

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97118751

※申請日期：97年05月21日

※IPC分類：

## 一、發明名稱：

(中) 使用再循環之甲醇來製備甲基丙烯酸甲酯之方法

(英) Process for preparation of methyl methacrylate using recycled methanol

07C 51/25, (2006.01)

57/04, (2006.01)

67/39, (2006.01)

69/54, (2006.01)

08F 20/00, (2006.01)

08L 33/00, (2006.01)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創羅恩有限責任公司

(英) EVONIK ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 史特凡 雷特佐 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. RETZOW, STEFAN 2. WERNER, SABRINA

地址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 托斯坦 波度夫

(英) BALDUF, TORSTEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

## 四、聲明事項：

◎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. 歐洲 ; 2007/05/25 ; 07010475.7  有主張優先權

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97118751

※申請日期：97年05月21日

※IPC分類：

C07C 51/25, (2006.01)

57/04,

67/39,

69/54,

C08F 20/00,

C08L 33/00

## 一、發明名稱：

(中) 使用再循環之甲醇來製備甲基丙烯酸甲酯之方法

(英) Process for preparation of methyl methacrylate using recycled methanol

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創羅恩有限責任公司

(英) EVONIK ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 史特凡 雷特佐 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. RETZOW, STEFAN 2. WERNER, SABRINA

地址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 托斯坦 波度夫

(英) BALDUF, TORSTEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

## 四、聲明事項：

◎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. 歐洲 ; 2007/05/25 ; 07010475.7  有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於製備甲基丙烯酸之方法、關於製備甲基丙烯酸甲酯之方法、關於製備甲基丙烯酸之裝置、關於製備甲基丙烯酸甲酯之裝置、關於在該裝置中所實施之方法、關於得自該方法之甲基丙烯酸、關於得自該方法之甲基丙烯酸甲酯、關於甲基丙烯酸酯、關於製備含有至少一種甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸酯單體單元之聚合物之方法、關於得自該方法且含有至少一種甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸酯單體單元之聚合物、關於製備含有甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、和/或聚合物中之至少一者之組成物之方法、關於組成物、關於含有甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、聚合物和/或組成物中之至少一者之化學產品、和關於甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、聚合物和/或組成物中之至少一者於化學產品之用途。

### 【先前技術】

甲基丙烯酸（MAA）和聚甲基丙烯酸（PMAA）是重要的工業產品，尤其應用於，例如，增稠劑、懸浮劑、凝絮劑、樹脂和吸收材料。然而，顯著比例的工業生產的MAA係用於製備其酯類，特別是製備甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯，及製備特別用途的特別酯類。

甲基丙烯酸甲酯（MMA）本身是有價值的工業產品，估計現有世界產量是每年 3.3 百萬公噸。其主要係用於製備聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）丙烯酸系塑料。PMMA 材料具有高透明度、耐候性和抗刮性，及易於模塑、輕和具有高斷裂強度。其除了用於汽車和運輸系統之外，亦用於光學和通訊、醫學技術和建築和照明。

其它重要應用為製備共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯（MBS）共聚物，其作為 PVC 改質劑；塗料和清漆如水性塗料，例如乳膠家庭塗料；黏著劑；和最近使光保持均勻地延伸在 LCD 電腦和 TV 螢幕上之薄板，例如平坦螢幕、和隱形眼鏡。甲基丙烯酸甲酯亦用於製備器官解剖的侵入性鑄型，例如心臟的冠狀動脈。

特別的甲基丙烯酸酯衍生物，例如，烷基和芳基醇、羥基醇、聚乙二醇、四級銨衍生物和胺基醇，尤其，應用於，例如，隱形眼鏡、塗料、藥劑輸送、控制活性物質的釋出、黏著劑、潤滑劑、流動改善劑、用於聚合物摻和的相容劑、結合劑、食物包裝、亮漆和用於汽車製造之無 PVC 防蝕塗層化合物。

用於製備甲基丙烯酸甲酯之各種方法為該領域所周知的，例如該等以丙烯腈水解為基礎者或以乙炔、一氧化碳和醇在鎳羰基錯合物存在下的反應為基礎者。亦應用丙酮氰醇（ACH）途徑（以丙酮和氰化氫為原料）。這些途徑的缺點為鎳羰基和丙酮氰醇的極高毒性。

較佳的途徑為甲基丙烯酸與甲醇的酯化。

依據製備甲基丙烯酸之廣泛舊工業方法，異丁烯或第三丁醇（TBA）在適當的觸媒上氧化，先氧化成甲基丙烯醛且之後進一步氧化成甲基丙烯酸。甲基丙烯醛或甲基丙烯酸之後可用甲醇酯化，於甲基丙烯醛於氧酯化反應的案例中，形成甲基丙烯酸甲酯。

所謂氧酯化方法係，例如，由 US 4,060,545、US 4,014,925、US 3,925,463、US 3,758,551、US 5,670,702、US 6,107,515 得知，其中丙烯、異丁烯、丙烯醛或甲基丙烯醛的氧化和經氧化的產物酯化成丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯發生在相同的反應器。

直接來自裂解器所供應的 C<sub>4</sub> 餾份一般不包括極高純度以直接用於氧化成甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸之異丁烯，因為其尤其包括其它不飽和 C<sub>4</sub> 化合物，該化合物亦可歷經氧化形成非所欲之產物，該非所欲之產物僅可困難地從所欲之甲基丙烯醛、甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸甲酯中分離出來，而因此減低整體方法的效率。此外，這些其它不飽和 C<sub>4</sub> 化合物可使觸媒中毒，需要更頻繁的再生和因此停工，或導致更短的觸媒生命期。裂解器 C<sub>4</sub> 流出物本身因此一般不適宜直接氧化成甲基丙烯醛、甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸甲酯，且異丁烯在其可進行氧化成甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸之前一般必須從該 C<sub>4</sub> 餾份中分離出來。然而，異丁烯從其它 C<sub>4</sub> 化合物的分離，例如藉由蒸餾，是困難的，且無效率。由先前技藝得知的使異丁烯從於裂解器 C<sub>4</sub> 餾份內之其它飽和和不飽和 C<sub>4</sub> 化合物中

分離出來的一個有效方法，是使異丁烯和甲醇反應形成甲基第三丁基醚（MTBE），其本身是有價值的產物，例如，作為抗結塊劑。形成MTBE的反應對異丁烯是高選擇性，因此有助於從其它C<sub>4</sub>化合物中分離出來。MTBE之後回裂解（“分裂”）以提供異丁烯和甲醇。異丁烯亦可從乙基第三丁基醚（ETBE）的分裂，以主要提供異丁烯和乙醇，與副產物，而得到。

**【發明內容】**

本發明的目的是至少部份克服一些與先前技術有關的問題。

另一目的是提供從含有異丁烯和/或TBA之C<sub>4</sub>進料製備甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和其其它酯類的經濟、可變通之方法。

另外目的是提供製備甲基丙烯酸及其酯類（包括甲基丙烯酸甲酯）之方法，其中反應物儘可能地大量再循環，特別是以能夠有效率和經濟性地利用資源，而不會不利地影響產物的產率和/或品質。

特別目的是在製備甲基丙烯酸甲酯時避免使用高毒性化學品。

至少一個上面問題的解決係藉由申請專利範圍中之獨立項的標的達成。依附在申請專利範圍中之獨立項的附屬項係描述本發明之較佳具體例。

上面目的係藉由本發明製備甲基丙烯酸之方法而達成

，該方法包括步驟：

- a) 提供含有至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之進料組成物，該化合物係選自異丁烯和第三丁醇；
- b) 提供甲醇；
- c) 將該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇供應至第一催化反應區，得到含有甲基第三丁基醚之反應相；
- d) 使至少第一部份的甲醇從反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相；
- e) 將反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相；
- f) 隨意地使至少第一部份的異丁烯從分裂相中分離出來，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相；
- g) 隨意地將分裂相和第一異丁烯相中之至少一者供應至第一純化區；
- h) 將該隨意地經純化的分裂相和該隨意地經純化的第一異丁烯相中之至少一者供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；
- i) 隨意地將氧化相供應至第二純化區。

上面目的係藉由本發明製備甲基丙烯酸甲酯之方法而達成，該方法包括步驟：

- a) 提供含有至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之進料組成物，該化合物係選自異丁烯和第三丁醇；
- b) 提供甲醇；
- c) 將該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇供應至第一催化反應區，得到含有甲基第三丁基醚之反應相；
- d) 使至少第一部份的甲醇從反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相；
- e) 將反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相；
- f) 隨意地使至少第一部份的異丁烯從第二反應相中分離出來，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相；
- g) 隨意地將分裂相和第一異丁烯相中之至少一者供應至第一純化區；
- h) 將該隨意地經純化的分裂相和該隨意地經純化的第一異丁烯相中之至少一者供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；
- i) 隨意地將氧化相供應至第二純化區；
- j) 將該隨意地經純化的氧化相供應至第四催化反應區，得到含有甲基丙烯酸甲酯之酯化相；
- k) 隨意地將酯化相供應至第三純化區。

於本發明方法的步驟 a) 中所提供的進料組成物所含的 C<sub>4</sub> 進料化合物 (較佳地為異丁烯) 較佳地得自裂解方法, 較佳地為熱或催化裂解方法, 較佳地來自裂解器之 C<sub>4</sub> 流出物, 較佳來自蒸汽裂解器或流體催化裂解器之 C<sub>4</sub> 流出物。來自裂解器之 C<sub>4</sub> 流出物一般包括烯烴 C<sub>4</sub> 化合物的混合物, 例如丁二烯、異丁烯、1-丁烯和 2-丁烯, 及異構化的丁烷。裂解器 C<sub>4</sub> 流出物, 在被供應至本發明方法之前, 較佳地進行至少一種純化和/或分離步驟。例如, 裂解器 C<sub>4</sub> 流出物可進行萃取或氫化, 特別是選擇性萃取或氫化, 以移除或轉換丁二烯。來自丁二烯萃取或氫化之消耗丁二烯或無丁二烯的萃餘物之後可被使用, 例如, 作為本發明方法中的進料組成物。進料組成物之後較佳地包括異丁烯, 和可變含量的其它 C<sub>4</sub> 化合物如丁烷、1-丁烯、2-丁烯。進料組成物較佳地包括至少 40 重量%, 較佳地至少 50 重量%, 更佳地至少 60 重量%, 更佳地至少 70 重量%, 甚至更佳地至少 80 重量%, 更佳地至少 85 重量%, 更佳地至少 88 重量%, 更佳地至少 90 重量%, 更佳地至少 92 重量%和甚至更佳地至少 95 重量%, 的異丁烯, 基於進料組成物中的 C<sub>4</sub> 化合物總量計。較佳的進料組成物較佳地包括低於約 60 重量%, 較佳地低於約 50 重量%, 較佳地低於約 40 重量%, 更佳地低於約 30 重量%, 甚至更佳地低於約 20 重量%, 更佳地低於約 15 重量%, 更佳地低於約 12 重量%, 更佳地低於約 10 重量%, 更佳地低於約 8 重量%, 和甚至更佳地低於約 5 重量%, 的非異丁烯之 C<sub>4</sub>

化合物，例如 1-丁烯、2-丁烯和丁烷，基於進料組成物中 C<sub>4</sub> 化合物的總量計。

該組成物可例如以直接作為萃餘物方式得到，該萃餘物係來自上述丁二烯萃取，或將消耗丁二烯或無丁二烯的萃餘物進行分離過程，例如萃取、分餾、蒸餾，較佳地為催化性分餾、催化性蒸餾或反應性蒸餾，以得到產物，較佳地在分餾或蒸餾的案例中為頂部產物，包括作為主成分之異丁烯，和可變量的其它 C<sub>4</sub> 化合物，主要是 1-丁烯和 2-丁烯。分離過程的底部產物主要包括 2-丁烯，其可進行異構化過程，例如，用乙烯將烯烴置換過程，如該等購自 ABB Lummus Global 商品名 Olefins Conversion Technology (OCT) 者。該異構化過程具有提供丙烯來源之額外優點。

若 TBA 作為進料組成物中的進料化合物，其可市場購得、從異丁烯和水製備，例如異丁烯的來源，如上所述，或得自經由氫過氧化作用製備 1,2-環氧丙烷，如描述於 US 5424458、US 5436376、US 5274138、Ullmans encyclopedia, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A4, p.492 和文中所引用之文獻。

於本發明方法的步驟 b) 中，提供甲醇。可從市場購得之甲醇來源供應至少一部份、或所有甲醇，即，甲醇首先於此步驟中被引導至本發明方法中。於步驟 b) 中所提供之至少一部份、或所有甲醇亦可從本發明方法的一或多個步驟被再循環至步驟 b) 中，例如作為至少一種從本發

明方法的步驟 d) 、步驟 f) 或步驟 k) 中的反應相分離出來的甲醇相。較佳地，所提供的至少一部份甲醇已在本發明方法的步驟 f) 中分離。

於本發明方法中，較佳地，於步驟 b) 中，與該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物相比，甲醇係以莫耳過量方式提供，較佳地化學計量莫耳過量，較佳地以甲醇：C<sub>4</sub> 進料化合物的莫耳比例為 10：1 至 1：1，較佳地 9：1 至 1：1，更佳地 8：1 至 1：1，更佳地 7：1 至 1：1，更佳地 6：1 至 1：1，更佳地 5：1 至 1：1，甚至更佳地 4：1 至 1：1，更佳地 3：1 至 1：1，更佳地 2：1 至 1：1，更佳地 1.5：1 至 1：1，更佳地 1.3：1 至 1：1，甚至更佳地 1.1：1 至 1：1，更佳地 1.05：1 至 1：1 和甚至更佳地 1.03：1 至 1：1，基於 C<sub>4</sub> 進料化合物的莫耳數計。甲醇的莫耳過量是較佳的，爲了增加該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物在第一催化反應區轉換成 MTBE。更過量導致增加 MTBE-甲醇共沸液的形成。

於本發明方法的步驟 c) 中，該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇被供應至第一催化反應區，得到含有 MTBE 之反應相。示範性的反應條件（包括異丁烯用甲醇醚化形成 MTBE 的適合觸媒、溫度和壓力）被描述，例如尤其於 A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 212-213, 及於 US 4,665,237、US 4,774,365、US 4,299,999、US 4,806,695、

US 4,906,788、US 5,576,464、US 4,570,026 和 US 5,336,841 中。示範性的反應條件（包括 TBA 用甲醇醚化形成 MTBE 的適合觸媒、溫度和壓力）被描述，例如尤其於 EP 1 149 814 A1、WO 04/018393 A1、WO 04/052809 A1、US 5,563,301、US 5,243,091、US 6,063,966、US 5,856,588、US 5,576,464。有關製備 MTBE 的文件的揭示在此被併入做為參考且形成本發明的部份揭示。

來自第一催化反應區的流出物較佳地進行純化和/或分離，例如，蒸餾、萃取、吸附、吸收、層析、清洗等等中之至少一者，較佳地，蒸餾和萃取中之至少一者，較佳地，蒸餾。

在本發明方法的步驟 d) 中，至少第一部份的甲醇從得自將進料組成物供應至第一催化反應區之反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相。於此步驟中欲分離的甲醇為未反應的甲醇，其至少部份由本發明方法的步驟 b) 中所提供的過量甲醇引起的。存在於反應相的甲醇亦可以至少部份為與 MTBE 之共沸液形式存在。依據本發明，較佳地，至少 50%，較佳地至少 60%，更佳地至少 70%，更佳地至少 80%，甚至更佳地至少 90%，更佳地至少 92%、更佳地至少 95%，更佳地至少 97%，甚至更佳地至少 98%，更佳地至少 99%和最佳地所有的甲醇（被包括於反應相中）係從步驟 d) 中的反應相中分離出來。適當的分離方法為熟悉該技術者所周知的，且包括，例如，

蒸餾、吸附、吸收、萃取，例如水萃取，使用膜的分離、全蒸發、相分離共沸蒸餾等等。特別地，適當之方法被描述於 J.G. Stichlmair, J.R. Fair, "Distillation: Principles and Practice", Wiley-VCH, 2001, ( p. 238 for azeotropic distillation ), H.Z.Kister, "Distillation Design", McGraw-Hill Professional, 1<sup>st</sup> edition, 1992 和 H.Z.Kister, "Distillation Operation", McGraw-Hill Professional, 1<sup>st</sup> edition, 1990 和於 DE 102 38 370, 及上述與製備 MTBE 有關的文獻，特別地於 US 5,336,841、US 4,665,237、US 4,774,365、US 4,299,999、US 5,243,091。這些有關將甲醇從由製備 MTBE 所引起的反應相中分離的文獻的揭示在此被併入作為參考，且形成本發明的部份揭示。

第一甲醇相可進行純化，例如，以移除水或於其中所包括之其它非所欲成分。適當的純化方法為熟悉該領域者所周知的，且包括，例如，蒸餾、精餾、層析、清洗、萃取、吸收、吸附、乾燥等等。

於本發明方法的較佳具體例中，至少一部份，較佳地至少 50%，較佳地至少 60%，更佳地至少 70%，甚至更佳地至少 80%，更佳地至少 85%，更佳地至少 90%，甚至更佳地至少 92%，更佳地至少 95%，更佳地至少 97%，甚至更佳地至少 98%，更佳地至少 99%，更佳地所有的甲醇（被包括於該隨意地經純化的第一甲醇相中），被供應至第四催化反應區，基於第一甲醇相的甲醇。

欲從第一甲醇相供應至第四催化反應區的甲醇含量取

決於酯化的所要求的甲醇含量且因此取決於輸送至第四催化反應區的甲基丙烯酸含量，及取決於存在於第一甲醇相中的甲醇含量。

依據本發明方法，可能組合由第一催化反應區所產生的 MTBE 和另一來源的 MTBE，例如市售 MTBE，且經組合的 MTBE 相被供應至第二催化反應區以分裂。由第一催化反應區所產生的 MTBE 和得自市場來源的 MTBE 可以其精確組成物而互相不同，特別是其組成物雜質。此 MTBE 混合可能有利的，例如，取決於不同進料（如裂解器 C<sub>4</sub> 流出物和其萃餘物和 MTBE）的個別可利用性和價格。

於本發明方法中，若來自非第一催化反應區之來源的 MTBE 被供應至第二催化反應區，於第一甲醇相中的甲醇含量可能不足以酯化於第四催化反應區的甲基丙烯酸和 / 或甲基丙烯醛的總量，若甲基丙烯酸和 / 或甲基丙烯醛的總量被供應至第四催化反應區。因此可能需要從一或多個另外的甲醇來源以額外提供甲醇。

於本發明方法的步驟 e) 中，反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者，較佳地為消耗甲醇的反應相，較佳地為無甲醇反應相，被供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相。該 MTBE 的分裂，較佳地為 MTBE 的催化性分開，係為該領域所周知的，且可藉由熟悉該技術者所周知的適當方法而發生。適當的觸媒和反應條件被描述，例如，於 EP 1 149 814 A1、WO 04/018393 A1、WO 04/052809 A1；Ullmann's Encyclopedia of Industrial

Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A4, p. 488 ; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, August 1981, p. 101-106 ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A16, p. 543-550 ; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq. ; US 5,336,841、US 4,570,026、和其所引用的文獻。這些文獻的揭示藉此被併入作為參考且形成本發明的部份揭示。

另外成分亦時常存在於來自 MTBE 分裂的分裂相中，例如，尤其，二甲基醚、第三丁醇、甲基第二丁基醚（MSBE）和未反應的 MTBE。據此，於本發明方法的較佳方面，分裂相在用於後續步驟之前，進行分離和純化中之至少一者。較佳地，於隨意地步驟 f) 中，來自分裂相之至少第一部份的異丁烯被分離，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相。適當的方法被描述，例如，於

EP 1 149 814 A1、WO 04/018393 A1、WO 04/052809 A1。

依據本發明，較佳地，異丁烯對其它 C<sub>4</sub> 烴的比例在第一異丁烯相中是增加的，相比於進料組成物。相比於進料組成物，異丁烯對其它 C<sub>4</sub> 烴的比例在第一異丁烯相中的增加意指，相比於進料組成物，於第一異丁烯相中，減少其它 C<sub>4</sub> 烴，特別是其它不飽和 C<sub>4</sub> 烴。第一異丁烯相，隨意地在本發明方法的步驟 g) 純化，如下所述，較佳地

包括至少 90 重量%異丁烯，較佳地至少 91 重量%異丁烯，更佳地至少 92 重量%異丁烯，更佳地至少 93 重量%異丁烯，更佳地至少 94 重量%異丁烯，甚至更佳地至少 95 重量%異丁烯，更佳地至少 96 重量%異丁烯，更佳地至少 97 重量%異丁烯，甚至更佳地至少 98 重量%異丁烯，更佳地至少 99 重量%異丁烯，甚至更佳地至少 99.5 重量%異丁烯，更佳地至少 99.7 重量%異丁烯，更佳地至少 99.9 重量%異丁烯，基於該隨意地經純化的第一異丁烯相中烴的總重量計。

於本發明步驟 f) 的另外較佳方面，步驟 e) 中所形成的至少一部份甲醇從分裂相中分離出來作為第二甲醇相。適當的方法被描述，例如，於 EP 1 149 814 A1、WO 04/018393 A1 和 WO 04/052809 A1。第二甲醇相可隨意地被純化，如上所述，且被供應至本發明方法的步驟 b)、c) 或 j) 中之至少一者，較佳地至第一催化反應區和第四催化反應區中之至少一者。

在本發明方法的步驟 g) 中，分裂相和第一異丁烯相中之至少一者，較佳地第一異丁烯相，隨意地被供應至第一純化區。適當的純化方法為熟悉該領域者所周知的，且較佳地包括蒸餾、萃取、吸附、吸收、層析或清洗中之至少一者，較佳地蒸餾和萃取中之至少一者，較佳地至少一種蒸餾和至少一種萃取。較佳地，於此步驟，甲醇和 MTBE 中之至少一者從分裂相和第一異丁烯相中之至少一者（較佳地從第一異丁烯相）至少部份分離出來。該經分

離的甲醇可隨意地被純化，且至少部份地再循環至步驟 b) 或被供應至第四催化反應區。該經分離的 MTBE 可隨意地被純化，且至少部份地再循環至第二催化反應區。

於本發明方法的步驟 h) 中，該隨意地經純化的分裂相和該隨意地經純化的第一異丁烯相中之至少一者被供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。因此較佳地，於本發明方法的步驟 h) 中，至少部份的異丁烯相進行氧化作用。

於本發明方法的較佳具體例中，於步驟 h) 中的氧化作用發生在單一氧化階段。若本發明方法包括步驟 h) 中的單一氧化階段，較佳地，得到的氧化相包括甲基丙烯酸作為主要成分。

於本發明方法的另一較佳具體例中，於步驟 h) 中的氧化作用發生在至少 2 個個別的氧化階段，較佳地，在 2 個個別氧化階段。這些至少 2 個氧化階段可為在催化反應區的相同區域內的氧化階段，例如，若催化反應區係為一或多個反應器形式，第一氧化階段可在反應器內的第一氧化區域，和另外氧化階段可在相同反應器內第一氧化區域下游的另外氧化區域，或第一氧化階段可在第一反應器內，和另外氧化階段可在另外反應器內。較佳地，第一氧化階段和另外氧化階段係在不同溫度，且較佳地，第一氧化階段和另外氧化階段被中間區域分開，該中間區域的溫度不同於第一或另外氧化階段的溫度。

在本發明方法的具體例（其中於步驟 b）中，氧化作用發生在 2 個個別氧化階段）中，氧化階段的一或兩者可能為氣相或液相氧化階段。亦可能的，一個氧化階段為氣相氧化階段，且另一氧化階段為液相氧化階段。於本發明方法的較佳方面中，第一和第二氧化階段為氣相氧化階段。於本發明方法的另一較佳方面中，第一氧化階段為氣相氧化階段，且第二氧化階段為液相氧化階段。若第二氧化階段為液相氧化階段，亦可能，此第二氧化階段與步驟 j) 組合成經組合的液相氧化-酯化階段。

在本發明方法的具體例（其中氧化作用發生至少 2 個個別氧化階段）中，驟冷步驟可能發生在至少 2 個個別氧化階段的至少二者之間。此驟冷步驟較佳地為能夠分離甲基丙烯醛之驟冷步驟。此具體例可能是特佳的，若第二或另外氧化階段為液相氧化階段，或若第二或另外氧化階段與步驟 j) 組合成經組合的液相氧化-酯化階段。此類型的驟冷可藉由熟悉該技術者所周知的任何適當方法予以實施。適當之方法被描述，例如，於 DE 34 41 207 A1 和於 JP 60087241。

於步驟 h) 中，將氧源較佳地加到該隨意地經純化的分裂相或加到該隨意地經純化的第一異丁烯，較佳地加到該隨意地經純化的第一異丁烯相，該氧來源並無限制且可為任何適當的氧（ $O_2$ ）來源，如過氧化物、分子氧或富含氧或含有氧之氣體，藉此，因為經濟理由，空氣較佳地作為氧來源。 $O_2$  來源在此被理解為含有或釋出  $O_2$  之任何化

合物或組成物。提供作為  $O_2$  或  $O_2$  來源之分子氧的含量較佳地從約 0.5 至約 20 莫耳，較佳地從約 1 至約 10 莫耳  $O_2/1$  莫耳異丁烯和/或 TBA，更佳地從約 1 至約 5 莫耳  $O_2/1$  莫耳異丁烯和/或 TBA，更佳地從約 1 至約 3 莫耳  $O_2/1$  莫耳異丁烯和/或 TBA，更佳地從約 1 至約 2 莫耳  $O_2/1$  莫耳異丁烯和/或 TBA。水和/或水蒸氣亦可被加到進料組成物中。若水和/或水蒸氣被加到進料組成物，較佳地，從約 1 至約 20 莫耳，較佳地從約 1 至約 15 莫耳，較佳地從約 1 至約 10 莫耳，更佳地從約 1 至約 8 莫耳的水和/或水蒸氣被加到進料組成物，基於異丁烯和/或 TBA 的莫耳數計。將水和/或水蒸氣加到步驟 h) 中的異丁烯相中至其中所包括 TBA 同量，可能不佳。另外較佳地，至少一種稀釋劑被加到異丁烯相中，該稀釋劑可包括無機或有機溶劑或氣體，較佳地，至少一種在反應條件下是惰性的稀釋劑氣體，較佳地選自氮、氬和二氧化碳，藉此，氮氣和/或二氧化碳（較佳地從催化性或熱燃燒單元，較佳地從催化性燃燒單元，再循環的二氧化碳）較佳地作為稀釋劑氣體，該二氧化碳。

在本發明方法的方面（包括 2 階段氧化作用）中，較佳地，於第一氧化階段中，所提供的  $O_2$  含量較佳地從約 0.5 至約 10 莫耳，較佳地從約 1 至約 5 莫耳，更佳地從約 1 至約 3 莫耳，更佳地從約 1 至約 2 莫耳  $O_2/1$  莫耳異丁烯和/或 TBA，且水和/或水蒸氣的較佳含量範圍從 0 至約 20 莫耳，較佳地從 0 至約 10 莫耳，更佳地從 0 至約 5 莫耳

H<sub>2</sub>O/1 莫耳異丁烯和/或 TBA，藉此，O<sub>2</sub>：異丁烯和/或 TBA：水和/或水蒸氣的莫耳比例約 2：1：1 是較佳的。於第二氧化階段中，所提供的 O<sub>2</sub> 含量較佳地從約 0.5 至約 10 莫耳，較佳地從約 1 至約 5 莫耳，更佳地從約 1 至約 3 莫耳 O<sub>2</sub>/1 莫耳異丁烯和/或 TBA，且水和/或水蒸氣的較佳含量範圍從約 1 至約 20 莫耳，較佳地從約 1 至約 10 莫耳，更佳地從約 2 至約 8 莫耳 H<sub>2</sub>O/1 莫耳異丁烯和/或 TBA，藉此，O<sub>2</sub>：異丁烯和/或 TBA：水和/或水蒸氣於第二氧化階段中的較佳莫耳比例在約 2：1：2-6 之範圍，較佳地在約 2：1：3-5 之範圍，基於異丁烯相中所含有的異丁烯和/或 TBA 的莫耳數計。

若本發明方法的步驟 h) 發生在至少 2 個個別氧化階段，較佳地，第一氧化階段的主要產物為甲基丙烯醛，和另外氧化階段的主要產物為甲基丙烯酸。較佳地將聚合抑制劑加到甲基丙烯酸，使得甲基丙烯酸在至少一種步驟中（特別是發生在增溫之任何步驟中）的操作較佳地發生在聚合抑制劑存在下。

離開催化反應區的氧化相較佳地被供應至驟冷和/或純化中之至少一者，以分離甲基丙烯酸和移除未反應的化合物和/或甲基丙烯醛和/或非所欲之副產物，其係由催化反應區的反應所產生的。

於本發明的步驟 i) 中，氧化相可被供應至第二純化區，較佳地為甲基丙烯酸純化區。於步驟 i) 中的純化可藉由熟悉該技術者所周知的任何適當純化方法予以實施，

如藉由蒸餾、結晶、萃取、吸收或沈澱，較佳地藉由結晶。該純化技術為該領域所周知的，例如於 JP 01193240、JP 01242547、JP 01006233、DE 100 39 025 A1、US 2003/0175159、DE 100 36 881 A1、EP 297 445 A2、US 6,596,901 B1、US 6,646,161 B1、US 5,248,819、US 4,618,709 B1、和其中所引用的文獻。文獻藉此明確地揭示有關純化，且其形成本發明的部份揭示。

若步驟 h) 至少部份地發生在氣相中，較佳地，如上所述之驟冷步驟是在氧化相純化之前予以實施。

驟冷可藉由熟悉該技術者所周知的任何適當的驟冷方法予以實施，如描述於，例如 DE 21 36 396、EP 297 445 A2、EP 297 788 A2、JP 01193240、JP 01242547、JP 01006233、US 2001/0007043 A1、US 6,596,901 B1、US 4,956,493、US 4,618,709 B1、US 5,248,819，其有關驟冷丙烯酸和甲基丙烯酸的揭示藉此被併入且形成本發明的部份揭示。較佳的驟冷劑為水和有機溶劑如芳香族或脂族烴、或其至少二者的混合物，藉此，較佳的有機溶劑在驟冷條件下具有相當低的蒸汽壓，例如庚烷、甲苯或二甲苯。

較佳地，於驟冷步驟中和/或於純化步驟中，分離甲基丙烯醛。經分離的甲基丙烯醛可被再循環至催化反應區，藉此，若催化反應區包括多於一個氧化階段，經分離的甲基丙烯醛較佳地被再循環至另外氧化階段，較佳地至含有 2 個氧化階段之催化反應區的第二氧化階段。在此方式

中，經分離的甲基丙烯酸可進一步進行氧化作用，藉此導致整個方法的效率增加，及甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的產率增加。

於上面步驟 a) 至 i) 中所產生的甲基丙烯酸可至少部份地被收集，或其可輸送至另外反應或方法。較佳地將至少一種聚合抑制劑加到甲基丙烯酸中。藉由本發明方法所得到的甲基丙烯酸的典型產率範圍從約 50% 至約 80%，基於進行氧化作用的相中的異丁烯和 / 或 TBA 計，藉此通常得到產率約 55% 至約 75%。

在本發明製備甲基丙烯酸甲酯之方法的步驟 j) 中，一般隨意地但於一些案例中需要經驟冷和 / 或經純化的氧化相被供應至第四催化反應區，得到含有甲基丙烯酸甲酯之酯化相。

依據本發明方法，甲醇亦被供應至第四催化反應區，較佳地係以過量方式，例如從約 0.5 至約 10 莫耳%，較佳地從約 0.6 至約 5 莫耳%，更佳地從約 1 至約 2 莫耳%的過量，基於被供應至第四催化反應區之氧化相的含量計，較佳地基於被供應至第四催化反應區之甲基丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸醛的莫耳數計。依據本發明，較佳地，甲醇為已在本發明方法的步驟 d) 中從反應相分離出來的甲醇，該反應相係得自第一催化反應區。亦可能加入來自另一來源之甲醇，藉此，較佳地將此甲醇與本發明方法的步驟 d) 所分離的至少部份甲醇組合。其它可能來源的甲醇為依據本發明的其它步驟所分離的甲醇，例如，來自步驟 f) 或步

驟 k) ，及市場購得的甲醇。來自另一來源的甲醇的加入是較佳的，若本發明方法的步驟 d) 所分離的甲醇的含量低於在本發明方法的步驟 j) 中的酯化儘可能完全時所欲之含量。

實施本發明方法的步驟 j) 中的酯化之方法並無特別限制。酯化可被實施，例如，如被描述於 US 6,469,292、JP 1249743、EP 1 254 887 A1、US 4,748,268、US 4,474,981、US 4,956,493 或 US 4,464,229，其有關酯化丙烯酸和甲基丙烯酸的揭示藉此被併入且形成本發明的部份揭示。酯化較佳地藉由酸性觸媒或藉由含有酸性基團之觸媒，較佳地藉由含有酸性基團之固態觸媒，予以催化。氧酯化亦是可能的，例如，被描述於上面所引用的文獻。酯化作用或氧酯化作用較佳地發生在聚合抑制劑存在下，以防止甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸甲酯的聚合作用。

於本發明製備甲基丙烯酸甲酯之方法的步驟 k) 中，酯化相隨意地被供應至第三純化區。於步驟 k) 中，較佳地，將甲基丙烯酸甲酯從其它酯化相成分如未反應的甲醇和/或甲基丙烯酸和其它雜質中分離出來。適當的純化方法為熟悉該領域者所周知的，且較佳地包括蒸餾、結晶、萃取、層析或清洗中之至少一者，更佳地至少一種蒸餾裝置。經分離的甲醇和/或甲基丙烯酸可被再循環至其它反應步驟、或至酯化步驟，隨意地在純化之後。甲醇較佳地被再循環至步驟 b)、c)、f) 和 j) 中之至少一者。

於本發明方法中，較佳地，至少步驟 h) (較佳地於

步驟 h) 中之 2 階段氧化的至少 1 個，更佳地 2 個氧化階段) 至少部份地發生在氣相。亦可能，其它步驟至少部份地發生在氣相，藉此，較佳地，步驟 c)、e) 和 j) 中之至少一者亦至少部份地發生在氣相。亦可理解，至少一種或甚至所有步驟至少部份地發生在液相。因此，可能所有步驟至少部份地發生在液相、所有步驟至少部份地發生在氣相、或至少一種步驟至少部份地發生在液相且剩餘步驟至少部份地發生在氣相。若步驟 j) 與步驟 h) 的第二氧化階段組合成氧化-酯化步驟，較佳地，氧化-酯化步驟發生在液相，且因此第二氧化階段同樣地發生在液相。

製備甲基丙烯酸酯的裝置解決上面問題，該裝置包括

- i) 至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之至少一種供應管，和甲醇之至少一種供應管，每一供應管係以流體相通於
- ii) 第一催化反應區，其係用於將進料組成物至少部份轉換成 MTBE；係以流體相通於
- iii) 至少一種第一分離單元，其係用於將甲醇從第一催化反應區的流出物中分離出來的；係以流體相通於
- iv) 混合單元；係以流體相通於
- v) 第二催化反應區，其係用於至少部份分裂 MTBE；係以流體相通於
- vi) 至少一種第二分離單元，其係用於將第一異丁烯從第二催化反應區的流出物中分離出來；係以流

體相通於

- vii) 第三催化反應區，其係用於將第一異丁烯相至少部份氧化成含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

製備甲基丙烯酸甲酯之裝置解決上面問題，該裝置包括

- i) 至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之至少一種供應管，和甲醇之至少一種供應管，每一供應管係以流體相通於
- ii) 第一催化反應區，其係用於將進料組成物至少部份轉換成 MTBE；係以流體相通於
- iii) 至少一種第一分離單元，其係用於將甲醇從第一催化反應區的流出物中分離出來的；係以流體相通於
- iv) 混合單元；係以流體相通於
- v) 第二催化反應區，其係用於至少部份分裂 MTBE；係以流體相通於
- vi) 至少一種第二分離單元，其係用於將第一異丁烯相從第二催化反應區的流出物中分離出來；係以流體相通於
- vii) 第三催化反應區，其係用於將第一異丁烯相至少部份氧化成含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；係以流體相通於

viii) 第四催化反應區，其係用於使氧化相的至少一種成分酯化；係以流體相通於

ix) 甲醇供應管，其係與該至少一種第一分離單元流體相通。

術語“流體相通”在此被理解為流體（其可為液體、氣體、蒸汽、超臨界流體或任何其它流體中之至少一者）可從一區域或成分流向與前者流體相通之另一者。

欲供應氣相或組成物之任何供應管較佳地保持溫度在欲供應氣體的露點溫度之上。此可，例如，藉由加熱或藉由熱隔離供應管而達到。

至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之至少一種供應管較佳地為異丁烯和 TBA 中之至少一者之至少一種供應管。

每一供應管可為適宜個別供應至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇至第一催化反應區之任何工具，例如貯存器、輸送管、線路、試管等等。特別地，供應管較佳地對升高和/或減低溫度和/或壓力有抗性。良好的溫度和/或壓力抗性是特別佳的，若發生在本發明裝置內的一或多個反應為氣相反應。此外，供應管較佳地不與進料組成物的任何成分反應，亦不與可能加到進料組成物中之任何另外成分反應，如上面與本發明方法有關之敘述。

在本發明裝置的較佳方面中，至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之物之至少一種供應管與裂解器（較佳地與裂解器的 C<sub>4</sub> 出口）流體相通。裂解器較佳地為熱或催化性裂解器，較佳地為蒸汽裂解器或流體催化性裂解器。至少一種純化和

/或分離單元較佳地置於裂解器的下游，使得裂解器 C<sub>4</sub> 流出物，可在被輸送至至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之至少一種供應管之前，至少部份地被純化。該至少一種純化和/或分離單元可包括萃取單元或氫化單元，例如選擇性萃取或氫化單元，其移除或轉換丁二烯。該至少一種純化和/或分離單元較佳地另外包括適宜分離含有異丁烯作為主要成分之產物之單元，隨意地與可變量的其它 C<sub>4</sub> 化合物，主要為 1-丁烯和 2-丁烯。該單元可為，例如，萃取單元、分餾單元、蒸餾單元，較佳地為催化性分餾單元、催化性蒸餾單元或反應性蒸餾單元。異構化反應器可另外與至少一種純化和/或分離單元（較佳地為烯烴置換反應器如可購自 ABB Lummus Global 公司之商品名 Olefins Conversion Technology (OCT) 者）流體相通。該至少一種純化和/或分離單元亦較佳地分離含有 2-丁烯作為主要成分之組成物，其若存在則被供應至異構化反應器。該異構化反應器具有額外的優點：藉由以乙烯轉換較少量有用的 2-丁烯成丙烯和將 1-丁烯轉換成 2-丁烯而提供有用的丙烯來源。

本發明裝置亦包括甲醇之至少一種供應管。甲醇供應管與甲醇來源流體相通，如甲醇貯存器或經再循環的甲醇來源，藉此，較佳來源的經再循環的甲醇為本發明裝置的至少一種成分，其中甲醇至少部份地被分離。

上面供應管各自與用於使進料組成物至少部份轉換成 MTBE 之第一催化反應區流體相通。示範性的反應器和反應條件（包括用於使異丁烯與甲醇醚化形成 MTBE 之適當

觸媒、溫度和壓力) 為熟悉該項技術者所周知的且被描述於上面與形成 MTBE 步驟之揭示有關的文獻，例如尤其於 A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 212-213 ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Volume A16, p. 543-550, 及於 US 4,665,237、US 4,774,365、US 4,299,999、US 4,806,695、US 4,906,788、US 5,576,464、US 4,570,026 和 US 5,336,841。TBA 與甲醇的醚化形成 MTBE 被描述，例如尤其於 EP 1 149 814 A1、WO 04/018393 A1、WO 04/052809 A1、US 5,563,301、US 5,243,091、US 6,063,966、US 5,856,588、US 5,576,464。這些有關製備 MTBE 文件的揭示在此被併入作為參考且形成本發明的部份揭示。

第一催化反應區較佳地與至少一種第一分離單元流體相通，以使甲醇從第一催化反應區之流出物中分離出來。分離單元可包括適宜且為熟悉該項技術者所周知之用於使甲醇從第一催化反應區的流出物所包含之其它成分中分離出來之任何工具。適當的工具的實例為萃取器、結晶器、管柱、蒸餾裝置、精餾裝置、膜、全蒸發裝置、相分離裝置、吸收裝置、吸附裝置和清洗裝置。

該至少一種第一分離單元較佳地與混合單元流體相通。混合單元包括至少 2 個 MTBE 入口，較佳地由第一催化反應區所產生之 MTBE 的第一入口和另一來源之 MTBE (

例如市售 MTBE) 的第二入口。於混合單元中，經由第一和第二入口進入之 MTBE 可被組合。經組合的 MTBE 相之後可被供應至第二催化反應區。

混合單元因此較佳地與第二催化反應區流體相通，以至至少部份地分裂 MTBE。用於 MTBE 分裂之分裂單元和適當的觸媒為該領域所周知的且形成熟悉該項技術者的部份通識，如被描述，例如，於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A4, p. 488; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, August 1981, p. 101-106; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A16, p. 543-550; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq.; US 5,336,841、US 4,570,026、和其所引用的文獻。

第二催化反應區與至少一種第二分離單元流體相通，以使第一異丁烯相從第二催化反應區的流出物中分離出來。分離單元可為萃取器、結晶器、管柱、蒸餾裝置、精餾裝置、膜、全蒸發裝置、和清洗裝置中之至少一者。

於本發明裝置中，較佳地，該至少一種第二分離單元包括第二甲醇相出口。該至少一種第二分離單元可另外包括甲醇分離單元，例如萃取器、結晶器、管柱、蒸餾裝置、精餾裝置、膜、全蒸發裝置、吸附單元、吸收單元和清

洗裝置中之至少一者，或甲醇可在用於分離異丁烯相之分離單元中分離。

該至少一種第二分離單元較佳地與第三催化反應區流體相通，以使異丁烯相至少部份地氧化成含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該氧化產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

於本發明裝置中，第三催化反應區較佳地包括至少一種氧化單元。該至少一種氧化單元較佳地為適宜用於實施氧化異丁烯和/或 TBA 成甲基丙烯醛和甲基丙烯酸中之至少一者之至少一種氧化單元，較佳地包括至少一種氧化觸媒。該至少一種氧化單元可為，例如，多管反應器如管和殼反應器、板反應器或流體化床反應器，藉此，多管反應器是較佳的，較佳地，配有氧化觸媒之多管反應器。該反應器可購自市場，例如，來自 MAN DWE GmbH, Degendorfer Werft, Germany，或來自 Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI Corporation from 01 July 2007), Japan，且形成熟悉該項技術者的部份通識。

於本發明裝置的較佳具體例中，催化反應區包括一個氧化區域，較佳地，一個氧化單元，藉此，較佳地，此氧化區域包括至少一種觸媒，較佳地一種觸媒，較佳地能使異丁烯和 TBA 中之至少一者氧化成甲基丙烯醛和甲基丙烯酸中之至少一者（較佳地成甲基丙烯酸）之觸媒。

於本發明裝置的另一較佳具體例中，較佳地，第三催化反應區包括至少第一氧化區域和另外氧化區域，較佳地

第一氧化區域和第二氧化區域。第一氧化區域和另外氧化區域（較佳地第一氧化區域和第二氧化）可為在單一反應器內的不同氧化區域，或其可各自為分離的個別反應器，所有反應器彼此係以流體相通。於催化反應區為一種反應器形式的具體例中，第一氧化階段較佳地在反應器內的第一氧化區域，和另外氧化階段之後在相同反應器內的第一氧化區域下游的另外氧化區域。較佳地，反應器為多管反應器，如上所述。於此案例中，較佳地，至少一種氧化觸媒，較佳地至少二種氧化觸媒，較佳地以層類型形式予以提供，較佳地使得第一氧化階段發生在至少一種上游觸媒層，和另外氧化階段在其下游的至少一種另外觸媒層。在相同管內的觸媒層可彼此直接相鄰。亦可能，至少一種觸媒層藉由至少一種中間區域而與至少一種其它觸媒層分開，例如至少一種混合區域或至少一種過渡區域，例如至少一種介於具有某些數目的管之區域和具有不同數目管之區域之間的過渡區域，或藉由，例如，在反應條件下為惰性之包裝材料或懸浮劑的層。若於第一氧化和另外氧化發生在氣相之方法中，第一氧化區域和另外氧化區域係在個別的反应器內，較佳地，所有反應器皆為多管反應器。另一方面，若至少一種反應器為液相反應器，例如，液相氧酯化反應器，此反應器較佳地不為多管反應器。

較佳地，第一氧化區域和另外氧化區域係在不同溫度。另外較佳地，第一和另外氧化區域被中間區域分開，該中間區域的溫度不同於第一或另外氧化階段的溫度。

於本發明裝置的較佳方面中，該至少一種氧化單元因此包括至少一種氧化觸媒的至少一種觸媒層。

於本發明裝置中，較佳地，若裝置包括第一氧化區域和另外氧化區域於第三催化反應區內，第一氧化區域包括第一氧化觸媒，和另外氧化區域包括另外氧化觸媒，藉此，另外氧化區域較佳地為第二氧化區域，和另外氧化觸媒較佳地為第二氧化觸媒。第一氧化觸媒較佳地為使異丁烯氧化成甲基丙烯醛之觸媒，和另外氧化觸媒（較佳地第二氧化觸媒）較佳地為使甲基丙烯醛氧化成甲基丙烯酸之觸媒。第一和另外觸媒並無特別限制，且較佳地為適宜氧化之固態觸媒，較佳地為經混合的金屬氧化物觸媒。該觸媒為該領域所周知的，例如，如描述於 US 2002/0198406 A1、EP 911 313 A1、US 5,602,280、EP 145 469 A2、US 5,218,146、US 4,365,087、US 5,077,434、US 5,231,226 或 US 2003/0004374 A1、US 6,498,270 B1、US 5,198,579、EP 1 595 600 A1、EP 1 052 016 A2、US 5,583,084、和其所引用之文獻，其有關氧化觸媒的揭示藉此被併入作為參考且形成本發明的部份揭示。若第一和另外氧化觸媒被包括，其較佳地被設置在該至少一種氧化區域內，如上所述。

於本發明裝置的較佳方面中，至少一種 O<sub>2</sub> 來源之至少一種供應管（較佳地空氣之至少一種供應管）和水和/或蒸汽之至少一種供應管，與催化反應區和供應管中之至少一者流體相通。依據本發明，較佳地，至少一種 O<sub>2</sub> 來

源之至少一種供應管和水和/或蒸汽之至少一種供應管分別供應至少一種 O<sub>2</sub> 來源和水和/或蒸汽直接至催化反應區。若催化反應區包括至少第一和另外氧化區域，就每一氧化區域而言，裝置較佳地包括至少一種 O<sub>2</sub> 來源之至少一種供應管和水和/或蒸汽之至少一種供應管。裝置可另外包括稀釋劑供應管，該稀釋劑如氮、氫、二氧化碳、飽和烴、燃燒氣體等等，較佳地為氮或二氧化碳，較佳地再循環氣體，其包括至少從催化性燃燒單元（CCU）或熱燃燒單元（TCU）再循環之二氧化碳。

若本發明裝置包括第一氧化反應器和至少一種另外氧化反應器，如上所述，可能在第一氧化反應器之後和至少一種另外氧化反應器之前提供驟冷單元，較佳地介於第一和第二氧化反應器之間。此驟冷單元較佳地用於分離甲基丙烯醛。介於第一氧化反應器和至少一種另外氧化反應器之間之驟冷單元是較佳的，若第一氧化反應器為氣相反應器，和該至少一種另外反應器為液相反應器。適宜用於該裝置之驟冷單元較佳地為該等，如描述，例如，於上面所引用與驟冷步驟有關的文獻，特別是與介於 2 個氧化階段間之中間驟冷步驟。

本發明裝置隨意地包括至少一種第二純化單元，其係在第三催化反應區的下流且與第三催化反應區流體相通。於製備甲基丙烯酸甲酯之裝置中，該至少一種第二純化單元是在酯化單元的上游。該至少一種第二純化單元較佳地適宜純化甲基丙烯酸，較佳地使甲基丙烯酸從水和/或對

苯二甲酸 ( TPA ) 中分離出來，且較佳地包括蒸餾器、結晶器、萃取器、清洗裝置和管柱中之至少一者。特別佳地，該至少一種第二純化單元包括至少一種結晶器。該至少一種第二純化單元可能包括多於一個純化階段。未反應的甲基丙烯酸可在此被分離，若想要，可被回送至催化反應區，以為另外反應。適當的純化單元被描述於上面所引用與純化甲基丙烯酸之步驟有關的文獻。

於本發明裝置的較佳具體例中，至少一種驟冷單元被包括在催化反應區和純化單元之間且與其流體相通。較佳地，存在於離開催化反應區之氧化相中之甲基丙烯酸在驟冷單元內冷凝形成含有甲基丙烯酸作為主要氧化產物之溶液。未反應的甲基丙烯酸亦可在驟冷單元內分離，和若想要，可被回送至催化反應區，以為另外反應。適宜用於本發明裝置之驟冷單元被描述，例如，於上面所引用與驟冷步驟有關的文獻。

於製備甲基丙烯酸甲酯之裝置中，第三催化反應區，較佳地經由驟冷單元和純化單元中之至少一者，如上所述，較佳地與第四催化反應區流體相通，以酯化氧化相中的至少一種成分。

酯化單元並無特別限制，且可為適宜酯化形成甲基丙烯酸甲酯之任何單元。其較佳地適宜液相酯化。酯化單元較佳地包括酯化觸媒，其可為非均相或均相觸媒，例如固態觸媒或液態觸媒，且較佳地為酸性離子交換樹脂如該等被描述於 US 6,469,202、JP 1249743、EP 1 254 887 A1 或

可市場購得之商品名 Amberlyst<sup>®</sup> (Rohm and Haas Corp.)、Dowex<sup>®</sup>, (Dow Corp.) 或 Lewertit<sup>®</sup> (Lanxess AG)、或能催化酯化之酸，例如硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

依據本發明，第四催化反應區較佳地與甲醇供應管流體相通，甲醇供應管較佳地與至少一種第一分離單元流體相通。甲醇供應管較佳地包括位於第四催化反應區下游的甲醇純化單元。適當的純化單元為熟悉該領域者所周知，且較佳地包括至少一種蒸餾裝置、結晶器、萃取器、管柱或清洗裝置，更佳地至少一種蒸餾裝置。甲醇純化單元的實例被描述於 EP 1 254 887 A1。甲醇供應管亦可與第二分離單元、第一純化單元和甲醇來源中之至少一者流體相通，其可為市場購得之甲醇，或，例如，再循環的醇，例如從第四催化反應區之酯化作用的再循環甲醇。

裝置可另外包括在酯化單元下游的至少一種第三純化單元，以純化甲基丙烯酸甲酯。適當的純化單元為熟悉該領域者所周知，且較佳地包括至少一種蒸餾裝置、結晶器、萃取器、管柱或清洗裝置，更佳地至少一種蒸餾裝置。該至少一種第三純化單元應該能至少部份地純化甲基丙烯酸甲酯和至少部份地分離副產物，例如由酯化所產生的雜質、未反應的甲醇和/或未反應的甲基丙烯酸。未反應的試劑可隨意地被再循環至酯化反應，隨意地在進行純化之後，或可輸出。

本發明裝置所包含的每一供應管可為適宜分別供應所欲進料至相關裝置組件或區域之任何工具，例如貯存器、

輸送管、線路、管等等。特別地，供應管較佳地對升高和/或減低溫度和/或壓力有抗性。良好的溫度和/或壓力抗性是特別佳的，若應發生在本發明裝置內之一或多個反應器為氣相反應器。此外，供應管係由對進料組成物的任何成分且亦對可能加到進料組成物的任何另外成分無反應性之材料製得，如上面與本發明方法有關所述，較佳地係由不鏽鋼製得。

本發明係關於本發明用於製備甲基丙烯酸之方法，其中該方法於本發明裝置內進行。

本發明係關於得自本發明方法之甲基丙烯酸。

本發明係關於本發明用於製備甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該方法於本發明裝置內進行。

本發明係關於得自本發明方法之甲基丙烯酸甲酯。

本發明係關於製備具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$  之甲基丙烯酸酯之方法，包括步驟

- α1 依據如申請專例範圍第 1 至 10 或 19 項中任一項之方法之甲基丙烯酸的製備；或
- α2 依據如申請專例範圍第 2 至 10 或 21 項中任一項之方法之甲基丙烯酸甲酯的製備；和
- α3 使在步驟 α1 所得到之甲基丙烯酸或在步驟 α2 所得到之甲基丙烯酸甲酯與式  $\text{R}(\text{OH})_m$  之醇反應

，  
其中 n 和 m 表示從 1 至 10，較佳地 1 至 6，更佳地 1 至 5，更佳地 1 至 4，更佳地 1 至 3，之整數，和

R 係選自直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，和含雜原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，例如烷基、羥基烷基、胺基烷基、其它含氮和/或氧之殘餘物、乙二醇、二醇、三醇、雙酚、脂肪酸殘餘物，其中 R 較佳地表示丁基（特別是正丁基、異丁基）、羥基乙基（較佳地 2-羥基乙基）、和羥基丙基（較佳地 2-羥基丙基或 3-羥基丙基）、乙基、2-乙基己基、異癸基、環己基、異苡基、苯甲基、3,3,5-三甲基環己基、硬脂醯基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基、2-第三丁基胺基乙基、乙基三乙二醇、四氫糠基、丁基二乙二醇、甲氧基聚乙二醇-350、甲氧基聚乙二醇 500、甲氧基聚乙二醇 750、甲氧基聚乙二醇 1000、甲氧基聚乙二醇 2000、甲氧基聚乙二醇 5000、烯丙基、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、二胺甲酸乙酯、乙氧化雙酚 A、乙氧化雙酚 A（例如具有 10 環氧乙烷單元）；三羥甲基丙烷、乙氧化 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 脂肪醇（隨意地，例如具有 25 環氧乙烷單元）、2-三甲基乙基銨。

甲基丙烯酸酯衍生物可藉由熟悉該項技術者所周知之方法，在步驟 α3 從甲基丙烯酸甲酯（例如藉由轉酯化作用）予以製備。或者，這些衍生物可在步驟 α3 藉由依據本發明之甲基丙烯酸與個別醇的酯化而予以製備。在羥基酯衍生物的另外可能製備中，依據本發明之甲基丙烯酸在開環反應中與相對應的含氧環（例如環氧化物，特別是環

氧乙烷或環氧丙烷) 反應。

本發明係關於具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n-\text{R}$  之甲基丙烯酸酯，其中  $n$  和  $\text{R}$  為如上所定義者。較佳的甲基丙烯酸酯為甲基丙烯酸烷酯，特別是甲基丙烯酸丁酯，特別是甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯，甲基丙烯酸羥基酯衍生物，例如甲基丙烯酸羥基乙酯，較佳地甲基丙烯酸 2-羥基乙酯，和甲基丙烯酸羥基丙酯，較佳地甲基丙烯酸 2-羥基丙酯或甲基丙烯酸 3-羥基丙酯，和特別的甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異苡酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸硬脂醯酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸 2-第三丁基胺基乙酯、甲基丙烯酸乙基三乙二醇酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸丁基二乙二醇酯、甲氧基聚乙二醇-350 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 500 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 750 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 1000 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 2000 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 5000 甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、乙氧化（隨意地，例如，具有 25 莫耳 EO）的  $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  脂肪醇的甲基丙烯酸酯、氯化甲基丙烯酸 2-三甲基胺基乙基酯；二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、聚乙二醇 200 二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲

基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸二胺基甲酸乙酯、二甲基丙烯酸乙氧化的雙酚 A 酯、二甲基丙烯酸乙氧化（隨意地，例如，具有 10EO）雙酚 A 酯；三甲基丙烯酸三羥甲基丙酯。

本發明另外關於製備聚合物之方法，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n-\text{R}$ （其中  $n$  和  $\text{R}$  為如上所定義者）之甲基丙烯酸酯之單體單元，該方法包括步驟：

A1. 依據本發明方法製備甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、和至少一種甲基丙烯酸酯中之至少一者，

A2. 下述者的聚合作用

A2a. 步驟 A1 所得到之該甲基丙烯酸甲酯、該甲基丙烯酸甲酯和該至少一種甲基丙烯酸酯中之至少一者，和

A2b. 隨意地至少一種共單體，其與甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和至少一種甲基丙烯酸酯中之至少一者共聚合。

聚合作用並未特別被限制，且可藉由熟悉該項技術者所周知之任何方法予以實施，且似乎，例如，如被描述於 US 5,292,797、US 4,562,234、US 5,773,505、US 5,612,417、US 4,952,455、US 4,948,668、US 4,239,671。較佳的聚合方法為自由基聚合，係藉由在聚合條件下被分解成自由基之啓始劑而起動，藉此，聚合

作用較佳地為溶液或乳液聚合，較佳地為水溶液聚合。

可與甲基丙烯酸甲酯共聚合之共單體的實例為丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺、丙烯酸酯和其它甲基丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、或丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯或甲基丙烯酸丁酯，及乙酸酯如乙酸乙烯酯、苯乙烯、丁二烯和丙烯腈。該至少一種共單體最佳地為至少一種選自苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯之共單體。

聚合作用亦可發生在一或多種交聯劑存在下。依據本發明，較佳的交聯劑為在 1 個分子內具有至少 2 個乙烯系不飽和基團之化合物、具有至少 2 個官能基之化合物（該官能基可在縮和反應、加成反應或開環反應中與單體的官能基反應）、具有至少一種乙烯系不飽和基團和至少一種官能基之化合物（該官能基可在縮和反應、加成反應或開環反應中與單體的官能基反應）、或多價金屬陽離子。

本發明係關於聚合物，係得自本發明方法或包括至少一種選自依據本發明之甲基丙烯酸單體之單體單元、或得自本發明方法和依據本發明之甲基丙烯酸甲酯單體、或得自本發明方法和依據本發明之甲基丙烯酸酯、或得自本發明方法，及隨意地其它成分如共單體和隨意地交聯劑。

本發明係關於製備組成物之方法，該組成物包括至少選自依據本發明之甲基丙烯酸、依據本發明之甲基丙烯酸甲酯、依據本發明之甲基丙烯酸酯、和聚合物中之至少一者之第一成分，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、

甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯之單體單元，該方法包括步驟：

B1. 供應至少一種選自依據本發明之甲基丙烯酸、依據本發明之甲基丙烯酸甲酯、依據本發明之甲基丙烯酸酯和依據本發明之聚合物之第一成分，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯之單體單元，

B2. 使 B1 中所提供之該至少一種第一成分與至少一種另外成分組合。

該至少一種另外成分較佳地為至少一種選自天然或合成有機或無機聚合物之成分，例如選自經取代或未經取代的聚苯乙烯、聚丙烯酸正丁酯、聚丙烯腈、多醣、矽石、和奈米材料。

本發明係關於組成物，其包括至少一種選自依據本發明之甲基丙烯酸、依據本發明之甲基丙烯酸甲酯、依據本發明之甲基丙烯酸酯、和依據本發明之聚合物之第一成分，和至少一種另外成分，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯之單體單元，或得自本發明方法。

於本發明之組成物中，該至少一種另外成分較佳地為至少一種成分，如上面有關製備組成物之方法的描述。

本發明係關於化學產品，如成型物件、模塑材料、膜、薄片、粒狀物、複合物、泡沫、纖維、潤滑劑、黏著劑、增稠劑、懸浮劑、凝絮劑、樹脂、塑料、塗料、隱形眼

鏡、建築材料、吸收材料、藥物、控制活性物質釋出的材料、泡沫、纖維、潤滑劑、粉末或顆粒，其包括依據本發明之甲基丙烯酸、依據本發明之甲基丙烯酸甲酯、依據本發明之甲基丙烯酸酯、依據本發明之聚合物或共聚物和依據本發明之組成物中之至少一者，該聚合物或共聚物包括甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、和/或甲基丙烯酸酯。

本發明係關於依據本發明之甲基丙烯酸、依據本發明之甲基丙烯酸甲酯、依據本發明之甲基丙烯酸酯、依據本發明之聚合物或共聚物和依據本發明之組成物中之至少一者於化學產品之用途，該聚合物或共聚物包括甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、和/或甲基丙烯酸酯，該化學產品例如成型物件、模塑材料、膜、薄片、粒狀物、複合物、黏著劑、增稠劑、懸浮劑、凝絮劑、樹脂、塑料、塗料、隱形眼鏡、建築材料、吸收材料、藥物、用於控制活性物質釋出之材料、泡沫、纖維、潤滑劑、粉末或顆粒。

現在以非限制性圖式和實例說明本發明。

來自裂解器（未顯示）C<sub>4</sub> 餾份在處理單元 12 中被處理，得到所欲之組成物，且經由供應管 2 被供應至第一催化反應區 4。甲醇經由供應管 3 被供應至第一催化反應區 4。於催化反應區 4 中，甲醇和異丁烯反應，形成 MTBE。第一催化反應區 4 的流出物被輸送至第一分離單元 5，其中 MTBE 和甲醇相被分離。甲醇相被輸送至甲醇供應管 11。MTBE 相被輸送至混合單元 6，且隨意地與來自另一來源的 MTBE（其經由供應管 16 被輸送至混合單元 6）混合

。離開混合單元 6 之 MTBE 相被輸送至第二催化反應區 7，其中 MTBE 相被分裂主要形成異丁烯和甲醇。第二催化反應區 7 的流出物被輸送至第二分離單元 8，其中第一異丁烯相和甲醇相被分離。甲醇相被輸送至甲醇供應管 17，且第一異丁烯相被輸送至純化單元 18，其中雜質及另外的甲醇相可被分離。該另外的甲醇相被輸送至甲醇供應管 17。經純化的第一異丁烯相之後被輸送至第三催化反應區 9，其包括氧化區域 14a 和 14b 和中間隨意驟冷單元 22。每一氧化區域 14a、14b（其可被包括在一或多個氧化單元 33（為清楚之目的所以未顯示）經由空氣供應管 19、蒸汽供應管 20 和稀釋劑供應管 21 而個別地被供應空氣、蒸汽和稀釋劑。稀釋劑供應管 21 隨意地被供應來自驟冷單元 23 和/或純化單元 25 之再循環流通 15 的稀釋劑，隨意地經由燃燒單元 34（再循環流通 15 和燃燒單元 34 未被顯示以達清楚之目的）。於第一氧化區域 14a 中，形成甲基丙烯醛作為氧化異丁烯的主要產物，和於第二氧化區域 14b 中，形成甲基丙烯酸作為氧化甲基丙烯醛的主要產物。離開該第三催化反應區 9 之富含甲基丙烯酸之流出物被輸送至驟冷單元 23，其中甲基丙烯酸被轉換成水溶液形式。甲基丙烯酸相之後被輸送至第三純化單元 25 以純化甲基丙烯酸。於驟冷單元 23 和純化單元 25 中之一者或兩者中，甲基丙烯醛可被分離。經分離的甲基丙烯醛經由甲基丙烯醛再循環導管 24 被回送至第二氧化區域 14b 以供另外氧化反應。離開第三純化單元 25 之甲基丙烯酸相可被收集

，或可被輸送至第四催化反應區 10。於第一分離單元 5 分離的甲醇相，隨意地在純化單元 31 純化，亦經由甲醇供應管 11 而被供應至第四催化反應區 10。甲基丙烯酸和甲醇在第四催化反應區 10 反應形成甲基丙烯酸甲酯相，其包括甲基丙烯酸甲酯作為主產物。甲基丙烯酸甲酯相可在純化單元 30 中純化。未反應的甲醇和甲基丙烯酸亦可在純化單元 30 中分離。甲醇可被再循環至第一催化反應區 4、至第四催化反應區 10、或至第三催化反應區 9，隨意地具有中間純化作用。甲基丙烯酸可被再循環至第四催化反應區 10，隨意地具有中間純化作用，例如於第三純化單元 25。或者，於第四催化反應區 10 的流出物中之甲醇和/或甲基丙烯酸可被輸出。

圖 1 所示之作為兩階段氧化區域之第三催化反應區亦可被視為一階段氧化區域。於此具體例中，經純化的異丁烯相被輸送至第三催化反應區 9，其包括氧化區域 14。於氧化區域 14 中，甲基丙烯醛被形成和連續地轉換成甲基丙烯酸。

## 【實施方式】

### 實例

#### I) 製備 MTBE (步驟 a)、b) 和 c))

遵循 US 6,657,090 B2 的程序，依據該專利的表 1 至 3 從進料開始。計算所得到的 MTBE 的產率，係基於產物流中 MTBE 含量計，在任何純化步驟之前。

表 1

進料	莫耳	莫耳比例(基於 IBEN)	產率(基於 IBEN)
C <sub>4</sub> *	100	-	-
- of which IBEN	47	1	-
MeOH	49.6	1.3	-
產物			
MTBE	45.64	-	98.3%

\* C<sub>4</sub> = IBEN、正丁烯、丁烷，及約 1% C<sub>3</sub> 和少量烴。

MTBE 的純度為近乎 84%，由於有 14.5% 甲醇的共沸液形成。

II) 分離甲醇 fro, MTBE-相 (步驟 d) )

共沸液藉由熟悉該技術者從 J.G. Stichlmair, J.R. Fair, "Distillation: Principles and Practice", Wiley-VCH, 2001, p. 238 知道之方法分離成甲醇和 MTBE。

表 2

進料	莫耳	莫耳比例(基於 IBEN)	產率(基於 IBEN)
C <sub>4</sub> *	100	-	-
- of which IBEN	92	1	-
MeOH	120.1	1.3	-
產物			
MTBE	91.01	-	98.5%

\* C<sub>4</sub> = IBEN、正丁烯、丁烷，及約 1% C<sub>3</sub> 和少量烴。

III) MTBE 的分裂 (步驟 e) 、 f) 、 g) )

遵循 DE 102 38 370 A1 實例 1 的程序，從上面實例 II 中所得到的組成物開始，係由 91.01% MTBE、<2% 甲醇、<0.1% TBA 和 <0.1% H<sub>2</sub>O 組成。得到分裂相，具有組成 97.5 重量 % IBEN、3.05 重量 % MeOH、0.05 重量 % DME、0.04 重量 % H<sub>2</sub>O。

#### IV) 異丁烯兩階段氧化成甲基丙烯酸 (步驟 h))

實例 III 中所得到的組成物依據 EP 0 807 465 A1 之方法和實例 15 的條件下被氧化成甲基丙烯醛。已使用下面的進料組成物 (表 3) :

表 3

	莫耳	莫耳%
IBEN	1	6
O <sub>2</sub>	2	13
N <sub>2</sub>	8	51
H <sub>2</sub> O	1.8	11
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3	19

將 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和稀釋劑氣體依據表 4 之莫耳含量加到來自此第一氧化作用之第一氧化相中，基於被供應至第一氧化反應器的進料組成物中 IBEN 的莫耳數計。

此進料之後被供應至第二氧化反應器。於此第二反應器，甲基丙烯醛依據 EP 1 325 780 A1 之方法和實例 1 的條件下被氧化成甲基丙烯酸。

表 4

	莫耳	莫耳%
甲基丙烯醛	0.8	4
O <sub>2</sub>	1	5
N <sub>2</sub>	12	59
H <sub>2</sub> O	3.5	17
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3	15

得到產率 60% 的甲基丙烯酸，基於被引導至第一氧化反應器的 IBEN 的莫耳數。

#### V) 製備甲基丙烯酸甲酯 (步驟 j))

1 莫耳得自實例 IV) 的甲基丙烯酸藉由與 1.2 莫耳甲醇在配有酸性離子交換樹脂之固定床反應器內之液相反應中反應而被轉換成甲基丙烯酸甲酯，如 EP 1 254 887 A1 所述，不同處在於使用 Amberlyst<sup>®</sup> (Rohm & Haas Corp.) 作為酸性離子交換樹脂。所使用之甲醇為依據上面實例 II 所分離的甲醇，補充溶劑級甲醇至所欲之含量。甲基丙烯酸轉換成甲基丙烯酸甲酯的轉換率為 45%，係基於甲基丙烯酸計。

#### VI) 製備甲基丙烯酸正丁酯

依據 DE 103 01 007 A1 的實例 2 方法，藉由將上面實例 V 所得到的甲基丙烯酸甲酯轉酯化製備甲基丙烯酸正丁酯。

【圖式簡單說明】

圖 1 以圖解法顯示依據本發明之裝置 1 的較佳具體例。

【主要元件符號說明】

- 1：裝置
- 2：C<sub>4</sub> 進料化合物之供應管
- 3：甲醇供應管
- 4：第一催化反應區
- 5：第一分離單元
- 6：混合單元
- 7：第二催化反應區
- 8：第二分離單元
- 9：第三催化反應區
- 10：第四催化反應區
- 11：甲醇供應管
- 12：處理單元
- 13：甲醇出口
- 14：氧化區域
- 14a：第一氧化區域
- 14b：第二氧化區域
- 15：稀釋劑再循環流通
- 16：MTBE 供應管
- 17：甲醇供應管

- 18：第二純化單元
- 19：空氣供應管
- 20：水供應管
- 21：稀釋劑供應管
- 22：中間驟冷單元
- 23：驟冷單元
- 24：甲基丙烯醛再循環導管
- 25：第二純化單元
- 26：甲基丙烯酸出口
- 27：甲基丙烯酸再循環
- 28：甲醇再循環
- 29：甲基丙烯酸甲酯出口
- 30：第三純化單元
- 31：甲醇純化單元
- 32：甲醇純化單元
- 33：氧化單元
- 34：燃燒單元

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：使用再循環之甲醇來製備甲基丙烯酸甲酯之方法

本發明係關於製備甲基丙烯酸之方法、關於製備甲基丙烯酸甲酯之方法，包括步驟

- a) 提供含有至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之進料組成物，該化合物係選自異丁烯和第三丁醇；
- b) 提供甲醇；
- c) 將該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇供應至第一催化反應區，得到含有甲基第三丁基醚之反應相；
- d) 使至少第一部份的甲醇從反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相；
- e) 將反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相；
- f) 隨意地使至少第一部份的異丁烯從第二反應相中分離出來，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相；
- g) 隨意地將第一異丁烯相供應至第一純化區；
- h) 將該隨意地經純化的第一異丁烯相供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；
- i) 隨意地將氧化相供應至第二純化區；
- j) 將該隨意地經純化的氧化相供應至第四催化反應區，得到含有甲基丙烯酸甲酯之酯化相；
- k) 隨意地將酯化相供應至第三純化區，

、關於製備甲基丙烯酸之裝置、關於製備甲基丙烯酸甲酯之裝置、關於在該裝置中所實施之方法、關於甲基丙烯酸、關於甲基丙烯酸甲酯、關於甲基丙烯酸酯、關於製備含有至少一種甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸酯單體單元之聚合物之方法、關於含有至少一種甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸酯單體之聚合物、關於製備組成物之方法、關於組成物、關於化學產品、和關於甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、聚合物和/或組成物中之至少一者於化學產品之用途。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

**PROCESS FOR PREPARATION OF METHYL METHACRYLATE USING  
RECYCLED METHANOL**

The invention relates to a process for production of methacrylic acid, to a process for production of methyl methacrylate comprising the process steps

- a) providing a feed composition comprising at least one C<sub>4</sub> feed compound selected from isobutylene and tertiary butanol;
- b) providing methanol;
- c) subjecting the at least one C<sub>4</sub> feed compound and the methanol to a first catalytic reaction zone to obtain a reaction phase comprising methyl tertiary butyl ether;
- d) separating at least a first part of methanol from the reaction phase to obtain a first methanol phase and a reaction phase depleted in methanol;
- e) subjecting at least one of the reaction phase and the reaction phase depleted in methanol to a second catalytic reaction zone to obtain a splitting phase comprising isobutylene and methanol;
- f) optionally separating at least a first part of isobutylene from the second reaction phase to obtain a first isobutylene phase and a splitting phase depleted in isobutylene;
- g) optionally subjecting the first isobutylene phase to a first purification zone;
- h) subjecting the optionally purified first isobutylene phase to a third catalytic reaction zone to obtain an oxidation phase comprising at least one C<sub>4</sub> oxidation product selected from methacrolein and methacrylic acid;
- i) optionally subjecting the oxidation phase to a second purification zone;
- j) subjecting the optionally purified oxidation phase to a fourth catalytic reaction zone to obtain an esterification phase comprising methyl methacrylate;
- k) optionally subjecting the esterification phase to a third purification zone,

to an apparatus for production of methacrylic acid, to an apparatus for production of methyl methacrylate, to a process carried out in the apparatus, to methacrylic acid, to methyl methacrylate, to methacrylate esters, to a process for preparation of a polymer comprising at least one methacrylic acid, methyl methacrylate and/or methacrylate ester monomer unit, to a polymer comprising at least one methacrylic acid, methyl methacrylate and/or methacrylate ester monomer, to a process for preparation of a composition, to a composition, to chemical products, and to the use of at least one of methacrylic acid, methyl methacrylate, methacrylate ester, a polymer and/or a composition in chemical products.

## 十、申請專利範圍

1. 一種製備甲基丙烯酸之方法，包括步驟
  - a) 提供含有至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之進料組成物，該化合物係選自係選自異丁烯和第三丁醇；
  - b) 提供甲醇；
  - c) 將該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇供應至第一催化反應區，得到含有甲基第三丁基醚之反應相；
  - d) 使至少第一部份的甲醇從反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相；
  - e) 將反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相；
  - f) 隨意地使至少第一部份的異丁烯從分裂相中分離出來，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相；
  - g) 隨意地將分裂相和第一異丁烯相中之至少一者供應至第一純化區；
  - h) 將該隨意地經純化的分裂相和該隨意地經純化的第一異丁烯相中之至少一者供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；
  - i) 隨意地將氧化相供應至第二純化區。
2. 一種製備甲基丙烯酸甲酯之方法，包括步驟：

- a) 提供含有至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物之進料組成物，該化合物係選自異丁烯和第三丁醇；
- b) 提供甲醇；
- c) 將該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物和甲醇供應至第一催化反應區，得到含有甲基第三丁基醚之反應相；
- d) 使至少第一部份的甲醇從反應相中分離出來，得到第一甲醇相和消耗甲醇的反應相；
- e) 將反應相和消耗甲醇的反應相中之至少一者供應至第二催化反應區，得到含有異丁烯和甲醇之分裂相；
- f) 隨意地使至少第一部份的異丁烯從分裂相中分離出來，得到第一異丁烯相和消耗異丁烯的分裂相；
- g) 隨意地將分裂相和第一異丁烯相中之至少一者供應至第一純化區；
- h) 將該隨意地經純化的分裂相和該隨意地經純化的第一異丁烯相中之至少一者供應至第三催化反應區，得到含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸；
- i) 隨意地將氧化相供應至第二純化區；
- j) 將該隨意地經純化的氧化相供應至第四催化反應區，得到含有甲基丙烯酸甲酯之酯化相；
- k) 隨意地將酯化相供應至第三純化區。

3. 如申請專例範圍第 1 或 2 項之方法，其中於步驟 b) 中，甲醇係以甲醇對 C<sub>4</sub> 進料化合物之如下面莫耳比例方式予以提供：10 比 1，較佳地 9 比 1，更佳地 8 比 1，更佳地 7 比 1，更佳地 6 比 1，更佳地 5 比 1，更佳地 4 比 1，更佳地 3 比 1，更佳地 2 比 1，更佳地 1.5 比 1，更佳地 1.3 比 1，更佳地 1.3 比 1，更佳地 1.05 比 1，更佳地 1.03 比 1，基於 C<sub>4</sub> 進料化合物的莫耳數計。

4. 如申請專例範圍第 1 或 2 項之方法，其中至少一部份的第一甲醇相被供應至第四催化反應區。

5. 如申請專例範圍第 1 或 2 項之方法，其中於步驟 f) 中，分離第二甲醇相。

6. 如申請專例範圍第 5 項之方法，其中至少一部份的第二甲醇相被供應至第一催化反應區和第四催化反應區中之至少一者。

7. 如申請專例範圍第 1 或 2 項之方法，其中於步驟 h) 中，至少一部份的第一異丁烯相進行氧化作用。

8. 如申請專例範圍第 7 項之方法，其中該氧化作用發生在至少 2 個個別的氧化階段。

9. 如申請專例範圍第 8 項之方法，其中第一氧化階段的主要產物為甲基丙烯醛，和另外氧化階段的主要產物為甲基丙烯酸。

10. 如申請專例範圍第 1 或 2 項之方法，其中至少步驟 h) 至少部份地發生在氣相。

11. 一種製備甲基丙烯酸之裝置 (1)，包括

- i) 至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物的至少一種供應管 (2) , 和甲醇的至少一種供應管 (3) , 每一供應管係以流體相通於
  - ii) 第一催化反應區 (4) , 其係用於將進料組成物至少部份轉換成 MTBE ; 係以流體相通於
  - iii) 至少一種第一分離單元 (5) , 其係用於將甲醇從第一催化反應區 (4) 的流出物中分離出來的 ; 係以流體相通於
  - iv) 混合單元 (6) ; 係以流體相通於
  - v) 第二催化反應區 (7) , 其係用於至少部份分裂 MTBE ; 係以流體相通於
  - vi) 至少一種第二分離單元 (8) , 其係用於將第一異丁烯從第二催化反應區 (7) 的流出物中分離出來 ; 係以流體相通於
  - vii) 第三催化反應區 (9) , 其係用於將第一異丁烯相至少部份氧化成含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之氧化相 , 該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。
12. 一種製備甲基丙烯酸甲酯之裝置 (1) , 包括
- i) 至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物的至少一種供應管 (2) , 和甲醇的至少一種供應管 (3) , 每一供應管係以流體相通於
  - ii) 第一催化反應區 (4) , 其係用於將進料組成物至少部份轉換成 MTBE ; 係以流體相通於
  - iii) 至少一種第一分離單元 (5) , 其係用於將甲醇

從第一催化反應區（4）的流出物中分離出來的  
；係以流體相通於

iv) 混合單元（6）；係以流體相通於

v) 第二催化反應區（7），其係用於至少部份分裂  
MTBE；係以流體相通於

vi) 至少一種第二分離單元（8），其係用於將第一  
異丁烯從第二催化反應區（7）的流出物中分離  
出來；係以流體相通於

vii) 第三催化反應區（9），其係用於將第一異丁烯  
相至少部份氧化成含有至少一種 C<sub>4</sub> 氧化產物之  
氧化相，該產物係選自甲基丙烯醛和甲基丙烯酸  
；係以流體相通於

viii) 第四催化反應區（10），其係用於使氧化相的  
至少一種成分酯化；係以流體相通於

ix) 甲醇供應管（11），其係與該至少一種第一分離  
單元（5）流體相通。

13. 如申請專例範圍第 11 或 12 項之裝置（1），其  
中該至少一種 C<sub>4</sub> 進料化合物的該至少一種供應管（2）與  
裂解器（12）流體相通。

14. 如申請專例範圍第 11 或 12 項之裝置（1），其  
中該至少一種第二分離單元（8）包括第二甲醇相出口（  
13）。

15. 如申請專例範圍第 11 或 12 項之裝置（1），其  
中第三催化反應區（9）包括至少第一氧化區域（14a）和

另外氧化區域 (14b)。

16. 如申請專例範圍第 15 項之裝置 (1)，其中第一氧化區域 (14a) 包括第一氧化觸媒，和另外氧化區域 (14b) 包括另外氧化觸媒。

17. 如申請專例範圍第 11 或 12 項之裝置 (1)，其中第三催化反應區 (9) 包括至少一種氧化單元 (33)。

18. 如申請專例範圍第 11 或 12 項之裝置 (1)，其中該至少一種氧化區域 (14) 包括至少一種氧化觸媒的至少一種觸媒層。

19. 如申請專例範圍第 1 項之方法，其中該方法係在如申請專利範圍第 11 或 12 項之裝置 (1) 中進行。

20. 一種得自如申請專利範圍第 1 項之方法的甲基丙烯酸。

21. 一種得自如申請專利範圍第 2 項之方法的甲基丙烯酸甲酯。

22. 一種製備具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$  之甲基丙烯酸酯之方法，包括步驟

$\alpha 1$  依據如申請專例範圍第 1 項之方法製備甲基丙烯酸；或

$\alpha 2$  依據如申請專例範圍第 2 項之方法製備甲基丙烯酸甲酯；和

$\alpha 3$  使得自步驟  $\alpha 1$  之甲基丙烯酸或得自步驟  $\alpha 2$  之甲基丙烯酸甲酯與式  $\text{R}(\text{OH})_m$  之醇反應，

其中  $n$  和  $m$  表示從 1 至 10，較佳地 1 至 6，更佳地 1

至 5，更佳地 1 至 4，更佳地 1 至 3，之整數，和

R 係選自直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，和含雜原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴。

23. 一種具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$  或得自如申請專利範圍第 22 項之方法之甲基丙烯酸酯，其中

n 表示從 1 至 10，較佳地 1 至 6，更佳地 1 至 5，更佳地 1 至 4，更佳地 1 至 3，之整數，和

R 係選自直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，和含雜原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴。

24. 一種製備聚合物之方法，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或具有式  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$  之甲基丙烯酸酯之單體單元，其中

n 表示從 1 至 10，較佳地 1 至 6，更佳地 1 至 5，更佳地 1 至 4，更佳地 1 至 3，之整數，和

R 係選自直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，和含雜原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或芳族、環或直鏈的烴，

該方法包括步驟：

A1. 製備依據如申請專例範圍第 1 項之方法之甲基丙烯酸、依據如申請專例範圍第 2 項之方法之甲基丙烯酸甲酯、和依據如申請專例範圍第 22 項之方法之至少一種甲基丙烯酸酯中之至少一者，

A2. 下述者的聚合作用

A2a. 步驟 A1 所得到之該甲基丙烯酸甲酯和該至少一種甲基丙烯酸酯中之至少一者，和

A2b. 隨意地至少一種共單體，其與甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯中至少一者共聚合。

25. 如申請專例範圍第 24 項之方法，其中該至少一種共單體為至少一種選自苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯之共單體。

26. 一種聚合物，其係得自如申請專利範圍第 24 或 25 項之方法，或包括至少一種選自如申請專利範圍第 20 項之甲基丙烯酸、如申請專利範圍第 21 項之甲基丙烯酸甲酯和如申請專利範圍第 23 項之甲基丙烯酸酯之單體單元。

27. 一種製備組成物之方法，該組成物包括至少選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、至少一種甲基丙烯酸酯和聚合物之第一成分，該聚合物包括至少一種選自甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯之單體單元，該方法包括步驟：

B1. 提供至少一種選自如申請專利範圍第 20 項之甲基丙烯酸、如申請專利範圍第 21 項之甲基丙烯酸甲酯、如申請專利範圍第 23 項之甲基丙烯酸酯和如申請專利範圍第 26 項之聚合物之第一成分，

B2. 使 B1 中所提供之該至少一種第一成分與至少一種另外成分組合。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該至少一種另外成分為至少一種選自經取代或未經取代的聚苯乙烯、聚丙烯酸正丁酯、聚丙烯腈、多醣、矽石和奈米材料之成分。

29. 一種組成物，其包括至少一種選自如申請專利範圍第 20 項之甲基丙烯酸、如申請專利範圍第 21 項之甲基丙烯酸甲酯、如申請專利範圍第 23 項之甲基丙烯酸酯和如申請專利範圍第 26 項之聚合物之第一成分，和至少一種另外成分，或其係依據如申請專利範圍第 27 或 28 項之方法予以製備。

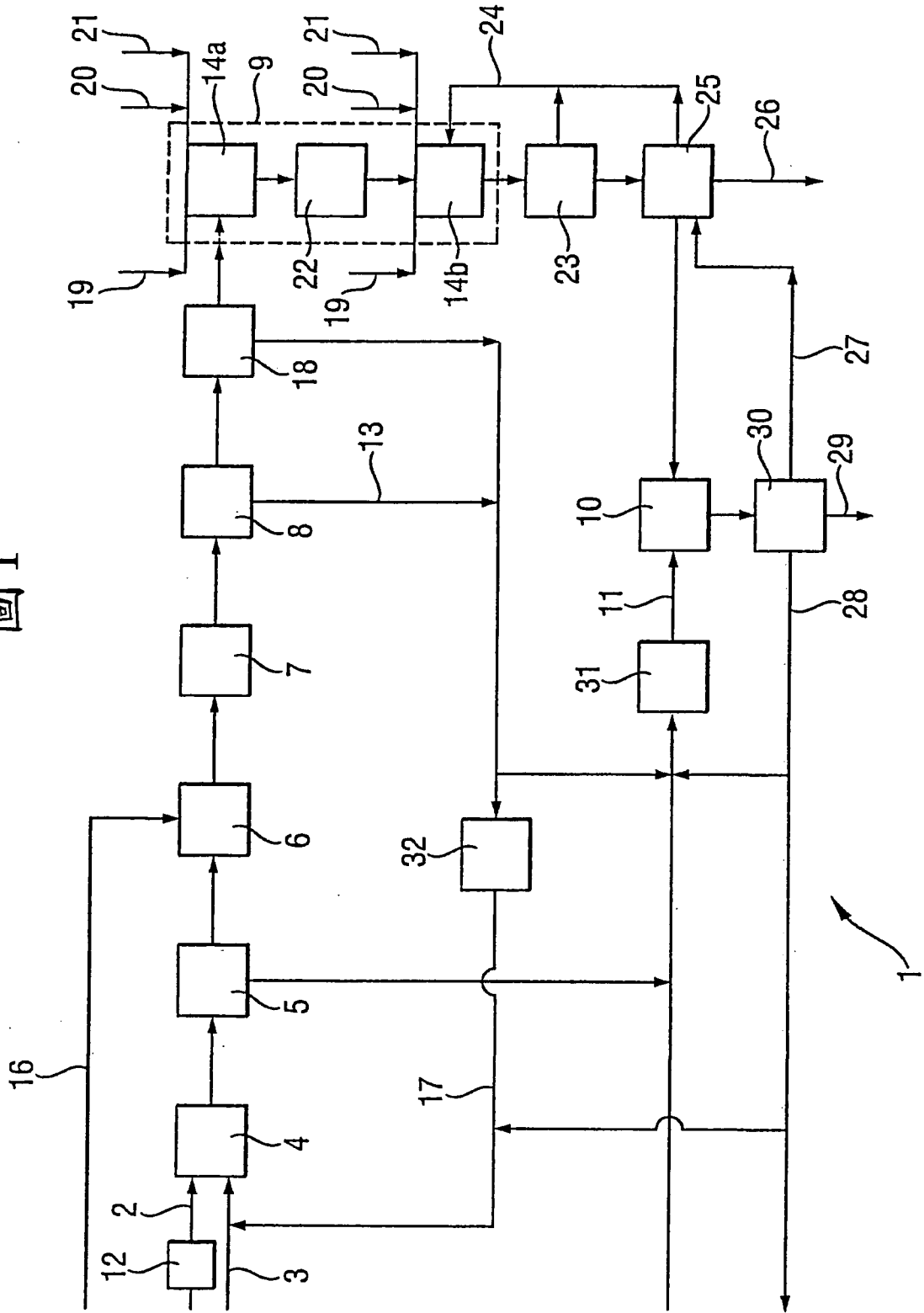
30. 如申請專利範圍第 29 項之組成物，其中該至少一種另外成分為至少一種選自經取代或未經取代的聚苯乙烯、聚丙烯酸正丁酯、聚丙烯腈、多醣、矽石和奈米材料之成分。

31. 一種化學產品，其係選自成型物件、模塑材料、膜、薄片、粒狀物、複合物、黏著劑、增稠劑、懸浮劑、凝絮劑、樹脂、塑料、塗料、隱形眼鏡、建築材料、吸收材料、藥物、用於控制活性物質釋出之材料、泡沫、纖維、潤滑劑、粉末或顆粒，其包括如申請專利範圍第 20 項之甲基丙烯酸、如申請專利範圍第 21 項之甲基丙烯酸甲酯、如申請專利範圍第 23 項之甲基丙烯酸酯、如申請專利範圍第 26 項之聚合物或如申請專利範圍第 29 或 30 項

之組成物中之至少一者。

32. 一種如申請專利範圍第 20 項之甲基丙烯酸、如申請專利範圍第 21 項之甲基丙烯酸甲酯、如申請專利範圍第 23 項之甲基丙烯酸酯、如申請專利範圍第 26 項之聚合物和/或如申請專利範圍第 29 或 30 項之組成物中之至少一者於化學產品之用途，該化學產品係選自成型物件、模塑材料、膜、薄片、粒狀物、複合物、黏著劑、增稠劑、懸浮劑、凝絮劑、樹脂、塑料、塗料、隱形眼鏡、建築材料、吸收材料、藥物、用於控制活性物質釋出之材料、泡沫、纖維、潤滑劑、粉末或顆粒。

圖1



七、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：裝置，2：C<sub>4</sub>進料化合物之供應管
- 3：甲醇供應管，4：第一催化反應區
- 5：第一分離單元，6：混合單元
- 7：第二催化反應區，8：第二分離單元
- 9：第三催化反應區，10：第四催化反應區
- 11：甲醇供應管，12：處理單元
- 13：甲醇出口，14a：第一氧化區域
- 14b：第二氧化區域，16：MTBE供應管
- 17：甲醇供應管，18：第二純化單元
- 19：空氣供應管，20：水供應管
- 21：稀釋劑供應管，22：中間驟冷單元
- 23：驟冷單元，24：甲基丙烯醛再循環導管
- 25：第二純化單元，26：甲基丙烯酸出口
- 27：甲基丙烯酸再循環，28：甲醇再循環
- 29：甲基丙烯酸甲酯出口，30：第三純化單元
- 31：甲醇純化單元，32：甲醇純化單元

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