

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
英國 1998 年 6 月 5 日 9812083.5 ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明係關於一種從製造甲醛用之含甲醛溶液中除去水的方法。

甲醛是一種可方便製得並以福馬林溶液形式運輸的日用化學品。福馬林溶液通常含30%至60%之間的甲醛，溶液其餘部分幾乎為水，通常還有一些甲醇存在。甲醛主要係以與水或甲醇形成甘醇或半縮甲醛形式的錯合物存在。在專利文獻中說明許多甲醛溶液脫水的方法，而目的皆為製備乾燥單體甲醛餾份(stream)。例如US 4,962,235說明一種甲醛/水/甲醇混合物的純化方法，其係藉由在聚環氧烴存在下蒸餾之，如此在塔上方產生甲醛蒸氣，而聚環氧烴、水及甲醇則從塔底部除去。

NL-A-6814946說明一種從含水甲醛餾份回收甲醛的方法，其係使餾份與C₆-C₁₀脂肪醇接觸，而該脂肪醇和甲醛反應生成一種可和水分離的半縮甲醛，然後再分解回去變成醇和甲醛成分。

US-A-3174912說明一種藉由在丙酮存在下蒸餾，而從稀釋的含水甲醛混合物中除去水和有色有機雜質的方法。從塔上方除去含丙酮與甲醛之混合餾份及少量的水，並利用部分冷凝至一丙酮中含極少量甲醛的餾份及一丙酮中含較大比例甲醛的餾份中。

然而，希望避免將其他的化學品化合物送入需要經純化甲醛的方法中，因為其他的化合物可能必須在接下來的階段從方法中除去。

有一種使用甲醛的方法是用來製造甲基丙烯酸甲酯，

五、發明說明(2)

其係將丙酸甲酯和甲醛在甲醇存在下反應。以容易取得之福馬林溶液使用甲醛會將水送入反應中，其可能對所使用之催化劑有不利的影響，且很可能促進丙酸甲酯反應物及甲基丙烯酸甲酯產物的水解反應。水是甲基丙烯酸酯合成反應中所產生的副產物，因此希望能將隨同進料一同送入反應區的水量減到最少，如此在反應器中的水含量才能維持儘可能地低。在 US-3535371、US-4336403、GB-A-1107234、JP-A-63002951 中皆說明到製造甲基丙烯酸甲酯的方法，其中丙酸或其甲酯係在甲醇存在下而和甲醛或甲縮醛反應。然而，在這些參考文獻中並未揭示如何為所需反應製備進料物質，特別是甲醛。

因此本發明之一目的就是提供一種從含甲醛溶液製備甲醛進料產物的方法。

本發明之進一步目的為提供一種處理含甲醛溶液而得到適用於甲基丙烯酸甲酯製造方法之甲醛進料的方法，該進料包含比原來含甲醛溶液減少的水量。

根據本發明，一種從含甲醛、水及視需要之甲醇的甲醛溶液中分離出含甲醛產物的方法(其中該含甲醛產物所含的水遠少於該福馬林溶液所含者)，其包括在水夾帶劑化合物存在下蒸餾該福馬林溶液。

該水夾帶劑化合物最好是一種飽和或不飽和羧酸或酯或羰基化合物，其在蒸餾條件下基本上不會和甲醛反應，而且亦能夠夾帶水，最好是和水形成一種共沸混合物。適合之化合物包括 C_2-C_8 鏈烷酸及其與低碳烷基如 C_1-C_6 醇所

五、發明說明(3)

得之酯類及酮類如二乙酮。特佳之化合物為丙酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯。最好使用一種本來就打算送入欲使用脫水甲醛產物之方法的化合物。

在甲醇存在下令甲醛和丙酸甲酯反應方法中，一種用於福馬林溶液脫水來製造適用之甲醛的特佳化合物為丙酸甲酯。在本發明之較佳形式中，我們因而提供一種從含甲醛、水及視需要之甲醛的溶液中分離出含甲醛產物的方法，其中該含甲醛產物所含的水遠少於該福馬林溶液所含者，本方法包括在丙酸甲酯存在下蒸餾該甲醛溶液。

根據本發明之第二方面，我們提供一種製造甲基丙烯酸甲酯的方法，其係在甲醇及適當催化劑存在下，令甲醛和丙酸甲酯反應，其中該甲醛係利用在丙酸甲酯存在下蒸餾該甲醛溶液而從中製得。適當之催化劑係為此技藝所熟知，且包括含鹼金屬位置之矽石催化劑。

本發明方法之好處為甲醛進料在富含丙酸甲酯之餾份中可以一種甲醇錯合物回收，而且水可從製程中除去，其基本上不含有機物。如所說明的，將本發明製造甲醛之方法和製造甲基丙烯酸甲酯之方法整合之後有附加的優點：組合方法所需之總能量比其他甲醛脫水方法所需者要降低許多。

雖然我們已發現本發明方法特別適合用來提供一種用於甲基丙烯酸甲酯生產之連續反應的甲醛原料，但本發明並無限定製造用於這類方法的甲醛，而且還可適用於製備為其他應用所用之脫水甲醛。

五、發明說明(4)

甲醛溶液最好是標準福馬林，其通常含大約等比例的水和甲醛，通常含少量的甲醇。至少有些甲醛係正常地以不同水-甲醛或甲醇-甲醛加合物存在。一般在本文所用之“甲醛”一詞係指全部的甲醛，無論以單體甲醛或以這些加合物形式存在。福馬林溶液之組成可改變，且本發明之方法可對各種不同福馬林組成來操作。

最好甲醛溶液在蒸餾程序之前能預先和甲醇混合。最好讓甲醇/福馬林混合物達到平衡，如此可經由例如使混合物有足夠時間達到平衡，或經由攪拌或調整混合物溫度來促進甲醇-甲醛加合物物種的生成。最好使用適量的甲醇使甲醇對甲醛之莫耳比為0.3-1.5:1，0.5-1.2:1更佳，尤其是0.8-1.1:1。甲醇可以其與丙酸甲酯之混合物來提供，例如使從蒸餾或從分解程序或加工步驟中循環之甲醇能夠被利用。

送入蒸餾之水夾帶劑化合物(如丙酸甲酯)的量係超過其與水及任何存在之甲醇形成共沸混合物所需的量，如此混合物中的水比甲醛加合物更具揮發性。丙酸甲酯與水形成一種包含92%丙酸甲酯和8%水的共沸混合物。甲基丙烯酸甲酯/水共沸物包含約14%水(以質量計)，而二乙酮/水共沸物則包含約84質量%之二乙酮。最好水夾帶劑化合物對在塔底部甲醛的相對比率係在質量比5:1-20:1，例如約10:1的範圍內。然而，當化合物被回流時，送入塔的量可視需要來調整。

大部分的水係以其與水夾帶劑化合物之混合物被除去。

五、發明說明(5)

將所含幾乎為水之餾份作為一種液體支流餾份，例如在塔中的適當位置利用一種煙囪式塔盤或類似裝置，而方便地從蒸餾程序中除去。適合抽出這種支流餾份之位置，可經由此技藝已知方法考量整個塔中液相的組成來決定。丙酸甲酯與水形成一種包含92重量%丙酸甲酯的非均勻共沸物。本共沸混合物可在一種傾析器中分離，而如是所產生之主要含丙酸甲酯的有機相則可被回流至蒸餾程序中。從傾析器所產生之水相可在第二蒸餾單元中做進一步的處理，較佳在高壓下進行，以得到一種幾乎不含甲醇、甲醛和丙酸甲酯的水餾份。從第二蒸餾單元之塔頂餾出物可循環回去主塔中或至傾析器或到甲醛溶液預處理中(若存在)。

大部分甲醛在其與水夾帶劑化合物形成混合物時，都係作為底部產物取出。若需要，這種混合物可直接用於進一步的反應中，其中兩種化合物係一起使用，例如在甲基丙烯酸甲酯的合成反應中。這種含甲醛混合物所含的水遠少於送入程序之甲醛溶液所含者。例如，在一個根據本發明，利用丙酸甲酯作為水夾帶劑之典型方法中，含甲醛與水重量比約1:1之福馬林溶液可產生一種含甲醛與水之重量比約10:1的脫水甲醛餾份。

本發明之方法最好係以經純化甲醛產物可用於進一步需要甲醛之方法中的方式進行。最好本發明之方法係與這種進一步的方法整合在一起，如此經純化之甲醛產物可直接供至該進一步方法中。當本發明方法所得之甲醛產物要和

五、發明說明(6)

水夾帶劑化合物一起用來作為進一步之方法(如從甲醛與丙酸甲酯製備甲基丙烯酸甲酯)的原料時，則本發明方法及丙酸甲酯之製備最好可鄰近或整合該進一步之方法來操作。

在一個較佳的安排中，丙酸甲酯係利用能提供一種混合甲醇及視需要之水的丙酸甲酯來源的方法而製得。此混合物可被送入本發明之蒸餾中，而從福馬林溶液中萃取出甲醛。以這種方式，可省去從製造丙酸甲酯的方法中分離丙酸甲酯的步驟。當所使用之原料包含如上述之甲醇時，則丙酸甲酯和未與甲醛複合之甲醇的共沸混合物可自蒸餾塔上方除去。該混合物可再循環或移去儲存或進一步的程序中。

當本發明方法之甲醛要用來和丙酸甲酯及甲醇反應來製造甲基丙烯酸甲酯時，則本發明方法特別方便，特別是結合上述之製備丙酸甲酯的方法一起使用時。因此，在第二個較佳的安排中，脫水甲醛與丙酸甲酯的混合物係直接或經中間處理後用於這種甲基丙烯酸甲酯方法中。同樣地，一種用於本發明之丙酸甲酯-甲醇餾份(其可衍生自一種製備丙酸甲酯的方法中)亦可用在整合方法中來製造甲基丙烯酸甲酯。

現在將參考附圖流程圖表來進一步說明本發明之一具體實例，以實例說明之。

令福馬林溶液與甲醇混合，並作為進料22送入蒸餾塔10中。蒸餾單元10包括一個煙囪式塔盤裝置來取出進料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(7)

上方22位置的部分或全部液體。在煙囪式塔盤上方通入一個額外的進料21，其包括甲醇、水和丙酸甲酯，其可衍生自一個先前的程序。在煙囪式塔盤處取出一個支流餾份40，其可代表塔的全部液體流及傾析器12中分離的相。有機相在煙囪式塔盤下方以餾份43回到塔中，而水相則以餾份41通至塔11做進一步的加工。塔10的操作通常使大部份甲醛從底部以複合甲醇之餾份31離開，單體甲醇係以其與丙酸甲酯之共沸物餾份30從塔頂除去，而水則經由支流餾份和傾析器系統除去。

塔11是用來驅動甲醛、甲醇和丙酸甲酯及一些水到塔頂之餾份42。這在通常3至20巴之高壓下完成最好。底部產物為乾淨的水餾份31，其可在程序中再被利用或被除去。餾份42如所示可返回傾析器12，但其可直接回到塔11中，或與餾份22混合，於是再循環至塔10。

實例 1

將含28.5質量%甲醛、30.7質量%甲醇及40.8質量%水的福馬林與丙酸甲酯混合，如此丙酸甲酯佔混合物之43.5質量%。靜置數小時，如此混合物可達平衡，然後以150毫升/小時的速率將其送入一個40塔板之奧爾德蕭篩板塔(Oldershaw Column)從底部向上數的第15塔板。該塔配備有水冷卻式冷凝器和一個傾析器。以360毫升/小時的速率將純丙酸甲酯加至傾析器中。將傾析器之有機相回流至塔中，同時收集並分析水相。

送入之甲醛有90%係從塔底部所取出的餾份回收，且送

五、發明說明(8)

入之水有95%係在含水塔頂餾出物餾份中回收。底部餾份包含比例1:0.076之甲醛：水，然而原始福馬林所含之甲醛對水的比例為1:1.4。

實例 2

在一個以連續基準來操作本發明方法之實例中，將包含55%水、35%甲醛及10%甲醇之福馬林溶液和一種丙酸甲酯與甲醇之共沸混合物混合，得到一種含質量比20%丙酸甲酯、23%甲醇、35%水及22%甲醛的混合物。讓混合物靜置至少12小時，以便讓甲醛加合物達到平衡。然後以18毫升每小時的速率將混合物送入一個100塔板之奧爾德蕭篩板塔的第30塔板(從底板開始算起)。以162毫升每小時的速率將包含86%丙酸甲酯、9%甲醇、3%水及2%甲醛之第二進料送至塔的第80塔板。從第60塔板取出一個包含全部塔液體流的支流餾份，並將其送至一個水冷式傾析器中，於該處使相分離。有機相以回流物回到塔中而水相則被除去。

在操作塔連續12小時之後，分析從塔上方和底部餾份收集到的全部產物。塔上方產物為一種甲醇與丙酸甲酯之共沸混合物。塔底部產物則包含約0.3%水、4.75%甲醛，其餘為丙酸甲酯。因此水對甲醛之質量比已經從福馬林溶液之1.57:1減低到底部塔產物餾份的0.06:1。

565550

88109129

公告本

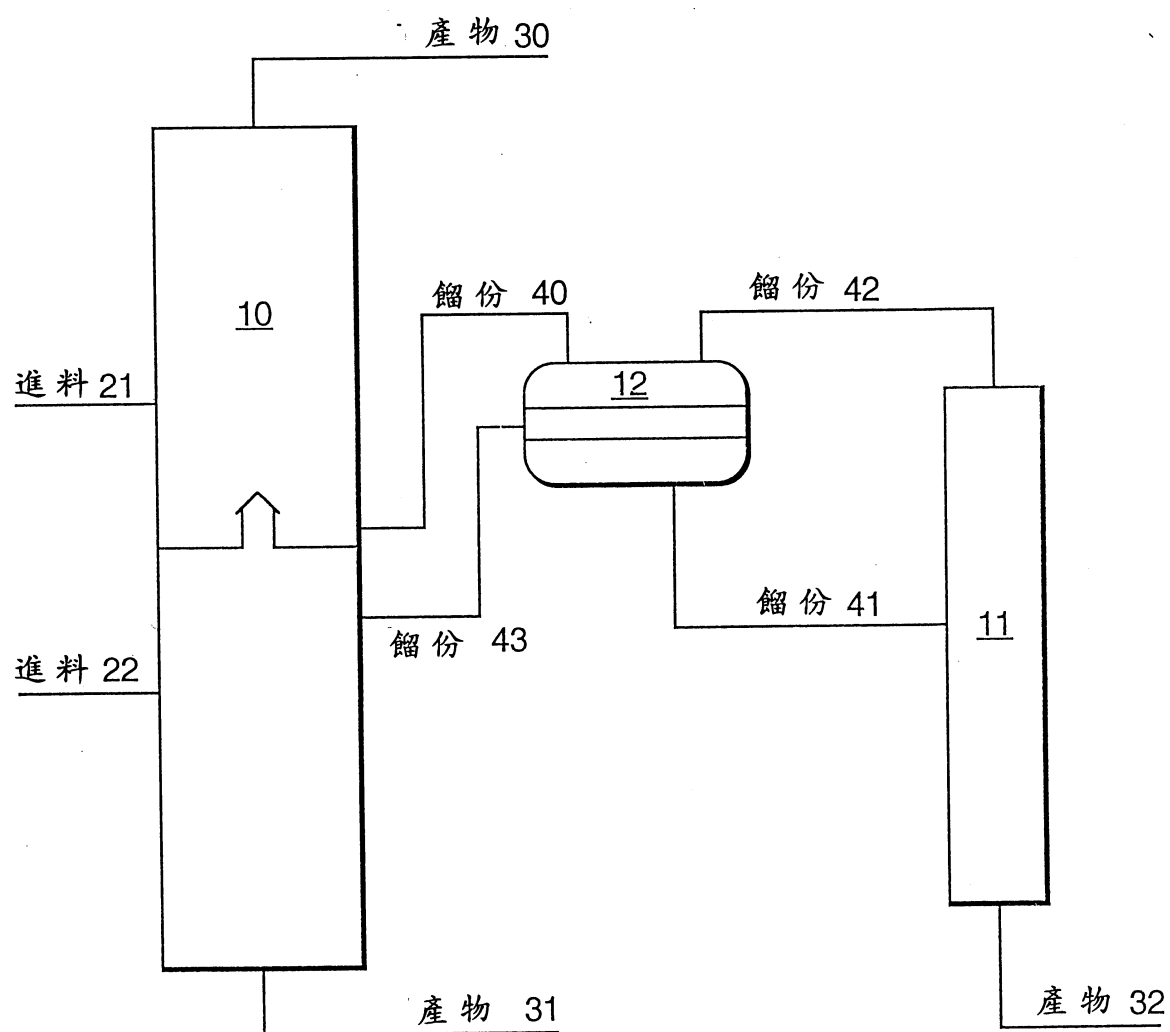


圖 1

申請日期	88.6.2
案 號	088109129
類 別	C _{07C} 45/84 47/04

(以上各欄由本局填註)

公告本

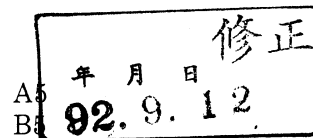
修正
年 月 日
92.9.12

中文說明書替換頁(92年9月)

565550

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	從含甲醛、水及甲醇的甲醛溶液中分離出含甲醛產物的方法
	英 文	"PROCESS FOR SEPARATING A FORMALDEHYDE-CONTAINING PRODUCT FROM A FORMALDEHYDE SOLUTION COMPRISING FORMALDEHYDE, WATER AND METHANOL"
二、發明人	姓 名	威廉 大衛 帕填
	國 籍	英國
	住、居所	英國北約克夏郡北史塔開斯理市塔每布里奇區諾瑟梅路
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商盧希特國際公司
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國漢普夏郡朗姆斯市貝爾街30號
	代 表 人 姓 名	艾恩 廉伯特



四、中文發明摘要 (發明之名稱：從含甲醛、水及甲醇的甲醛溶液中分離出含甲
醛產物的方法)

一種從包含甲醛、水及甲醇之福馬林溶液中分離出含甲
醛產物的方法，其中該含甲醛產物所含的水係實質上少於
該福馬林溶液所含者，本方法包括在夾帶水之化合物(尤其
是丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯)之存在下蒸餾該福馬林溶
液。該含甲醛產物適合用於需要含相當低水量之甲醛源的
進一步方法中，此等方法之一個實例為在一催化劑上進行
丙酸甲酯與甲醛及甲醇之反應，以製造甲基丙烯酸甲酯。

英文發明摘要 (發明之名稱： "PROCESS FOR SEPARATING A FORMALDEHYDE-
CONTAINING PRODUCT FROM A FORMALDEHYDE
SOLUTION COMPRISING FORMALDEHYDE, WATER AND
METHANOL")

A process for separating a formaldehyde-containing product from a formalin solution comprising formaldehyde, water and methanol, wherein said formaldehyde-containing product contains substantially less water than said formalin solution, comprising distilling said formalin solution in the presence of a water entraining compound, especially methyl propionate or methyl methacrylate. The formaldehyde-containing product is suitable for use in a further process which requires a source of formaldehyde containing a relatively low level of water. One example of such a process is the reaction of methyl propionate with formaldehyde and methanol over a catalyst to produce methyl methacrylate.

六、申請專利範圍

1. 一種從含甲醛、水及甲醇的甲醛溶液中分離出含甲醛產物的方法，其中該含甲醛產物所含的水係實質上少於該甲醛溶液所含者，本方法包括在水夾帶劑化合物之存在下蒸餾該甲醛溶液，因此該含甲醛產物係以甲醇錯合物回收，其中該甲醛溶液包含甲醇對甲醛莫耳比為0.3-1.5:1的甲醇，且該水夾帶劑化合物包含一種飽和或不飽和羧酸或酯或羰基化合物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該甲醛溶液在蒸餾程序之前係預先和一定量甲醇混合，以使甲醇對甲醛的莫耳比在0.3-1.5:1的範圍內。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水夾帶劑化合物包含丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。
4. 如前述申請專利範圍第1-3項中任一項之方法，其中水夾帶劑化合物對塔底部甲醛之相對比例係在5:1-20:1的範圍內。
5. 如前述申請專利範圍第1-3項中任一項之方法，其中包含該甲醛溶液所含大部分水的液體支流餾份係從蒸餾程序中抽出。
6. 如前述申請專利範圍第1-3項中任一項之方法，其中該方法係與進一步用以製備甲基丙烯酸甲酯之方法整合，如此該含甲醛產物可直接供至該進一步方法中。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水夾帶劑化合物係丙酸甲酯，且其中所得含甲醛產物隨後於甲醇與適當催化劑存在下與丙酸甲酯反應，以提供甲基丙烯酸甲

六、申請專利範圍

酯。

8. 一種製備供用以製備甲基丙烯酸甲酯之進一步方法使用之原料之方法，其包含如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該水夾帶劑化合物與該含甲醛產物形成該進一步方法使用之原料之基底。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該水夾帶劑化合物為丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。
10. 如申請專利範圍第8或9項之方法，其中該進一步方法與該方法整合，如此該含甲醛產物直接提供予該進一步方法。