

申請日期： 89.7.20

案號： 89114533

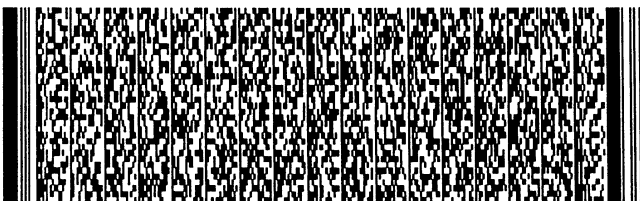
類別： C07C 57/05

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	自丙烯製備及純化丙烯酸之產量獲得改善之方法
	英文	PROCESS FOR PREPARING AND PURIFYING ACRYLIC ACID FROM PROPYLENE HAVING IMPROVED CAPACITY
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 詹姆士 愛德華 艾德 2. 察理斯 麥可 龍載達 3. 彼德 大衛 克海茲 4. 唐那 阿蘭 艾伯特
	姓名 (英文)	1. JAMES EDWARD ELDER 2. CHARLES MICHAEL LONZETTA 3. PETER DAVID KLUGHERZ 4. DONALD ALAN EBERT
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國德州豪斯頓市度法大道5643號 2. 美國德州豪斯頓市克里克斯特路16506號 3. 美國賓州亨廷頓市奇迪爾路760號 4. 美國德州豪斯頓市畢齊斯特路14918號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商羅門哈斯公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ROHM AND HAAS COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士 G. 謀諾斯
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. VOUROS



I226326

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 亞蘭那 拉薛 威廉斯
	姓 名 (英文)	5. ELAINA LASHAE WILLIAMS
	國 籍	5. 美國
	住、居所	5. 美國賓州貝克里市汀伯路1120號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/07/23 60/145,308

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

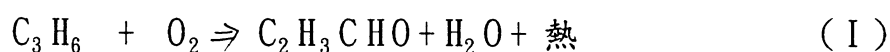
無



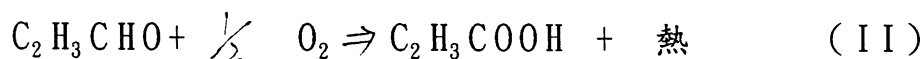
五、發明說明 (1)

本發明係有關於一種使用第一及第二階段反應器，即"串聯"反應器自丙烯製備丙烯酸之改良方法，及一種純化丙烯酸之改良方法。特定言之，本發明係有關於一種自丙烯製備丙烯酸之中聯反應器方法，其使用增加濃度之丙烯反應物，藉以提供增加之產能及通過量。

自丙烯製備丙烯酸一般係以蒸氣相兩階段催化氧化反應進行。在第一階段中，丙烯係在氧，稀惰性氣體，水蒸氣及適當觸媒之存在下氧化以根據反應式(I)產生丙烯醛：

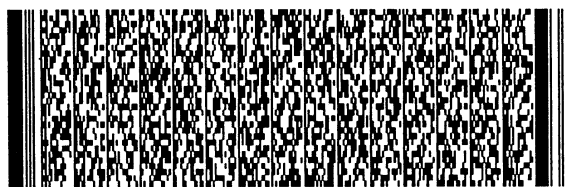
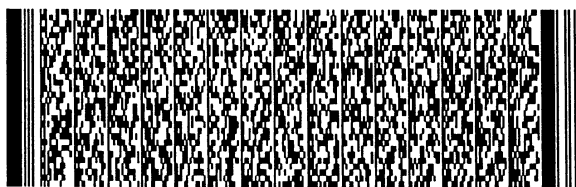


然後在第二階段中，丙烯醛則在氧，稀惰性氣體，水蒸氣及適當觸媒之存在下氧化以根據反應式(II)形成丙烯酸：



丙烯形成丙烯酸之二階段蒸氣相催化氧化作用一般係使用串聯反應器進行，其中每一步驟使用一分開反應器，例如請閱美國專利4,873,368號之說明；或利用一反應器進行兩步驟，例如請閱美國專利4,526,783號之說明。

利用此種蒸氣相催化氧化反應製備之丙烯酸係存在於自第二階段反應器流出之混合產物氣體中。一般而言，混合之產物氣體係經冷卻，並於吸收塔中與水蒸汽接觸，而提供丙烯酸水溶液，自此可分離出丙烯酸並予以純化。產物氣體之其餘部份，稱為吸收器廢氣，則予以焚化。視反應物進料氣體組成而定，此吸收器廢氣可含有惰性氣體， O_2 ，水蒸氣， CO ， CO_2 ，未反應丙烯，未反應丙烯醛及/或丙烯



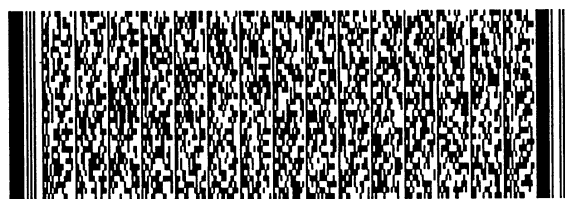
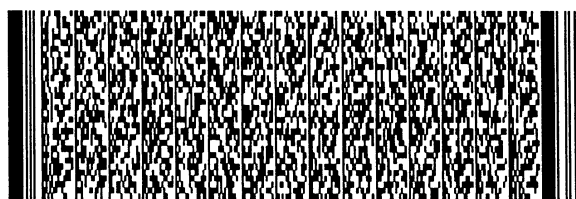
五、發明說明 (2)

酸。

本技藝所知之串聯反應器方法雖很有用，但仍需要一種更有效率之方法。所謂更有效率，即意指一種以相同或更小裝置可提供更多丙烯酸或產生更少廢氣之方法。一般而言，增加丙烯在本技藝被認為是一種不適當的提高製程通過量及效率的機制，因為有起火燃燒及反應偏失的危險。因此，丙烯氧化成丙烯酸之氧化作用在本技藝一般係利用反應物氣體進料組合物中丙烯濃度占總反應物進料組合物之4至7體積%進行(請參閱，例如，美國專利4,873,368號第二欄第42-46行)。

美國專利4,365,087及4,873,368號曾研究過藉由提高丙烯濃度水準以提高製程生產力/產能之問題。這些參考資料所揭示的方法係使用串聯反應器方法，在此方法中，若非進料溫度有所限制($<260^{\circ}\text{C}$)，氧氣與丙烯之莫耳比(1.1-2.0:1，較佳低於1.8)保持很低，額外的氧氣及惰性氣體加到第二階段反應器及反應在引至第二階段('087)之前略予中止，便為氧氣與丙烯莫耳比(1.17-1.66:1)甚至更低，額外的氧氣及惰性氣體加至第二階段反應器及反應在引入第二階段之前略予中止。反應中止係藉由使第一階段反應之產物通過一固體非活性物料床而達成。使產物通過此床會造成壓力降。此技藝依賴二種機制以控制在高丙烯濃度下之反應：

(1) 嚴密控制進入第一階段反應器及/或第二階段反應器前之溫度；及



五、發明說明 (3)

(2) 限制第一反應器初始所有可供丙烯氧化成丙烯醛之氧氣量，然後在第二階段反應器前之中間階段加入氧氣及稀釋劑，俾第二反應器進料具有化學計量上足夠的氧氣量以令丙烯醛適當氧化成丙烯酸。

一般而言，不宜在反應的第二階段加入額外的氧氣，因為與第一階段一樣，有發生起火燃燒問題及偏失反應增多的可能性。也不宜在通過固體床時產生壓力降，因為所產生的壓力降會導致丙烯醛或丙烯酸之選擇率降低。

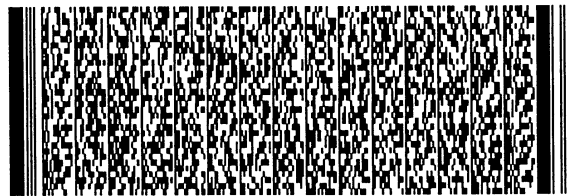
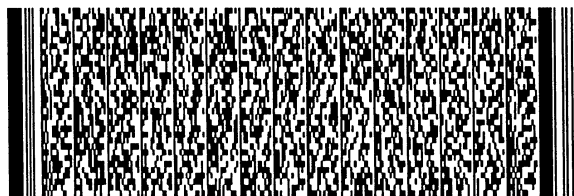
本發明人等現已發現，以此處所述之串聯反應器系統而言，吾人可提供反應器含有高濃度丙烯而無與所引述方法相關連之問題的進料。此種高濃度進料無需利用較低之氧氣：丙烯進料比及隨後添加氧氣及惰性氣體至第二階段以確保適當之化學計量即可達成。本申請人等也已藉由熱交換器取代冷卻方法而避開與通過固體床冷卻有關連之壓力降。

因此，此處所述即為一種自丙烯製備丙烯酸之新穎方法，其提供之優點如下：

(1) 經由在吸收塔中產生因為水較小致丙烯酸濃度較高之含水丙烯酸液流，而實現下游解瓶頸(debottle-necking)；

(2) 由於含水丙烯酸中冷凝之水較少，故此方法所產生的廢物也較少；及

(3) 由於增加之進料組合物抵銷增高之丙烯分壓，故反應器中之壓力降較低，因而可防止較高丙烯壓力所導致的



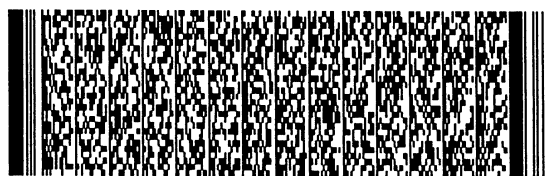
五、發明說明 (4)

較低丙烯酸選擇率。

在本發明之一方面中，其提供者為一種用於丙烯蒸氣相氧化成丙烯酸之方法，包含下列步驟：(A)將包含(i)7體積%以上之丙烯，(ii)氧氣，(iii)水蒸氣及(iv)其餘(包括大量之至少一種惰性氣體)之反應組合物加入反應器中；反應器包括配置於殼內，含有至少一種觸之眾多接觸管，其中反應器殼之內部含有至少一傳熱區，傳熱介質由此通過；及每一接觸管包含至少一個可進行自丙烯製備丙烯醛之反應區，(B)使反應物組合物與至少一反應區接觸以形成包含丙烯醛之混合產物氣體，(C)將包含丙烯醛之混合產物氣體在熱交換器中冷卻，(D)將包含丙烯醛之混合產物氣體加入第二反應器中；第二反應器包括配置於殼內，含有至少一種觸媒之眾多接觸管，其中反應器殼之內部含有至少一傳熱區，傳熱介質由此通過；及每一接觸管包含至少一個可進行自丙烯醛製備丙烯酸之反應區，及(E)使反應物組合物與至少一反應區接觸以形成包括丙烯酸之混合產物氣體。

本發明之方法將在此處參照圖1加以說明。

氧化過程係根據圖1說明如下：將空氣、蒸汽及丙烯加至反應器1中，並使彼等反應以形成含有丙烯醛之混合產物氣體。然後，將含有丙烯醛之混合產物氣體加至熱交換器2中，並予以冷卻。然後，將經冷卻含有丙烯醛之混合產物氣體加至反應器3中並使其反應以形成含有烯酸之混合產物氣體。然後，將含有丙烯酸之混合產物氣體加至吸收



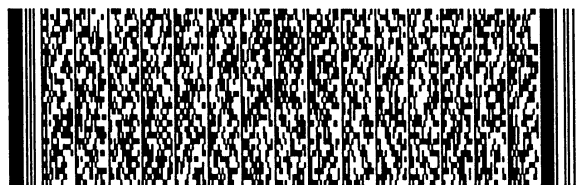
五、發明說明 (5)

器4中，在此與水接觸而形成丙烯酸液流。

所用丙烯可來自任何來源，且可為適合於丙烯酸產生蒸氣相氧化反應之任何等級。適當等級包括，但不限於，聚合物級（一般大於或等於99體積%丙烯），化學級（一般大於或等於94體積%丙烯）及煉油廠級（一般大於或等於60體積%）。在較佳具體例中，丙烯係化學級丙烯。化學級丙烯之使用有提供可燃性物質之附帶優點，如以雜質存在的丙烷。丙烷可提供系統更多的惰性氣體，但更重要的是，可提供不回收之吸收塔廢氣之部份熱/催化氧化或焚化所需之燃料。因此，丙烷雜質即與吸收塔廢氣一起進入熱/催化氧化器或焚化器中，並降低燃燒廢氣所需之額外燃料。一般而言，化學級丙烯含有高達6%之可燃性雜質，而煉油廠級丙烯則含有高達40%之可燃性雜質。

丙烯在反應物組合物中之存在量一般大於反應物組合物之7體積%。在一具體例中，丙烯之存在量係在反應物組合物之7.01至11，較佳7.01至9，更佳7.5至9體積%之範圍內。

反應組合物中之氧可由含有足以在以上反應式(I)及(II)中維持氧化反應之氧氣量之任何物質提供。適當實例包括，但不限於，空氣，富氧空氣，純氧，及純氧與至少一種惰性氣體之混合物，或其混合物。較佳氧氣源為空氣。一般而言，氧氣係以適合於滿足反應之化學計量需要之量存在於反應物組合物中。一般而言，所提供的氧氣量是在反應物組合物中可提供氧氣/丙烯比為1.6至



五、發明說明 (6)

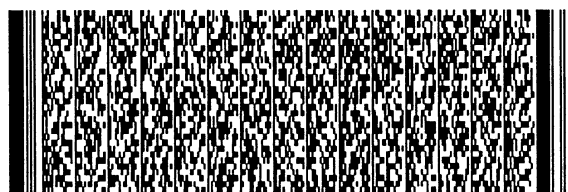
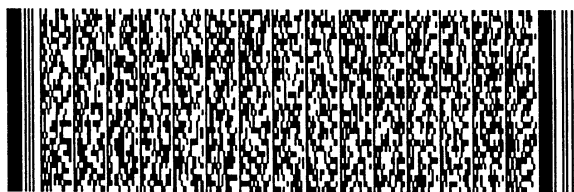
2.2:1.0，較佳為1.6至2.0:1.0之量。

反應組合物中之水蒸氣之存在量一般係在反應物組合物之10至40體積%，較佳15至25體積%之範圍內。

反應組合物所用惰性氣體可為對以上所述反應式(I)及(II)中氧化反應惰性之任何氣態物質或氣態物質之混合物。典型實例包括，但不限於，氮氣，二氧化碳，氬氣，氫氣，丙烷及一氧化碳，或其混合物。較佳惰性氣體為氮氣或氮氣與至少一種惰性氣體之混合物。惰性氣體一般構成反應物組合物中除丙烯，氧氣或水蒸氣外之大量其餘部份。一般而言，惰性氣體占反應物組合物其餘部份之50至99.9，較佳60至99.9體積%。

如上所述，反應組合物可視需要包括至少一種適合作為吸收塔廢氣熱氧化/焚化用之燃料之惰性氣體。此等惰性氣體燃料可以丙烯進料中雜質之一部份，以吸收塔廢氣之一部份或以純化學品提供。適當實例包括，但不限於，丙烷，乙烷，甲烷，丁烷，戊烷，或以上一或多種之混合物。較佳惰性氣體燃料為丙烷。一般而言，此種惰性燃料係以少量存在於不包括丙烯，氧氣及水蒸氣之反應物組合物之其餘部份。一般而言，惰性氣體燃料占總反應物進料組合物之0.001至49.9，較佳0.1至20體積%。

反應器1及3為殼式及多接觸管熱交換反應器。所用接觸管為一般已知且為本技藝所用者。接觸管可配置成本技藝已知之任何適當配置。此等適當配置已說明及揭示於例如美國專利4,256,783號，5,151,605號及DE 2,201,528號



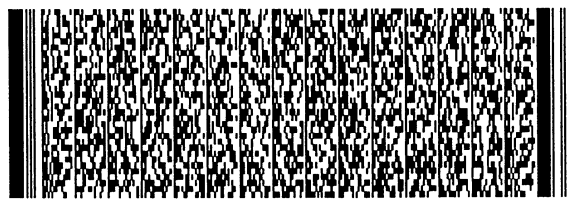
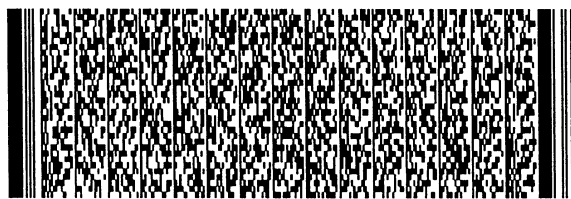
五、發明說明 (7)

中。接觸管頂部之第一層為稀釋劑物質，主要為陶磁球或柱。適當陶磁材料以及其他種材料包括，但不限於，以下一或多種：二氧化矽，碳化矽，氮化矽，硼化矽，硼氮化矽，氧化鋁(鋁土)，矽酸鋁(富鋁紅柱石)，鋼鋁石，硼矽酸鋁，金鋼砂，碳纖維，耐火纖維，氧化鋯，氧化釷，氧化鈣，氧化鎂，氧化鎂-矽酸鋁(重青石)及任何黏土基材料。適當稀釋劑物質可自例如Norton Chemical Process Products公司(Akron, Ohio)購得，為Denstone®系列之觸媒載體。

在通過稀釋物質時，反應物組合物係在進入反應區前被預熱至接近傳熱介質之溫度。在第一階段反應器中，反應區含有觸媒；可催化丙烯氧化成丙烯醛之觸媒與稀釋劑物質之混合物，或觸媒與稀釋劑物質之混合物中之至少一種。在第二反應器中，反應區含有觸媒，可催化丙烯醛氧化成丙烯酸之觸媒與稀釋劑物質之混合物，或觸媒與稀釋劑之混合物中之至少一種。

觸媒與稀釋劑物質之混合物活性上較純觸媒為低，因此使反應在高初始丙烯濃度下更冷且更易控制。觸媒稀釋量之測定係在熟諳本技藝者之能力內，且一般視，例如，所用特定觸媒以及觸媒壽命及過程操作條件而定。氣體流入管中時，溫度即隨著反應速度增高而提高，然後隨丙烯濃度降低而冷卻下來。

適合於丙烯蒸氣相催化氧化成丙烯醛及丙烯醛蒸氣相催化氧化成丙烯酸之任何觸媒皆可用於本發明之方法。此等

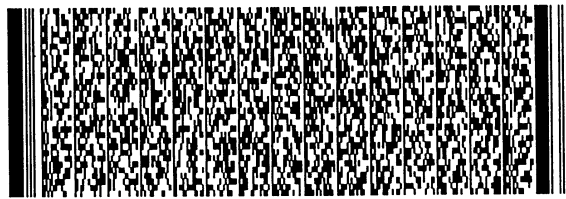
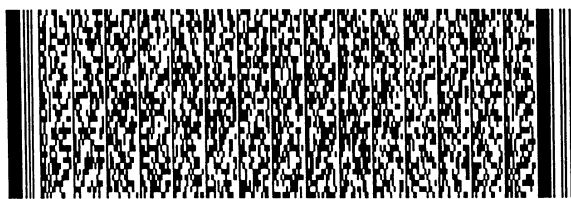


五、發明說明 (8)

觸媒已為本技藝所知且已說明於，例如，美國專利 3,775,474 號，3,893,951 號，3,954,855 號，4,075,127 號，4,365,087 號，4,873,368 號，5,144,091 號，5,177,260 號，5,198,578 號，5,264,625 號，5,739,391 號，5,739,392 號，WIPO 專利申請案 WO 97/36849，及加拿大專利申請案 2,114,681 號。

每一反應器之每一傳熱區皆有傳熱介質在其中循環，該傳熱介質係用以維持有效觸媒溫度分佈及因此反應溫度。維持所要觸媒溫度分佈係維持最適丙烯酸產率及使觸媒壽命最適化所必須。若反應溫度太高，更多之二氧化碳及一氧化碳即會形成而導致更低之產率。再者，觸媒在過高反應溫度下會更快速老化。當然，若溫度達到相當高，則會發生無法控制的偏失反應。若未予控制，則此種反應會導致觸媒被毀壞及/或有爆炸情況。若反應溫度太低。則轉化成丙烯醛之丙烯及轉化成丙烯酸之丙烯醛將較少，故產率將較低。若反應溫度過度低，則丙烯及/或丙烯醛向下游前進產生嚴重後果，如火災或爆炸。

傳熱介質係在每一反應器之傳熱區中循環，藉以在其在該特定區所接觸之接觸管部份將熱移除。第一階段反應器之傳熱區係維持於溫度 250 °C 至 450 °C，較佳 280 °C 至 380 °C 下；而第二階段反應器之傳熱區則維持於溫度 220 °C 至 450 °C，較佳 240 °C 至 360 °C 下。尖峯觸媒溫度係在傳熱介質溫度以上 20 °C 至 70 °C，且對傳熱介質溫度之變化極為敏感。一般而言，傳熱介質溫度提高 1 °C，尖峯觸媒溫度即提高



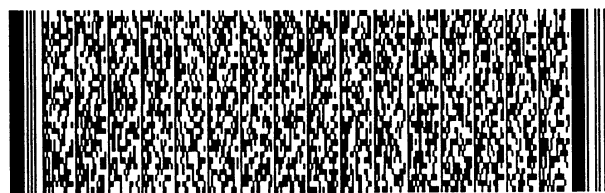
五、發明說明 (9)

2-3 °C。如本技藝所知。觸媒將在其老化時失去活性。為求彌補，反應溫度必須提高以維持丙烯醛及丙烯酸之生產於所要水準。

傳熱介質在反應器中可和流經反應器之反應物氣體流順流或逆流循環。較佳為，傳熱介質在反應器中與流經反應器之反應物氣體流逆流循環。美國專利4,256,783號，5,151,605號，5,739,391號及DE 2,201,528號說明及揭示接觸管固定床殼式反應器中之接觸管及擋板之配置，其可用於傳熱介質之順流，逆流，橫向及繞道流動，此等參考資料併於此以供參考其有關傳熱介質流動及完成該流動之反應器配置之教示。再者，應了解的是，擋板可配置成在擋板之間具有相等間隔，或在擋板之間具有可變間隔。

傳熱介質可為在本發明之條件下適用之任何傳熱介質。一般而言，傳熱介質係為鹽熔體，較佳為40至80，較佳50至70重量%硝酸鉀與60至20，較佳50至30重量%亞硝酸鈉之鹽熔體。在一替代具體例中，鹽熔體可包括硝酸鈉作為亞硝酸鈉或硝酸鉀之代替品，或硝酸鈉可為鹽熔體之額外組份。硝酸鈉，若有使用時，其存在量一般係高達總鹽組合物之20，較佳達10重量%。傳熱介質之其他實例包括傳熱油(含油物質及合成者兩者)，傳熱流體如苯基醚及聚苯，及低熔點金屬如鈉，錫，汞，以及各種金屬之低熔點合金。

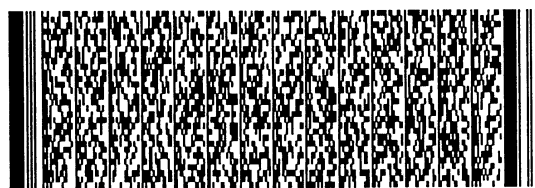
如上所述，在形成之後，丙烯酸即以塔吸收以形成含水丙烯酸液流。吸收可藉本技藝所知方法進行，如將包含丙



五、發明說明 (10)

烯酸之混合產物氣體由下向上加入吸收塔中，而將水，回收廢水，解吸廢水或其混合物自上向下加至塔中，以確保包含丙烯酸之混合產物氣體與在塔中向下流動之水/液體之間有良好接觸。包含丙烯酸之混合產物氣體一般係在200℃至400℃下加至吸收塔中。包含丙烯酸之混合產物氣體較佳係在250℃至350℃下加至吸收塔。吸收塔之溫度一般係自30℃至100℃。吸收塔之溫度較佳係自40℃至80℃。加至吸收塔之水可為自來水，去離子水，自該過程或其他過程回收之水，或其組合。加至吸收塔之水與反應器丙烯加料速度之比為自0.35:1至1.5:1。加至吸收塔之水與丙烯加料速度之比較佳為0.35至1。

吸收過程中必須使用抑制劑以防止聚合作用發生。適當抑制劑包括氫醌；4-甲氧基酚；4-2氧基酚；4-丙氧基酚；4-丁氧基酚；4-庚氧基酚；氫醌單苄基醚；1,2-二羥基苯；2-甲氧基酚；2,5-二氯氫醌；2,5-二-第三丁基氫醌；2-2醯基氫醌；氫醌單苯甲酸酯；二-第三丁基氮氧化物；二-第三戊基氮氧化物；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；4-2醯氧基-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-噁-3-氮雜醯基環戊-3-氧基；2,2,5,5-四甲基-3-吡咯-1-氧基-3-羧酸；



五、發明說明 (11)

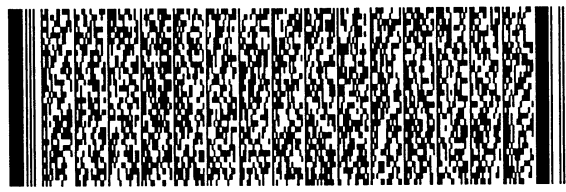
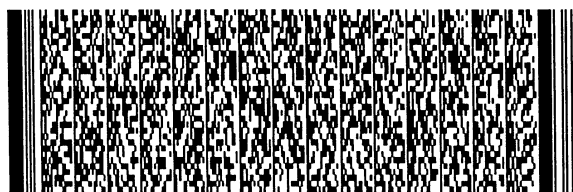
2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-八甲基-1, 4-二氮雜鹽基環己-1, 4-二氧基及其混合物。抑制劑一般係以100 ppm至1,000 ppm使用，以水與單體之總重為準。抑制劑可加至加進吸收塔之水中或可經由分開之抑制劑加料加入。在較佳具體例中，抑制劑係為300 ppm至700 ppm之氫醌，並在吸收塔頂以含水進料之一部份加入。

當以低丙烯進料方法形成時，含水丙烯酸液流中之丙烯酸濃度一般係自20至32重量%。當以本發明之高丙烯進料方法形成時，含水丙烯酸液流中之丙烯酸濃度則可自32至55重量%。此即稱為濃含水丙烯酸液流。高丙烯進料方法之效率較高是因為以相同或較小的設備可產生更多的丙烯酸。此方法之效率也較高，是因為所需要的料流進料較少，因此含水料流中的水也較少，產生的廢水也較少。

在一替代例中，濃含水丙烯酸液流可自不同氧化過程，如單一反應器過程獲得。

在一具體例中，濃含水丙烯酸液流係經純化。一般而言，濃含水丙烯酸液流係自吸收塔4底部流出，並送至輕餾份汽提塔5中，在此除去包括丙烯醛，丙醛，乙醛，甲醛，醋酸異丙酯等之輕餾份。經純化之濃含水丙烯酸液流然後進入分離及純化過程。

經純化之濃含水丙烯酸液流係自輕餾份汽提塔5流出並送至波氏萃取器(Podbielniak exfractors)6及卡爾(Karr)塔7中，在此丙烯酸被萃取進入有機溶劑中以形成有機丙烯酸萃取液流。因萃取之故，也形成萃餘液流。



五、發明說明 (12)

然後，有機丙烯酸萃取液流即進入萃取汽提塔8中，在此水及有機溶劑自塔頂除去，而含有大部份丙烯酸及醋酸之萃取汽提塔液流則自塔底除去。

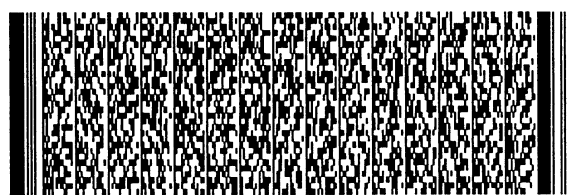
水及有機溶劑可分離成含水餾出物液物及甲苯/醋酸異丙酯之有機餾出物液流。有機餾出物液流可回收。含水餾出物液流及萃餘液流可送至萃餘液汽提塔9，在此彼等經蒸餾而產生廢水流及甲苯/醋酸異丙酯之回收流。

然後，萃取汽提塔液流即送至粗蒸餾塔10，在此醋酸自塔頂蒸餾出，而粗丙烯酸液流則自塔底移去。

來自粗蒸餾塔頂10之醋酸可送至醋酸蒸餾塔11，在此丙烯酸由塔底回送至粗丙烯酸蒸餾塔而醋酸則自塔頂流出。

現將提出純化過程之詳細說明。含水丙烯酸液流中之丙烯酸必須純化。第一次純化可經由利用輕餾份汽提塔5進行。輕餾份汽提塔可為蒸餾塔。輕餾份汽提塔係用以自含水丙烯酸液流除去丙烯醛，丙醛，乙醛，甲醛及醋酸異丙酯等。汽提氣體或蒸氣可由再沸器之內容物產生，或可為蒸汽，空氣，吸收塔廢氣或焚化爐煙道之氣體。或者，輕餾份汽提塔之塔底餾出物可再煮沸，或可利用空氣自含水丙烯酸汽提輕餾份。輕餾份汽提塔一般係在溫度80℃至100℃下及壓力100-200毫米汞柱，較佳160-200毫米汞柱下操作。自輕餾份汽提塔頂移除之丙烯醛及其他輕餾份可回送至反應器3以改進此方法之總產率。

含水丙烯酸可以鹼性化合物如，但不限於，氫氧化鈉，氫氧化鉀或碳酸鈣處理以反應除去馬來酸雜質。鹼性化合

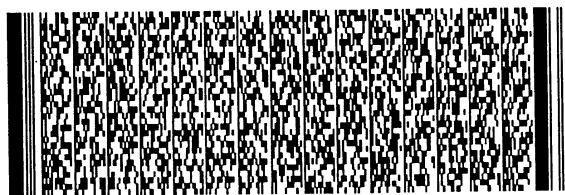
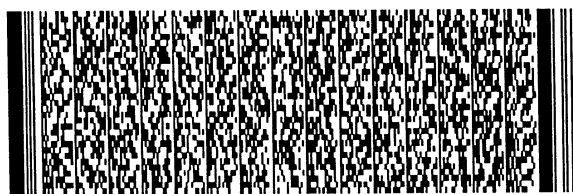


五、發明說明 (13)

物係以與馬來酸雜質之化學計量比加入。其他添加劑如噁唑啉衍生物可加至含水丙烯酸中以降低存在於粗丙烯酸產物中的醛含量。

含水丙烯酸液流在輕餾份汽提塔之後必須進一步純化。此係經由分離計劃完成。分離計劃之第一步驟可為自含水流萃取丙烯酸進入有機流。這可藉由利用本技藝所知之任何萃取設備來完成，包括但不限於，波氏萃取器6，卡爾塔7，或其組合。萃取器可利用重力或離心力將丙烯酸自含水流分離進入有機流。含水丙烯酸液流可送至萃取器中。有機溶劑或有機溶劑之混合物製得之有機流則與含水進料逆流加至萃取器中。在萃取器內，含水丙烯酸液流與有機流發生緊密混合，造成絕大部份的丙烯酸被萃取進入有機流中。萃取過程可在溫度 10°C 至 75°C 下操作。自3:1至0.8:1，較佳者，含水丙烯酸液流與有機流之加料速度之質量基礎比一般係1.5:1至0.8:1。有機溶劑與丙烯酸之比較佳為自2.9:1至3.3:1。

用於自含水丙烯酸液流萃取丙烯酸之適當有機溶劑包括醋酸異丁酯，醋酸正丙酯，甲基丙基酮，甲基異丁基酮，庚烷，甲苯，醋酸異丙酯及其混合物。甲苯與醋酸異丙酯之混合物為較佳。使用甲苯與醋酸異丙酯之混合物時，甲苯與醋酸異丙酯之比可自1:1至1:4。甲苯與醋酸異丙酯之比較佳為自1:2至1:3。萃取過程會產生一個液流。一液流稱為萃取液流且含有大部份丙烯酸及有機溶劑，以及少量醋酸及水。另一液流則稱為萃餘液流，其含大部份水，醋



五、發明說明 (14)

酸及少量有機溶劑。

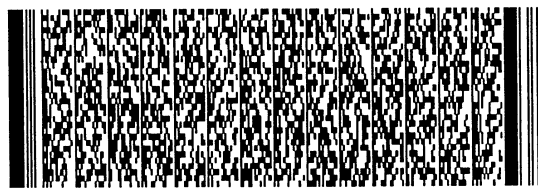
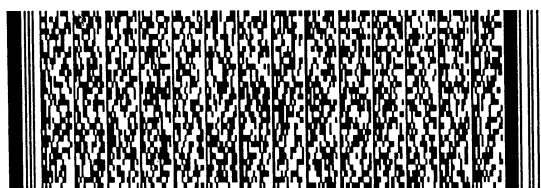
丙烯酸萃取液流中之丙烯酸可藉由將丙烯酸萃取液流送至萃取汽提塔8予以進一步純化。萃取汽提塔可為蒸餾塔。蒸餾塔可裝設篩盤。萃取汽提塔可用以進行丙烯酸萃取液流之共沸蒸餾，造成水及甲苯/醋酸異丙酯自塔頂移除而含大部份丙烯酸及醋酸之萃取汽提塔液流則自塔底移除。萃取汽提塔一般係在溫度60℃至110℃及壓力25毫米汞柱至75毫米汞柱下操作。萃取汽提塔較佳係在溫度80℃至95℃及壓力40毫米汞柱至60毫米汞柱下操作。

萃取汽提塔中必須使用額外抑制劑以防止聚合作用發生。因為萃取汽提塔可具有篩盤，故氣相抑制劑如n-苯基羥胺或其衍生物會很有用。液相抑制劑如有關吸收塔所說明者也會很有用。此外，吩噻吡("PTZ")可用以防止在液相中發生聚合作用。可用抑制劑量以氣相抑制劑而言，為自0.1 ppm至50 ppm，而以液相抑制劑而言，則為自1000 ppm至5000 ppm。

在較佳具體例中，氣相抑制劑係加至塔之再沸器及底盤，而液相抑制劑則係加至塔頂。

自萃取汽提塔頂移除之水及甲苯/醋酸異丙酯可分離成含水餾出物液流及甲苯/醋酸異丙酯之有機餾出物液流。甲苯/醋酸異丙酯液流可回送至萃取汽提塔以幫助共沸蒸餾及回送至萃取器，而含水液流則可回送至萃餘液汽提塔9。

萃餘液汽提塔9可為蒸餾塔。萃餘汽提塔接收來自萃取

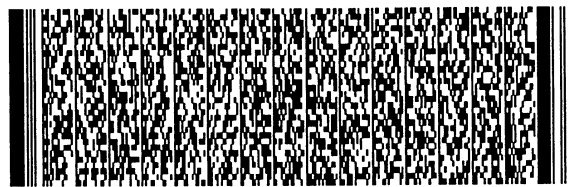
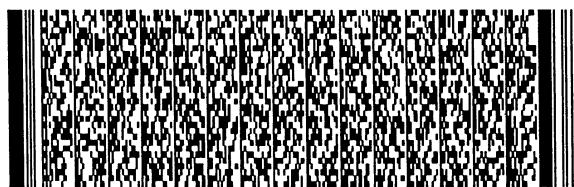


五、發明說明 (15)

過程之餘液流及來自萃取汽提塔之含水液流，並經由蒸餾分離這二種液流所含的有機溶劑。汽提氣體可由再沸器之內容物產生或可為蒸汽。萃餘液汽提塔一般係在溫度80℃至120℃及大氣壓下操作。萃餘液汽提塔較佳係在溫度95℃至110℃下操作。這會產生一廢水流及一甲苯/醋酸異丙酯回收流廢水流可回送至吸收塔作為水加料，或用以稀釋含水丙烯酸進料流，或可送至廢水處理場處理。甲苯/醋酸異丙酯可用以產生新抑制劑進料流或可回送至萃取步驟或萃取汽提塔。

含絕大部份丙烯酸之萃取汽提塔流可進一步加以純化，即將該液流送至至少一個粗丙烯酸蒸餾塔10及將富含醋酸之液流自塔頂蒸餾出，而同時自塔底移除粗丙烯酸液流。所謂粗丙烯酸液流係意指含有約97%丙烯酸及至少以下一種雜質之組合物：醋酸，丙酸， β -丙烯氧基丙酸，水，糠醛，苯醛，馬來酸，馬來酸酐及原銀蓮花素。粗丙烯酸塔一般係在溫度70℃至110℃及壓力30毫米汞柱至60毫米汞柱下操作。粗丙烯酸塔較佳係在溫度80℃至100℃及壓力40毫米汞柱至50毫米汞柱下操作。使用第二粗丙烯酸塔時，其可在與第一粗丙烯酸塔相同之條件下操作。

來自粗丙烯酸塔頂之富含醋酸液流可送至醋酸蒸餾塔11，丙烯酸由塔底回送至粗丙烯酸塔而醋酸則自塔頂逸出。醋酸塔一般係在溫度80℃至120℃及壓力30毫米汞柱至60毫米汞柱下操作。醋酸塔較佳係在溫度85℃至105℃及壓力40毫米汞柱至50毫米汞柱下操作。視情況，分離計



五、發明說明 (16)

劃中可包括第二粗丙烯酸塔及醋酸塔。

有必要使用額外抑制劑以防止在至少一個粗丙烯酸塔及醋酸塔中發生聚合作用。如上所討論，適當抑制劑包括液相抑制劑如吸收塔水所用者，而以正苯基羥胺作為氣相抑制劑。上述正-苯基羥胺抑制劑之量適用於此。正-苯基羥胺可在至少一個粗丙烯酸塔之塔底以及醋酸塔之塔底加入。液相抑制劑之量可自1 ppm至1000 ppm，視丙烯酸加至塔之加料速度而定。液相抑制劑可在至少一個粗丙烯酸塔之塔頂以及醋酸塔之塔頂加入。

在整個本說明書及申請專利範圍中，除非另有註明，否則所指百分比皆以莫耳體積計而全部溫度皆為攝氏度。

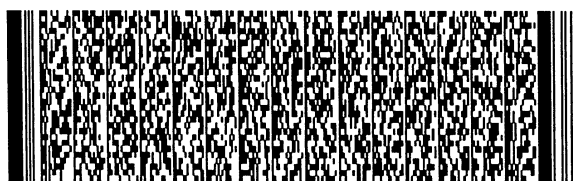
也應了解的是，為本說明書及申請專利範圍之用，此處所引述的範圍及比率界限皆可合併。例如，若某一特定參數所引述之範圍為1-20及5-15，則應了解為1-15或5-20之範圍也涵蓋在內。

在整個本說明書及申請專利範圍中，"水蒸氣"及"蒸汽"二詞應了解為同義詞。

同時，"大量"一詞應了解為意指大於總組合物之50體積%以上。"少量"一詞應了解為意指小於總組合物之50體積%以下。

此處所用"順流"一詞係表示分開之不同流動物料之流動係以幾乎完全相同的一般方向前進，不管有無任何改變如蜿蜒，橫越或徑向流動。

此處所用"逆流"一詞係表示分開之不同流動物料之流動



五、發明說明 (17)

係以幾乎完全相反的一般方向前進，不管有無任何改變如蜿蜒，橫越或徑向流動。

此處所用"惰性"一詞係表示該特定物料不參與此處所揭示之丙烯酸反應系統，不受其影響及/或在其中無活性。因此，如丙烷之物料在其他系統中很容易反應及燃燒，但在本發明之反應系統中則被認為是惰性。

丙烯酸轉化率%=(#所轉化丙烯莫耳數/#所用丙烯莫耳數)
×100。

丙烯酸選擇率%=(#所產生丙烯酸莫耳數/#所反應丙烯莫耳數)×100。

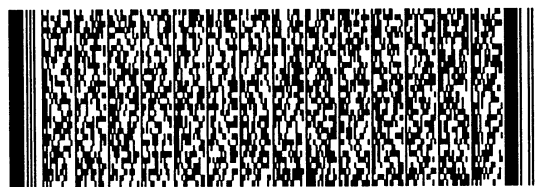
丙烯酸產率=(#所產生丙烯酸莫耳數/#所用丙烯酸莫耳數)×100。

丙烯醛產率=(#所產生丙烯醛莫耳數/#所用丙烯莫耳數)
×100。

以下實例係供本發明說明之用

實例1

將含有7.02體積%化學級丙烯，足以維持氧/丙烯比於1.84之一定量空氣及蒸汽及30.8體積%水蒸氣之組合物加至殼管式反應器之接觸管中。將反應物加進第一階段接觸管，其中填滿ACF-2觸媒(可自日本大阪Nippon Shokubai公司購得)；並將包括丙烯醛之混合產物氣體通過經鹽冷卻之熱交換器。將經冷卻之混合產物氣體加至填滿ACS-6觸媒(可自Nippon Shokubai公司購得)之第二階段接觸管。丙烯醛在階段一之形成反應係在鹽溫度維持於320至



五、發明說明 (18)

330 °C 下進行，而丙烯酸在階段二之形成反應係在鹽溫度維持於280至290 °C 下進行一段14977小時之試驗時間。將含丙烯酸之產物氣體引入吸收塔中以獲得具有平均濃度31.7重量%之含水丙烯酸產物溶液。

此實例顯示丙烯進料為7.02%時，含水丙烯酸液流中丙烯酸之濃度。

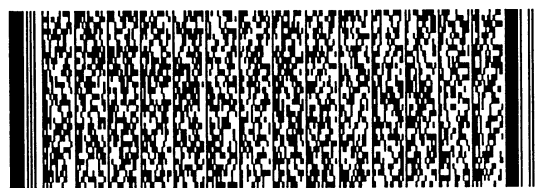
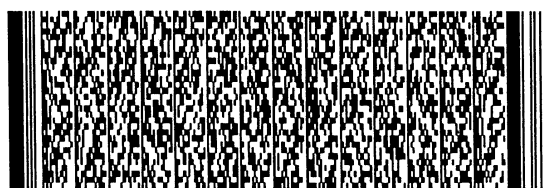
實例2

將含7.89體積%化學級丙烯，足以維持氧/丙烯比於1.86之一定量空氣及蒸汽及21.5體積%水蒸氣之進料組合物加至殼管式反應器之接觸管中。將反應物引入填滿如實例1所述ACF-2觸媒及ACS-6觸媒之接觸管中。階段一之丙烯醛形成反應係在鹽溫度維持於320至330 °C 下進行，而階段二之丙烯酸形成反應則係在鹽溫度維持於280至290 °C 下進行一段16285小時之試驗時間。將含丙烯酸之產物氣體送入吸收塔以獲得具有平均濃度40.7重量%之含水丙烯酸產物溶液。

本實例顯示，丙烯進料為7.02%提高至7.89%時，含水丙烯酸液流中丙烯酸之濃度即由31.7%增高到40.7%。此點很重要，因為丙烯進料稍微提高即可大幅降低本方法所產生的廢水。

實例3

本發明之純化方法係集中於利用液-液萃取及共沸蒸餾法自醋酸及水分離丙烯酸。此方法之效率係以粗丙烯酸塔底餾出物液流之丙烯酸回收率測量。丙烯酸之損失會發生



五、發明說明 (19)

在萃取之萃餘液流中及共沸蒸餾塔之含水餾出物中。

將含37.7重量%丙烯酸，2.2重量%醋酸及60重量%水之含水混合物與含70.7重量%丙烯酸異丙酯，28.8重量%甲苯，0.2重量%醋酸及0.3重量%水之回收溶劑混合物於圖1所述之液-液萃取器中接觸。所得萃取液流含20.99重量%丙烯酸，而萃餘液流則含0.40重量%丙烯酸。單次通過之萃取產率為95.96%。

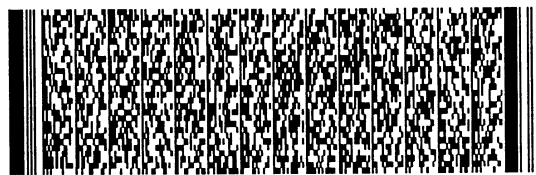
將萃取混合物送至共沸蒸餾塔以自萃取液流除去水，醋酸異丙酯及甲苯，如圖1所示。萃取汽提塔底餾出物含有96.38重量%丙烯酸，3.09重量%醋酸，0.01重量%水，908 ppm 醋酸異丙酯及98 ppm 甲苯。將萃取汽提塔底餾出物液流引入圖1所述二個粗丙烯酸蒸餾塔中，而這些塔之塔底產物含有平均濃度96.8重量%之丙烯酸。將粗丙烯酸塔之餾出物液流送至醋酸移除塔，而餾出物液流含有平均濃度90.84重量%之醋酸，如圖1所示。

結果

以粗塔底餾出物中之丙烯酸與萃取進料中之丙烯酸之比界定之總產率在本實例為94.4%。本實例顯示本純化方法，在含水丙烯流中之最初丙烯酸濃度為37.7%，效率極佳。

實例4

將含44.66重量%丙烯酸，2.67重量%醋酸及52.66重量%水之含水混合物與含70.17重量%醋酸異丙酯，28.83重量%甲苯，0.39重量%醋酸及0.31重量%水之回收溶劑混合物於



五、發明說明 (20)

圖1 所述液-液萃取器中接觸。所得萃取液流含23.20 重量% 丙烯酸，而萃餘液流則含0.45 重量% 丙烯酸。單次通過之萃取產率為96.0%。

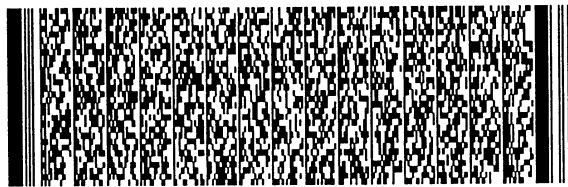
將萃取混合物送至共沸蒸餾塔以自萃取液流除去水，醋酸異丙酯及甲苯，如圖1 所示。萃取汽提塔底物含95.42 重量% 丙烯酸，2.96 重量% 醋酸，0.03 重量% 水，1122 ppm 醋酸異丙酯及65 ppm 甲苯。將萃取汽提塔底物引入圖1 所示二個粗丙烯酸蒸餾塔，而這些塔之塔底產物含平均濃度96.6 重量% 之丙烯酸。將粗丙烯酸塔之餾出物液流引入醋酸移除塔中，而餾出物液流含有平均濃度90.41 重量% 之醋酸，如圖1 所示。

結果

以粗塔底餾出物中之丙烯酸與萃取進料中之丙烯酸之比界定之總產率在本實例為95.3%。本實例顯示本發明之純化方法可提高通過量而不犧牲效率。含水丙烯酸中之丙烯酸濃度由37.7% 提高至44.7%，但純化方法仍產生相同之單次通過萃取產率，而總產率未被犧牲。

實例5- 提高之有機液流與含水丙烯酸液流之比

將含42.40 重量% 丙烯酸，2.20 重量% 醋酸及53.40 重量% 水之含水混合物與含69.66 重量% 醋酸異丙酯，28.68 重量% 甲苯，0.40 重量% 醋酸，0.11 重量% 丙烯酸及1.12 重量% 水之回收溶劑混合物於圖1 所述之液-液萃取器中接觸。所進行之萃取係在溶劑與丙烯酸質量比為3.05 下進行。萃取液流含21.45 重量% 丙烯酸，1.26 重量% 醋酸，6.55 重量% 水，



五、發明說明 (21)

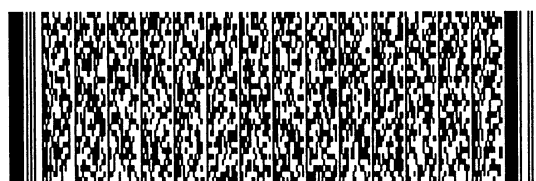
46.03 重量% 醋酸異丙酯及18.95 重量% 甲苯。萃餘液流含有0.07 重量% 丙烯酸，0.45 重量% 醋酸及92.92 重量% 水。萃取液流之溫度為17℃，而萃餘液流之溫度為28℃。萃取中單次通過之丙烯酸回收效率為98.7%。

將萃取混合物送至共沸蒸餾塔以自萃取液流除去水，醋酸異丙酯及甲苯，如圖1所示。萃取汽提塔底餾出物含96.74 重量% 丙烯酸，2.36 重量% 醋酸，0.83 重量% 丙烯酸二聚物，0.01 重量% 水，0.024 重量% 醋酸異丙酯及40 ppm 甲苯。分離係在50 毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度86℃下進行。

將來自萃取汽提塔之餾出物液流於重力分離器中於8℃下分離成兩相。將有機相回送至萃取並將含水相送至萃餘液汽提塔以供回收醋酸異丙酯及甲苯。萃餘液汽提塔係以平均填充溫度99.6℃及在壓力760 毫米絕對下操作。

將萃取汽提塔底餾出物液流引入如圖所述之二個粗丙烯酸蒸餾塔中，而這些塔之塔底產物含平均濃度97.95 重量%之丙烯酸，0.037 重量%之醋酸，1.97 重量%之丙烯酸二聚物。分離係在45 毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度85℃下進行。

將粗烯酸塔之餾出物液流送至醋酸移除塔，而該餾出物液流含有平均濃度92.21 重量%之醋酸，3.11 重量%之丙烯酸，4.06 重量%之水，0.69 重量%之醋酸異丙酯及0.09 重量%之甲苯，如圖1所示。分離係在45 毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度為90℃下進行。



五、發明說明 (22)

將來自醋酸移除塔之塔底液流回送至粗塔以提供額外純化用之互換(interchange)。純化方法之總產率一定義粗塔底餾出物中之丙烯酸與萃取加料中之丙烯酸之比一在本實例為96.2%。

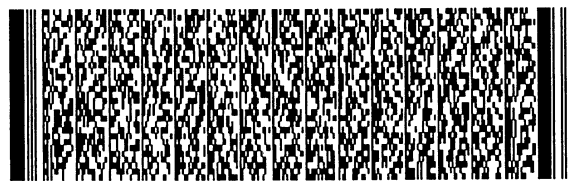
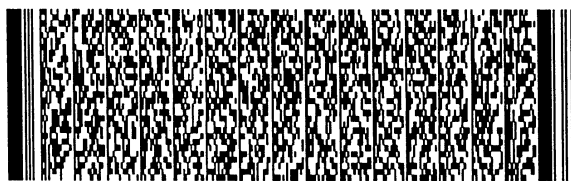
結果

本實例顯示在萃取步驟中改變有機液流與含水丙烯酸液流之比之效果。萃取中單次通過之丙烯酸回收效率為98.7%，較之以下比較實例改良2.2%。

實例6(比較)

將含42.85重量%丙烯酸，2.57重量%醋酸及52.58重量%水之含水混合物與含68.46重量%醋酸異丙酯，29.67重量%甲苯，0.96重量%醋酸，0.41重量%丙烯酸及0.33重量%水之回收溶劑混合物於圖1所述之液-液萃取器中接觸。所進行之萃取係在溶劑與丙烯酸比為2.67下進行。萃取液流含25.41重量%丙烯酸，1.54重量%醋酸，7.62重量%水，46.27重量%醋酸異丙酯及20.30重量%甲苯。萃餘液流含有0.59重量%丙烯酸，1.18重量%醋酸2.59重量%醋酸異丙酯，0.04重量%甲苯及93.88重量%水。萃取液流之溫度為14℃，而萃餘液流之溫度為28℃。萃取中單次通過之丙烯酸回收效率為96.5%。

將萃取混合物送至共沸蒸餾塔以自萃取液流除去水，醋酸異丙酯及甲苯，如圖1所示。萃取汽提塔底餾出物含95.37重量%丙烯酸，3.62重量%醋酸，0.96重量%丙烯酸二聚物，0.01重量%水，290 ppm重量%醋酸異丙酯及20 ppm



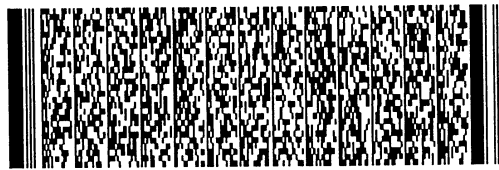
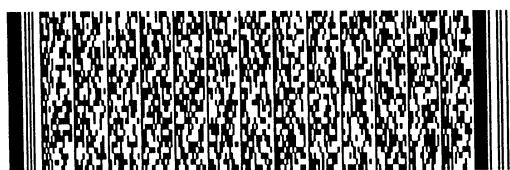
五、發明說明 (23)

甲苯。分離係在50毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度88℃下進行。

將來自萃取汽提塔之餾出物液流於重力分離器中於8℃下分離成兩相。將有機相回送至萃取並將含水相送至萃餘液汽提塔以供回收醋酸異丙酯及甲苯。萃餘液汽提塔係以平均填充溫度99.7℃及在壓力760毫米絕對下操作。

將萃餘液汽提塔底餾出物液流引入如圖所述之二個粗丙烯酸蒸餾塔中，而這些塔之塔底產物含平均濃度96.82重量%之丙烯酸，0.097重量%之醋酸，2.23重量%之丙烯酸二聚物。分離係在45毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度85℃下進行。

將粗烯酸塔之餾出物液流送至醋酸移除塔，而該餾出物液流含有平均濃度95.01重量%之醋酸，3.51重量%之丙烯酸，1.48重量%之醋酸異丙酯如圖1所示。分離係在45毫米汞柱絕對壓力及塔底溫度為90℃下進行。將來自醋酸移除塔之塔底液流回送至粗塔以提供額外純化用之互換。純化方法之總產率-定義為粗塔底餾出物中之丙烯酸與萃取加料中之丙烯酸之比-在本實例為94.6%。

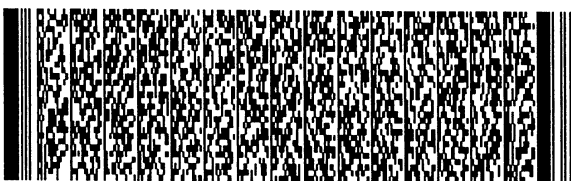


四、中文發明摘要 (發明之名稱：自丙烯製備及純化丙烯酸之產量獲得改善之方法)

本發明係有關於一種自丙烯製備丙烯酸之改良方法，其使用串聯反應器並利用增加量之丙烯反應物，藉以提供增加之產能及通過量。也揭示一種純化丙烯酸之改良方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING AND PURIFYING ACRYLIC ACID FROM PROPYLENE HAVING IMPROVED CAPACITY)

This invention relates to an improved process for preparing acrylic acid from propylene using a tandem reactor and utilizing an increased amount of propylene reactant, thereby providing increased capacity and throughput. An improved process for purifying acrylic acid is also disclosed.



圖式

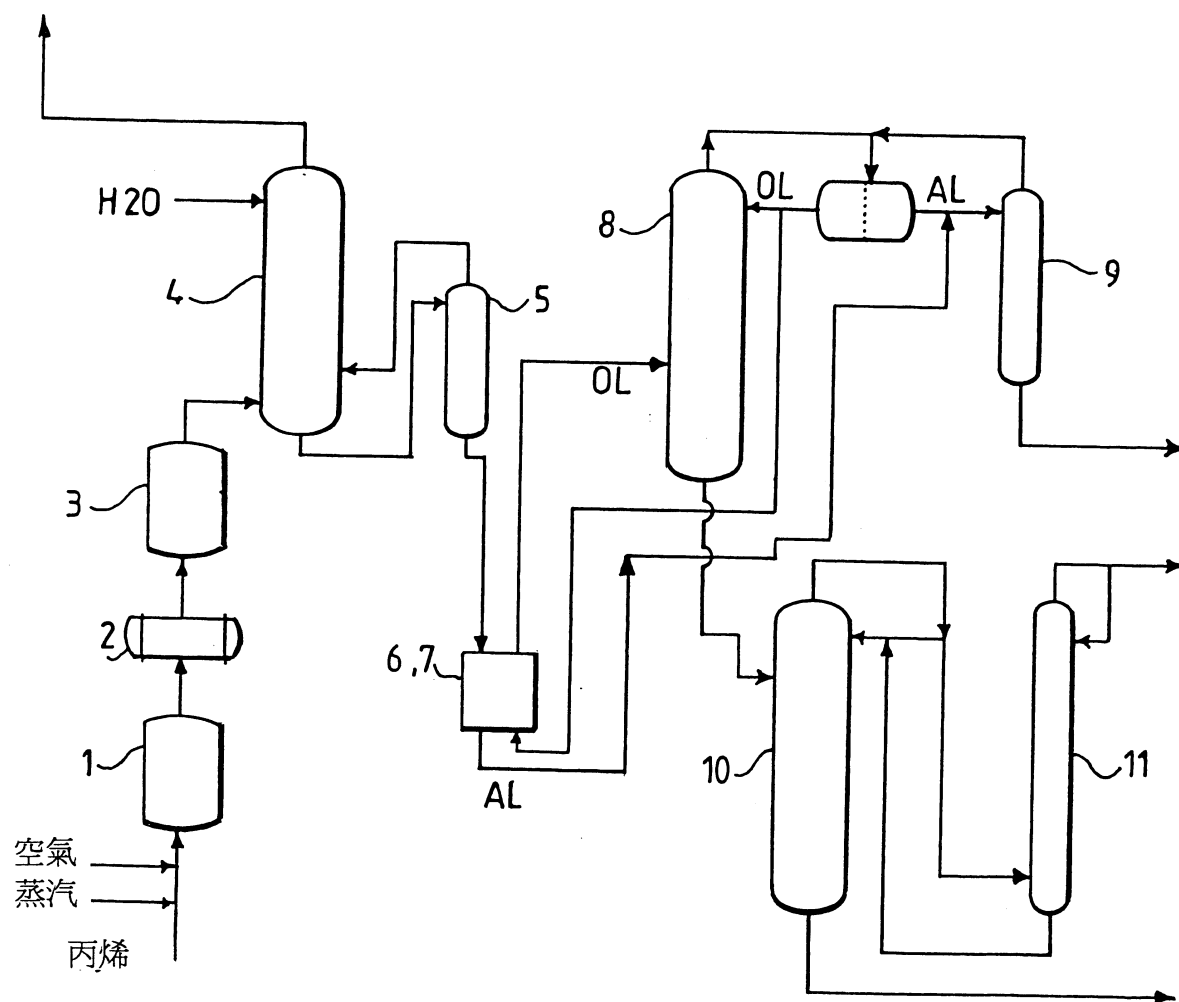


圖1

圖式簡單說明

圖式簡單說明

圖1 為顯示根據本發明之方法的示意圖，其中

- 1 代表反應器；
- 2 代表熱交換器；
- 3 代表反應器；
- 4 代表吸收器；
- 5 代表輕餾份；
- 6 代表波氏萃取器；
- 7 代表卡爾塔；
- 8 代表萃取汽提塔；
- 9 代表萃餘液汽提塔；
- 10 代表粗製物塔；及
- 11 代表醋酸蒸餾塔。



六、申請專利範圍

1. 一種自丙烯製備及純化丙烯酸之方法，其包含下列步驟：

(A) 將包含：(i) 7 體積% 以上之丙烯，(ii) 氧氣，(iii) 水蒸氣及(iv) 其餘(包括大量之至少一種惰性氣)之反應物組合物加至反應器中；該反應器包括配置於殼內，含有至少一種觸媒之眾多接觸管，其中反應器殼之內部含有至少一個可供傳熱介質通過之傳熱區，及每一接觸管包含至少一個可進行自丙烯製備丙烯醛之反應區，

(B) 使該反應物組合物與至少一個反應區接觸以形成包含丙烯醛之混合產物氣體，

(C) 將包含丙烯醛之混合產物氣體於熱交換器中冷卻，

(D) 將經冷卻包含丙烯醛之混合產物氣體加至第二反應器中；該第二反應器包括配置於殼內，含有至少一種觸媒之眾多接觸管，其中反應器殼之內部含有至少一個可供傳熱介質可通過之傳熱區，及每一接觸管包含至少一個可實行自丙烯醛製備丙烯酸之反應區，及

(E) 使包含丙烯醛之混合產物氣體與至少一個反應區接觸以形成包含丙烯酸之混合產物氣體；

其中包含丙烯酸之混合產物氣體在吸收塔中經水及至少一種聚合作用抑制劑吸收以形成含有32%至55重量%丙烯酸之含水丙烯酸液流；該方法進一步包含純化丙烯酸，其中純化步驟包含將含水丙烯酸液流送至輕餾份汽提塔以自含水丙烯酸液流除去輕餾份，



六、申請專利範圍

使來自輕餾份汽提塔之含水丙烯酸液流與選自甲苯，醋酸異丙酯及其組合之有機液流於至少一個萃取器中接觸以產生萃取液流及萃餘液流，

將萃取液流加至包含再沸器及具上及下盤之塔之萃取汽提塔，其中蒸氣相聚合作用抑制劑係加至再沸器及塔之下盤，而液相聚合作用抑制劑則係加至塔頂，及其中產生水及甲苯/醋酸異丙酯液流與萃取汽提塔液流，

萃餘液流係加至萃餘汽提塔以產生廢水流及甲苯/醋酸異丙酯回收流，

將萃取汽提塔液流加至至少一個粗丙烯酸蒸餾塔以自塔頂產生醋酸液流，及粗丙烯酸液流，及

將水及甲苯/醋酸異丙酯液流分離成甲苯/醋酸異丙酯液流，其視需要再回送至萃取汽提塔，及含水液流，其視需要再回送至萃餘汽提塔。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中有機液流與含水丙烯酸液流之比為2.9:1至3.3:1。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中純化步驟進一步包含：將醋酸液流加至醋酸蒸餾塔中以自塔頂產生醋酸，並將塔底之丙烯酸回送至粗丙烯酸塔，及將廢水加至不同丙烯酸製造裝置之吸收塔中。

4. 一種用於純化濃含水丙烯酸液流之方法，包含：

將濃含水丙烯酸液流加至輕餾份汽提塔以自濃含水丙烯酸液流移除輕餾份，

使來自輕餾份汽提塔之含水丙烯酸液流與選自甲苯，



六、申請專利範圍

醋酸異丙酯及其組合之有機液流於至少一個萃取器中接觸以產生萃取液流及萃餘液流，

將萃取液流加至包含再沸器及具上及下盤之塔之萃取汽提塔，其中蒸氣相聚合作用抑制劑係加至再沸器及塔之下盤，而液相聚合作用抑制劑則係加至塔頂，及其中產生水及甲苯/醋酸異丙酯液流與萃取汽提塔液流，

萃餘液流係加至萃餘汽提塔以產生廢水流及甲苯/醋酸異丙酯回收流，

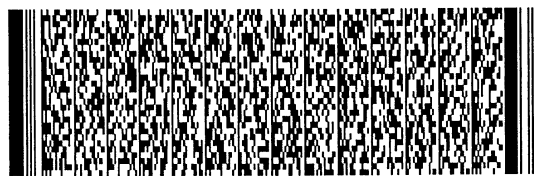
將萃取汽提塔液流加至至少一個粗丙烯酸蒸餾塔以自塔頂產生醋酸液流，及粗丙烯酸液流，及

將水及甲苯/醋酸異丙酯液流分離成甲苯/醋酸異丙酯液流，其視需要再回送至萃取汽提塔，及含水液流，其視需要再回送至萃餘汽提塔。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中有機液流與含水丙烯酸液流之比為2.9:1至3.3:1。

6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中純化步驟進一步包含：將醋酸液流加至醋酸蒸餾塔中以自塔頂產生醋酸，並將塔底之丙烯酸回送至粗丙烯酸塔，及將廢水加至不同丙烯酸製造裝置之吸收器中。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中純化步驟進一步包含：藉由將自苯胺，甲苯胺異構物，苯胺異構物，胼及其衍生物，或其組合所組成之族群中所選出之化合物加至粗丙烯酸以形成一混合物，將該混合物蒸餾及自塔底取出純丙烯酸。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中熱交換介質係與反應物組合物逆流通過第一反應器之傳熱區。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中熱交換介質係與反應物組合物順流通過第一反應器之傳熱區。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中熱交換介質係與反應物組合物逆流通過第二反應器之傳熱區。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中熱交換介質係與反應物組合物順流通過第二反應器之傳熱區。

