

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：96143708

※申請日期：96年11月19日

※IPC分類：C07C 231/06 (2006.01)

B01J 23/34 (2006.01)

C07C 67/20 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 藉於包括二氧化錳的觸媒存在下水解腈類而製造羧醯胺的方法

(英) Process for preparing carboxamides by hydrolysing carbonitriles in the presence of a catalyst comprising manganese dioxide

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 5 人)

1. 姓 名：(中) 亞歷山大 梅

(英) MAY, ALEXANDER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 喬琛 艾克曼

(英) ACKERMANN, JOCHEN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 赫曼 賽吉特

(英) SIEGERT, HERMANN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 柏恩德 沃格

國 籍：(英) VOGEL, BERND
(中) 德國
(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 松科 布洛克
(英) BROECKER, SOENKE
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. 德國 ; 2006/11/22 ; 102006055430.2 ☒ 有主張優先權

國 籍：(英) VOGEL, BERND
(中) 德國
(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 松科 布洛克
(英) BROECKER, SOENKE
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. 德國 ; 2006/11/22 ; 102006055430.2 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在含有二氧化錳之觸媒存在下水解腈類來製造羧醯胺的方法。本發明進一步地係關於一種製造(甲基)丙烯酸烷酯類之方法。

【先前技術】

於存在含有二氧化錳之觸媒下水解腈類來製造羧醯胺為早已確立之先前技術。羧醯胺為工業上製造多種物質所需之中間體。例如， α -羥基異丁醯胺即可用來製造甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯類，尤其是甲基丙烯酸甲酯。

就許多文獻舉例來說，可參考公開案 DE 1593320 號。DE 1593320 號描述一種藉二氧化錳之助來把腈類水解成醯胺類之方法，其用於脂族腈類時可有高達 90% 以上之產率。此製法速度快且有良好產率。不過，缺點為觸媒的服務壽命短暫。因此，於連續製程中往往經過一段短暫時間就必需中斷製造以更換觸媒。這種操作成本極高，製法整體之生產率更因這樣的中斷而降低。

專利第 JP 09104665 號描述活性 δ -二氧化錳之製備且透過其表面積的大小來定義活性。在此描述之觸媒活性極高。不過，在此仍有前文指出之觸媒服務壽命短暫的問題。對於表面積特別大的觸媒更是如此。

為了改善水解作用採用之觸媒的壽命，人們已作出許多努力。舉例來說，文獻 EP 379 111 A2 號指出可於存在

鹼金屬含量高之二氧化錳下進行 α -羥基腈之水解作用。高鹼金屬含量使得此等觸媒顯示出特別高的活性及服務壽命。該水解作用尤其可於 pH 4 到 8 之範圍進行。不過當 pH 值在此範圍內，卻沒有使用本文詳細說明之特殊觸媒時，並不能讓觸媒有較長的服務壽命(比較 EP 379 111 A2，比較實施例 1)。

此外，公開案 EP 545 697 A1 號則呈現使用特定之雜多元酸以改善觸媒的壽命。觸媒壽命之進一步改善可透過促進劑之使用來達成。該等化合物係於反應期間加入。水解反應之 pH 值應低於 4，否則所用的丙酮氰醇會減少該觸媒之壽命。當 pH 高於 4 時，所用的丙酮氰醇很容易分解形成副產物，其會損及觸媒性質。此公開案明確地反駁文件 EP 379 111 A2(比較 EP 545 697 A1，第 3 頁第 3-6 行)之教示。

還有，公開案 EP 433 611 A1 號描述可使用氧化劑來安定觸媒。類似地，文件 EP 945 429 A1 則指出使用氧化劑來延長觸媒的服務壽命，添加少量胺類還能達到更進一步的改善作用。不論是文件 EP 433 611 A1 或 EP 945 429 A1 號都沒有提到要把 pH 值調整成特定值，文件 EP 773 212 A1 號僅提到使用胺類可改善觸媒的服務壽命。因此，EP 945 429 A1 所描述之改善作用並不是因為 pH 值的調整，而是來自 EP 773 212 A1 及 EP 433 611 A1 之教示的組合。關於此點應強調地，氰醇一般可藉由添加酸來穩定，所以於實施例中詳示的實驗資料可能是在酸性條件下取得

。此可從例如前文引用之公開案 EP 379 611 A2 號中明白可見。因此，從文件 EP 433 611 A1 及 EP 945 429 A1 詳示的實驗並無法推斷出特定的 pH 值。

即使前文詳述之文件教示已可改良觸媒性質，然而仍需要再改善觸媒壽命以於工廠連續運轉時延長觸媒更換週期及降低觸媒更換成本。關於此點，必須強調此需要大量的觸媒。

【發明內容】

基於先前技術的觀點，本發明之目的係在提供一種製造羧醯胺的方法，其可用很簡單及便宜的方式進行且產率很高。特別地其係能提供一種製法以解決以上特殊的問題，該製法能確保觸媒有特別長的壽命且效率高、能源轉換低及產率損失小。

此等目標及其他更進一步的目標（其並未詳細說明，但是係衍生自在此討論之種種相關事宜或在引入在此討論之種種相關事項即可得知）可用具有申請專利範圍第 1 項之所有特徵之製法來達成。關於本發明方法之適當修改形式則於附屬申請專利範圍中予以保護。關於製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法，申請專利範圍第 23 項便提供一種解決此目標根本問題之解決之道。

【實施方式】

把 pH 值範圍 7.0 到 11.0 之反應混合物加到含有二氧化錳之觸媒中且於存在氧化劑下進行水解，藉此可提供一種於含有二氧化錳之觸媒存在下水解腈類來製備羧醯胺之

方法，其採用的方式特別簡單且便宜而產率又高。

同時，本發明方法還可達到一系列更進一步的優點。其中一項為本發明之方法可大幅地增進該觸媒的壽命。此可讓本方法能特別有效且便宜地進行，因為工廠連續運作時不太需要中斷操作以更換觸媒。

本發明方法可有效製備羧醯胺。此方法特別採用通常含有 -CN 基團之腈類。羧醯胺則至少含有一個 -CONH₂ 基團。此等化合物為此技術領域習知且述於例如 Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM 第二版。

所用的反應劑更詳細地為脂族或環脂族腈類、飽和或不飽和腈類及芳香族及雜環族腈類。可作為反應劑之腈類可具有一、二或多個腈基。此外，還可以使用含有雜原子之腈類，尤其是在芳香族或脂族基團中含有鹵原子如氯、溴、氟、氧、硫及/或氮原子之腈類。特別適合的腈類宜含有 2 到 100 個，較佳地 3 到 20 個及更佳地 3 到 5 個碳原子。

具有飽和或不飽和烴基之脂族腈包括乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈、戊腈、異戊腈、己腈及其他飽和的單腈類；丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈及其他飽和的二腈類； α -胺基丙腈、 α -胺甲基硫丁腈、 α -胺基丁腈、胺基乙腈及其他 α -胺基乙腈類；氰醋酸及其它含有一個羧基之腈類；胺基-3-丙腈及其他 β -胺基腈類；丙醯腈、甲基丙醯腈、烯丙基氰化物、巴豆腈、其他不飽和腈類，及環戊烷腈及環己烷腈或其他脂環族腈類。

芳香族腈類包括苯腈，鄰位-、間位-及對位-氯苯腈，鄰位-、間位-及對位-氟苯腈，鄰位-、間位-及對位-硝苯腈，對位-胺基苯腈、4-氯苯酚、鄰位-、間位-及對位-甲苯腈，2,4-二氯苯腈，2,6-二氯苯腈，2,6-二氟苯腈，大茴香腈， α -萘腈， β -萘腈及其他芳香族單腈類；鄰苯二甲腈、間苯二甲腈、對苯二甲腈其其他芳香族二腈類；苯甲氰、肉桂醯氰、苯乙腈、扁桃腈、對位-羥基苯乙腈、對位-羥基苯丙腈、對位-甲氧基苯乙腈及其他具有一個芳烷基之腈類。

雜環腈類特別是指含有一個雜環基之腈類化合物，該雜環基含有 5-或 6-員環且具有至少一個選自氮原子、氧原子及硫原子之雜原子，例如 2-噻吩腈、2-呋喃腈及其他含有硫原子或氧原子當雜原子之腈類；2-氰吡啶、3-氰吡啶、4-氰吡啶、氰吡嗪及其他含有氮原子當雜原子之腈類；氰哌啶、氰哌嗪及其他氫化雜環腈類，及稠合雜環腈類。

特佳的腈類包括 α -羥基腈類(氰醇類)，例如羥乙腈、2-羥基-4-甲硫丁腈、 α -羥基- γ -甲硫丁腈(4-甲硫-2-羥丁腈)、2-羥丙腈(乳腈)及 2-羥基-2-甲基丙腈(丙酮氰醇)，特佳地為丙酮氰醇。

根據本發明，腈類水解係在存在含有二氧化錳之觸媒下進行。藉著把其他價數之錳併入晶格中，使得天然及合成二氧化錳之化學當量組成較佳地在 $\text{MnO}_{1.7}$ 到 $\text{MnO}_{2.0}$ 之間。二氧化錳存在有多種同素異形變體。他們當作觸媒的行爲表現差異很大。軟錳礦(pyrolusite)(β -二氧化錳)，為

最穩定的變體，其結晶性最明顯。其他變體之結晶性比較不明顯且進一步形成非晶形產物，其包括 α -或 δ - MnO_2 。X-光繞射可用來測定變體種類。某些化學性質及觸媒性質特別活躍的活性二氧化錳可被水合且含有羥基。

含有二氧化錳之觸媒還可含有其他化合物或離子。此等物質尤其是包括鹼金屬及/或鹼土金屬離子，其係在製備時被引入晶格內或沉積在觸媒表面。較佳的鹼金屬離子包括鋰、鈉及/或鉀離子。較佳的鹼土金屬離子尤其包括鈣離子及/或鎂離子。鹼金屬及/或鹼土金屬的含量較佳地為每個錳原子有低於 0.6 個鹼金屬及/或鹼土金屬原子。鹼金屬及/或鹼土金屬對錳之原子比例較佳地係在 0.01:1 到 0.5:1 之範圍，更佳地為 0.05:1 到 0.4:1 之範圍。

此外，含有二氧化錳之觸媒可含有促進劑，其類似地可被引入晶格內或沉積在觸媒表面。較佳的促進劑包括 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、Ga、In、Ge、Sn 及 Pt。促進劑的含量較佳地為每個錳原子有低於 0.3 個促進劑原子。該促進劑對錳之原子比例較佳地係在 0.001:1 到 0.2:1 之範圍，更佳地係在 0.005:1 到 0.1:1 之範圍。含有二氧化錳之觸媒較佳地含有 0.01 到 10 重量%促進劑，更佳地含有 0.1 到 5 重量%促進劑，此參數係以金屬或金屬離子的重量為基礎。

另外，適當的觸媒可含有一些 SiO_2 或其他結合劑以增加機械穩定性，例如 EP-A-0 956 898 號所詳述般。

特佳的觸媒含有例如

0.0 到 25 重量%，尤其是 0.1 到 2 重量% SiO_2 ；

0.1 到 10 重量%，尤其是 2 到 7 重量% K_2O ；

0.0 到 5 重量%，尤其是 0.2 到 4 重量% ZrO_2 ；及

75 到 99 重量%，尤其是 85 到 98 重量% MnO_2 。

該觸媒還可含有如上說明之其他元素。該等觸媒的組成可用半定量 X-光螢光分析來測定。

較佳的含二氧化錳觸媒以粉末於 X-光光譜(XRD)測定時，在 32.0 到 42.0° 的範圍內具有至少一道反射。該 X-光光譜可用例如來自 Panalytical 之 Xpert pro 系統取得。在 32.0 到 42.0° 範圍之這個反射的強度相對於在 20° 到 65° 範圍之反射強度(以反射最大值來測量)具有最高強度。特佳的觸媒顯示出低結晶性，其可用 X-光光譜看出來。特佳觸媒的結構被稱為結構 44-0140 或 72-1982，其可見於 ICDD(國際繞射資訊中心，International Centre for Diffraction Data)，特佳地為具有 44-0141 結構之結晶。

該鹼金屬及/或鹼土金屬離子及促進劑可在觸媒製備過程中以鹽類形式加入。舉例來說，可以使用前述物質之鹵化物、硝酸鹽類、硫酸鹽類、碳酸鹽類、磷酸鹽類及氫氧化物，較佳地可使用能溶於水之化合物。

含有二氧化錳之觸媒較佳地可含有至少 50 重量%，更佳地至少 80 重量%之二氧化錳，其實驗式為 MnO_x 其中 x 係在 1.7 到 2.0 之範圍。

於本發明一特定態樣中，含有二氧化錳之觸媒的比表面積(BET)係在 50 到 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍，較佳地為 100 到

300 m²/g 之範圍，且最佳地為 15 到 250 m²/g 之範圍，其係以 DIN66131 之測試法測定。

視反應器之類型而定，所用觸媒可為例如粉末或顆粒形式，於許多例子中其粒度依所用反應槽而定。

如上所述、含有二氧化錳之觸媒的製備已為習知且係詳述於例如 EP-A-0 379 111、EP-A-0 956 898、EP-A-0545697 及 EP-A-0433 611 號。含有二氧化錳且用於本發明之觸媒較佳地可藉著把 Mn²⁺鹽類(例如 MnSO₄)用過錳酸鹽類(例如過錳酸鉀)氧化來製得(參考:Biochem, J., 50 p. 43(1951)及 J. Chem. Soc., p. 2189, 1953)。此外，適當的二氧化錳可用硫酸錳於水溶液電解氧化來製得。

結構 44-0141 之觸媒可藉著把含有 0.71 莫耳 Mn(II)SO₄(總共有 15 重量 %Mn²⁺於溶液)、0.043 莫耳 Zr(IV)(SO₄)₂、0.488 莫耳濃硫酸及 13.24 莫耳水之水溶液於 70℃ 下快速地加到 1.09 莫耳 KMnO₄ 於 64.5 莫耳水之溶液來製得。把含有所形成之沉澱物的上清溶液於 90℃ 加熱 3 小時。然後濾除沉澱，用 1 公升水清洗四次且以 110℃ 乾燥 12 小時。

根據本發明，加到含二氧化錳之觸媒的反應混合物其 pH 值係在 6.0 到 11.0 之範圍，較佳地為 6.5 到 10.0 之範圍，且最佳地為 8.5 到 9.5 之範圍。關於此點，該 pH 值係定義成氧鎢離子(H₃O⁺)活性的負的十進位對數值。因此該參數會受到包括溫度之多種因素的影響，此參數係以反應溫度為基礎。基於本發明之目的，在多數情況下可用電

測量單元 (pH 計) 來測定此參數，於多數情形下能以於室溫下測量來代替反應溫度。

在不添加酸或鹼時，所用反應劑之混合物的 pH 值一般係在 3 到 5.5 的範圍。所以，較佳地宜加入鹼性物質來調整反應混合物之 pH 值。關於此目的，最好是使用氫氧化物或氧化物，其更佳地係由鹼土金屬或鹼金屬所形成。此等化合物包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 CaO 、 NaOH 、 KOH 、 LiOH 或 Li_2O 。在此最好是使用 LiOH 或 Li_2O 。理論上，亦可使用胺類來調整 pH 值。不過，我們發現到使用胺類會有影響觸媒壽命的缺點。胺類的含量，尤其是用來調整反應混合物之 pH 值時，較佳地最多 0.1 重量%，更佳地最多 0.01 重量%且最佳地最多 0.001 重量%。於一特定態樣中，並沒有加入顯著比率份量之胺類來調整反應混合物之 pH 值。

在此應強調地於多數情況下含二氧化錳之觸媒具有兩性性質；因此於反應中該反應混合物之 pH 值會大大地受到該觸媒類型及份量的影響。”加到含二氧化錳觸媒之反應混合物”之陳述明顯地指出其 pH 值係在不存在觸媒下測量。該反應混合物之其他成份還包括例如溶劑、水、腈類等。

令人驚訝地，本案發現到於存在鋰離子下水解可讓含二氧化錳之觸媒有特別長的壽命。據此，本發明方法藉著把鋰化合物，尤其是水溶性鋰鹽（例如 LiCl 、 LiBr 、 Li_2SO_4 、 LiOH 及 / 或 Li_2O ）加到反應混合物中來提供改善

效果。鋰化合物之濃度較佳地係在 0.001 到 5 重量 % 之範圍，更佳地為 0.01 重量 % 到 1 重量 % 之範圍。添加作用可在水解反應期間或之前進行。

根據本發明，腈類水解成羧醯胺之水解作用係於存在氧化劑下進行。適當的氧化劑已為此技術領域廣泛知曉。此等氧化劑包括含氧氣體；過氧化物類，例如過氧化氫 (H_2O_2)、過氧化鈉、過氧化鉀、過氧化錳、過氧化鈣、過氧化鋇、苯甲醯基過氧化物及二乙醯基過氧化物；過酸或過酸鹽類，例如過甲酸、過乙酸、過硫酸鈉、過硫酸鉍及過硫酸鉀；及含氧酸或含氧酸之鹽類，例如過碘酸、過碘酸鉀、過碘酸鈉、過氯酸、過氯酸鉀、過氯酸鈉、氯酸鉀、氯酸鈉、溴酸鉀、碘酸鈉、碘酸、次氯酸鈉，過錳酸鹽類例如過錳酸鉀、過錳酸鈉及過錳酸鋰，及鉻酸如鉻酸鉀、鉻酸鈉及鉻酸鉍。

所用之氧化劑份量範圍很廣，不過反應劑及產物不能被該氧化劑氧化。因此，此等物質之氧化敏感性會限制氧化劑之使用。所達到之觸媒服務壽命的改善效果能降低此等限制。氧化劑對腈類之莫耳比例較佳地係在 0.001:1 到 2:1 的範圍，更佳地為 0.01:1 到 1.5:1 的範圍。

此等氧化劑可採用例如溶液及 / 或氣體的形式加到該反應混合物中。所用氧化劑較佳為含氧氣體。於此例中，該氣體可含有分子氧 (O_2) 或臭氧 (O_3)。此外，用來當作氧化劑的氣體可含有其他氣體，尤其是惰性氣體，像是氮或氬氣。於一特定態樣中，該氣體較佳地含有 50 到 98 體積

%惰性氣體及 2 到 50 體積%分子氧(O_2)。較佳的氣體包括空氣。此外，還可使用分子氧含量低於 20 體積%，尤其是低於 10 體積%之氣體，此等氣體通常含有至少 1 體積%氧，較佳地為至少 2 體積%氧。

含氧且通過反應混合物之氣體量較佳地係在 1 到 5000 公升/小時的範圍，更佳地在 10 到 1000 公升/小時的範圍，對 1 kg 含二氧化錳之觸媒為基礎。

許多例子中可使用水解腈類所需之水來當作溶劑。水對腈類之莫耳數比率較佳地至少為 1；水對腈類之莫耳數比例較佳地在 0.5:1 到 25:1 的範圍且最佳地在 1:1 到 10:1 的範圍。

水解所用的水可具有高純度。不過，此性質並非絕對必要。除了淡水以外，也可使用含有或多或少雜質的自來水或工業用水。因此，也可以使用回收水來進行水解。

此外，水解腈類之反應混合物還可含有其他成份。此等成份包括羰基化合物如醛類及酮類，尤其是那些可用來製備氰醇(可優先用來當作腈類)者。舉例來說，反應混合物中可含有丙酮及/或乙醛。此已述於例如 US 4018829-A。所加入之醛類及/或酮類的純度一般並不特別重要。因此，此等物質可含有雜質，尤其是醇類，像是甲醇、水及/或 α -羥基異丁酸甲酯(MHIB)。反應混合物中羰基化合物(尤其是丙酮及/或乙醛)的份量範圍很廣。該羰基化合物之較佳用量為每莫耳腈類有 0.1-6 莫耳，較佳地為 0.1-2 莫耳。

水解反應的溫度通常是在 10-150℃ 的範圍，較佳地為 20-100℃ 的範圍且更佳地為 30-80℃ 的範圍。

視反應溫度而定，該水解反應可在減壓或加壓下進行。較佳地係在壓力範圍 0.1 到 10 巴下，更佳地在 0.5 到 5 巴下進行此反應。

影響水解反應之反應時間的因素包括所用腈類、觸媒活性及反應溫度等，此等參數可有廣泛的範圍。水解反應的反應時間較佳地係在 30 秒到 15 小時的範圍，更佳地在 15 分鐘到 10 小時且最佳地為 60 分鐘到 5 小時。

於連續製程中，停留時間為 30 秒到 15 小時，更佳地為 15 分鐘到 10 小時且最佳地為 60 分鐘到 5 小時。

觸媒對腈類之負載量可有廣泛的範圍。較佳的用量為每小時每克觸媒用 0.01 到 2.0 克腈類，更佳地為 0.05 到 1.0 克腈類且最佳地為 0.1 到 0.4 克腈類。

反應可於例如固定床反應器或懸浮液反應器中進行。若使用氣體當氧化劑時，可採用所謂滴流床反應器，其可讓氣體、固體及液體有良好接觸。於滴流床反應器中，觸媒係以固定床的形式安置。於這種情況下，該滴流床反應器可採用共流(cocurrent)或逆流模式運作。

如此得到的反應混合物除了含有所需羧醯胺以外，通常還含有其他成份，特別是未轉化腈類及所用之任何丙酮及/或乙醛。因此，該反應混合物可加以純化，藉此例如從未轉化氰醇分離出丙酮及氫氰酸，將其再次用於氰醇的製備。同樣方式亦可應用在移除的丙酮及/或乙醛。

此外，含有羧醯胺之已純化反應混合物還可用離子交換管柱除去其他成份。

關於此目的，較佳地是採用陽離子交換器及陰離子交換器。適用於此目的之離子交換器本身已為習知。舉例來說，適當的陽離子交換器可來自磺酸化苯乙烯-二乙烯苯共聚物。鹼性的陰離子交換器則含有四級銨基，其係共價地鍵結到苯乙烯-二乙烯苯共聚物。

● α -羥基羧醯胺類之純化特別詳述於 EP-A-0686623。

用來水解之腈類可用任何方式取得。於本發明之方法中，腈類例如氰醇的純度通常並不重要。因此，該水解反應中可使用純化或未純化的腈類。

在製備較佳的氰醇時，可讓酮類(尤其是丙酮)或醛類(例如乙醛、丙醛、丁醛)與氫氰酸反應來製得對應的氰醇。更佳地係使用少量鹼或胺當作觸媒，於典型條件下讓丙酮及/或乙醛反應。催化此反應所用的胺較佳地係以鹼性離子交換樹脂的形式使用。

● 據此，該腈類較佳地係讓酮類或醛類與氫氰酸於存在鹼性觸媒下反應來製得。於一特定具體例中，所用的鹼性觸媒可為鹼金屬氫氧化物，所用鹼性觸媒的份量係使得該水解反應之混合物的 pH 值被調整到 6.0 到 11.0 的範圍，較佳地為 6.5 到 10.0 之範圍，更佳地為 8.5 到 9.5 的範圍。

本發明之水解反應特別地可用來當作製備(甲基)丙烯酸類(尤其是丙烯酸及甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)及(甲基)

丙烯酸烷酯)之中間步驟。因此，本發明亦提供一種製備甲基丙烯酸甲酯之方法，其包含本發明之水解步驟。包含把氰醇水解以製得(甲基)丙烯酸及/或(甲基)丙醯酸烷酯之方法特別詳述於 EP-A-0 406 676、EP-A-0 407 811、EP-A-0 686 623 及 EP-A-0 941 984 號。

於一特定具體例中，可用簡單且便宜的方法從羰基化合物、氫氰酸及醇類製得(甲基)丙烯酸烷酯，該方法包含以下步驟：

- A) 藉著讓至少一種羰基化合物與氫氰酸反應來形成至少一種氰醇；
- B) 水解該氰醇或該等氰醇以形成至少一種 α -羥基羧醯胺；
- C) 醇解該 α -羥基羧醯胺或該等 α -羥基羧醯胺以製得至少一種 α -羥基羧酸烷酯；
- D) 用(甲基)丙烯酸來把該 α -羥基羧酸烷酯或該等 α -羥基羧酸烷酯轉酯化以形成至少一種(甲基)丙烯酸烷酯及至少一種 α -羥基羧酸；
- E) 把該 α -羥基羧酸或該等 α -羥基羧酸脫水以形成(甲基)丙烯酸。

步驟 A)及 B)已於前文詳細說明。於下一個步驟 C)中，如此得到之 α -羥基羧醯胺可被轉化成 α -羥基羧酸烷酯。此可藉由例如使用甲酸烷酯來達成。特別適用的反應劑為甲酸甲酯或者甲醇與一氧化碳之混合物，此反應已述於例如 EP-A-0407811 中。

較佳地用來把該 α -羥基羧醯胺醇解之醇類宜含有 1-10 個碳原子，更佳地為 1 到 5 個碳原子。較佳的醇類包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，尤其是正丁醇及 2-甲基-1-丙醇、戊醇、己醇、庚醇、2-乙基己醇、辛醇、壬醇及癸醇。所用的醇類更佳地為甲醇及 / 或乙醇，特佳地為甲醇。以羧醯胺與醇類反應來製得羧酸酯已為常識。

α -羥基羧醯胺對醇類(例如 α -羥基異丁醯胺對甲醇)之莫耳比例本身並不重要，且較佳地係在 1:3 到 20:1 之範圍。該比例特佳的適當範圍為 1:2 到 15:1 且更佳地為 1:1 到 10:1。

反應溫度類似地範圍廣大，反應速率會隨著溫度上升而提高。溫度上限一般係以所用醇類之沸點往上增加。反應溫度較佳地係在 40-300°C 之範圍，更佳地係在 160-240°C 之範圍。視反應溫度而定，反應可於減壓或加壓下進行。此反應較佳地係在 0.5-200 巴之壓力範圍下，特佳地係在 1 到 100 巴之壓力範圍下，且更佳地係在 5 到 30 巴的壓力範圍下進行。

於一特定具體例中，該 α -羥基羧醯胺與醇類間的反應可於加壓反應器中進行。其一般意指反應期間該反應室可維持著加壓狀態。關於此點，加壓意指壓力高於大氣壓，尤其是大於 1 巴。該壓力較佳地係在大於 1 巴到低於 100 巴的範圍。因此，在反應 / α -羥基羧醯胺醇解期間以及從產物混合物中除去氨期間，壓力可高於大氣壓或者大於 1 巴。因此，反應中形成的氨可於壓力大於 1 巴下從混合物中

蒸除，在蒸除氨時或許可以無需藉助於例如洗滌氣體。

不僅可從產物混合物中除去氨，亦可除去未轉化之醇類。尤其是此實例在醇解反應中係使用甲醇，其結果為產物混合物中會含有氨及甲醇，原則上不容易把這兩種物質分離開來。最簡單的方式是把這兩種物質直接以混合物的方式從產物混合物中分離出來。然後讓這兩種物質進行分離處理，例如精餾。另外，醇(甲醇)及氨這兩種成份也可用單一處理來從反應物混合物中分離出來，此時氨及醇(甲醇)這兩種成份也就彼此分離開來。

反應步驟及從產物混合物中除掉氨/醇可在彼此分隔的空間中於不同單位內進行。關於此目的，可提供例如一或多個加壓反應槽且將其連接到加壓蒸餾塔。此系統含有一或多個反應槽，其係設置在塔外個別分離的區域內。

較佳地係提供一種製備 α -羥基羧酸酯類之連續製程，其中該 α -羥基羧酸酯反應劑係於存在觸媒下與醇反應以得到產物混合物，該產物混合物含有 α -羥基羧酸酯、氨、未轉化之 α -羥基羧酸酯，醇及觸媒；藉著

a')把當作反應劑之反應劑液流(其含有 α -羧酸酯、醇及觸媒)饋送到加壓反應槽中；

b')在壓力大於 1 巴到 100 巴的範圍內讓該等反應劑液流於加壓反應槽中彼此相互反應；

c')排放出步驟 b')之產物混合物，其內含有來自加壓反應槽之 α -羥基羧酸酯、未轉化之 α -羥基羧酸酯及觸媒；及

d')從產物混合物中除去醇及氨，將壓力維持在大於 1 巴把氨蒸除。

於此實例中，可提供一種特別適合的修正方法：

b1)在加壓反應槽中於壓力 5 巴到 70 巴下讓該等反應劑彼此反應；

b2)讓來自 b1)步驟之產物混合物減壓到壓力低於加壓反應槽之壓力但高於 1 巴；

c1)把來自步驟 b2)、減壓過之產物混合物饋送到蒸餾塔中；

c2)從蒸餾塔頂端蒸除醇及氨，而蒸餾塔內的壓力則保持在大於 1 巴到小於 10 巴的範圍；及

d1)把來自步驟 c2)、已除去氨及醇，且含有 α -羥基羧酸酯、未轉化之 α -羥基羧醯胺及觸媒之產物混合物從塔柱排放出去。

於此種較佳的製法變化中，該等反應劑的反應及氨/醇的移除係在兩個空間不同的各別單位中進行。換句話說，反應槽/反應室及從反應混合物中移除掉氨/醇之分離單元係彼此分離的。此優點為諸反應劑的反應及後續的氨/醇之移除可採用不同的壓力範圍。從製程中個別分離出於加壓反應槽內進行之反應步驟(該加壓反應槽之壓力係高於加壓塔內個別步驟之壓力)，雖然這兩種步驟都在加壓下(即大於 1 巴下)進行，不過此種分隔令人訝異地卻讓各別作用顯著地改善且氨/醇混合物之移除效能變得更好。

讓位於分離塔(加壓蒸餾塔)底部、已除去氨及醇之產

物混合物重覆地於加壓槽內進行一次或一次以上的反應可讓前述特性變得更好，該反應步驟可轉移到多個串聯之加壓反應槽內進行。

關於此點，特佳地為以下的製法變化，其特徵為：

e)把步驟 d1)排出之產物混合物以 5 到 70 巴範圍之壓力來壓縮；

f)把步驟 e)經壓縮之混合物饋送到另一加壓反應槽中且任其再次反應；及

g)根據如上所示重覆步驟 b2)、c1)、c2)及 d1)。

因此特別有利地，把除去氨及醇之混合物先從第一蒸餾塔底部上方的盤中移取出來，加壓到壓力高於該蒸餾塔之壓力，然後饋送到第二加壓反應槽中，讓混合物於加壓及高溫下再次反應以得到反應兩次之產物混合物，將其減壓到壓力低於第二加壓反應槽但高於 1 巴，然後再回收到第一蒸餾塔內，其注入處係低於移取出饋入第二加壓反應槽所用產物混合物之盤但高於該第一蒸餾塔底部，在此氨及醇會再次地從頂端蒸除以得到經過兩次氨及醇去除處理之混合物。

此製法步驟可依所需來重覆；例如，以重覆三到四次最好。關於此點，特佳的製法特徵為：在加壓反應槽內反應，把反應過的混合物減壓，饋入第一蒸餾塔，於第一蒸餾塔中除去氨及醇，取出除去氨及醇之混合物，壓縮且把已除去氨及醇之混合物饋入另一加壓反應槽中，重覆此等步驟一次以上(視串聯之加壓反應槽之數目 n 而定)，以得

到於加壓蒸餾塔底部經過 n 次氨及醇去除處理之產物混合物。 n 為大於 0 之正整數。 n 較佳地為 2 到 10。

一種適當的製法修正為重覆前文所述及定義之步驟 e) 到 g) 一次以上。

一種特殊的製法變化包括使用四個串聯的加壓反應器進行反應及去除氨及醇以得到經過四次氨及醇去除處理之產物混合物。因此，此製法變化的特徵為步驟 e) 到 g) 會多重覆至少兩次以上，使反應係在全部至少四個的串聯加壓反應器中進行。

對於所詳述之製法變化，可以發現到塔柱及反應槽各有特別適合之不同溫度範圍。

舉例來說，加壓蒸餾塔一般且較佳地溫度範圍係在約 50°C 到約 160°C 。確切的溫度典型地係由沸騰系統(其為既存壓力條件的函數)來決定。

反應器的溫度較佳地係在約 $120-240^{\circ}\text{C}$ 的範圍。特別適合地是讓反應器的溫度越來越低，例如每個階段差 $3-15^{\circ}\text{C}$ ，較佳地為 $4-10^{\circ}\text{C}$ ，特佳地為每個階段差 5°C 。如此有利於該反應之選擇性。

增加選擇性的另一種手段還包含讓反應器的體積越來越小。減少反應器體積且增加轉化率類似地可改善選擇性。

如同前面已提到的，宜在加壓蒸餾塔的特定點從塔柱中移取出該產物混合物。關於此點，為了定位(也就是位置的相對性說明)，係採用取出點相對於塔底的距離來描

述。特佳地，於本發明的步驟中根據步驟 c1) 得到之減壓產物混合物在進入加壓反應器進行新的反應以後係在比饋入步驟 c1) 之產物混合物的饋入點更接近蒸餾塔底部的位置饋入。

除了以上所述的變化(其中該 α -羥基羧醯胺與醇類的反應係在除去產物氨之步驟的另一側進行，該等反應係於兩個空間分離但彼此相連的單元中進行)以外，另一種製法修正係讓該反應步驟與去除步驟在同一單元中進行。於此實例中，加壓反應器及加壓蒸餾塔係在單一單元內，且實際上重疊在一起。

在本發明變化中，較佳地在當作反應器之反應性蒸餾塔中觀察到的壓力範圍可在廣大的範圍內變動。本發明一較佳具體例為步驟 a) 到 c) 同時在壓力為 5 巴到 40 巴範圍之反應性蒸餾塔中進行。於一特佳具體例中，其特徵為步驟 a) 到 c) 同時在壓力為 10 巴到 30 巴範圍之反應性蒸餾塔中進行。

於本發明製法之一較佳變化中，該等反應劑的反應係在設計成加壓塔之反應性蒸餾塔內進行，所形成的氨則在反應期間連續地從塔頂蒸除掉。如此一來無需減壓即可用很簡單的方式除去氨且氨還能以高純度回收。另一種特別有利的變化為：於加壓下從塔頂蒸除氨而該醇則透過塔底或經由側流從塔內移除。藉由適當的配置反應性蒸餾塔內的各別作用，即可讓氨及醇立即分離。

關於本發明，於一變化中可採用任何多階段之耐壓型

反應性蒸餾塔，其較佳地宜具有兩或多個個別階段。此等反應性蒸餾器係詳述於步驟 D)，此等蒸餾器可用於羧醯胺與醇的反應。

除去氨的產物混合物含有所需的 α -羥基羧酸酯。爲了進一步分離及純化該酯，於一適當的製法修正中，係把除去氨之產物混合物經由反應性蒸餾塔之塔底取出且饋送到另一蒸餾塔內，於該處醇會從塔頂蒸除且較佳地回收到反應器以得到除去氨及醇之混合物。

爲了從除去氨及醇之混合物中進一步分離及回收 α -羥基羧酸酯，較佳的方法爲：從該另一蒸餾塔底取出除去氨及醇之混合物且饋送到再一蒸餾塔內，於該處把 α -羥基羧酸酯從塔頂蒸除，如此得到的混合物已除去氨、醇及 α -羥基羧酸酯，任意地再經過進一步的純化步驟以後，該混合物可再回收到反應器中。從塔頂得到之 α -羥基羧酸酯產物具有高純度且可例如極有利地送去進行更進一步的反應以製得(甲基)丙烯酸烷酯。

如同大略提到地，該蒸餾裝置較佳地具有至少一個被視爲反應器之區域，其內含有至少一種觸媒。此反應器，如所述般，較佳地位在該蒸餾塔內。

關於本發明，當反應相內的醇有最多 10 重量%，較佳地最多 5 重量%且更佳地最多 1 重量%係透過氣相形式從系統中移除時較有利。此種方式可讓反應特別便宜地進行。

此反應可用例如鹼性觸媒來加速。此等觸媒包括均質

觸媒及異質觸媒。

該均質觸媒包括鹼金屬烷氧化物及鈦、錫及鋁之有機金屬化合物。較佳地為使用鈦烷氧化物或錫烷氧化物，例如四異丙氧化鈦或四丁氧化錫。異質觸媒包括氧化鎂、氧化鈣及前文已說明之鹼性離子交換器。

特別適合用於本發明方法之觸媒為耐水之鑰系化合物。此類型均質觸媒的使用導致令人訝異的結果。“耐水”意指此觸媒在有水情況下仍保有催化能力。因此，本發明之反應可於最多有 2 重量 % 水下進行而不會顯著地損及觸媒的催化活性。關於此點，“顯著”意指該反應之反應速率及 / 或選擇性相較於沒有水之反應減少了最多 50 %。

鑰系元素意指 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 / 或 Lu。較佳地係使用含有鑰之鑰系化合物。

該鑰系化合物較佳地於 25℃ 下對水的溶解度為至少 1 g/l，更佳地為至少 10 g/l。

較佳的鑰系化合物為氧化態 3 價之鹽類。

特佳的耐水鑰系化合物為 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 及 / 或 LaCl_3 。此等化合物可用鹽類形式加到該反應混合物中或者就地形成。

一種特殊的製法變化包括使用含有鈦及 / 或錫及該 α -羥基羧醯胺之可溶性金屬錯合物當作觸媒。

本發明另一種特殊的修正包括使用金屬三氟甲磺酸鹽當作觸媒。於此實例中，所用的金屬三氟甲磺酸鹽較佳

地其該金屬係選自週期表第 1、2、3、4、11、12、13 及 14 族之元素。於此等化合物中，較佳地該金屬三氟甲烷磺酸鹽之金屬為一或多種鑼系元素之金屬。

除了均質性催化作用之較佳變化以外，於某些情況下亦可使用異質觸媒。能順利使用之異質觸媒包括氧化鎂、氧化鈣及鹼性離子交換器等。

舉例來說，較佳地於本發明製法中該觸媒為不溶性金屬氧化物，其含有至少一種選自 Sb、Sc、V、La、Ce、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Si、Sn、Pb 及 Bi 組成之群組的元素。

另一選擇地，較佳地於本發明製法中所用的觸媒為不溶性金屬，其係選自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、In、Bi 及 Te。

典型地，所形成的氨會從反應系統中排放出去，於許多情況下反應係以沸點溫度進行。

醇解釋出的氨可輕易地回收到總製程內。舉例來說，氨可與甲醇反應以形成氫氰酸。此反應詳述於例如 EP-A-0941984。此外，氫氰酸可從氨及甲烷以 BMA 或 Andrussow 製法製得，此等製法詳述於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th 版於 CD-ROM，於 "Inorganic Cyano Compounds"。

於下一個步驟 D) 中，該 α -羥基羧酸烷酯會與(甲基)丙烯酸反應以製得(甲基)丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸。

於本發明再一態樣中， α -羥基羧酸烷酯類可與(甲基)

丙烯酸反應。可用於此目的之(甲基)丙烯酸已為習知且可商業性取得。除了丙烯酸及甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)以外，此等化合物還包括含有取代基之衍生物。適當的取代基包括鹵素如氯、氟及溴，以及烷基(其可含有較佳地 1 到 10 個，更佳地 1 到 4 個碳原子)。此等化合物包括 β -甲基丙烯酸(丁烯酸)、 α,β -二甲基丙烯酸、 β -乙基丙烯酸，及 β,β -二甲基丙烯酸。較佳地為丙烯酸及甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)，特佳地為甲基丙烯酸。

可用於此目的之 α -羥基羧酸烷酯為習知，該酯之醇基較佳地含有 1 到 20 個碳原子，更佳地為 1 到 10 個碳原子且再佳地為 1 到 5 個碳原子。較佳的醇基係衍生自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，尤其是正丁醇及 2-甲基-1-丙醇、戊醇、己醇及 2-乙基己醇，特佳地為甲醇及乙醇。

轉酯化所用之 α -羥基羧酸烷酯之酸基團較佳地係衍生自(甲基)丙烯酸，其係把 α -羥基羧酸脫水製得。當例如使用甲基丙烯酸時，可採用 α -羥基異丁酸酯。當例如使用丙烯酸時，較佳地宜採用 α -羥基異丙酸。

所用的 α -羥基羧酸烷酯較佳地為 α -羥基丙酸甲酯、 α -羥基丙酸乙酯、 α -羥基異丁酸甲酯及 α -羥基異丁酸乙酯。

除了反應劑以外，反應混合物還可含有其他成份，例如溶劑、觸媒、聚合抑制劑及水。

該烷基羥基羧酸酯與(甲基)丙烯酸之反應可用至少一種酸或至少一種鹼來催化。可使用均質或異質觸媒。特別適合的酸性觸媒為無機酸(例如硫酸或氫氯酸)及有機酸如

硫酸(尤其是對-甲苯磺酸)以及酸性陽離子交換器。

特別適合的陽離子交換樹脂尤其包括了含有磺酸之苯乙烯-二乙烯苯聚合物。特別適合之陽離子交換樹脂可為購自 Rohm & Haas 公司商標名 Amberlyst®之產品或購自 Lanxess 公司商標名 Lewatit®之產品。

觸媒的濃度較佳地為 1-30 重量%，更佳地為 5 到 15 重量%，以所用 α -烷基羥基羧酸酯及所用(甲基)丙烯酸之總量為基礎計。

較佳的聚合抑制劑包括吩噻嗪、第三丁基兒茶酚、氫醌單甲醚、氫醌、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(tetramethylpiperidinoxyl)(TEMOL)或其混合物；於某些情況下此等抑制劑之有效性可用氧來促進。該等聚合抑制劑之濃度可在 0.001 到 2.0 重量%之範圍，較佳地為 0.01 到 0.2 重量%之範圍，以所用 α -烷基羥基羧酸酯及所用(甲基)丙烯酸之總量為基礎計。

該反應較佳地係於溫度 50℃ 到 200℃ 之範圍，較佳地為 70℃ 到 130℃，尤其是 80℃ 到 120℃，且最佳地為 90℃ 到 110℃ 之範圍下進行。

視反應溫度而定，反應可在減壓或加壓下進行。反應較佳地係在壓力 0.02-5 巴下，尤其是 0.2-3 巴下，更佳地係在 0.3 到 0.5 巴下進行。

(甲基)丙烯酸對 α -羥基羧酸烷酯之莫耳比例較佳地係在 4:1 到 1:4 之範圍，尤其是 3:1 到 1:3 之範圍，且更佳地係在 2:1 到 1:2 之範圍。

選擇性較佳地至少 90%，更佳地為 98%。該選擇性係定義成所形成之(甲基)丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸之總量對被轉化之 α -羥基羧酸烷酯及(甲基)丙烯酸之總量的比率。

於本發明之特定態樣中，轉酯化可於存在水下進行。水含量的範圍較佳地為 0.1-50 重量%，更佳地為 0.5-20 重量%且最佳地為 1-10 重量%，以所用 α -羥基羧酸烷酯之重量為基礎計。

令人驚訝地加入少量水可讓反應之選擇性提高。雖然加入水，不過甲醇之形成仍保持很低。當水的濃度為 10 到 15 重量%(以所用 α -羥基羧酸烷酯之重量為基礎計)，於反應溫度 120°C 且反應時間或停留時間為 5 到 180 分鐘時只有低於 5 重量%之甲醇形成。

轉酯化可批次或連續進行，較佳地為連續製程。轉酯化時，較佳地宜從反應劑中移除掉產物以偏移反應平衡。

轉酯化的時間視所用莫耳質量及反應溫度而定，且此等參數的範圍廣大。該 α -羥基羧酸烷酯以(甲基)丙烯酸進行轉酯化之反應時間較佳地係在 30 秒到 15 小時之範圍，更佳地為 5 分鐘到 5 小時且最佳地為 15 分鐘到 3 小時。

於連續製程中，停留時間較佳地為 30 秒到 15 小時，更佳地為 5 分鐘到 5 小時，且最佳地為 15 分鐘到 3 小時。

從 α -羥基異丁酸甲酯來製備甲基丙烯酸甲酯時，溫度較佳地為 60 到 130°C，更佳地為 80 到 120°C 且最佳地為 90 到 110°C。壓力範圍較佳地為 50 到 1000 毫巴，更

佳地為 300 到 800 毫巴。甲基丙烯酸對 α -羥基異丁酸甲酯之莫耳比例較佳地係在 2:1-1:2，尤其是 1.5:1-1:1.5 之範圍。

於一特佳具體例中，該轉酯化反應係於蒸餾器中進行。於此例中，該觸媒可於蒸餾器的任何區域加入。舉例來說，觸媒可位於底部區域或塔柱區域。不過，此等反應劑應該要與該觸媒接觸。此外，還可在蒸餾器一處個別區域供應觸媒，於這種情況下該區域會與蒸餾器的其他區域如底部及/或塔柱相連。此種個別地設置觸媒供應區的方式較佳。

此一較佳具體例令人訝異地能成功地增進該反應之選擇性。關於此點，應加以強調地可於蒸餾塔內各別地調整反應壓力。此舉可在無需對應地提高反應時間及停留時間下讓沸點溫度維持很低。此外，反應溫度可在廣大範圍內作變動。如此可讓反應時間縮短。還有，觸媒體積可依需要作選擇而無需考慮該塔的幾何性。再者，還可以例如再加入其他反應劑。所有這些措施都可以提高選擇性及生產率，還能達到令人驚訝的加乘效果。

於此製法中，係把該 α -羥基羧酸烷酯(例如 α -羥基異丁酸甲酯)饋送到蒸餾器。此外，還把(甲基)丙烯酸(例如甲基丙烯酸)引入該蒸餾器內。該蒸餾條件較佳地係設定成只會有一種產物透過蒸餾排出蒸餾器，第二種產物則會留在底部且從該處連續地移取出來。當使用低碳數的醇類(尤其是乙醇或甲醇)時，較佳地係藉著蒸餾作用從反應混

合物中移取出該(甲基)丙烯酸烷酯。該等反應劑會循環往復地通過觸媒區域。如此一來可持續地形成(甲基)丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸。

蒸餾器的較佳具體例係概略地示於第 1 圖。該等反應劑可經由一條共同管線(1)或者各別地經由兩條管線(1)及(2)來引入該蒸餾塔(3)。該等反應劑較佳地係經由分離管線來加入。該等反應劑可於同樣階段或者於任何位置加到塔內。

反應劑之溫度可於進料器內藉著熱交換器來調整，此目的需要之單元在第 1 圖中並沒有顯示。於一較佳變化中，該等反應劑係各別計量地供應給該塔，沸點較低的成份係在饋入高沸點化合物之位置更低的地方計量供給。於此等情況下，低沸點成份較佳地係以蒸氣形式加入。

於本發明，可使用含有兩或多個個別階段之多級蒸餾塔(3)。本發明之個別級數的數目為盤式塔之盤的數目或者在規則結構化填充塔或不規則填充塔之例中則為理論性平板的數目。

含盤之多級蒸餾塔的實例包括例如泡罩盤式、篩盤式、穴罩盤式(tunnel-cap tray)、閘盤式、狹縫盤式、狹縫篩盤式、泡罩篩盤式、噴射盤式、離心盤式蒸餾塔；不規則填充之多級蒸餾塔有例如 Raschig 環式、Lessing 環式、Pall 環式、Berl 鞍式、Intalox 鞍式；規則結構填充之多級蒸餾塔有例如 Mellapak (Sulzer)、Rombopak(Kühni)、Montz-Pak(Montz)，及具有觸媒袋之規則結構填充之蒸餾

塔例如 Kata-Pak。

類似地亦可使用含有盤區域、不規則填充區域或規則結構填充區域之組合的蒸餾塔。

蒸餾塔(3)可配備有內部構件。該塔較佳地含有凝結蒸氣之冷凝器(12)及底蒸發器(18)。

該蒸餾裝置最好含有至少一個此後稱為反應器之區域，其內提供至少一種觸媒。此反應器可在該蒸餾塔內。不過，此反應器較佳地係安置在塔(3)外的個別區域，一種此等較佳具體例係詳細示於第 1 圖。

爲了在個別反應器(8)內進行該轉酯化反應，較佳地係在塔內藉由收集器來收集一部份向下流動的液相且將其送出塔外當作子液流(4)。該收集器的位置係根據各別成份於塔柱內濃度分佈特性來決定。該濃度分佈特性可藉由溫度及/或回流來調節。該收集器的位置較佳地係使得導引到塔柱外的液流能含有兩種反應劑，更佳地該等反應劑的濃度夠高，且最佳地該酸:酯的莫耳比爲 1.5:1 至 1:1.5。此外，可於蒸餾塔內的不同位置提供複數個收集器，於此種情況下移出之反應劑的份量可用來調整該莫耳濃度比率。

還可把另一種反應劑例如水計量供應給被引導到塔外之液流，以調整交叉-轉酯化反應中之酸/酯產物比或提高選擇性。水可經由管線(第 1 圖未顯示)從外部饋入或從相分離器(13)饋入。富含水之液流(5)之壓力可藉由增壓裝置(6)例如泵來提高。

壓力增加可減少或預防液流在反應器(例如固定床反

應器)內形成。此可讓反應物均勻流經反應器且濕潤觸媒粒子。可把該液流導經熱交換器(7)且調整反應溫度。該液流可視需要被加熱或冷卻。還可透過反應溫度調整酯對酸之產物比。

轉酯化反應係在固定床反應器(8)內之觸媒上進行。通過反應器的流動可為往下或往上。反應器輸出流(9)含有產物及特定量之未轉化反應劑，反應器廢物流內多種成份之含量將視停留時間、觸媒質量、反應溫度及反應劑比率及水添加量而定，該輸出流(9)先通過熱交換器(10)且調整成有利於導引到該蒸餾塔之溫度。較佳地係把溫度設定成相當於蒸餾塔內引入該液流處之溫度。

離開反應器之液流回到塔柱的位置可在反應器進料取出位置的上方或下方，不過較佳地係位於上方。在回流到該塔柱以前，該液流可透過閥(11)壓縮，較佳地建立與該塔柱同樣大小之壓力。關於此點，蒸餾塔較佳地具有較低壓力。此種構型提供的優點為欲分離成份之沸點較低，因此蒸餾可在較低溫度下進行，因而能節省能量且較不耗費熱能。

然後於蒸餾塔(3)中分離出產物混合物。該低沸點物(較佳地為轉酯化形成之酯類)係經由頂端移除。該蒸餾塔運作的方式較佳地係使得於固定床反應器上游添加的水可被移出當作頂產物。於頂端移出的蒸氣流於冷凝器(12)凝結且而後於傾析器(13)分離成水相及含-產物酯相。水相經管線(15)排放到處置區(workup)或全部或部份經由管線

(17)流回反應中。含酯相之液流部份以回流(16)經由管線(14)導引回塔柱或者部份從蒸餾器中排掉。高沸點物(較佳地為交叉-轉酯化形成的酸)則成為底流(19)從管柱排出。

從該反應製得之 α -羥基羧酸(例如羥基異丁酸)可用習知方式於進一步的步驟E)脫水。一般來說，該 α -羥基羧酸(例如 α -羥基異丁酸)係於存在至少一種金屬鹽類(例如鹼金屬及/或鹼土金屬鹽類)於溫度160-300°C範圍內，較佳地200到240°C的範圍內加熱，以製得該(甲基)丙烯酸及水。適當的金屬鹽類包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鎂、亞硫酸鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸氫鈉、醋酸鈉、醋酸鉀及磷酸二氫鈉。

該 α -羥基羧酸之脫水作用較佳地係於壓力0.05巴到2.5巴，更佳地於0.1巴到1巴的範圍下進行。

該 α -羥基羧酸之脫水作用係述於例如DE-A-176 8253號。

如此製得的(甲基)丙烯酸可回過頭用來製造(甲基)丙烯酸烷酯。此外，(甲基)丙烯酸為商業產物。令人驚訝地，用來製備(甲基)丙烯酸烷酯之製法可依此類似地用來製備(甲基)丙烯酸，於這種情況下該(甲基)丙烯酸烷酯對(甲基)丙烯酸之產物比可藉由 α -羥基羧酸烷酯轉酯化反應中水的濃度及/或反應溫度來輕易地調節。

本發明而後將參考實施例及比較例來詳細說明。

比較例 1

於燒杯中，把 800 g 水加熱到 60℃。攪拌，好讓 3.27 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解。於溶液中緩緩地加入 100 g 市售二氧化錳，其 BET 表面積為約 230 m^2/g 且 ICDD 結構編號為 44-0141，其 X-光光譜(XRD)在 32°到 42°的範圍有強度最大的反射。把得到的組成物於 60℃下攪拌 2 小時。接著，除去二氧化錳且於 110℃下脫水乾燥。乾觸媒於 X-光螢光光譜(XFA)下之 Zr/Mn 原子數比為 0.008。

於反應器中，丙酮氰醇、水及丙酮之混合物係用上述之二氧化錳觸媒於溫度 60℃及標準壓力下反應。將反應混合物攪拌。該丙酮氰醇/丙酮/水等成份之混合比例為 1/1.5/15。觸媒的載入量為每小時每 g 觸媒載入約 0.32 到 0.36 g 丙酮氰醇。

加到該觸媒之反應混合物的 pH 值為約 4.1。此外，讓每分鐘 100 ml 空氣以約 1 巴的壓力流過該反應混合物，且觸媒量為約 50 g。此實驗達到的觸媒壽命為約 8 天，壽命係定義成轉化率跌到原始轉化率之 50%以下的時間。

比較例 2

基本上係重覆實施例 1，惟加到觸媒之反應混合物的 pH 值為 9.3。於此實例中，該 pH 值係藉由加入 LiOH 來調整。此外，以氮氣取代空氣流經該反應混合物。此實驗達到的觸媒壽命為約 9 天。

實施例 1

基本上係重覆實施例 1，惟加到觸媒之反應混合物的 pH 值為 9.3。於此實施例中，該 pH 值係藉由加入 LiOH 來調整。

此實驗達到的觸媒壽命為約 32 天。

實施例 2

基本上係重覆實施例 1，惟 pH 值係使用 KOH 來調整。此實驗達到的觸媒壽命為約 25 天。

比較例 3

於滴流床反應器中，丙酮氰醇、水及丙酮之混合物係於 50°C 溫度標準壓力下用市售的 MnO_2 觸媒來反應，該觸媒已被壓縮成顆粒，BET 表面積為約 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ，ICDD 結構編號為 44-0141 且其 X-光光譜 (XRD) 在 32° 到 42° 的範圍有強度最大的反射。該丙酮氰醇 / 丙酮 / 水等成份之混合比例為 1/1.5/6。觸媒的載入量為每小時每 g 觸媒載入約 1.55 到 1.60 g 丙酮氰醇。

加到該觸媒之反應混合物的 pH 值為約 4.1。此外，使用壓力約 1 巴、每分鐘約 300 ml 之空氣，觸媒量為約 50 g。此實驗達到的觸媒壽命為約 26 天。

實施例 3

基本上係重覆比較例 3，惟加到觸媒上之反應混合物

的 pH 值為 9.3。於此實例中，該 pH 值係藉由加入 LiOH 來調整。

此實驗達到的觸媒壽命為約 58 天。

比較例 4

基本上係重覆比較例 2，惟該 pH 值係用二乙胺來調整。觸媒壽命為約 5 天。此比較例顯示使用胺會有不利的影響。

【圖式簡單說明】

第 1 圖概略地顯示蒸餾器的較佳具體例。

【主要元件符號說明】

- (1)：管線
- (2)：管線
- (3)：蒸餾塔
- (4)：子液流
- (5)：液流
- (6)：增壓裝置
- (7)：熱交換器
- (8)：固定床反應器
- (9)：輸出流
- (10)：熱交換器
- (11)：閥

(12)：冷 凝 器

(13)：相 分 離 器

(14)：管 線

(15)：管 線

(16)：回 流

(17)：管 線

(18)：底 蒸 發 器

(19)：底 流

五、中文發明摘要

發明之名稱：藉於包括二氧化錳的觸媒存在下水解腈類而製造羧醯胺的方法

本發明係關於藉著於包括二氧化錳的觸媒存在下水解腈類而製造羧醯胺的方法，其中加到該包括二氧化錳的觸媒之反應混合物之 pH 值在 6.0 到 11.0 之範圍且該水解作用係於存在氧化劑下進行。

本發明還進一步地關於一種製備(甲基)丙烯酸烷酯之方法，該方法含有如上所述方法之步驟。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Process for preparing carboxamides by hydrolysing carbonitriles in the presence of a catalyst comprising manganese dioxide

The present invention relates to a process for preparing carboxamides by hydrolysing carbonitriles in the presence of a catalyst comprising manganese dioxide, wherein the reaction mixture added to the catalyst comprising manganese dioxide has a pH in the range of 6.0 to 11.0 and the hydrolysis is performed in the presence of an oxidizing agent.

The present invention further relates to a process for preparing alkyl (meth)acrylates, the process having a hydrolysis step according to the process described above.

十、申請專利範圍

1.一種於包括二氧化錳之觸媒存在下水解腈類來製造羧醯胺之方法，其特徵為加到該包括二氧化錳的觸媒之反應混合物之 pH 值係在 6.0 到 11.0 之範圍且該水解作用係於存在氧化劑下進行。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用氧化劑為含氧氣體。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該氣體含有分子氧 (O_2) 或臭氧 (O_3)。

4.如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中該氣體含有 50 到 98 體積 % 惰性氣體及 2 到 50 體積 % 分子氧 (O_2)。

5.如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中所用之含氧氣體的濃度範圍以 1 kg 包括二氧化錳之觸媒為基礎計為 10 到 1000 公升/小時。

6.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中加到該包括二氧化錳的觸媒之反應混合物之 pH 值係在 6.5 到 10.0 之範圍。

7.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該 pH 值係藉著加入氫氧化物或氧化物來調整。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中不使用胺來調整該 pH 值。

9.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中於加到該包括二氧化錳的觸媒之反應混合物中胺的比率最多為 0.001 重量 %。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水解作用係於存在鋰離子下進行。

11.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該 pH 值係藉著加入氫氧化鋰來調整。

12.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒有至少 50 重量 %實驗式為 MnO_x 之二氧化錳，其中 x 係在 1.7 到 2.0 之範圍。

13.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒含有至少一種促進劑，其係選自 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、Ga、In、Ge、Sn 及 Pt。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒含有 0.01 到 10 重量 %促進劑。

15.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒之比表面積係在 50 到 1000 m^2/g 之範圍。

16.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該方法中所用的腈為 α -羥基腈。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該 α -羥基腈為 2-羥基-2-甲基丙腈或 2-羥基丙腈。

18.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水解反應係於存在羰基化合物下進行。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該羰基化合物之濃度範圍係每莫耳腈有 0.1 到 6 莫耳。

20.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中水對腓之莫耳比例係在 0.5:1 到 25:1 之範圍。

21.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水解反應係在溫度 10 到 150℃ 的範圍下進行。

22.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水解反應係在壓力 0.1 巴到 10 巴的範圍下進行。

23.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水解反應係在滴流床反應器(trickle bed reactor)中進行。

24.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒以粉末測得之 X-光光譜(XRD)在 32°到 42°的範圍有一反射。

25.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包括二氧化錳的觸媒含有

0.0 到 25 重量 % SiO_2 ；

0.1 到 10 重量 % K_2O ；

0.0 到 5 重量 % ZrO_2 ；及

75 到 99 重量 % MnO_2 。

26.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該腓係於存在鹼性觸媒下讓酮或醛與氫氰酸反應來製得。

27.如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該鹼性觸媒為一種鹼金屬氫氧化物，所選用之鹼金屬氫氧化物之用量係使得用於水解之反應混合物的 pH 值在 6.0 到 11.0 的範圍。

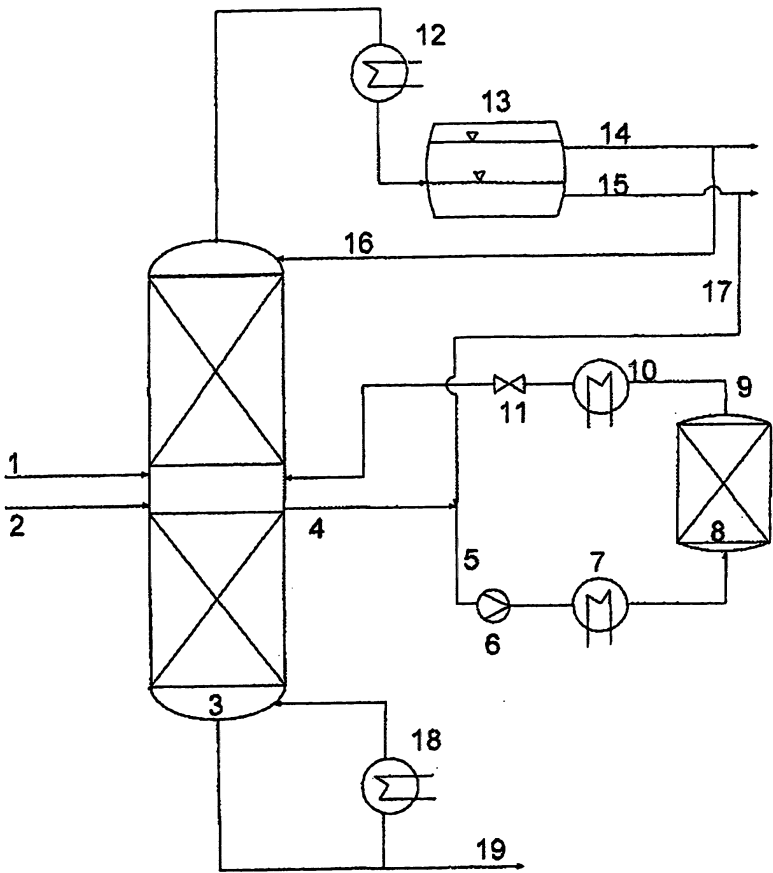
圍。

28. 一種製備(甲基)丙烯酸烷酯之方法，其特徵為該方法具有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之水解步驟。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該方法包含以下步驟：

- A) 使至少一種羰基化合物與氫氰酸反應來形成至少一種氰醇；
- B) 水解該氰醇或該等氰醇以形成至少一種 α -羥基羧醯胺；
- C) 醇解該 α -羥基羧醯胺或該等 α -羥基羧醯胺以製得至少一種 α -羥基羧酸烷酯；
- D) 用(甲基)丙烯酸來把該 α -羥基羧酸烷酯或該等 α -羥基羧酸烷酯轉酯化以形成至少一種(甲基)丙烯酸烷酯及至少一種 α -羥基羧酸；
- E) 把該 α -羥基羧酸或該等 α -羥基羧酸脫水以形成(甲基)丙烯酸。

30. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其係製得甲基丙烯酸甲酯。



第1圖

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：管線，2：管線，3：蒸餾塔，
4：子液流，5：液流，6：增壓裝置，
7：熱交換器，8：固定床反應器，
9：輸出流，10：熱交換器，11：閥，
12：冷凝器，13：相分離器，14：管線，
15：管線，16：回流，17：管線，
18：底蒸發器，(19)：底流。

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