質量%之丙烯酸水溶液。如此，隨著經反應器而得含丙烯酸氣體之溫度，調整廢熱回收熱交換器 2 之產生蒸氣壓力，經由使供至吸收塔之含丙烯酸氣體之溫度與排出自反應器之氣體溫度為 350°C 之時者幾乎相等，而可穩定地操作吸收塔 4。

[實施例 7]

第 4 圖所示之裝置中，與比較例 2 之相同條件下，進行觸媒交換而進行反應，經反應器(未圖示)得到 250°C 含丙烯酸之氣體。將該氣體以與比較例 2 相同之廢熱回收熱交換器 2 進行冷卻。然而，如圖之將熱交換器內部之鍋爐水之液面高度進行調整使可傳熱之面積相對於比較例 2 成為 19%並導入上述氣體時，在 230°C 冷卻。將該氣體在與比較例 2 之相同條件進行丙烯酸水溶液之吸收時，由吸收塔 4 之塔底的冷卻器 5 穩定地控制用以得到高濃度之丙烯酸溶液的溫度，而可穩定地得到 91 質量%之丙烯酸水溶液。如此，隨著經反應器而得含丙烯酸氣體之溫度，經由使廢熱回收熱交換器 2 之鍋爐水之液面高度發生變化，即可使供至吸收塔之含丙烯酸氣體之溫度與排出自反應器之氣體溫度為 350°C 之時者幾乎相等，而可穩定地操作吸收塔。

[實施例 8]

第 5 圖所示之裝置中，與比較例 2 之相同條件下，進行觸媒交換而進行反應，經反應器(未圖示)得到 250℃ 含丙烯酸之氣體。如圖之使用使作為冷卻媒體之 105℃ 鍋爐供給水通過之廢熱回收熱交換器 2，在鍋爐供給水之供給管裝設旁通管，使通過廢熱回收熱交換器 2 之鍋爐供給水之量成為 0.6m³/hr。在與比較例 2 之相同條件下將含丙烯酸之氣體導入該熱交換器 2 時，含丙烯酸之氣體在 230℃ 冷卻。將該氣體在與比較例 2 之相同條件下進行丙烯酸水溶液之吸收時，可由吸收塔 4 之塔底的冷卻器 5 穩定地控制用以得到高濃度之丙烯酸溶液的溫度，而可穩定地得到 91 質量%之丙烯酸水溶液。另外，由熱交換器 2 排出之鍋爐供給水為 140℃，與旁通之鍋爐供給水匯合後之溫度為 120℃。如此，隨著經反應器而得含丙烯酸氣體之溫度，經由調整供至廢熱回收熱交換器 2 之鍋爐供給水的量，即可使供至吸收塔之含丙烯酸氣體之溫度與排出自反應器之氣體溫度為 350℃ 之時者幾乎相等，而可穩定地操作收集塔。

將比較例 2 以及實施例 1 至 4 中之各條件呈示於表 2。

【表 2】

	比較例 2		實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
	觸媒末期	觸媒初期	觸媒初期	觸媒初期	觸媒初期	觸媒初期
反應氣體	350	250	250	250	250	250
吸收塔供給氣體溫度℃	250	188	230	230	230	230
廢熱回收器產生蒸氣壓力 MPa	0.7	0.7	0.7	2.5	0.7	-
廢熱回收器通過量 Nm ³ /hr	348.5	348.5	87.3	348.5	348.5	348.5
反應氣體旁通量 Nm ³ /hr	-	-	261.2	-	-	-
廢熱回收器出口溫度℃	-	-	170	-	-	-
廢熱回收器有效傳 im ² (液面調整)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
冷卻水量 m ³ /hr	-	-	-	-	-	0.6
冷卻水旁通量 *1m ³ /hr	-	-	-	-	-	0.9
丙烯酸水溶液濃度*	91%	71 至 72%	91%	91%	91%	91%

* 丙烯酸水溶液濃度(質量%)

* 在 230℃ 中可用以控制 CV 而必須將吸收塔底加熱

經前面實施例所記載，如依本發明，因不論排自反應

器之含(甲基)丙烯酸之氣體溫度如何，而幾乎將供至非凝結氣體之分離裝置內的氣體溫度設為固定，因此即可由吸收塔附屬之冷卻器控制用以得到高濃度溶液之吸收塔的溫度，並可抑制由吸收塔塔底所得丙烯酸水溶液之濃度的變動。其結果可穩定地操作丙烯酸之吸收步驟。並經由將供至吸收塔之含丙烯酸氣體之溫度設為 200°C ，即可得到 90 質量%以上(含 90 質量%)之高濃度丙烯酸水溶液。

[產業上之可利用性]

如依本發明，無論經接觸氣相氧化反應所得含(甲基)丙烯酸氣體之溫度的變動如何，而可穩定地得到高濃度之丙烯酸溶液。因此，使用本發明之丙烯酸的製造方法，可大為減輕在非凝結氣體之分離步驟後的步驟中之負荷及勞力，相較於以往可進一步提升。生產效率。

[圖式之簡單說明]

第 1 圖係呈示以往製備(甲基)丙烯酸之方法的流程圖。

第 2 圖係呈示本發明之 (甲基)丙烯酸之製備方法之一例的流程圖。

第 3 圖係呈示本發明之 (甲基)丙烯酸之製備方法之其他例的流程圖。

第 4 圖係呈示本發明之 (甲基)丙烯酸之製備方法之另一例的流程圖。

第 5 圖係呈示本發明之 (甲基)丙烯酸之製備方法之又一例的流程圖。

[元件符號之說明]

1、3、9、11、12、14：導管

2：廢熱回收熱交換器、廢熱回收爐

4：吸收塔

5：冷卻器

6、13、15：旁通管

7：冷卻循環管線

8：熱交換器

10：控制閥

T：溫度計

P：壓力

十、申請專利範圍：

1. 一種製備(甲基)丙烯酸的方法，該製備方法係包含：

將(甲基)丙烯酸原料在氧化觸媒的存在下以含有分子狀氧氣之氣體進行接觸氣相氧化，歷經長時間製造含有(甲基)丙烯酸的氣體之步驟(1)、其次，

將含有該(甲基)丙烯酸的氣體進行冷卻之步驟(2)、接著，將該經冷卻之氣體導入吸收塔中使之接觸丙烯酸吸收劑並分離出非凝結氣體(non-condensable gas)而得(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)；

其中，由得到(甲基)丙烯酸溶液之步驟(3)的操作條件，在冷卻含有該(甲基)丙烯酸氣體之步驟(2)中設定冷卻下限溫度，並在全反應期間，經由控制該氣體的冷卻使不低於該冷卻下限溫度，即得到 75 質量%以上(包含 75 質量%)高濃度之(甲基)丙烯酸溶液，

其中將供給至該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度變動範圍控制在 40°C 以內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，隨著經接觸氣相氧化反應所得含有(甲基)丙烯酸氣體之溫度，經由控制著供給至吸收塔之含有(甲基)丙烯酸氣體之排熱量，即可進行該溫度的控制。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，在接觸氣相氧化

(2013 年 3 月修正)

反應器與吸收塔之間設置該氣體溫度控制手段。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其係將供給至該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 200 至 300℃ 者。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其係將供給至該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 210 至 290℃ 者。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其係將供給至該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度控制在 230 至 280℃ 者。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其係將供給該吸收塔之含有(甲基)丙烯酸之氣體之溫度變動範圍控制在 30℃ 以內者。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，由該吸收塔之塔底所取出(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯酸濃度之最高值與最低值之變動範圍為 $\pm 2\%$ 。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，係在由該

(2013 年 3 月修正)

吸收塔所排出(甲基)丙烯酸溶液中，將水濃度設為 1 至 10 質量%者。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製備(甲基)丙烯酸的方法，其中，將供給吸收塔中的含有(甲基)丙烯酸之氣體溫度經由下述所示任一種氣體溫度控制手段而進行控制：

(1)一種經由使通過內部之含有(甲基)丙烯酸的氣體之供給量產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度之廢熱回收熱交換器；

(2)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，係藉由使蒸氣壓力產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度之廢熱回收熱交換器；

(3)一種經由產生蒸氣而進行熱交換之熱交換器，係藉由使內部被蒸發液之液面高度產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度之廢熱回收熱交換器；以及，

(4)一種經由使冷卻媒體通過而進行熱交換之熱交換器，係藉由使冷卻媒體之流量產生變化而控制含有(甲基)丙烯酸的氣體溫度之廢熱回收熱交換器。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製備(甲基)丙烯酸的方法，其係在使該經冷卻之氣體導入吸收塔中與丙烯酸吸收劑相接觸並分離出非凝結氣體而得到(甲基)丙烯酸

(2013 年 3 月修正)

溶液之步驟(3)中，將該吸收塔之塔底液進行加熱以及冷卻並於該吸收塔中再循環而得到 75 質量%以上(包含 75 質量%)之高濃度(甲基)丙烯酸溶液。

圖 1

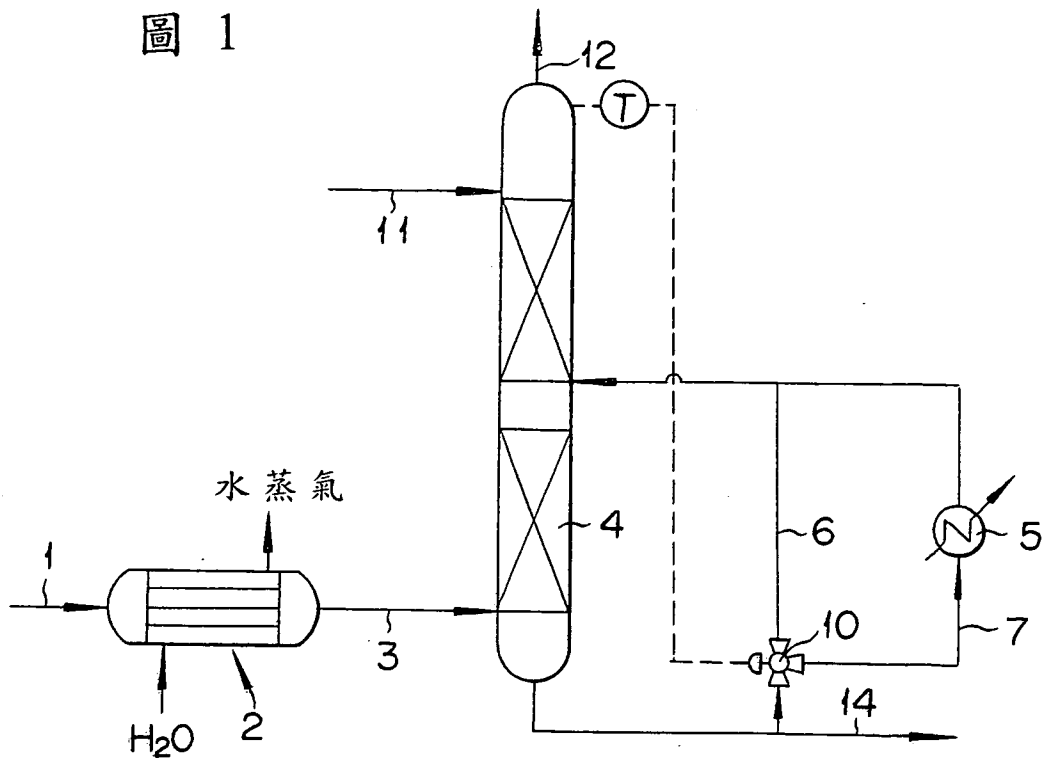


圖 2

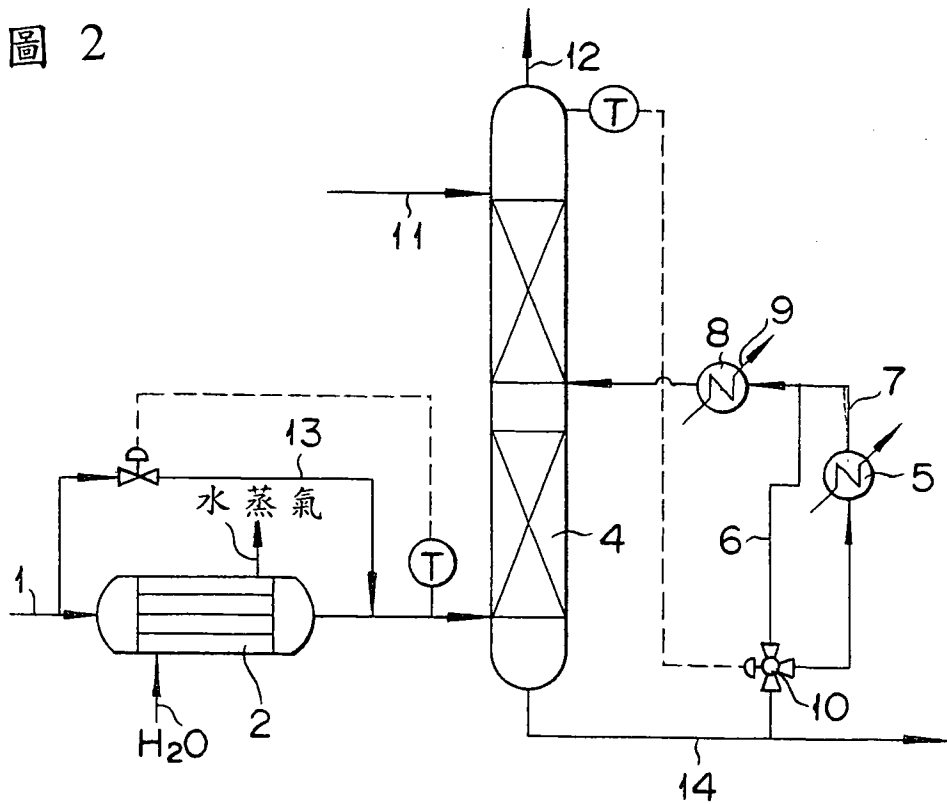


圖 3

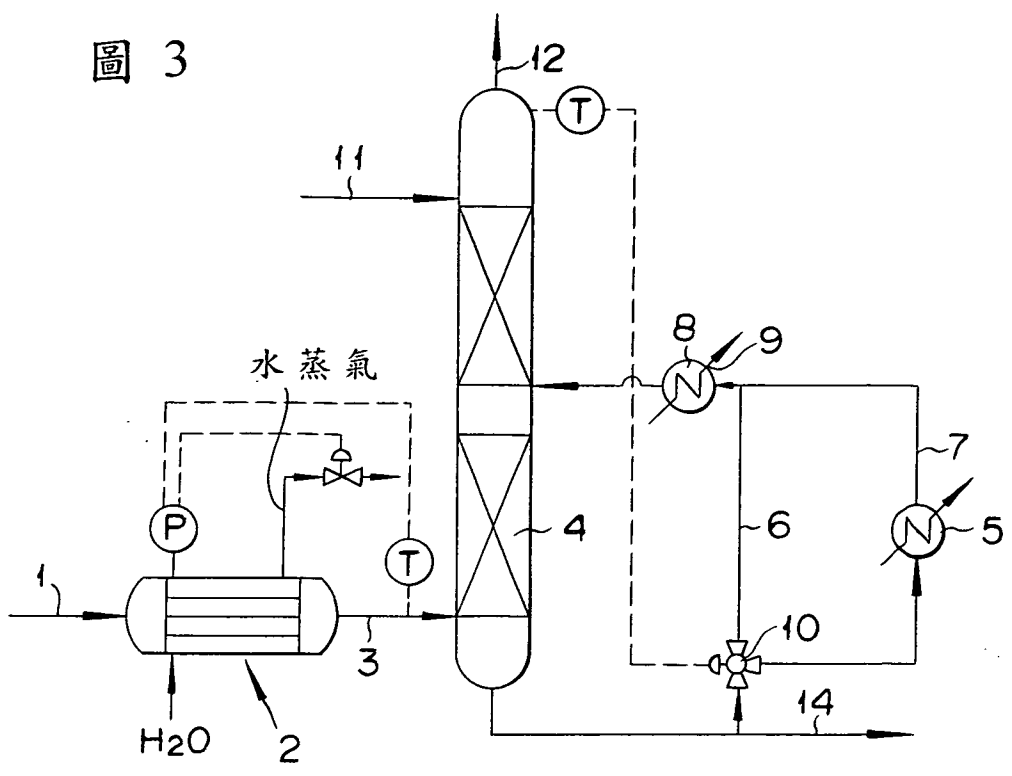


圖 4

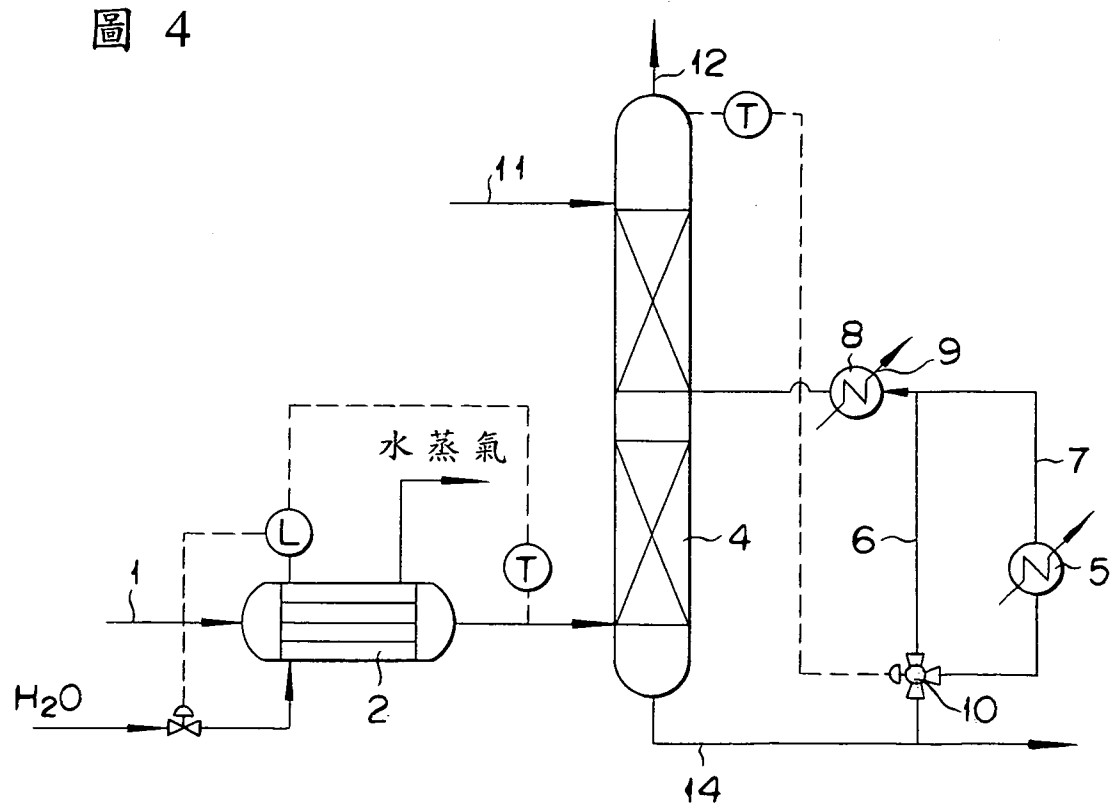


圖 5

