

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：72101071

※申請日期：92-08-05

※IPC 分類：C09C5/257

C09C5/257

壹、發明名稱：(中文/英文)

丙烯酸製造方法

METHOD FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司

Nippon Shokubai Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 柳田 浩/Hiroshi YANAGIDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中央區高麗橋 4 丁目 1 番 1 號

國 籍：(中文/英文) 日本/Japan

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1)平尾 晴紀/Harunori HIRAO

2)松本 行弘/Yukihiro MATSUMOTO

3)真田 健次/Kenji SANADA

4)西村 武/Takeshi NISHIMURA

住居所地址：(中文/英文)

1)日本國兵庫縣姬路市網干區和久 448-2

2)日本國兵庫縣神戸市垂水區五色山 1 丁目 1 番地之 45

3)日本國兵庫縣姬路市青山 6 丁目 39-2-214

4)日本國兵庫縣姬路市余部區上川原 169 番地之 9

國 籍：(中文/英文) 1)-4)日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/08/08；2002-231448

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及丙烯酸之製造方法，其包括如下步驟：在具有通過用至少一塊多孔管板分割而形成的第一反應區域和第二反應區域的反應器中加入高濃度的丙烯作為原材料，並將丙烯酸吸收塔中的含丙烯酸溶液中的水濃度調節在 1 至 45 重量％的水平，因此防止該溶液在該生產工藝的後續步驟中聚合。

【先前技術】

丙烯酸用於塗料、紡物加工、皮革加工和建築材料中，以及用於丙烯酸纖維的共聚物或用作膠粘劑的乳液。現在，對丙烯酸的需求正在增長。希望採用廉價的原料來實現丙烯酸的批量生產，因此，普遍採用例如丙烯的催化氣相氧化反應來生產丙烯酸。因為根據在該催化氣相氧化反應中待使用的分子氧的比例，該氧化反應具有屬於爆炸範圍的可能性，所以該原料氣體通常以約 4 至 7 體積％的濃度供應。由於為了提高生產效率首選使用高濃度的原料氣體，所以對以濃度供應原料氣體提出各種不同的改進。

例如 JP-A-2000-103761 專利公報公開了一種由丙烯製造丙烯酸的方法，其中在具有由催化劑填充的二個反應區域和具有適當地佈置在其中的多種反應管的反應器中加入包含高於 7 體積％的丙烯、分子氧、蒸汽和餘量惰性氣體的反應組合物。將通過催化氣相氧化反應獲得的混合產物

氣體加入吸收器中以獲得含水丙烯酸溶液時，該吸收器的廢氣包含未反應的丙烯、未反應的丙烯醛和殘餘的丙烯酸。當循環使用該廢氣時，由於流過吸收器的惰性氣體的體積增大，從而在該吸收器的頂部產生負荷，所以吸收係數降低並且丙烯酸的產率降低。相反地，當不循環使用該廢氣時，因為選擇率、加入比例和在氧化反應中的催化活性由於使用蒸汽作為稀釋氣體而受到水含量的影響，所以流過吸收器的氣體中的水含量發生改變。在上述專利公報中公開的方法嘗試通過使用濃度比通常在單個反應器的體系中高的丙烯並降低稀釋所需的保留的吸收器的廢氣來降低施加在吸收器上的負荷。

順便說說，在吸收含丙烯酸氣體之後，進行純化步驟，例如含丙烯酸溶液的脫水和其中包含的低沸點物質和高沸點物質的分離。

然而，丙烯酸是一種容易聚合的化合物。當為了提高該方法的生產能力使用高濃度原料氣體時，該方法易於在吸收丙烯酸和後續的該吸收的丙烯酸的純化步驟中產生丙烯酸聚合物。由於純化用的各種塔連續生產丙烯酸同時通過調節例如蒸餾壓力、溫度和進料量的因素來阻止聚合反應發生，因此這些因素的控制是不容易的，因為這些條件的改變影響其他條件。當通過改變吸收塔的塔底液體的組成來降低丙烯酸的濃度時，例如在高丙烯酸濃度中蒸餾條件的保持必然伴隨著蒸餾塔中丙烯酸聚合物的生成。儘管還沒有到由於堵塞需要強制中止生產的程度，但是由於夾雜

了聚合物可能導致製造的丙烯酸的质量降低，結果降低了產品的產率。

丙烯酸的純化步驟通常是這樣完成的，即採用稱作脫水塔、輕餾份分離塔 (cut column) 和高餾份分離塔的蒸餾塔，將多個具有不同功能的蒸餾塔串聯，然後使它們共同運轉，因此進行一系列純化。因此，由於這樣的實事，即任何一個這種蒸餾塔的底部液體的組成的改變需要相應地改變後續步驟的純化條件，該純化步驟的控制變得更加困難的。

從生產丙烯酸步驟排出的溶液、廢氣等時常包含原料化合物、產物和其他有用的化合物。因此，這些排出物質在生產過程中的循環使用可以提高生產率。例如廢氣的組成隨蒸餾條件而變化，以及聚合物的產生象連鎖反應一樣進行。在生產丙烯酸的方法中，特別地包括回收廢氣的步驟，因此特別難以控制恒定的蒸餾條件。

【發明內容】

本發明人已發現，在由丙烯作為原料生產丙烯酸的方法中，將從反應器中催化氣相氧化反應至在丙烯酸吸收塔中的丙烯酸吸收的條件控制在特定範圍內時，可以在反應器中由高濃度的丙烯以高的產率製造丙烯酸，並且純化工序的操作也可以簡單化。在該認識的基礎上完成了本發明。

特別地，通過將吸收塔塔底液體中的水含量限制在 1 至 45 重量 % 的範圍中，可以有效地防止在該方法的後續步驟

中形成聚合物。水含量的控制可以通過調節吸收劑的含量來完成。通過實施這種在 1 至 45 重量 % 範圍中的更具體區間的控制，可以使後續步驟的蒸餾條件的控制寬度變窄，將吸收塔中丙烯酸損失的波動和由該工藝產生的廢水抑制到最低，並且確保後續步驟（包括處理廢水的設備）的運轉穩定。

已經發現特別地通過改變吸收塔中吸收劑的含量調節吸收的濃度導致能夠以高的濃度吸收丙烯酸，而無需改變從吸收塔頂部排出的水量，並且這種調節，特別地當循環使用吸收塔的廢氣時，有利於穩定生產條件。

根據本發明，在由丙烯作為原料生產丙烯酸的方法中，其具有採用反應器的催化氣相氧化反應的步驟，該反應器具有通過用至少一個多孔管板分開反應管而形成的第一反應區域和第二反應區域，以及吸收丙烯酸的步驟，通過將生產運轉中的條件限制在特定範圍中，可以以高的生產率由高濃度的丙烯氣體在反應器中生產丙烯酸，並且便於純化工序中的操作。

特別地，通過調節吸收塔的塔底液體的水含量為 1 至 45 重量 % 可以使後續步驟中的處理簡單化並且更容易。

當改變欲加入吸收塔中的吸收劑的含量時，該丙烯酸以高的濃度排出，而不會改變從吸收塔的頂部吸收的水量。當循環使用該吸收塔的廢氣時，該變化特別地有利於穩定生產條件。

【實施方式】

本發明的第一個方面涉及生產丙烯酸的方法，其包括步驟：在第一反應區域中加入含丙烯和分子氧的混合氣體，其中所述的第一反應區域中填充有複合氧化物催化劑，其具有作為基本組份的鈾和鈾，以及氧化丙烯並獲得含丙烯醛的氣體；將所述的含丙烯醛的氣體加入填充有含鈾和鈾作為基本組份的複合氧化物催化劑的第二反應區域中，並獲得含丙烯酸的氣體；以及將所述的含丙烯酸氣體加入丙烯酸吸收塔中，並使其與吸收劑接觸，因此獲得含丙烯酸的溶液水，其包括步驟：

(a) 用至少一個多孔管板分開反應管來形成所述的第一反應區域和第二反應區域，

(b) 加入所述第一反應區域的混合氣體的丙烯濃度是 7 至 15 體積%，水濃度是 0 至 10 體積%，以及

(c) 在所述丙烯酸吸收塔中吸收的所述含丙烯酸溶液的水濃度是 1 至 45 重量%。

為了提高生產率，有效地是提高丙烯的濃度以及需要提高氧的濃度。然而，因為隨後產生的反應熱的吸收是不足的，並且難以控制該反應，所以多次出現催化劑相氧化反應由於其與爆炸範圍有關而不能以穩定的方式完成。在這種情況下，上述的爆炸範圍可以通過預定爆炸範圍與假定的操作條件相符來避免，並且發現操作條件落入預定的爆炸範圍中時，在該反應體系中加入可以使該範圍變窄的稀釋氣體例如丙烷。已經發現，通過同時調節已經吸收產生

的丙烯酸中含丙烯酸溶液的水濃度至 1 至 45 重量 % 的水平，可以防止在吸收塔和後續步驟中形成聚合物，並且緩和後續步驟中的純化操作。本發明中使用的術語“純化”包括例如蒸餾、汽提、結晶、萃取、吸收和分凝等。術語“蒸餾”是一種在於加熱溶液至其沸點來使溶液中包含的揮發性組分與溶液分離的方法；術語“汽提”是指在於向液體中供應一種汽提氣來使液相中的目標物轉移至氣相的方法；術語“結晶”是指一種使目標物以晶體的形式分離的方法；術語“萃取”是指通過將目標物溶解在溶劑中來使其分離的方法；術語“吸收”是指通過使氣相或液相中的目標物與液體或固體接觸來分離目標物的方法；以及術語“分凝”是指通過使部分氣體或蒸汽冷凝來分離目標物的方法。本發明中使用的術語“低沸點物質”是指在標準條件下沸點比丙烯酸低的物質，術語“高沸點物質”是指在標準條件下沸點比丙烯酸高的物質。現在將在下文中詳細地描述本發明。

本發明如下獲得含丙烯酸的氣體：在第一反應區域中加入丙烯，其中所述的第一反應區域中填充有含鉬和鈹作為基本組份的複合氧化物催化劑，因此氧化丙烯並獲得含丙烯醛的氣體；將所述的含丙烯醛的氣體加入填充有含鉬和鈮作為基本組份的複合氧化物催化劑的第二反應區域中。

雖然對反應器不需特別限制，但只是需要其能進行催化氣相氧化反應。因為殼管式反應器能提高反應效率，所以有利地使用殼管式反應器。反應管的材料、尺寸和數量以

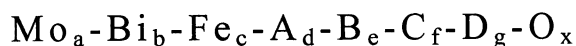
及這種管的分佈可以隨意選擇。因此可以使用任何已知的試驗用管。本發明的特徵在於使用具有通過用至少一個多孔管板分開反應管而形成的第一反應區域和第二反應區域的反應器（下文中稱作“單個反應器”）。第一反應是指氧化丙烯並將其主要轉化為丙烯醛的步驟，第二反應是指將丙烯醛氧化為丙烯酸의步驟。至於將要填充反應區域的氧化催化劑，第一反應區域用含有鉬和鈹作為基本組分的複合氧化物催化劑(i)填充，以便通過氧化丙烯獲得丙烯醛，並且第二反應區域用含有鉬和鈳作為基本組分的複合氧化物催化劑(ii)填充，以便通過氧化丙烯醛獲得丙烯酸。

下面參考圖 1 描述使用具有通過用至少一個多孔管板分開而形成的第一反應區域和第二反應區域的反應器的本發明實施方案的實例。在附圖 1 中，1 表示丙烯，2 是蒸汽，3 是空氣、10 是反應器、11 是反應管、12 是複合氧化物催化劑 (i)、13 是複合氧化物催化劑 (ii)、15 是多孔管板、20 是含丙烯酸氣體、23 是熱交換器、30 是吸收塔、31 是填充床、32 是分佈器、33 是吸收劑、34 是冷卻器、35 是含丙烯酸的溶液、36 是廢氣、40 是脫水塔、41 是蒸餾的蒸汽、42 是溶劑相、43 是水相、50 是後續步驟、60 是廢氣、71 是熱交換器以及 72 是流量控制器。

首先，將作為原料氣體的丙烯 1 與蒸汽 2 和含分子氧的空氣 3 一起加入反應器 10 中。在反應器 10 中，反應管 11 填充有複合氧化物催化劑 (i) 12 和複合氧化物催化劑 (ii) 13 作為氧化催化劑，並且催化劑 (i) 氧化丙烯，獲得丙烯

醛，而催化劑 (ii) 氧化丙烯醛，並獲得含丙烯酸的气體 20。隨後，將含丙烯酸的气體 20 加入丙烯酸吸收塔 30 中，並被吸收劑 33 吸收。該塔的塔底液體作為含丙烯酸溶液 35 在用冷卻器 34 保持冷卻下被部分循環至丙烯酸吸收塔 30 中，並且其餘的進入脫水塔 40 中，在其中進行脫水處理。將來自該脫水塔 40 的蒸餾蒸汽 41 用佈置在脫水塔 40 頂部的冷凝器冷凝，然後將獲得的冷凝物分離為溶劑相 42 和水相 43。將溶劑相 42 循環至脫水塔 40 中，而水相 43 可以作為吸收劑 33 再使用。將脫水塔 40 的塔底液體供應至後續步驟 50 中，進一步進行純化以分離低沸點物質和高沸點物質。來自吸收塔 30 的廢氣 36 可以整個作為廢氣 60 被排放。備擇地，部分廢氣 36 可以通過鼓風機 4 循環至反應器 10 中作為循環氣體，並且僅剩餘的作為廢氣 60 被排放。

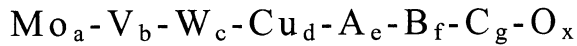
在本發明中，在第一反應區域中使用的複合氧化物催化劑 (i) 僅需包含鉬和鉍。可列舉的優選實例是下面通式表示的催化劑：



其中 Mo、Bi 和 Fe 分別表示鉬、鉍和鐵；A 表示至少一種選自鎳和鈷中的元素；B 表示至少一種選自鹼金屬和鉈中的元素；C 表示至少一種選自磷、鈮、錳、鈾、碲、鎢、銻和鉛中的元素；D 表示至少一種選自矽、鋁、銨和鈦中的元素；O 表示氧；a、b、c、d、e、f、g 和 x 分別表示 Mo、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子比，在 a=12 時，

$b=0.1\sim 10$ 、 $c=0.1\sim 10$ 、 $d=2\sim 20$ 、 $e=0.001\sim 5$ 、 $f=0\sim 5$ 和 $g=0\sim 30$ 是適宜的， x 為由相關元素的氧化態確定的數值。

而複合氧化物催化劑 (ii) 僅需包含鉬和鈦。可列舉的優選實例是下面通式表示的催化劑：



其中 Mo 表示鉬；V 表示鈦；W 表示鎢；Cu 表示銅；A 表示至少一種選自銻、鉍、錫、銨、鈷、鐵、鎳和鉻中的元素；B 表示至少一種選自鹼金屬和鹼土金屬中的元素；C 表示至少一種選自矽、鋁、鎳和鈦中的元素；O 表示氧； a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 和 x 分別表示 Mo、V、W、Cu、A、B、C 和 O 的原子比，在 $a=12$ 時， $b=2\sim 14$ 、 $c=0\sim 12$ 、 $d=0.1\sim 5$ 、 $e=0\sim 5$ 、 $f=0\sim 5$ 和 $g=0\sim 20$ 是適宜的， x 為由相關元素的氧化態確定的數值。

對本發明中欲使用的催化劑的製造方法和混合這些組成材料的方法和獲得的混合物的模製方法無特別的限制。它們可以選自常規使用的方法和原料。對本發明使用的催化劑的形狀無特別的限制。這些催化劑例如可以製成球形、圓形柱和圓柱體。模製方法可以是固定模製、擠壓模製或造粒等。此外，也可以使用具有沈積在耐火載體上的催化物質的催化劑。

在本發明中，加入第一反應區域中的混合氣體中的丙烯濃度優選是 7 至 15 體積%，更優選是 8 至 12 體積%，特別優選是 8 至 10 體積%。如果丙烯的濃度低於 7 體積%，那麼這種不足可能導致生產效率降低，並且降低吸收

的丙烯酸濃度。相反，如果丙烯的濃度超過 15 體積%，那麼這種過量將可能導致反應器進入爆炸範圍，並使操作的危險性更加惡化。

供應到第一反應區域的混合氣體中的水濃度優選是 0 至 10 體積%，更優選是 0 至 7 體積%，特別優選是 0 至 6 體積%。將待使用的水全部輸送至吸收塔中。如果混合氣體中水的濃度超過 10 體積%，那麼這種過量將不利於提高吸收塔的塔底液體的水濃度。已經闡明，保持吸收塔的塔底液體中的水濃度低的嘗試導致吸收塔中的吸收效率降低，並提高吸收塔中液體聚合的能力和吸收塔的管系總長 (piping)。這裏使用的術語“吸收效率%”是指以 $100 \times \{(AA_{in} - AA_{out}) / AA_{in}\}$ 表示的大小，其中 AA_{in} 是指加入吸收塔中的丙烯酸的量， AA_{out} 是指從吸收塔的頂部排出的丙烯酸的量。根據本發明，在吸收塔中丙烯酸的吸收效力通過調節水濃度至不超過 10 體積%的水平可以超過 95%，優選超過 96%。

上述混合氣體中需要包括分子氧。丙烯與分子氧的體積比是 1:1.0-2.0。儘管有利地空氣可以作為分子氧的來源，但是需要時可以使用富含氧的空氣或純氧。

該混合氣體的其他組分是氮氣、二氧化碳和其他惰性氣體。從吸收塔 30 排出的廢氣可以在該混合氣體中循環使用。在這種情況下，蒸餾量、分子氧的含量和該混合氣體的組成所需的其他惰性氣體的含量可以通過該循環氣體的量來調節。

在第一反應區域中，在常壓至 0.5Mpa（錶壓）的反應壓力下，以 500 至 3000h⁻¹(STP)/立方米催化劑（i）的空速供應上述組成的混合氣體。將反應溫度控制在 250 至 450℃，優選 300 至 380℃ 的水平。

從第一反應區域中排出的含丙烯醛的氣體以其未改性的形式被加入第二反應區域中。在常壓至 0.5Mpa（錶壓）的反應壓力下，以 300 至 5000h⁻¹(STP)/立方米催化劑（ii）的空速將該含丙烯醛的氣體供應至第二反應區域。將反應溫度控制在 200 至 400，優選控制在 220 至 380℃。供應至第一反應區域的混合氣體中的水濃度可以通過氣相色譜法、Carl-Fischer 法或者使用濕度計來確定。該混合氣體中的水濃度可以直接測量。另外，其也可以通過測定加入第一反應區域的各種氣體的水濃度並將測量的結果進行計算來獲得。

通過催化氣相氧化反應獲得的含丙烯酸氣體 20 的溫度是 200 至 350℃。優選，在加入吸收塔 30 之前，將其冷卻至 100-300℃，特別優選 130 至 270℃。用於降低溫度的熱交換器 23 可以是任何已知的熱交換器。該冷卻必須防止將反應氣體混合物的溫度降低至該混合物的露點以下。當反應氣體已經降低至適合的溫度範圍時，當然就不需要冷卻了。

在本發明中，含丙烯酸的氣體 20 供應至吸收塔 30 中，並在這裏通過使用吸收劑 33 進行吸收處理。導向吸收塔 30 的含丙烯酸的氣體通常包含 10 至 30 重量％的丙烯酸、

0.2 至 5 重量 % 的乙酸、5 至 15 重量 % 的水。包括反應氣體的各組分氣體的組成、吸收劑的組份和吸收的溫度的吸收條件可以在它們使丙烯酸吸收塔的塔底液體中的含丙烯酸溶液 35 的水濃度為 1 至 45 重量 % 的條件下隨意地選擇。該塔的塔底液體的水濃度更優選是 1 至 25 重量 %，特別優選是 1 至 20 重量 %。低於 1 重量 % 的水濃度是難以獲得的，並且存在通過損失的丙烯酸量的缺陷。相反，如果水濃度超過 45 重量 %，那麼這種過量將存在需要擴大後續步驟中使用的設備例如蒸餾塔並忍受脫水液體的和廢水量增大的缺陷。此外，當混合物中丙烯酸和水的質量比是約 1:1 時該液體具有最高的聚合反應能力，並且該溶液在吸收塔和後續步驟中易於產生聚合物。此外，當如圖所示通過共沸蒸餾進行脫水時，在脫水塔 40 中部分冷凝的水量的增加促使丙烯酸進行聚合反應，並易於產生聚合物。具體地說，為了使含丙烯酸的溶液 35 脫水，通常採取在共沸溶劑存在下進行的共沸脫水處理。如果水濃度超過 45 重量 %，那麼這種過量將促使油-水相在疏水共沸脫水溶劑和水之間明顯分離，並使阻聚劑的分散不均勻，並使丙烯酸聚合。

可以使用任何塔作為丙烯酸吸收塔 30。當欲處理的含丙烯酸氣體中的丙烯酸濃度高以及需要有效地防止該塔中的聚合反應時，證明板式塔和填充塔是優選的。

在填充塔的情況下，例如優選將具有相對高的丙烯酸吸收效力的填充材料放置在塔內吸收劑流動的上游側，而具

有相對低的形成丙烯酸聚合物能力的填充材料和/或板放置在下游側。術語“相對高（低）的”意味著當使用多種填充材料時，給定的填充材料具有比其他填充材料更高（更低）的性能。術語“具有相對低的形成聚合物能力的填充材料”意味著當在每次填充丙烯酸吸收塔時使用多種填充材料時，給定的填充材料具有比其他填充材料更低的形成聚合物的能力。通常，因為吸收劑和含丙烯酸的氣體被設置為逆流接觸，所以丙烯酸吸收塔的上部構成上游側，丙烯酸吸收塔的低側構成下游側。在用於填充丙烯酸吸收塔的各種填充材料和板中，網狀規則填料位於頂部，而片狀規則填料、不規則填料、格柵狀規則填料以及板根據在任何常規塔中的吸收效力以遞減的順序排列在其後。被賦予高性能的板等同於片狀規則填料和不規則填料。根據丙烯酸與其聚合的容易程度，網狀規則填料位於頂部，而片狀規則填料、不規則填料、格柵狀規則填料和板以遞減的順序佈置的其後。例如當為了提高吸收效力使用網狀規則填料時，由於網狀規則填料易於在處理下使物質聚合，所以引起聚合反應的問題，以及不能持續地操作。相反，例如當為了防止聚合使用格柵狀規則填料時，由於該填料的吸收效力不足，所以為了獲得所需的效力需要該塔具有特別高的高度。因此，通過在塔中含溶劑的液體流的上游側使用網狀規則填料和在下游側使用至少一種選自片狀規則填料、不規則填料、格柵狀規則填料和板的填料，特別優選片狀規則填料和/或不規則填料而使防止聚合的能力和

吸收效力這二者是令人滿意的，並可以實現持續穩定的操作。網狀規則填料包括 Sulzer Packing (由 Sumitomo Heavy Industries Co., Ltd. 製造)、Technopack (由 Mitsui & Co., Ltd. 製造) 和 M. C. Pack (由 Mitsubishi Chemical Engineering Co., Ltd. 製造)，所述的片狀規則填料包括 MELLAPAK (由 Sumitomo Heavy Industries Co., Ltd. 製造)、Technopack (由 Mitsui & Co., Ltd. 製造) 和 M. C. Pack (由 Mitsubishi Chemical Engineering Co., Ltd. 製造)，格柵狀規則填料包括 Flexigrid (由 KOCH Engineering Co., Inc. 製造)，不規則填料包括 Rasching Ring、Pall Rings、Cascade Mini Rings (由 Dodwell Corp. 製造) 以及 IMTP (由 Norton Corp. 製造)，板包括篩板、浮閥塔板、泡罩塔盤、buffle tray、雙流塔板、超高射板 (super flack tray)、波紋塔板和噴射塔板。在其他的不規則填料中，允許幾乎規則填充的 Cascade Mini Rings 和 IMTP 被證明是特別有利的，因為其防止聚合的能力突出，並具有高的吸收效力。

丙烯酸吸收塔的頂部通常在超過常壓的壓力下運轉。該塔頂部的壓力 (錶壓) 適合地是 0 至 0.4MPa，優選是 0 至 0.1MPa，特別是 0 至 0.03MPa。如果該壓力低於 0 MPa (錶壓)，那麼這種不足將存在需要真空裝置和承擔設備成本和應用成本的缺陷，如果該壓力超過 0.4MPa (錶壓)，那麼這種過大將存在由於從塔的頂部排出低沸點物質而需要吸收塔的溫度明顯升高和提高丙烯酸在該吸收塔中的聚合能力的缺陷。該塔頂的溫度優選通常是 30 至 80℃，特別是

40 至 70°C。

本發明嘗試將含丙烯酸溶液的水濃度調節為 1 至 45 重量%。但是實施這種調節的方法可以通過改變待加入的吸收劑量來完成。本發明優選通過在加入吸收塔的含丙烯酸氣體和供應到該塔的其他質量流速是加入第一反應區域的丙烯的質量流速的 0.1 至 1.5 倍，有利地是 0.2-1.3 倍，特別是 0.3-1.1 倍的吸收劑之間逆流接觸來完成丙烯酸的吸收。如果吸收劑的質量流速低於 0.1 倍，那麼這種不足導致難以吸收丙烯酸，降低吸收塔中潤濕液體的數量並導致吸收塔的操作效力明顯降低。吸收塔的潤濕液體的數量通過下式確定。

潤濕液體的數量 [$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{hr}$]=

單位時間吸收劑的流速 [m^3/hr]/吸收塔的截面積 [m^2]

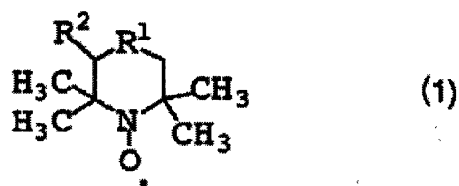
有利地潤濕液體的數量不低於 $0.2\text{m}^3/\text{m}^2.\text{hr}$ ，優選不低於 $0.8\text{m}^3/\text{m}^2.\text{hr}$ ，特別優選不低於 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2.\text{hr}$ 。如果質量流速超過 1.5 倍，那麼這種過量將導致含丙烯酸溶液（進行丙烯酸吸收的）的水濃度提高。如果為了將含丙烯酸溶液中的水濃度固定在恒定的水平而升高吸收塔的溫度，那麼這種升高將存在使丙烯酸聚合的缺陷。

作為待加入的吸收劑的具體實例，可列舉已知的溶劑如水、含有機酸的水和高沸點的惰性疏水有機液體。這些吸收劑可以單獨使用或者以二種或多種組份混合的形式使用。對於本發明，優選具有水作為主要組份的吸收劑。在丙烯酸吸收塔中的吸收劑其組成例如可以是 0 至 10 重量%

的丙烯酸、0 至 20 重量%的乙酸和 70 至 100 重量%的水。

順便提及，爲了防止丙烯酸這種聚合物質的聚合，優選這種吸收溶劑含有一種或多種選自 N-氧基化合物(N-oxy compound)、酚化合物、錳鹽（例如乙酸錳）、二烷基二硫代胺基甲酸銅（例如二丁基二硫代胺基甲酸銅）、亞硝基化合物、胺化合物及吩噻嗪的化合物。

N-氧基化合物不需特別限制，但是可以選擇通常已知的作爲乙烯基化合物的聚合抑制劑的 N-氧基化合物。在其他這種 N-氧基化合物中，有利地使用下式(1)表示的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基(2,2,6,6-tetramethyl piperidinoxyls)：



(其中 R^1 代表 CH_2 、 CHOH 、 CHCH_2OH 、 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHOCH_2OH 、 $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHCOOH 或 C=O ； R^2 代表氫原子或 CH_2OH)。儘管無任何限制，可採用任何 N-氧基化合物，仍優選採用選自具有良好的防止聚合作用的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基和 4,4',4''-三-(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基)亞磷酸酯 (4,4',4''-tris-(2,2,6,6-tetramethyl piperidinoxyl) phosphites) 中的一種或一種以上的化合物。特別是當 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基或 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基用作 N-氧基化合

物時，由於它不需要在相關組分中包括任何金屬就形成穩定劑體系，因此消除了該穩定劑腐蝕設備的金屬部件的可能性，並且有利於廢液的排放。

作為 N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的代表性例子，可列舉 1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶。這些 N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物可單獨或以兩種或多種成分混合物的形式採用。

作為 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的典型例子，可列舉 2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶。這些化合物可單獨或以兩種或多種成分混合物的形式採用。順便提及，在商業上可獲得的 N-氧基化合物的產品中，N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物可能作為雜質含有。使用這樣的 N-氧基化合物商業產品等於與上述 N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物結合使用。

作為酚化合物的典型例子，可列舉氫醌、methoquinone 和（對-甲氧基-苯酚）。因為在與 N-氧基化合物或吩噻嗪化合物結合使用時，在防止聚合的效果上，methoquinone 優於氫醌，所以證明 methoquinone 是有利的。

作為吩噻嗪化合物的典型例子，可列舉吩噻嗪、雙-（ α -甲基苄基）吩噻嗪、3,7-二辛基吩噻嗪和雙-（ α -二甲基苄基）吩噻嗪。

對銅鹽化合物不需特別限制，但可以選自各種無機銅鹽或有機銅鹽。作為銅鹽化合物的典型例子，可列舉二烷基

二硫代胺基甲酸銅、乙酸銅、環烷酸銅、丙烯酸銅、硫酸銅、硝酸銅和氯化銅。這些銅鹽化合物可以一價或二價化合物的形式使用。在上述銅鹽化合物中，從效果的角度出發，證明二烷基二硫代胺基甲酸銅是特別有利的。

作為二烷基二硫代胺基甲酸銅的典型例子，可列舉二甲基二硫代胺基甲酸銅、二乙基二硫代胺基甲酸銅、二丙基二硫代胺基甲酸銅、二丁基二硫代胺基甲酸銅、二戊基二硫代胺基甲酸銅、二己基二硫代胺基甲酸銅、二苯基二硫代胺基甲酸銅、甲基乙基二硫代胺基甲酸銅、甲基丙基二硫代胺基甲酸銅、甲基丁基二硫代胺基甲酸銅、甲基戊基二硫代胺基甲酸銅、甲基己基二硫代胺基甲酸銅、甲基苯基二硫代胺基甲酸銅、乙基丙基二硫代胺基甲酸銅、乙基丁基二硫代胺基甲酸銅、乙基戊基二硫代胺基甲酸銅、乙基己基二硫代胺基甲酸銅、乙基苯基二硫代胺基甲酸銅、丙基丁基二硫代胺基甲酸銅、丙基戊基二硫代胺基甲酸銅、丙基己基二硫代胺基甲酸銅、丙基苯基二硫代胺基甲酸銅、丁基戊基二硫代胺基甲酸銅、丁基己基二硫代胺基甲酸銅、丁基苯基二硫代胺基甲酸銅、戊基己基二硫代胺基甲酸銅、戊基苯基二硫代胺基甲酸銅和己基苯基二硫代胺基甲酸銅。這些二烷基二硫代胺基甲酸銅可以是一價銅鹽和二價銅鹽。在上述二烷基二硫代胺基甲酸銅中，就效果和容易獲得而論，證明二甲基二硫代胺基甲酸銅、二乙基二硫代胺基甲酸銅和二丁基二硫代胺基甲酸銅有利，二丁基二硫代胺基甲酸銅特別是有利的。

作為錳鹽化合物的典型例子，可列舉二烷基二硫代胺基甲酸錳（其中兩個烷基可以相同或不同，並且每個烷基可以為甲基、乙基、丙基或丁基）、二苯基二硫代胺基甲酸錳、甲酸錳、乙酸錳、辛酸錳、環烷酸錳、高錳酸錳和乙二胺四乙酸的錳鹽化合物。這些錳鹽化合物可單獨或以兩種或多種成分混合物的形式採用。

本發明優選吸收劑含有一種或一種以上選自 N-氧基化合物、酚化合物、錳鹽、二烷基二硫代胺基甲酸銅、亞硝基化合物、胺化合物和吩噻嗪中的化合物。這七類化合物中的二種或多種組合使用表現出抑制聚合的效果等同或更好。

待使用的阻聚劑的用量不需特別限制，但可適當選擇以適宜於要涉及的操作條件。然而，優選將欲使用的阻聚劑的總用量限制為 3~3500ppm（質量）範圍內，以要吸收的反應氣體中丙烯酸的质量計。至於待使用的單個阻聚劑的優選用量，N-氧基化合物的優選用量為 1~500ppm 範圍內；錳鹽化合物或銅鹽化合物的優選用量為 1~200ppm 範圍內；亞硝基化合物的優選用量為 1~500ppm 範圍內；酚化合物的優選用量為 1~500ppm 範圍內；吩噻嗪化合物的優選用量為 1~500ppm 範圍內；分別以反應氣體中丙烯酸的质量計。

此外，阻聚劑的供入位置和其加入體系的方法不需特別限制。然而合適地是通過丙烯酸吸收塔的頂部供應阻聚劑。當該阻聚劑在被供給該體系前事先與吸收劑混合時，

因為阻聚劑能夠在丙烯酸吸收塔中均勻分散，所以該阻聚劑被有效使用。經濟地是再使用已經在純化柱中被分離的吸收劑。

本發明沒有試圖對丙烯酸吸收步驟後的純化方法強加任何限制，因為其調節丙烯酸吸收塔的塔底液體的水濃度在規定的範圍中，因此提高了吸收效力並穩定隨後的各種不同的步驟，並且不將純化限制為任何特定的方法。

通常，脫水處理之後是分離低沸點物質的步驟、分離高沸點物質的步驟和其他的純化步驟。本發明允許迄今為止本領域已知的任何純化方法相組合。丙烯酸的純化不僅可以通過蒸餾法而且可以通過汽提、結晶、萃取、吸收和部分冷凝的適當組合來進行。

本發明的第二方面是生產丙烯酸的方法，其包括步驟：在第一反應區域中加入含丙烯和分子氧的混合氣體，其中所述的第一反應區域中填充有含作為基本組份的鉬和鈷的複合氧化物催化劑，以及氧化丙烯並獲得含丙烯醛的氣體；將所述的含丙烯醛的氣體加入填充有含鉬和鈷作為基本組份的複合氧化物催化劑的第二反應區域中，並獲得含丙烯酸的氣體；以及將所述的含丙烯酸氣體加入丙烯酸吸收塔中，並使其與吸收劑接觸，因此獲得含丙烯酸的溶液，其包括步驟：

(a) 用至少一個多孔管板分開反應管來形成所述的第一反應器區域和第二反應區域，

(b) 加入所述第一反應區域的混合氣體的丙烯濃度是 7

至 15 體積%，該混合氣體中的水濃度是 0 至 10 體積%，以及

(c) 通過調節待加入的吸收劑的含量將在丙烯酸吸收塔中獲得的所述含丙烯酸的溶液的所述水濃度調節為 1 至 45 重量%。

該第二發明與第一發明的不同之處在於上述(c)項是必須的條件，也就是說，通過調節待加入的吸收劑的含量將含丙烯酸的溶液的水濃度調節為 1 至 45 重量%。第二發明其他所需的條件與上述第一發明相同。

從吸收塔 30 頂部排放的廢氣 36 包含通過催化氣相氧化反應產生的熱量、蒸汽、未反應的丙烯、丙烯醛和惰性氣體。因此如附圖 1 所示，其通過用熱交換器 71 加熱、然後用流量控制器 72 處理使其具有調節在最佳範圍的流速以及與事先供應到反應器 10 中的空氣 3 混合來循環使用。然而，廢氣的組成，特別是其水含量，可以根據吸收塔的頂部溫度而改變。因此，本發明需要將混合氣體中包含的蒸汽量限制為 0 至 10 體積%。通過改變該塔的頂部溫度來改變從該塔的頂部排放的氣體中所含的水量的行為不僅由於限制混合氣體中所含的蒸汽量的緣故是不利的，而且在塔頂部的溫度升高時易於在吸收塔中產生丙烯酸聚合物。相反，當改變吸收劑的量時，含丙烯酸溶液的水含量的改變可以通過改變吸收劑的含量來調節，並且從該塔的頂部排放的氣體 36 的水含量的改變可以被控制。確切地說，類似於第一發明，第二發明優選通過在加入吸收塔的含丙烯酸

氣體和供應到該塔的其質量流速是加入第一反應區域的丙烯的質量流速的 0.1 至 1.5 倍，有利地是 0.2-1.3 倍，特別是 0.3-1.1 倍的吸收劑之間逆流接觸來完成丙烯酸的吸收。

順便提及，術語“通過待加入的吸收劑的含量”表達了一個雙重含義，即將水濃度控制在 1 至 45 重量%，並且甚至在水濃度保持在 1 至 45 重量%時，將其改變進一步限制在一恒定範圍內。第一含義的重要性同在本發明的第一發明已經說明的。相反，第二含義的重要性在於這樣的事實即因為構成該工藝上游的丙烯酸吸收塔的塔底液體的組成的變化被降低，所以可以有效地限制該生產工藝下游中的改變。在丙烯酸的生產中，由於除上述丙烯酸的吸收步驟和脫水步驟外包括低沸點物質的分離步驟、高沸點物質的分離步驟和其他的純化步驟的許多步驟也是連續進行的，因此在丙烯酸吸收塔的塔底液體的水含量的變化例如導致改變在後續的脫水步驟中使用的脫水劑的量、脫水塔內部的溫度和壓力、待使用的阻聚劑的量以及待回收的並經常循環的溶劑相 42 的量和相 43 的量。這種改變進一步導致改變脫水塔的塔底液體的丙烯酸濃度和待加入的阻聚劑的量，以及改變隨後的高沸點物質分離的條件。這些條件的改變必然伴隨著在純化步驟產生丙烯酸聚合物，並且成為產品質量降低的原因。因此，本發明已經旨在通過在上述一系列步驟的上游中調節含丙烯酸溶液的水濃度在規定範圍並因此簡化和便於隨後的一系列下游步驟以及限制各種變化來生產高純度的丙烯酸。

使已經落入 1 至 45 重量%範圍中的含丙烯酸溶液的水濃度進一步被控制在恒定範圍例如 20 ± 1 重量%的範圍中的目的可以通過測定吸收塔的底部液體的水濃度並根據測量結果改變待加入的吸收劑量來實現。測定吸收塔底部液體的水濃度的方法除氣相色譜法和 Carl Fischer 方法外還可採用由該塔的底部液體的導電率改變獲得水濃度的方法和通過酸量滴定法獲得水濃度的方法。

通過第一或第二發明獲得的丙烯酸可以被輸送到生產聚丙烯酸（鹽）的步驟來生產聚丙烯酸（鹽），並且因此獲得的聚丙烯酸例如可被用於進一步生產吸水性樹脂。因此，本發明的第三方面是生產聚丙烯酸的方法，其包括使用通過上述方法獲得的丙烯酸。

採用以下步驟，聚丙烯酸（鹽）生產工藝能夠生產出聚丙烯酸（鹽），即使丙烯酸順次進入中和步驟、聚合步驟、乾燥步驟和冷卻步驟並進行相應處理。當丙烯酸不被中和時，得到聚丙烯酸。因此對於該工藝，上述中和步驟是任選的步驟。該工藝允許對丙烯酸進行改進物理性能的處理。例如在聚合過程中或之後，可包括交聯步驟。

中和步驟是該方法的一個可任意添加的步驟。作為中和步驟的具體實例，可列舉一種在於使丙烯酸或生產的聚丙烯酸（鹽）與規定量的鹼性物質粉末或鹼性物質水溶液混合的方法。這種方法不需特別限制，但可從已知方法中適當選擇。順便提及，中和步驟可在聚合之前（以單體的形式中和）、聚合期間或聚合之後（以凝膠的形式中和）進行。

任選地，在聚合之前和之後進行。在詳細說明的實施例中，敘述了在中和步驟之後進行聚合步驟的方法。當中和步驟在聚合步驟之後進行時，可以適當地改變這些裝置的結構以適應工藝流程。聚合裝置和中和裝置可相同或不同。

用於中和的鹼性物質可適當地選自己知的鹼性物質中，例如碳酸鹽或碳酸氫鹽、鹼金屬氫化物、氨和有機胺。丙烯酸中和的比例不需特別限制。但可以這樣調節中和，即使其比例達到 30~100 mol%，優選 50~80 mol%。當需要除去中和過程中的反應熱時，通過使用任意的冷卻裝置便可完成，即將中和的產物加入例如冷卻塔的冷卻裝置中。當採用通過管線 4a 供應的液體熱介質作為製冷劑時，具有降低冷卻成本的優點。

當需要時，由中和得到的丙烯酸（鹽）溶液進入聚合步驟。對這一過程中的聚合方法不需特別限制。當聚合需要採用自由基聚合起始劑時，可根據任何已知的聚合方法進行，例如輻射誘導聚合、電子束誘導聚合、使用光敏劑的紫外光誘導聚合。在聚合過程中，根據需要，在聚合反應之前，使丙烯酸聚合，以形成丙烯酸濃度優選不低於 10 wt.%、更優選不低於 20 wt.%和優選不高於 80 wt.%、更優選不高於 70 wt.%的丙烯酸（鹽）水溶液。

在本發明中，可以任意選擇各種條件，例如聚合起始劑的種類和聚合條件。任選地，可加入各種已知的添加劑（如交聯劑、其他單體和甚至水溶性鏈轉移劑）和親水性大分子物質。對於聚合過程，可使用任意選擇的反應器和裝置。

可採用任何通用的聚合裝置，而沒有任何特別限制。

由聚合得到的聚丙烯酸（鹽）一般為水凝膠形態的聚合物，因此為了除去其中包含的水，要進一步進行乾燥。乾燥該聚合物的方法不需特別限制。可用任何已知的乾燥裝置如熱風乾燥器、流化床乾燥器、轉鼓式乾燥器和 Nauter 式乾燥器，在適當選擇的溫度，優選 $70\sim 230^{\circ}\text{C}$ 下對該聚合物進行乾燥。作為用於乾燥步驟的加熱介質，可採用在丙烯酸生產過程中排出的蒸汽，特別是從催化氣相氧化反應裝置獲得的反應熱。

採用各種常規使用的乾燥裝置對聚丙烯酸（鹽）水凝膠（即含水的聚合物）進行熱乾燥。例如，通過使用傳熱乾燥器如轉鼓式乾燥器或槳式乾燥器並使水凝膠暴露於用蒸汽乾燥的加熱表面上可以使水凝膠乾燥。著眼於降低殘留單體含量和確保乾燥效率，特別優選採用使水凝膠直接暴露在蒸汽中的熱空氣傳熱乾燥。具體而言，通過用熱空氣，即含蒸汽的氣體，在不低於 50°C 、優選不低於 60°C 和不高於 90°C 、優選不高於 80°C 的露點溫度下和在不低於 100°C 、優選不低於 150°C 和不高於 200°C 、優選不高於 180°C 的溫度下乾燥水凝膠可以減少殘留單體的含量，提高聚丙烯酸（鹽）的吸水能力。乾燥時間一般為 1 分鐘～3 小時，優選 5 分鐘～1 小時。

在乾燥步驟之後得到的聚丙烯酸（鹽）在離開乾燥塔時仍然保持在高溫下。優選使其在冷卻步驟中冷卻至室溫～ 90°C 、優選 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的適宜溫度下。儘管對聚丙烯酸（鹽）

冷卻的方法不需特別限制，但是可以用冷空氣吹聚丙烯酸（鹽），或者使聚丙烯酸（鹽）進入任意冷卻裝置如冰箱中使其冷卻。

已冷卻到所期望溫度的聚丙烯酸（鹽）可以其本身投入使用。其進一步可以通過造粒或粉碎以獲得所需的形狀，或者將各種添加劑如還原劑、增香劑和粘合劑加入其中，以適於最終應用目的。

本發明優選使乾燥的聚丙烯酸（鹽）冷卻。例如當水凝膠被粉碎成約 1～幾個 mm 粒度並被乾燥時，乾燥後產生的聚丙烯酸（鹽）以量得為約 1～幾個 mm 的乾燥粒子形式存在。通常，乾燥後存在的粒子呈凝聚狀，這取決於採用的乾燥方法的類型。當根據需要使乾燥的聚丙烯酸（鹽）粉碎或進一步分級，得到重均粒徑為 10～1000 μm 、優選 10～800 μm 的聚丙烯酸（鹽）粉末，並且當需要這種粉末和各種改性劑如表面交聯劑的水溶液、造粒粘合劑和除臭劑混合在一起時，採用冷卻步驟不僅能提高粉碎效果，使粒徑分佈變窄，而且因為各種改性劑均勻地加入到粉末中，所以可提高吸水性樹脂的各種物理性質，如在限制各個粉末粒子的分散時在壓力下的聚丙烯酸（鹽）的吸水能力。

實施例

現在，參考實施例，下面更具體地描述本發明。

（對比實施例 1：催化劑的製造）

按照下面的 JP-A-2000-325795 專利公報的實施例 1 的

步驟製造鉬-鈹型催化劑作為第一反應區域中使用的催化劑。其在下文中被稱作催化劑 (I)。按照下面的 JP-A-08-206504 專利公報的實施例 1 的步驟製造鉬-鈮型催化劑作為第二反應區域中使用的催化劑。其在下文中被稱作催化劑 (II)。

丙烯的轉化率 (%)

$$= 100 \times [(\text{反應的丙烯的摩爾數}) / (\text{供應的丙烯的摩爾數})]$$

丙烯醛的產率 (%)

$$= 100 \times [(\text{形成的丙烯醛的摩爾數}) / (\text{供應的丙烯的摩爾數})]$$

丙烯酸產率 (%)

$$= 100 \times [(\text{形成的丙烯酸的摩爾數}) / (\text{供應的丙烯的摩爾數})]。$$

實施例 1

使用外面套有熱介質循環套管的反應器，該反應器配有經測量其內徑是 25 毫米和其中的長度是 7000 毫米的反應管，並在距該套管的下部 3500 毫米的位置插入厚度是 75 毫米的多孔管板。該板將反應器分為二個垂直的部分，即上部和下部。獲得的反應區域（下部作為第一反應區域和上部作為第二反應區域）允許通過將熱介質分別循環至上部和下部來控制用於其上部和下部的熱介質的溫度。從該反應管的下部至上部順序填充 (1) 只是平均直徑是 5 毫米的陶瓷球，(2) 通過催化劑 (I) 和平均直徑是 5 毫米的陶

瓷球以 70:30 的體積比混合製成的混合物，(3) 只是催化劑 (I)，(4) 由不銹鋼製成的臘系環，其外側直徑是 5 毫米，內側直徑是 4.5 毫米，長度是 6 毫米，(5) 通過催化劑 (II) 和平均直徑是 5 毫米的陶瓷球以 75:25 的體積比混合製成的混合物和 (6) 只是催化劑 (II) 以分別形成經測量為 250 毫米、700 毫米、2300 毫米、500 毫米、600 毫米、1900 毫米的層。

在第一反應區域中以 1250hr^{-1} (STP) 的空速加入含 8.0 體積 % 丙烯、14.4 體積 % O_2 和 5.0 體積 % H_2O (餘量是 N、丙烷等) 的混合氣體。

此時，繼續進行該反應，同時在第二反應區域出口壓力是 0.15MPa (絕對壓力) 下控制第一反應區域和第二反應區域的熱介質的溫度以便調節丙烯的轉化率是 97 ± 0.5 摩爾 % 和丙烯醛的產率是 1 ± 0.5 摩爾 %。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸酸的產率是 87.0 摩爾 %。將此時獲得的含丙烯酸氣體在 170°C 下加入丙烯酸吸收塔 (該塔的理論塔板數為 14 (theoretic number of steps)) 中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量 % 丙烯酸、5.6 重量 % 乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa (絕對壓力) 的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 25 重量 % 時，在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.9 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸的溶液。

此時的吸收效力是 98.3%。該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 11.5 小時。粘度的增大與時間長短的這種關係是在聚合反應開始之前。短的時間表明該溶液易於聚合，長的時間表明該溶液僅困難地聚合。

實施例 2

下面按照實施例 1 的步驟進行反應，但是將供給第一反應區域的混合氣體的組成變為 9.0 體積% 丙烯、16.2 體積% O_2 和 2.9 體積% H_2O （餘量是 N_2O 、丙烷等）。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸的產率是 86.5 摩爾%。將此時獲得的含丙烯酸氣體在 168°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理論塔板數為 14）中，以便使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量% 丙烯酸、6.0 重量% 乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力）的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 21 重量% 時，在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.9 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸的溶液。

此時的吸收效力是 98.5%。該吸收塔運轉一周，而在塔

中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95℃ 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 13.2 小時。

實施例 3

在與實施例 1 相同的反應器中從反應管的下部至上部順序填充（1）只是平均直徑是 5 毫米的陶瓷球，（2）通過催化劑（I）和平均直徑是 5 毫米的陶瓷球以 55:45 的體積比混合製成的混合物，（3）通過催化劑（I）和平均直徑是 5 毫米的陶瓷球以 70:30 的體積比混合製成的混合物，（4）只是催化劑（I），（5）由不銹鋼製成的臘系環，其外側直徑是 5 毫米，內側直徑是 4.5 毫米，長度是 6 毫米，（6）通過催化劑（II）和平均直徑是 5 毫米的陶瓷球以 65:35 的體積比混合製成的混合物、（7）通過催化劑（II）和平均直徑是 5 毫米的陶瓷球以 80:20 的體積比混合製成的混合物和（8）只是催化劑（II）以分別形成經測量為 250 毫米、500 毫米、500 毫米、2200 毫米、500 毫米、500 毫米、500 毫米和 2000 毫米的層。

在第一反應區域中以 1250hr^{-1} (STP) 的空速加入含 10.0 體積 % 丙烯、18.0 體積 % O_2 和 0.9 體積 % H_2O （餘量是 N_2 、丙烷等）的混合氣體。

此時，繼續進行該反應，同時在第二反應區域出口壓力

是 0.15Mpa 下（絕對壓力）控制第一反應區域和第二反應區域的熱介質的溫度以便調節丙烯的轉化率是 97 ± 0.5 摩爾 % 和丙烯酸酯的產率是 1 ± 0.5 摩爾 %。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸酯的產率是 85.6 摩爾 %。將此時獲得的含丙烯酸酯氣體在 167°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理論塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量 % 丙烯酸、6.5 重量 % 乙酸和 200 重量 ppm 的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸酯氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力）的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 17 重量 % 時，在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.7 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸酯的溶液。

此時的吸收效力是 98.6%。該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸酯溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 15.5 小時。

實施例 4

將實施例 3 中獲得的含丙烯酸酯氣體在 167°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理論塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量 % 丙烯

酸、7.1 重量% 乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力）的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 8 重量% 時，在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.5 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸的溶液。

此時的吸收效力是 97.5%。該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中幾乎未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 18.8 小時。

實施例 5

將與實施例 1 相同的反應器順序用相同的催化劑填充以分別形成經測量為 250 毫米、800 毫米、2200 毫米、500 毫米、700 毫米、1800 毫米的層。

在第一反應區域中以 1500hr^{-1} (STP) 的空速加入含 8.0 體積% 丙烯、14.4 體積% O_2 和 9.6 體積% H_2O （餘量是 N_2 、丙烷等）的混合氣體。

此時，繼續進行該反應，同時在第二反應區域出口壓力是 0.15Mpa（絕對壓力）下控制第一反應區域和第二反應區域的熱介質的溫度以便調節丙烯的轉化率是 97 ± 0.5 摩爾

%和丙烯酸酯的產率是 1 ± 0.5 摩爾%。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸酯的產率是 86.3 摩爾%。將此時獲得的含丙烯酸酯氣體在 172°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理论塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量%丙烯酸、3.8 重量%乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力）的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 40 重量%時，在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 1.1 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸酯的溶液。

此時的吸收效力是 98.9%。該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸酯溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試驗管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣濃度增大所需的時間是 8.2 小時。

實施例 6

按照實施例 4 的步驟進行反應，只是將供給第一反應區域的混合氣體中的 H_2O 濃度變為 7.9 體積%。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸酯的產率是 86.0 摩爾%。將此時獲得的含丙烯酸酯氣體在 171°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理论塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，

所述的吸收劑水包括 1.3 重量％丙烯酸、4.4 重量％乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計，將吸收劑水與丙烯的含量的質量流量比設定為 1.6。此時，丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 73.7°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力），該吸收塔的底部液體的水濃度為 25 重量％，吸收效力是 97.1%。

該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中發現一定量的聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試驗管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 11.6 小時。

對比實施例 1

按照實施例 1 的步驟進行反應，但是將供給第一反應區域的混合氣體的組成變為 6.0 體積％丙烯、10.8 體積％O₂ 和 9.9 體積％H₂O（餘量是 N₂、丙烷等）。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸的產率是 87.8 摩爾％。將此時獲得的含丙烯酸氣體在 172°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理論塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量％丙烯酸、4.8 重量％乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對

壓力)的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 25 重量%時,在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.8 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸溶液。

此時的吸收效力是 95.2%。該吸收塔持續運轉 5 天之後,由於塔中和附近的壓力損失升高而不能繼續運轉。當打開該塔並檢修時,在塔中、塔頂和管線中發現相當多的聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣(5 毫升)放置在試管中。將該試驗管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 11.8 小時。

對比實施例 2

按照實施例 1 的步驟進行反應,但是將供給第一反應區域的混合氣體中的 H_2O 濃度變為 11.6 體積%。在反應開始 100 小時之後,丙烯酸的產率是 87.4 摩爾%。將此時獲得的含丙烯酸氣體在 173°C 下加入丙烯酸吸收塔(該塔的理論塔板數是 14)中,以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸,所述的吸收劑水包括 1.8 重量%丙烯酸、4.1 重量%乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌,以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑水的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa(絕對壓力)的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 25 重量%時,在吸收劑水與丙烯的質量流量比是 0.8 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸的溶液。

此時的吸收效力是 94.9%。該吸收塔持續運轉 4 天之後，由於塔中和附近的壓力損失升高而停止運轉。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中發現相當多的聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95°C 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 11.8 小時

對比實施例 3

按照實施例 1 的步驟進行反應，但是將供給第一反應區域的混合氣體的 H₂O 濃度變為 9.6 體積%。在反應開始 100 小時之後，丙烯酸的產率是 87.1 摩爾%。將此時獲得的含丙烯酸氣體在 171°C 下加入丙烯酸吸收塔（該塔的理論塔板數是 14）中，以使用吸收劑水吸收其中的丙烯酸，所述的吸收劑水包括 1.8 重量%丙烯酸、3.5 重量%乙酸和 200 重量 ppm 的的氫醌，以加入該吸收塔的含丙烯酸氣體中的丙烯酸的量計。當調節吸收劑的量以便在丙烯酸吸收塔的頂部溫度是 62.9°C 和該塔的頂部壓力是 0.11MPa（絕對壓力）的條件下將該吸收塔的底部液體的水濃度固定為 47 重量%時，在吸收劑水量與丙烯的質量流量比是 1.5 下獲得具有目標水濃度的含丙烯酸的溶液。

此時的吸收效力是 99.0%。該吸收塔運轉一周，而在塔中和附近無任何壓力損失的升高。當打開該塔並檢修時，在塔中、塔頂和管線中未發現聚合物。

將因此獲得的含丙烯酸溶液的試樣（5 毫升）放置在試管中。將該試管浸沒在保持 95℃ 的油浴中。發現試樣粘度增大所需的時間是 6.5 小時。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示使用具有通過用至少一個多孔管板分開反應管而形成的第一反應區域和第二反應區域的單個反應器製造丙烯酸的部分工藝的流程示意圖。

主要元件之符號說明

1..丙烯；2..蒸汽；3..空氣；4..鼓風機；10..反應器；
11..反應管；12、13..複合氧化物催化劑；15..多孔管板；
20..丙烯酸氣體；23、71..熱交換器；30..吸收塔；31..填充床；32..分佈器；33..吸收劑；34..冷卻器；35..丙烯酸的溶液；36、60..廢氣；40..脫水塔；41..蒸餾的蒸汽；42..溶劑相；43..水相；50..後續步驟；72..流量控制器

伍、中文發明摘要：

本發明公開了一種在保持純化丙烯酸的条件恒定並防止丙烯酸聚合下以高產率生產丙烯酸的方法。通過單獨使用單個的反應器，將丙烯濃度調節為 7 至 15 體積%，將水的濃度調節為 0 至 10 體積%，加入反應器中因此獲得含丙烯酸的氣體。然後將該氣體加入丙烯酸吸收塔中以調節水濃度為 1 至 45 重量%，因此防止了聚合反應。

陸、英文發明摘要：

A method is disclosed which produces acrylic acid in a high yield as maintaining the conditions for purifying acrylic acid in constant ranges and preventing the acrylic acid from polymerization. By using single a single reactor, propylene concentration adjusting in the range of 7-15 vol. % and water concentration adjusting in the ranger of 0-10 vol. % are introduced thereinto thereby obtaining an acrylic acid-containing gas. Then the gas is introduced to an acrylic acid absorption column to adjust water concentration in the ranger of 1-45 wt. %, thereby preventing from polymerization.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造丙烯酸的方法，其包括步驟：在第一反應區域中加入含丙烯和分子氧的混合氣體，以及氧化丙烯並獲得含丙烯醛的氣體，其中所述的第一反應區域中填充有含鉬和鈦作為基本組分的複合氧化物催化劑；將所述的含丙烯醛的氣體加入填充有含鉬和鈦作為基本組份的複合氧化物催化劑的第二反應區域中，並獲得含丙烯酸的氣體；以及將所述的含丙烯酸氣體加入丙烯酸吸收塔中，並使其與吸收劑接觸，因此獲得含丙烯酸的溶液，其包括步驟：

(a) 用至少一個多孔管板分開反應管來形成所述的第一反應器區域和第二反應區域，

(b) 加入所述第一反應區域的混合氣體的丙烯濃度是 7 至 15 體積%，水濃度是 0 至 10 體積%，以及

(c) 在所述丙烯酸吸收塔中吸收的所述含丙烯酸溶液的水濃度是 1 至 45 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中將所述的吸收劑以是加入所述第一反應氣體的丙烯質量流速 0.1 至 1.5 倍的質量流速加入所述的丙烯酸吸收塔中。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述吸收劑的主要組分是水。

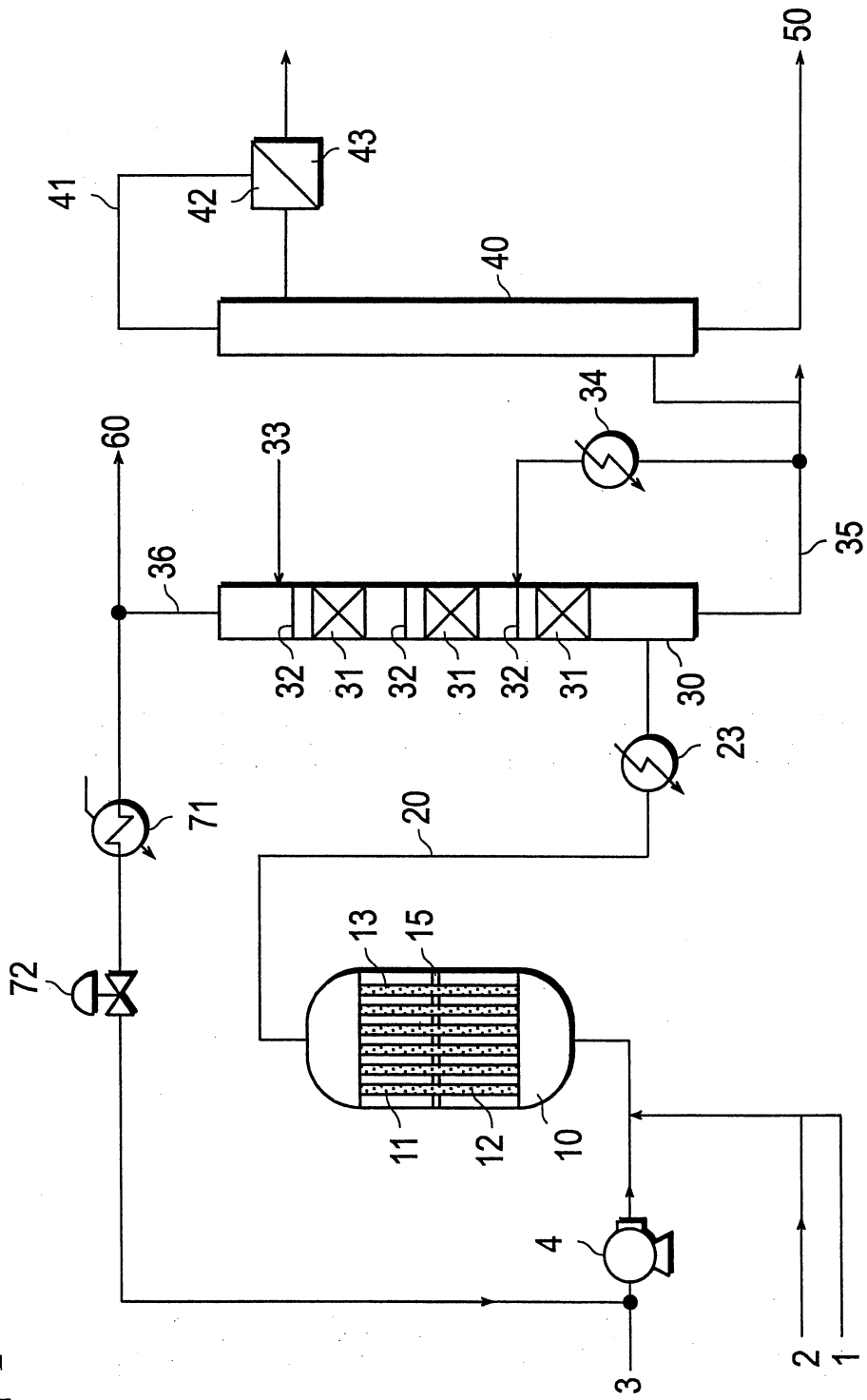
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中步驟(c)的水濃度 1 至 45 重量%是通過調節待加入的吸收劑的含量獲得的。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的方法，其中待加入的

所述吸收劑的量是加入所述第一反應區域的丙烯質量流量的 0.1 至 1.5 倍。

6、一種生產聚丙烯酸的方法，其包括使用通過如申請專利範圍第 1—5 項中任一項所述的方法所獲得的丙烯酸。

圖 1



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1..丙烯；2..蒸汽；3..空氣；4..鼓風機；10..反應器；
11..反應管；12、13..複合氧化物催化劑；15..多孔管
板；20..丙烯酸氣體；23、71..熱交換器；30..吸收塔；
31..填充床；32..分佈器；33..吸收劑；34..冷卻器；35..
丙烯酸的溶液；36、60..廢氣；40..脫水塔；41..蒸餾
的蒸汽；42..溶劑相；43..水相；50..後續步驟；72..
流量控制器

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：