



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201615609 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：104133993

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(51) Int. Cl. :

C07C67/54 (2006.01)

B01D3/14 (2006.01)

C07C67/42 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

C07C31/04 (2006.01)

(30) 優先權：2014/10/31 美國

62/073,401

(71) 申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72) 發明人：潘得賈司特 小約翰 G PENDERGAST JR., JOHN G. (US) ; 霍爾萊 威廉 G

WORLEY, WILLIAM G. (US) ; 霍伊四世 史黛西 W HOY IV, STACY W. (US) ;

克洛斯懷特 賈寇伯 M CROSTHWAITE, JACOB M. (US)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 18 頁

(54) 名稱

使用變壓蒸餾破壞甲醇／甲基丙烯酸甲酯共沸物

BREAKING A METHANOL/METHYL METHACRYLATE AZEOTROPE USING PRESSURE SWING DISTILLATION

(57) 摘要

本發明提供一種破壞或避免甲醇/MMA 共沸物之方法，該方法包含以下步驟：(1) 升高第一容器內之壓力，該第一容器(例如蒸餾塔)，其含有甲醇/MMA 共沸物，(2) 收集呈液體狀之共沸物，且隨後在第二單獨容器，例如另一蒸餾塔中，(3) 充分地升高該壓力以允許破壞或避免該共沸物且回收該甲醇。

A methanol/MMA azeotrope is broken or avoided by a method comprising the steps of (1) raising the pressure within a first vessel, e.g., a distillation column, that contains a methanol/MMA azeotrope, (2) collecting the azeotrope as a liquid, and then in a second, separate vessel, e.g., another distillation column, (3) raising the pressure sufficiently to allow for the breaking of or avoidance of the azeotrope and the recovery of the methanol.

指定代表圖：

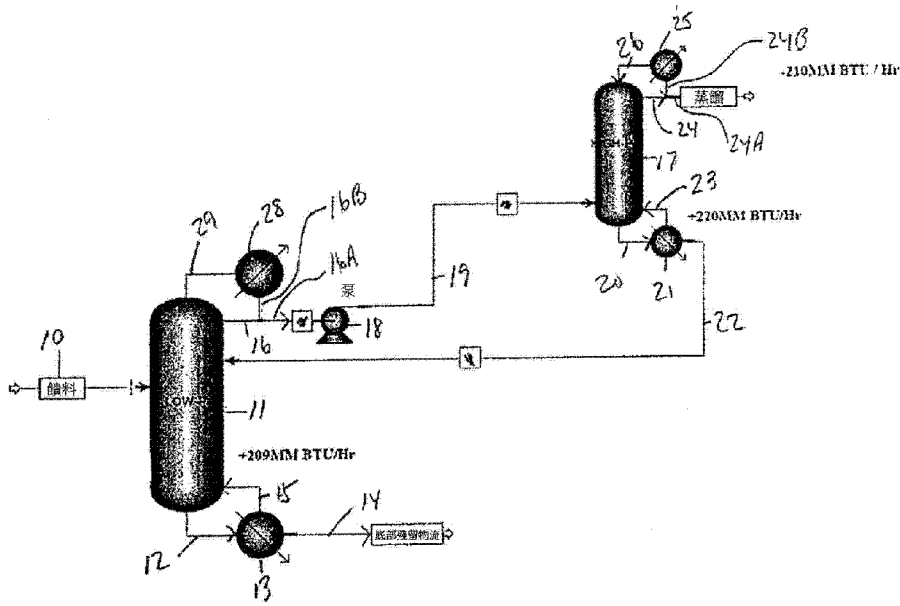


圖 1

符號簡單說明：

- 10 . . . 饋料流
- 11 . . . 第一(低壓)蒸餾塔
- 12 . . . 管線
- 13 . . . 再沸器
- 14 . . . 管線
- 15 . . . 管線
- 16 . . . 管線
- 16A . . . 管線
- 16B . . . 管線
- 17 . . . 第二(高壓)蒸餾塔
- 18 . . . 泵
- 19 . . . 管線
- 20 . . . 管線
- 21 . . . 再沸器
- 22 . . . 管線
- 23 . . . 管線
- 24 . . . 管線
- 24A . . . 管線
- 24B . . . 管線
- 25 . . . 冷凝器
- 26 . . . 管線
- 28 . . . 冷凝器
- 29 . . . 管線

發明摘要

※ 申請案號：104133993

※ 申請日：104.10.16

※IPC 分類：

C07C67/54(2006.01)B01D3/14(2006.01)C07C67/42(2006.01)C07C69/54(2006.01)C07C31/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

使用變壓蒸餾破壞甲醇/甲基丙烯酸甲酯共沸物

BREAKING A METHANOL/METHYL METHACRYLATE AZEOTROPE

USING PRESSURE SWING DISTILLATION

【中文】

本發明提供一種破壞或避免甲醇/MMA 共沸物之方法，該方法包含以下步驟：(1) 升高第一容器內之壓力，該第一容器（例如蒸餾塔），其含有甲醇/MMA 共沸物，(2) 收集呈液體狀之共沸物，且隨後在第二單獨容器，例如另一蒸餾塔中，(3) 充分地升高該壓力以允許破壞或避免該共沸物且回收該甲醇。

【英文】

A methanol/MMA azeotrope is broken or avoided by a method comprising the steps of (1) raising the pressure within a first vessel, e.g., a distillation column, that contains a methanol/MMA azeotrope, (2) collecting the azeotrope as a liquid, and then in a second, separate vessel, e.g., another distillation column, (3) raising the pressure sufficiently to allow for the breaking of or avoidance of the azeotrope and the recovery of the methanol.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：饋料流

11：第一（低壓）蒸餾塔

12：管線

13：再沸器

14：管線

15：管線

16：管線

16A：管線

16B：管線

17：第二（高壓）蒸餾塔

18：泵

19：管線

20：管線

21：再沸器

22：管線

23：管線

24：管線

24A：管線

24B：管線

25：冷凝器

26：管線

28：冷凝器

29：管線

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

使用變壓蒸餾破壞甲醇/甲基丙烯酸甲酯共沸物

BREAKING A METHANOL/METHYL METHACRYLATE AZEOTROPE
USING PRESSURE SWING DISTILLATION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於使用變壓蒸餾破壞甲醇/甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共沸物。在一個態樣中，本發明係關於用於製造 MMA 之甲醇的回收及再循環。

【先前技術】

【0002】 甲醇可用來製造甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。甲醇及 MMA 形成共沸物或「近共沸物」(另外稱為「切線狹點」)。此意謂在無破壞共沸物之情況下，不可能使甲醇與 MMA 分離。

【0003】 一種破壞甲醇/MMA 共沸物之方法為藉由改變含部分有共沸物之 MMA 製造製程中的壓力。然而，升高壓力僅使得蒸氣濃度上移至略微高於液體濃度。在不進一步修改此配置之情況下，此操作之能量損耗過高。

【0004】 USP 4,937,302 教示一種藉由聚合 MMA 來分離工業用甲醇-MMA 混合物之方法。該聚合適合以共聚合方式實施，其至少將甲基丙烯酸之長鏈脂族 C₈ 至 C₂₀ 烷基酯用作共聚單體，及為溶液聚合，且藉由蒸餾回收甲醇。

【0005】 德國專利公開案 DE-OS 第 32 11 901 號描述一種自 MMA 與

甲醇之含水混合物分離甲醇之方法，該等含水混合物在甲基丙烯酸與甲醇之酯化中形成，將其加至共沸生成物中，該等物質在 MMA 及水存在的情況下與甲醇形成共沸物，該共沸物具有比甲醇及 MMA 共沸物之沸點至少低攝氏 0.2 度之沸點。

【0006】 JP 03819419 B2 描述一種甲醇回收塔，其中在蒸餾塔內使甲醇及甲基丙烯醛與 MMA 分離而不添加其他分離劑。塔頂組成物受共沸組成物（含 11 wt% MMA 之甲醇）限制。儘管可藉由使用大量塔盤及/或高迴流比處理共沸組成物，但塔頂產物中之 MMA 組成不能少於共沸組成。此不合需要，因為 MMA 為所需產物，且將其送回反應器需要更大設備，且更重要的是，此提供了珍貴產物與副產物進一步反應的機會，由此降低 MMA 產量。

【0007】 US 4,518,462 描述將 C₆-C₇飽和烴（例如，己烷、環己烷、庚烷、甲基環戊烷或二甲基戊烷）用作共沸添加劑自 MMA 移除甲醇。不向塔頂產物傾析器中添加水，因此各相分裂成富含烴及富含甲醇之層。此方法之缺陷之一為乾燥再循環物流的能力有限。另外，為了在再循環物流中將 MMA 降低至低水準，需要大量共沸添加劑，導致高能量使用且需要大且昂貴的蒸餾塔。

【0008】 US 5,028,735、US 5,435,892 及 JP 02582127 B2 描述類似共沸添加劑方法，其中饋料中含有足夠的水或將水添加至塔頂傾析器中以形成有機層與水層。在此情況下，實質上所有的烴類共沸添加劑駐留於有機層中。可將水層遞送至乾燥塔以自再循環物流移除水；然而，仍需要大量己烷以使再循環物流中之 MMA 降至最低。舉例而言，5,028,735 描述一種共沸添加劑方法，其將己烷用作共沸添加劑，其中己烷之用量至少為饋料之水

含量的 17 倍、饋料中之甲醇的 3 倍。

【0009】 US 6,680,405 將甲基丙烯醛用作共沸添加劑。儘管破壞了共沸物組成物，但其僅引起較小改進，即再循環物流中為 7.4% MMA。

【發明內容】

【0010】 在本發明之一個具體實例中，藉由包含以下步驟之方法破壞或避免甲醇/MMA 共沸物：(1) 升高第一容器內之壓力，該第一容器例如蒸餾塔，其含有甲醇/MMA 共沸物，(2) 收集呈液體狀之共沸物，且隨後在第二單獨容器，例如另一蒸餾塔中，(3) 充分地升高壓力以允許回收該甲醇。在本發明之一個具體實例中，不使用共沸劑實施該方法。在本發明之一個具體實例中，使用共沸劑實施該方法。

【0011】 在本發明之一個具體實例中，較低壓力容器（亦即，第一容器）配備有再沸器，且較高壓力容器（亦即，第二容器）充當用於該較低壓力容器之再沸器的熱泵，因此減少操作該較低壓力容器所需之能量消耗。

【0012】 在一個具體實例中，本發明為一種用於破壞或最小化甲醇/甲基丙烯酸甲酯（MMA）共沸物之方法，該方法包含以下步驟：

(A) 將包含甲醇及 MMA 之液流饋入至在第一壓力下操作且配備有再沸器之第一蒸餾塔中；

(B) 將該第一蒸餾塔內之液流分離成包含甲醇/MMA 共沸物之第一蒸餾塔塔頂產物流及第一蒸餾塔底部殘留物流；

(C) 將該第一蒸餾塔塔頂產物流傳遞至在第二壓力下操作之第二蒸餾塔，該第二蒸餾塔之操作壓力大於該第一蒸餾塔之操作壓力；

(D) 將該第二蒸餾塔內之第一蒸餾塔塔頂產物流分離成包含一定量之

甲醇/MMA 共沸物(小於該第一蒸餾塔塔頂產物流中之甲醇/MMA 共沸物之量)之第二蒸餾塔塔頂產物流及第二蒸餾塔底部殘留物流；及

(E) 回收該第二蒸餾塔塔頂產物流之至少一部分。

【0013】 在一個具體實例中，該甲醇及 MMA 係處於 MMA 製造製程之產物流內，甲基丙烯酸及甲醇在該 MMA 製造製程中發生反應。在一個具體實例中，該製程包含將該第二蒸餾塔塔頂產物流之至少一部分再循環至該第一蒸餾塔之再沸器中之其他步驟。在一個具體實例中，該製程使用共沸劑。在一個具體實例中，該製程不使用共沸劑。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 為本發明之方法的一個具體實例的示意圖。

【0015】 圖 2 為曲線圖，其報導在高壓及高溫下，甲醇與 MMA 之二元混合物中之甲醇在氣相及液相中的濃度，表明在高壓及高溫下可實現分離。

【0016】 圖 3 為曲線圖，其報導在較低壓力及溫度下，甲醇與 MMA 之二元混合物中之甲醇在氣相及液相中的濃度，表明在較低壓力及溫度下無法實現分離，因為蒸氣組成物及液體組成物實質上相同。

【實施方式】

定義

【0017】 除非相反說明或上下文暗示，否則所有份數及百分比均以重量計且所有測試方法為截至本申請案申請日期之現行方法。出於美國專利實務之目的，任何所參考之專利、專利申請案或公開案之內容均以全文引用之方式併入（或其等效 US 版本以如此引用之方式併入），尤其在此項技

術中之定義（在與本發明中特定提供之任何定義一致的程度上）及常識之揭示方面。

【0018】 「一 (a)」、「一 (an)」、「該」、「至少一」及「一或多」可互換使用。術語「包含 (comprises)」、「包括 (includes)」及其變化形式在此等術語在說明書及申請專利範圍中出現時不具有限制意義。因此，例如，包括「一」共沸劑之程序流可解釋為意謂該程序流包括「一或多種」共沸劑。

【0019】 術語「包含 (comprising)」、「包括 (including)」、「具有 (having)」及其衍生詞並不意欲排除任何額外組分、步驟或程序之存在，無論是否將其具體地揭示出來。為了避免任何疑問，除非相反地說明，否則經由使用術語「包含」主張的所有組成物可包括無論聚合或以其他方式的任何額外添加劑、佐劑或化合物。相比而言，術語「基本上由……組成」自任何隨後列舉之範疇中排除任何其他組分、步驟或程序，對可操作性非不可或缺之彼等組分、步驟或程序除外。術語「由……組成」排除未具體敘述或列舉之任何組分、步驟或程序。

【0020】 藉由端點對數值範圍進行之敘述包括該範圍中所包含之所有數字（例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）。出於本發明之目的，且符合一般熟習此項技術者將理解之內容，數值範圍意欲包括且支持包括於該範圍中之所有可能的子範圍。舉例而言，在 1 至 100 範圍內意欲表達為 1.01 至 100、1 至 99.99、1.01 至 99.99、40 至 60、1 至 55 等。數值範圍及/或數值之敘述（包括申請專利範圍中之該等敘述）亦可解讀為包括術語「約 (about)」。在此類情況下，術語「約」係指與本文所述之彼等數

值範圍及/或數值實質上相同的數值範圍及/或數值。

【0021】 「共沸物 (azeotrope)」、「共沸物混合物 (azeotrope mixture)」及類似術語意謂兩種或兩種以上物質之液體混合物，其表現得如同單一物質，因為藉由液體混合物之部分蒸發所產生之蒸氣具有與液體混合物相同的組成物，且液體混合物在蒸發時其組成並不改變。Smith 及 Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 第 3 版, 第 312 頁, McGraw-Hill Book Co.。如本發明之上下文中所使用，術語「共沸物」包括如下所定義之「近共沸物」。

【0022】 「近共沸物」、「切線狹點」及類似術語意謂兩種或兩種以上物質之液體混合物，其中該等組分之相對揮發性如此接近使得蒸餾不可行。通常認為當待分離之組分之間的相對揮發性低於 1.10 時出現此「近共沸物」或「切線狹點」。

【0023】 「共沸劑」及類似術語意謂一種物質，當其添加至包含第一及第二組分之共沸物混合物中時，其將與第一及第二組分之一者形成新的共沸物混合物。新共沸物混合物將具有不同於原始共沸物混合物之沸點，使得原始共沸物混合物之第一及第二組分可藉由蒸餾分離，亦即第一及第二組分之一者將保留於新共沸物中（作為蒸餾塔頂產物或底部殘留物），而另一組分將作為蒸餾塔頂產物或底部殘留物自原始共沸物分離（無論如何，與新共沸物相反）。

【0024】 「熱泵」及類似術語意謂一種裝置，其將熱能自熱源或「散熱片」提供至目的地。熱泵經設計以藉由自冷空間吸收熱且將其釋放至較暖空間中而與自發性熱流之方向相反移動熱能。熱泵使用一定量之外部電

力以完成自熱源至散熱片之傳遞能量工作。

MMA 方法

【0025】 藉由甲基丙烯醛與甲醇之間的酯化反應產生甲基丙烯酸甲酯的方法不受特別限制，且可包含適合之氣相或液相或漿液相反應中之任一者。如何實施反應亦不受特別限制，且可以連續或分批方式中之任一者實施該反應。舉例而言，可以有一種方法，其包含以連續方式在液相中使用基於鈰之觸媒實施反應。氧化酯化方法為眾所周知的。參見，例如 USP 5,969,178；6,107,515；6,040,472；5,892,102；4,249,019 及 4,518,796。

甲醇/MMA 共沸物

【0026】 在一個具體實例中，用於製造 MMA 之方法產生 MMA/甲醇共沸物，其組成物中具有 0.92 莫耳分率，呈氣相或液相之甲醇，且該 MMA/甲醇共沸物在 64.5°C 之溫度及 1,013 毫巴（101.35 千帕）之壓力下沸騰。

變壓蒸餾方法

【0027】 圖 1 描述本發明之一個具體實例。設備圖示係使用 Aspen 軟體來製備。包含來自反應器（其中氧氣、甲基丙烯醛及甲醇發生反應以產生甲基丙烯酸甲酯）之流出物的饋料流 10 含有名義上為 0.13 莫耳分率的水、0.75 莫耳分率的甲醇、0.038 莫耳分率的甲基丙烯醛及 0.085 莫耳分率的 MMA，其在大約 80°C（但在 30°C 至 100°C 範圍內變動）之溫度下在第一（低壓）蒸餾塔 11 之垂直中點或接近垂直中點處進入第一（低壓）蒸餾塔 11。在大氣壓下操作該塔，在該大氣壓下在上述條件下將產生甲醇與 MMA 之間的共沸物，亦即 0.92 莫耳分率之甲醇及 0.08 莫耳分率之 MMA。以遠遠不夠自共沸物移除的濃度將來自塔 11 的塔頂產物流自塔之頂部取出，使得分離

仍為切實可行的。在塔 11 之底部，所有甲醇（在實施例中，99.95 重量%）皆自傳入之饋入材料中被實質移除。塔 11 餾出物底部殘留物，或簡言之「底部殘留物」係經由管線 12、穿過再沸器（亦即，熱交換器）13 移除，在該再沸器 13 中，底部殘留物之溫度降低至大氣壓下之冷凝溫度，或大約 60 °C 至 70°C（在該實施例中），且經由管線 14 回收底部殘留物。在一個具體實施例中，來自塔 11 之底部殘留物之支流經由管線 15 自再沸器 13 再循環至塔 11 之底部，以輔助保持塔 11 之所需操作溫度。

【0028】 再沸器 13 及管線 12、14 及 15 為習知再沸器線路之圖示。實務上，在熱虹吸管再沸器中，液體在管線 12 中離開塔 11 之底部，且進入再沸器 13。液體之一部分經氣化向塔提供分離所需之熱量，且液體之一部分作為產物（亦即，底部殘留物）經由線 14 向前傳送。

【0029】 餾出物塔頂產物，或簡言之「塔頂產物」係經由管線 16 自接近塔 11 之頂部處移除，且藉由任何習知構件（例如，叉形管或 Y 形管）分裂成兩個物流。來自塔 11 之塔頂產物之第一物流經由管線 16A 傳送至泵 18，且接著經由管線 19 傳送至第二（高壓）蒸餾塔 17。來自塔 11 之塔頂產物之第二物流經由管線 16B 自管線 16 傳送至冷凝器 28，其自冷凝器 28 經由管線 29 再循環回到塔 11 之頂部。

【0030】 在一個具體實施例中，蒸餾塔 11 在其與蒸餾塔 17 之壓力比為至少 1 至 5 的情況下操作。在一個具體實施例中，塔 11 在 101.325 千帕之絕對壓力下操作，其中存在共沸物，塔 17 在 5 倍的壓力（或 506.625 千帕）下操作，其中由於壓力差異，共沸物已移位。

【0031】 來自塔 17 之底部殘留物經由管線 20 移除，穿過再沸器（亦

即，熱交換器) 21，且經由管線 22 再循環至塔 11 之上半部分。在一個具體實例中，底部殘留物之支流經由管線 23 自再沸器 21 再循環至塔 17 之底部，以輔助保持塔 17 之所需操作溫度。

【0032】 在一個具體實例中，來自塔 17 之塔頂產物穿過管線 24 且藉由任何習知構件（例如，叉形管或 Y 形管）分離至管線 24A 及 24B 中。將管線 24A 中之塔頂產物收集為餾出物產物，且將管線 24B 中之塔頂產物傳送至冷凝器 25 中。在一個具體實例中，來自塔 17 之塔頂產物藉由管線 26 再循環至塔 17 之頂部。來自塔 17 之經再循環之塔頂產物輔助保持塔 17 之所需操作溫度。

再沸器

【0033】 在一個具體實例中，本發明之方法將能量以熱的形式自高壓塔 17 傳遞至低壓塔 11。此傳遞藉由將甲醇自冷凝器 25 移出至低壓塔 11 之再沸器 13 進行。此熱量傳遞將操作組合塔所需的操作耗能減少了在無組合熱整合時所需能量的 49%。在以下實施例中， 1.545×10^8 瓦特自高壓塔 17 之頂部之冷凝器 25 傳遞至低壓塔 11。因此，操作低壓塔所需的外部能量輸入減少了此相同量。此本質上為分離之能量輸入需求減少 50%。

【0034】 儘管本發明主要是在以製造 MMA 之方法為背景下進行描述，但本發明在甲醇及 MMA 共沸物將被破壞之任何情況中均具有適用性。儘管本發明之實務不要求使用共沸劑，但若需要，則其允許此劑之使用。

【0035】 本發明由以下數字模擬實施例進一步描述但不受其限制。

實施例

【0036】 以下為數字模擬 (Aspen 版本 8.0)，其表明自圖 1 中之塔 17

之塔頂產物移除 MMA 組分，且在塔 17 之底部產物中僅剩餘百萬分之一的甲醇。可自離開塔 17 之頂部且在再沸器 13 之殼體或管側上冷凝之蒸氣直接傳遞熱。此為熱力學上傳遞熱之最高效的方式，因為不存在熵耗損。為方便起見，來自塔 17 頂部之蒸氣可經傳遞且冷凝成工作流體，諸如水或其他適宜的熱量傳遞流體，且隨後傳遞至再沸器 13。

表 1

破壞甲醇/MMA 共沸物之數字模擬

	10 饋料	24A 餾出物	14 底部殘留物
溫度 (°C)	80	110.5	77.9
壓力 (巴)	4.9	5	1
質量分率			
H ₂ O	0.06	293 PPM	0.248
MEOH	0.623	0.822	0.001
MAL	0.069	0.091	105 PPB
MMA	0.22	0.083	0.647
莫耳分率			
H ₂ O	0.128	585 PPM	0.649
MEOH	0.741	0.921	0.002
MAL	0.038	0.047	71 PPB
MMA	0.084	0.03	0.305
莫耳流速 (kmol/h)			
H ₂ O	265.645	0.977	264.637
MEOH	1540.043	1539.324	0.85
MAL	78.226	78.224	< 0.001
MMA	174.108	49.804	124.28

H₂O - 水

MeOH - 甲醇

MAL - 甲基丙烯醛

MMA - 甲基丙烯酸甲酯

PPM - 百萬分率

Frac - 分率

Kmol/h - 千莫耳每小時

【0037】 圖 1 及表 1 之數字資訊中展示了至分離塔 11 及 17 之主要入口流及出口流。饋料流 10 自上游反應器進入塔 11。其含有未反應之甲醇、化學計量生成之水及在反應中產生之 MMA，以及一些未反應之 MAL。將此饋料引入至低壓蒸餾塔 11 中，其中在饋料點下，發生微關鍵組分及少於微關鍵組分之任何物質的剝離。實質上所有的甲醇自饋料移除，且底部殘留物流經由管線 14 離開低壓塔 11 時不含甲醇。低壓塔之上部部分（精餾部分）增加了甲醇中之材料濃度，使其超過了共沸物在較低壓力下存在時將允許的點。材料在冷凝器 28 中冷凝，且部分材料經由管線 16 迴流回塔 11。其他部分泵吸至高壓塔 17。

【0038】 如圖 2 及圖 3 中可見，甲醇與 MMA 之間的共沸物藉由壓力增加而移位。因此，甲醇之增濃可藉由在較高壓力下精餾而發生。

【0039】 儘管共沸物可藉由較高壓力而移位，甲醇與 MMA 之間的相對揮發性在 500 千帕之壓力下仍處於 1.2 與 1.4 之間，需要相對較高的迴流比來用以精餾甲醇之剩餘部分。此導致高能量消耗，而無法加以整合利用自高壓塔至低壓塔之熱量。

【符號說明】

【0040】

10：饋料流

11：蒸餾塔

12：管線

13：再沸器

14：管線

15：管線

16：管線

16A：管線

16B：管線

17：蒸餾塔

18：泵

19：管線

20：管線

21：再沸器

22：管線

23：管線

24：管線

24A：管線

24B：管線

25：冷凝器

26：管線

28：冷凝器

29：管線

申請專利範圍

1. 一種用於破壞或最小化甲醇/甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共沸物之方法，該方法包含以下步驟：
 - (A) 將包含甲醇及 MMA 之液流饋入至在第一壓力下操作且配備有再沸器之第一蒸餾塔中；
 - (B) 將該第一蒸餾塔內之該液流分離成包含甲醇/MMA 共沸物之第一蒸餾塔塔頂產物流及第一蒸餾塔底部殘留物流；
 - (C) 將該第一蒸餾塔塔頂產物流傳遞至在第二壓力下操作之第二蒸餾塔，該第二蒸餾塔之操作壓力大於該第一蒸餾塔之操作壓力；
 - (D) 將該第二蒸餾塔內之該第一蒸餾塔塔頂產物流分離成包含一定量之甲醇/MMA 共沸物（小於該第一蒸餾塔塔頂產物流中之甲醇/MMA 共沸物之量）之第二蒸餾塔塔頂產物流及第二蒸餾塔底部殘留物流；及
 - (E) 回收該第二蒸餾塔塔頂產物流之至少一部分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含以下步驟：藉由將該第二蒸餾塔塔頂產物流之至少一部分再循環至該第一蒸餾塔之再沸器而將來自該第二蒸餾塔之熱量傳遞至該第一蒸餾塔。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該甲醇/MMA 共沸物在 MMA 製造製程之產物流內，甲基丙烯醛及甲醇在該製造製程中反應。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一蒸餾塔在其與該第二蒸餾塔之壓力比為至少 1 至 5 的情況下操作。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中不使用共沸劑。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中共沸劑存在於該第二蒸餾塔中。

圖式

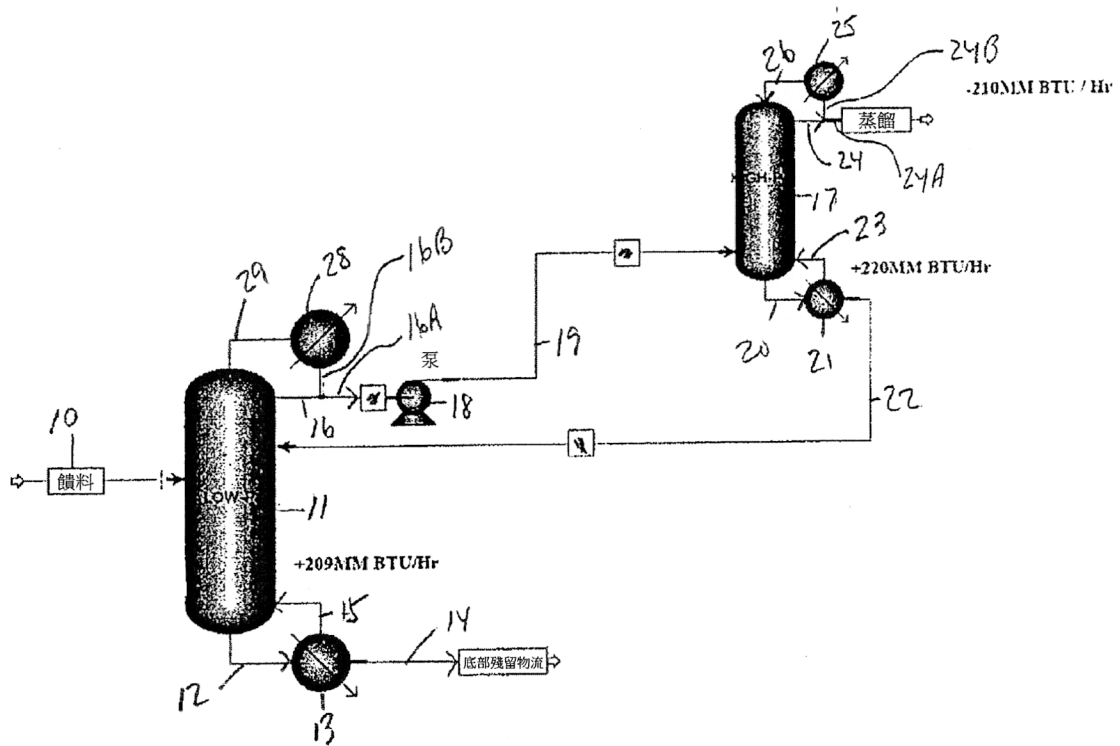


圖 1

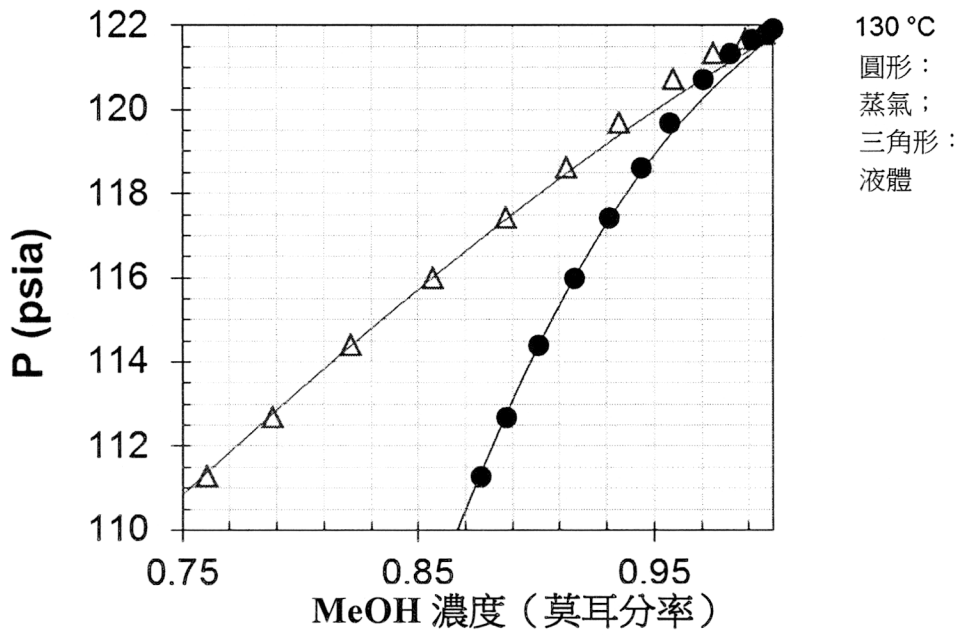


圖 2

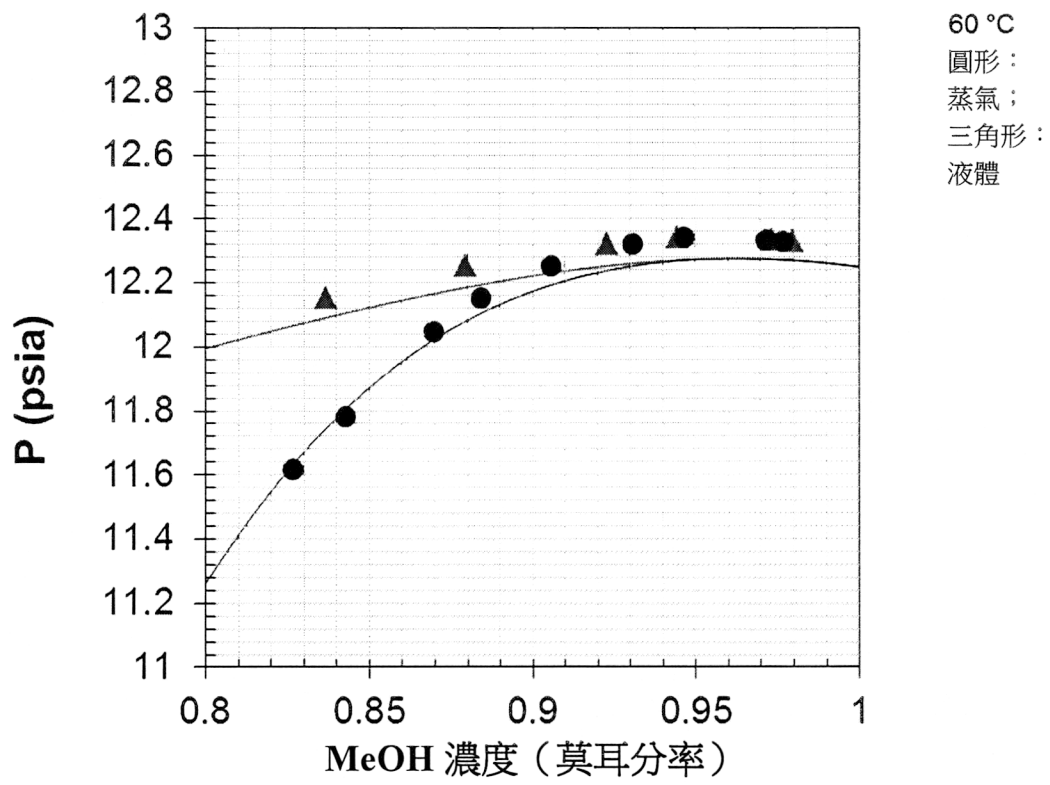


圖 3