



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I458704 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：098108602

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 17 日

(51) Int. Cl. : C07C57/065 (2006.01)

C07C57/07 (2006.01)

C07C57/075 (2006.01)

B01J19/24 (2006.01)

(30) 優先權：2008/03/20 德國

102008000787.0

(71) 申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：葛洛普 優多 GROPP, UDO (DE)；索尼曼 史戴芬尼 SOHNEMANN, STEFANIE (DE)；普羅茲曼 吉都 PROTZMANN, GUIDO (DE)；梅茲 湯瑪士 MERTZ, THOMAS (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200306973A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：4 共 33 頁

(54) 名稱

甲基丙烯酸之純化方法

PROCESS FOR PURIFYING METHACRYLIC ACID

(57) 摘要

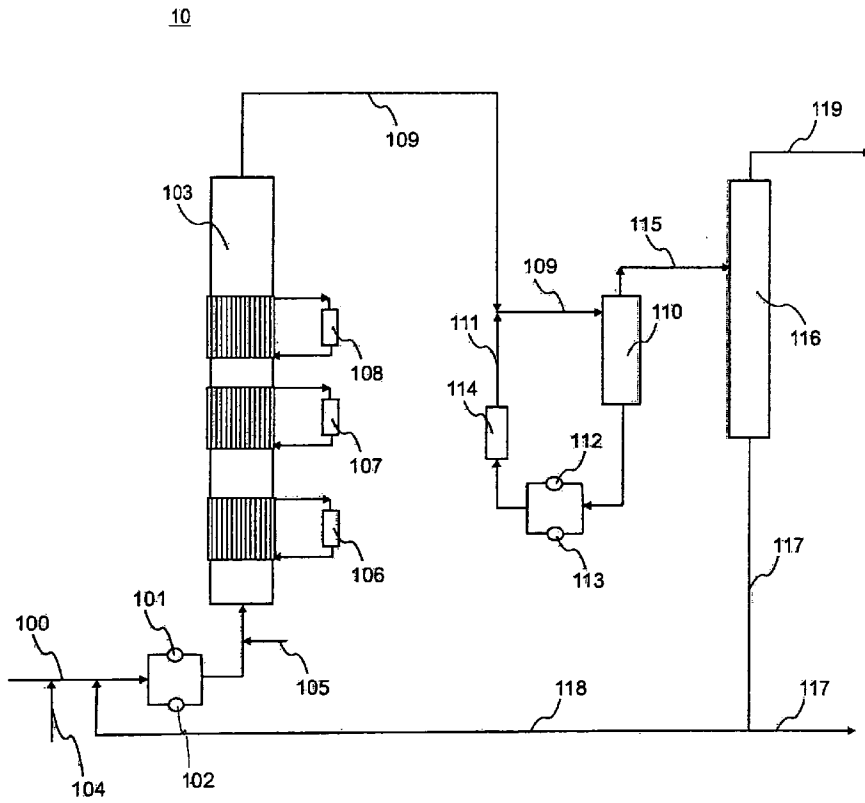
本發明關於一種純化甲基丙烯酸之方法，其中以甲基丙烯醯胺與水反應所獲得的反應混合物係藉由與水性介質混合而冷卻及接著通入相分離器。

本發明進一步敘述一種執行根據本發明的方法之系統。

The present invention relates to a process for purifying methacrylic acid, wherein the reaction mixture obtained by a reaction of methacrylamide with water is cooled by mixing with an aqueous medium and then passed into a phase separator.

The present invention further describes a system for performing the process according to the invention.

圖 1



- 10 . . . 系統
- 100 . . . 醃胺傳送管線
- 101 . . . 幫浦
- 102 . . . 幫浦
- 103 . . . 管狀反應器
- 104 . . . 管線
- 105 . . . 管線
- 106 . . . 熱交換器
- 107 . . . 熱交換器
- 108 . . . 熱交換器
- 109 . . . 管線
- 110 . . . 第一個相分離器
- 111 . . . 管線
- 112 . . . 幫浦
- 113 . . . 幫浦
- 114 . . . 熱交換器
- 115 . . . 管線
- 116 . . . 第二個相分離器
- 117 . . . 管線
- 118 . . . 管線
- 119 . . . 管線

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：98108602

※申請日：98年03月17日

※IPC分類：C07C 57/65 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 57/09 (2006.01)

甲基丙烯酸之純化方法

C07C 57/075 (2006.01)

Process for purifying methacrylic acid

B01J 19/24 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明關於一種純化甲基丙烯酸之方法，其中以甲基丙烯醯胺與水反應所獲得的反應混合物係藉由與水性介質混合而冷卻及接著通入相分離器。

本發明進一步敘述一種執行根據本發明的方法之系統。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for purifying methacrylic acid, wherein the reaction mixture obtained by a reaction of methacrylamide with water is cooled by mixing with an aqueous medium and then passed into a phase separator.

The present invention further describes a system for performing the process according to the invention.

四、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：

- 10：系統
- 100：醃胺傳送管線
- 101：幫浦
- 102：幫浦
- 103：管狀反應器
- 104：管線
- 105：管線
- 106：熱交換器
- 107：熱交換器
- 108：熱交換器
- 109：管線
- 110：第一個相分離器
- 111：管線
- 112：幫浦
- 113：幫浦
- 114：熱交換器
- 115：管線
- 116：第二個相分離器
- 117：管線
- 118：管線
- 119：管線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種純化甲基丙烯酸之方法及一種執行此方法之系統。

【先前技術】

很久以來已知用於製備甲基丙烯酸之方法。慣用的程序在於烴氣體之受控的氧化反應，該烴氣體是例如丙烯或丁烯。此方法的缺點為藉此所獲得的產率以整體來看相當低。

另外，甲基丙烯酸可藉由甲基丙烯醯胺與水之反應而獲得。此方法主要敘述於 US 7,253,307 中。根據此公告案，甲基丙烯醯胺與水之反應可在攪拌槽反應器或管狀反應器中進行。較佳的是在 3.65 至 7.70 巴之壓力範圍下及 50 至 210℃ 之溫度範圍下執行反應。所得反應混合物係以熱交換器冷卻及通入相分離器中。水相在此從有機相分離。接著從有機相分離出所欲產物。

在 US 7,253,307 中所述用於製備甲基丙烯酸之方法已導致高產率以及高純度。然而，甲基丙烯酸為化學工業中一重要的產品，其適任許多重要產品的起始材料。因此，最大產率（特別高的純度以及低製造成本）為此一重要產品之製備方法取得經濟成就所必要的。甚至關於產率、系統使用壽命或類似之方法特性的相對少許改進亦會導致關於廢棄物體積及製備成本的顯著改進。

【發明內容】

有鑑於先前技藝，因此本發明的目的係提供一種製備或純化甲基丙烯酸之方法，其可以特別簡單且不貴的方式執行。在此方法中尤其增加產率、純度及用於製備甲基丙烯酸之系統的使用壽命。另外，不希望的副產物形成減至最少。因此，本發明進一步的目的係提供一種用於製備甲基丙烯酸之系統，其能夠以非常的低成本生產甲基丙烯酸。

這些目的，及未明確陳述但以引介方式從本文所討論之關係立即可明白或可識別的另外目的，係藉由具有申請專利範圍第 1 項之所有特性的方法達成。根據本發明的方法之適當修改在附屬項中受到保護。關於執行此方法之系統，申請專利範圍第 21 項提供受關注之問題的解決辦法。

本發明據此提供一種純化甲基丙烯酸之方法，其特徵在於由甲基丙烯醯胺與水反應所獲得的反應混合物係藉由與水性介質混合而冷卻及接著通入相分離器中。

由於這些對策，可能出乎意外地提供一種用於製備或純化甲基丙烯酸之方法，其具有特別顯著的性質輪廓。經由根據本發明的方法可能出乎意外地以特別簡單、安全且低成本方式製備甲基丙烯酸。在此方法中，尤其有可能增加產率、純度及用於製備甲基丙烯酸之系統的使用壽命。此外，不希望的副產物形成可藉由本發明方法而減至最少。

。用於執行本發明方法的較佳系統係以不直接的可預見方式達成對所述及優勢之貢獻。

根據本發明，甲基丙烯酸係藉由甲基丙烯醯胺與水之反應而獲得。此反應可稱為水解反應或皂化反應。

反應可以分批或連續地進行，例如在管狀反應器中或攪拌槽反應器中。在本發明特別的觀點中，反應可在管狀反應器中連續地進行。術語“連續”及“管狀反應器”為技術領域中所知。應瞭解連續反應尤其意謂在延長期間中加入反應物及從反應混合物移除產物之反應。管狀反應器包含至少一個其中可進行反應的管狀區。這些反應器通常具有一種相對簡單的結構，所以資金成本比較低。

壓力差較佳地可存在於管狀反應器內的反應混合物流動方向上。此壓力差尤其可經由在管狀反應器內互相隔開（例如，以閘）之不同的子區域而達成。在本發明較佳的具體例中，此性質可藉由液體靜壓力產生，在此例子中，反應混合物在流動方向上通過高度差。

較佳地存在於管狀反應器的反應物入口與產物出口之間的壓力差就其本身而言不重要，雖然出乎意外的優勢明確地展現在高壓力差的例子中。然而，高壓力差在許多例子中與高資金成本有關聯。如果壓力差為至少 0.5 巴，更佳地至少 1 巴，而最佳地至少 1.5 巴時，尤其可達成意外的優勢。壓力梯度在此可呈現任何形式，例如分階形式。然而，特別佳的是其中壓力係連續變更之方法。此尤其可以利用以反應混合物的流動方向定義的管狀反應器軸與地

面成傾斜之管狀反應器而產生。傾斜角較佳地約 90° ，亦即管狀反應器與地面基本上垂直排列，雖然在許多例子中可容忍相對小的偏差，例如，少於 10° ，較佳地少於 5° 。

在特別適當的構造中，反應物可在反應開始時於高壓力下及在反應結束時於較低壓力下轉化。此修改較佳地可憑藉從底部向上流經與地面成傾斜的管狀反應器而建構，使得流動方向具有與地面成直角排列的方向組件。

反應可在上升或下降的壓力下進行。關於產率和產物純度且亦關於系統使用壽命的出乎意外的優勢尤其可藉由於 1 巴至 8 巴，較佳地 1.5 巴至 6 巴，而更佳地 2 至 5 巴之壓力範圍下進行反應而達成。

轉化可在反應開始時於 1.5 至 6 巴，尤其於 2 至 4.5 巴，而更佳地 2.5 至 3.5 巴之壓力範圍下及在反應結束時於 1 至 5 巴，更佳地 1.5 至 4 巴，而最佳地 2 至 3 巴之壓力範圍下適當地執行。

反應溫度可同樣在寬廣的範圍內。然而，例如關於產率、反應速度及工廠使用壽命的本身不可預見之優勢可憑藉在 90°C 至 150°C ，較佳地 100°C 至 140°C 之溫度範圍下執行反應而達成。

上述改進可藉由在反應開始時比反應結束時低的溫度下轉化反應物而又出乎意外地增強。在反應結束時的溫度可適當地比反應開始時高至少 5°C ，較佳地高至少 10°C 。在反應結束時的溫度較佳地比反應開始時高至多 25°C ，較佳地高至多 20°C 。例如，在反應開始時的轉化可在 100°C

至 130°C，較佳地在 105°C 至 125°C，而最佳地在 110°C 至 120°C 之溫度範圍下。快到反應結束時，以在 110°C 至 150°C 之溫度範圍下特別佳。在特別的構造中，所達成的最大溫度可為至多 160°C，更佳地至多 150°C，而最佳地至多 135°C。溫度可在至少兩個反應器區域內經適當地測量及控制。

與反應物一樣，反應混合物可包含技術領域內已知的添加劑。這些添加劑尤其包括觸媒（例如，酸）及避免不飽和化合物聚合的安定劑。

反應較佳地可以酸催化，在此例子中，可特別選擇使用硫酸。硫酸可另外加入反應混合物中。另外，硫酸可能已存在於反應物之一中，例如在甲基丙烯醯胺及/或水中。所使用的混合物之 pH 較佳地可在 1 至 7 之範圍內，更佳地 1 至 2 之範圍內。

爲了避免不希望的不飽和化合物聚合，有可能在反應中使用聚合抑制劑。這些爲技術領域中廣泛已知的化合物，例如氫醌、氫醌醚（諸如氫醌單甲醚或二-第三丁基焦兒茶酚）、啡噻、N,N'-（二苯基）-對-苯二胺、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、對-苯二胺、亞甲藍或位阻酚。這些化合物可單獨或以混合物形式使用，且通常可於市場上取得。安定劑的反應通常在於其充當爲聚合過程中出現的自由基之自由基清除劑。更多細節參考常見的技術文獻，尤其參考 Römpp-Lexikon Chemie; editors: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10th Edition (1996) 以

“Antioxidants” 為名者，及其中引述之文獻。

原則上，管狀反應器可裝入水，其係以任何所欲來源之水供給反應器，先決條件係此水沒有任何可能不利地影響水解反應或後續方法階段之成分。例如，可以去礦質水或泉水供給反應器。然而，同樣有可能以例如由純化甲基丙烯酸所獲得的水與有機化合物之混合物供給反應器。在此所呈現之方法的較佳具體例中，反應器至少部分填入水與有機化合物之混合物。在所使用之反應混合物中的水對甲基丙烯醯胺之莫耳比可在例如 7 : 1 至 1 : 1，更佳地 5.5 : 1 至 4 : 1 之範圍內。

較佳地可使用包含下列者之混合物：

10 至 40 重量%，更佳地 20 至 30 重量%之甲基丙烯醯胺，
20 至 50 重量%，更佳地 26 至 32 重量%之水，
30 至 65 重量%，更佳地 40 至 52 重量%之硫酸，及
0 至 5 重量%，更佳地 0.1 至 4 重量%之額外的添加劑。

出乎意外的優勢尤其可在 10 分鐘至 2 小時，更佳地 20 分鐘至 1 小時範圍內之逗留時間的情況中達成。

關於本發明的成功，必須使反應所獲得的反應混合物藉由與水性介質混合而冷卻及接著通入相分離器中。因此出乎意外地得以增加系統的使用壽命，同時亦達成更多優勢。更特別地，此構造允許甲基丙烯酸產率增加且使反應混合物中副產物（尤其為固體成分）的形成減至最少。

使所得反應混合物冷卻的水性介質較佳地具有 20°C 至 80°C，更佳地 40 至 75°C 之溫度範圍。由反應所獲得的反

應混合物與水性介質之體積比可在 2 : 1 至 1 : 5，更佳地 1 : 1 至 1 : 3 之範圍內。

用於冷卻之水性介質可以新鮮供給生產過程。水性介質可由例如水所組成或包含更多成分，然而，其不應該對反應混合物產生不良作用。特別適當的是使用藉由分離由反應所獲得的反應混合物而獲得的水性介質。此對策允許成本大幅降低。在技術上特別有利的方式中，水性介質可從相分離器排放。此構造由於下列出乎意外的發現而為可行的：在許多例子中由分離獲得的水相包含相對低比例的有機成分，尤其是固體副產物，且這些比例可進一步藉由純化或以合適的第一個相分離器體積及相關的回流比方式減至最小。

用於執行根據本發明之方法的系統可實際具有一個相分離器，所得反應混合物於其中分離成有機相及水相。此系統較佳地具有二或多個相分離器，使得反應混合物從第一個相分離器引入第二個相分離器中。

此方法的構造允許冷卻迴路以特別簡單且因此以低維修方式與無機相的排放脫離。在其他的理由之中，存在於第二個相分離器中的無機相排放可經控制，以達成進一步改進系統使用壽命。無機相的排放控制可以壓力差測量及/或電容測量的方式進行。

排放物流可通過網篩，使得相對粗的粒子被保留。初步保留的相對粗的粒子較佳地可經機械方式磨成粉。此磨成粉可以例如擾流方式進行。此構造有助於進一步改進系

統的無故障操作，此具體例尤其以特別冷卻反應混合物而成爲可能，因爲此允許副產物的形成減少至僅少量相對粗的粒子必須磨成粉之顯著程度。

被移除之存在於水相中的有機化合物可根據本發明特殊修改的方法中分離。就此目的而言，被移除之水相可先引入填充有蒸汽之槽中，以驅除仍存在於水相中的有機成分。具有高比例之甲基丙烯酸的經驅除之有機成分可經純化及回收。

在特別的構造中，經分離之反應混合物的有機相可以兩階段蒸餾而純化。較佳的是先從有機相移除低沸點副產物，使得粗甲基丙烯酸可從第一個蒸餾器底部轉移至第二個蒸餾器中。

粗甲基丙烯酸較佳地進料至蒸餾塔的上半部中，以移除有機相的低沸點成分。較佳地於塔底加熱，以達成約 50 至約 120°C 之壁溫度。純化通常係在減壓下進行。在塔內的壓力較佳地約 40 至約 300 毫巴。

在塔頂上移除低沸點成分。這些成分可特別爲例如醚、丙酮及甲酸甲酯。蒸氣接著以一或多個熱交換器方式冷凝。頃發現在一些例子中有用的是例如先以兩個連續連接的水冷卻之熱交換器的方式執行冷凝。然而，同樣亦有可能只在此點使用一個熱交換器。熱交換器較佳地係以垂直狀態操作，以增加流速且達成弄濕全部的表面。水冷卻之熱交換器或水冷卻之熱交換器類的下游可與食鹽水冷卻之熱交換器連接，但是亦可能以下游與二或多個階式熱交換

器連接。在裝置的另一構造中，低沸點成分亦可經由低沸點物出口排放。在階式熱交換器中，將蒸氣冷凝，提供安定劑及例如送入相交換器中。因為蒸氣亦可包含水，所以所獲得的任何水相可經處置或送去進一步利用。可能進一步利用的一個實例為再循環至水解反應中。

被移除之有機相可以回流的形態部分地進料至塔頂中。一部分有機相可依次用於噴灑熱交換器頂端及塔頂。因為被移除之有機相為與安定劑摻合的相，所以因此有可能先有效地避免平靜區的形成。其次，安定劑的存在引起進一步抑制移除之蒸氣的聚合傾向。

從熱交換器所獲得的冷凝物流另外較佳地與去礦質水摻合，以可在相分離器中達成充分的分離作用的方式進行。

在梯式熱交換器中冷凝之後保留的氣態化合物（較佳地利用作為減壓產生器的蒸汽噴射器）再一次以一或多個另外的熱交換器進行冷凝。當此一後冷凝作用不僅冷凝來自預純化之氣態物質時，則發現基於經濟理由是有利的。例如，有可能以更多從主要的甲基丙烯酸純化作用出現的氣態物質進料至此一後冷凝作用中。此一程序的優勢在於例如因此能夠再一次經由相分離器轉移未在主要的純化階段冷凝的一部分甲基丙烯酸至以預純化為目的之純化塔中。因此確保例如可發生最大產率，且出現最少的甲基丙烯酸損失。而且，這些更多的熱交換器之設計及操作的合適選擇允許調整離開這些熱交換器的廢氣組成物，尤其是低

沸點物含量。

預純化之粗甲基丙烯酸接受另一蒸餾作用，以精純化甲基丙烯酸。使粗甲基丙烯酸藉助於蒸餾塔從高沸點成分解放出，而獲得無水甲基丙烯酸。

蒸餾塔原則上可符合任何顯然合適於那些熟習本技藝者的設計。然而，當蒸餾塔以一或多種大致符合下列需求之填充劑操作時，則發現在許多例子中有利於所得產物的純度：

首先，就像在甲基丙烯酸流經的其他管線中，最少量的所謂“閉塞空間（dead spaces）”將形成於塔中。閉塞空間導致比較長的甲基丙烯酸逗留時間，其促進甲基丙烯酸聚合。而且，乎出意外地發現閉塞空間在許多例子中因隨意使用之安定劑或安定劑混合物而未達極至效力。甲基丙烯酸的聚合依次導致昂貴的生產停機及清潔被聚合物堵塞之適當零件。一種反擊閉塞空間形成的方式是總以足夠的液體量裝載塔，以液體流經設計及流經適合的塔操作模式，使得達成塔及尤其是塔內部（諸如填充物）的固定沖洗。例如，塔可具有噴灑裝置，其係經設計用於噴灑塔內部。另外，塔內部可互相連接，使得沒有閉塞空間出現。此係以如下所述及之出口孔或中斷之黏著接縫的方式達成。此黏著接縫係每 1 公尺黏著接縫長度有至少 2 個，較佳地至少 5 個，而更佳地至少 10 個中斷。這些中斷的長度可經選擇使得其構成至少約 10%，較佳地至少約 20%，而更佳地至少約 50%，但是通常不超過 95%之黏著接縫長度

。另一設計對策可為塔的內部區域中，尤其那些與甲基丙烯酸接觸的區域中少於約 50%，較佳地少於約 25%，而更佳地少於約 10%之總表面（尤其塔的內部表面）係以平行方式運轉。例如，展開於塔內部的短柱可以圓錐形或以傾斜表面建構。另一對策可為於塔操作期間維持存在於塔底中甲基丙烯酸液體的量儘可能地少，且另外避免過渡加熱此少量的甲基丙烯酸液體，雖然在蒸發期間有適度的溫度及大的蒸發範圍。在上下文中可能有利的是塔底中的液體量相當於約 0.1 至 15%，而較佳地約 1 至 10%範圍內之塔中的甲基丙烯酸總量。

在甲基丙烯酸的純化作用中，其高沸點成分係藉由蒸餾而由產物分離出。在少於約 120°C 之壁溫度下，塔底溫度較佳地約 50 至約 80°C，尤其約 60 至約 75°C。

在塔底所獲得的材料較佳地連續移除且以熱交換器或複數個階式熱交換器的方式冷卻至約 40 至約 80°C，較佳地約 40 至約 60°C，而更佳地約 50 至 60°C 之溫度範圍內。

可將第二個蒸餾器的底餾份再蒸發一次，以改進產率。第二個蒸餾器的底部較佳地以循環蒸發器蒸發且引入第二個蒸餾器中。此構造基於成本的理由比薄膜蒸發器更好。然而，如果固體副產物存在於欲蒸發之混合物中時，則循環蒸發器要更密集的維修。然而，出乎意外有效的反應混合物冷卻使其有可能使用循環蒸發器，其導致意外低的副產物形成且有效減少固體成分。

在塔頂上抽出以蒸餾純化的甲基丙烯酸，且以熱交換器或二或多個階式熱交換器的方式冷卻。在此例子中，蒸氣熱可藉由水冷卻之熱交換器或食鹽水冷卻之熱交換器或二者之組合而冷卻。頃發現當來自蒸餾塔的蒸氣轉移至以水冷卻方式操作的二或多個平行連接的熱交換器中時，在某些情況是有利的。來自水冷卻之熱交換器的未冷凝餾份可例如引入食鹽水冷卻之熱交換器或二或多個可連續或平行排列的食鹽水冷卻之熱交換器中。在裝置的另一構造中，低沸點成分亦可經由低沸點物出口移除。可從熱交換器獲得的冷凝物係以幫浦方式經由另一熱交換器或二或多個階式熱交換器引入收集器及送入緩衝容器中。冷凝物流係以例如一或兩個水冷卻之階式熱交換器及一或兩個食鹽水冷卻之階式熱交換器的方式冷卻至約 18 至約 50°C，較佳地約 18 至約 40°C，而更佳地約 18 至 30°C 之溫度範圍內。

子物流係從冷凝物流抽取且經由塔頂再循環至蒸餾塔中。冷凝物流原則上可以任何所欲方式進料至塔頂中，例如經由分配器。然而，可能有利的是當一部分冷凝物流進料至塔頂之上的蒸氣管線中時，例如噴灑至管線中。亦較佳的是此進料係引入安定劑至塔頂中。

意欲再循環至塔中之冷凝物的另一子物流可在例如引入蒸氣管線之前分枝且直接引入塔頂中。在此亦較佳的是此引入係引入安定劑至塔頂中。引入塔頂中可以例如冷凝物噴灑塔頂內部的此一方式完成，使得沒有任何平靜區可

形成於塔頂中，甲基丙烯酸可於此平靜區聚合。可能另外有利的是加入安定劑以避免再循環至塔中的冷凝子物流聚合。此可例如藉由以適量之聚合抑制劑作為安定劑加入意欲噴灑塔頂之冷凝子物流中而完成。頃發現在一些例子中有利的是當冷凝子物流在加入安定劑之後，但進入塔頂之前，通過合適的混合裝置（以靜態混合機較佳）時，以達成安定劑非常實質地均勻分布於冷凝子物流中。

將純化法中所獲得的不可冷凝之氣態物質例如進行處理。

用於執行本發明之方法的系統可包含已知用於醯胺與水反應的反應器。這些反應器尤其包括攪拌槽反應器及管狀反應器。較佳的是使用基本上垂直排列之管狀反應器。此允許達成關於系統使用壽命及產率和產物純度之出乎意外的優勢。

管狀反應器較佳地具有至少 2 個，更佳地至少 3 個熱交換器，以此方式可調整反應溫度至所欲之變化曲線。

反應物可經由幫浦引入管狀反應器中。為了避免與維修相關的操作停機，亦有可能提供二或多個可以平行連接之幫浦。從流動方向來看，反應物可於幫浦上游適當地混合，在此例子中，系統更佳地在幫浦與管狀反應器之間的區域內沒有更多用於混合的內部。這些對策允許達成關於系統的操作可靠度及使用壽命及與產率和產物純度有關之出乎意外的優勢。

用於執行根據本發明之方法的較佳系統具有至少一個

相分離器，此相分離器係以再循環管線與進料管線（反應混合物係經由其通入相分離器中）連接。此一系統同樣構成本發明主題的一部分。

再循環管線（相分離器較佳地可經由其與進料管線連接，反應混合物較佳地可經由此進料管線通入相分離器中）較佳地可配備熱交換器。此允許再循環之相的溫度受到控制。

系統可具有一、二或多個相分離器，較佳的是具有至少兩個相分離器之系統。第一個相分離器可以再循環管線與進料管線適當地連接，反應混合物係經由此進料管線通入相分離器中。第二個相分離器較佳地包含用於控制無機排放物之裝置。第二個相分離器較佳地具有比第一個相分離器更大的體積。第二個相分離器可包含至少一個抽出點，在此提供至少一個保留相對粗的粒子之網篩。在此例子中，抽出點較佳地係經修改以使由網篩保留之相對粗的粒子可以機械方式磨成粉。經機械方式磨成粉可特別以擾流方式引起，在此例子中，由於在網篩處所達成於粒子上的摩擦導致磨成粉。例如，網篩可經建構成具備孔洞之嵌入管形式。

與酸接觸之系統組件，尤其是管狀反應器、幫浦及相分離器較佳地係由耐酸性金屬所建造，例如鋯、鉬、鈦或不銹鋼，或具有珐瑯層或鍍層的經塗覆之金屬。另外，亦有可能使用塑膠（例如，經 PTFE 保護之組件）、石墨化組件或由石墨所組成的材料，尤其在幫浦中。

用於製備甲基丙烯酸之甲基丙烯醯胺較佳地可藉由所謂的 ACH 法獲得。在第一步驟中，丙酮氰醇係藉由從氰化氫及丙酮加工而製備，並接著轉化成甲基丙烯醯胺。這些步驟尤其敘述於 US 7,253,307、EP-A-1 666 451 及 DE 102006058251.9 中。

上述者現將以參考非限制性圖式的實例方式例證。在圖式中所述之系統係關於本發明的上下文中用於製備甲基丙烯酸之系統。圖式展示：

圖 1：一種用於甲基丙烯醯胺與水反應之系統的示意圖，

圖 2：一種用於預純化甲基丙烯酸之系統的示意圖，

圖 3：一種用於甲基丙烯酸之精純化系統的示意圖，
及

圖 4：一種用於汽提從水解甲基丙烯醯胺之系統所獲得的水相之系統的示意圖。

圖 1 展示較佳具體例的系統 10，甲基丙烯醯胺與水於其中反應。以幫浦 101 及 102 輸送之醯胺經由管線 100 通入管狀反應器 103 中。用於反應所需之水可經由外來源進料至管線 100 中，在圖 1 中，此外來源係經由管線 104 與管線 100 連接。另外，至少一部分來自相分離器 116 的水（將敘述於下）可經由管線 118 引入管線 100 中。在此例子中，以流動方向來看，送料可在幫浦 101 及 102 的上游進行。幫浦 101 及 102 係平行連接。平行連接之幫浦 101 及 102 允許操作可靠性增加。爲了安定反應混合物，可經

由管線 105 加入安定劑。

管狀反應器 103 的溫度較佳地可以 2 個，更佳地以 3 個熱交換器 106、107 及 108 控制，在本發明的例子中，此熱交換器係經建構成管狀反應器的整合結構。就此目的而言，有可能使用冷卻流體，其通過配備在管狀反應器的不同區段上的護套。

轉化之反應混合物經由管線 109 排放，將其引導至第一個相分離器 110 中。在第一個相分離器中移除一部分水相。此部分的水相係經由管線 111 再循環至管線 109 中。此迴路係由平行連接的幫浦 112、113 維持。為了改進經由管線 111 再循環之水相的冷卻性能，在本發明例子中所示之具體例具有熱交換器 114。

冷卻之反應混合物係經由管線 115 從第一個相分離器 110 通入第二個相分離器 116 中。第二個相分離器 116 尤其可具有用於控制排放物之裝置，其未顯示於本發明圖中。水相係經由管線 117 排放，且一部分水相可引入醃胺傳送管線 100 中，尤其經由管線 118。

可將不再循環之水相部分整理。合適於此目的之系統以示意圖展示於圖 4 中。有機相係經由管線 119 從工廠的此部分排放。有機相較佳地以兩階段法的方式純化。在圖 1 中所示之系統可在不同的點上具氣體分離器（未示出）。可有利於提供氣體分離器，尤其在第二個相分離器 116 的下游及蒸餾系統的上游。

圖 2 展示較佳的蒸餾系統 20，以此方式移除可從反應

混合物獲得的有機相之低沸點成分。

從例如圖 1 中所示之系統 10 的排放物可獲得的有機相係經由管線 200 引入蒸餾塔 201 中。此引入可在例如塔頂區域中進行。低沸點成分可經由管線 202 從蒸餾塔 201 頂區域轉移至熱交換器 203 中。蒸氣可在熱交換器 203 中冷卻且經由管線 204 排放，並將一部分冷凝物質經由管線 205 再循環至塔 201 中。用於安定化之安定劑組成物可引入塔中。此可例如經由進料管線 206 完成，安定劑混合物可經由其引入管線 205 中。

一部分塔底餾份在底餾份蒸發器 208 中經由管線 207 蒸發，且送回塔中。塔底餾份可以幫浦 210 經由管線 209 從系統排放。

圖 3 展示較佳具體例的蒸餾系統 30，可以此系統進一步純化在上述蒸餾系統的底餾份中所獲得的甲基丙烯酸。

含甲基丙烯酸之組成物可經由管線 300 引入蒸餾塔 301 中。此組成物的高沸點成分係經由管線 302 從塔的底餾份排放。一部分此排放物可經由管線 303 在較佳地建構成循環蒸發器的底餾份蒸發器 304 中蒸發，且可引入塔 301 的底部。

含甲基丙烯酸之蒸氣係經由管線 305 從塔抽出且在熱交換器 306 中冷凝。冷凝之甲基丙烯酸係經由管線 307 從蒸餾系統 30 抽出。在熱交換器 306 中冷凝的一部分相可經由管線 308 引入第二個熱交換器 309 中且在此冷卻。因此冷卻之相可以利用幫浦 310 引入蒸餾塔 301 的頂部中。

可使用安定劑安定在蒸餾塔 301 中存在的組成物。安定劑可例如經由管線 311 進料，安定劑可經由此管線引入熱交換器 309 中。

圖 4 展示用於汽提從水解甲基丙烯酸醯胺之系統 10 所獲得的水相之較佳系統的示意圖。水相可經由管線 400 引入經由進料管線 402 裝入蒸汽的酸容器 401 中。因此釋放的氣態物質經由管線 403 排放至冷凝器 404 中。水相係經由管線 405 轉移至經由進料管線 407 同樣裝入蒸汽之塔 406 中。水性排放物可經由管線 408 排放。蒸氣相係經由管線 409 引入冷凝器 404 中。冷凝相係經由管線 410 從系統抽出，且尤其可送入圖 1 中所示之水解法中，因為此相具有高比例之水及揮發性有機成分，尤其為甲基丙烯酸及甲基丙烯酸醯胺。

本發明將使用實例例證於下，而不意欲將以其強加限制。

【實施方式】

實例 1

甲基丙烯酸 (MA) 係在圖 1 中所示之系統中製備。在此系統中，以管狀反應器 (103) (反應器；H=19.7 公尺，D=0.78 公尺，最大永久壓力：6 巴；最大永久溫度：200°C) 確保超過 6 個月以上實際無故障的系統操作。在此過程期間，系統裝載量可在寬廣的範圍內變更。每年達成具有至少 99.5% (HPLC) 純度的高達 20000 噸 MA 之產

量。

【圖式簡單說明】

圖 1：一種用於甲基丙烯酸醯胺與水反應之系統的示意圖，

圖 2：一種用於預純化甲基丙烯酸之系統的示意圖，

圖 3：一種用於甲基丙烯酸之精純化系統的示意圖，
及

圖 4：一種用於汽提從水解甲基丙烯酸醯胺之系統所獲得的水相之系統的示意圖。

【主要元件符號說明】

10：系統

20：蒸餾系統

30：蒸餾系統

100：醯胺傳送管線

101：幫浦

102：幫浦

103：管狀反應器

104：管線

105：管線

106：熱交換器

107：熱交換器

108：熱交換器

- 109 : 管線
- 110 : 第一個相分離器
- 111 : 管線
- 112 : 幫浦
- 113 : 幫浦
- 114 : 熱交換器
- 115 : 管線
- 116 : 第二個相分離器
- 117 : 管線
- 118 : 管線
- 119 : 管線
- 200 : 管線
- 201 : 蒸餾塔
- 202 : 管線
- 203 : 熱交換器
- 204 : 管線
- 205 : 管線
- 206 : 進料管線
- 207 : 管線
- 208 : 蒸發器
- 209 : 管線
- 210 : 幫浦
- 300 : 管線
- 301 : 蒸餾塔

- 302 : 管線
- 303 : 管線
- 304 : 蒸發器
- 305 : 管線
- 306 : 熱交換器
- 307 : 管線
- 308 : 管線
- 309 : 第二個熱交換器
- 310 : 幫浦
- 311 : 管線
- 400 : 管線
- 401 : 酸容器
- 402 : 進料管線
- 403 : 管線
- 404 : 冷凝器
- 405 : 管線
- 406 : 塔
- 407 : 進料管線
- 408 : 管線
- 409 : 管線
- 410 : 管線

七、申請專利範圍：

1. 一種純化甲基丙烯酸之方法，其特徵在於以甲基丙烯醯胺與水反應所獲得的反應混合物係藉由與水性介質混合而冷卻及接著通入相分離器（110，116）中。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性介質係藉由分離由反應所獲得的反應混合物而獲得。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該水性介質係從相分離器（110，116）排放。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性介質具有 20℃ 至 80℃ 之溫度範圍。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應混合物係從第一相分離器（110）引入第二相分離器（116）中。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中存在於該第二相分離器（116）中之無機相的排放受到控制。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該無機相的排放係以壓力差測量及 / 或電容測量方式控制。

8. 根據申請專利範圍第 5 至 7 項中至少一項之方法，其中該無機相的排放係通過網篩，使得相對粗的粒子被保留。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該相對粗的粒子經機械方式磨成粉。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該由反應所獲得的反應混合物與水性介質之體積比係在 2：1 至 1：

5 之範圍內。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在從 90°C 至 150°C 之溫度範圍下進行。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在 1.5 巴至 6 巴之壓力範圍下進行。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在從底部向上流動的管狀反應器（103）中進行。

14. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係以酸催化。

15. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應混合物包含至少一種安定劑。

16. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之該混合物包含

10 至 40 重量%之甲基丙烯醯胺，

20 至 50 重量%之水，

30 至 65 重量%之硫酸，及

0 至 5 重量%之額外的添加劑。

17. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之該混合物的 pH 係在 1 至 2 之範圍內。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該甲基丙烯醯胺與水的反應之逗留時間係在 10 分鐘至 2 小時之範圍內。

19. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經分離之反應混合物的有機相係以兩階段蒸餾法純化。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之方法，其中第二蒸餾器（301）的底餾份係以循環蒸發器（304）蒸發且引入第二蒸餾器中。

21. 一種執行根據申請專利範圍第 1 至 20 項中之至少一項之方法的系統，其特徵在於該系統包含至少一個相分離器（110），該相分離器（110）係以再循環管線（111）與進料管線（109）連接，而該反應混合物係經由該進料管線（109）通入相分離器（110）中。

22. 根據申請專利範圍第 21 項之系統，其中該再循環線（111）配備熱交換器（114），而該相分離器（110）係經由該再循環線（111）與進料線（109）連接，且該反應混合物係經由該進料線（109）通入相分離器（110）中。

23. 根據申請專利範圍第 21 或 22 項之系統，其中該系統具有兩個相分離器（110，116）。

24. 根據申請專利範圍第 23 項之系統，其中該第一相分離器（110）係以再循環管線（111）與進料管線（109）連接，而該反應混合物係經由該進料管線（109）通入該第一相分離器（110）中，且該第二分離器（116）包含無機排放物的控制。

25. 根據申請專利範圍第 24 項之系統，其中該第二相分離器（116）具有比該第一相分離器（110）更大的體積。

26. 根據申請專利範圍第 24 項之系統，其中該第二

相分離器（116）具有至少一個回收點，且在此點提供至少一種保留相對粗的粒子之網篩。

27. 根據申請專利範圍第 26 項之系統，其中該回收位置係經修改，使得以網篩保留之相對粗的粒子經機械方式磨成粉。

28. 根據申請專利範圍第 27 項之系統，其中該網篩係經建構成具備孔洞的插入管形式。

29. 根據申請專利範圍第 21 項之系統，其中該相分離器（110，116）係由耐酸性金屬或經塗覆的金屬（包含例如琺瑯層或鍍層）建造。

圖 1

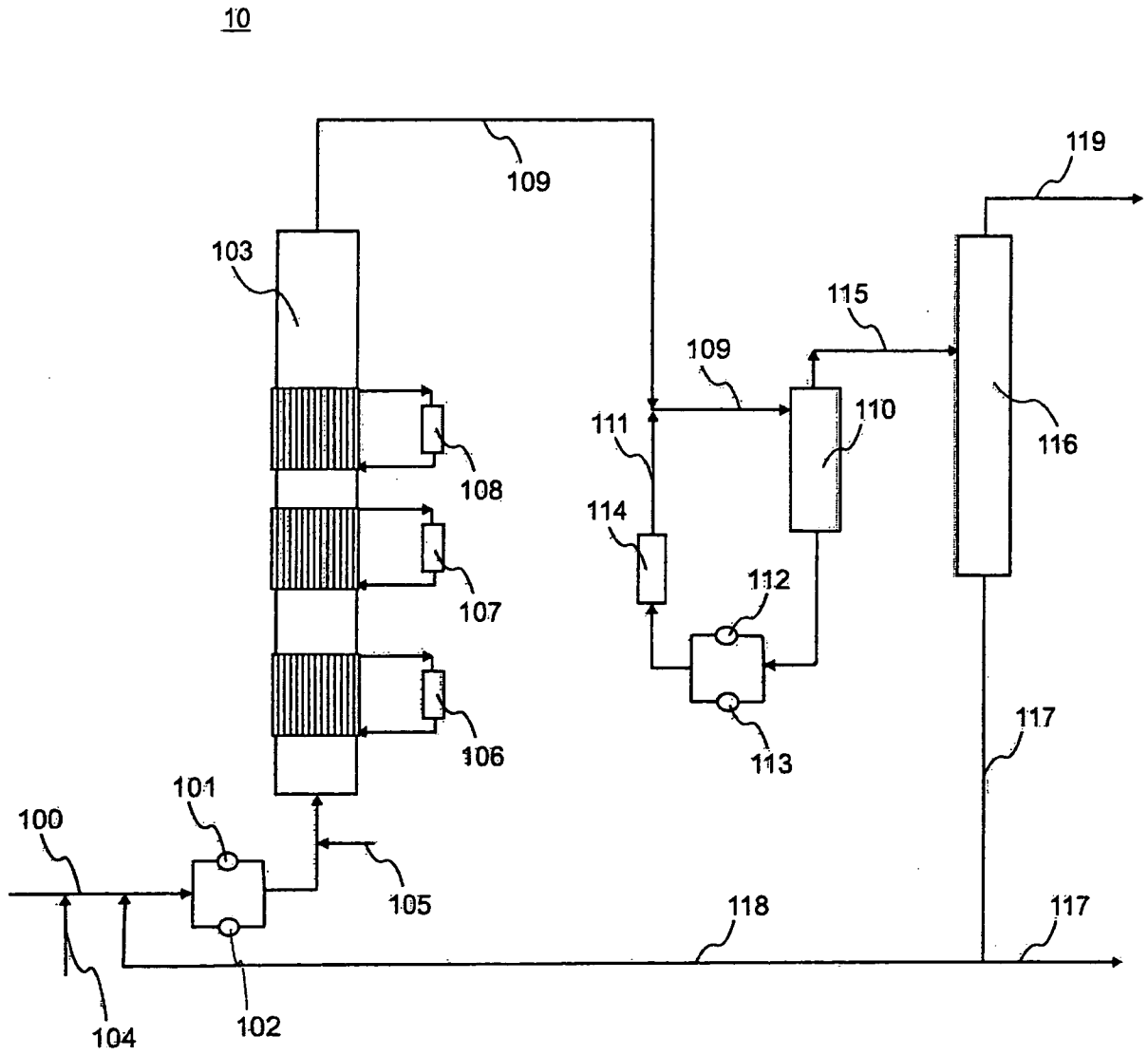


圖 2

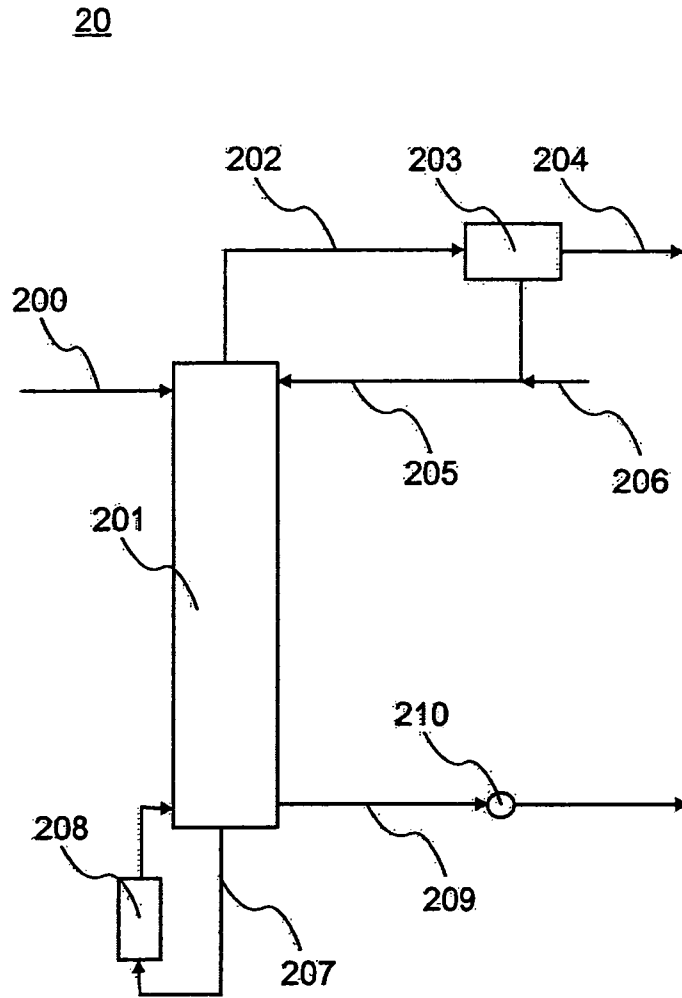


圖 3

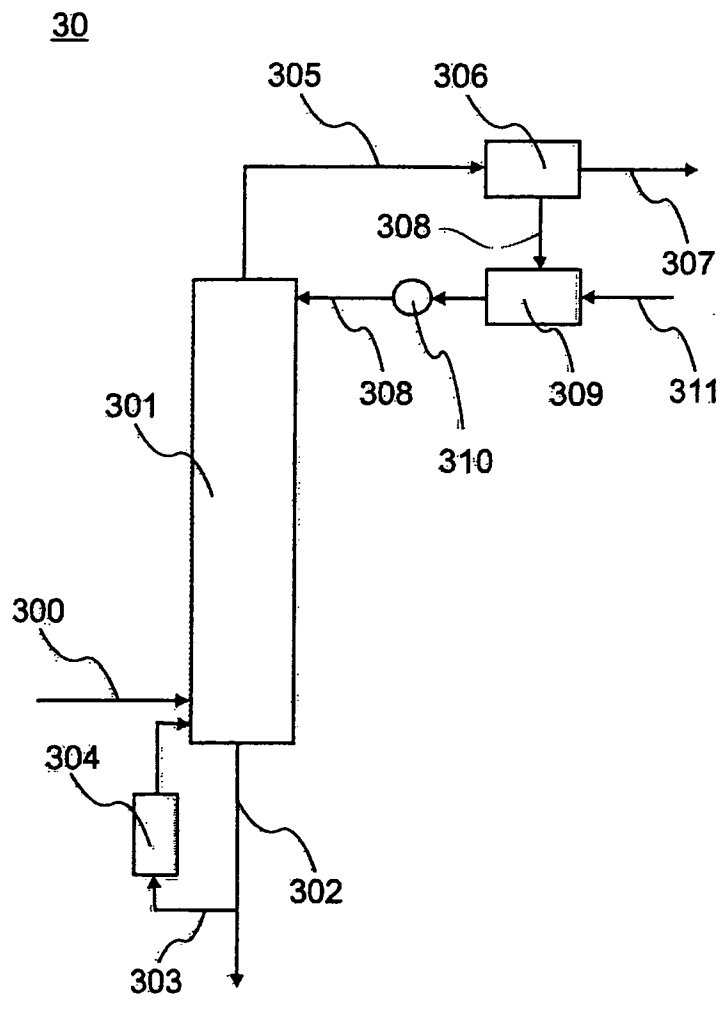


圖 4

