

申請日期: 88. 2. 6 案號: 88101816

類別: B01D 3/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

488955

一、 發明名稱	中文	蒸餾方法及蒸餾裝置
	英文	DISTILLATION METHOD AND DISTILLATION APPARATUS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 松本行弘 2. 荒川和清 3. 百百治 4. 岩戶博夫
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣神戸市垂水區五色山1丁目1番地之45 2. 日本國兵庫縣姫路市網干區興濱字西沖992番地之1 3. 日本國兵庫縣揖保郡揖保川町新在家225番地之54 4. 日本國兵庫縣姫路市御立西1丁目15番地之25
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日本觸媒股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 株式會社日本觸媒
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市中心區高麗橋四丁目一番一號
	代表人 姓名 (中文)	1. 會田健二
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1998/02/20	10-038857	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

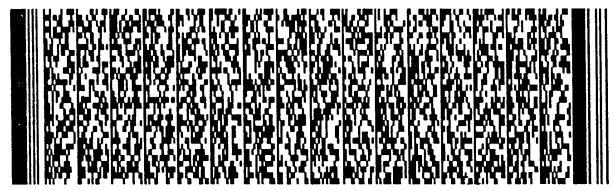
本發明之背景

本發明是關於甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯在蒸餾塔內的蒸餾方法及蒸餾裝置。

蒸餾是於具有兩種以上不同沸點之液體混合原料液加熱汽化時，將低沸點之氣體主要成分凝結而與混合液的成分分離之操作。在組成物中相對揮發性大的情況下，成分分離較容易。但是，在通常的狀況下，僅依靠蒸發和凝結的過程並不能從混合液中得到我們所需要的濃度。因此，通常可行的蒸餾方法為，使流經塔頂的托盤或充填物表面而凝結的回流液與蒸餾塔內上升的蒸氣適當地做接觸，藉此從蒸餾塔頂部抽出具有低沸點的成分，而從底部抽出具有高沸點的成分。蒸餾塔的效率(指蒸餾性能)可以由蒸餾塔的規格，通過塔內液體及氣體的流量及相關的物理性質經過理論計算而獲得。

然而若投入蒸餾塔內的原料液及回流液，在進入塔內時分散性不良，則會導致投入液無法均勻地流下。因此，欲使投入液能均勻的流下，須在托盤式蒸餾塔內放置數個托盤，或在充填式蒸餾塔內放置數個100mm的填充物，而無法獲得由理論推導之結果。特別是在蒸餾塔的管徑太大、投入液黏性太高導致表面張力太大或者投入液為水及油的混合液容易分離為水相及油相之情況下，均會使投入液不易均勻流下，蒸餾塔內效率降低。特別的，傳統習知技術在蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯時，常被蒸餾效率逐漸降低的問題所困擾。

第1圖為傳統習知技術中用於蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙



五、發明說明 (2)

烯酸酯(以下用甲基丙烯酸簡化甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯)時,經常使用的托盤式蒸餾塔10的剖面視圖。在實施例中,以投入液所含之主要成分為甲基丙烯酸以及不純的成分為乙酸加以說明。投入液由蒸餾塔10的塔壁(管線L1)進入塔內,低沸點的乙酸經由加熱而揮發上升至塔頂,經由塔壁(管線L2)進入凝結器20加以凝結,凝結後的液體經由管線L3送出。

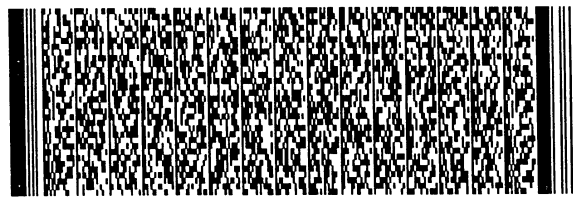
另一方面,具有高沸點的甲基丙烯酸在塔底經由管線L4送出,其中部分的精製液體由再熱鍋爐30精製後,由L5回流至蒸餾塔10內。凝結液並不僅為不純之乙酸,亦包含上述甲基丙烯酸,為了提高甲基丙烯酸之回收率部分的凝結液會經由L6再回流至蒸餾塔中。蒸餾塔10內的液體與氣體在塔底接觸之後,甲基丙烯酸回流至塔底,在下一個步驟中被抽出。

由於甲基丙烯酸非常容易聚合之化合物,所以製程上經常添加抑制劑,例如對苯醌(hydroquinone)、酚荃塞坐類(phenothiazine)等至原料液及回流液中。再者,另一個方法為在蒸餾塔的底部加裝管線L7並供應氧氣,以抑制聚合反應的進行。

雖然有上述的方法抑制,然而,仍然不能完全防止聚合。當蒸餾塔10中發生聚合時,甲基丙烯酸的純化反應效率便會降低。因此,須經常停止運轉以清除在蒸餾塔內累積的甲基丙烯酸的聚合物。

發明之摘要

有鑑於此,本發明提供了一種新的蒸餾方法及蒸餾裝



五、發明說明 (3)

置以蒸餾甲基丙烯酸，其可避免蒸餾過程中甲基丙烯酸產生聚合物，以高度純化的效率長時間運轉。

為了達到這個目的，本發明係於蒸餾甲基丙烯酸的過程中，使蒸餾塔內的投入液均勻分布在全部塔內的水平斷面，以防止塔內甲基丙烯酸聚合反應，根據本發明的蒸餾方法，投入液包含蒸餾前的原料液、從塔外凝結器凝結流回的回流液及蒸餾後的精製液。

根據本發明的較佳蒸餾方法，至少一種的投入液須至少流經兩個進料口才進入塔內。

根據本發明的蒸餾方法，至少一種的投入液須流經霧化器才進入塔內。

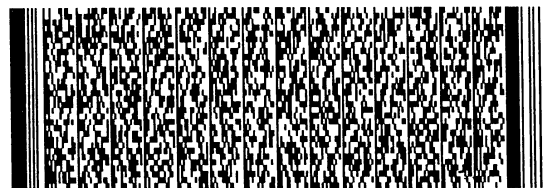
在以蒸餾塔為托盤式之例中，在塔內位於進料口正下方托盤投入液的濃度與托盤上的平均濃度相比較，其變動的範圍在 $\pm 30\%$ 。又，最好進料口投入液所造成壓力損失為 $50\text{mm H}_2\text{O}$ 或更多，以讓投入液分布均勻。

又，本發明為甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的蒸餾裝置，其中，將原料液、回流液或精製液中至少一種之投入液的供應裝置包含至少兩個進料口，且上述進料口設有壓損產生裝置(例如孔口板)。

又，最好供應裝置為提供包含原料液、回流液及精製液至少一種以上的投入液之霧化供應裝置。

上述的目的、特徵、及本發明的優點可經由下列詳細描述及圖示加以說明。

圖面的簡單說明



五、發明說明 (4)

第1圖為習知技術的蒸餾方法之概略說明圖。

第2圖為習知技術中投入液的供給方法之概略說明圖。

第3圖為本發明方法中投入液的供給方法之概略說明圖。

第4圖為本發明方法改變安排方法的部分投入液的供給方法概略說明圖。

第5圖為本發明方法中投入液的供給方法概略說明圖。

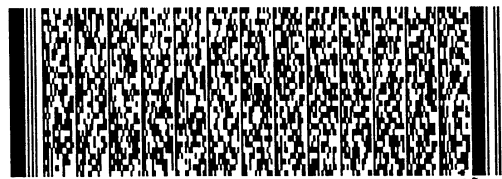
第6圖為本發明方法中投入液的供給方法概略說明圖。

發明的詳細說明

在描述本發明較佳的實施例之前，根據第二圖簡單描述習知技術之投入液的供應方法。

第2圖為習知技術中用於蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯之蒸餾塔的部分剖面圖。在該圖中可以看到蒸餾塔10的側壁面配置有一個噴嘴11以提供原料液進入塔內。同樣地在蒸餾塔10亦提供一個噴嘴(圖中未標示)以提供精製液和回流液進入塔內。

本發明之發明人對於蒸餾塔內導致甲基丙烯酸聚合反應發生的原因進行調查之結果，發現由於回流液及精製液等投入液在進入蒸餾塔時不均勻所致，亦即問題存在於投入液的進料裝置。亦即，在蒸餾塔10內蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的過程中，液相之組成會因位置之改變而不同，聚合抑制劑亦不均勻地分布在投入液中。再者，氣相



五、發明說明 (5)

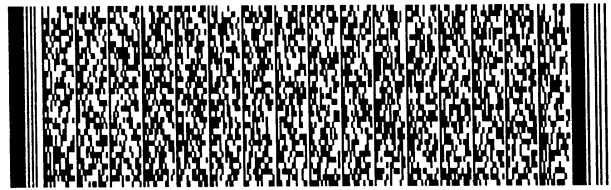
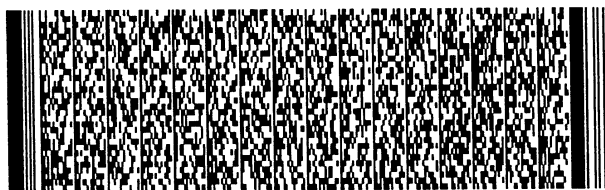
亦會因偏流而有不均勻的狀況產生。因此，加入蒸餾塔以抑制聚合反應的氧氣分散性亦降低。

此外，在蒸餾塔內向下流動的液相並不均勻，所以會產生各種問題，例如在蒸餾塔內區域溫度會升高、蒸餾塔內部的構件表面會有液滴殘留或蒸餾塔內部分區域會乾燥。在這樣的環境中，甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的聚合反應非常容易發生。一旦聚合物出現，就必須停止蒸餾裝置的運轉直到將蒸餾塔內10的聚合物清除。特別是，當蒸餾塔的直徑增加時，聚合反應容易發生。再者，投入液的黏性太高使表面張力太大或油與水的二相容易分離狀況下，容易造成投入液不均勻流經蒸餾塔，使蒸餾效率大幅降低。

為解決上述之問題，根據本發明之蒸餾方法係於蒸餾塔內投入投入液時，使其均勻分布在全塔內的水平斷面，以防止塔內聚合反應的發生。為使投入液儘可能維持均勻，至少一種的投入液須流經至少兩個進料口或將其霧化才進入塔內。

投入液的進料口愈多，所產生的效果愈好。發明人建議，四個或四個以上較佳。在本發明中，將投入液均勻供應至蒸餾塔內在本發明中是非常重要的。因此，為了達到均勻化的結果，可在蒸餾塔內設置複數個對稱於塔之中心軸的進料口。

再者，盡可能使流經每一個進料口的流率相同。又，為了避免進料口的流量變動太大，在進料口內的特定位置安裝孔口板、閥門或異徑管接頭等裝置以便讓進料口的壓



五、發明說明 (6)

力損失達到50mm H₂O或以上。

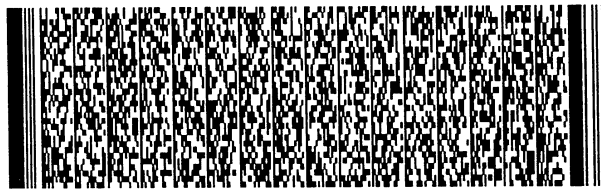
在安裝孔板口時，設定壓力差的範圍最好在100 ~ 200 mm H₂O。然而，當壓力的損失太大時，會造成無法達到預期抑制流量偏差的效果。因此，將壓力損失的上限定在500mm H₂O即可。在使用霧化器的例子中，壓力損失的範圍在3000~10000mm H₂O。

如第3圖係本發明在蒸餾塔10的側壁面設置數個原料液供應噴嘴11之說明圖。第4圖係本發明之蒸餾塔10內設置分配管12使投入液經由數個供應孔12a流至托盤13上的說明圖。根據第3圖及第4圖數個進料孔12a及噴嘴11可以使液體均勻地分布至托盤13上以改善投入液的均勻性。

第5圖為本發明在蒸餾塔10內回流液經由塔頂回流的說明圖。在第5圖中，經由分配器14上之進料口將回流液霧化供至托盤13。當回流液供應至塔頂時，如果朝氣體噴霧則停滯塔頂後離開之氣體會伴隨有泡沫，亦即，所謂的伴隨現象(entrainment phenomenon)。因此，將噴霧的方向向下，儘可能避免伴隨現象的產生，如第5圖所示。

但聚合反應有可能發生在蒸餾塔10頂端內部零件的表面，例如，塔頂、蒸氣出口管等。因此，在本例中，將液體霧化的噴出方向為由下往上打濕上述零件表面以防止聚合反應。再者，霧化裝置的管徑加大使其有能力產生較大的霧化顆粒以避免伴隨現象的產生，。

第6圖為本發明之投入液供應方法的說明圖。在第6圖中，霧化裝置15位於托盤13上以便將液體霧化成為顆粒。在蒸餾塔10中央位置供應液體時，托盤13間設定間隔較



五、發明說明 (7)

窄，且霧化裝置15與托盤間或填充物的間隔亦較小，所以投入液霧化的方向採向下倒不如向上以改善液體分散效果。

再者，投入液的成分不論是原料液、回流液還是精製液，最好在塔中的每一部分都是均勻分布。特別的是，投入液在塔內位於進料口正下方托盤中濃度雖隨著位置有所變動，但與托盤上的平均濃度比較，吾人希望變化的範圍在 $\pm 30\%$ 。最好變化範圍達到 $\pm 20\%$ 。

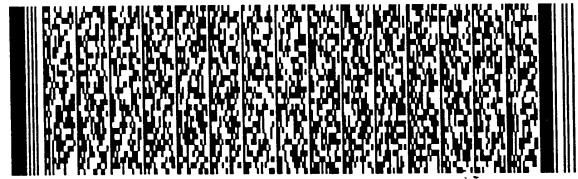
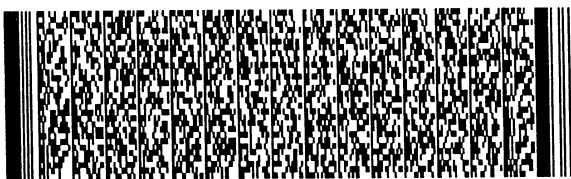
又，為了使投入液的成分均勻，可將原料液及回流液霧化。雖可僅將原料液或回流液之一者霧化但兩者皆霧化較佳。

根據本發明，即使蒸餾塔的管徑較大，投入液亦能在塔內均勻的分布。再者，即使投入液的黏性較高、表面張力較大，氣體與液體接觸的效率亦能提昇。再者，即使投入液容易被分離成兩相（油相及水相），也能被均勻的加以分散。

以下，藉由實施例對本發明加以說明。本實施例僅用於說明，並不用來局限於本發明。在不脫離本發明的精神之更動及修正仍屬本發明之範疇。

[符號說明]

- | | |
|----------|----------|
| 10~蒸餾塔； | 11~噴嘴； |
| 12~分配管； | 12a~供應孔； |
| 13~托盤； | 14~分配器； |
| 15~霧化裝置。 | |



五、發明說明 (8)

[實施例]

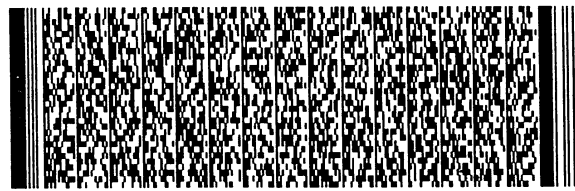
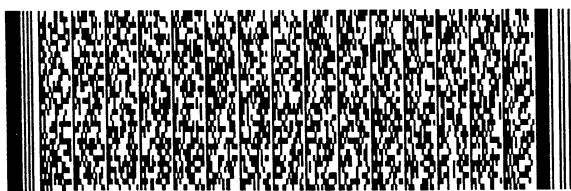
以不銹鋼(SUS316)製成之蒸餾塔，具有50個SUS316製篩濾托盤其內徑為2200mm，以習知技術與本發明之方法精製甲基丙烯酸。以包含重量百分比濃度為96%之甲基丙烯酸、2%的醋酸為原料液。原料液以流率為9200kg/hr流入從最頂端的位置流至10個托盤，原料液中包含抑制劑對苯醌50ppm。蒸餾塔中甲基丙烯酸在下列條件下連續作蒸餾處理30天：頂端溫度為63℃、塔頂的絕對壓力為40mmHg，回流液的流率為8400kg/hr，對苯醌的濃度在回流液中為100ppm，從塔頂抽出液體的流率為1200 kg/hr，供至塔底的氧氣流率為10Nm³/hr。在蒸餾之後，測量在蒸餾塔底部的醋酸濃度，同時在原料液流入的托盤上任意選擇8個點收集原料液加以測量對苯醌濃度在各處變動。在連續運轉30天後，將蒸餾塔分解，量測塔內所累積聚合物之重量。

[習知技術之方法]

原料液及回流液經由蒸餾塔側壁上一個進料口進入塔內，如第1圖及第2圖所示，在上述的條件下，經過連續30天的處理後，從蒸餾塔底部抽出所量得之醋酸濃度為1430ppm，在托盤上液體對苯醌之平均濃度變化從-63%到+72%，蒸餾塔內所累積的聚合反應物之重量為15kg。

[本發明方法之實施例一]

原料液與回流液以固定的比例同時經由蒸餾塔側壁上



五、發明說明 (9)

的四個噴嘴進入塔內。在每四個噴嘴內部皆裝設有孔口板，投入液在此種裝置內之壓力損失為150 mm H₂O。在此條件下，連續30天處理後從蒸餾塔底部抽出液量得之醋酸濃度為850ppm，在托盤上液體對苯酮之平均濃度變化從-27%到+23%，蒸餾塔內所收集到的聚合反應物之重量為2kg。

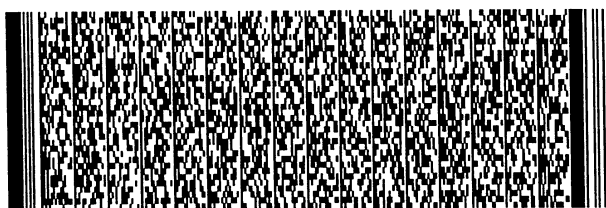
[本發明方法之實施二]

原料供給與實施一相同，回流液經由第5圖的四個進料口加以霧化供至托盤。在此條件下，連續30天的處理後從蒸餾塔底部抽出液量得之醋酸濃度為120ppm，在托盤上液體對苯酮之平均濃度變化從-11%到+8%，蒸餾塔內所收集到的聚合反應物之重量為0.5kg。

[本發明方法之實施三]

回流液經由第5圖的裝置，原料液經由第6圖的裝置，分別經由四個進料口霧化供至托盤。在此條件下，連續30的處理後，從蒸餾塔底部抽液出量得之醋酸濃度為80ppm，在托盤上液體對苯酮之平均濃度變化從-2%到+3%，蒸餾塔內所收集到的聚合反應物之重量為0.1kg。

以上的結果列於表一



五、發明說明 (10)

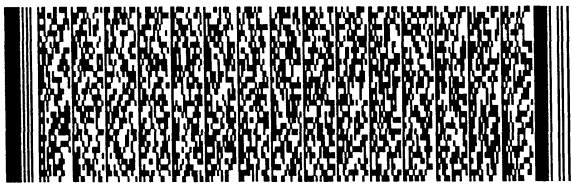
表一

	塔底醋酸之 濃度(ppm)	對苯酮濃度變 化之範圍(%)	塔內聚合反應 物之生成量(kg)
習知技術 之方法	1430	-63~+72	15
實施例一	850	-27~+23	2
實施例二	120	-11~+8	0.5
實施例三	80	-2~+3	0.1

如上述，經由本發明方法可以防止蒸餾塔內聚合反應的發生，且能蒸餾出高純度的產物及作長時間蒸餾製程之運轉。

綜上所述，根據本發明之裝置及方法可以在蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的過程中提高投入液的純度及在長時間的運轉下避免聚合物的生成。

本發明已藉由實施例及圖式加以說明。雖然有不同的改變及修正，但很明顯地都屬於本發明的範圍。因此，除非有其他不同的技術及變更脫離本發明的範圍，否則皆應包含於本發明之範疇內。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：蒸餾方法及蒸餾裝置)

甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯在蒸餾塔中的蒸餾方法及裝置，該方法及裝置提供防止甲基丙烯酸聚合且可以長期間作高純度精煉。

該方法係將供入蒸餾塔內的投入液均勻地分布在塔內整個水平斷面，以防止塔內聚合反應。上述投入液以及蒸餾後的精製液。其中，至少一種之投入液須流經至少兩個進料口或將投入液霧化投入蒸餾塔。

又，本發明之蒸餾裝置中供應包含原料液，回流液及精製液中至少一種之投入液至塔內的投入裝置至少包含兩個進料口。最好，設投入裝置為霧化供給裝置。

英文發明摘要 (發明之名稱：DISTILLATION METHOD AND DISTILLATION APPARATUS)

In a method for distilling (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylic ester, the method has the step of uniformly distributing a supply liquid in a distillation tower over an entirety of a horizontal cross sectional area in the distillation tower. A distillation apparatus for distilling (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylic ester in a distillation tower has supply means for supplying the supply liquid into the distillation tower. The supply means is formed with at least two supply ports



四、中文發明摘要 (發明之名稱：蒸餾方法及蒸餾裝置)

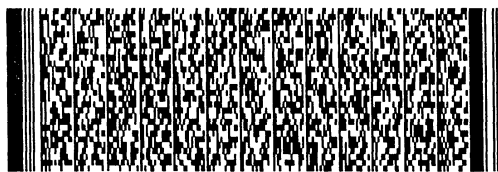
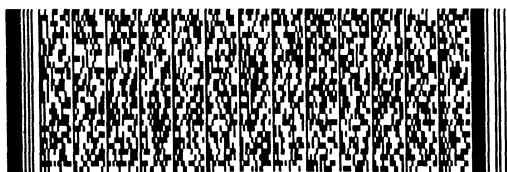
英文發明摘要 (發明之名稱：DISTILLATION METHOD AND DISTILLATION APPARATUS)

through which the liquid is supplied into the
distillation tower.



六、申請專利範圍

1. 一種甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯在蒸餾塔中的蒸餾方法，其特徵在於供入蒸餾塔內之投入液係均勻地分布在塔內整個水平斷面，以防止塔內聚合反應的發生，其中，至少一種之投入液須流經至少兩個進料口進入塔內。
2. 如申請專利範圍第1項的蒸餾方法，其中，投入液至少包含原料液、回流液及精製液的其中一種。
3. 如申請專利範圍第2項的蒸餾方法，其中，至少一種的投入液流經霧化器進入塔內。
4. 如申請專利範圍第1項或第2項的蒸餾方法，其中之蒸餾塔是托盤式蒸餾塔。
5. 如申請專利範圍第4項的蒸餾方法，其中，塔內位於進料口正下方托盤任意位置的投入液濃度與托盤上的平均濃度相較變動其範圍為 $\pm 30\%$ 。
6. 如申請專利範圍第1項或第2項的蒸餾方法，其中，進料口造成的壓力損失為50mm H₂O以上。
7. 一種用於蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的蒸餾裝置，其特徵在於：
供應包含原料液、回流液及精製液中至少一種之投入液至塔內之投入裝置至少包含兩個進料口。
8. 如申請專利範圍第7項中的蒸餾裝置，其中，上述進料口設有壓力減損裝置。
9. 如申請專利範圍第8項中的蒸餾裝置，其中，造成的壓力損失的裝置係包括孔口板。
10. 一種用於蒸餾甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯的蒸餾塔裝置，其特徵在於：

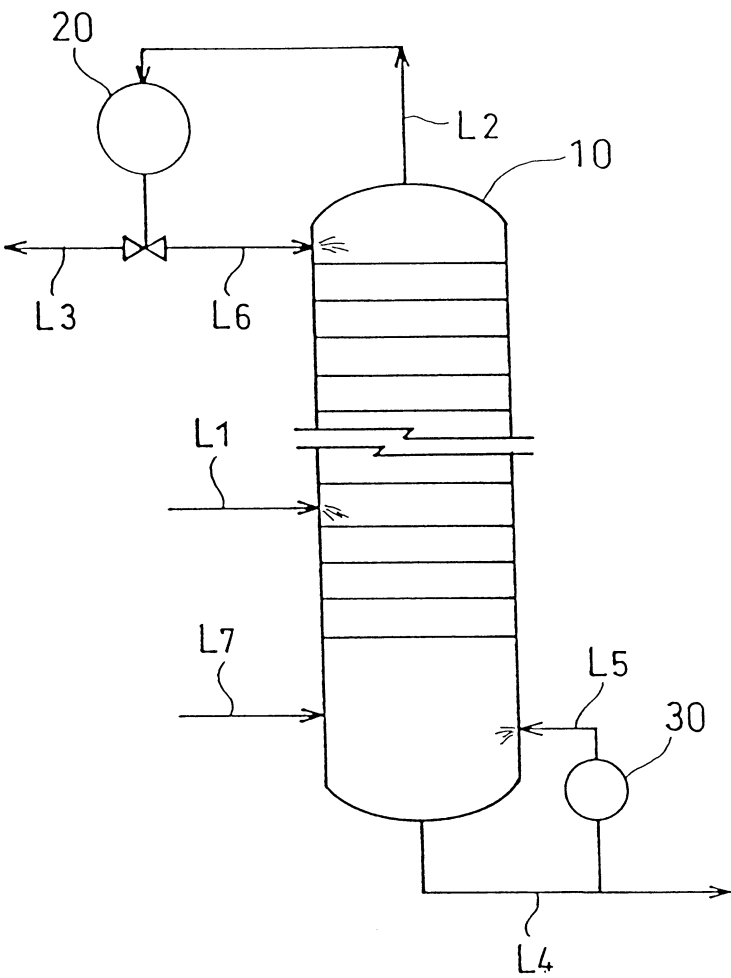


六、申請專利範圍

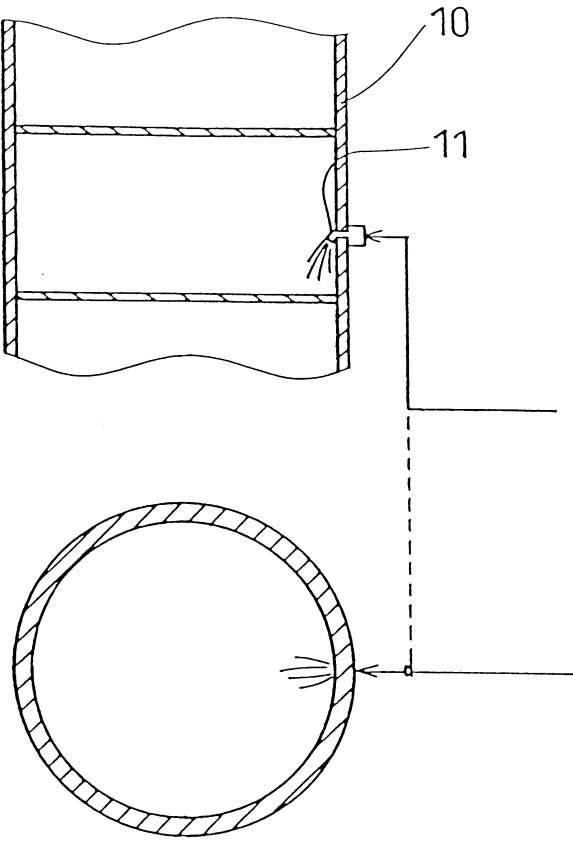
供應包含原料液、回流液及精製液中至少一種之投入液至塔內之供應裝置係霧化器供給裝置。



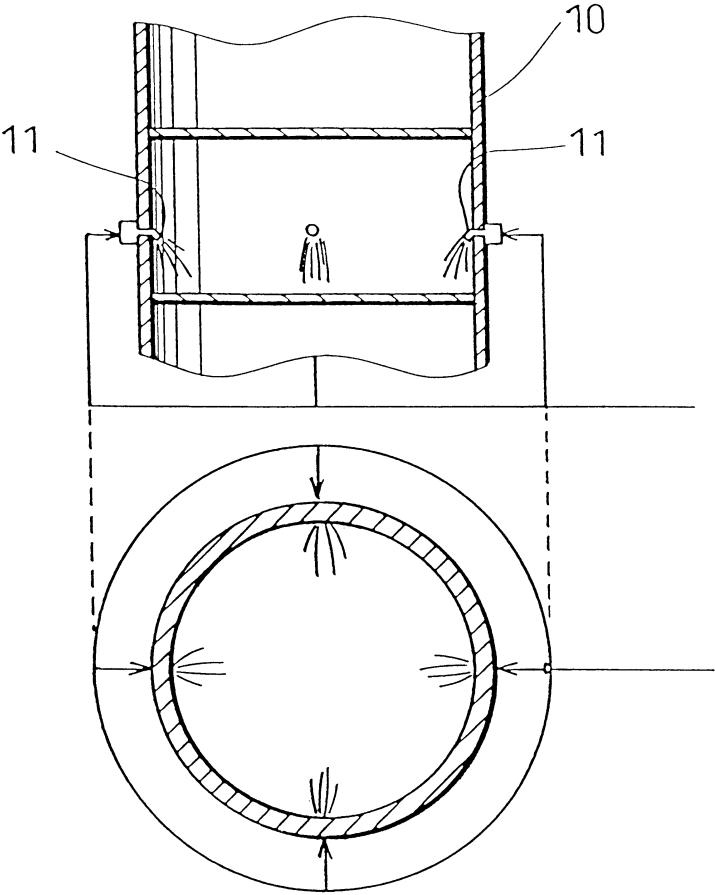
公 告 本



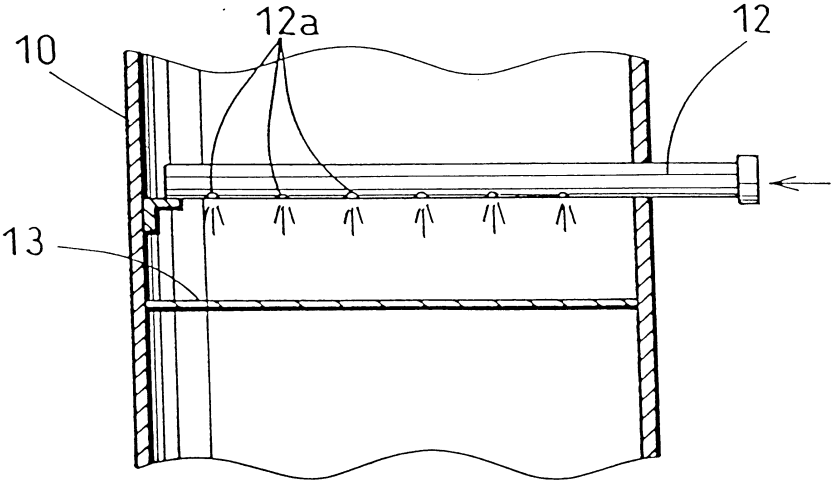
第 1 圖



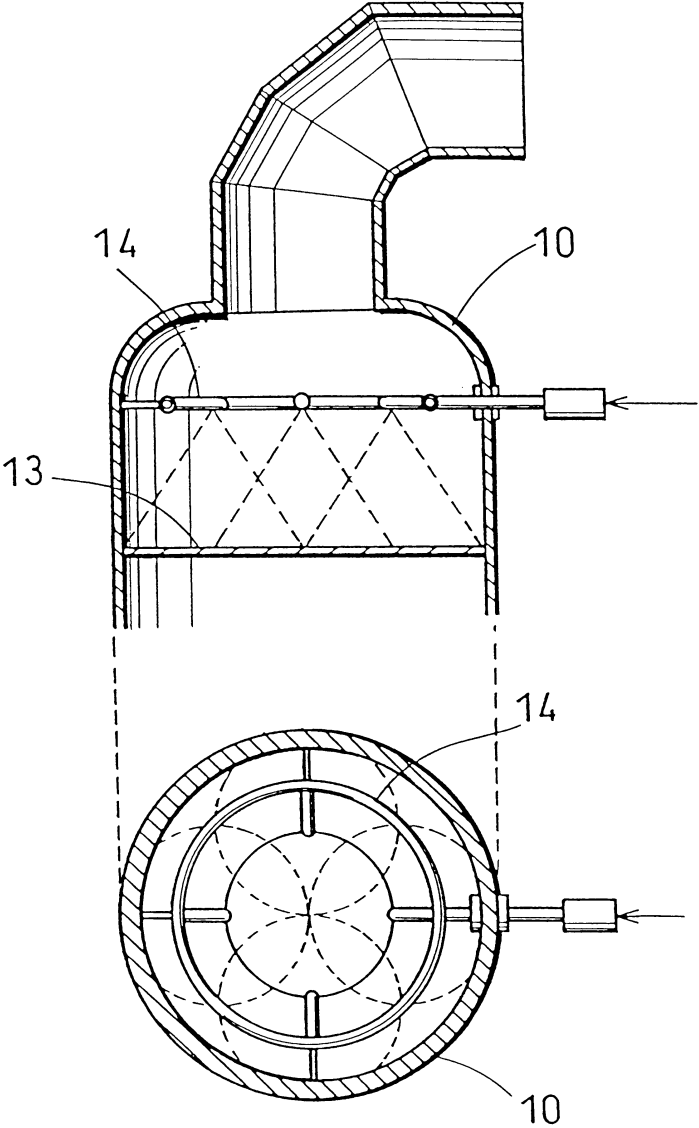
第 2 圖



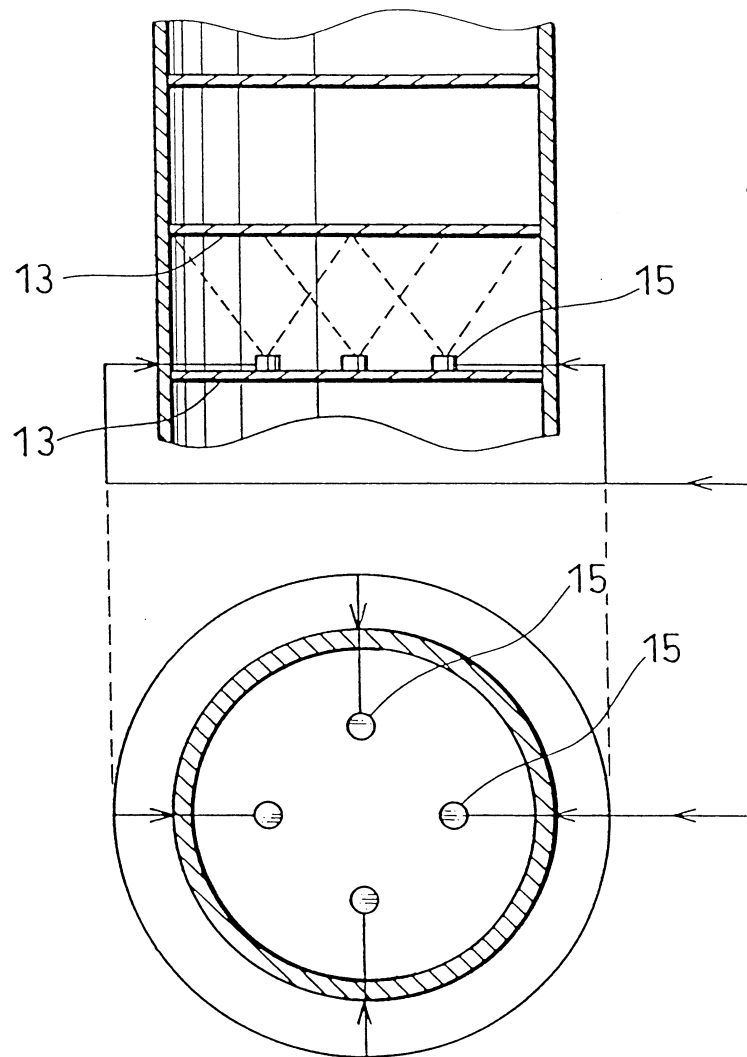
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖