

發明專利說明書**公告本**

850139

(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：95117523

※申請日期：95年05月17日

※IPC分類：C07C 67/02, 67/54,

一、發明名稱：

67/20, 57/04,

(中) 用以製備(甲基)丙烯酸烷酯之方法

67/48

(英) Process for the production of alkyl (meth)acrylates

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 羅恩有限兩合公司

(英) ROHM GMBH & CO. KG

代表人：(中) 1. 雷納 塔伯納 2. 麥可 高茲契特

(英) 1. TEUBNER, RAINER 2. GOTTSCHALK, MICHAEL

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 6 人)

1. 姓名：(中) 喬琛 艾克曼

(英) ACKERMANN, JOCHEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 亞歷山大 梅

(英) MAY, ALEXANDER

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 優多 葛洛普

(英) GROPP, UDO

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 赫曼 賽吉特

(英) SIEGERT, HERMANN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 柏恩德 沃格
(英) VOGEL, BERND
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 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 ; 2005/05/20 ; 102005023975.7 有主張優先權

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 柏恩德 沃格
(英) VOGEL, BERND
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 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 ; 2005/05/20 ; 102005023975.7 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法。

【先前技術】

丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯（往後一律合稱為（甲基）丙烯酸酯）被發現其用途之主要領域在於製備聚合物以及與其他可聚合之化合物一起製備共聚物。

甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯，對建基於甲基丙烯酸之各式各樣專業性酯類而言，額外地為一主要之單體，上述之專業性酯類係藉以對應之醇類進行轉酯化作用而製得者。

現今，甲基丙烯酸甲酯（MMA）及甲基丙烯酸主要係藉用氫氰酸及丙酮作為起始物，透過以中間產物姿態形成之丙酮合氰化氫（ACH）而加以製備。

使用除了 ACH 以外之起始原料的進一步方法乃被述及於相關之專利文獻，且同時業已以生產之規模被落實。在 C-4 為基底之原料，例如異丁烯或第三丁醇目前乃被用作反應物，彼透過眾多過程步驟被轉化成所需之甲基丙烯酸衍生物。

廣泛研究之一額外主題業已是將丙烯用作一基本原料，在此場合中，甲基丙烯酸係以中度收率，經由氫碳化（成異丁酸）步驟及去氫性氧化步驟而獲得。

如眾所週知，可於工業製程中，起用乙烯及 C-1 單元

(2)

，例如一氧化碳為起始物而獲得之丙醛或丙酸可被用作基本原料。在這些製程中，以甲醛進行之醇醛縮合反應乃將於原地形成之 β -羥基羰基化合物，於脫水反應下轉化成對應之 α,β -未飽和化合物，製造甲基丙烯酸及其酯類之一般製程的總論可見述於文獻，例如 Weissermel, Arpe "Industrielle organische Chemie" [Industrial organic chemistry], VCH, Weinheim 1994, 4th edition, p. 305 ff or Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Vol. 15, page 357。

如所週知，依據 ACH 並且在反應之第一步驟（認知為醯胺化反應）內使用高濃度硫酸（約 100%重 H_2SO_4 ）之工業方法係於約 $80^\circ C$ 至約 $110^\circ C$ 間之溫度下達成。

此類方法之一代表性製程乃如，US Patent 4,529,816，其中，醯胺化反應係以 $ACH : H_2SO_4$ 由約 1 : 1.5 至 1 : 1.8 之莫耳比率於大約 $100^\circ C$ 之溫度達成。此方法之相關性製程步驟乃為：a) 醯胺化反應；b) 轉化作用；以及 c) 酯化反應。

於醯胺化反應中，由反應獲得之主要產物係 $SIBAm =$ 磺酸氧基- α -羥基異丁醯胺硫酸氫鹽以及 $AMM \cdot H_2SO_4 =$ 甲基丙烯酸醯胺硫酸氫鹽。彼等係以溶解於過剩之硫酸的方式存在。此外， $HIBAm \cdot H_2SO_4 = \alpha$ -羥基異丁醯胺硫酸氫鹽亦於一典型之醯胺化溶液內獲得，其收率依據 ACH 計為 $<5\%$ 。在或多或少完全之 ACH 轉化反應中，本身為非常選擇性之核醯胺化過程以大約 96-97%之收率（=述及之中間產

(3)

物之總和) 進行。

然而，於該步驟內以不足取之量形成之副產物乃為一氧化碳、丙酮、丙酮之碳化產物以及丙酮與各式各樣中間體之環縮合產物。

HIBAm 以及 SIBAm 在醯胺化作用混合物內所佔之比率亦取決於所用之硫酸內之水含量。當，舉例來說，97% 重硫酸（依據 ACH 計為 1.5 當量）被使用時，約 25% 重 HIBAm 形成，且不再選擇性地及完全地反應以轉化成 MMA。由於在 90°C ~ 110°C 溫度下進行醯化反應會留下相對高水含量，此現象導致相對高比例之 HIBAm，它可藉傳統轉化反應轉化成標的中間體 MAA，但此轉化反應僅為相對非選擇性。

轉化之目標乃為 SIBAm 及 HIBAm 之實質上完全轉化成 MAA，此轉化反應係於 β -脫除硫酸下進行（於充當溶劑之過剩硫酸內）。

於轉化反應之過程步驟中，HIBAm、SIBAm 及 MAA（各以硫酸氫酯之形成存在）之硫酸（無水）溶液乃於 140°C - 160°C 間之高溫下，及約 10 分鐘以下之逗留時間起反應。

此程序之轉化混合物的特徵在於高過剩量之硫酸以及主要產物 $\text{MAA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 之存在，此主要產物在溶液中之濃度為約 30-35% 重（取決於過量使用之硫酸）。

在或多或少完全之 $\text{SIBAm} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 反應中，轉化反應步驟係於 $\text{MAA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 收率為約 94-95% 下進行。若加上

(4)

因前述到反應而於醃胺化作用內造成之損失，則只有 90-92% MAA (依據 ACH) 可用於隨後之酯化成甲基丙烯酸甲酯 (MMA)，彼係所需之產物。

由於嚴苛之反應條件，於此製程步驟內形成之副產物係可觀量之由中間產物相互間所形成之縮合及加成產物。

酯化之目標乃為 $\text{MMA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 之轉化成 MMA 的實質完全反應。酯化反應係藉將由水及甲醇構成之一混合物加至 MMA-硫酸溶液內而進行，並於至少部份透過形成充當中間體之甲基丙烯酸 (MA) 之方式進行。此反應可於加壓或周圍壓力下運作。

典型上，轉化溶液之水解/酯化係於 $90^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$ 間之溫度經一個小時以上之反應時間下進行，於焉提供形成之 MMA，MA 及硫酸氫銨等之硫酸溶液。

於游離之硫酸存在下呈獻之反應條件導致甲醇選擇率在此步驟內僅為約 90% 以下，且二甲醚乃藉甲醇之縮合作用而以副產物姿態形成。

在或多或少完全之 $\text{MAA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 反應中，酯化反應進行之結果，MMA 之收率依據所用之 MAA 計為 98-99% (MA+MMA 之總選擇率)。若加上於醃胺化作用內造成之損失及因前述之副反應所造成之轉化反應內的損失，則人們可在所有階段內，於整體製程中，於最適之反應內達成最大之 MMA 90% 收率 (依據 ACH)。

除了前述製程帶來之不良總收率以外 (特別在生產規模上，此製程乃與可觀量之廢物及廢氣形成有關聯)，此

(5)

製程又帶來下列之缺點：巨大之超化學計量硫酸業已被使用。由含有硫酸氫銨及硫酸之製程酸（此酸係於一硫酸接觸工廠內再生），焦油樣、固體縮合產物額外地分離出來，並防止製程酸之無麻煩輸送，且必須以可觀之成本及不方便狀態下加以移除。

由於 US Patent 4,529,816 之前述製程會帶來重大之收率損失，因此有關如何於水之存在下醯胺化及水解 ACH 之議題上有人提出一些意見，於此案例中，分子單元內之羥基官能基至少在反應之第一步驟內被保留。

有關於水之存在下進行另一可行之醯胺化作用之這些提議係通往 2-羥基異丁酸甲酯（=MHIB）之形成或 2-羥基丁酸（=HIBAC）之形成，至於形成何者則取決於醯胺化作用係於甲醇之存在下或無甲醇之情況下進行。

2-羥基異丁酸係用於製備甲基丙烯酸及衍生自彼之甲基丙烯酸酯，特別是甲基丙烯酸甲酯之中間產物。

以 ACH 為起始物而用於製備 2-羥基異丁酸（特別是 2-羥基異丁酸甲酯）之進一步另一可行方法乃述及於 JP Hei-40193845 內。於 JP Hei-4-193845 內，ACH 先是於低於 60°C 之溫度，以 0.8 至 1.25 當量硫酸，於少於 0.8 當量水之存在下被醯胺化，接著於大於 55°C 之溫度，與大於 1.2 當量之醇類（特別是甲醇）起反應，以得 MAIB。該 JP 未提到對反應基料穩定之黏度-降低介質之存在。

此製程之缺點及問題乃為工業落實，此係由於於反應終結時極端之黏度形成所造成。

(6)

藉脫水作用，將 MHIB 利用及轉化成甲基丙烯酸之方法乃述及於專利文獻內。

舉例來說，於 EP 0 429 800 內，MHIB 或由 MHIB 與一對應之 α 或 β -烷氧基酯類所構成之一混合物乃於氣相內，於充當輔進料之甲醇的存在下，於由晶狀鋁矽酸鹽及一混合型摻雜物（此摻雜物係由第一，一鹼金屬元素以及第二，一貴重金屬所構成）所組成之一多相式觸媒上起反應。即使觸媒之轉化作用及選擇性至少在反應開始時非常好，但觸媒會隨著反應時間之延長而遭受激烈之鈍化作用，此與收率降落有關聯。

類似之方法乃被 EP 0 941 984 所遵循，其中，MHIB 之氣相脫氫作用乃以 MMA 合成之一亞步驟的方式被述及，此脫氫作用係於由承載在 SiO_2 上之磷酸的一種鹼金屬鹽所構成之觸媒的存在下進行。然而，該多階段製程從總體而言很複雜，涉及增溫，因此需要昂貴之裝備於亞步驟內，但回報之收率卻不能令人滿意。

除了前述之研究（針對 MHIB 及相關之酯類，於氣相內脫水成對應之 α - β -未飽和甲基丙烯酸化合物）以外，亦出現一些針對於液相內使反應進行之提議。

以 2-羥基異丁酸為起始物來製備 MA 之情事乃述及於，例如，US 3,487,101 內，在此，以 2-羥基異丁酸為起始物，於液相內來進行各式各樣甲基丙烯酸衍生物之製備的特徵乃在於涉及由 HIBAc 形成甲基丙烯酸之反應係於 180°C - 320°C 間之高溫下，於高沸點酯類（例如鄰苯二甲酸二

(7)

甲酯)及內酐(例如鄰苯二甲酐)之存在下進行。依照此專利在 HIBAc 轉化率 >90%時,乃獲致約 98%MA 選擇率。有關液體觸媒之長期穩定性,特別是所用之酐類的耗盡的資訊則未出現。

JP 18047/1985 亦敘述 MHIB 於高濃度硫酸(90-100%重)之存在下進行脫水反應。此場合中之缺點是硫酸之高輸入量以及大量硫酸水液之不可避免的生成,該硫酸水液係於涉及由 MHIB 脫去水之反應過程中生成。由於廢酸量之存在,以製程並不具有任何經濟重要性。

DE-A 1 191 367 係關於以 2-羥基異丁酸為起始物,於液相內製備甲基丙烯酸,其特徵在於:由 HIBAc 形成甲基丙烯酸之反應係於聚合抑制劑(例如銅粉)之存在下以及於由金屬鹵化物與鹼金屬鹵化物所構成之觸媒混合物的存在下,於 180-220°C 間之溫度進行。依照此專利,MA 選擇率 >99%係在 HIBA 轉化率 >90%之情況下達成。最好之結果係於使用由溴化鋅及溴化鋰所構成之觸媒混合物時所獲得。眾所周知,於高溫下使用含有鹵化物之觸媒會使得待使用之材料接受嚴格之規定,而有關於餾出物內滲雜鹵化之副產物的這些問題亦發生在工廠之下游部件。

EP 0 487 853 敘述以丙酮合氰化氫為起始物來製造甲基丙烯酸,其特徵在於:於第一步驟內,ACH 乃與水,於中等溫度下,於多相水解觸媒之存在下起反應,於第二步驟內,2-羥基異丁醯胺乃與甲酸甲酯或甲醇/一氧化碳起反應以形成甲醯胺及羥基異丁酸甲酯,及,於第三步驟內,

(8)

MHIB 乃於雜相離子交換樹脂之存在下，被水解成羥基異丁酸，以及，於第四步驟內，HIBAc 乃藉於液相內，於高溫下，於可溶性金屬鹽之存在下起反應而脫水，以 HIBAc 為起始物所達成之甲基丙烯酸之製備乃在大約 99% 之高轉化率之情況下被描述，此轉化率或多或少為定量選擇率。由於需要多重反應步驟，且亦需要立即單離個別中間體，特別是個別製程步驟須在增溫下進行，使得製程變得複雜，於焉不經濟。此外，甲醯胺必需加以使用，而該化合物在許多場合中被認定為必須以一昂貴之手法加以處理之非所欲副產物。

DE-A 1 768 253 敘述藉使 α -羥基異丁烯酸脫水以製備甲基丙烯酸之方法，其特徵在於使 HIBAc 於液相內，於至少 160°C 之溫度下，於一由 α -羥基異丁酸之一金屬鹽所構成之脫水觸媒的存在下起反應。特別適合於此場合內者乃為 HIBAc 之鹼金屬及鹼土金屬鹽，彼等係於 HIBAc 熔融物內，藉於適宜之金屬鹽起反應而就地形成。依照此專利，高至 95% MA 收率（依照 HIBAc）乃被述及，而連續步驟所用之進料則由 HIBAc 及大約 1.5% 重之 HIBAc 的鹼金屬鹽所構成。

RU 89631 乃關於以 2-羥基異丙酸為起始物，藉於水相內，脫去生成之水而製備甲基丙烯酸之一種方法，其特徵在於反應係於無觸媒之情況下，於 200°C - 240°C 高溫時所呈現之壓力下，使用 HIBAC 之水溶液（高達 62% 重 HIBAc 之水溶液）而進行。

(9)

亦為眾知的是 2-羥基異丁酸可由丙酮合氰化氫 (ACH) 開始，於礦物酸之存在下，藉水解其腓官能基而製得 (見 J. Brit. Chem. Soc. (1930) ; Chem. Ber. 72 (1939), 800)。

此類製程之一代表性製程乃為，例如，日本專利公開公報 (Japanese patent publication) 昭 63-61932，其中，ACH 乃在一二階段製程內被水解成 2-羥基異丁酸。於此製程中，ACH 起先乃於 0.2-1.0mol 水及 0.5-2 當量硫酸之存在下起反應以形成對應之醯胺鹽。即使在此步驟內，人們需要使用低濃度水及硫酸來獲致良好收率，短反應時間及少量廢製程酸，由於反應分批之高黏度，特別是於反應時間終止時所造成之醯胺化混合物的可攪拌性，重大之問題仍存在。

當水之莫耳量增加以確保低黏度時，反應變得十分緩慢，且副反應發生，特別是 ACH 分裂成內酮及氫氰酸反應物，二者進一步於反應條件下起反應而生成隨後之產物。依照日本專利公開公報昭 63-61932 之初步評論，增加溫度不會使得反應混合物之黏度因為降低獲得控制且不會使得對應之反應分批變得可以攪拌，但結果卻是：即使在中度溫度下，副反應嚴重地增加，此現象最終彰顯其本身僅帶來中度之收率 (見比較例)。

當使用會確保選擇性反應之低溫 $<50^{\circ}\text{C}$ 時，於反應時間終結時醯胺鹽 (它於反應條件下很難溶解) 濃度之增加起先導致難於攪拌之懸浮液之形成，最後則導致反應分批

(10)

之完全固化。

於日本專利公開公報昭 63-61932 之第二步驟中，水乃被加至醯胺化溶液內，而水解作用則於較醯胺化溫度為高之溫度進行，於進行期間 2-羥基丁酸乃由藉醯胺化作用形成之醯胺鹽經由脫去硫酸氫鉍而形成。

工業製程之經濟生存能力的精華不僅在於於反應內選擇性製備 HIBAc 樣的產物，亦在於由反應基料單離 HIBAc 或由殘餘之製程酸移開 HIBAc。

於 JP-Sho 57-131736 (其主旨為單離 α -羥基異丁酸 (=HIBAc) 之方法) 中，此問題係藉以一萃取劑處理反應溶液而加以處理，所述之反應溶液係藉水解性裂解丙酮合氰化氫，硫酸及水等之反應產物而獲得且包含 α -羥基異丁酸及酸性硫酸氫鉍，所述之萃取劑乃將 2-羥基異丁酸轉移入萃取劑內，而酸式硫酸鉍 (硫酸氫鉍) 則仍保留在水相內。

於此製程內，遺留在反應介質內之硫酸則於萃取前，以鹼性介質加以處理，以增加 HIBAc 之被萃取入有機萃取相內之程度。必要之中和處理涉及使用可觀量之額外胺類或礦物鹼，因此造成可觀廢量之對應鹽類，它不能以生態學及經濟可行方式予以處置。

JP Sho 57-131736 (其主旨為經由甲基丙烯醯胺-硫酸氫鹽之形成來製備 MMA 之方法 (反應順序為：醯胺化-轉化-水解性酯化) 之缺點的摘要乃如下：

a.) 使用高莫耳硫酸過剩量，此過剩量係針對 ACH 而

(11)

言（在工業製程中，約 1.5-2 當量硫酸對每當量 ACH）

b.) 高效率損失存在於醯胺化步驟（約 3-4%）及於轉化步驟（約 5-6%），它最終被彰顯在最大甲基丙烯醯胺收率為約 91%。

c.) 大量廢流液以硫酸水液之量出現，於此水液中，硫酸氫銨及有機副產物乃溶解。未被界定之焦油殘渣需由此製程廢酸加以分離，該廢酸需要後處理或費錢及不方便之處置。

經由形成身為中間體之羥基異丁酸來製備 MMA 之 JP Sho 57-131736 製程（反應順序：醯胺化-水解；HIBAc 合成-MA 合成-水解性酯化）的缺點可予作成摘要如下：

a.) 雖然使用低莫耳硫酸過剩量（係針對 ACH 而言，為僅大約 1.0 當量硫酸對每當量 ACH），但於反應分批到達完全固化後，醯胺化用介質之黏度及可攪拌性即有重大之問題；用醇類（甲醇）或各式各樣酯類稀釋醯胺化用介質之提議導致於反應條件下 ACH 轉化不完全，副反應重大地增加或導致稀釋劑之化學性分解：

b.) 高收率損失出現於醯胺化步驟（約 5-6%）及於以有機溶劑進行之複雜萃取操作內，該萃取操作導致形成含有水、及 HIBAc 萃取劑相，此萃取劑相必須於高能量消耗下，藉蒸餾方式予以運作以單離 HIBAc。約 2kg 製程酸廢液由每 kg HIBAc 產生，且含有約 34%重水以及 66%重硫酸氫銨（見日本專利公開公報 SHO-57-131736，實例 4）。

。於一硫酸接觸工廠（=SC 工廠）內，帶有高水含量之一

(12)

廢鹽溶液的再生乃關聯到可觀之能量消耗，後者明白地限制此類 SC 工廠之生產能力。

這些製備之共同點是：由含有硫酸氫銨之水性反應基料單離 HIBAc 不僅花費昂貴而且不方便。過剩高水含量存在於含有 HIBAc 之萃取劑相亦致使硫酸氫銨被帶入隨後之 MA 階段內，正因為如此，MA 階段不再能以工業規模，於可令人接受之期間內連續運作。在高濃度水性製程酸及萃取液流內造成之高能量消耗使得被建議之步驟不合經濟效益，且它們對已建立之步驟未能提供任何實際可行之另一途徑，該已建立之步驟雖然屬非選擇性，但由於其製程步驟數少步驟又簡單，在達到目的上仍適合。

【發明內容】

從先前技藝之觀點來看，本發明之一目的乃是提供製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法，此方法可以簡單及不昂貴之方式達成。

本發明之另一目的乃提供一種方法，其中，（甲基）丙烯酸烷酯可以非常選擇性的方式獲得。

又，本發明之另一目的因此乃提供製備（甲基）丙烯酸烷酯之一種方法，其中，只有少量之副產物形成。產物必須以最大收率方式獲得，且從總體來看，消耗之能量要低。

因本發明之進一步標的乃是指定製備（甲基）丙烯酸烷酯的一種方法，此方法可以特別簡單及不昂貴之方式落

(13)

實。

這些及進一步之目的（它們未被明確說明，但可由藉本文所引介之內容所討論之有關事項予以直接衍生或辨識）可被具有申請專利範圍第 1 項之所有特色的方法所達成。對本發明之方法所作之適當修飾乃在依附於申請專利範圍第 1 項之亞申請專利範圍中被保護。

本發明因此乃提供製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法，它包含下列之步驟：以（甲基）丙烯酸烷酯化一種 α -羥基羧酸烷酯以得（甲基）丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸，使 α -羥基羧酸進行脫水作用以得（甲基）丙烯酸。

本創新法措施可額外獲致包括下列事項之優點：

本發明避免使用大量硫酸充當反應劑。因此，於本發明之方法中未有大量之硫酸氫鉍形成。

本發明之方法力足以使（甲基）丙烯酸烷酯以高收率獲得。特別是在與述及於 EP-A-0941984 內之製程作比較時為然，於此先前技藝中， α -羥基羧酸酯乃直接被脫水成（甲基）丙烯酸烷酯。本發明者發現到：令人驚奇的是，以（甲基）丙烯酸使 α -羥基羧酸烷酯轉酯化之額外反應步驟導致達成較高之總選擇性。

於此反應中，副產物之形成是通常低微。再者，特別由於高選擇性之原因，高轉化乃告獲致。

本發明之方法引起之副產物形成低微。

本發明之方法可以不昂貴之方式達成，特別是所需之能量低微。在此方法中，用於脫水及轉酯化之觸媒可於長

(14)

期間內使用而不減少選擇性或活性。

本發明之方法可依照工業規模達成。

依照本發明， α -羥基羧酸烷酯乃與（甲基）丙烯酸反應。可用於此目的之（甲基）丙烯酸本身為已知，且可在商業上獲得。除了丙烯酸及甲基丙烯酸（2-甲基丙烯酸）以外，這些尚包括，特別是包含取代基之衍生物。適宜之取代基包括，特別是氫、氟及溴、以及烷基，它宜包含由1-10個，更宜由1-4個碳原子。這些包括 β -甲基丙烯酸（丁烯酸）、 α 、 β -二甲基丙烯酸、 β -乙基丙烯酸、以及 β 、 β -二甲基丙烯酸。較偏好者為丙烯酸以及甲基丙烯酸（2-甲基丙烯酸），特別偏好者為甲基丙烯酸。

於用此目的之 α -羥基羧酸酯本身為已知，酯之醇基團宜包含由1-20個碳原子，特別由1至10個碳原子，更宜由1至5個碳原子。合宜之醇基團特別衍生自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，特別是丁醇及2-甲基-1-丙醇、己醇及2-乙基己酮，特別偏好者為甲醇及乙醇。

用於轉酯化之 α -羥基羧酸酯之酸基團宜衍生自（甲基）丙烯酸，它可藉使 α -羥基羧酸脫水而獲得。當，舉例來說，使用甲基丙烯酸時，乃使用 α -羥基異丁酸酯進行轉酯化作用。當使用丙烯酸時，則優先使用 α -羥基異丙酸。

優先使用之 α -羥基羧酸烷酯乃為 α -羥基丙酸甲酯、 α -羥基丙酸乙酯、 α -羥基異丁酸甲酯以及 α -羥基異丁酸乙酯。

此類 α -羥基羧酸酯在許多場合內，係以不昂貴方式獲

(15)

自對應之偕醇脞。關於此點，偕醇脞之純度並不重要。因此，純化或未純化偕醇脞可用於水解反應。因此，待於本發明中之 α -羥基羧酸烷酯可獲自酮類及醛類，以及氫氰酸以及一對應之醇類。

於第一步驟內，羰基化合物，例如一酮類，特別是丙酮、或一醛類，例如乙醛、丙醛、丁醛乃與氫氰酸反應以生成對應之偕醇脞。特別偏好者乃是使丙酮及/或乙醛，於一經典方式中，與氫氰酸反應，於此反應中使用少量之鹼或一種胺作為觸媒。

於下一步驟中，使如此獲得之偕醇脞與水反應以得羥基羧醯胺。

典型上，此反應係於一觸媒之存在下進行。達成此目的用之適宜觸媒乃特別是氧化錳觸媒，如述及於，例如，EP-A-0945429、EP-A-0561614及EP-A-0545697內者。於此場合中，氧化錳可以二氧化錳之形式加以使用，後者係藉使硫酸錳，於酸性條件下，受高錳酸鉀之處理而獲得者（參照 Biochem. J., 50 p. 43(1951) and J. Chem., Soc. 1953, p. 2189, 1953）或藉電解性氧化硫酸錳之水溶液而獲得。通常，觸媒在許多場合中，係以粉末或顆粒之形式，以適宜之粒子尺寸加以使用。此外，觸媒可被施用於一承載體上。於此場合中，可特別使用淤漿反應器或固定床反應器，它們乃述及於 E-A-956898。

此外，水解反應可被酵素催化。適宜之酵素包括脞水合酶。此反應乃藉述及於 "Screening, Characterization and

(16)

Application of Cyanide-resistant Nitrile Hydratases" Eng. Life. Sci. 2004, 4, No.6 內之一例子而加以說明。

此外，水解反應可被酸催化，特別是硫酸。此乃述及於（除了別的以外）JP Hei 4-193845。

偕醇腈水解所需之水，在許多場合內可用作一溶劑。水對偕醇腈之莫耳比宜為至少 1；水對偕醇腈之莫耳比更宜介於 0.5 : 1-25 : 1 間，而最宜介於 1 : 1-10 : 1 間。

用於水解之水可具有高純度。然而，此性質並非拘束性。由此，除了新鮮水以外，包含較大或較少量雜質之保養水或作業水亦可加以使用。因此，再製水亦可用於水解。

此外，進一步之組份亦可存在於反應混合物內以使偕醇腈水解。這些組份包括醛類及酮類，特別是業已被用於製備偕醇腈者。舉例來說，丙酮及/或乙醛可存在於反應混合物內。此乃說明於，例如，US 4018829-A，加入之醛類及/或酮類之純度並不特別緊要。因此，這些物質可包括雜質，特別是醇類，例如甲醇，水及/或 α -羥基異丁酸甲酯（MHIB）。羰基化合物，特別是丙酮及/或乙醛之量可以廣泛之範圍使用於反應混合物內。羰基化合物之用量宜為 0.1-6mol，更宜為 0.1-2mol/每 mol 偕醇腈。

水解反應進行時之溫度通常介於 10-150°C 之範圍內，宜介於 20-100°C 間，更宜介於 30-80°C 間。

反應可，例如，於一固定床內或於一懸掛式反應器內進行。

(17)

如此獲得之反應混合物通常包含，除了所需之羥基醯胺以外，尚有進一步之組份，特別是未經轉化之偕醇脲及有可能是所用之丙酮及/或乙醛。因此，反應混合物可予以純化，進而將未轉化之偕醇脲裂解成丙酮及氫氰酸，俾將它們再使用於製備偕醇脲。上開事項同樣適用於被移開之丙酮及/或乙醛上。

此外，包含羥基醯胺之經純化的反應混合物可藉離子交換柱之力予以純化使之不含上述之進一步組份。

為達成此目的，特別是陽離子交換劑及陰離子交換劑可加以使用。適合於此目的之離子交換器本身為已知。舉例來說，適宜之陽離子劑可藉磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物而獲得。鹼性陰離子交換劑包含季銨基團，它以共價方式鍵結至苯乙烯-二乙烯基共聚物。

製備 α -羥基羧醯胺類之步驟乃詳述於，除了其他，EP-A-0686623 內。

於下一步驟內，如此獲得之 α -羥基羧醯胺類可予轉化成 α -羥基羧酸烷酯。此可藉，例如，使用甲酸烷酯而達成。甲酸甲酯或甲醇及一氧化碳之一混合物特別適宜，而此反應乃藉 EP-A-0407811 內之例子加以說明。

α -羥基羧醯胺宜以一種醇類，藉醇解作用予以轉化，所用之醇類宜包含 1-10 個碳原子，更宜 1-5 個碳原子。合宜之醇類包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，特別是正丁醇及 2-甲基-1-丙醇、戊醇、己醇、庚醇、2-乙基己醇、辛醇、壬醇及癸醇。所用之醇類更宜自甲醇及/或乙醇，最偏好

(18)

者甲醇。羧醯胺與醇類間之反應以得羧酸酯者乃為公知。

此反應可藉，例如，鹼性觸媒之力予以加速。這些觸媒包括均一式觸媒及多相式觸媒。

均一式觸媒包括鹼金屬烷醇鹽及鈦、錫及鋁等之有機金屬化合物。優先被使用者為烷醇鈦或烷醇錫，例如四異醇鈦或四丁醇錫。多相式觸媒包括氧化鎂、氧化鈣以及前述之鹼性離子交換樹脂。

α -羥基羧醯胺類對醇類之莫耳比，例如， α -羥基異丁醯胺對甲醇之比率，本身並不緊要，適宜介於 2 : 1-1 : 20 之範圍內。

反應溫度可同樣地介於廣泛之範圍內，反應速率通常隨著溫度之增加而增加。溫度上限通常起源於所用之醇類的沸點。反應溫度宜介於 40 ~ 300 °C 間，更宜介於 160-240 °C。端視反應溫度，反應可於增壓或減壓下進行。此反應宜於 0.5-35 巴間之壓力範圍，更宜於 5 至 30 巴間之壓力下進行。

典型上，形成之氨乃被排出反應系統，而反應於許多場合中係於沸點下進行。

於醇解作用內被釋出之氨氣可予以一簡單的方式予以回送至總製程。舉例來說，氨可與甲醇起反應以得氫氰酸，此乃述及於，例如，EP-A-0941984 內。此外，氫氰酸可由氨及甲醇，依照 BMA 及 Andrussov 製程獲得。這些製程乃述及於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th edition on CD-ROM，under "Inorganic

(19)

Cyano Compounds"。

於下一步驟中， α -羥基羧酸烷酯乃與（甲基）丙烯酸反應以得（甲基）丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸。

除了反應物以外，反應混合物尚包含進一步之組份，例如溶劑、觸媒、聚合抑制劑及水。

羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之反應可被至少一種酸或至少一種鹼所催化。於此催化過程中，均一或多相式觸媒可加以使用，特別適宜之觸媒乃特別是無機酸，例如硫酸或鹽酸及有機酸，例如磺酸，特別是對-甲苯磺酸，以及酸性陽離子交換劑。

特別適宜之陽離子交換樹脂包括，特別是含有磺酸基之苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。特別適宜之陽離子交換樹脂可由市面上以 Amberlyst® 商品名稱獲自 Rohm & Haas 或以 Lewatit® 商品名稱獲自 Bayer。

觸媒之濃度，依據所用之 α -羥基羧酸烷酯及（甲基）丙烯酸之量，宜介於由 1 至 30% 重之範圍。

可優先使用之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連氧（TEMPOL）或其混合物；這些抑制劑中一些抑制劑的功能係藉使用氧氣而加以改進。聚合抑制劑可以組合方式使用，其使用濃度介於由 0.001 至 2.0% 重，更宜介於由 0.01 至 0.2% 重，此濃度係依據所用之 α -羥基羧酸烷酯及（甲基）丙烯酸之總量。

此反應宜於由 50°C 至 200°C 間，宜由 70°C 至 130°C 間

(20)

，特別是由 80°C 至 120°C，且最宜由 90°C 至 110°C 間之溫度下進行。

反應可於減壓或指壓下進行，端視反應溫度而定，反應宜於 0.02-5 巴之範圍內，特別是 0.2 至 3 巴，而更宜於 0.3 至 0.5 巴之壓力下進行。

(甲基)丙烯酸對 α -羥基羧酸烷酯間之莫耳比宜介於由 4 : 1-1 : 4 間，特別是 3 : 1 至 1 : 3，而更宜介於由 2 : 1-1 : 2 間。

選擇率宜至少為 90%，更宜至少 98%。選擇率之定義為形成之 (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。

在本發明之一特別方法中，轉酯化反應可於水之存在下進行。水含量，依照所用之 α -羥基羧酸烷酯之重量計，乃介於 0.1-50% 重，更宜介於 0.5-20% 重，最宜介於 1-10% 重。

少量水之加入令人驚奇地竟使得反應之選擇性增加，雖然加入水，但甲醇之形成令人驚奇也可維持在低水平。於水濃度為 10 至 15% 重 (依據所用之 α -羥基羧酸烷酯之重量計) 之情況下，宜少於 5% 重之甲醇乃於 120°C 之溫度及 5 至 180min 之反應時間及逗留時間下形成。

轉酯化反應可以分批式或連續方式進行，但以連續方式較為吾人所偏好。

轉化反應之反應時間乃取決於所用之克分子質量以及反應溫度，這些參數係落在廣泛之範圍內。 α -羥基羧酸烷

(21)

酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應的反應時間宜介於由 30 秒至 15 小時，更宜介於 5 分鐘至 5 小時間，最宜介於 15 分鐘及 3 小時間。

在連續方法中，逗留時間宜為由 30 秒至 15 小時，更宜為 5 分鐘至 5 小時，而最宜為 15 分鐘至 3 小時。

當甲基丙烯酸甲酯係製自 α -羥基異丁酸甲酯時，反應溫度宜為 60 至 130°C，更宜為 80 至 120°C，而最宜為 90 至 110°C。壓力宜介於由 50 至 1000 毫巴，更宜介於 300 至 800 毫巴。甲基丙烯酸對 α -羥基異丁酸甲酯之莫耳比宜介於 2 : 1-1 : 2，特別是 1.5 : 1-1 : 1.5。

舉例來說，轉酯化反應可於列示於圖 1 內之工廠內進行。羥基羧酸酯，例如，羥基異丁酸甲酯乃經由管路（1）被運送至固定床反應器（3）上，該反應器（3）包含一陽離子交換樹脂。（甲基）丙烯酸，例如，2-甲基丙烯酸乃經由管路（2）或管路（17）被加入固定床反應器（3）。管路（2）可被連接至另外之管路，例如管路（9）及管路（13），俾由而減少進入反應器內之進料管道之數目。然而，管路（9），（13）及/或（17）可直接導入固定床反應器內。於前述之反應條件下，反應混合物於焉形成，它包含，除了甲醇以及未轉化之羥基異丁酸甲酯及甲基丙烯酸以外，尚有反應產物羥基異丁酸及甲基丙烯酸甲酯。將反應混合物經由管路（4）引入一蒸餾釜（5）內。於蒸餾釜（5）內，水、甲基丙烯酸甲酯及甲醇乃以餾出物之形式獲得，將此餾出物以頂部產物之形式，經由管路（7

(22)

）輸送至一相分離器（8）內。於上層相內收集甲基丙烯酸甲酯及甲醇，經由管路（10）由系統內加以撇離。於相分離器（8）之下層相內收集（特別是）水，經由管路（11）將水抽離系統，或經由管路（9）可將水輸送至固定床反應器（3）。

由底部，羥基異丁酸甲酯，羥基異丁酸及甲基丙烯酸可以獲得，且可經由管路（6）將之引入第二蒸餾釜（12）內。在此，羥基異丁酸甲酯及甲基丙烯酸乃被蒸餾出而經由管路被循環至進行轉酯化反應所在處。將存在的蒸餾釜底部之羥基異丁酸經由管路（14）引入一專門進行脫水作用之反應器（15）內，於此運作內獲得之甲基丙烯酸可經由管路（17）直接輸送至先前所解說之進行轉酯化反應所在處或經由管路（16）由系統收回。

在一特別合宜之體現中，轉酯化反應可於一蒸餾釜內進行，於此場合中，觸媒可在蒸餾釜之任何區域內被加入。舉例來說，觸媒可在底部之區域內或在蒸餾柱之區域內被加入。然而，反應物必須接觸到觸媒。又，觸媒可在蒸餾釜之各別區域內被加入，此區域係連接至蒸餾釜之另外區域，例如底部及/或柱部之區域。觸媒之該各別安排乃屬合宜者。

由於該合宜之體現，反應之選擇性可令人驚奇地增加。關於此點，必須強調的是：反應壓力可予調整而不管蒸餾柱內之壓力如何，結果，滾沸溫度可保持在低溫而無反應時間或逗留時間對應上升之情事。此外，反應溫度可在

(23)

一廣範圍內改變。此情事乃使得反應時間縮短。此外，觸媒容量可視需要而加以選擇而不必要考慮到蒸餾柱之幾何學。再者，舉例來說，另一種反應物可予加入。所有這些措施可促成選擇性及生產力之增加，以及令人驚奇之協乘效果於焉達成。

α -羥基羧酸烷酯，例如， α -羥基異丁酸甲酯乃被輸送至蒸餾釜內。(甲基)丙烯酸，例如甲基丙烯酸額外被引入蒸餾釜內。蒸餾條件是以下列情事為原則：確實只有一產物被蒸餾出蒸餾釜，而第二產物則存留在底部，並由底部連續被移開。當具有小數量碳原子之醇類被使用時，特別是乙醇或甲醇，(甲基)丙烯酸烷酯宜自反應混合物，藉蒸餾方法予以取回。使反應物以循環方式通過反應區。此運作乃連續形成(甲基)丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸。

反應性蒸餾之一合宜的體現乃以示意方式被列示於圖 2 內。反應物可經由一共同管路(1)或分別經由 2 條管路(1)及(2)被引入蒸餾柱內，反應物宜經由各別管道被加入。反應物可在相同階段或在柱內之任何位置內被進給。

反應物之溫度可藉進料內之熱交換劑之力予以調整，此目的所需之單元未被列示於圖 1 內。在一合宜之變體內，反應物乃分別被計量而送入柱內，二低沸點組份乃於用於進給高沸點化合物之位置的下方處加以計量。於此場合內，低沸點組份宜以蒸發形式予以加入。

針對本發明，帶有二以上分離階段之多階段蒸餾柱(

(24)

3) 可予以使用。用於本發明內之分離階段之數目乃指托盤柱內之托盤的數目或指理論板的數目-後者係在蒸餾柱帶有結構化之襯墊或無規襯墊之場合內指稱。

帶有托盤之多階段蒸餾柱的例包括那些帶有泡帽托盤、篩孔托盤、隧道式帽托盤、閘托盤、縫隙托盤、開縫篩孔托盤、泡帽篩孔托盤、噴氣式托盤、離心分離式托盤等者；就帶有無規襯墊之多階段蒸餾柱來說，則為帶有例如 Raschig 環、Lessing 環、Pall 環、Berl 鞍座、槽鞍形填墊等者；以及，就帶有結構化之襯墊之多階段蒸餾柱來說，則為帶有例如 Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) 以及附有觸媒袋之結構化之襯墊例如 Kata-Pak 等者。

帶有托盤區域或無規襯墊區域或結構化之襯墊之區域等之組合的一蒸餾柱可同樣地加以使用。

柱 (3) 可予裝備以內部器件。此柱宜帶有一冷凝器 (12) 以冷凝蒸汽，以及一底部蒸發器 (18)。

蒸餾裝置宜帶有至少一往後被知悉為反應器的區域，於此區域內，至少一觸媒乃被放置。該反應器可被安置在蒸餾柱內。然而，該反應器宜被安置在柱 (3) 之外面而在一分開的區域內，這些合宜體現中之一乃詳細說明於圖 2 內。

為欲在一分開之反應器 (8) 內達成轉酯化反應，吾人可藉一收集器之力，於柱內收集向下流動之液相的一部份，並使之以亞液流 (4) 之身份流出此柱。收集器之位

(25)

置係藉柱內個別組份之濃度輪廓加以決定。濃度輪廓可藉溫度及/或迴流之力予以調整。收集器宜依如下原則予以定位：被引導出離柱之液流含二種反應物，更宜者，反應物係在足夠高濃度狀態下，且更宜者，酸：酯之莫耳比 = 1.5 : 1 至 1 : 1.5。此外，眾多之收集器可在蒸餾柱之許多點處加以裝設，在此場合中，撤回之反應物之量可用來調整莫耳化率。

進一步之反應物，例如水，可被計量而送入被引導出離之柱之液流內，以使調整交叉-轉酯化反應內之酸/酯產物的比率或增加選擇性。水可由外面，經由一管路（未列示於圖 1 內）或由一相分離器（13）被進給。富含水之液流（5）的壓力隨後可藉一壓力增加器（6），例如一泵之力予以提高。

壓力之增加可減少或防止液流在反應器，例如一固定床反應器內形成。此情事使得液流均勻地流過反應器，且觸媒粒子均勻地受到濕潤。液流可被引導通過一熱交換器（7），而反應溫度可加以調整。視其需要，液流可予加熱或冷卻，吾人可額外地經由反應溫度來調整酯對酸產物比率。

轉酯化反應乃於固定床反應器（8）內之觸媒上進行。通過反應器之流動可為向下或向上。包含產物及未轉化至某一程度之反應物的反應器輸出液流（9）-反應器廢液流內之組份的含量乃取決於逗留時間，觸媒質量，反應溫度以及反應物比率與加入之水量-乃首先通過一熱交換器

(26)

(10)，並被調整，使其溫度有利於液流被引入蒸餾柱內。

吾人偏好於在引入液流之地點將對應於蒸餾柱內之溫度的溫度加以設定。

離開反應器之液流回流入柱內所在處之位置係在撤回反應器所在處之位置的上方或下方，但以在上方較宜。於循環進入柱前，液流可通過一閥（11）而被解壓縮，該解壓縮處理，液流之壓力水平宜相同於其駐留在柱內時之壓力。關於此點，蒸餾柱內呈現之壓力宜較低。此結構乃提供下列之優點：待被分離之組份的沸點乃較低，正由於此結果，蒸餾可於低壓水平下進行，且又由於此原因，此運作乃節省能量，且在用熱方面更為溫和。

在蒸餾柱（3）內，產物混合物乃隨後被分離，低沸點物質，較好是於轉酯化反應內形成之酯類乃經由頂部被移開。蒸餾柱宜於下列原則下運作：於固定床反應器上游處被加入之水同樣地亦以頂部產物之姿態被移離，於頂部處被移離之蒸氣流乃在冷凝器（12）內被冷凝，然後於一滲析器（13）內被分離而進入水相及含酯產物之相。水相可經由管路（15）被排放以供運作或經由管路（17）完全或部份被回送而以液流姿態參與反應。含有酯類之相的液流則部份經由管路（14）以迴流液（16）之姿態被引至柱或部份由蒸餾釜被排出，高沸點物，最好是於交叉一轉酯化反應中形成之酸則以底部液流之形式，由柱（19）被排放。

由於此合宜之體現，令人驚奇地，吾人可增加水應之

(27)

擇性。關於此點，必須強調的是：反應壓力可予適當地調整而不管蒸餾柱內之壓力如何。由於此原因，滾沸溫度可予保持於低溫而不會使反應時間或逗留時間對應地上升。此外，反應溫度可在一廣泛範圍內作改變。由於此原因，反應時間可以縮短。此外，觸媒之容積可視需要而加以選擇而不必考慮到柱之幾何學。再者，舉例來說，進一步之反應物可予加入。

獲自反應之 2-羥基羧酸，例如羥基異丁酸可依已知方法予以脫水。通常， α -羥基羧酸，例如 α -羥基異丁酸乃於至少一種金屬鹽，例如鹼金屬及/或鹼土金屬鹽，受熱至 160-300°C，更宜為 200 至 240°C 之範圍內，以通常獲得（甲基）丙烯酸及水。適宜之金屬鹽包括氫氧化鈉、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、乙酸鈉、乙酸鉀及磷酸-氫鈉。

α -羥基羧酸之脫水反應可放由 0.05 巴之 2.5 巴間之壓力，更宜由 0.1 巴至 1 巴間之壓力下進行。

在本發明之一特別方位內，脫水反應進行時之壓力乃相等於當 α -羥基羧酸酯與（甲基）丙烯酸進行轉酯化反應時之壓力，但本發明者無任何意願將之加諸於本發明以作為限制。進行轉酯化反應及脫水反應時之壓力間的差異宜少於 0.1 巴，更宜少於 0.05 巴。於本發明之一特別體現內，以氣體形式獲得之（甲基）丙烯酸可予直接參與轉酯化反應而不需冷凝及再蒸發。

(28)

α -羥基羧酸之脫水反應乃述及於，例如，DE-A-1768253 內。

如此獲得之（甲基）丙烯酸進而可用於製備（甲基）丙烯酸烷酯。此外，（甲基）丙烯酸係一商用產品，令人驚奇的是，用於製備（甲基）丙烯酸烷酯之工廠同樣地可用來製備（甲基）丙烯酸，在此場合中，（甲基）丙烯酸烷酯對（甲基）丙烯酸之產物比可藉 α -羥基羧酸酯進行轉酯化反應時水所佔的濃度及/或藉反應溫度而輕易加以調整。整體而言，（甲基）丙烯酸烷酯可由羰基化合物，氫氰酸及醇類，以一簡單又不昂貴之方式，藉下述方法製得，該方法包含下列之步驟：

A) 藉使至少一種羰基化合物與氫氰酸起反應以形成至少一種偕醇腈；

B) 使該偕醇腈（一種或多種）水解以形成至少一種 α -羥基羧醯胺；

C) 使該 α -羥基羧醯胺（一種或多種）醇解以得至少一種 α -羥基羧酸烷酯；

D) 使該 α -羥基羧酸烷酯（一種或多種）與（甲基）丙烯酸起轉酯化反應以形成至少一種（甲基）丙烯酸烷酯及至少一種 α -羥基羧酸；

E) 使 α -羥基羧酸（一種或多種）脫水以形成（甲基）丙烯酸。

【實施方式】

(29)

本發明將藉由實例及一比較例而加以詳細說明如下。

實例 1

於列示於圖 2 內，於 48 小時之一期間，進給 α -羥基異丁酸甲酯 (MHIB) 4619g 及甲基丙烯酸 (MA) 3516g。使反應於 120°C 之一溫度及 250mbar 之一壓力下進行。將形成之 α -羥基異丁酸由底部移開。蒸移甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。此反應係於 16% 重之水量 (依據 α -羥基異丁酸甲酯之重量計算) 的存在下進行。此反應係於使用一酸性觸媒 (陽離子交換劑: Lewatit® K2431, 購自 Bayer) 之情況下進行。

選擇率, 其定義為形成之甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及 α -羥基異丁酸 (HIBAc) 之總量對轉化之 MHIB 及 MA 之總量的比率者, 乃為 99%。

依照 DE-A 17 68 253 之方式, 使獲自前述製程之 α -羥基異丁酸進行脫水反應。

整體上, 計算出之選擇率為 98.5%, 該選擇率之定義為形成之 MMA 之量對形成之 MHIB 之量的比率。

比較例 1

藉使 α -羥基異丁酸甲酯脫水而製備甲基丙烯酸甲酯。此反應係依照 EP-A-0941984 進行。取磷酸二氫鈉 20g 及水 80g, 加至矽土凝膠 60g 上。於減壓下移開水。於 156°C 將殘渣乾燥過夜以得一觸媒。取獲得之觸媒 10g, 引入

(30)

業已備有一蒸發器之一石英管內。以一鐵箱施熱於該石英管，觸媒層之溫度為約 400°C，將甲醇及 2-羥基異丁酸甲酯（2：1）之混合物連續蒸發，其蒸發速率為每小時 10g，並令此混合物通過觸媒層。反應選擇率，其定義為形成之 MMA 之量對轉化之 MHIB 之量的比率，為 88%。

實例 2 至 18

實質上重複實例 1，唯未將水加至反應混合物上。使反應於如表 1 內所指定之條件，特別是溫度，逗留時間及反應物之比率下進行。反應選擇率，其定義為形成之 MMA 及 HIBAc 之總量對轉化之 MHIB 及 MA 之總量的比率同樣地亦列示於表 1 內。

(31)

表 1

實例	反應溫度 [°C]	莫耳 MHIB/MA 比	逗留時間 時間 [min]	選擇率 [%]
2	120	1.00	28.33	93.21
3	90	1.00	42.50	95.06
4	100	1.00	42.50	94.81
5	110	1.00	42.50	94.64
6	120	1.00	42.50	90.67
7	90	1.00	85.00	95.53
8	100	1.00	85.00	94.95
9	110	1.00	85.00	93.55
10	120	1.00	85.00	91.78
11	90	1.00	170.00	94.83
12	100	1.00	170.00	94.06
13	90	2.0	42.50	91.61
14	100	2.0	42.50	91.73
15	90	2.0	85.00	90.63
16	100	2.0	85.00	90.30
17	120	0.50	28.33	92.05
18	120	0.50	42.50	92.62

(32)

實例 19 至 38

實質上重複實例 1，唯下列者則為例外：反應係於如表 2 內所指定之條件，特別是有關溫度及逗留時間下進行。MHIB/MA 之莫耳比 = 1 : 1。此外，不同比例之水被加入，它同樣地亦被列示於表 2 內。反應選擇率，其定義為形成之 MMA 及 HIBAc 之總量對轉化之 MHIB 及 MA 總量之比率者，以及 HIBAc 對 MMA 之莫耳比率亦同樣地列示於表 2 內。

[表 2]

實例	反應溫度 [°C]	莫耳 H ₂ O 對 MHIB 比	逗留時間 時間 [min]	選擇率 [%]	莫耳 HIBAc 對 MMA 比
19	90	0.20	42.5	98.61	1.33
20	100	0.20	42.5	98.18	1.21
21	110	0.20	42.5	97.44	1.11
22	120	0.20	42.5	96.27	0.99
23	90	0.20	85	98.34	1.18
24	100	0.20	85	97.66	1.09
25	110	0.20	85	96.56	1.02
26	100	0.20	170	96.95	1.00
27	90	0.50	42.5	98.80	1.61
28	100	0.50	42.5	98.64	1.36
29	110	0.50	42.5	98.21	1.22
30	120	0.50	42.5	97.58	1.08
31	90	0.50	85	98.76	1.39
32	100	0.50	85	98.35	1.20
33	110	0.50	85	97.78	1.10
34	100	0.50	170	98.08	1.10
35	90	1.00	50.0	99.41	2.090
36	100	1.00	50.0	99.65	1.618
37	110	1.00	50.0	99.82	1.360
38	120	1.00	50.0	99.54	1.319

(34)

先前諸實例顯示，藉本發明之助力，（甲基）丙烯酸烷酯可以非常高之選擇率形成，（甲基）丙烯酸烷酯對 α -羥基羧酸之比率，即使在相對高水濃度之情況下，仍接近 1。因此，相對少量之甲醇於焉形成。（甲基）丙烯酸烷酯對 α -羥基羧酸的莫耳比亦可經由溫度而加以控制。

【圖式簡單說明】

圖 1 代表一工廠，於此工廠內，轉酯化反應可以進行。

圖 2 代表反應性蒸餾之一合宜體現。

【主要元件之符號說明】

圖 1：1、2、4、6、7、9、10、11、14、16、17：管路

3：固定床反應器，5：蒸餾釜，8：相分離器

12：第二蒸餾釜，13：相分離器，15：反應器

圖 2：1、2、14、15、17：管路，3：蒸餾柱，4：亞液流

5：液流，6：壓力增加器，7：熱交換器

8：固定床反應器，9：反應器輸出液流

10：熱交換器，11：閥，12：冷凝器，13：凖析器

16：回流液，18：底部蒸發器，19：蒸餾柱

五、中文發明摘要

發明之名稱：用以製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法
本發明係關於製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法，它包含下列之步驟：

以（甲基）丙烯酸將一種 α -羥基羧酸烷酯轉酯化成（甲基）丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸，以及
使 α -羥基羧酸進行脫水作用以得（甲基）丙烯酸。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Process for the production of alkyl (meth)acrylates

The present invention relates to processes for preparing alkyl (meth)acrylates, comprising the steps of

transesterifying an alkyl α -hydroxycarboxylate with (meth)acrylic acid to obtain alkyl (meth)acrylates and α -hydroxycarboxylic acid, and dehydrating the α -hydroxycarboxylic acid to obtain (meth)acrylic acid.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種製備（甲基）丙烯酸烷酯之方法，它包含下列之步驟：使一種 α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸進行轉酯化反應，以得（甲基）丙烯酸烷酯及 α -羥基羧酸，以及使 α -羥基羧酸進行脫水反應以得（甲基）丙烯酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯係藉醇解一種羥基羧醯胺而獲得者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於：羥基羧醯胺係藉水解一種偕醇腈（cyanohydrin）而獲得者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於：偕醇腈係丙酮合氰化氫（acetone cyanohydrin）。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於：一種觸媒被用於進行水解。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於：觸媒包含氧化錳、硫酸或一種酵素。

7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於：用於醇解羥基羧醯胺之醇類含有 1 至 10 個碳原子。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於：醇類係甲醇及/或乙醇。

9. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於：醇解係於 160-240°C 間之溫度下進行。

10. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於：醇解係於 5 至 30 巴間之壓力下進行。

11. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於：一

(2)

鹼性觸媒乃被用於進行醇解。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應係被一種酸催化。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於：酸係一種離子交換劑。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於：轉酯化反應係於一蒸餾釜內進行。

15. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之反應係於由 100 毫巴至 3 巴間之壓力下進行。

16. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應係於由 70 至 130°C 間之溫度下進行。

17. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應係於水之存在下進行。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其特徵在於：水濃度，依據 α -羥基羧酸烷酯之全量計算，乃為 0.1 至 50% 重。

19. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其特徵在於：於 2-羥基羧酸酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應中， α -羥基羧酸烷酯對（甲基）丙烯酸之莫耳比率乃為由 3：1 至 1：3 間。

(3)

20. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其特徵在於： α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應內的反應時間乃為由 5 分鐘至 5 小時間。

21. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其特徵在於： α -羥基羧酸之脫水反應以及 α -羥基羧酸烷酯與（甲基）丙烯酸間之轉酯化反應係於相同之壓力下進行。

22. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其特徵在於：藉使 α -羥基羧酸脫水而以氣體形式獲得之（甲基）丙烯酸乃於未冷凝及再蒸發之情況下被引導以參與轉酯化反應。

圖 1

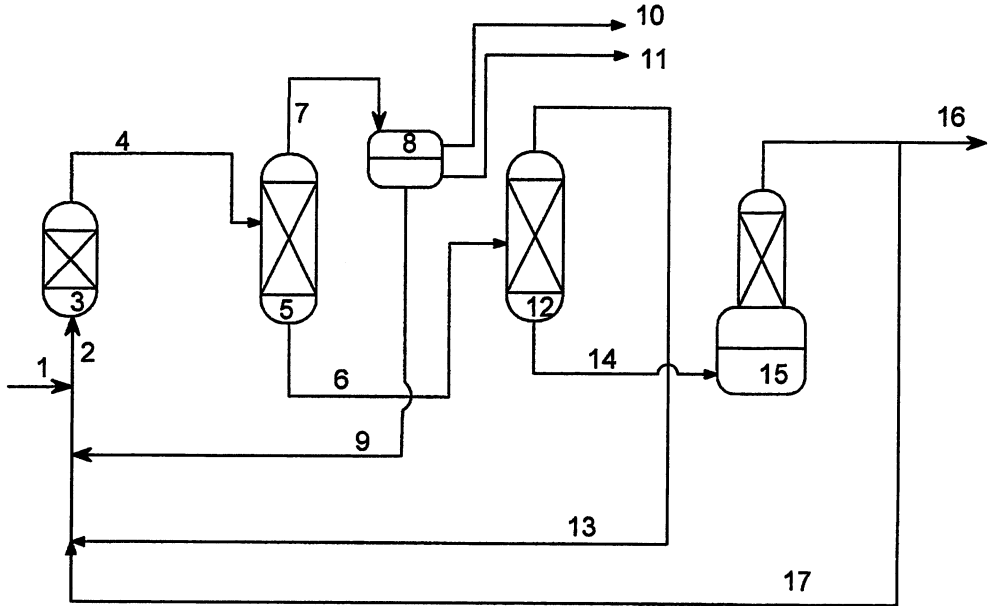
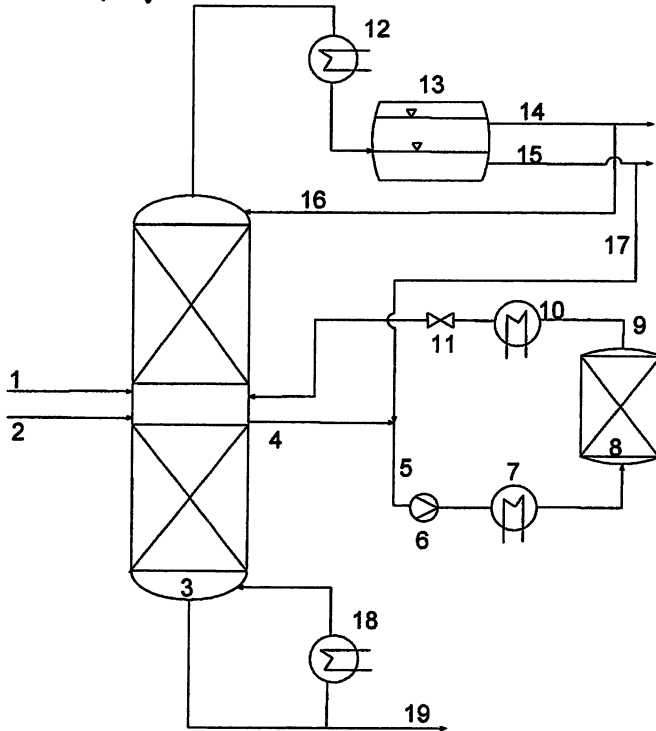


圖 2



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、2、4、6、7、9、10、11、14、16、17：管路

3：固定床反應器

5：蒸餾釜

8：相分離器

12：第二蒸餾釜

13：相分離器

15：反應器

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