



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： 94125440

※ 申請日期： 94. 7. 27

※IPC 分類： C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造(甲基)丙烯酸之方法 / Method for Producing (Meth) Acrylic Acid

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 姜成必 / KANG, SEONG PIL

2. 崔錫煥 / CHOI, SEOK HWAN

3. 河炅秀 / HA, KYOUNG SU

4. 高準錫 / KO, JUN SEOK

5. 金榮培 / KIM, YOUNG BAE

6. 禹富坤 / WOO, BOO GON

7. 朴敏正 / PARK, MIN JEONG

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6.7. 大韓民國 / Republic of Korea

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：

韓國； 2004年8月2日； 10-2004-0060909

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)之方法，尤指一種利用一自含(甲基)丙烯酸之混合氣體中回收一水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸，以製造(甲基)丙烯酸之方法，其中此含(甲基)丙烯酸之混合氣體係以至少一種選自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯醛((meth)acrolein)之群組所組成之反應物，其經由催化氣相氧化反應而製得。

10

【先前技術】

傳統上，(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)之製造，係將丙烷、丙烯、異丁烯、及/或(甲基)丙烯醛於水蒸氣之伴隨下，藉由一異相氧化觸媒而部分氧化而獲得。在這種製造(甲基)丙烯酸之氧化方法中，會產生副產物不純物如水或未反應之丙烷、丙烯、異丁烯及(甲基)丙烯醛、醋酸、甲酸、
15 甲醛、乙醛、順丁烯二酸(maleic acid)、丙酸、喃甲醛(furfural)及其類似物。一含有上述不純物之含(甲基)丙烯酸混合氣體，一般係經由接觸一吸收溶劑而以(甲基)丙烯酸溶液形式
20 收集，且此溶劑係以蒸餾等方法分離。接著，低沸點與高沸點成分則被選擇性分離。

習知之利用一吸收溶劑而從含(甲基)丙烯酸混合氣體中回收(甲基)丙烯酸之方法，可被粗分為利用一有機溶劑的方法（例如美國專利第3,932,500號以及第6,498,272號）、

以及利用水或水性溶液作為溶劑之方法（例如日本專利公開號第 Sho51-25602 號以及日本早期公開專利第 Hei9-157213 號）。根據先前技藝之此等回收方法，係如同從含丙烯酸之氣體中回收丙烯酸溶液並具有高選擇性之方法一般。在一回收溶液中，丙烯酸的濃度係隨著所使用之特定方法不同而有所差異。

美國專利第 3,932,500 號揭露了一種製程其包括：從一含丙烯酸產物氣體中，以一高沸點、疏水有機溶劑吸收丙烯酸；從所吸收之丙烯酸溶液中回收丙烯酸；以及將此溶劑回收至一吸收管柱 (absorption column) 中。在此製程中，在此吸收管柱底部之丙烯酸濃度最低為 6~15% 重量百分比，而在所吸收之溶液中約有 5% 重量百分比的水，且從此吸收管柱所排出的廢氣中丙烯酸之濃度約為 1%。在吸收管柱頂部所失去的丙烯酸 (~1%)，係與製程經濟效益直接相關，並且以丙烯酸應該在後續製程中處理而無損失的觀點下，此丙烯酸損失並不適宜。尤其是，在較大規模的製程中，所損失的丙烯酸並不符合經濟效益。為了增加丙烯酸的吸收度，則用以吸收丙烯酸之溶劑其流速需要增加。然而在這種狀況下，從吸收管柱底部所獲得之溶液中的丙烯酸濃度將會降低，使得在後續製程裡應從丙烯酸溶液中分離之溶劑之流速增加，造成效率降低。

日本公開專利第 51-25602 號揭露了一種製程其包括：以水吸收一含丙烯酸反應產物氣體；以及將部分從吸收管柱所排出之氮氣、氧氣、以及水再循環至一反應器，以調

整在催化氧化反應中所需要之氣體濃度（請參見圖4）。此製程之優勢在於，可在反應器中再循環供應水，因為在吸收管柱中丙烯酸已經被水所吸收。同時，在吸收管柱底部之丙烯酸濃度係為40~80%重量百分比，且一般係為60~70%重量百分比。此外，從吸收管柱排出而損失的丙烯酸量，係比上述使用有機溶劑之吸收製程中所損失的丙烯酸量為少。

其他用以回收(甲基)丙烯酸之方法，包括將含丙烯酸溶液驟冷、同時併用以水、水性溶液或有機溶劑之方法（例如，歐洲專利第9,545號以及美國專利第4,554,054號與6,498,272號）。例如，在溫度介於150~200°C高溫下以催化氣相氧化反應所獲得之含丙烯酸氣體，以一溫度介於60~150°C之含丙烯酸溶液驟冷之。接著，未冷凝之氣體係被排出，並在一後續步驟中以一溶劑吸收而回收之。歐洲專利第9,545號揭露了一種在彼此分離而連續模式中、或在一整合模式中完成之丙烯酸回收方法，其包括一將含丙烯酸氣體驟冷之步驟、以及一以水吸收之步驟。在此方法中，在此回收系統之底部中的水性丙烯酸溶液中的丙烯酸含量，係低至約60%重量百分比。

【發明內容】

從催化氣相氧化反應的產物氣體中，以高濃度(甲基)丙烯酸溶液之形式回收高產量的(甲基)丙烯酸，可降低副產物之含量並減少在後續純化製程中所需處理之不純物，進

而改善此回收製程之經濟效益。考量到近來係以蒸餾製程作為(甲基)丙烯酸之一般純化程序，減少在蒸餾製程中的副產物以及不純物含量而消耗的大量能量，在改善此製程之經濟效益之過程中扮演了重要的角色。因此，本發明之一目的係在於提供一方法，以最大濃度回收(甲基)丙烯酸。

同時，雖然一驟冷步驟可以提供相當高濃度的(甲基)丙烯酸，其缺點在於所回收的(甲基)丙烯酸溶液之濃度，會隨著驟冷溫度之不同而改變，且與使用一溶劑之吸收製程相較之下，驟冷製程所回收的(甲基)丙烯酸量相當低。此外，因為單一驟冷製程本身無法完成完全的(甲基)丙烯酸回收程序，因而必須與一吸收製程共同進行。在這種情況下，從一驟冷製程所獲得之高濃度(甲基)丙烯酸溶液，係與從一吸收製程中所獲得之濃度相對低的(甲基)丙烯酸溶液混合，造成整體而言丙烯酸溶液濃度的降低。

因此，本發明之另一目的係在於提供一回收(甲基)丙烯酸之方法，其係藉由合併一驟冷製程與一蒸餾製程而達成，其中(甲基)丙烯酸係以(甲基)丙烯酸溶液之形式回收，且其濃度係高於傳統使用一有機溶劑或水之傳統(甲基)丙烯酸回收製程所回收之(甲基)丙烯酸濃度，因此可以改良在純化製程中的能源以及經濟效益。

為了達到上述目的，在本發明之一方向中，其係提供一種製造(甲基)丙烯酸之方法，其包括從一含(甲基)丙烯酸之混合氣體中回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸之製程，此含(甲基)丙烯酸之混合氣體係以至少一種選

自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯酸之群組所組成之反應物，經由催化氣相氧化反應而製得，其中此回收製程包括下列步驟：(1) 傳送此含(甲基)丙烯酸之混合氣體至一驟冷塔(quenching tower)並在驟冷塔中冷凝之，以從驟冷塔之底部回收一水性(甲基)丙烯酸溶液，其中部分被回收之水性(甲基)丙烯酸溶液係再循環至該驟冷塔之頂部以冷凝含(甲基)丙烯酸之混合氣體；(2)將未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體從此驟冷塔之頂部傳送至一蒸餾塔；以及(3)加熱蒸餾塔之底部以從這些未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體中，分離出含水不純成分並將其從蒸餾塔之頂部排出。

在本發明之另一方向中，其係提供一種回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸之系統，其係由含(甲基)丙烯酸之混合氣體以至少種選自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯酸之群組所組成之反應物，經由催化氣相氧化反應而製得，該系統包括：一驟冷塔，其係藉由將一水性(甲基)丙烯酸溶液再循環至此驟冷塔而冷凝含(甲基)丙烯酸之混合氣體，此驟冷塔更包括一用以排出自驟冷塔底部所回收之水性(甲基)丙烯酸溶液之管線、以及一用以將部分已回收之水性(甲基)丙烯酸溶液再循環至此驟冷塔頂部之管線；一將此驟冷塔中未冷凝部分之含(甲基)丙烯酸混合氣體，經由該此冷塔之頂部傳送至一蒸餾塔之管線；一蒸餾塔以藉由加熱此蒸餾塔之底部而進行未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體之蒸餾，以自混合氣體中分離含水不純成

分；以及一將自此蒸餾塔底部所回收之一水性(甲基)丙烯酸溶液傳送至一後續製程之管線。

此用以製造(甲基)丙烯酸之發明方法，在從以催化氣相氧化反應所獲得之含(甲基)丙烯酸混合氣體中，回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸製程後，可更包括一水分離製程、一用以分離低沸點成分/高沸點成分之製程、一二聚物(dimer)分解製程及其類似製程。

【實施方式】

在此以下，將詳述本發明製造(甲基)丙烯酸之方法。

(a) 丙烷、丙烯、異丁烯、及/或(甲基)丙烯醛之催化氣相氧化反應製程

當丙烷、丙烯、異丁烯、及/或(甲基)丙烯醛((meth)acrolein)係與氧氣或一含氧分子氣體如空氣等進行催化氧化時，可獲得一含(甲基)丙烯酸之產物。

此催化氧化反應傳統上係分為兩步驟進行。作為第一階段反應的催化劑，係使用可使含丙烯或異丁烯之原料進行氣相氧化反應、並(甲基)丙烯醛為其主產物。作為第二階段反應的催化劑，係使用可使含(甲基)丙烯醛之原料進行氣相氧化反應、並(甲基)丙烯酸為其主產物。已知的第一階段催化劑係為含鐵、鉬、鈹之氧化物，而已知的第二階段催化劑以鈳為必要成分之材料。催化氧化反應之溫度一般係介於200~400°C之間。

在從丙烷製造丙烯酸的例子中，丙烷係轉化成丙烯、丙烯轉化成丙醛、接著丙醛轉化成丙烯酸。此外，另有一方法可從丙烷直接氧化成丙醛。

5 (b) 驟冷塔製程

此製程包括：經由管線1而提供含(甲基)丙烯酸之混合氣體至驟冷塔A，並於此驟冷塔中冷凝此混合氣體，以在此驟冷塔底部藉由管線2而回收水性(甲基)丙烯酸溶液。在此製程中，此水性(甲基)丙烯酸溶液之一部分係再循環至此驟冷塔之頂部，並在此用以冷凝此含(甲基)丙烯酸混合氣體。

此含(甲基)丙烯酸混合氣體係含有大量水蒸氣，此水蒸氣不僅來自於催化氧化反應之副產物，同時亦是與原料一起進入反應器。因此，當含(甲基)丙烯酸之混合氣體在驟冷塔中冷凝時，此混合氣體之一部分會依據如溫度與壓力等熱力學性質而成為水性(甲基)丙烯酸溶液，而剩餘的部分則離開此驟冷塔。較佳地，經回收的部分水性(甲基)丙烯酸溶液係冷卻並再循環至驟冷塔，用以調整驟冷塔排出氣體的溫度，並冷凝含(甲基)丙烯酸之混合氣體。在這一方面，隨著驟冷塔溫度的升高，則在混合氣體中的水氣則較少冷凝，因此較大含量的水可被蒸發，造成水性溶液中含有較高濃度的(甲基)丙烯酸。若其係維持於低溫，則大量水氣會凝結而少量的水會蒸發，造成水性溶液中(甲基)丙烯酸的濃度較低。

被引入驟冷塔的含(甲基)丙烯酸混合氣體其係有一高溫介於160~200°C之間，並因此可提高驟冷塔的溫度。由於

這個原因，較佳地，被再循環至驟冷塔之水性(甲基)丙烯酸溶液係以熱交換方式冷卻，以維持驟冷塔之溫度。

在驟冷塔中所冷凝之液體溫度係維持於65~80°C之間，且較佳係介於70~78°C之間。溫度若低於65°C則會造成冷卻負荷增大，並對於水的蒸發造成困難。而溫度若高於80°C，則會造成(甲基)丙烯酸發生聚合反應的問題。

在副產物與不純物之中，(甲基)丙烯醛非常關鍵。主要在第一階段反應中由丙烯或異丁烯氧化而生成的(甲基)丙烯醛，非常容易進行聚合反應，因此即便其含量非常低，在後續蒸餾製程中仍因為受熱而非常容易聚合，導致管線阻塞。因此，較佳地，從驟冷塔底部回收之水性(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯醛以及其他低沸點不純物，係藉由剝除等步驟而移除。以最高可容許溫度運作之驟冷塔可使得(甲基)丙烯醛之含量維持於一低水平，但如上所述，亦對於(甲基)丙烯酸的回收造成困難。在驟冷塔底底部之水性(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯醛，其係以約70°C之操作溫度獲得，且濃度約為400 ppm，並可以剝除步驟而完全移除。當(甲基)丙烯醛係經剝除步驟處理後，(甲基)丙烯醛以及水、未反應之原料、以及氣態副產物等低沸點不純物，可被再循環至驟冷塔之頂部或蒸餾塔之氣體入口，因而最終可經由蒸餾塔頂部而排放至系統之外。

(c) 蒸餾製程

含有在驟冷塔中未冷凝之(甲基)丙烯酸、水、氮氣等惰性氣體的混合氣體，係經由管線3而排出驟冷塔之頂部，

接著供應至蒸餾塔。當蒸餾塔的底部受到加熱時，除了(甲基)丙烯酸以及未冷凝成分以外之不純物，係在蒸餾塔的頂部與含(甲基)丙烯酸之混合氣體分離。受到蒸餾塔底部所供應之熱能影響，在未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體中的水，其蒸汽壓係高出(甲基)丙烯酸不少，其係被優先蒸發，因此而提高在蒸餾塔底部所回收之水性溶液中的(甲基)丙烯酸濃度。

傳統上使用驟冷塔並結合吸收管柱(absorption column)的製程，與本發明使用蒸餾塔的製程相異處在於，傳統製程並無加熱吸收管柱以針對水進行蒸餾。

為了加熱蒸餾塔的底部，可在蒸餾塔底部使用釜(kettle)或虹吸管(siphon)來直接加熱，或利用一外部方式(例如熱交換器或再沸器)來間接加熱。

蒸餾塔底部之溫度係隨著所施加的熱能而定。一般而言，蒸餾塔係以底部溫度介於 68°C ~ 85°C 之間而操作，較佳係為 70°C 或更高，更佳係介於 72°C ~ 78°C 之間。為了防止(甲基)丙烯酸發生某種程度的聚合反應，可引入氧分子以及一抑制劑。然而，隨著溫度升高，無可避免地(甲基)丙烯酸會形成二聚物(dimer)與聚合物。因此，蒸餾塔在一由實驗觀察而獲得之溫度範圍內操作。由於可使用的聚合反應抑制劑應在其他成分的伴隨下應為水溶性，因此只要是可溶於水的任何抑制劑都可使用。在這一方面，熟習該項技藝者所熟知之對苯二酚(hydroquinone)係足以發揮作用。

一般而言，當(甲基)丙烯酸係經由吸收製程而回收，且此吸收製程中係以水或一有機溶劑以一逆流方式與反應產物氣體接觸時，在所回收的溶液中(甲基)丙烯酸的濃度係為40~70%重量百分比(使用水)或10~35%重量百分比(使用一有機溶劑)。相反地，利用本發明驟冷塔結合蒸餾塔方式而回收的水性溶液中，(甲基)丙烯酸的濃度係為75~90%重量百分比。更特別地，其係可以水性(甲基)丙烯酸溶液的形式回收高濃度(甲基)丙烯酸，此水性溶液中包括(甲基)丙烯酸75~90%重量百分比、醋酸1~4%重量百分比、各種高沸點不純物0.2~0.7%重量百分比、以及水8~20%重量百分比。根據本發明，由於在水性(甲基)丙烯酸溶液中，(甲基)丙烯酸的濃度升高了，因此在後續製程中被視為不純物的水含量降低了，最終節省了在這些製程中所耗費的能源。此外，亦可選用各種不同的純化製程。例如，當水性(甲基)丙烯酸溶液中僅含有少量水時，則可以直接藉由一結晶製程來回收(甲基)丙烯酸，而非使用一傳統蒸餾製程，同時可選擇一使用薄膜分離技術之製程而消耗非常少能源。

同時，經由加熱蒸餾塔之底部以增加蒸餾塔底部水性溶液中(甲基)丙烯酸的濃度，在沸點比(甲基)丙烯酸低的水進行蒸發時，與水親和力相當高的(甲基)丙烯酸亦被期待與水同時經由蒸餾塔頂部排出，導致(甲基)丙烯酸的損失。為了從含(甲基)丙烯酸反應產物氣體中獲得高產率的(甲基)丙烯酸，則應減少與水共同排出的(甲基)丙烯酸。為達到此目標，較佳地，向上移動至蒸餾塔頂部的(甲基)丙烯酸蒸

氣，係經由足夠的氣-液接觸以及質量傳送而被導引移至液態水中，此液態水係被供應至蒸餾塔頂部並向下移動至蒸餾塔底部，使得(甲基)丙烯酸可在蒸餾塔之底部以水性溶液之形式而獲得。若沒有供應至蒸餾塔頂部的液體，則僅藉由加熱蒸餾塔底部、並從蒸餾塔底部向上傳送未冷凝氣體之唯一方式，並無法藉由氣-液接觸而完成質量傳送。因此，較佳地係提供少量水至蒸餾塔頂部，作為構成蒸餾塔之迴流，以使得進行蒸餾的同時亦可進行逆流氣-液接觸。此外，如日本公開專利第Sho51-25602號所揭示，從蒸餾塔頂部所排放之未冷凝氣體，其包括有氮氣、氧氣、未反應之丙烯、異丁烯與(甲基)丙烯醛、(甲基)丙烯酸以及水，可被再循環至反應器中。在這些成分中，氮氣與水相當重要。在一商業製造程序中，再循環使用大量氮氣是相當重要的。此外，水是催化氧化反應中的重要成分，因此以水蒸氣形式直接單向供應至反應器並不符合經濟效益。在此情況下，較佳係調整從蒸餾塔頂部排出之氣體中的水含量至15~30%體積百分比，以提供足夠的水供給來源。為了滿足此條件，則供應水至蒸餾塔頂部，以藉由使用蒸餾塔所提供之熱量，而補償不足的供給水。

雖然供應至蒸餾塔頂部的水實質上係回歸至反應器中而調整了水含量，但是再循環使用的水量不應過高。在計算了增加與損耗的能源之後，用以將供應至蒸餾塔頂部的水蒸發的熱量，最終係來自於置於蒸餾塔底部之再沸器、以及供應至再沸器的蒸汽消耗量。因此，為了降低蒸汽消

耗量，則應供應適量的水。我們觀察到，適量的水約佔從蒸餾塔頂部排出之氣體流量之15~30%體積百分比。從經濟效益上而言，較佳地，水量係佔從蒸餾塔頂部排出之氣體流量之19~25%體積百分比。此外，蒸餾塔頂部溫度係介於
5 55~68°C之間，以滿足此水含量。

從蒸餾塔底部以及驟冷塔底部所回收之水性溶液中的水，係藉由其通過一後續水分離程序而回收。回收水的一部份係送至傳統的廢水處理、或部分再循環至蒸餾塔。較佳地，供應至蒸餾塔頂部的供給水係被控制，以使得供給
10 水、新鮮處理水、以及再循環水之總量係落於上述水的體積百分比含量中。

在操作後蒸餾塔底部的溫度係為75°C，頂部溫度係為60~68°C，在廢氣中的水含量係為20~25%體積百分比，且廢氣中的(甲基)丙烯酸含量係為0.5~0.9%體積百分比，其中
15 頂部溫度係隨著水含量的不同而變化。

可使用的蒸餾塔包括傳統的板式塔(plate tower)、濕壁塔(wetted-wall tower)、填充塔(packing tower)等。一般而言，較佳係使用板式塔或填充塔，更佳係使用填充塔。

為了獲得充分的氣-液接觸，較佳係使用高效能填料。
20 為了獲得充足的氣-液接觸，可使用各種不同的填料，可使用的範例包括但不限於，薄片填料如紗網式填料或梅拉配(Mellapak)，格狀填料如弗雷克伊基(Flexigid)，任意填料如臘希格環(Rachsig ring)、鮑爾環(Pall ring)、或串接迷你環(Cascade mini ring)等。較佳地，填料的選擇係考量質量傳

送、蒸餾塔頂部與底部間的壓力差等。我們發現結構型填料可提供最佳結果。

在蒸餾塔底部的水性(甲基)丙烯酸溶液，實質上包括了(甲基)丙烯酸、水、以及少量的副產物不純物(例如醋酸)，而且特定的組成物係視底部溫度而定。當蒸餾塔係在5 上述的底部溫度範圍內操作時，易造成管線堵塞之(甲基)丙烯酸大部分係從蒸餾塔頂部排出。從蒸餾塔底部所獲得之水性(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯酸含量係100 ppm或更低，附帶條件是蒸餾塔的底部溫度係為75°C。在此狀況下，則不需要對於低沸點材料進行處理(例如以一剝除劑處理從蒸餾塔底部回收之水性溶液)。為了依照不同的操作條件而進行彈性操作程序，可根據分析後所獲得之(甲基)丙烯酸濃度而選擇性使用或不使用剝除劑。

接著，從蒸餾塔底部所回收之水性溶液、以及從驟冷塔底部回收並經一剝除劑處理後之水性溶液，可經由後續(甲基)丙烯酸純化製程，其包括水分離、輕與重餾分分離(cuts separation)、以及熱分解，後而提供經純化之(甲基)丙烯酸。這些純化製程一般可藉由傳統方法而完成。

在此以下，將參照圖示而詳述本發明之實施例。

圖1係為一製程流程圖，示意本發明一實施例之一系統，其係用以從催化氣相氧化反應之含(甲基)丙烯酸混合氣體中，以水性(甲基)丙烯酸溶液之形式回收(甲基)丙烯酸。

首先，由丙烷、丙烯、異丁烯、及/或(甲基)丙烯酸與氧分子經由催化氣相氧化反應所得到之反應產物氣體，係

經由管線1而被傳送至驟冷塔A。從驟冷塔底部所獲得之溶液，係在一熱交換器中以強制循環方式冷卻，接著再循環至驟冷塔之頂部使得熱的反應產物氣體可被冷卻。經由管線2，從驟冷塔底部所獲得之一水性(甲基)丙烯酸溶液，係被傳送至用以分離並在後續製程純化(甲基)丙烯酸之一單元。後續製程中，可使用如蒸餾、結晶以及薄膜分離法，以脫除低沸點不純物如(甲基)丙烯醛、及/或醛類，以及用以純化(甲基)丙烯酸的分離方法。

包含有在驟冷塔中未被冷凝之(甲基)丙烯酸的氣體，係經由管線3而被傳送至蒸餾塔B。水係經由管線6而供應至蒸餾塔頂部，以控制在反應器中的水含量，同時從蒸餾塔頂部排出、含有惰性與未冷凝氣體之混合物係經由管線4而循環至反應器中或傳導至廢氣催化焚化系統(WGCIS)中。

藉著使用再沸器加熱蒸餾塔的底部，水係從蒸餾塔頂部排出，藉而增加在水性(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯酸濃度。因此而獲得的水性(甲基)丙烯酸溶液係經由管線5而排出並傳送至一後續的(甲基)丙烯酸純化製程。

圖2係為另一實施例，其藉由促進水在蒸餾塔中的蒸發作用，而增加在水性(甲基)丙烯酸溶液中的(甲基)丙烯酸濃度，其中部分從蒸餾塔底部回收之水性(甲基)丙烯酸溶液係部分排出，而剩餘部分則在熱供給的伴隨下，再循環至蒸餾塔中的任一部份。

圖3係係又一實施例，其使用處理單元C以從驟冷塔中所回收的水性(甲基)丙烯酸溶液中，移除如(甲基)丙烯醛等

低沸點材料。從處理單元C中所排出之氣體流係經由管線7而再循環至驟冷塔之頂部，並經由管線8而排放至系統之外。

在各圖示中的實施例圖解了相對應的方法，且這些方法可彼此合併實行。在此以下，本發明將以實施例的方式更加詳述，但應注意的是，以下實施例並不應限制本發明之範疇。

比較例1

以丙烯與含氧分子氣體經由催化氣相氧化反應之後所獲得之反應產物氣體，係被引入一傳統吸收管柱中，如圖4所示，且在吸收管柱中丙烯酸係被水所吸收且收集。反應產物氣體的組成物係由未冷凝之氮氣+氧氣共70.5%重量百分比，未反應之丙烯+丙烷共1.5%重量百分比，二氧化碳+一氧化碳共2.8%重量百分比，水共9.5%重量百分比，丙烯酸共14.5%，剩下的則為其他可冷凝成分所組成。

作為吸收管柱單元，係使用一內徑為200mm之盤架管柱(tray column)，且反應產物氣體係以一置於一氧化反應器之出口管線之熱交換器而冷卻至170°C，接著傳送至吸收管柱之底部。從吸收管柱底部所獲得之含丙烯酸溶液，係經由一管線而循環至從下往上數的第五個階段，其中用以冷卻此循環溶液之外部熱交換器係置於此管線上。此管柱由25段所組成，且溫度為55°C的水係傳送至管柱頂部。在壓力為1050 mmH₂O下，此吸收管柱係以頂部溫度為60°C操作。在吸收塔的頂部，以在反應產物氣體中所含之丙烯酸

重量為基礎，70%重量百分比的水係被引入以吸收丙烯酸。在管柱底端以上述方式回收之水性丙烯酸溶液的成份，包含有丙烯酸61.8%重量百分比，丙烯酸對管柱頂部的損失為1.8%體積百分比，且水含量係為18.4%體積百分比。

5 實施例1

使用成分如比較例1中所獲得之丙烯酸反應產物氣體。在驟冷塔中，係使用一內徑為300 mm且高度為80 mm之SUS環填料鼓(SUS ring-packed drum)，且部分位於驟冷塔底部之溶液係經由一管線而循環至驟冷塔之頂部，此管線上設置有一熱交換器，使得在驟冷塔底部的溶液溫度達到72°C。從驟冷塔頂部排出的氣體成份包括氮氣+氧氣共82.5%重量百分比、丙烯酸共12.5%重量百分比、水共9.8%重量百分比、剩餘的則為其他不純物，且其溫度係為61.5°C。從驟冷塔頂部排出的氣體，係經由一絕緣管線而傳送至一蒸餾塔。此蒸餾塔，係使用一內徑為200 mm且高度為1350 mm、與比較例1中所使用者相似的紗網填料管柱(gauze-packed column)。水係以55°C而供應至蒸餾塔之頂部。特別地，供給水係經控制以使得從蒸餾塔頂部所排出的氣體中，在蒸餾塔操作中經過收集與分析後，其水含量可達24%體積百分比。蒸餾塔中的頂部溫度與壓力係分別設定為65°C以及1050 mmH₂O。將一3公升燒瓶置於蒸餾塔的底部，且加熱此燒瓶以調整蒸餾塔底部之溫度至75°C。從驟冷塔底部所回收之水性丙烯酸溶液係包括有丙烯酸79.2%重量百分比，而從蒸餾塔底部所回收之水性丙烯酸溶液係

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種用以製造(甲基)丙烯酸之方法，其包括從一含(甲基)丙烯酸之混合氣體中回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸之製程，此含(甲基)丙烯酸之混合氣體係以至少一種選自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯醛之群組所組成之反應物，其經由催化氣相氧化反應而製得，此回收製程包括下列步驟：(1)傳送含(甲基)丙烯酸之混合氣體至一驟冷塔並在驟冷塔中冷凝之，以從驟冷塔之底部回收一水性(甲基)丙烯酸溶液，其中部分被回收之水性(甲基)丙烯酸溶液係再循環至驟冷塔之頂部以冷凝此含(甲基)丙烯酸之混合氣體；(2)將未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體從驟冷塔之頂部傳送至一蒸餾塔；以及(3)加熱蒸餾塔之底部以從此些未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體中，分離出含水不純之成分並將其從蒸餾塔之頂部排出。本發明同時有關於一實踐此方法之系統。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a method for producing (meth)acrylic acid comprising a process of recovering (meth)acrylic acid as aqueous (meth)acrylic acid solution from a (meth)acrylic acid-containing gas mixture produced by the catalytic gas phase oxidation of at least one reactant selected from the group consisting of propane, propylene, isobutylene and (meth)acrolein, wherein the recovering process comprises the steps of: (1) feeding the (meth)acrylic acid-containing gas mixture into a quenching tower and condensing it in the quenching tower so as to recover an aqueous (meth)acrylic acid solution from the bottom of the quenching tower, in which some of the recovered aqueous (meth)acrylic acid solution is recycled to the upper portion of the quenching tower so as to condense the (meth)acrylic acid-containing gas mixture; (2) passing the uncondensed part of the (meth)acrylic acid-containing gas mixture from the top of the quenching tower to a distillation tower; and (3) heating the bottom of the distillation tower to separate water-containing impurity components from the uncondensed (meth)acrylic acid-containing gas mixture and to discharge them from the top of the distillation tower. A system used for carrying out the method is also disclosed.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造(甲基)丙烯酸之方法，其包括從一含(甲基)丙烯酸之混合氣體中回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸之製程，該含(甲基)丙烯酸之混合氣體係以至少一種選自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯醛((meth)acrolein)之群組所組成之反應物，經由催化氣相氧化反應而製得，其中，該回收製程包括下列步驟：

(1) 傳送該含(甲基)丙烯酸之混合氣體至一驟冷塔(quenching tower)並在該驟冷塔中冷凝之，以從該驟冷塔之底部回收一水性(甲基)丙烯酸溶液，其中部分該被回收之水性(甲基)丙烯酸溶液係再循環至該驟冷塔之頂部以冷凝該含(甲基)丙烯酸之混合氣體；

(2) 將該些未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體從該驟冷塔之頂部傳送至一蒸餾塔；以及

(3) 加熱該蒸餾塔之底部以從該些未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體中，分離出含水不純之成分並將其從該蒸餾塔之頂部排出。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該驟冷塔中冷凝之溶液其溫度係介於65°C至85°C之間。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該蒸餾塔底部之溫度係介於68°C至85°C之間。

4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中一少量之水係供應至該蒸餾塔之頂部作為迴流(reflux)，以製造逆流之氣-液接觸，進而使該蒸餾塔中進行蒸餾。

5. 如申請專利範圍第4項所述之方法，其中供應至該蒸餾塔之頂部之水量，係以使該蒸餾塔頂部排出之氣體中，水含量係介於15~30%體積百分比之方式控制。

6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中自該蒸餾塔底部所排出之該水性(甲基)丙烯酸溶液之一部份，係經加熱並再循環至該蒸餾塔中之任一處。

7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中自該驟冷塔中所獲得之該水性(甲基)丙烯酸溶液中(甲基)丙烯酸濃度係為75%或更高，且自該蒸餾塔中所獲得之該水性(甲基)丙烯酸溶液中(甲基)丙烯酸濃度係為65%或更高。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該蒸餾塔頂部之溫度係介於55°C至68°C之間。

9. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中於該步驟(1)中再循環至該驟冷塔之該水性(甲基)丙烯酸溶液，係以熱交換方式冷卻。

10. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該驟冷塔之底部液體、以及該蒸餾塔之底部液體中，二者之一或二者皆經過一剝除劑處理，以分離(甲基)丙烯醛。

11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中經該剝除劑處理並排出之氣體，係以一冷凝態或未冷凝態提供至該驟冷塔或蒸餾塔。

12. 一種回收水性(甲基)丙烯酸溶液形式之(甲基)丙烯酸之系統，其係由含(甲基)丙烯酸之混合氣體以至少一種選

自由丙烷、丙烯、異丁烯、以及(甲基)丙烯酸之群組所組成之反應物，經由催化氣相氧化反應而製得，該系統包括：

5 一驟冷塔，其係藉由將一水性(甲基)丙烯酸溶液再循環至該驟冷塔而冷凝該含(甲基)丙烯酸之混合氣體，該驟冷塔更包括用以排出自該驟冷塔底部所回收之水性(甲基)丙烯酸溶液之一管線、以及用以將部分已回收之水性(甲基)丙烯酸溶液再循環至該驟冷塔頂部之一管線；

● 一將該驟冷塔中未冷凝部分之含(甲基)丙烯酸混合氣體，經由該驟冷塔之頂部傳送至一蒸餾塔之管線；

10 一蒸餾塔，其係藉由加熱該蒸餾塔之底部而進行未冷凝之含(甲基)丙烯酸混合氣體之蒸餾，以自該混合氣體中分離含水不純成分；以及

一將自該蒸餾塔底部所回收之一水性(甲基)丙烯酸溶液傳送至一後續製程之管線。

15

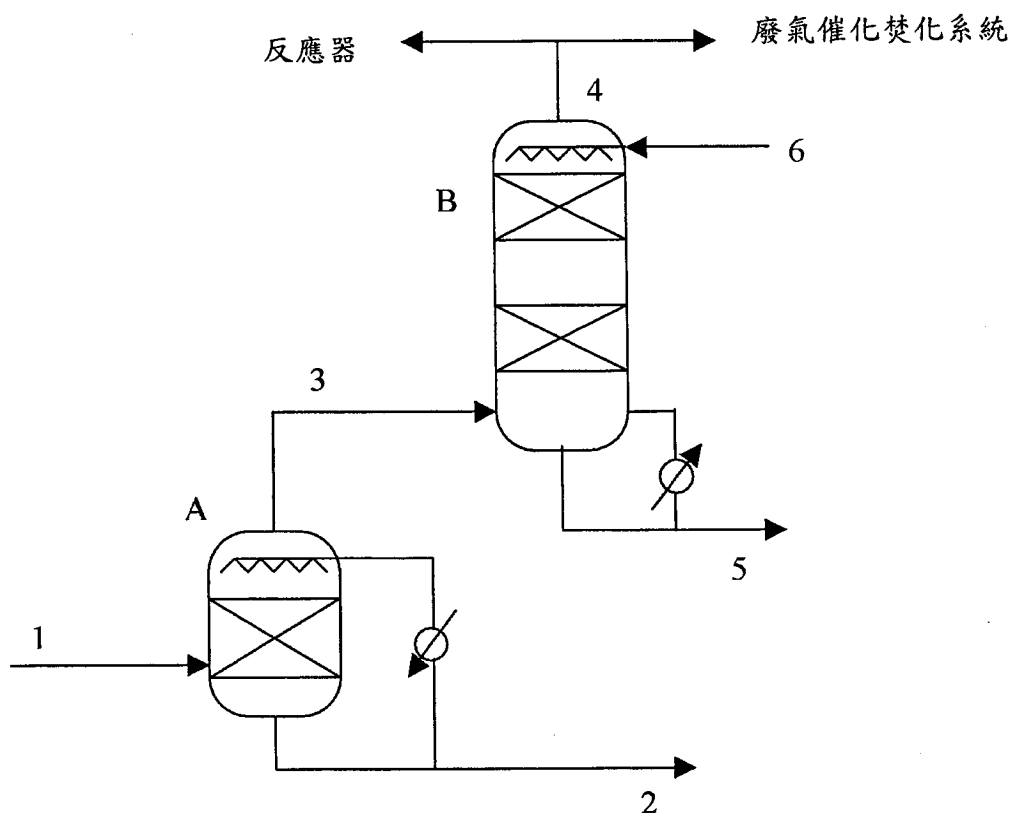


圖 1

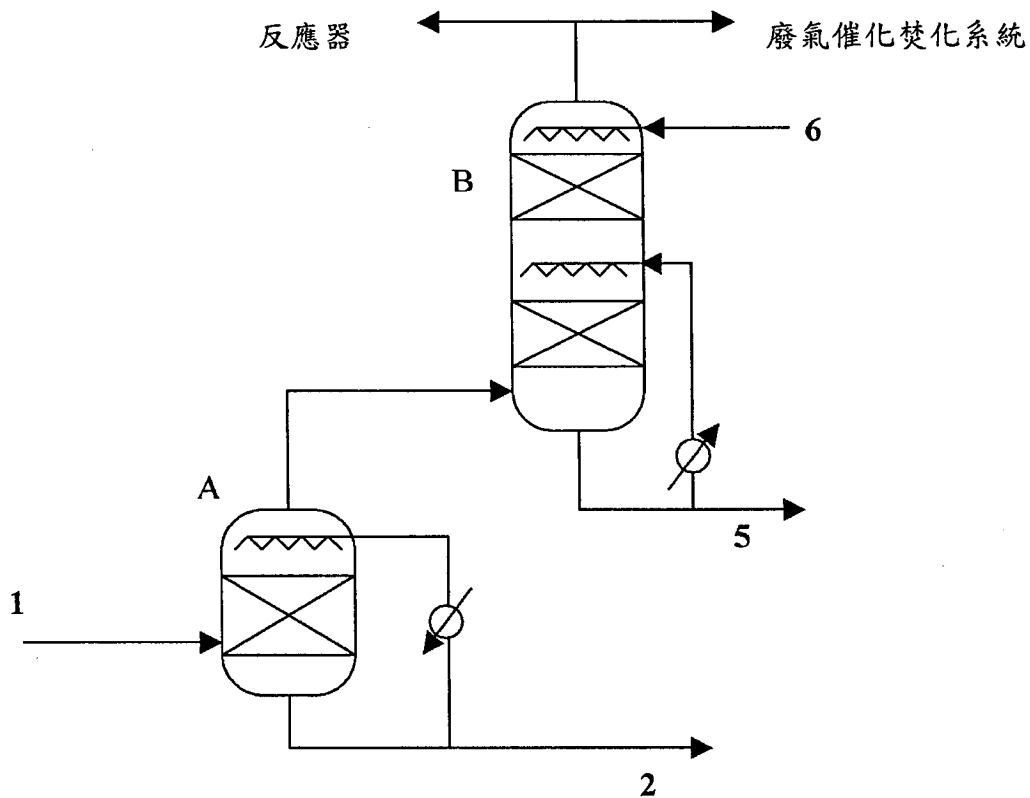


圖 2

97年9月10日修改(文)正替換頁

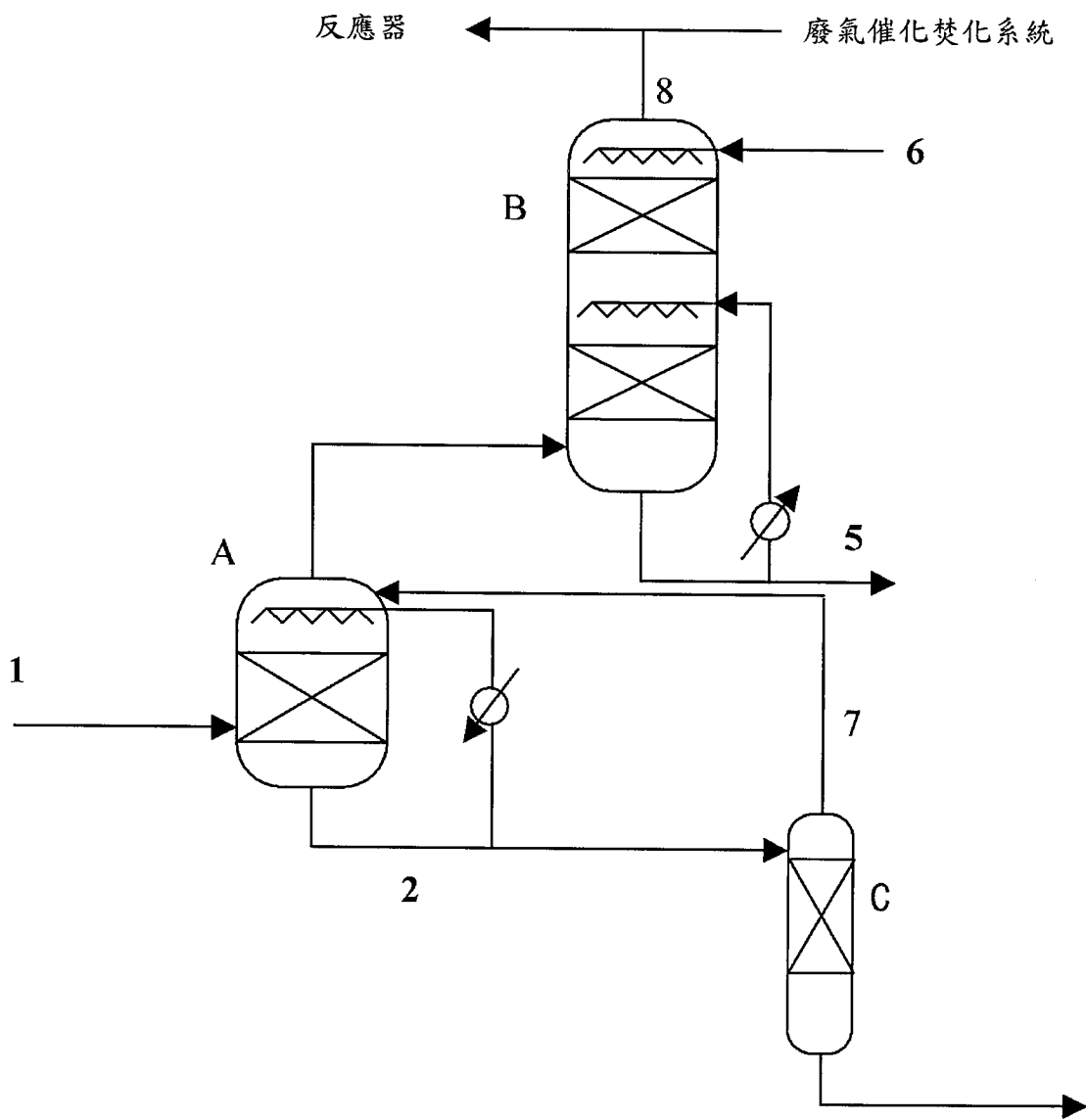


圖 3

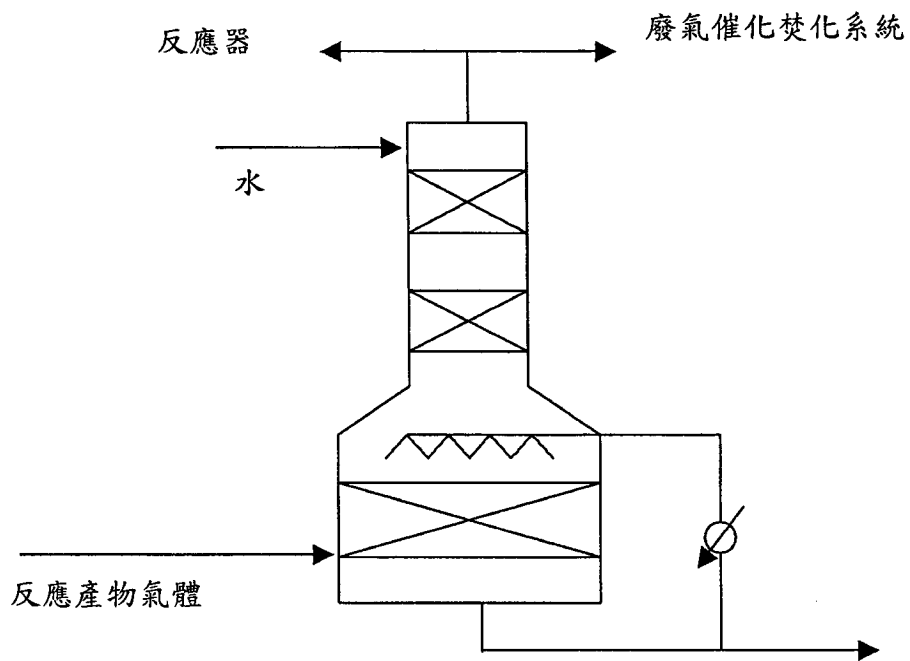


圖 4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	管線	2	管線
3	管線	4	管線
8	管線	6	管線
7	管線	8	管線
A	驟冷塔	B	蒸餾塔
C	處理單元		

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

包括有丙烯酸 72 % 重量百分比。此外，從蒸餾塔頂部排出之氣體中，包括有 0.9% 體積百分比之丙烯酸。

實施例 2

5 重複實施例 1，但置於蒸餾塔底部之燒瓶中的水性丙烯酸溶液係被泵出，並以熱交換器加熱至 80°C，且 75% 重量百分比之溶液係被再循環至從蒸餾塔底部量起 50 cm 高之串接迷你環 (cascade mini ring) 填充層中。蒸餾塔頂部的溫度係為 66°C。廢氣中所含的丙烯酸係為 1.1% 體積百分比，且從蒸餾塔底部回收之丙烯酸溶液中則包括有 75% 重量百分比之
10 丙烯酸。

如上所述，根據本發明，利用驟冷製程結合蒸餾製程、並加熱蒸餾塔底部以製造(甲基)丙烯酸之發明方法，可以水性(甲基)丙烯酸溶液之形式而回收(甲基)丙烯酸，其(甲基)丙烯酸濃度較傳統使用水或有機溶劑所回收之(甲基)丙烯酸濃度為高，因此可降低操作能源成本以及後續分離製程之
15 硬體投資。此方法使得(甲基)丙烯酸之製程變得有效率且合乎經濟效益。

【圖式簡單說明】

20 圖 1 係本發明一實施例之製程流程示意圖，其中參考標號 A 係為一驟冷塔，而 B 係為一蒸餾塔，同時參考標號 1 係為用以傳送一反應氣體之一管線，2 係為用以排放驟冷塔底部液體之一管線，3 係為用以從驟冷塔中排放未凝結氣體之一管線，4 係為用以從蒸餾塔中排放氣體之一管線，5 係為

97年9月10日修(更)正替換頁

用以排放蒸餾塔底部氣體之一管線，且6係為用以傳送水而控制反應器中之水含量之一管線。

圖2係本發明另一實施例之製程流程示意圖，其係用以增加在蒸餾塔中之(甲基)丙烯酸濃度。

5 圖3係本發明另一實施例之製程流程示意圖，其係用以從在冷卻塔中回收之水性(甲基)丙烯酸溶液中移除(甲基)丙烯醛，其中參考標號C係為一剝除劑(stripper)。

圖4係一習知製程其係利用一吸收管柱而回收(甲基)丙烯酸。

10

【主要元件符號說明】

1	管線	2	管線
3	管線	4	管線
8	管線	6	管線
15 7	管線	8	管線
A	驟冷塔	B	蒸餾塔
C	處理單元		

20