



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878645 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111104240

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C67/03 (2006.01)

C07C67/54 (2006.01)

C07C29/84 (2006.01)

(30)優先權：2021/02/17

歐洲專利局

21157515.4

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

美商贏創公司 (美國) EVONIK CORPORATION (US)

美國

美商贏創石油添加劑美國公司 (美國) EVONIK OIL ADDITIVES USA, INC. (US)

美國

(72)發明人：崔斯闊 馬瑟 TRESKOW, MARCEL (DE)；瓊斯 吉羅德 JONES, JERALD A

(US)；貝克 馬克 BECKER, MARC (DE)；澤格斯 佐伊 ZEGERS, ZOE (US)；

萊奇 凱文 LACKEY, KEVIN (US)；薩比 加內姆 SABEEH, GHANEM (US)；梅

亞歷山大 MAY, ALEXANDER (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201615609A

TW 201619116A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

用於分離甲醇和 (甲基) 丙烯酸甲酯之方法

(57)摘要

本發明係關於一種在蒸餾塔中從具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度低的甲醇濃度的混合物，製造具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高的甲醇濃度的餾出物產物的方法，且另外，提供一種由(甲基)丙烯酸甲酯製備(甲基)丙烯酸 C₆-至 C₂₂-烷酯、芳酯或烯酯的轉酯化方法。

The present invention pertains to a process for producing a distillate product with a methanol concentration greater than the concentration of methanol in the minimum boiling azeotrope of methanol and methyl (meth)acrylate from a mixture with a methanol concentration less than the concentration of methanol in the minimum boiling azeotrope of methanol and methyl (meth)acrylate in a distillation column and, in addition, provides a transesterification process for preparing C₆- to C₂₂- alkyl, aryl or alkenyl (meth)acrylates from methyl (meth)acrylate.



I878645

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於分離甲醇和（甲基）丙烯酸甲酯之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR SEPARATION OF METHANOL AND METHYL
(METH)ACRYLATE

【中文】

本發明係關於一種在蒸餾塔中從具有比在甲醇和（甲基）丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度低的甲醇濃度的混合物，製造具有比在甲醇和（甲基）丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高的甲醇濃度的餾出物產物的方法，且另外，提供一種由（甲基）丙烯酸甲酯製備（甲基）丙烯酸 C₆-至 C₂₂-烷酯、芳酯或烯酯的轉酯化方法。

【英文】

The present invention pertains to a process for producing a distillate product with a methanol concentration greater than the concentration of methanol in the minimum boiling azeotrope of methanol and methyl (meth)acrylate from a mixture with a methanol concentration less than the concentration of methanol in the minimum boiling azeotrope of methanol and methyl (meth)acrylate in a distillation column and, in addition, provides a transesterification process for preparing C₆- to C₂₂- alkyl, aryl or alkenyl (meth)acrylates from methyl (meth)acrylate.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於分離甲醇和（甲基）丙烯酸甲酯之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR SEPARATION OF METHANOL AND METHYL
(METH)ACRYLATE

【技術領域】

本發明係關於一種用於破裂甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之共沸物的方法，且此外，提供一種由(甲基)丙烯酸甲酯(甲基)製備丙烯酸C₆-至C₂₂-烷酯、(甲基)丙烯酸芳酯或(甲基)丙烯酸烯酯的轉酯化方法。

在本發明之本文中使用之『破裂甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之共沸物』一詞係關於一種在蒸餾塔中從具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度低或相等的甲醇濃度的混合物，製造具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高的甲醇濃度的餾出物產物的方法。

【先前技術】

(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸芳酯或(甲基)丙烯酸烯酯通常藉由以個別醇將(甲基)丙烯酸甲酯轉酯化所製造。

以醇將(甲基)丙烯酸甲酯轉酯化產生甲醇，其經常經由蒸餾，以甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之混合物形式回收。所得之餾出物可具有與共沸組成一樣高之甲醇濃度，但其一般低於該最大值。這導致(甲基)丙烯酸甲酯非所欲的損失。必須對所得之餾出物進行進一步加工步驟，以單離並再使用該(甲基)丙烯酸甲酯。由於經濟理由，特別需要能減輕共沸物形成之影響，以降低使該餾出物產物中的(甲基)丙烯酸甲酯的損失。

鑒於以上，本發明之目的是要提供一種用於破裂甲醇/(甲基)丙烯酸甲酯之共沸物的方法，以作為獨立於任何轉酯化反應之方法或作為經由轉酯化以製備(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸芳酯或(甲基)丙烯酸烯酯的改良方法的一部分，其中在該餾出物中的(甲基)丙烯酸甲酯的量顯著降低，以致現今所需之用於進一步分離該餾出物的步驟的努力能減少或甚至避免。

【發明內容】

對於用於具有直鏈或支鏈之非環狀或環狀的具有6至22個碳原子的烷基、芳基或烯基的(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸芳酯或(甲基)丙烯酸烯酯，該目的係藉由依據本發明之方法所解決。

本發明人已意外地發現：若該共沸物係經由該蒸餾塔以個別C₆-至C₂₂-醇的進料處理，在該餾出物中之甲醇濃度可超過甲醇之共沸濃度(亦即，該共沸物破裂)且該(甲基)

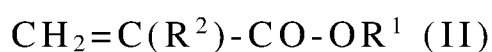
丙烯酸甲酯在該餾出物流中耗盡且在C₆-至C₂₂-醇流中卻變濃(enriched)。結果，在該餾出物中的甲醇濃度急遽上升且達到比(甲基)丙烯酸甲酯的共沸濃度顯著更低之(甲基)丙烯酸甲酯濃度。從而，與(甲基)丙烯酸甲酯產率相關之該方法的效率明顯地增高。

因此，本發明提供一種用於破裂甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯的共沸物的方法，亦即，一種在蒸餾塔中從甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之混合物製造餾出物產物的方法，該餾出物產物具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高的甲醇濃度，該甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之混合物具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之該最低沸點共沸物中的甲醇濃度低或相等的甲醇濃度，其中該方法包含使具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之該最低沸點共沸物中的甲醇濃度低或相等的甲醇濃度的甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯的混合物與經過位於該蒸餾塔之醇進料口所添加之式(I)之醇接觸



其中R¹是具有6至22個碳原子之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基。

再者，本發明係關於一種製備式(II)之(甲基)丙烯酸酯的方法，



其中R²是氫或甲基且

R¹是具有6至22個碳原子之直鏈或支鏈之非環狀或環

狀烷基、芳基或烯基，

該方法係藉由使式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯



其中 R^2 係如上所定義，

與式(I)之醇反應



其中 R^1 係如上所定義；

其中使用蒸餾塔將藉由轉酯化反應所製造之甲醇與在低於或等於甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯之共沸組成的甲醇濃度下的式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯分離；及藉由經過位於該蒸餾塔之醇進料口添加另外之式(I)之醇，將所得之混合物的甲醇濃度變濃至高於在甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯的共沸組成中的甲醇濃度。

依據本發明之方法可分批地進行或可選擇地以連續方式進行。

【實施方式】

在本發明之方法中所用之蒸餾塔較佳是萃取蒸餾塔。萃取蒸餾塔除了包含其萃取區，還可包含精餾區及/或汽提區。

在本發明之一具體例中，將該萃取蒸餾塔分隔成三個區：(1)在該塔頂部與該醇進料口的位置之間的精餾區，(2)在該醇進料口位置與該共沸物進料口的位置之間的萃取區，及(3)位於該共沸物進料口的位置下方的汽提區。

在本發明之不同具體例中，該萃取蒸餾塔具有二個區：(1)在該塔頂部與該醇進料口位置之間的精餾區及(2)在該醇進料口位置與該共沸物進料口位置之間的萃取區。

在依據本發明之方法中，該醇進料口係位於該蒸餾塔，例如在該蒸餾塔頂部或在該蒸餾塔之頂部區域中。

較佳地，該醇進料口係位於該蒸餾塔之頂部區域中。在本發明之本文中所用的，『該蒸餾塔之頂部區域』一詞係指在該萃取蒸餾塔中的一個位置，其中在該萃取區中的分離塔板數目大於或等於在該精餾區中的分離塔板數目。

然而，將該醇饋至該塔頂部可使作為該萃取劑之醇損失。因此，該醇有利地係在接近該蒸餾塔頂部(亦即，在該頂部區域中，參見以上)饋入，以致使該萃取區之分離能力最大化，同時提供充分的精餾以避免損失過多的醇。換言之，該醇進料口之較佳位置是要有用於萃取之足夠塔高度。

較佳地，在該醇進料口上方，有最小0.01個理論分離塔板，以及為要避免非所欲地變濃回向該共沸組成，有最大10個理論分離塔板。

式(I)之醇可例如經由該醇進料口，在0℃至70℃之溫度下添加。

可以分批或連續地經由該蒸餾塔進行該式(I)之醇的添加。

為防止(甲基)丙烯酸酯之非所欲的聚合，在依據本發明之方法中可以使用聚合抑制劑。有利地，該等方法係在

包含至少一種苯酚系聚合抑制劑或由至少一種苯酚系聚合抑制劑所組成的抑制劑組成物的存在下進行。

該等化合物是例如氫醌、氫醌醚諸如氫醌單甲醚或二-三級丁基兒茶酚、酚噻嗪、N,N'-(二苯基)-對苯二胺、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(oxy1)、對苯二胺、亞甲藍或位阻酚在發明所屬之技術領域中是廣泛已知的。該等化合物可各自被使用或以混合物形式被使用且通常是市售的。該等穩定劑之作用模式經常是：彼等作為在該聚合中所產生之自由基的自由基清除劑。以總反應混合物之重量為基準計，各別或混合物形式之抑制劑的比例通常可為0.001至0.5重量%(wt/wt)。

該等聚合抑制劑可在反應或蒸餾開始前或開始時分別地添加。再者，所利用之聚合抑制劑中的小部分可在轉酯化期間被引入。在此特別受關注的是其中該聚合抑制劑之一部分係經由該塔迴流添加的方法。特別有利的是：特別使用含有(甲基)丙烯酸甲酯、氫醌單甲醚及4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基的混合物。該方法特別可能在該蒸餾塔內避免非所欲的聚合。

再者，可以使用氣態氧進行抑制。彼可例如以空氣形式使用，而引入量有利的是使在反應混合物上方之氣相中的含量保持在爆炸區之限制氧濃度下。在每小時每莫耳一級胺為0.05至0.5公升之範圍內的空氣量是特佳的。同樣可能使用惰性氣體/氧混合物，例如氮/氧或氬/氧混合物。

在本發明之特別具體例中，可使用氧與氫醌單甲醚

(HQME)以之組合進行抑制。

可選擇地，依據本發明之方法可在包含聚合抑制劑或由聚合抑制劑所組成的抑制劑組成物的存在下進行，該聚合抑制劑係選自由4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、2,2-二苯基-1-苦味肼基(picrylhydrazyl)、酚噻嗪、N,N'-(二苯基)-對苯二胺、苯胺黑、對苯醌、及銅鐵靈所組成之群組，視需要地連同苯酚系聚合抑制劑。

在本發明之本文中，『(甲基)丙烯酸烷酯、芳酯或烯酯』一詞據了解是指甲基丙烯酸或丙烯酸二者的烷酯、芳酯或烯酯。

在式(II)之(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸芳酯或(甲基)丙烯酸烯酯中及在該式(I)之醇中，分別地， R^1 可選自具有6至22個碳原子之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基。『環烷基』一詞是指單環或多環烷基物質，且因此包括雙環基團諸如異萸基。較佳地， R^1 係選自具有7至20個碳原子(有利地8至18個碳原子)之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基。

R^1 基團據了解是例如意指正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、2-辛基、2-乙基己基、壬基、2-甲基辛基、2-三級丁基庚基、3-異丙基庚基、癸基、十一基、5-甲基十一基、十二基、硬脂醯基及/或二十二基，及/或環烷基諸如環己基、三級丁基環己基、環庚基、環辛基、萸基及/或異萸基。再者，該 R^1 基團可為視需要地經取代之(C_6 - C_{14})-芳基-(C_1 - C_8)-烷基，較

佳是(C₆-C₁₂)-芳基-(C₁-C₄)-烷基，例如苯甲基、萘甲基、萘乙基、2-苯乙基、2-苯氧乙基、4-苯丁基、3-苯丁基、2-苯丁基及/或2-聯苯乙基。

可將式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯引入依據本發明之轉酯化方法中：純物質形式或例如含有甲醇濃度低於或等於該共沸物組成物(來自前一個反應)的混合物形式或式(III)之新鮮/純的(甲基)丙烯酸甲酯與式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯與甲醇之混合物(該混合物之甲醇濃度低於或等於甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯的共沸組成)的結合形式。該方法設定特別適合於以連續方式進行之轉酯化方法。

依據本發明之方法也可例如在獨立的設備中實施。經由第一塔添加不與式(III)之(甲基)丙烯酸酯形成共沸物之任意醇(亦即，式(I)之醇)，以破裂共沸物。然後，在第二塔中，式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯與式(I)之醇分離且然後於該第一塔中再使用該醇。

在分批方法中，共沸物可在該醇之前被饋至該反應器且在完全迴流下保持沸騰。然後，將反應所需之醇饋入塔中。雖然醇將該式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯從該沸騰的共沸物萃取出，彼也開始轉酯化反應。

在本發明之特佳具體例中，式(II)之(甲基)丙烯酸酯是甲基丙烯酸2-乙基己酯，(III)之(甲基)丙烯酸甲酯是甲基丙烯酸甲酯且式(I)之醇是2-乙基己醇。

饋至該轉酯化反應器之式(I)之醇對式(III)之(甲基)丙烯酸酯的莫耳比較佳是在10:1至1:10之範圍內，更佳地在

1:1至1:5且最佳地在1:1.1至1:2.5之範圍內。後項的比率特別適合於連續轉酯化方法。

在本發明之較佳具體例中，在最初反應期之後，將另外量(或其餘的當量)的醇(I)，經由蒸餾塔，引入反應混合物，以使甲醇變濃至濃度大於在共沸物中的甲醇濃度。

經由蒸餾塔添加醇(I)係在開始轉酯化之後或者在反應已達到穩態之後起始。在分批方法中，可在該批開始時或在該批後段的某點開始醇進料至該蒸餾塔。

為催化本轉酯化，可能使用觸媒，其係選自由單獨的鈦酸烷酯(例如鈦酸四異丙酯、鈦酸四(乙基己酯)、乙醯丙酮酸鋯、二烷基錫化合物、鋰化合物(例如氧化鋰、氫氧化鋰、氯化鋰、醯胺鋰(LiNH_2)、醇化鋰(較佳是 LiOMe)、鈣化合物(例如氧化鈣及氫氧化鈣)、或酸(例如對甲苯磺酸、硫酸、甲磺酸)或上述觸媒之任何組合所組成之群組。

特別適合的觸媒是例如碳酸四異丙酯、鈦酸四(乙基己酯)、乙醯丙酮酸鋯。該觸媒可以即用式購得或可原位製備。可選擇地，該觸媒可經由再循環從下游加工獲得。

有利地，可能使用每莫耳式(I)之醇0.2至10 mmol，更佳0.5至8 mmol的觸媒。

反應時間特別依據所選之參數(例如壓力和溫度)而定。然而，彼等通常在1至24小時，較佳5至20小時且極特佳6至18小時的範圍內。在連續方法的情況下，反應器滯留時間通常是在1至24小時，較佳2至20小時且極特佳2.5

至10小時之範圍內。

反應較佳可在攪拌時發生，而攪拌速率特佳是在50至2000rpm之範圍內，極特佳在100至500rpm之範圍內。

用於進行本轉酯化之合適設備可例如為具有攪拌器、蒸氣加熱器、蒸餾塔(共沸物塔)及冷凝器之攪拌槽反應器。設備之尺寸依據待製備之(甲基)丙烯酸甲酯的量而定，且依據本發明之方法可在實驗室規模(反應器容積0.5至20公升)或特有利地在工業規模上進行。在特別態樣中，攪拌槽反應器之槽容積因此可在 0.25m^3 至 50m^3 ，較佳地在 1m^3 至 50m^3 ，更佳地在 3m^3 至 25m^3 之範圍內。反應槽之攪拌器尤其可配置呈錨型攪拌器、葉輪、槳型攪拌器或INTERMIG®攪拌器之形式。

蒸餾塔(共沸物塔)可具有一、二或更多的分離階段。分離階段之數目是指在板塔中之塔板數目或在具有結構化填料之塔或具有無規填料之塔的情況下的理論板數目。

具有塔板之多階段蒸餾塔之實例包括彼等諸如泡罩塔板、篩塔板、隧道－罩塔板、閘塔板、狹縫塔板、狹縫型篩塔板、泡罩篩塔板、噴射塔板、離心塔板者。

具有無規填料之多階段蒸餾塔的實例是彼等諸如拉氏(Raschig)環、拉氏超環、勒辛(Lessing)環、鮑爾(Pall)環、貝爾鞍型填料(Berl saddle)、印特落鞍型填料(Intalox saddle)者；且具有結構化填料之多階段精餾塔的實例是彼等諸如板波紋(Mellapak)類型(Sulzer)、板波紋加(MellapakPlus)類型、龍柏帕克(Rombopak)類型(Kühni)、

蒙茲帕克(Montz-Pak)類型(Montz)者。較佳地，在醇進料口上方，有最小0.01及為要避免非所欲之變濃回向共沸組成，最大10之理論分離塔板。

也可能使用具有不同內部零件之組合的蒸餾塔，諸如在第一塔區中之結構化填料和在第二塔區中之塔板或無規填料。

在反應已經結束後，在很多情況下，所得之(甲基)丙烯酸烷酯已滿足個別(甲基)丙烯酸烷酯產物的一般要求，使得在很多情況下不需進一步純化。然後，該產物也可在該反應結束後，藉由蒸餾而單離。

為要進一步強化品質且尤其是移除該觸媒，所得混合物可藉由已知方法純化。由於單體之聚合傾向，推薦利用其中對於待蒸餾之物質的熱應力被最小化之蒸餾方法。極合適之裝置是其中之單體係從薄層連續地蒸發的裝置，諸如薄膜蒸發器及具有旋轉刮刷器系統之蒸發器。也可以使用短徑蒸發器。例如，可以進行蒸餾，其中可以使用具有旋轉刮刷器系統及所附帶之塔的連續蒸發器。蒸餾可以例如在1至60 mbar範圍內之壓力及60°C至130°C之蒸發器溫度(經刮刷之膜蒸發器之表面溫度)下進行。

在以下，本發明係藉由非限制性實例及例示之具體例闡明。

[實施例]

比較例1：

在連續轉酯化反應系統(其係由配置共沸物塔之反應器及用於後處理(workup)連續抽出之反應器粗產物且未反應之原料在此被分離並再循環的另外塔所構成)中，將醇、MMA及觸媒(烷氧化鈦(IV))連續供應至該反應器。將反應物引入該反應器。在本實例中，使用2-乙基己醇作為該醇。將透過反應轉化所製造之甲醇連續從該反應器，以含有濃度係低於或等於甲醇的共沸濃度的甲醇的混合物形式，經由共沸物塔抽出。為要評估操作期間的濃度，即時測量且紀錄餾出物之密度且將其用以計算甲醇與MMA之比率(由純物質之溫度校正的密度所得)。因為該共沸物對分離效能之熱動力限制，在該塔頂部的濃度一般是78%之甲醇。在達到穩態之後，抽出且分析所回收之甲醇餾出物的樣本。在表1中報告結果。

實例 1：

在連續轉酯化反應系統(其係由配置共沸物塔之反應器及用於後處理連續抽出之反應器粗產物且未反應之原料在此被分離並再循環的另外塔所構成)中，將醇、MMA及觸媒(烷氧化鈦(IV))連續供應至該反應器。將該反應物引入該反應器，且在不預熱該醇下，將該醇之進料點移到接近該共沸物塔之頂部的位置。該醇之溫度是20°C。配置在該醇之進料點上方的是具有約0.8塔板之理論分離本領的結構化填充元件。在本實例中，使用2-乙基己醇作為該醇。將透過反應轉化所製造之甲醇連續從該反應器，以含

有濃度係低於甲醇的共沸濃度的甲醇的混合物形式，經過共沸物塔抽出。為要評估操作期間的濃度，即時測量且紀錄餾出物之密度且將其用以計算甲醇與 MMA 之比率(由純物質之溫度校正的密度所得)。依據比較例 1 啟動該反應器，且在達到穩態之後，如上述改變該醇之進料點。在該餾出物中的甲醇濃度在 2 min 內顯然對該進料點的改變有反應，假設所回收之甲醇餾出物有超過 78wt% 之甲醇濃度。半小時後，該餾出物之第一樣本在 90wt% 之甲醇的計算濃度下取得；分析測定很大程度上相同。在 2 小時後且具 93wt% 之計算純度的第二樣本具有 92.7wt% 之甲醇的分析含量，且在 4 小時後(達到 94.5wt% 之甲醇的穩態之後)之第三樣本具有 93.25wt% 之甲醇的分析含量。依據在該餾出物中甲醇的變濃，抽出之餾出物的總量下降。依據在該共沸物中抽出之 MMA 的較低濃度，進入該反應器之 MMA 的進料在達到穩態之後降低。該塔之塔頂(overhead)的溫度不變。在該塔之底部蒸氣入口，溫度下降 20℃ (從 94℃ 至 74℃)。在該塔內之差壓不變。

表 1

樣本	MEOH + MMA 之和 [wt.%]	MEOH [wt.%]	MMA [wt.%]	2-EHOH [wt.%]	總雜質 [wt.%]
比較例 1	99.89	77.93	21.97		0.04
實例 1，1 小時後	99.68	89.37	10.31	0.27	0.31
實例 1，2 小時後	99.67	92.71	6.96	0.31	0.31
實例 1，4 小時後	99.69	93.25	6.44	0.28	0.28

實例 2：

在 $V=3\text{L}$ 且經配置攪拌器、電熱罩及鏡面(mirrored)無規填充塔(底部區高度 $=0.3\text{m}$ ，直徑 $=45\text{mm}$ ，頂部區高度 $=0.7\text{m}$ ，直徑 $=30\text{mm}$)、冷凝器及迴流分配器的玻璃燒杯中，起初進料 1.8kg 之 $75\text{wt}\%$ 之 MeOH 和 $25\text{wt}\%$ 之 MMA 的混合物。另外在 2NL/h 下，將空氣鼓泡入該反應器內容物中。該混合物以 1000 (重量)ppm 之 HQME 和 50 (重量)ppm 之 Tempol (4-羥基-2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧基)穩定化。將用於偵測溫度之熱電偶放置在該燒杯中及在該塔頂部中。將在該燒杯中之混合物加熱至沸騰且在該塔頂部以該迴流分配器建立 $1:1$ 之迴流：抽出餾出物的比率。在達到穩定之塔頂的溫度之後，採樣且藉由 GC 分析所收集之餾出物。

在另外的 15 分鐘之後，使用 HPLC 泵及柯氏(coriolis)質量流量計，在迴流下，在該塔頂部添加 8g/min 之 2-乙基己醇。所得之餾出物在 10 min 及 45 min 之後再次採樣且分析。 $1:1$ 之迴流：抽出餾出物的比率仍不變。

實例 3：

遵循實例 2 之程序，但添加 7g/min 之異癸醇作為該醇。

實例 4：

遵循實例 2 之程序，但添加 6g/min 之 C13.0 醇(Lorol Spezial)作為該醇。

實例 5：

遵循實例 2 之程序，但添加 7g/min 之環己醇作為該醇。

比較例 2：

遵循實例 2 之程序，但添加 7.3g/min 之 n-BuOH 作為該醇。

在表 2 中摘述該實驗之餾出物分析的結果。

表 2

	GC 餾出物分析 [wt%]		
	MeOH	MMA	對應之醇
不添加醇 之對照組	83.8	16.2	0
實例 2	92.5	7.0	0.5
實例 3	89.75	10.2	0.05
實例 4	89.2	10.7	0.1
實例 5	85.5	13.2	1.3
比較例 2	80.2	10.3	10.5

明顯地，在該塔頂部不添加醇下，獲得與 MMA 及 MeOH 之共沸組成近似的組成物（在 1013mbar 下，約 85.5wt% 之 MeOH 和 14.5wt% 之 MMA），參見不添加醇之對照組。

對比之下，具有大於 MMA 之正常沸點 (100℃) 之正常沸點的足夠低極性的醇（例如 $C_nH_{2n+1}-OH$ ， $n \geq 6$ ； $C_nH_{2n-1}-OH$ ， $n \geq 6$ ，或 $C_nH_{2n-7}-OH$ ， $n \geq 6$ ）選擇性地從甲醇和 MMA 之

混合物萃取該 MMA 進入該塔底部，且因此使甲醇濃度超過甲醇之共沸濃度且因此進一步使甲醇變濃。

對比之下，更具極性之短鏈醇(比較例 2)不產生具有比在甲醇和甲基丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高之甲醇濃度的餾出物產物。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於在蒸餾塔中從甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之混合物製造餾出物產物的方法，該餾出物產物具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之最低沸點共沸物中的甲醇濃度高的甲醇濃度，該甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯的混合物具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之該最低沸點共沸物中的該甲醇濃度低或相等的甲醇濃度，

該方法之特徵在於其包含使具有比在甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯之該最低沸點共沸物中的該甲醇濃度低或相等的甲醇濃度的甲醇和(甲基)丙烯酸甲酯的混合物與經由位於該蒸餾塔之醇進料口所添加之式(I)之醇接觸的步驟

HO-R^1 (I)，

其中 R^1 是具有6至22個碳原子之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基。

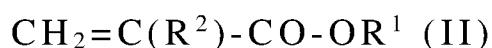
【請求項2】如請求項1之方法，其中所用之該蒸餾塔是具有至少一個萃取區及精餾區之萃取蒸餾塔；且該醇進料口位於其中，使得在該萃取區中之分離塔板的數目大於或等於在該精餾區中之分離塔板的數目。

【請求項3】如前述請求項1或請求項2之方法，其中在該醇進料口上方，有最少0.01至最大10個理論分離塔板。

【請求項4】如前述請求項1或請求項2之方法，其中該式(I)之醇係在0°C與70°C之間的溫度下，經由該醇進料口添加。

【請求項5】如前述請求項1或請求項2之方法，其中該方法係分批地或替代地以連續方式進行。

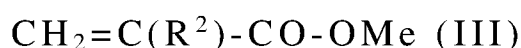
【請求項6】一種製備式(II)之(甲基)丙烯酸酯的方法，



其中 R^2 是氫或甲基且

R^1 是具有 6 至 22 個碳原子之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基，

該方法係藉由使式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯



其中 R^2 係如上所定義，

與式(I)之醇反應



其中 R^1 係如上所定義；

其中

使用蒸餾塔將藉由該轉酯化反應所製造之該甲醇與在低於或等於甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯之共沸組成的甲醇濃度下的式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯分離；及

藉由經由位於該蒸餾塔之醇進料口添加另外之式(I)之醇，將如此所得之混合物的甲醇濃度變濃至高於在甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯的該共沸組成中的甲醇濃度。

【請求項7】如請求項6之方法，其中所用之該蒸餾塔是具有至少一個萃取區及精餾區之萃取蒸餾塔；且該醇進料口位於其中，使得在該萃取區中之分離塔板的數目大於

或等於在該精餾區中之分離塔板的數目，且/或其中在該醇進料口上方，有最少0.01至最大10個理論分離塔板。

【請求項8】如請求項6或請求項7之方法，其中該方法係分批地或替代地以連續方式進行。

【請求項9】如請求項6或請求項7之方法，其中在該反應已經達到穩態之後，開始該經由該蒸餾塔添加式(I)之醇。

【請求項10】如請求項6或請求項7之方法，其中將該式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯以式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯與甲醇之混合物引入該轉酯化反應，該混合物具有比甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯之該共沸組成低或相等的甲醇濃度；

該混合物係從涉及甲醇形成之先前的轉酯化反應獲得，

或替代地，

以式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯與式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯與甲醇的混合物的組合引入，

該混合物具有比甲醇和式(III)之(甲基)丙烯酸甲酯之該共沸組成低或相等的甲醇濃度。

【請求項11】如請求項6或請求項7之方法，其中在該式(II)之(甲基)丙烯酸烷酯中及在該式(I)之醇中， R^1 是具有7至20個之直鏈或支鏈之非環狀或環狀烷基、芳基或烯基。

【請求項12】如請求項6或請求項7之方法，其中該式

(II)之(甲基)丙烯酸酯是甲基丙烯酸2-乙基己酯，該式(III)之(甲基)丙烯酸烷酯是甲基丙烯酸甲酯且該式(I)之醇是2-乙基己醇。

【請求項13】如請求項6或請求項7之方法，其中該式(I)之醇係在0℃與70℃之間的溫度下添加。

【請求項14】如請求項6或請求項7之方法，其中該轉酯化係在觸媒的存在下進行，該觸媒係選自由鈦酸烷酯、乙醯基丙酮酸鋯、二烷基錫化合物、鋰化合物、鈣化合物或其組合所組成之群組；該觸媒是以每莫耳該式(I)之醇0.2至10 mmol的量存在。

【請求項15】如請求項6或請求項7之方法，其中該轉酯化方法係在包含至少一種苯酚系聚合抑制劑或由至少一種苯酚系聚合抑制劑所組成的抑制劑組成物的存在下進行，該苯酚系聚合抑制劑為氫醌、氫醌單甲基醚或其組合。