三、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 麥克　史坦利　迪克希
   DECOURCY, MICHAEL STANLEY

2. 艾德　詹姆士　艾德華
   ELDER, JAMES EDWARD

3. 詹美　傑瑞克　約翰　朱利特
   JULIETTE, JAMIE JERRICK JOHN

住居所地址：（中文/英文）

1. 美國德州休斯頓市希瑟班德巷16414號
   16414 HEATHER BEND COURT, HOUSTON, TEXAS 77062, U.S.A.

2. 美國德州休斯頓市當佛瑞道5643號
   5643 DUMFRIES DRIVE, HOUSTON, TEXAS 77096, U.S.A.

3. 美國德州休斯頓市羅林朗巷835號
   835 ROLLING RUN COURT, HOUSTON, TEXAS 77062, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

1.-3.均美國 U.S.A.

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：

1. 美國；2003年06月30日；60/483,703

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

本發明係關於一種製造具有至少99重量%甲基丙烯酸、0.05重量%或以下水及比較於其他等級之甲基丙烯酸具有特定減量之其他雜質之實質上純粹甲基丙烯酸之方法。明確而言，由本發明方法製造之實質上純粹甲基丙烯酸適於用作特定特殊聚合物用之進料。

【先前技術】

甲基丙烯酸("MAA")用於各種不同應用。典型最終用途包括：丙烯酸塑膠片材；模製樹脂；聚乙烯氯改質劑；加工助劑；丙烯酸漆；地板蠟；封閉劑；自動傳動流體；曲軸箱油改質劑；汽車塗料；離子交換樹脂；混凝土改質劑；水處理聚合物；電子黏著劑；金屬塗料；及丙烯酸纖維。MAA特別適用於此等應用以及其他應用，因為其提供所用之產物硬度。MAA亦可增強所用之產物的化學安定性與光安定性，以及耐紫外線輻射性。因此，MAA時常用於需要具有優異透明度、強度及戶外耐久性之樹脂之應用。MAA市場在成本上極端敏感；因此，任何在加工產率方面略為改良即可造成顯著市場優勢。

不純粹MAA通常具有雜質準位為約5%或以上，本文中意指"粗甲基丙烯酸"或"粗MAA"。MAA中之雜質可包含下列一種或多種：水、醋酸、丙烯酸、丙酮、甲基丙烯醛、丙烯醛、異丁酸、2-羥基異丁酸(HIBA)、氧化萊、3-甲基丙烯氧基-2-甲基丙酸("MOMPA"，亦知為甲基丙烯酸二聚合

物)、甲基丙烯酸甲酯、丙酸及甲基丙烯醯胺。不純粹粗甲基丙烯酸內之特定雜質之存在至少部分視用以製造最初粗甲基丙烯酸之製程而定。

例如，若粗甲基丙烯酸自丙酮偕醇腈與硫酸之反應衍生以形成甲基丙烯醯胺(MAM)中間物，然後，MAM中間物與水進一步反應以形成甲基丙烯酸(本文稱為"ACH法")時，雜質如HIBA、甲基丙烯醯胺及水通常會存在。

或者，若粗甲基丙烯酸自一種或多種選自丁烯、異丁烯、丁烷、異丁烷、第三丁醇、或甲基丙烯醛之原料氣體之催化氣相衍生時(本文稱為"C-4法")，雜質如甲基丙烯醛、丙烯醛及水通常會存在。

MAA中存在之雜質在MAA之最後用途應用之特定基本特性上具有負衝擊。因此，具有極低重量%雜質之MAA極受歡迎。

具有雜質準位低於5重量%之純化MAA本文稱為冰甲基丙烯酸("GMAA")。市售GMAA產物通常具有甲基丙烯酸含量為約98.5至99.5重量%，水含量為約0.2至0.3重量%及產物顏色為約20至25APHA(即，由American Public Health Association創立之顏色測量標準)(參照，例如，"冰甲基丙烯酸之標準規格"，D3845-96(2000)，ASTM及"冰甲基丙烯酸 "Technical Information,TI/ED 1655 e 2002,2,BASF Aktiengesellschaft)。

然而，任何熟習此技藝者當可明白，產品規格中雖未證實，惟市售GMAA必須另包含水以外之雜質，該未指定雜

質應對市售GMAA之高產品顏色(即，APHA值)負責。此等未指定雜質可包括上述化合物，其共同發現於不純粹粗MAA內。因為製造GMAA之方法無法一致地控制除水以外之雜質，該雜質之濃度未在市售GMAA之產品規格內證實則不意外。

具有雜質準位不超過1重量%，其中不超過0.05重量%為水之純化MAA本文稱為高純度冰甲基丙烯酸("HPMAA")。雖然HPMAA為所欲產品，惟其製造成本高。

一種自粗甲基丙烯酸製造HPMAA之三塔蒸餾法敘述於共同申請中美國專利申請案U.S.序號10/420,273，2003,4,22,申請。HPMAA之製造商極歡迎HPMAA製造方面之改良，其可進一步降低資本與操作成本。因此，需要一種降低廠商成本之製造HPMAA之方法。

由於低水含量，HPMAA適合在製造含有MAA之特殊聚合物，本文稱為"特殊MAA聚合物"時作為進料。特殊MAA聚合物及其製造方法之代表例提供於美國專利5,002,979號；美國專利2003/0028071號；美國專利2002/0156220號；美國專利4,351,931號；美國專利5,973,046號；及美國專利3,264,272號。

在許多特殊MAA聚合物方法中，水之存在對形成及聚合物最終產品之組合物特別有害。因此，對特殊MAA聚合物製造商而言，通常處理原料單體以除去任何殘餘痕量之水。例如，在陰離子聚合中，水可作為鏈終止劑，及在根據二亞胺觸媒之聚合方法中(例如，美國專利6,310,163

號)，水會干擾觸媒本身。普通處理方法包括將單體通過中性氧化鋁或經分子篩乾燥單體。然而，該額外純化步驟加入不當成本並對特殊MAA聚合物製造之複雜性。在單體含有高濃度水之情況下，此成分會增加。因此，可證實任何原料單體水位之降低，即使水位無法降至零，藉降低程度及該處理步驟之相關成分亦可有利地衝擊聚合物製造成分。可存在於甲基丙烯酸包括GMAA之除了水以外之雜質亦可對特殊MAA聚合物之製造具有有害影響。

例如，可存在於MAA如醋酸及醛類(如甲基丙烯醛)之有機雜質在特殊MAA聚合物製備期間可作為不宜鏈轉移劑。其他有機雜質如MAA(MOMPA)與甲基丙烯酸甲酯之二聚合物可變成併入聚合物分子內，導致聚合物特性之不宜改變。

在甲基丙烯酸內之潛在有機雜質中，HIBA之存在對特殊聚合物之製備特別有問題。HIBA二聚合物可環化以產生3,3,6,6-四甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮(亦知為四甲基乙醇酸交酯)。四甲基乙醇酸交酯加入聚合物鏈內可降低最後特殊聚合物對酸與鹼之抗性-結果其特別不適於乙烯-MAA("E-MAA")共聚合物內。HIBA之二聚合化與環化亦可就地產生水，其可進一步使聚合物製造過程複雜化。

甲基丙烯酸內之HIBA，在特殊MAA聚合物製備過程期間，亦會遭受酸催化分解以形成分解產物，包括水、丙酮及一氧化碳，藉此改變聚合物最終產物之配置與分子量。此水形成反應，例如，在甲基丙烯酸用作強酸觸媒之溶劑

之方法中(如美國專利5,948,874號)特別有問題。

因此，熟習此技藝者當可證實，存在於甲基丙烯酸內之雜質可對特殊MAA聚合物特性如熔融指數、透明度或耐酸性具有顯著負衝擊。在有些情況下，雜質之存在可使聚合物不適於特定應用如非生物反應性或視覺相容聚合物之活體內用途。在其他情況下，不宜雜質之衝擊僅可在進一步加工後，如在特殊MAA聚合物與其他物質之化合期間或之後證實。

因此，亦需要製造一種特別適於製造特殊MAA聚合物之高純度甲基丙烯酸產物。假設即使產物內甲基丙烯酸雜質準位之較少降低亦可對特殊MAA聚合物之品質與製造成本具有顯著正影響，特殊MAA聚合物之廠商很歡迎純化粗甲基丙烯酸之改良方法，可製造具有雜質準位甚至低於典型HPMAA規格之甲基丙烯酸產物。

本發明之純化法可用以自粗甲基丙烯酸除去不宜雜質，藉此經濟地製造HPMAA，以及具有最低雜質準位之MAA等級，其特別適合用於特殊MAA聚合物之製造。

由以下本發明若干具體例之說明當可明白本發明之目的、特性及優點。此等具體例為了揭示提供並可結合附圖說明。本發明具體例及其優點之更完整了解可參照以下說明連同附圖獲得，其中相同參考數目指出相同特性，其中：

【發明內容】

本發明提供一種新穎又經濟之製造HPMAA之方法。本發明涉及藉由使用蒸餾塔純化粗MAA或其他商業等級MAA

成為HPMAA以自MAA流除去各種雜質(通常為輕質雜質、重質雜質及水)，使所得產物實質上為純化甲基丙烯酸。明確而言，實質上純化甲基丙烯酸，HPMAA，為以HPMAA全部重量計具有不超過0.05重量%水之至少99%純度MAA。本發明之經改良方法包括二塔蒸餾系統，其中資本投資會降低且操作複雜性降至最小。因此，亦可降低操作成本。本發明之經改良方法亦可以產生超過典型HPMAA用之純度規格之甲基丙烯酸之方式操作，藉此提供特別可用於製備特殊MAA聚合物之甲基丙烯酸。

如前所述，自MAA消除雜質以產生HPMAA可增強MAA作為先質之功能至特殊MAA聚合物之最終用途應用。可歸因於HPMAA之若干特徵包括低顏色(APHA值)、對酸性或鹼性物質功效之抗性及控制聚合物之反應溫度之能力。HPMAA亦不應干擾在特殊MAA聚合物製造期間所用之觸媒之功能或操作。許多特殊MAA聚合物之最終用途應用如薄膜及隱形眼鏡亦要求顏色之一致性或高度透明度。當製造E-MAA共聚物時，尤其是當目標為製造離聚物時，其中透明度通常為主要特性時，低顏色MAA亦佳。此外，因為顏色通常隨著增加的雜質準位而增加，所以甲基丙烯酸之顏色為其相對純度之指示。因此，特殊MAA聚合物廠商發現最好使用具有低顏色之原料甲基丙烯酸，即，產物顏色測定不超過20 APHA，例如，低於15 APHA，或低於10 AOHA。產物顏色測定可低至5 APHA或以下。本發明方法產生產物甲基丙烯酸，具有低顏色及低準位雜質，例如，但不限於，

醋酸、丙烯酸、醛類、HIBA、MOMPA、甲基丙烯酸甲酯、丙酮及水。

為了清楚起見，以下定義使用於本文："頂部"為蒸氣空間，存在於蒸餾塔之極頂部；"底部"為液體槽，存在於蒸餾塔之極底部；"上段"為蒸餾塔之大約最上部1/3，其在下方並鄰接"頂部"；"下段"為蒸餾塔之大約最下部1/3，其在上方並鄰接"底部"；"中段"為蒸餾塔在"上段"與"下段"之中間之大約1/3；"線路"為傳送蒸氣及/或液體進入單元內、離開單元或在二個或多個單元之間之流體接合處，並可包括該共同周邊作為閥、冷凝器、流動計等。

本發明之一具體例例示於圖1並利用二個蒸餾塔。在此具體例中，粗MAA流100提供至二個蒸餾塔中第一個，HPMAA輕尾餾份塔110。粗MAA流100可為任何包含需要純化之甲基丙烯酸之流，包括，例如，源自ACH-過程之粗MAA流或源自C-4法之粗MAA流，或源自另一純化法之局部純化商業等級之粗MAA流。在輕尾餾份塔110中，粗MAA製法中產生之輕雜質係自MAA分離，並自輕尾餾份塔110除去作為輕尾餾份頂部流105。輕尾餾份頂部流105之真實組合物端視粗MAA之特定源而定。關於圖1所示之方法，輕尾餾份頂部流105包含一種或多種成分，但不限於，丙酮、水、醋酸、丙烯酸、甲基丙烯醛及丙烯醛。HPMAA輕尾餾份塔110亦包括塔配件(圖中未示)，其中術語"塔配件"意指任何及所有次要設備及相關管路，其連接塔如真空設備、再沸器、冷凝器、泵及加工線路，包括但不限於，進料線、底部線、

頂部線、通風線、抑制劑加入線、氧氣加入線、回流線及餾出線，其為熟習此技藝者已知。

HPMAA輕尾餾份塔110及其塔配件較佳由耐蝕性物質所構成。適當耐蝕性配置物質包括但不限於：300系列不鏽鋼、904L、6-moly不鏽鋼、HASTELLOY®(例如，B,B-2,B-3,C-22及C-276)、鉭及鋯。在特定具體例中，廠商藉使用覆蓋鹼金屬可減少配置成本。"覆蓋鹼金屬"物質為一般視為非耐蝕性之物質如碳鋼，與其上之覆蓋物組合，其可抗拒腐蝕，例如，玻璃、環氧化物、彈性體、氟聚合物(例如，TEFLON®)或上述防蝕金屬之一。經覆蓋鹼金屬係藉放置可抗拒腐蝕之覆蓋物，及視需要將覆蓋物黏合至鹼金屬。覆蓋物可防止在鹼金屬與加工流間之接觸。經覆蓋鹼金屬配置對大直徑管路(3.8厘米或較大公稱直徑)及對高流體速度服務(流體速度為0.15米/秒或以上)之熱交換器管及其他組件特佳，其中顯著金屬厚度(3毫米或以上的金屬厚度)可用以提供配置強度。上述物質如300系列不鏽鋼、904L、6-moly不鏽鋼、HASTELLOY®(例如，B,B-2,B-3,C-22及C-276)、鉭、鋯及經覆蓋鹼金屬物質以下以集合或替代方式稱為"耐蝕物質"。

必要時，內部組件如盤或包裝物可用於HPMAA輕尾餾份塔110內。該內部組件，若存在時，可由與塔本身相同物質製造，或可由一種或多種不同物質構成；例如，塔之上部可包含300系列不鏽鋼包裝物，而塔之下部則可包含HASTELLOY®B-2包裝物。盤可用於HPMAA輕尾餾份塔110

內。多孔板盤有效，因為其對MAA聚合物累積特別有抗性。本文所用之術語"多孔板盤"意指任何包含扁平部分之盤，具有複數孔穿透該扁平部分。視需要盤形狀，包括但不限於溢流口、下導管、擋板、分配器、閥、氣泡蓋及排出孔亦可存在。多孔板盤之例包括篩盤、雙流動盤及組合閥及多孔盤。可確定二個理論分離階段希望在HPMAA輕尾餾份塔110內。若使用盤時，較佳的是，使用2個至10個多孔板盤。

HPMAA輕尾餾份塔110可在真空下操作以使在塔底部之溫度降至最低。例如，在特別具體例中，在塔之底部之壓力保持在40 mmHg至80 mmHg，容許塔之底部在溫度範圍為70℃至110℃下操作。

至少一個熱交換器可用作HPMAA輕尾餾份塔110之加熱裝置。減熱蒸氣為此等交換器之有效熱源。若再沸器用作熱交換器時，其可在蒸餾塔之內部或外部。防渦器亦可用於HPMAA輕尾餾份塔110之底部內。

通常可將水溶性或有機溶性聚合抑制劑加入HPMAA輕尾餾份塔110以抑制甲基丙烯酸之聚合。適當例包括但不限於：氫醌(HQ)；4-甲氧苯酚(MEHQ)；4-乙氧酚；4-丙氧酚；4-丁氧酚；4-庚氧酚；氫醌單苄醚；1,2-二羥苯；2-甲氧酚；2,5-二氯氫醌；2,5-二-第三丁基氫醌；2-乙醯氫醌；氫醌單苯甲酸酯；1,4-二硫醇苯；1,2-二硫醇苯；2,3,5-三甲基氫醌；4-胺基酚；2-胺基酚；2-N,N-二甲基胺基酚；2-硫醇酚；4-硫醇酚；兒茶酚單丁醚；4-乙基胺基酚；2,3-二羥基乙醯

苯酮；連苯三酚-1,2-二甲醚；2-甲基硫代酚；第三丁基兒茶酚；二-第三丁基硝基氧；二-第三戊基硝基氧；2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；4-羥基-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；4-氧代-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；4-二甲基胺基-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；4-胺基-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；4-乙醇氧基-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶氧基；2,2,5,5-四甲基-吡咯啶氧基；3-胺基-2,2,5,5-四甲基-吡咯啶氧基；2,2,5,5-四甲基-1-氧雜-3-偶氮環戊基-3-氧基；2,2,5,5-四甲基-3-吡咯基-1-氧基-3-羧酸；2,2,3,3,5,5,6,6-辛甲基-1.4-二偶氮環己基-1,4-二氧基；4-亞硝基酚鹽；2-亞硝基酚；4-亞硝基酚；二甲基二硫代胺基甲酸銅；二乙基二硫代胺基甲酸銅；二丁基二硫代胺基甲酸銅；水楊酸銅；亞甲藍；鐵；吩噻吨(PTZ)；3-氧代吩噻吨；5-氧代吩噻吨；吩噻吨二聚物；1,4-苯二胺；N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基-1,4-苯二胺；N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺；N-亞硝基苯基羥基胺及其鹽；氧化氮；亞硝基苯；對苯醌；或其異構物；其二種或多種之混合物；上述一種或多種與分子氧之混合物。

抑制劑可單獨使用或與適當稀釋劑組合使用。較佳稀釋劑包括，但不限於，MAA、水及包含丙酮之有機混合物。氫醌("HQ")抑制劑對用於HPMAA輕尾餾份塔110特別有效，其可直接加入，或以一個或多個位置遍及HPMAA輕尾餾份塔110及其配件與稀釋劑一起加入。若使用時，抑制劑可在速率為1公斤至10公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕尾餾

份塔進料，例如，1.3公斤至8公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕尾餾份塔進料下加入。另一例為1.5公斤至5公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕尾餾份塔進料。

當使用酚式抑制劑如HQ及MeHQ時，含氧氣體可加入蒸餾塔以增強抑制劑之功效。本文所用之術語"含氧氣體"意指任何包含0.01%至100%氧之氣體。含氧氣體可以一個或多個位置遍及HPMAA輕尾餾份塔110及其配件加入。操作溫度及壓力衝擊可燃性限度與氧溶解度在純化系統內，當決定適當氧濃度用於含氧氣體時，必須考慮此等特性。該等因素之考慮係在熟習此技藝者之能力範圍內，而可共同使用純氧或空氣。頃發現有關氧加入先前未考慮之影響純化系統內之抑制效果之重要因素，即，高氧濃度在含MAA流本身內之防止。當氧濃度相對於抑制劑濃度大時，氧可藉促進單體基之形成實際上增加聚合之速率。因此，當抑制劑不存在時，含氧氣體不應加入HPMAA輕尾餾份塔110內。此外，當含氧氣體及抑制劑加入純化系統時，含氧氣體可以相對於抑制劑加成速率之預定速率加入。最佳氧對抑制劑速率視所用之抑制劑而不同。

當HQ為選定抑制劑時，含氧氣體進料對加入純化系統之HQ抑制劑進料之比率可保持在0.65莫耳至10莫耳O_2/莫耳HQ下，例如，在1莫耳至8.5莫耳O_2/莫耳HQ或在1.5莫耳至6莫耳O_2/莫耳HQ下。

當MEHQ為選定抑制劑時，含氧氣體進料對加入純化系統之MEHQ抑制劑進料之比率可保持在1莫耳至11.5莫耳

O_2/莫耳MEHQ下，例如，在1.5莫耳至9莫耳O_2/莫耳MEHQ或在2莫耳至6莫耳O_2/莫耳MEHQ下。

輕尾餾份餾出流105可再循環供其他地方使用(例如，在MAA法中)或可定路線至丙酮回收容器。為了使縮合聚合降至最低，在HPMAA輕尾餾份塔110及其配件上之蒸氣空間，包括冷凝器及互連蒸氣線，可保持溫度在MAA之露點以上。絕緣及電氣或蒸氣追蹤因而有效。

若輕尾餾份餾出流105在自HPMAA輕尾餾份塔110除去後，於一個或多個冷凝器(圖中未示)內冷凝時，具有溫度在16℃以上之冷卻劑可用於冷凝器內以防凍結MAA於流內。在一特定具體例中，範圍為16℃至35℃之調和水用於冷凝器冷卻劑。在一具體例中，一部分冷凝物可透過再循環線(圖中未示)再循環回至冷凝器並視需要至冷凝器之蒸氣入口線，以降低污垢並改良冷凝器效率。冷凝物可自由流出再循環線或可施加至管板、冷凝器內表面及/或入口蒸氣線內壁。若抑制劑加入冷凝器時，其可加入此冷凝物再循環流以改良抑制劑之分布。在另一具體例中，至少一部分此冷凝物再循環流可通過裝置，其可將冷凝物噴灑在HPMAA輕尾餾份塔110及/或其配件之內表面上以洗掉可聚合冷凝物。

在另一具體例中，使用視需要局部冷凝器裝置(圖中未示)，其中輕尾餾份餾出流105分成二種或多種流，包括至少一種MAA/水流及一種水/丙酮流。以此方式，MAA/水流可直接再循環入MAA過程中而水/丙酮流可定路線至另一

過程如丙酮回收操作、洗滌器或火舌管。

自HPMAA輕尾餾份塔110底段取出之底部流115通常包含MAA及重尾餾份如HIBA，且通常實質上無丙酮及水。底部流115饋入第二雜質移除裝置，HPMAA重尾餾份塔120。在HPMAA重尾餾份塔120中，粗MAA製程中產生之重雜質係自MAA分離。重雜質包括，但不限於，一種或多種異丁酸、HIBA、氧化伴、MOMPA、甲基丙烯酸甲酯、丙酸、甲基丙烯醯胺、硫酸酯及PTZ。HPMAA重尾餾份塔120及其塔配件較佳由上述供HPMAA輕尾餾份塔110之耐蝕物質構成。

必要時，內部組件如盤或包裝物可用於HPMAA重尾餾份塔120內。該內部組件，若存在時，可由與塔本身相同物質製造，或可由一種或多種不同物質構成；例如，HPMAA重尾餾份塔120之上部可包含300系列不鏽鋼包裝物，而塔之下部則可包含904L盤。盤可用於HPMAA重尾餾份塔120內，例如，多孔板盤，因為其對MAA聚合物累積特別有抗性。可確定至少五個理論分離階段希望在HPMAA重尾餾份塔120內。若使用盤時，較佳的是，使用5個至15個多孔板盤。HPMAA重尾餾份塔120進一步可在真空下操作以使底部之溫度降至最低。例如，在HPMAA重尾餾份塔120之底部之壓力保持在50 mmHg至100 mmHg，容許HPMAA重尾餾份塔120之底部在溫度範圍為80℃至120℃下操作。

至少一個熱交換器(圖中未示)可用作HPMAA重尾餾份塔120之加熱裝置。減熱蒸氣為此等交換器之較佳熱源。若再

沸器用作熱交換器時，其可在蒸餾塔之內部或外部。防渦器亦可用於HPMAA重尾餾份塔120之底部內。

重尾餾份，如HIBA及其他雜質，係藉由重尾餾份塔底部流130自HPMAA重尾餾份塔120之底部移除。重尾餾份塔底部流130可清除掉，但視需要而定，此流之若干組份可回收並可用作燃料。視需要而定，底部流130可在獨立汽提系統(圖中未示)內進一步加工以回收殘餘MAA。在獨立汽提系統(圖中未示)之一具體例中，底部流130可在一個或多個具有新蒸氣(與含MAA重餾份塔底部蒸氣直接接觸之蒸氣)之玻璃襯底汽提容器內加熱。汽提容器可在負壓下操作以使MAA之回收最大化。經回收MAA可再循環，例如，回至MAA過程或進入甲基丙烯酸-酯過程內。在一具體例中，重餾份塔底部可以單獨或與選自包括以ACH-為主MAA加工酸殘餘物、以ACH-為主MMA加工酸殘餘物、及丙烯酸酯加工酸殘餘物之廢棄酸流組合方式進一步於廢棄硫酸單元內加工，以回收硫。

為了使縮合聚合降至最低，在HPMAA重尾餾份塔120及其配件上之蒸氣空間，包括冷凝器及互連蒸氣線，可保持溫度在MAA之露點以上。絕緣及電氣或蒸氣追蹤因而有效。

HPMAA重尾餾份塔餾出流125包含顯著量之MAA以及水、丙酮及其他輕尾餾份。餾出流125可至少於一個或多個冷凝器(圖中未示)內冷凝局部冷凝以除去至少一部分輕尾餾份。若餾出流125如此冷凝時，調和水可用於冷凝器內以防將凍結MAA於流內。為了保持產物流135之所需純度，時

常需要將一部分冷凝物藉由重尾餾份回流155回至HPMAA重尾餾份塔120。轉回之冷凝物之分率可為0%至100%，端視HPMAA重尾餾份塔120之操作條件及產物流135內所欲之MAA純度而定。在一特定具體例中，一部分冷凝物可被再循環回至冷凝器並視需要至冷凝器入口線，以凍結垢性減至最少並改良冷凝器效率。冷凝物可自由流出再循環線或可施加至管板、冷凝器內表面及/或入口蒸氣線內壁。若抑制劑加入冷凝器時，其可加入此冷凝物再循環流以改良抑制劑之分布。在另一具體例中，至少一部分此冷凝物再循環流可通過裝置，其可將冷凝物噴灑在HPMAA重尾餾份塔120及/或其配件之內表面上以洗掉可聚合冷凝物。包含MAA及輕尾餾份雜質之殘餘冷凝物回至HPMAA輕尾餾份塔110作為重尾餾份塔再循環流165。

產物流135自此過程之第二蒸餾塔側，即，如圖1所示之HPMAA重尾餾份塔120，而非塔120之頂部之移除容許HPMAA重尾餾份塔120之改良操作及較高HPMAA之純度之產生。此項配置本文稱為"側引"配置。HPMAA之增加的純度可使用側引配置達成，由於HPMAA重尾餾份塔120中段內之盤組合物在輕尾餾份雜質方面低於在塔頂之盤。

此外，因為最高溫度發生在HPMAA重尾餾份塔120之底部，所形成之聚合物或其他不宜不溶性雜質較不可能存在於側引流對直接自塔底取出之HPMAA產物。雖然可使用產物流135透過此技藝已知方式之視需要過濾，惟此具體例中使用側引配置會減少潛在不溶性雜質於HPMAA產物流內

之準位。因此，過濾之需求可降至最低或可能消除且操作成本會降低。須知側引配置可根據本發明代替施加至二塔式純化系統之第二蒸餾塔，即使其中第二塔並非重尾餾份塔而為輕尾餾份塔亦然。此根據以下圖3所示之具體例之說明可更加清楚。

圖2為概略截面圖，表示採用圖1之重尾餾份移除塔120之側引配置之一具體例。此側引配置可使用多孔板蒸餾盤如篩盤，亦適合使用其他類型盤。如圖2所示，製造管路接頭200於蒸餾塔202之側壁。關於圖1之具體例，圖2之蒸餾塔202類似於重尾餾份移除塔120。圖2所示之管路接頭容許下導管210內之液體累積延伸過開口205。入口溢流口225限制流出下導管210在側引盤220上，藉此保持充分液體頭部於下導管210內以藉由開口205產生液體外流。此液體外流為側引產物流135。溢流口225之適當高度端視變數而定，包括：液體在下導管210(亦知為"下導管備件")內之高度215、在側引盤220上方之壓力、下導管間隙230、側引產物流135之所欲流速及開口205之直徑。選擇入口溢流口225之適當高度為一般熟習蒸餾設計技藝者之能例範圍內。在一可能排列中，例如，液體在下導管210內之高度215為11吋(27.94厘米)，在側引盤220上方之壓力為45 mmHg，下導管間隙230為3/4吋(1.91厘米)，側引產物流135之所欲流速為約11,000公斤/小時，開口205之直徑為3吋(7.62厘米)及溢流口225之高度為6吋(15.24厘米)。

通常可將一種或多種抑制劑，如上所述，加入HPMAA重

尾餾份塔120內，具有或不具有稀釋劑。抑制劑可以一個或多個位置遍及HPMAA重尾餾份塔120及其配件加入。

若使用HQ抑制劑時，抑制劑可在速率為1公斤至10公斤HQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料，例如，1.3公斤至8公斤HQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料下加入，或1.5公斤至5公斤HQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料下加入。

MEHQ為特別有效的抑制劑並可直接加入，或與稀釋劑如MAA一起，以一個或多個位置遍及HPMAA重尾餾份塔120及其配件加入。若使用時，MEHQ可在速率為1公斤至15公斤MEHQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔進料流115，例如，1.5公斤至12公斤MEHQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔進料下，或2公斤至9公斤MEHQ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔進料下加入。

如上所述，當使用酚式抑制劑如HQ及MEHQ時，含氧氣體可加入蒸餾塔以增強抑制劑之功效。含氧氣體可以一個或多個位置遍及HPMAA重尾餾份塔120及其配件加入。操作溫度及相關條件與推薦HPMAA重尾餾份塔120之氧對抑制劑比率相同於與HPMAA輕尾餾份塔110所述者。

HPMAA產物流之側引移除增加用於HPMAA重尾餾份塔120之抑制劑選擇權之數目。此乃由於抑制劑通常為重質成分，其離開蒸餾塔120通過底部流。因此，在產物流自塔120底部引出之具體例中，任何加入之抑制劑會沿著底部離開。以對照方式，當產物如圖1所示自塔側引出時，所有抑

制劑並未隨著產物引出。因此，在圖1所示之具體例中，各種抑制劑皆可直接供應至HPMAA重尾餾份塔120本身並可甚至包括產物HPMAA不宜之抑制劑，但其係在移除側引流之點下方之位置加入塔內。

因此，在特定具體例中，PTZ可直接加入HPMAA重尾餾份塔120之下段以使塔底內之聚合物形成降至最低。若使用時，PTZ可在速率為0.005公斤至8公斤PTZ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料，例如，0.01公斤至5公斤PTZ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料下，或0.05公斤至1公斤PTZ/10,000公斤HPMAA重尾餾份塔120進料下加入。

HPMAA產物流135可在儲存前冷卻以抑制聚合。關於所有可聚合單體，對產物甲基丙烯酸最好包含聚合抑制劑以防止在運送及儲存時之聚合。任何前示適用於蒸餾塔之抑制劑可為此目的使用。然而，當MAA用於特殊聚合物產物時，MeHQ最常用作抑制劑，通常在濃度為200 ppm與300 ppm間之濃度下使用。在本發明之特定具體例中，各種量之MeHQ抑制劑可直接加入HPMAA產物流135以確保HPMAA產物流抑制劑濃度保持在最終產物規格內。

通常，甲基丙烯酸在由聚合物廠商使用前於聚合反應中不必無MeHQ抑制劑。此特別可應用於共聚物之製備，其中以混合物之全部重量計，MAA為低於50重量%單體混合物。在該情況下，可使用較用未抑制單體略大量之抑制劑。或者，因為MeHQ為酚式抑制劑，所以若干特殊MAA聚合

物廠商可代替選擇以在氧氣不存在下進行聚合反應，以使MeHQ在反應系統中實質上為惰性。然而，若調整抑制劑準位或自反應系統排除氧氣不實際時，已知方法如鹼洗滌、用適當離子交換樹脂之處理或甲基丙烯酸產物之蒸發可用以在使用前除去MeHQ抑制劑。

由本發明產生之HPMAA產物流之例包括一種組合物，其中MAA之驗定為至少99重量%，水存在之濃度為最多500 ppm(0.05重量%H2O)，MAA之甲基丙烯醛含量為最多1000 ppm(0.1重量%甲基丙烯醛)，及MAA之HIBA含量為最多9,000 ppm(0.9重量%HIBA)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例包括一種組合物，其中HPMAA之驗定為至少99重量%，水存在之濃度為最多300 ppm(0.03重量%H2O)，HPMAA之甲基丙烯醛含量為最多500 ppm(0.05重量%甲基丙烯醛)，及HPMAA之HIBA含量為最多5,000 ppm(0.5重量%HIBA)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例包括一種組合物，其中HPMAA之驗定為至少99重量%，水存在之濃度為最多200 ppm(0.02重量%H2O)，HPMAA之甲基丙烯醛含量為最多200 ppm(0.02重量%甲基丙烯醛)，及HPMAA之HIBA含量為最多1,500 ppm(0.15重量%HIBA)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

由本發明產生之HPMAA產物流之另一例包括一種組合

物，其中HPMAA之驗定為至少99重量%，水存在之濃度為最多150 ppm(0.015重量%H2O)，HPMAA之甲基丙烯醛含量為最多50 ppm(0.05重量%甲基丙烯醛)，及HPMAA之HIBA含量為最多1,000 ppm(0.10重量%HIBA)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

由本發明產生之HPMAA產物流之例進一步包括一種組合物，其中HPMAA之集體MOMPA與MMA含量為最多1000 ppm(0.1重量%MOMPA與MMA)，及HPMAA之甲基丙烯醯胺含量為最多750 ppm(0.075重量%MAM)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA之集體MOMPA與MMA含量為最多500 ppm(0.05重量%MOMPA與MMA)，及HPMAA之甲基丙烯醯胺含量為最多500 ppm(0.05重量%MAM)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA之集體MOMPA與MMA含量為最多200 ppm(0.02重量%MOMPA與MMA)，及HPMAA之甲基丙烯醯胺含量為最多100 ppm(0.01重量%MAM)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

由本發明產生之產物HPMAA流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA之集體MOMPA與MMA含量為最多100 ppm(0.01重量%MOMPA與MMA)，及HPMAA之甲基丙烯醯胺含量為最多25 ppm(0.0025重量%MAM)，所有重量皆

依HPMAA產物流之全部重量計。

由本發明產生之HPMAA產物流之例進一步包括一種組合物，其中HPMAA產物流之醋酸含量為最多1000 ppm(0.1重量%醋酸)，丙酮含量為最多800 ppm(0.08重量%丙酮)，丙烯酸含量為最多400 ppm(0.04重量%丙烯酸)，及丙酸含量為最多200 ppm(0.02重量%丙酸)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA產物流之醋酸含量為最多750 ppm(0.075重量%醋酸)，丙酮含量為最多400 ppm(0.04重量%丙酮)，丙烯酸含量為最多200 ppm(0.02重量%丙烯酸)，及丙酸含量為最多150 ppm(0.015重量%丙酸)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

本發明之HPMAA產物流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA產物流之醋酸含量為最多200 ppm(0.02重量%醋酸)，丙酮含量為最多50 ppm(0.005重量%丙酮)，丙烯酸含量為最多25 ppm(0.0025重量%丙烯酸)，及丙酸含量為最多100 ppm(0.01重量%丙酸)，所有重量皆依HPMAA產物流之全部重量計。

由本發明產生之產物HPMAA流之另一例進一步包括一種組合物，其中HPMAA產物流之醋酸含量為最多100 ppm(0.01重量%醋酸)，丙酮含量為最多25 ppm(0.0025重量%丙酮)，丙烯酸含量為最多10 ppm(0.001重量%丙烯酸)，及丙酸含量為最多50 ppm(0.005重量%丙酸)，所有重量皆依HPMAA

產物流之全部重量計。

經改良HPMAA純化系統之另一具體例顯示於圖3。此具體例使用"逆向順序"配置以純化粗MAA流300成為本發明HPMAA產物流。粗MAA流300最初饋入第一雜質移除裝置，HPMAA重餾份塔310。在HPMAA重餾份塔310中，重尾餾份包括HIBA係藉由線路315自塔底除去。熟習此技藝者當可認同，早期移除此具體例中之重餾份可使次一塔中HIBA分解成水及輕尾餾份降至最低。

HPMAA重餾份塔310及其塔配件以由抗腐蝕材料構成為佳，如前文針對HPMAA輕尾餾份塔110所述。

必要時，內部組件如盤或包裝物可用於HPMAA重餾份塔310內。該內部組件，若存在時，可由與塔本身相同物質製造，或可由一種或多種不同物質構成。盤可用於HPMAA重餾份塔310內，例如，多孔板盤，因為頃發現其對MAA聚合物累積特別有抗性。可確定至少五個理論分離階段希望在HPMAA重餾份塔310內。若使用盤時，較佳的是，使用5個至15個多孔板盤。HPMAA重餾份塔310可在真空下操作以使塔底之溫度降至最低。例如，在一特定具體例中，在HPMAA重餾份塔310底部之壓力保持在50 mmHg至90 mmHg下，容許HPMAA重餾份塔310之底部在85℃至125℃下操作。至少一個熱交換器(圖中未示)可用作HPMAA重餾份塔310之加熱裝置。減熱蒸氣可有效地用作熱交換器之熱源。若再沸器用作熱交換器時，其可在蒸餾塔之內部或外部。防渦器亦可用於HPMAA重餾份塔310之底部內。

雖然有些抑制劑自較早加工仍存在於粗MAA內，惟通常可將上述抑制劑，具有或不具有稀釋劑，加入HPMAA重餾份塔310內。HQ抑制劑尤其有效，並可直接加入，或以一個或多個位置遍及HPMAA重餾份塔310及其配件與稀釋劑如水一起加入。若使用時，抑制劑可在速率為1公斤至10公斤HQ/10,000公斤進料下加入HPMAA重餾份塔310內，例如，1.3公斤至8公斤HQ/10,000公斤進料下加入HPMAA重餾份塔310內，或1.5公斤至5公斤HQ/10,000公斤進料下加入HPMAA重餾份塔310內。

如上所述，當使用酚式抑制劑如HQ及MEHQ時，含氧氣體可加入蒸餾塔以增強抑制劑之功效。含氧氣體可以一個或多個位置遍及HPMAA重餾份塔310及其塔配件加入。操作條件及關係與HPMAA重餾份塔310之推薦氧對抑制劑比率實質上相同於該等有關HPMAA輕尾餾份塔110所述者。

HIBA及其他重尾餾份雜質係藉由流315自HPMAA重餾份塔310之底部移除並可清除掉，或回收用作燃料。視需要而定，重餾份塔底部可在獨立汽提系統(圖中未示)內進一步加工以回收殘餘MAA。在獨立汽提系統(圖中未示)之一具體例中，重餾份塔底部可在一個或多個具有新蒸氣之玻璃襯底汽提容器內加熱。汽提容器可在負壓下操作以使MAA之回收最大化。在一具體例中，重餾份塔底部可以單獨或與選自包括以ACH-為主MAA加工酸殘餘物、以ACH-為主MMA加工酸殘餘物、及丙烯酸酯加工酸殘餘物之廢棄酸流組合方式進一步於廢棄硫酸單元內加工，以回收硫。

HPMAA重餾份塔餾出流305包含顯著量之MAA以及水、丙酮、其他輕尾餾份及痕量重尾餾份。HPMAA重餾份塔餾出流305可至少於一個或多個冷凝器(圖中未示)內冷凝局部冷凝。此外，經冷凝流可裂解成回流355及進料流365。

為了保持輕餾份塔進料流365之所需純度，時常需要將一部分冷凝物藉由回流355回至重餾份塔310；轉回之冷凝物之餾份可為0%至100%，端視HPMAA重餾份塔310之操作條件及進料流365內所欲之純度準位而定。然後，殘餘冷凝物藉由進料流365傳送至HPMAA輕餾份塔320。調和水可用於重餾份塔冷凝器(圖中未示)內以防凍結MAA於流內。為了使冷凝聚合降至最低，在HPMAA重餾份塔310及其配件包括冷凝器及互連蒸氣線路上之蒸氣空間可保持在MAA之露點以上之溫度下。絕緣與電氣或蒸氣追蹤因而有效。

在一特定具體例中，一部分冷凝物可再循環回至冷凝器(圖中未示)，並視需要至冷凝器之蒸氣入口線，以降低污垢並改良冷凝器效率。冷凝物可自由流出再循環線或可施加至管板、冷凝器內表面及/或入口蒸氣線內壁。若抑制劑加入冷凝器時，其可加入此冷凝物再循環流以改良抑制劑之分布。在一特定具體例中，至少一部分此冷凝物再循環流可通過裝置，其可將冷凝物噴灑在HPMAA重餾份塔310及/或其配件之內表面上以洗掉可聚合冷凝物。

HPMAA輕餾份塔320藉由流325自MAA移除水、丙酮、及其他輕雜質(若存在時)。可使用局部冷凝器排列(圖中未示)，其中流325至少局部冷凝成液體。若流325如此冷凝

時，調和水可用作冷卻劑以防止凍結MAA於流325內。為了使冷凝聚合降至最低，在HPMAA輕餾份塔320及其配件包括冷凝器及互連蒸氣線路上之蒸氣空間可保持在MAA之露點以上之溫度下。絕緣與電氣或蒸氣追蹤因而有效。在一特定具體例中，一部分冷凝物可再循環回至冷凝器，並視需要至冷凝器之蒸氣入口線，以降低污垢並改良冷凝器效率。冷凝物可自由流出再循環線或可施加至管板、冷凝器內表面及/或入口蒸氣線內壁。若抑制劑加入冷凝器時，其可加入此冷凝物再循環流以改良抑制劑之分布。在一特定具體例中，至少一部分此冷凝物再循環流可通過裝置，其可將冷凝物噴灑在HPMAA輕餾份塔320及/或其配件之內表面上以洗掉可聚合冷凝物。

HPMAA輕餾份塔320及其塔配件較佳由上述供HPMAA輕尾餾份塔110之耐蝕物質構成。必要時，內部組件如盤或包裝物可用於HPMAA輕餾份塔320內。該內部組件，若存在時，可由與塔本身相同物質製造，或可由一種或多種不同物質構成。多孔板盤特別有效，因為頃發現其對MAA聚合物累積特別有抗性。可確定至少二個理論分離階段希望在HPMAA輕餾份塔320內。若使用盤時，較佳的是，使用2個至10個多孔板盤。HPMAA輕餾份塔320進一步可在真空(即，在大氣壓力以下)下操作以使底部之溫度降至最低。在一特定具體例中，在HPMAA輕餾份塔320之底部之壓力保持在60 mmHg至100 mmHg，容許HPMAA輕餾份塔320之底部在溫度範圍為75℃至115℃下操作。

至少一個熱交換器(圖中未示)可用作HPMAA輕餾份塔320之加熱裝置。減熱蒸氣為此等交換器之有效熱源。若再沸器用作熱交換器時，其可在蒸餾塔之內部或外部。防渦器亦可用於HPMAA輕餾份塔320之底部內。

HPMAA產物流350係自具有純度準位大於或等於99%並含有低於0.05%水之塔320之側離開HPMAA輕餾份塔320。適當連結構件，如前述及圖2所示者，用以將流350之管路連結至塔320之側。類似於重尾餾份移除塔120之側引，圖3之HPMAA輕餾份塔320之側引之細節例示於圖2。關於圖3之逆向順序過程，圖2表示之蒸餾塔202為HPMAA輕餾份塔320。同樣，離開開口205之流為產物流350。產物流350可在儲存前冷卻以抑制聚合。

雖然產物流350之視需要過濾可如圖1所示之先前具體例所述般使用，惟此具體例內側引配置之使用會降低HPMAA產物流內潛在雜質之準位。因此，過濾之需求會降至最低且操作之成本會降低。

如圖3所示，會累積在HPMAA輕餾份塔320底部之重尾雜質藉由流330移除並再循環回至HPMAA重餾份塔310。此再循環步驟容許存在於流330內之MAA於塔310內回收。任何存在於流330內之重尾餾份及不宜雜質會離開HPMAA重餾份塔310及流315內之其他重尾成分。

通常可將抑制劑，如上所述，加入HPMAA輕餾份塔320，視需要具有稀釋劑。抑制劑可以一個或多個位置遍及HPMAA輕餾份塔320及其配件加入。

HPMAA產物流350之側引移除可增加用於HPMAA輕餾份塔320之抑制劑選擇權之數目。此乃由於抑制劑通常為重質成分，其離開蒸餾塔通過其底部。因此，當產物流自塔底部引出時，任何加入塔之抑制劑會沿著底部離開。以對照方式，當產物自塔側引出時，任何加入塔在產物移除點下方-例如，在側引盤下方-之抑制劑並未隨著產物引出；反而，抑制劑滴落至供移除之塔底部。因此，在圖3所示之逆向順序具體例中，各種抑制劑皆可用於HPMAA輕餾份塔320內，且必要時，不同抑制劑可再不同位置加入HPMAA輕餾份塔320內。

PTZ特別可用於使HPMAA輕餾份塔320底部內之聚合物形成降至最低。若使用時，PTZ可在側引盤下方HPMAA輕餾份塔320上之點加入(視需要具有稀釋劑)並在速率為0.005公斤至8公斤PTZ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料，例如，0.01公斤至5公斤PTZ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料下，或0.05公斤至1公斤PTZ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料下加入。

若使用HQ抑制劑時，其可在速率為1公斤至10公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料下，例如，1.3公斤至8公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料下，或1.5公斤至5公斤HQ/10,000公斤HPMAA輕餾份塔320進料下加入(視需要具有稀釋劑)。

在此具體例中，MEHQ抑制劑亦可加入HPMAA輕餾份塔320內並可直接或具有稀釋劑如MAA加入，遍及HPMAA輕

餾份塔320及其配件。通常，若使用上述供HPMAA重尾餾份塔120之MEHQ加成速率時，令人滿意性能可在HPMAA輕餾份塔320內達成。視需要而定，各種量之MEHQ抑制劑可直接加入HPMAA產物流350內，以確保HPMAA產物流抑制劑濃度在最終產物規格內。

如上所述，當使用酚式抑制劑如HQ及MEHQ時，含氧氣體可加入蒸餾塔以增強抑制劑之功效。含氧氣體可以一個或多個位置遍及HPMAA輕餾份塔320及其塔配件加入。操作條件及相關條件與HPMAA輕餾份塔320之推薦氧對抑制劑比率實質上相同於該等有關HPMAA輕尾餾份塔110所述者。

除了上述自含有顯著量之HIBA之甲基丙烯酸產物製造特殊MAA聚合物之困難性以外，須知HIBA於粗甲基丙烯酸內之存在亦不利於純化過程，包括本發明之純化過程以及其他純化過程。明確而言，存在於粗甲基丙烯酸內之HIBA在純化期間會熱分解以產生分解產物，包括丙酮、一氧化碳及水。該就地分解產物形成對水與丙酮移除之目標為反生產性且在有些情況下會妨礙產物MAA之所欲低雜質準位之達成。

已確定HIBA在純化期間之分解係被酸觸媒如硫酸促進。一種或多種該酸觸媒可能由於先前加工之結果而出現於粗甲基丙烯酸內。例如，自ACH-過程衍生之粗甲基丙烯酸可能包含殘餘硫酸或其他可提供硫酸鹽($SO4^{-2}$)離子之化合物。

HIBA分解之程度端視若干加工變數而定，包括塔底之酸觸媒濃度、塔底部溫度、及底部停留時間。藉控制一種或多種此等變數，在純化期間HIBA分解之程度可降至最低，藉此藉減少水在純化系統上之負荷來改良純化過程之操作。

藉在低於大氣壓力下操作MAA純化蒸餾塔(如盤1下方之蒸氣空間測定)，可保持塔底部溫度在低於150℃下。關於MAA純化塔內HIBA分解之最小化，在塔底之溫度可保持在不超過145℃，例如，超過120℃或不超過100℃下。在塔底之溫度甚至可保持在不超過90℃。

保持MAA純化塔內之低底部停留時間亦可使HIBA分解降至最低。如本文所用，術語"底部停留時間"意指殘留於塔之底部槽內之規定單元-體積之物質及其配件(包括但不限於再沸器及在槽與再沸器間之互連循環管路)之平均時間。通常，底部停留時間可在穩定狀態操作條件下，藉循環塔之底部(槽)、再沸器及相關底部管路內之全部加工流體容積，然後此全部加工流體容積除以底部流之容積流速(移除速率)測定。雖然最大停留時間最終由純化設備之物理尺寸(蒸餾塔直徑等)測定，惟所用之真實底部停留時間可進一步透過加工操作變數之調整如槽操作準位、蒸出速率、塔進料速率及塔底部移除速率控制。可測定當底部停留時間保持在不超過48小時，例如，不超過24小時，或不超過15小時或甚至不超過5小時，HIBA分解可降至最低。

純化中之HIBA分解亦可以底部流之全部重量計，在不超

過2.5重量%(25,000 ppm)，例如，不超過1.5重量%(15,000 ppm)或不超過0.5重量%(5,000 ppm)下，藉保持全部酸觸媒濃度於蒸餾塔之底部(如於底部流內測定)降至最低。此可藉保持粗MAA進料內之低酸觸媒濃度以純化，或藉透過塔操作變數如MAA蒸發速率及底部停留時間之調整控制底部組合物達成。亦可使用視需要處理方法如用安定劑之處理(下述)以中和至少一部分酸觸媒，藉此降低酸觸媒濃度。

除了上述方法以外，HIBA之熱分解問題亦可至少部分藉純化前使粗甲基丙烯酸內之HIBA含量降至最低而避免。在自ACH-過程衍生之粗甲基丙烯酸之情況下，HIBA之形成，進而粗甲基丙烯酸內之所得最終HIBA含量可透過各種粗MAA製造步驟之最佳化降至最低。例如，藉使用實質上無水條件於水解加工步驟內，可使HIBA之形成降至最低。該無水條件可以單獨或組合方式，透過使用乾丙酮偕醇腈、乾硫酸(如發煙硫酸)及SO3加成於MAA製造法之水解步驟內以使HIBA之形成降至最低來達成。此外，以單獨或組合方式，使用高溫、長停留時間及栓塞-流動條件可在MAA製造法之熱轉化(aka："裂解")步驟期間改良HIBA轉化成MAM。

熟習此技藝者顯而易知，粗甲基丙烯酸之HIBA含量亦可透過使用不會形成MAA之方法藉由HIBA中間物降至最低。例如，以C-4為主甲基丙烯酸法通常使用甲基丙烯醛作為中間物，因而可合理地預期不含顯著準位之HIBA雜質於所得粗MAA產物內。該'低-HIBA'粗甲基丙烯酸流於上述蒸

餾法內之純化以得低HIBA含量甲基丙烯酸在本發明之範圍內。

除了在純化前使粗甲基丙烯酸內之HIBA含量降至最低以外，視需要HIBA處理法亦可在純化過程如與本發明之蒸餾法組合期間使用，以進一步改良品質並減少產物甲基丙烯酸之雜質準位。此等HIBA處理法包括HIBA之安定化以防止在純化期間之熱分解以及在純化前HIBA之消除。

該視需要處理方法可單獨使用或與上述粗MAA製造步驟組合使用以使粗MAA產物之HIBA含量降至最低。藉使用此等視需要HIBA處理法，可進一步改良該經視需要處理產物甲基丙烯酸之品質。

如前所述，頃發現HIBA之熱分解反應係藉酸觸媒如硫酸之存在催化。在粗甲基丙烯酸流之純化前，藉中和至少一部分此等酸觸媒，可實質上防止HIBA之分解。

在此HIBA處理法之一具體例中，粗甲基丙烯酸用安定劑如氧化鎂、氫氧化鎂、苛性鹼或氨之處理可中和酸觸媒。然後，由酸觸媒之中和所形成之鹽透過已知過濾法自經處理甲基丙烯酸移除，藉此安定化HIBA並使熱分解實質上避免。

在一特定具體例中，其中硫酸為存在於粗MAA內之酸觸媒，氧化鎂用作安定劑。然而，在此具體例中，自中和造成之實質上不溶性硫酸鎂鹽在處理後並未自粗甲基丙烯酸過濾。然後，經處理粗甲基丙烯酸於本發明之蒸餾法中純化。自蒸餾法之重尾餾份流包含硫酸鎂(MgSO4)並進一步

於廢棄酸回收單元(圖中未示)內加工。硫酸鎂存在於廢棄酸回收單元有利於防止加工裝置之腐蝕。

在一替代具體例中，粗甲基丙烯酸流係與適當離子交換樹脂(IER)接觸以除去酸觸媒，例如，具有鹼性功能之適當IER。接觸作用可藉粗MAA流通過IER床或將IER直接加入粗MAA流，接著在處理後過濾達成。具有鹼性功能之適當IER包括但不限於一種或多種選自AMBERLYST®A-21或AMBERLYST®A-26(均可得自Rohm and Haas Company，賓州，費城)者。使用此等方法可安定化HIBA，而可防止HIBA在純化中之分解。

比較於HIBA之安定化，HIBA在純化前之破壞為一種HIBA處理法，其可使HIBA於純化過程中之熱分解降至最低並可減少HIBA於粗MAA流內之濃度。HIBA破壞處理法包括將粗MAA流與一種或多種劉易士酸成分，例如，強劉易士酸接觸。此劉易士酸成分可包括硫酸、磷酸、"過酸"(例如，TiOSO4-H2SO4或ZrOSO4-H2SO4)、具有酸性功能之離子交換樹脂(例如，但不限於，AMBERLYST®15，可得自Rohm and Haas Company ,賓州,費城)及其組合。在加入劉易士酸後，加熱混合物，例如，在90℃以上，以在最終純化前實質上分解HIBA成水、丙酮及一氧化碳。該HIBA分解產物於上述本發明之純化法中除去以作為輕尾餾份，導致具有低準位水與HIBA雜質之MAA產物。

在HIBA減少之一具體例中，包含HIBA之甲基丙烯酸係與20%H2SO4組合、加熱至至少100℃及視需要混合。此混合

物之加熱可在大氣壓力下進行。HIBA實質上被分解，然後所得輕尾餾份係根據本發明之純化法藉蒸發移除。

隨著本發明揭示之優點，一般熟習此技藝者當可明白，此等視需要HIBA處理法亦可單獨或與其他甲基丙烯酸純化法組合使用以產生各種MAA產物，包括冰甲基丙烯酸、HPMAA及具有低HIBA含量之HPMAA。此等視需要HIBA處理法亦可連續地應用至其他甲基丙烯酸純化過程，包括但不限於三塔式蒸餾過程，敘述於共同申請中美國專利申請案序號10/420,273，2003,4,22申請，溶劑萃取過程，敘述於美國專利3,414,485號，以及結晶過程與混合蒸餾/結晶純化過程。

【實施方式】

實例1

根據本發明之純化過程，使用圖1與圖2所示類型之二塔式側引純化裝置製得HPMMA。在此例中，輕尾餾份塔110包含5個篩盤而重尾餾份塔120則包含10個篩盤。各盤在各塔內之位置以下以數目參考，例如，最底盤稱為"盤1"。輕尾餾份塔110內之篩盤具有1/2"(1.27厘米)直徑孔及13%開放區。所有輕尾餾份塔之間有33吋(83.82厘米)間隔安裝。重尾餾份塔120內之篩盤具有1/2"(1.27厘米)直徑孔及10.2%開放區。重尾餾份塔120內之盤之間有可變間隔安裝：盤1至4互相隔開24吋(60.96厘米)安裝，盤5在盤4上方36吋(91.44厘米)，而盤5至10互相隔開33吋(83.82厘米)安裝。重尾餾份塔盤7為圖2所示類型之側引盤並詳述如上。

在此例中，二塔均在低於大氣壓力下操作。約7,250公斤/小時粗MAA進料流100供應至輕尾餾份塔110。粗MAA進料流100係自ACH-過程衍生並以粗MAA流之全部重量計，包含95.05重量%MAA、2.00重量%水、0.8重量%HIBA、0.25重量%甲基丙烯醯胺、0.90重量%丙酮及1.00重量%MOMPA。粗MAA流係與重尾餾份塔再循環流165共同饋入輕尾餾份塔110之盤5(頂部)。提供水性HQ抑制劑至輕尾餾份塔110；空氣亦在足以確保HQ抑制劑效率之速率下供應至塔110之底段。充分蒸氣供應至輕尾餾份塔再沸器(圖中未示)以保持底部溫度為90℃，在58 mmHg底部壓力下。約900公斤/小時包含水與丙酮之輕尾餾份流105係自輕尾餾份塔110移除。以輕尾餾份底部流之全部重量計包含大於98重量%MAA及不超過1.0重量%H2SO4之輕尾餾份底部流115係自輕尾餾份塔110收回並饋入重尾餾份塔120之槽區(盤1下方)內。

提供MeHQ抑制劑於MAA內之溶液至重尾餾份塔120。空氣亦在足以確保MeHQ抑制劑效率之速率下供應至重尾餾份塔120之底段。充分蒸氣供應至重尾餾份塔再沸器(圖中未示)以保持底部溫度為100℃，在75 mmHg底部壓力下於重尾餾份塔120內。餾出流125係自重尾餾份塔120之上段收回、冷凝並局部回流。約2,800公斤/小時包含MAA之重尾餾份塔再循環流165回至輕尾餾份塔110。約1,550公斤/小時包含MOMPA、MAM及HIBA之底部流130係自重尾餾份塔120移除。重尾餾份塔120之底部具有內徑為2.1米並提供作

業容積為4立方米。再沸器及相關底部管路(圖中未示)提供附加8.3立方米容積供全部加工流體容積為12.3立方米。在底部移除速率為1,550公斤/小時下，計算所得底部停留時間約為8小時。

約5,080公斤/小時側引HPMAA產物流135係自重尾餾份塔120之盤7移除。HPMAA產物流135以側引HPMAA產物流135之全部重量計，包含99.860重量%MAA、0.108重量%HIBA、0.007重量%MOMPA、0.002重量%(20 ppm)醋酸、0.001重量%(7 ppm)MMA、0.004重量%丙酮及0.013重量%水。側引HPMAA產物流135內之甲基丙烯醯胺、丙烯酸及甲基丙烯醛濃度在可偵測限度以下而產物顏色測定為2與7 APHA之間。此改良低雜質等級HPMAA特別適用於製造特殊MAA聚合物，包括乙烯-MAA共聚物及離聚物。

一般熟習此技藝者當可明白，可對本發明方法之前述實例作各種改變及改良。例如，可認同重尾餾份塔120之全部盤數之增加，在恆定生產速率下，傾向進一步增加所製成之HPMAA之純度準位。該等改變應在本發明之範圍內。

此外，亦可認同再循環流165及/或回流155之流速之改變亦會增加純度或生產率。例如，藉增加再循環流165之流速，產物MAA之純度會增加，但生產率(即，產物MAA流135之生產速率)則會同時減少。或者，藉減少再循環流165之流速，產物MAA之純度會降低，但產物甲基丙烯酸之生產速率則會增加。自經濟觀點而言，可理解透過相同加工設備之較低生產速率通常會增加全部製造成本，而較高速率

通常會降低全部製造成本。因此，可使用本發明方法以平衡全部製造成本對產物純度之因素以達成最佳解決方法供指定特殊MAA聚合物應用。該純度對製造成本之最佳化及相關操作參數如蒸氣流動至再沸器及抑制劑加成速率之所需調整係在熟習此技藝者之能力範圍內，提供本發明之方法及產物之前述之優點。

因此，採用本文所述之本發明以實施目標並達成本文所述之細節及優點及其他。雖然若干本發明之具體例提供如上，惟在不脫離本發明之意圖及範圍以外，在程序、方法、操作條件及裝置之細節方面可對其作各種改變。例如，本發明之純化方法可成功地應用於任何涉及粗MAA流作為一部分方法之工業方法。此等及其他類似改良本身可輕易提供至熟習此技藝者並希望包含於本發明之精神及範圍內。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明製造HPMAA之方法之一具體例之概略流程圖。

圖2為可用於有關製造本發明之HPMAA之方法之側圖輪廓之一具體例之概略流程圖。

圖3為根據本發明製造HPMAA之方法之替代具體例之概略流程圖。

【主要元件符號說明】

100　粗MAA流

105　輕尾餾份餾出流

110　輕尾餾份塔

115	底部流
120	HPMAA重尾餾份塔
125	餾出流
130	重尾餾份塔底部流
135	產物流
155	重尾餾份回流
165	重尾餾份塔再循環流
200	管路接頭
202	蒸餾塔
205	開口
210	下導管
215	高度
220	側引盤
225	溢流口
230	下導管間隙
300	粗MAA流
305	HPMAA重餾份塔餾出流
310	HPMAA重餾份塔
315	線路
320	HPMAA輕餾份塔
325	流
330	流
350	HPMAA產物流
355	回流
365	進料流

五、中文發明摘要：

本發明提供一種高產率製造高純度冰甲基丙烯酸("HPMAA")之方法，該高純度冰甲基丙烯酸實質上純粹，明確而言，99%純度或以上，水含量為0.05%或以下以及低準位之其他雜質，包括HIBA、丙烯酸、MOMPA、甲基丙烯醛及其他。此改良方法包括提供粗製MAA流並以一系列涉及二個蒸餾塔之連續性蒸餾步驟純化該粗製甲基丙烯酸流。本發明方法可製造高純度甲基丙烯酸產物，其特別適於製造特殊MAA聚合物。

六、英文發明摘要：

A process is provided herein for the high yield production of high purity glacial methacrylic acid ("HPMAA") that is substantially pure, specifically 99% pure or greater, with water content of 0.05% or less and low levels of other impurities, including HIBA, acrylic acid, MOMPA, methacrolein and others. This improved process comprises providing a crude MAA stream and purifying the crude methacrylic acid stream in a series of successive distillation steps involving two distillation columns. The inventive process is capable producing high purity methacrylic acid product that is especially suitable for the production of specialty MAA polymers.

十一、圖式：

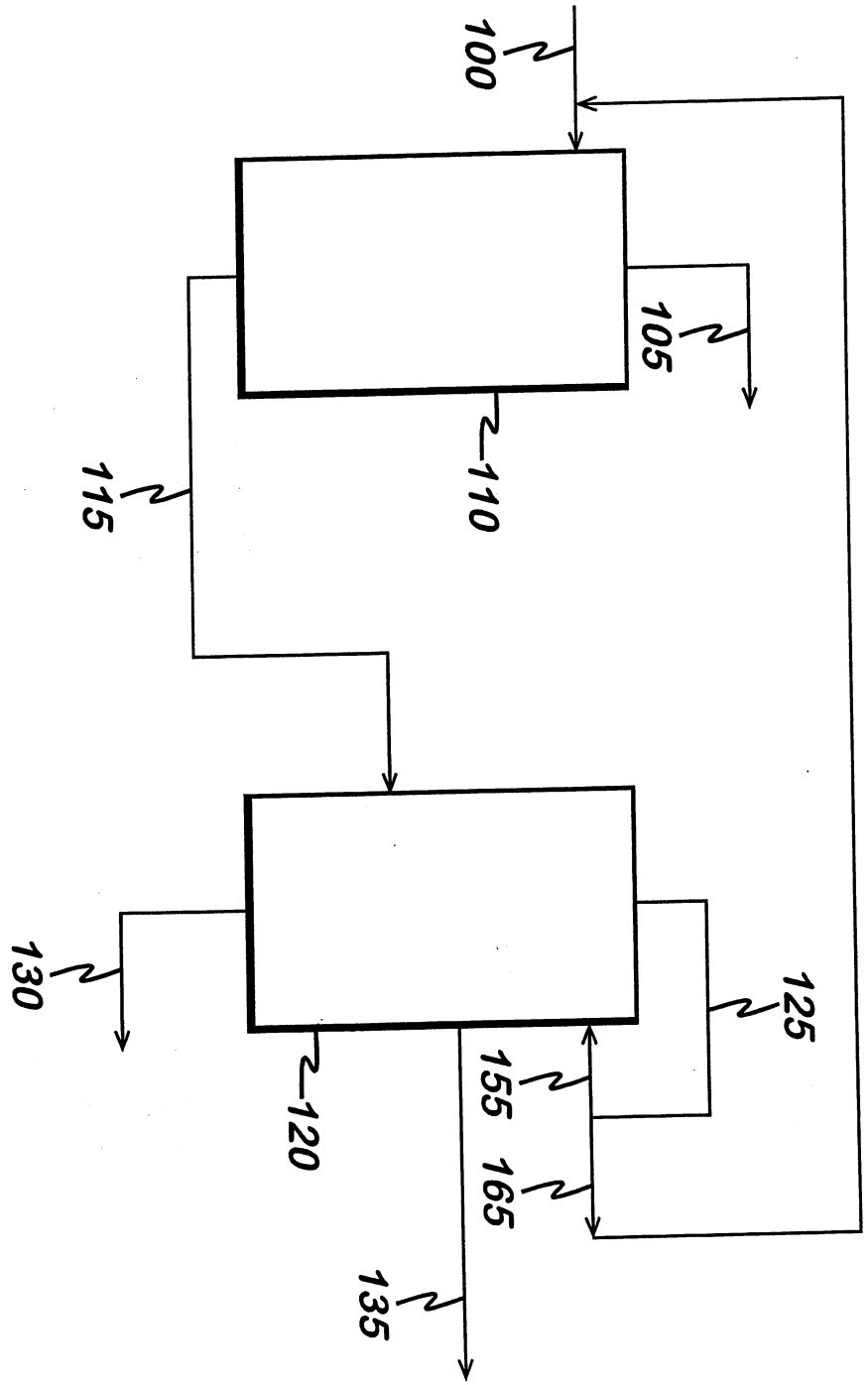


圖1

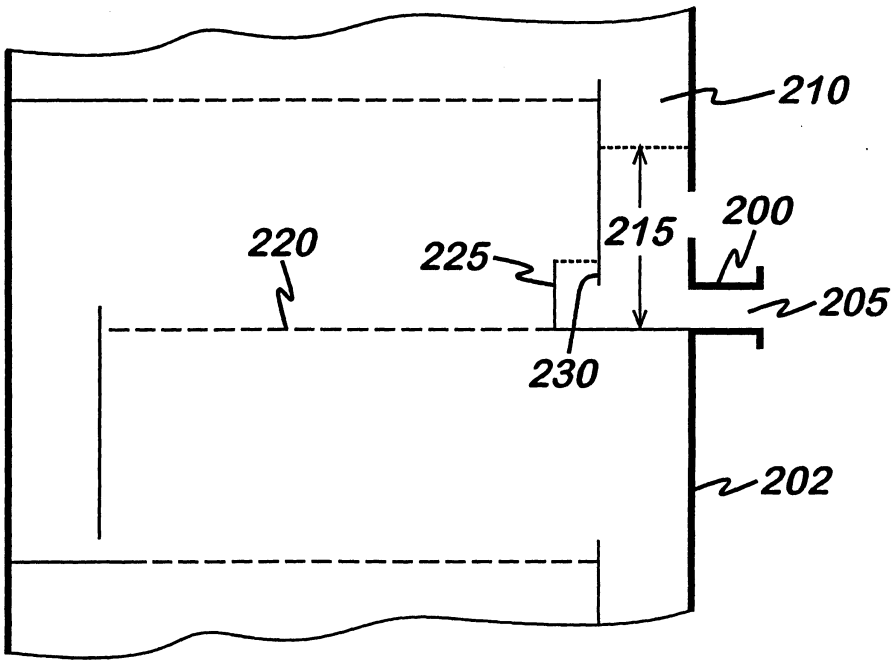


圖2

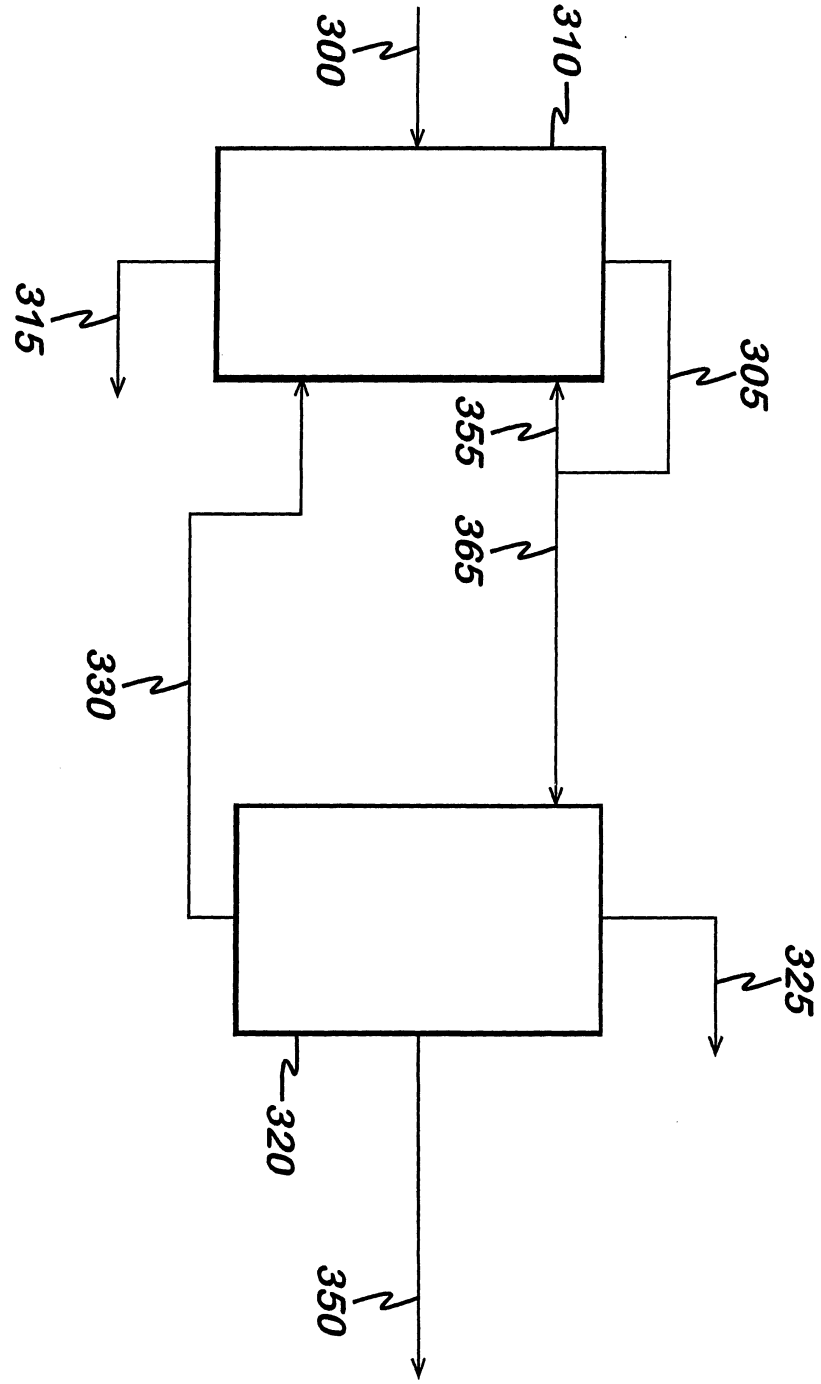


圖3

七、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：

100	粗MAA流
105	輕尾餾份餾出流
110	輕尾餾份塔
115	底部流
120	HPMAA重尾餾份塔
125	餾出流
130	重尾餾份塔底部流
135	產物流
155	重尾餾份回流
165	重尾餾份塔再循環流

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)

公告本

受正者提示
94年8月 日

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：93117571

※ 申請日期：93.6.17　　※IPC 分類：C07C 5/44, 57/04
B01D 3/14
(2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

製造高純度甲基丙烯酸之方法

PROCESS FOR MANUFACTURING HIGH PURITY METHACRYLIC ACID

二、申請人：（共1人）

姓名或名稱：（中文/英文）

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：（中文/英文）

愛德樂　馬可　S

ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國・賓州 19106-2399・費城・獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國

U.S.A.

97年3月3日
修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種製備高純度甲基丙烯酸之方法，該方法包括：

(i) 提供第一蒸餾塔與第二蒸餾塔；

(ii) 將粗製甲基丙烯酸流饋入該第一蒸餾塔，該粗製甲基丙烯酸流包含甲基丙烯酸、輕尾餾份及重尾餾份；

(iii) 在該第一蒸餾塔內蒸餾該粗製甲基丙烯酸流以形成第一塔頂蒸氣流與第一底部液體流；

(iv) 將該第一底部液體流饋入該第二蒸餾塔內；

(v) 在該第二蒸餾塔內蒸餾該第一底部液體流以形成第二塔頂蒸氣流與第二底部液體流；及

(vi) 自該第二蒸餾塔之中間段引出產物流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該第一塔頂蒸氣流包含丙酮、水及其他輕尾餾份且其中該第一底部液體流包含甲基丙烯酸、HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)及其他重尾餾份。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該第二塔頂蒸氣流包含丙酮、水及甲基丙烯酸且其中該第二底部液體流包含 HIBA。

4. 一種製備高純度甲基丙烯酸之方法，該方法包括：

(i) 提供第一蒸餾塔與第二蒸餾塔；

(ii) 將粗製甲基丙烯酸流饋入該第一蒸餾塔，該粗製甲基丙烯酸流包含甲基丙烯酸、輕尾餾份及重尾餾份；

(iii) 在該第一蒸餾塔內蒸餾該粗製甲基丙烯酸流以形成

第一塔頂蒸氣流與第一底部液體流；

(iv) 將該第一塔頂蒸氣流冷凝以產生回流及進料流；

(v) 將該進料流引導至該第二蒸餾塔內；

(vi) 在該第二蒸餾塔內蒸餾該進料流以形成第二塔頂蒸氣流與第二底部液體流；及

(vii) 自該第二蒸餾塔之中間段引出產物流。

5. 如申請專利範圍第 4 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該第一塔頂蒸氣流包含甲基丙烯酸、丙酮、水及其他輕尾餾份且其中該第一底部液體流包含 HIBA 及其他重尾餾份。

6. 如申請專利範圍第 4 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該第二塔頂蒸氣流包含丙酮及水且其中該第二底部液體流包含重尾餾份。

7. 如申請專利範圍第 1 或 4 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該高純度甲基丙烯酸包含：

至少 99 重量%甲基丙烯酸；

最多 0.03 重量%水；

最多 0.05 重量%甲基丙烯醛；及

最多 0.5 重量%HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)。

8. 如申請專利範圍第 7 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該高純度甲基丙烯酸進一步包含：

最多 0.1 重量%3-甲基丙烯氧基-2-甲基丙酸及甲基丙烯酸甲酯；及

最多 0.075 重量%甲基丙烯醯胺。

9. 如申請專利範圍第 7 項之製備高純度甲基丙烯酸之方法，其中，該高純度甲基丙烯酸進一步包含：

最多 0.1 重量%醋酸；

最多 0.08 重量%丙酮；

最多 0.04 重量%丙烯酸；及

最多 0.02 重量%丙酸。

10. 一種防止 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)在包含甲基丙烯酸及酸觸媒之物流內分解的方法，包括：

將安定劑加入該含有甲基丙烯酸之物流，該安定劑可中和酸觸媒。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，進一步包括藉過濾或蒸餾自該含有甲基丙烯酸之物流移除經中和之酸觸媒。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，該安定劑係選自氨、苛性鹼、氫氧化鎂及氧化鎂所組成之群。

13. 一種自含有甲基丙烯酸之物流移除 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)之方法，包括：

將劉易士酸(Lewis acid)成分加入該含有甲基丙烯酸之物流以產生混合物；

將該混合物加熱使該含有甲基丙烯酸之物流內之 HIBA 分解成分解產物；及

自該含有甲基丙烯酸之物流蒸餾出該分解產物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，該劉易士酸成

分係選自硫酸、磷酸、過酸及具有酸性功能之離子交換樹脂所組成之群。

15. 一種防止 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)在含甲基丙烯酸及酸觸媒之物流內分解之方法，包括：

將該含甲基丙烯酸之物流與離子交換樹脂接觸。

16. 一種於使用蒸餾塔之純化法內純化含 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)之 MAA(甲基丙烯酸, methacrylic acid)流之方法，包括：

保持該 MAA 流在蒸餾塔之底段之停留時間最多 48 小時，藉此使 HIBA 分解降至最低。

17. 一種於使用蒸餾塔之純化法內純化含 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)之 MAA 流之方法，包括：

保持該 MAA 流在蒸餾塔之底段之溫度最多 145℃，藉此使 HIBA 分解降至最低。

18. 一種於使用蒸餾塔之純化法內純化含 HIBA(2-羥基異丁酸, 2-hydroxyisobutyric acid)之 MAA 流之方法，包括：

保持該 MAA 流在蒸餾塔之底段之全部酸觸媒濃度最多 2.5 重量%，藉此使 HIBA 分解降至最低。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中，該酸觸媒係選自硫酸及可提供硫酸根離子之化合物所組成之群。