



(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 I736690 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：106135140

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : C07C67/343 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

(30)優先權：2016/10/14 英國

1617534.1

(71)申請人：英商三菱化學英國有限公司 (英國) MITSUBISHI CHEMICAL UK LIMITED (GB)
英國(72)發明人：伊斯坦 葛蘭漢 雷諾瓦 EASTHAM, GRAHAM RONALD (GB)；伊格 喬納森
艾斯里 IGGO, JONATHAN AINSLEY (GB)；保蒙特 麥可 BEAUMONT,
MICHAEL (GB)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 4990662

US 6544924B1

US 6544924B1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

製造乙烯性不飽和羧酸酯及其催化劑的方法

(57)摘要

描述一種製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α, β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法。該方法係藉由甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應，其中該方法製造第二鹼性金屬鹽且其中該方法包括使該第二鹼性金屬鹽與以下所述者接觸的步驟：a) 二氧化碳(CO₂)以及視需要的甲醇，及/或 b) 碳酸二甲酯，以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。本發明包含二氧化碳及/或碳酸二甲酯於再生鹼性金屬甲基碳酸鹽的用途。

A process for the production of an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester, preferably an α, β ethylenically unsaturated carboxylic acid ester is described. The process takes place by the reaction of formaldehyde or a suitable source thereof with a carboxylic acid ester in the presence of a basic metal methyl carbonate co-reactant, wherein the process produces a second basic metal salt and wherein the process includes the step of contacting the second basic metal salt with: a) carbon dioxide (CO₂) and optionally, methanol, and/or b) dimethyl carbonate, to regenerate the basic metal methyl carbonate co-reactant. The invention includes use of carbon dioxide and/or dimethyl carbonate to regenerate a basic metal methyl carbonate.

指定代表圖：

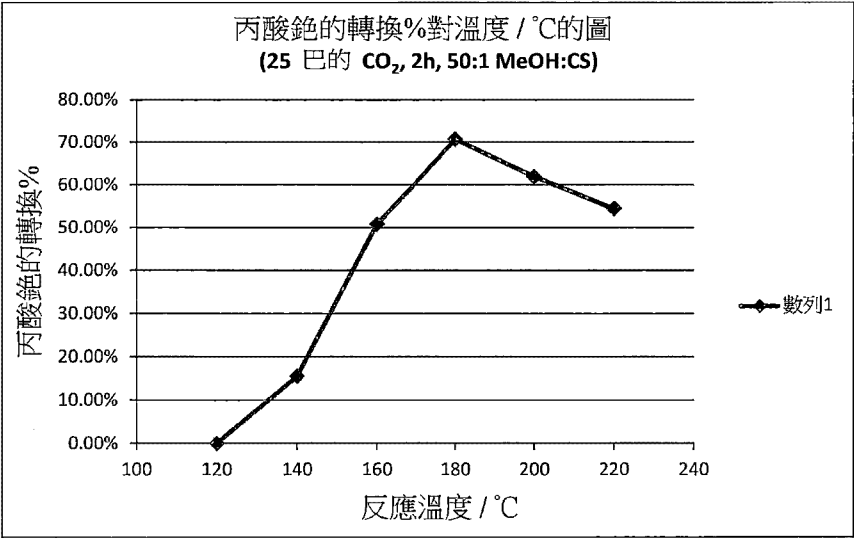


圖1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 製造乙烯性不飽和羧酸酯及其催化劑的方法

【英文發明名稱】 A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF
ETHYLENICALLY UNSATURATED CARBOXYLIC
ACID ESTERS AND A CATALYST THEREFOR

【中文】

描述一種製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法。該方法係藉由甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應，其中該方法製造第二鹼性金屬鹽且其中該方法包括使該第二鹼性金屬鹽與以下所述者接觸的步驟：

- a) 二氧化碳(CO₂)以及視需要的甲醇，及/或
- b) 碳酸二甲酯，

以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。本發明包含二氧化碳及/或碳酸二甲酯於再生鹼性金屬甲基碳酸鹽的用途。

【英文】

A process for the production of an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester, preferably an α,β ethylenically unsaturated carboxylic acid ester is described. The process takes place by the reaction of formaldehyde or a suitable source thereof with a carboxylic acid ester in the presence of a basic metal methyl carbonate co-reactant, wherein the process produces a second basic metal salt and wherein the process includes the step of contacting the second basic metal salt with:

- a) carbon dioxide (CO₂) and optionally, methanol, and/or

b) dimethyl carbonate,

to regenerate the basic metal methyl carbonate co-reactant. The invention includes use of carbon dioxide and/or dimethyl carbonate to regenerate a basic metal methyl carbonate.

【指定代表圖】 圖1

【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】 製造乙烯性不飽和羧酸酯及其催化劑的方法

【英文發明名稱】 A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF
ETHYLENICALLY UNSATURATED CARBOXYLIC
ACID ESTERS AND A CATALYST THEREFOR

【0001】 本發明關於製造乙烯性不飽和羧酸酯，特別是 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯，更特別是如（烷基）丙烯酸烷基酯〔特別是如（甲基）丙烯酸甲酯的（甲基）丙烯酸烷基酯〕的丙烯酸酯之方法，此乃藉由羧酸酯與甲醛或其來源在鹼存在下的縮合反應，特別是，但不限定於製造(甲基)丙烯酸的烷基酯（例如甲基丙烯酸甲酯）的方法，此乃藉由丙酸烷基酯（例如丙酸甲酯）與甲醛或其來源在此種鹼存在下的縮合。本案發明係特別關於甲基丙烯酸甲酯（MMA）的製造。

【0002】 這些酯可藉由讓分子式為 $R^3-CH_2-COOR^4$ 的烷基酸酯與如甲醛的適合亞甲基來源反應而製造，其中 R^3 與 R^4 各自獨立地為丙烯酸化合物領域中已知的適合取代基（如烷基，特別是包含低碳烷基，例如1-4個碳原子），因此，舉例來說：甲基丙烯酸的烷基酯，特別是甲基丙烯酸甲酯，可藉由丙酸甲酯與作為亞甲基來源之甲醛的催化反應來製造。

【0003】 如上所述，MMA的一種已知的製造方法為使用甲醛將丙酸甲酯（MEP）催化性轉換成MMA。US6544924描述了乙烯性不飽和酸酯的製造，此乃藉由烷基酸酯，特別是丙酸甲酯，與甲醛在由二氧化矽所支撐之催化劑存在下的催化反應。源自於丙酸甲酯、甲醇及福馬林，且使用這些催化劑製造甲基丙烯酸甲酯（MMA）是在溫度為 350°C 時進行，並導致MMA與MA的產率介於

3至12%之間，且MMA與MA的選擇性介於88至97%之間。

【0004】 已知用於製造乙烯性不飽和羧酸酯的催化劑的催化效率可能在經過一段時間而減少。

【0005】 WO00/58298敘述用於製造 α -伸甲基內酯及 α -取代亞烴基的方法，其係藉由在鹼存在下加熱內酯及甲醛。該鹼可藉與氧氣(O_2)在達 $500^\circ C$ 高溫下接觸而再生。使用高溫對經濟係不利的。

【0006】 根據本發明第一態樣，提供製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法，其係藉由甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應，其中該方法製造第二鹼性金屬鹽且其中該方法包括使該第二鹼性金屬鹽與以下所述者接觸的步驟：

- a) 二氧化碳(CO_2)以及視需要的甲醇，及/或
- b) 碳酸二甲酯，

以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。

【0007】 有利的是，上述甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應以製造為副產物的二氧化碳(CO_2)。因此，合適的第一態樣所用的至少一些二氧化碳(CO_2)為副產物二氧化碳(CO_2)。

【0008】 較佳的，當使用二氧化碳(CO_2)，使該第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO_2)接觸的步驟可在甲醇存在下進行。當 CO_2 與碳酸二甲酯一起使用，因為該碳酸二甲酯在反應後作為甲醇來源，視需要使用甲醇。因此，本發明的方法包括使該第二鹼性金屬鹽與以下所述者接觸的步驟：

- a) 二氧化碳(CO_2)以及
- b) 碳酸二甲酯，視需要在甲醇存在下，

以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。

【0009】 有利的是，以上甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下的反應製造為副產物的甲醇。因此，合適的，至少一些甲醇在使用時為此種副產物甲醇。

【0010】 製造本發明的乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法可為批次或連續方法。較佳的，該方法為連續方法。

【0011】 反應可以固/液相、液相、液/氣相或其組合進行。較佳的，該反應以液相進行。據上所述，任何乙烯性不飽和羧酸酯、甲醛或其適合來源、羧酸酯、鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物以及第二鹼性金屬鹽中一或多者可溶解於液相，典型的，至少甲醛或其適合來源、羧酸酯以及鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係溶解於液相、更典型的，至少80%w/w每一或任何上述組分係溶解其中，更典型的，至少90%w/w、特別是至少95%w/w、最特別是每一或任何上述組分係完全溶解於液相。

鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物

【0012】 較佳的，本文中製造乙烯性不飽和羧酸酯所用鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可為鹼性足以使該羧酸酯去質子的任何此種共反應物，如丙酸甲酯。更佳的，該共反應物在反應溫度下於液相中是具備如此能力的。典型的，該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物為第I族或第II族金屬甲基碳酸鹽。為避免疑惑，此處所使用之第I族金屬為鋰（Li）、鈉（Na）、鉀（K）、銣（Rb）及鉍（Cs）。為避免疑惑，此處所使用之第II族金屬為鈹（Be）、鎂（Mg）、鈣（Ca）、銦（Sr）及鋇（Ba）。較佳的，第I族與第II族金屬係選自鉀（K）、鉍（Cs）、銣（Rb）或鋇（Ba），更佳為選自鉍（Cs）或銣（Rb）。最佳的，第I族或第II族係選自鉍（Cs）。

【0013】 較佳的，鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可選自甲基碳酸鉀、甲基碳酸鈉、甲基碳酸鉍、甲基碳酸銣或甲基碳酸鋇，更佳的為甲基碳酸鉍或甲

基碳酸鉀，最佳的為甲基碳酸鉀。

【0014】 適合的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物包括鉀(Cs)或鉀(Rb)的甲基碳酸鹽。有利的是，本發明的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物為發明之反應產物帶來明顯高的轉換率與選擇性。

【0015】 適合的鹼性第I族或第II族金屬甲基碳酸鹽共反應物為該等第I族或第II族金屬甲基碳酸鹽，其係至少部分溶解於達300°C溫度、更典型的在達250°C溫度、最佳的在達200°C溫度的液相。

【0016】 鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在製造乙烯性不飽和羧酸酯期間可呈任何適合的形式存在於液相。較佳的，鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可溶解於、典型的實質上完全溶解於液相或液相及鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物一起可呈漿料形式，其中某比例的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係溶解於液相且某比例係不溶解且因此仍然為固體形式。更佳的，鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係實質上完全溶解於液相。

【0017】 製造乙烯性不飽和羧酸酯的連續反應可在一些在固相或氣相中的反應物進行，但較佳的在使用溶解於液相中的反應物進行。

【0018】 製造乙烯性不飽和羧酸酯的批次反應可在一些在固相或氣相中的反應物進行，但較佳的在使用溶解於液相中的反應物進行。不受理論所約束，批次反應中，液相及鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物一起在開始製造乙烯性不飽和羧酸酯時可為漿料形式，但是更多的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在反應進行因為形成甲醇可變為溶解於液相，其中鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物更可溶，以致於鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在反應終了時在液相中可有較高濃度。為避免疑惑，提及溶解在液相中的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的量是當其處於將進行乙烯性不飽和羧酸酯製造的溫度下溶解在液相中的量。

【0019】 一個具體實例中，用於製造乙烯性不飽和羧酸酯的鹼性金屬甲

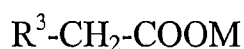
基碳酸鹽共反應物在液相中係完全飽和。較佳的，當鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在液相中完全飽和，以未溶解形式存在的任何鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可能能夠溶解於液相中，因為溶解於鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物產生反應。

【0020】 較佳的，至少部分鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在製造乙烯性不飽和羧酸酯期間係溶解於液相中。

第二鹼性金屬鹽

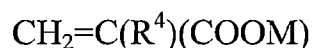
【0021】 本發明方法製造第二鹼性金屬鹽。第二鹼性金屬鹽係典型的羧酸酯反應物的相應金屬鹽及/或乙烯性不飽和羧酸酯產物的相應金屬鹽，較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯產物。為避免疑惑，第二鹼性金屬鹽可包括存在於反應的任何金屬，舉例而言，以鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物形式導入的任何金屬。第二鹼性金屬鹽可包括一或多種金屬。第二鹼性金屬鹽可包括羧酸酯反應物的金屬鹽及乙烯性不飽和羧酸酯產物的金屬鹽中一或二者，更佳的，本文第二鹼性金屬鹽包括羧酸酯反應物的金屬鹽及乙烯性不飽和羧酸酯產物金屬鹽中一或二者。

【0022】 據上所述，當第二鹼性金屬鹽係羧酸酯反應物的相應金屬鹽，第二鹼性金屬鹽係典型的下式金屬羧酸鹽：



其中M係金屬甲基碳酸鹽共反應物的金屬且 R^3 係氫或 C_1 至 C_4 -烷基、較佳係甲基。

【0023】 據上所述，當第二鹼性金屬鹽係乙烯性不飽和羧酸酯產物的相應金屬鹽，較佳係 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯產物，第二鹼性金屬鹽係典型的下式金屬羧酸鹽：



其中M係鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的金屬且R⁴係氫或C₁至C₄-烷基，較佳係甲基。

【0024】 較佳的，第二鹼性金屬鹽係第I族或第II族鹼性金屬鹽。更佳的，第二鹼性金屬鹽係第I族或第II族金屬丙酸鹽及/或甲基丙烯酸鹽。為避免疑惑，第I族及第II族金屬係定義為與鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物有關。較佳的，第二鹼性金屬鹽係選自丙酸鉀、丙酸鈉、丙酸鉦、丙酸鋇、甲基丙烯酸鉀、甲基丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鉦或甲基丙烯酸鋇，更佳係選自丙酸鈉、丙酸鉦、甲基丙烯酸鈉或甲基丙烯酸鉦。最佳的，第二鹼性金屬鹽係選自丙酸鈉及/或甲基丙烯酸鈉。

【0025】 典型的，第二鹼性金屬鹽的金屬將會與鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的金屬相同。

【0026】 第二鹼性金屬鹽在製造乙烯性不飽和羧酸酯期間可以任何適合的形式存在於液相中。較佳的，第二鹼性金屬鹽可溶解於、典型的實質上完全溶解於液相中，或液相與第二鹼性金屬鹽一起可呈漿料形式，其中某比例的第二鹼性金屬鹽係溶解於液相且某比例係不溶解且因此仍然為固體形式。更佳的，第二鹼性金屬鹽係實質上完全溶解於液相。

【0027】 較佳的，至少部分第二鹼性金屬鹽係於液相中。

【0028】 第二鹼性金屬鹽也可作為反應中的共反應物。然而，鹼性金屬羧酸鹽如第I族或第II族金屬羧酸鹽對本發明方法而言係相對弱鹼，並且不能引起羧酸酯反應物足夠的去質子化以允許可接受的反應速率，特別是在產業規模上。據上所述，本發明方法包含第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟，以再生鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。因為鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的鹼性大於第二鹼性金屬鹽，其能夠引起羧酸酯反應物足夠的去質子化，以允許可接受的反應速率。據上所述，令人驚訝地發

現本發明方法能夠使經由甲醛或其適合來源與羧酸酯的反應製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯變得更具商業可行性。

【0029】 使第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟，造成鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的再生。據上所述，因此再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物與鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物相同。

【0030】 較佳的，再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係第I族或第II族金屬甲基碳酸鹽。較佳的，再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可選自甲基碳酸鉀、甲基碳酸鈉、甲基碳酸銨、甲基碳酸銻或甲基碳酸鉍，更佳為甲基碳酸銨或甲基碳酸銻，最佳為甲基碳酸銨。

【0031】 較佳的，再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係甲基碳酸銨。

【0032】 再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物在製造乙烯性不飽和羧酸酯期間可以任何適合的形式存在於液相中。較佳的，再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可溶解於、典型的實質上完全溶解於液相中，或液相與再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物一起可呈漿料形式，其中某比例的再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係溶解於液相且某比例係不溶解且因此仍然為固體形式。更佳的，再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係實質上完全溶解於液相。

【0033】 較佳的，至少部分再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係於液相中。

【0034】 有利的是，經由如本文定義的第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟製造的再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的鹼性大於第二鹼性金屬鹽，並且因此能夠較佳引起羧酸酯反應物的去質子化。據上所述，本發明發明人令人驚訝地發現，經由第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的、甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟製造的再生

的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物，其鹼性足以引起羧酸酯反應物足夠的去質子化。較佳的，本文中連續方法期間至少30%鹼金屬係呈鹼性金屬甲基碳酸鹽形式，供進一步將酸酯轉換成產物。

【0035】 較佳的，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟係在低於約250°C的溫度進行。較佳的，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟係在介於約100°C及250°C之間、更佳的介於約130°C及220°C之間、最佳的介於約150°C及200°C之間的溫度進行。

【0036】 較佳的，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟係在壓力下進行。較佳的，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及/或碳酸二甲酯接觸的步驟係在介於約大氣壓力及2000psi之間、更佳的在介於約100psi及1000psi之間、最佳的在介於約200psi及750psi之間的壓下進行。

【0037】 當甲醇存在下，可以另外加入反應器中或可以由於在乙烯性不飽和羧酸酯的製造過程中形成而存在於液相中，或者因為使用甲醛半縮醛（醇醛）作為甲醛的來源而可以存在於液相中。

【0038】 有利的是，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟可以導致羧酸酯反應物的製造。舉例而言，當使用在甲醇存在下的二氧化碳(CO₂)，可以製造相應甲酯反應物。舉例而言，當使用碳酸二甲酯，可以製造相應甲酯反應物。舉例而言，當使用二氧化碳(CO₂)及碳酸二甲酯，可以製造相應甲酯反應物。

【0039】 有利的是，經由第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟製造的羧酸酯可以再循環回到反應中。

【0040】 當存在下，甲醇的量典型為每莫耳鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應

物0.5至500莫耳甲醇的範圍、較佳為每莫耳鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物1至50莫耳甲醇的範圍、更佳為每莫耳鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物 2至10莫耳甲醇的範圍、每莫耳鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物5至10莫耳甲醇的範圍。

【0041】 較佳的，第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟可進行約5分鐘至24小時、更佳約30分鐘至12小時、最佳約1小時至3小時的時間。

【0042】 第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟可在該方法中進行一次或多次。舉例而言，在製造乙烯性不飽和羧酸酯的批次反應中，在反應終了時第二鹼性金屬鹽可以與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸一次。在第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯的接觸步驟之後，在批次反應終了，所得再生鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可自液相萃取及/或純化，且舉例而言，用於進一步方法。製造乙烯性不飽和羧酸酯的連續反應中，第二鹼性金屬鹽可以與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸任何適合的次數並且以適合於允許反應以可接受的速度進行的時段。可替代的，或可額外的，在製造乙烯性不飽和羧酸酯的連續反應中，第二鹼性金屬鹽可以與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯連續地接觸。

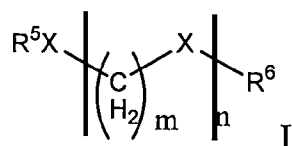
【0043】 鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係與再生的鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物相同。據上所述，本發明的共反應物可起催化作用，因為鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物可藉與二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸自第二鹼性金屬鹽再生。據上所述，本發明發明人令人驚訝地發現，該方法可以催化方式進行。在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的再生允許方法連續進行的連續方法中，能夠以催化方式操作該方法是特別有利的。

【0044】 該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物、第二鹼性金屬鹽及/或再生的

鹼性金屬甲基碳酸鹽可以提供以存在於液相中金屬總固體重量計90至100 wt%存在於液相中總金屬，如95、99、99.5或99.9 wt%存在於液相中總金屬、更佳實質上100 wt%存在於液相中總金屬。典型的，液相中沒有其他金屬類型存在供用於製造痕量以上的不是本文所定義的鹼性金屬鹽的乙烯性不飽和羧酸酯，特別是液相中沒有不是第I族或第II族金屬鹽的金屬類型，更特別地，沒有不是如本文更具體定義的第I族或第II族金屬鹽的金屬類型。

甲醛

【0045】一種甲醛的適合來源為式I之化合物：



其中 R⁵與 R⁶係獨立地選自 C₁-C₁₂烴類或 H，X 為 O，n 是從 1 至 100 的整數，m 為 1。

【0046】較佳的， R^5 與 R^6 係獨立地選自如此處定義之 C_1 - C_{12} 烷基、烯基或芳基，或是 H，更佳地為 C_1 - C_{10} 烷基，或是 H，最佳為 C_1 - C_6 烷基或 H，特別是甲基或 H。較佳的，n是從 1 至 10，更佳地為從 1 至 5，特別是從 1-3 的整數。然而，可使用其它如三噁烷的甲醛來源。

【0047】 因此，甲醛的適合來源包括任何可提供甲醛來源的平衡組成物。此種實例包括、但不限定於二甲醇縮甲醛（methylal）（1、1-二甲氧甲烷）、三噁烷、聚甲醛 $R^1-O-(CH_2-O)_i-R^2$ ，其中 R^1 及/或 R^2 為烷基或 H， $i=1$ 至 100、多聚甲醛（paraformaldehyde）、福馬林（甲醛、甲醇、水）及其它如甲醛、甲醇及丙酸甲酯混合物之平衡組成物。然而，含水多於 30% 的甲醛來源不使用於反應中，或至少較佳的不使用於反應中。

【0048】 典型地，聚甲醛為甲醛與甲醇的高端形式或半型式 $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-O})_i\text{-CH}_3$ （形式-i）或 $\text{CH}_3\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-O})_i\text{-H}$ （半型式-i），其中 $i=1\text{-}100$ ，較佳

為 1-5，特別是 1-3，或其它至少具有一個非甲基端基的聚甲醛。因此，甲醛來源亦可為式 $R^{31}-O-(CH_2-O)_iR^{32}$ 的聚甲醛，其中 R^{31} 與 R^{32} 可為相同或不同之基團且至少有一個係選自 C_2-C_{10} 烷基，例如： R^{31} 為異丁基且與 R^{32} 為甲基。

【0049】 福馬林可作為甲醛原料使用，但一般在用於反應前會除水。較佳的，用語福馬林指的是比例為以重量計 25 至 65%：0.01 至 25%：25 至 70% 之甲醛：甲醇：水混合物，更佳地，用語福馬林指的是比例為以重量計 30 至 60%：0.03 至 20%：35 至 60% 之甲醛：甲醇：水混合物，最佳地，用語福馬林指的是比例為以重量計 35 至 55%：0.05 至 18%：42 至 53% 之甲醛：甲醇：水混合物。

【0050】 較佳的，甲醛的適合來源係選自福馬林（甲醛、甲醇、水）、低分子量聚甲醛（多聚甲醛）、氣態甲醛、甲醛半縮醛（醇醛）、三噁烷、無水甲醛、或來自蒸餾乾燥方法的甲醛、或水含量<30 重量%、更佳<20 重量%的甲醛含量之其它甲醛來源、更佳為低分子量聚甲醛（多聚甲醛）、甲醛半縮醛（醇醛）或無水甲醛，最佳為甲醛半縮醛（醇醛）或無水甲醛，特別是，甲醛的適合來源可為甲醛半縮醛（醇醛）。使用多聚甲醛、三噁烷、無水甲醛及甲醛半縮醛（醇醛），特別是甲醛半縮醛（醇醛）為較佳，因為這樣可減少自製程中移除水的需求。適合的甲醛來源可藉如 WO9964387 所述蒸餾乾燥方法而產生，在該情況下除了甲醛、甲醇、以及低含量水以外可包含溶劑，最合適為丙酸甲酯，用於輔助蒸餾脫水。

【0051】 WO9964387 所述且適合作為本發明甲醛來源的含甲醛之產物係得自於包含甲醛、水及甲醇的甲醛溶液，其中該含甲醛之產物包括實質上小於該甲醛溶液的水。含甲醛之產物係藉一種方法而獲得，該方法包含在夾帶之水化合物(例如丙酸甲酯)存在下蒸餾甲醛溶液，以致於含甲醛之產物以與甲醇、且典型也包含夾帶之水化合物的複合物形式被回收。蒸餾甲醛的方法可與本發

明方法整合，以致於含甲醛之產物直接被供應至本發明方法。有利的是，丙酸甲酯也可以存在於此甲醛來源，以致於丙酸甲酯及甲醛及甲醇可以全部從此種反應性蒸餾產物流供應。

【0052】 較佳的，反應混合物，例如含有甲醛或其適合來源與羧酸酯的混合物，含有以重量計 (w/w) 少於約 5% 的水。更佳地，反應混合物，例如含有甲醛或其適合來源與羧酸酯的混合物，含有以重量計少於約 2% 的水。最佳地，反應混合物，例如含有甲醛或其適合來源與羧酸酯的混合物，可含有以重量計為從約 0.1 至 1.0% 的水。

【0053】 較佳的，甲醛或其適合來源可含有以重量計 (w/w) 少於約 15 %，更佳地為少於約 5% (w/w)，最佳為少於約 1% (w/w) 的水含量，較佳的，甲醛或其適合來源實質上不含水。

【0054】 在某些具體實例中，甲醛或其適合來源為甲醛半縮醛（醇醛）。有利的是，甲醛半縮醛（醇醛）的使用提供了無水甲醛。

溶劑

【0055】 如以上詳述者，甲醛或其適合來源與羧酸酯及第一鹼性金屬鹽共反應物、第二鹼性金屬鹽及/或增進鹼性金屬鹽共反應物較佳溶於液相。此液相反應可包括用於反應的溶劑。

【0056】 因此，本發明之方法可視情況進一步包含一或多種溶劑。

【0057】 較佳的，溶劑為完全或實質上非質子性。適合的非質子性溶劑列表顯示於Josef Barthel、Heiner-J. Gores、Georg Schmeer及Rudolf Wachter之著作「Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology」，第112-114頁，表A-1；還有1983年出版的Topics in Current Chemistry，第111卷，第33頁，列於標題「Aprotic protophilic solvents」、「Aprotic protophobic solvents」、「Low permittivity electron donor solvents」及「Inert solvents」之

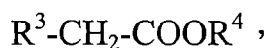
下。較佳的，溶劑為非質子性親質子溶劑或非質子性疏質子溶劑，更佳為非質子性親質子溶劑。溶劑較佳的係選自二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、二甲基乙醯胺（DMAc）、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘓啶酮（DMPU）、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮（DMEU或DMI）、3-甲基-2-噁唑啶酮、碳酸丙烯酯、二乙基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啶酮、六甲基磷三醯胺、吡啶、四甲基尿素、二甲亞碲、乙腈、丙腈、苯甲腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氫噻吩1,1-二氧化物（環丁碲）、二乙醚、二異丙醚、1,4-二噁烷、碳酸二甲酯、四氫呋喃、1,2-二甲氧乙烷、二甘二甲醚、苯、環己烷、二甲苯或甲苯。更佳地，溶劑係選自二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、二甲基乙醯胺（DMAc）、1、3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘓啶酮（DMPU）、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮（DMEU或DMI）、3-甲基-2-噁唑啶酮、二乙基乙醯胺、1-甲基-2吡咯啶酮、六甲基磷三醯胺、吡啶、四甲基尿素、二甲亞碲、乙腈、丙腈、苯甲腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氫噻吩1,1-二氧化物（環丁碲）、二乙醚、二異丙醚、1,4-二噁烷、四氫呋喃、1,2-二甲氧乙烷或二甘二甲醚。最佳地、溶劑係選自二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、二甲基乙醯胺（DMAc）、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘓啶酮（DMPU）、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮（DMEU或DMI）、3-甲基-2-噁唑啶酮、二乙基乙醯胺、1-甲基-2吡咯啶酮、六甲基磷三醯胺、吡啶、四甲基尿素、二甲亞碲、乙腈、丙腈、硝基甲烷或四氫噻吩1,1-二氧化物（環丁碲）。

【0058】 甲醇存在下，可將其由甲醛來源引入反應混合物中，然而，這些醇類典型地應該與如上述細節中的溶劑一道使用，且應該以少於約50重量%，較佳為少於約45重量%，更佳地為少於約20重量%的數量存在於液相中，此乃基於液相的總重而言。

【0059】 有利的是，此處描述的溶劑使用可改善反應速率。

反應物

【0060】 羧酸酯反應物可為環狀或非環狀。較佳的，羧酸酯反應物為非環狀。較佳的，羧酸酯反應物為下式：



其中 R^4 為烷基，較佳為 C_1 至 C_4 -烷基，更佳為甲基，且 R^3 為氫或 C_1 至 C_4 -烷基，較佳為甲基。

【0061】 因此，根據本發明第二態樣，提供製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳為 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法，其係藉由甲醛或其適合來源與非環狀羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應，其中該方法製造第二鹼性金屬鹽且其中該方法包括該第二鹼性金屬鹽與下述接觸的步驟：

a) 二氧化碳(CO_2)以及視需要甲醇，及/或

b)碳酸二甲酯，

以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。

【0062】 較佳的，根據本發明任何態樣的羧酸酯為丙酸甲酯。

產物

【0063】 較佳的，由本發明之方法製造的乙烯性不飽和羧酸酯係選自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯或甲基丙烯酸丁酯，或甲基丙烯酸的金屬鹽，最佳為甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的金屬鹽。

【0064】 本發明之方法特別適合製造甲基丙烯酸的烷基酯。適當地，甲基丙烯酸的酯為甲基丙烯酸(C_1 - C_4)烷基酯，其典型地製造於相對應丙酸酯與甲醛或其適合來源在鹼性金屬鹽存在下的反應，較佳由丙酸甲酯製造甲基丙烯酸甲酯(MMA)。

【0065】 有利的是，已發現本發明之方法可在用甲醛或其適合來源與非環狀羧酸酯製造乙烯性不飽和羧酸酯的反應中，製造明顯低水平之不想要的副

產物。

【0066】 有利的是，已顯示本發明方法的乙烯性不飽和羧酸酯產物之選擇性，實質上不會如通常預期地在轉換速率增加後降低。典型地，在先前技術之方法中，選擇性會隨轉換速率增加而降低，此乃由於，但不受理論所約束，於該更高的轉換速率下，在反應過程中有更多不想要的副產物產生。然而，在本發明之方法中製造明顯低水平之不想要的副產物，且因此，已令人驚訝地發現本發明之方法產生經改善的轉換率，並維持，或改善乙烯性不飽和羧酸酯產物的選擇性。

【0067】 此外，本發明之主要副產物為甲基丙烯酸酯（3-甲氧異丁酸甲酯）的甲醇加成物或甲基丙稀酸的甲醇加成物（3-甲氧異丁酸甲金屬鹽）之鹼性金屬鹽，其可藉由鹼性催化方法迅速地被轉換成相對應之甲基丙烯酸酯（在臨場或分開的製程中）。因此，這些副產物不會導致不可逆的選擇性喪失，且在計算反應的總體選擇性時可必要性地不予採計。

【0068】 從未反應的羧酸酯反應物中分離及/或純化乙烯性不飽和羧酸酯，較佳為 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯，可用所屬技術領域中的任何適合方法來進行。

【0069】 較佳的，批次方法中，移除乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的步驟係在反應終了時進行。

【0070】 較佳的，連續反應中，移除乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的步驟可在方法全程的任何適合時間進行或可以連續方式進行。

反應條件

【0071】 本發明方法可視需要的包括在甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應之前的起初步驟。較佳的，本發明方法

可視需要的包括使甲醛或其適合來源與羧酸酯在第一鹼性金屬鹽共反應物存在下在本發明第一或第二態樣的方法之前反應的起初步驟。

【0072】 較佳的，第一鹼性金屬鹽共反應物可為第I族或第II族金屬鹽。較佳的，第一鹼性金屬鹽共反應物可選自第I族或第II族金屬氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、甲基碳酸鹽、烷氧化物、例如甲氧化物以及三級丁氧化物、氟化物以及磷酸鹽，更佳的，第一鹼性金屬鹽共反應物係選自第I族或第II族金屬甲氧化物、碳酸鹽或甲基碳酸鹽。為避免疑惑，本文所用第I族金屬為鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、以及銫(Cs)。為避免疑惑，本文所用第II族金屬為鈹(Be)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)。較佳的，第I族或第II族金屬係選自鉀(K)、銫(Cs)、銣(Rb)或鋇(Ba)，更佳的為選自銫(Cs)或銣(Rb)。最佳的，第I族或第II族金屬係選自銫(Cs)。

【0073】 較佳的，第一鹼性金屬鹽共反應物可選自氧化鉀、氧化銫、氧化鈉、氧化銣、氧化鋇、氫氧化鉀、氫氧化銫、氫氧化鈉、氫氧化銣、氫氧化鋇、磷酸鉀、磷酸銫、磷酸鈉、磷酸銣、磷酸鋇、甲氧化鈉、甲氧化鉀、甲氧化銣、三級丁氧化鈉、三級丁氧化鉀、三級丁氧化銣、三級丁氧化銫、氟化鈉、氟化鉀、氟化銣、氟化銫、碳酸鉀、碳酸銫、碳酸鈉、碳酸銣、碳酸鋇、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫銣、碳酸氫銫、碳酸氫鋇，更佳為甲氧化銫、甲氧化銣、碳酸銫、碳酸銣，最佳為碳酸銫。

【0074】 較佳的，乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的製造可在溫度低於約300°C時，更佳為低於約280°C時，最佳為低於約240°C時，特別是低於約190°C時進行，例如從約80°C至250°C，更佳為從約100°C至200°C，特別是從約120°C至190°C進行。有利的是，本發明方法可在由描述氣相反應之先前技術所典型地預期之更低溫度時操作。特別令人驚訝的是，在產業製程中，丙酸甲酯(MeP)在其和甲醛之反應中的去質子化會出現在高溫

下。

【0075】 較佳的，乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的製造可在介於約5至2000 psi間，更佳為介於約10至1000 psi間，最佳為介於約14至500 psi間的壓力進行。典型地，可選擇壓力而使得反應物在某給定溫度時保持溶解於液相中。

【0076】 反應物可獨立地或是在預先混合後被饋入反應器中。

【0077】 甲醛或其適合來源可用任何適合速率添加至反應器中，其包括內含羧酸酯與溶解之鹼性金屬鹽的液相。典型地，在批次方法中，甲醛或其適合來源用某種速率被添加至反應器中，其包括內含羧酸酯與溶解之鹼性金屬鹽的液相，此等速率適於讓羧酸酯維持相較於該甲醛或其適合來源而言為莫耳數過量。

【0078】 關於此處所使用之「莫耳數過量」，除非在其他地方有特別說明，指的是甲醛或其適合來源的存在數量以存在於液相中甲醛或其適合來源與羧酸酯的總量計至少低於羧酸酯基的數量1莫耳%，較佳為至少低於5莫耳%，更佳為至少低於10莫耳%。

【0079】 例如：在批次方法中，甲醛或其適合來源可用從約1至10莫耳%/分鐘的速率被添加至反應器中，此乃相較於羧酸酯而言。

【0080】 較佳的，甲醛或其適合來源與羧酸酯的莫耳數比在製程持續期間被維持在約1:100至1:2，更佳地為約1:150至1:5。

【0081】 較佳的，在批次反應中，添加至液相中的鹼性金屬鹽與羧酸酯之莫耳數比為約5:1至0.2:1，更佳地，莫耳數比為約2:1至0.4:1，最佳地，莫耳數比為約2:1至0.5:1。

【0082】 較佳的，由羧酸酯、鹼性金屬鹽及視情況溶劑構成之液相被加熱至在添加甲醛或其適合來源之前將進行反應的溫度附近。較佳的，甲醛或其

適合來源被加熱至在跟液相混合之前將進行反應的溫度附近。所屬技術領域的專業人員將會認同一點，即由羧酸酯、鹼性金屬鹽及視情況溶劑構成之液相會被加熱至高於或低於將進行反應的溫度30°C。

【0083】 典型地，在連續方法中，甲醛或其適合來源被用某種速率添加至反應器中，其包括內含羧酸酯與溶解之鹼性金屬鹽的液相，此等速率讓液相中的羧酸酯維持相較於該甲醛或其適合來源而言為莫耳數過量。在連續反應中，甲醛或其適合來源可被饋入液相中，其內含羧酸酯與溶解之鹼性金屬鹽，並連同進一步的羧酸酯反應物及/或鹼性金屬鹽。

【0084】 為避免疑惑，參考用於連續反應之用語「莫耳數過量」和前述用在批次反應者具有相同意涵。

【0085】 較佳的，在連續反應中，可將甲醛或其適合來源用與羧酸酯以1.1:1至1:1之莫耳數比饋入反應器中。

【0086】 較佳的，在連續反應中，鹼性金屬鹽與羧酸酯在液相中的莫耳數比可維持在5:1至0.2:1，更佳為在約2:1至0.4:1，最佳為在約2:1至0.5:1。

【0087】 有利的是，在批次或連續反應中，以如上所定義之方式添加甲醛或其適合來源至反應器中令人驚訝地導致轉換率的改善。有利的是，以如上所定義之方式添加甲醛或其適合來源至反應器中令人驚訝地限制了甲醛的累積，並因此減少製造不想要之副產物的副反應。

【0088】 有利的是，不受理論所約束，添加甲醛或其適合來源至含羧酸酯與溶解之鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物及視情況溶劑的液相中，能使甲醛被加熱至反應溫度而不具有被鹼性金屬甲基碳酸鹽催化分解的風險。

【0089】 在批次反應中，在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下的反應物接觸時間與溫度、壓力及鹼性金屬鹽的濃度有關，但典型地介於2分鐘及12小時間，更佳為介於5分鐘及8小時間，最佳為介於10分鐘及4小時間。

【0090】 在連續反應中，在反應器中的平均滯留時間可對應到如上述在批次反應中的接觸時間。

【0091】 在本發明方法中使用之鹼性碳酸甲鹽共反應物數量並非關鍵，且將會取決於使用此方法之實例。然而，鹼的數量通常將會被選定至達成最佳選擇性及產率。因此專業人士將會認同，鹼的最低數量應該要足以將羧酸酯的充份去質子化提昇至能被接受的反應速率。

【0092】 使用於或饋入本發明方法之反應物的相對數量可在寬廣的範圍內變化，但甲醛或其適合來源與羧酸酯的莫耳數比通常在1:20至2:1的範圍內，更佳為在1:10至1.5:1的範圍內，最佳為在1:5至1.2:1的範圍內。最佳的比例將取決於甲醛的形式與鹼讓甲醛性物種釋放甲醛的能力而定。因此對在 $R^{31}O-(CH_2-O)_nR^{32}$ 中 R^{31} 與 R^{32} 的其一或兩者為H之高反應性甲醛性物質而言，只需要相對低的比例。典型地，在這個例子當中，甲醛或其適合來源與羧酸酯的莫耳數比在1:9至1:1的範圍內；若甲醛性物質的反應性低，例如 R^{31} 與 R^{32} 皆不為氫者，就像是 $CH_3O-CH_2-OCH_3$ 或三 烷，則高莫耳數比為最佳，典型為1:9至20:1。

【0093】 根據本發明之任何態樣的方法可視情況更進一步地包含一或多種醇。較佳的，用於本發明之鹼性反應中的可選擇性醇為甲醇，甲醇的量並非關鍵。通常，以其在某些甲醛來源中的實際允許量為準，用量要盡可能低，除非是同時選擇甲醇作為反應溶劑，雖然如果需要的話，也可使用單獨或更多種溶劑。

【0094】 醇（當存在於反應中時）與羧酸酯的莫耳數比典型地在20:1至1:20的範圍內，較佳為3:1至1:10，最佳為2:1至1:5。

【0095】 甲醇（當存在於反應中時）與羧酸酯的莫耳數比典型地在20:1至1:20的範圍內，較佳為3:1至1:10，最佳為2:1至1:5。

乾燥劑

【0096】 如上所述，因為甲醛來源的關係，水也可能存在於反應混合物中。取決於甲醛的來源而定，可能會需要在反應前移除其中的一些或所有水。如上所述，將水保持在比其處於甲醛來源中的更低水平可有利於反應效率及/或接下來之產物純化。

【0097】 因此，本發明方法可視情況更進一步包含一或多種乾燥劑。適合的乾燥劑包括無水硫酸鈉、無水硫酸鎂、分子篩（各種孔洞尺寸）、氧化鈣、氯化鈣、碳酸鉀、噁唑啉、通式為 $RC(OR')_3$ 的原酯、氧化鋁、矽膠、活性碳、蒙脫石（montmorillonite）及其混合物。

【0098】 可替代的或額外的，本發明方法可視需要的包括脫水步驟。較佳的，該視需要的脫水步驟可在第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO_2)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟之前進行或在第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO_2)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟之後進行，更佳的，在第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO_2)及視需要的甲醇、及/或碳酸二甲酯接觸的步驟之前進行。

【0099】 當使用脫水步驟時，可藉任何適合的方法進行。一個具體實例中，當使用脫水步驟時，可藉由將液相溶解於甲醇中，接著使所得溶液通過分子篩而進行。替代具體實例中，當使用脫水步驟時，可藉急驟蒸餾進行。

【0100】 連續方法中，當使用脫水步驟時，可視需要的包括捕捉二氧化碳(CO_2)的步驟。有利的是，使用捕捉二氧化碳(CO_2)的步驟意味經捕捉的二氧化碳(CO_2)可經循環至本發明方法。舉例而言，當使用急驟蒸餾時，可在進行急驟蒸餾之後包括捕捉二氧化碳(CO_2)的步驟。

定義

【0101】 當此處使用用語「烷基」時，除非在其他地方有特別說明，指的是 C_1 - C_{12} 烷基且包括甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、丁基、丁烯基、

戊基、戊烯基、己基、己烯基及庚基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基；除非在其他地方有特別說明，當具有足夠的碳原子數目時，烷基可為直鏈或支鏈、為環狀、非環狀或部分環狀/非環狀、為未取代、經取代或者一或多個經選自下列取代基之端基取代：鹵基、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-C(S)NR^{27}R^{28}$ ，未取代或經取代之芳基，或者未取代或經取代之雜環（Het），其中此處之 R^{19} 至 R^{30} 通常各自獨立地代表氫、鹵基、未取代或經取代之芳基，或者未取代或經取代之烷基；或者，在 R^{21} 的例子中為鹵基、硝基、氰基及胺基，及/或被一或多個（較佳小於4個）氧、硫、矽原子，或者被矽烷或二烷基矽氧基，或者其混合物間隔較佳的，烷基未經取代，較佳為直鏈且較佳為飽和的。

【0102】 用語「烯基」應被理解為如上之「烷基」，但其中至少一組碳碳鍵為未飽和且該用語因而係關於 C_2 至 C_{12} 烷烯基。

【0103】 當不存在相反資訊時，用語「烷基（alk）」或其類似詞應被視為依照上述「烷基（alkyl）」之定義。

【0104】 當此處使用用語「芳基」時指的是5至10員，較佳為5至8員碳環芳族或偽芳族，如苯基、環戊二烯基、茛基陰離子及萘基，此等基團可為未取代或經選自下列之一或多種取代基取代：未取代或經取代之芳基、烷基（其本身可如同此處定義為未取代、經取代或端基取代）、雜環（其本身可如同此處定義為未取代、經取代或端基取代）、鹵基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)NR^{27}R^{28}$ ，其中 R^{19} 至 R^{30} 各自獨立地代表氫、未取代或經取代之芳基或烷基（其本身可如同此處定義為未取代、經取代或端基取代）；或者，在 R^{21} 的例子中為鹵基、硝基、氰基或胺基。

【0105】 此處所使用之用語「鹵基」指的是氯、溴、碘或氟基，較佳為氯或氟基。

【0106】 此處所使用之用語「雜環」包括4至12員，較佳為4至10員之環狀系統，此種環含有一或多個選自下列之雜原子：氮、氧、硫及其混合物，且此種環不含或含有一或多組雙鍵，或者其特徵為非芳族、部分芳族或全芳族。環狀系統可為單環、雙環或融環。此處所確認的每個「雜環」基可為未取代或者經一或多個選自下列之取代基取代：鹵基、氟基、硝基、烷基（其本身可如同此處定義為未取代、經取代或端基取代）、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 或 $-C(S)NR^{27}R^{28}$ ，其中此處之 R^{19} 至 R^{30} 通常各自獨立地代表氫、未取代或經取代之芳基，或者未取代或經取代之芳基或烷基（其本身可如同此處定義為未取代、經取代或端基取代）；或者，在 R^{21} 的例子中為鹵基、硝基、胺基或氟基；用語「雜環」包括如視情況取代之吡啶基，吡咯啉基，咪唑基，吡嗪基，呋喃基，噁唑基，異噁唑基，噁二唑基，噻唑基，噻二唑基，三唑基，噁三唑基，噻三唑基，嗒咭基，嗎福咭基，嘧啶基，吡咭基，喹咭基，異喹咭基，哌啶基，吡唑基及哌咭基的基團，雜環之取代可發生於雜環的碳原子，或者適當的一或多個雜原子。

【0107】 「雜環」基亦可為氮氧化物的形式。

【0108】 關於此處所使用之用語「鹼」或「鹼性」，除非在其他地方有特別說明，指的是一種化學物種或分子實體，其具有至少一對能和氫（質子）或其它物種之空軌域形成共價鍵的可用電子對。鹼可為布忍斯特鹼或路易斯鹼。為避免疑惑，布忍斯特鹼是一種化學物種或分子實體（例如：氫的接受者），其得以從酸或者是相對應之分子實體或化學物種接收氫（質子）；為避免疑惑，路易斯鹼是一種化學物種或分子實體，其能夠提供一對電子並因此得以和路易斯酸配位，從而產生路易斯加成物。

【0109】 關於此處所使用之用語「勻相」，除非在其他地方有特別說明，指的是一種製程，其中的所有成份，如反應物、鹼性金屬鹽及溶劑（當存在下）處於同一相中。

【0110】 關於此處所使用之用語「非勻相」，除非在其他地方有特別說明，指的是一種製程，其中有一或多種成份，如反應物、鹼性金屬鹽及溶劑（當存在下）與剩下的成分處於不同相中。

【0111】 關於此處所使用之用語「批次製程」，除非在其他地方有特別說明，指的是一種製程，其中特定數量的反應物在各種反應條件下反應獲得產物，反應通常持續至反應物用完為止。

【0112】 關於此處所使用之用語「連續製程」，除非在其他地方有特別說明，指的是一種製程，其中反應物被饋入至反應器，且在反應開始後與製程期間自反應器移出產物，反應通常持續至反應器停機為止。

【0113】 關於此處所使用之用語「共反應物」，除非在其他地方有特別說明，指的是隨著其它反應物在反應期間會消耗的組分。

【0114】 根據本發明進一步態樣，提供a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯的用途，以自第二鹼性金屬鹽再生鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物，其係在製造乙烯性不飽和羧酸酯、較佳 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯期間、藉甲醛或其適合來源與羧酸酯於鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下的反應而製造。

【0115】 現在將參考以下非限制性實施例及圖式且僅透過舉例說明的方式描述本發明之實施例，其中。

圖1顯示丙酸鈰的轉換對溫度的圖。

圖2顯示丙酸鈰的轉換對二氧化碳壓力的圖。

圖3顯示甲基丙烯酸鈰的轉換對溫度的圖。

圖4顯示鈰鹽的轉換對溫度的圖。

圖5顯示甲基丙烯酸鈰的轉換對二氧化碳壓力的圖。

圖6顯示鈰鹽的轉換對二氧化碳壓力的圖。

實施例

實施例1

【0116】 將來自甲醛與丙酸甲酯在甲基碳酸鈰(包含約 57%丙酸鈰、22% 甲基丙烯酸鈰以及21%甲基碳酸鈰)存在下反應的非揮發鹽的出口混合物加入到高壓釜中。用二氧化碳將高壓釜緩慢加壓至40巴的壓力，然後密封。將該混合物加熱至180℃的反應溫度2小時，然後冷卻至室溫。殘餘壓力緩慢釋放。在d4- 甲醇中使用1H及13C{1H}NMR光譜分析出口混合物。

結果顯示於表1。

表1

操作編號	入口	鈰甲基碳酸 /%	丙酸鈰 /%	甲基丙烯酸鈰 /%
1	非揮發鹽	21	57	22
2	操作 1 終了	64	17	20
3	操作 2 終了	81	5	14
4	操作 3 終了	87	1	12
5	操作 4 終了	93	痕量	7

【0117】 結果顯示5次(5)再生操作後，實質上所有丙酸鈰轉換成甲基碳酸鈰。

實施例2

【0118】 將丙酸鈰溶解於9毫升甲醇中以形成5毫莫耳溶液，並加入反應

器中。然後向反應器中加入CO₂至15巴的壓力並密封。在1小時的時間內將反應混合物加熱至160°C的溫度（以2°C/分鐘升溫）。一旦反應混合物達到此溫度，讓反應進行2小時。量測成為甲基碳酸銫的轉換率。

實施例3-9

【0119】 重複實施例2，不同的是使用根據表2的有變化的鹼性金屬鹽、CO₂壓力及溫度。

表2

實施例 編號	反應開始 的鹼性金 屬鹽	CO ₂ 壓力/ 巴	溫度/°C	反應時間/ 小時	轉換率成 為金屬甲 基碳酸/ %
2	CsP	15	160	2	36
3	CsP	40	160	2	43
4	CsP	40	180	2	71
5	CsP	40	200	2	88
6	RbP	40	200	2	81
7	KP	40	200	2	88
8	CsMA	40	200	2	63
9	CsP*	40	160	2	29

* 使用2毫升DMAc操作反應

【0120】 所有實施例顯示鹼性金屬鹽的再活化，亦即從金屬丙酸鹽或甲基丙烯酸鹽形成金屬甲基碳酸是可能的。

【0121】 使用丙酸銫的再生實驗

進一步的再生反應在丙酸銫樣品於甲醇中進行。

經檢視其對反應轉換率之效用的反應變數為：

1. 反應溫度及

2. CO₂壓力。

對每一組數據而言，記載的轉換率係基於反應出口溶液的NMR分析。

實施例10

檢視反應溫度對CsP轉換成CsMC的效用(操作1-6)

【0122】 檢視CsP轉換成CsMC與反應溫度的關係。所有反應均在25巴二氧化碳壓力、CsP：MeOH的莫耳比為1：50及反應時間為兩小時之下進行。每次操作都在120℃、140℃、160℃、180℃、200℃及220℃（分別為操作1-6）之不同溫度下進行反應。結果如圖1所示。

【0123】 如圖1所顯示，在120℃未發生轉換，而隨著溫度提高反應轉換率穩定地增加，在180℃達到最高的72%轉換率。當溫度升高於180℃，轉換率下降。

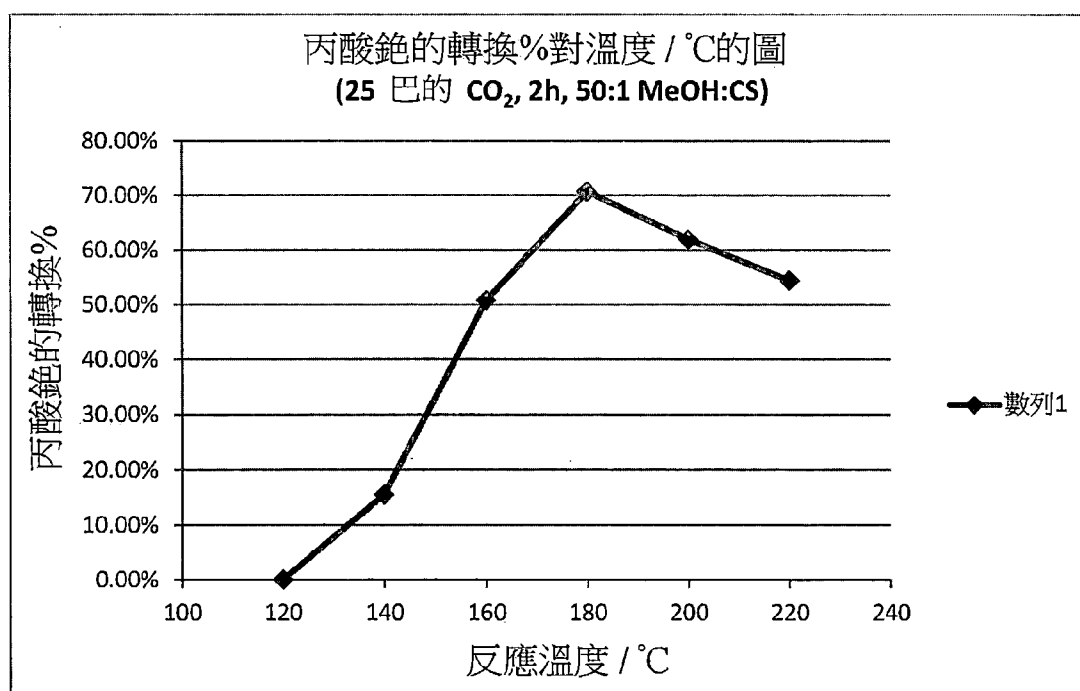


圖1

實施例11

檢視CO₂壓力對CsP轉換成CsMC的效用(操作7-13)

【0124】 下一個考量的變數為在反應一開始注入高壓釜的CO₂壓力。所有反應均在CsP：MeOH的莫耳比為1：50、反應溫度為160°C及反應時間為2小時之下進行。每個操作改變壓力，在個別10、15、20、25、30、35以及39巴下進行(分別為操作7-13)進行反應。由於氣體溶解入甲醇溶劑之故，添加CO₂都會讓壓力下降。隨著反應混合物溫度升高，反應器壓力如預期增加。所有記載的二氧化碳壓力數值係在實驗一開始內容物在室溫下注入高壓釜的壓力。結果顯示於圖2。

【0125】 如圖2所顯示，當注入CO₂壓力增加時，丙酸銨轉換成甲基碳酸銨的轉換率愈高。

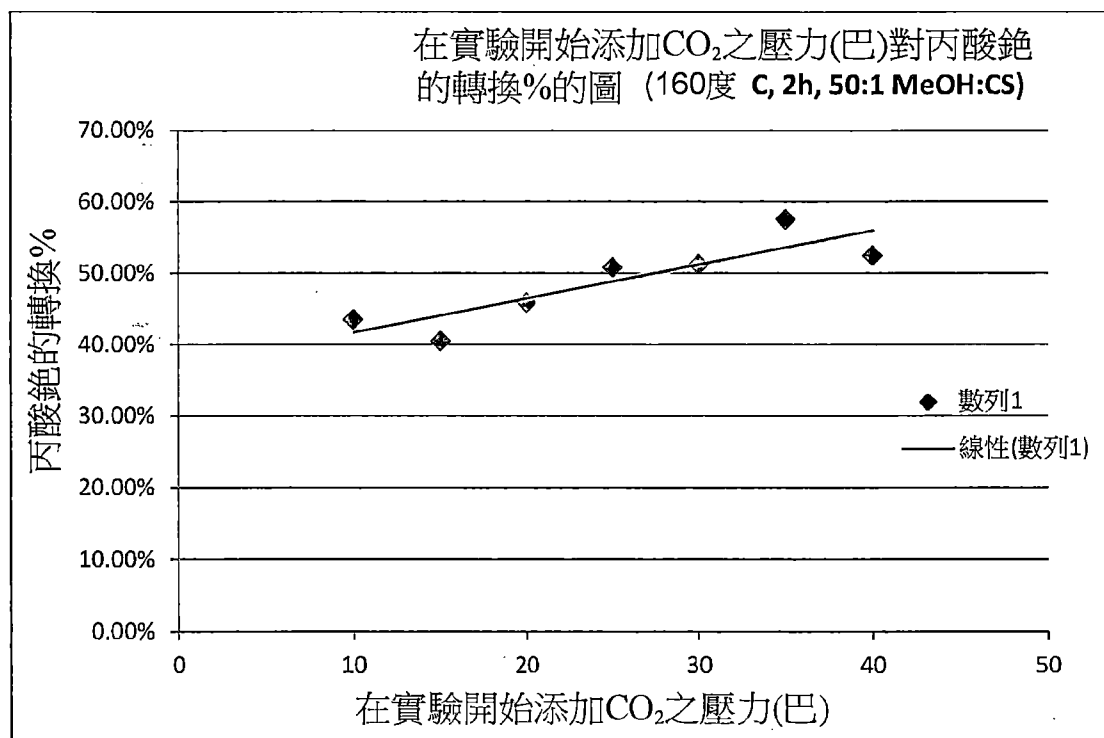


圖2

【0126】 大體上轉換率有提高的趨勢。CsP實驗中將壓力從10增加至40巴使轉換率增加10%。

使用甲基丙烯酸銨的再生實驗

【0127】 檢視對丙酸銨反應轉換率效用的反應變數也用於測試甲基丙烯酸銨轉換率。

【0128】 對每一組數據而言，記載的轉換率係基於反應出口溶液的NMR分析。

實施例12

檢視溫度對甲基丙烯酸銨於甲醇中溶液反應的效用(操作14-19)

【0129】 CsMA轉換成CsMC與反應溫度的關係係待檢視的第一個變數。所有反應均在25巴CO₂壓力、CsMA：MeOH的莫耳比為1：50及反應時間為兩小時之下進行。每次操作都在120°C、140°C、160°C、180°C、200°C及220°C（分別為操作14-19）之不同溫度下進行反應。結果如圖3所示。

【0130】 如圖3所顯示，在120°C未發生轉換，而隨著反應溫度提高，反應轉換率穩定地增加，在200°C達到最高的60%轉換率。當溫度升至高於200°C，轉換率下降。

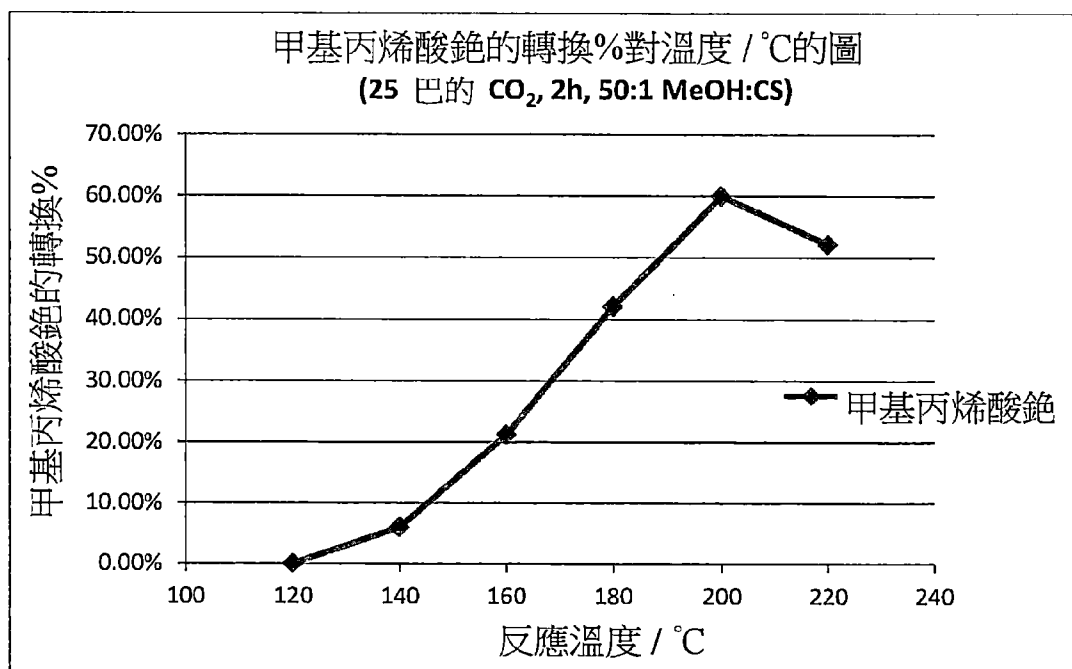


圖3

【0131】 溫度對二種銨鹽(甲基丙烯酸鹽及丙酸鹽)的轉換率效用於圖4中

比較。

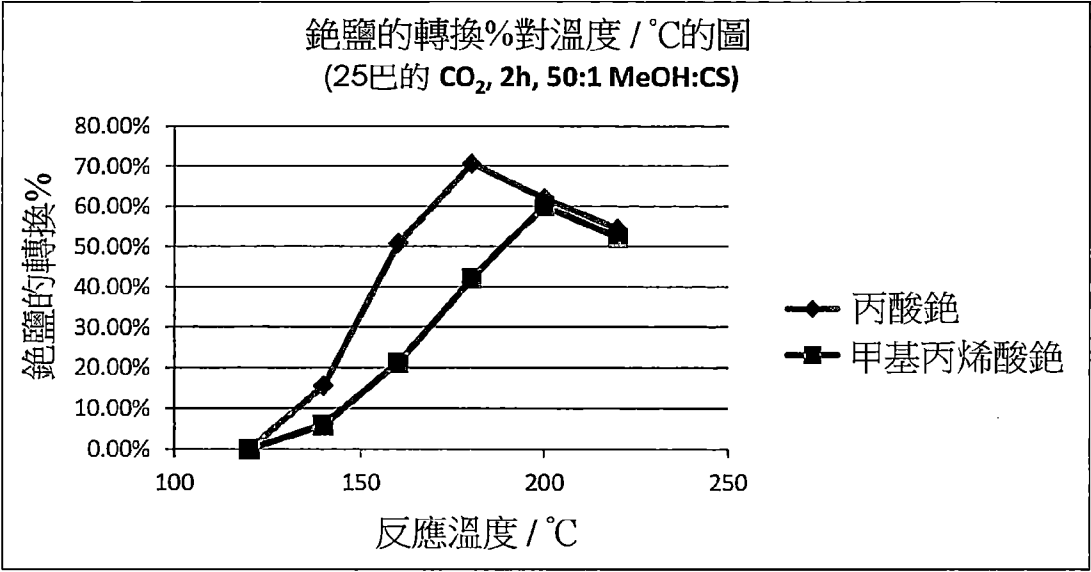


圖4

實施例13

檢視CO₂壓力對甲基丙烯酸鈹於甲醇溶液中反應的效用(操作20-22)

【0132】 下一個考量的變數為在反應一開始注入高壓釜的CO₂壓力。所有反應均在CsMA：MeOH的莫耳比為1：50、反應溫度為160°C及反應時間為2小時之下進行。每個操作改變壓力，在個別10、15、20、25、30、35以及39巴下進行(分別為操作20-22)進行反應。所有記載的二氧化碳壓力數值係在實驗一開始內容物在室溫下注入高壓釜的壓力。結果顯示於圖5。

【0133】 如圖5所顯示，在實驗一開始加入的三種CO₂壓力(25 巴、35 巴及39 巴)觀察到甲基丙烯酸鈹的轉換率變化小。

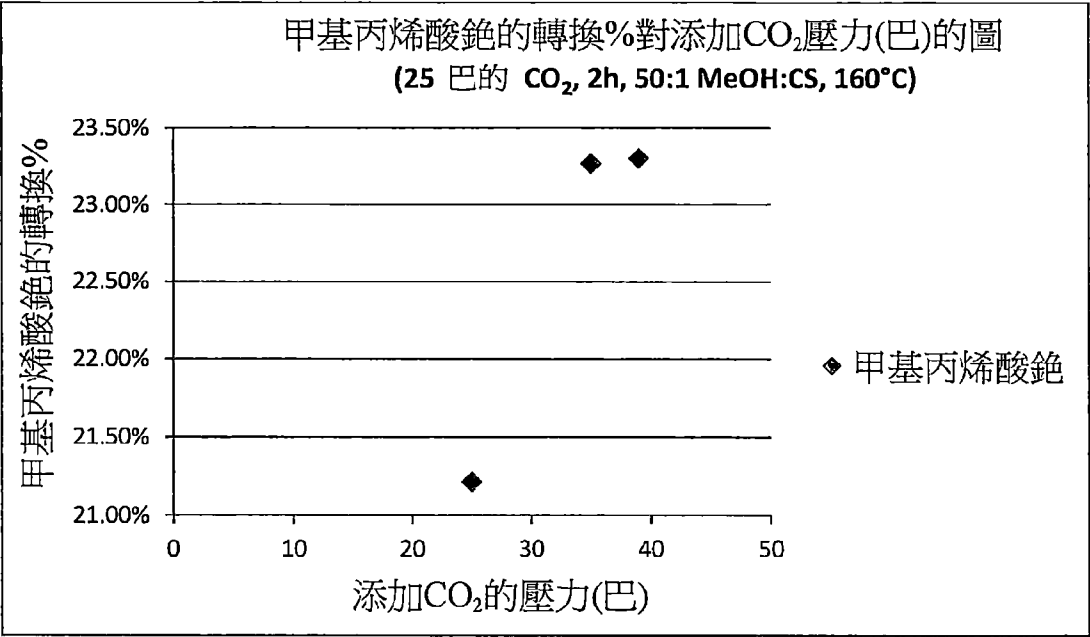


圖5

【0134】 二氧化碳壓力對鈉鹽、丙酸鈉以及甲基丙烯酸鈉轉換率的效用的比較顯示於圖6。

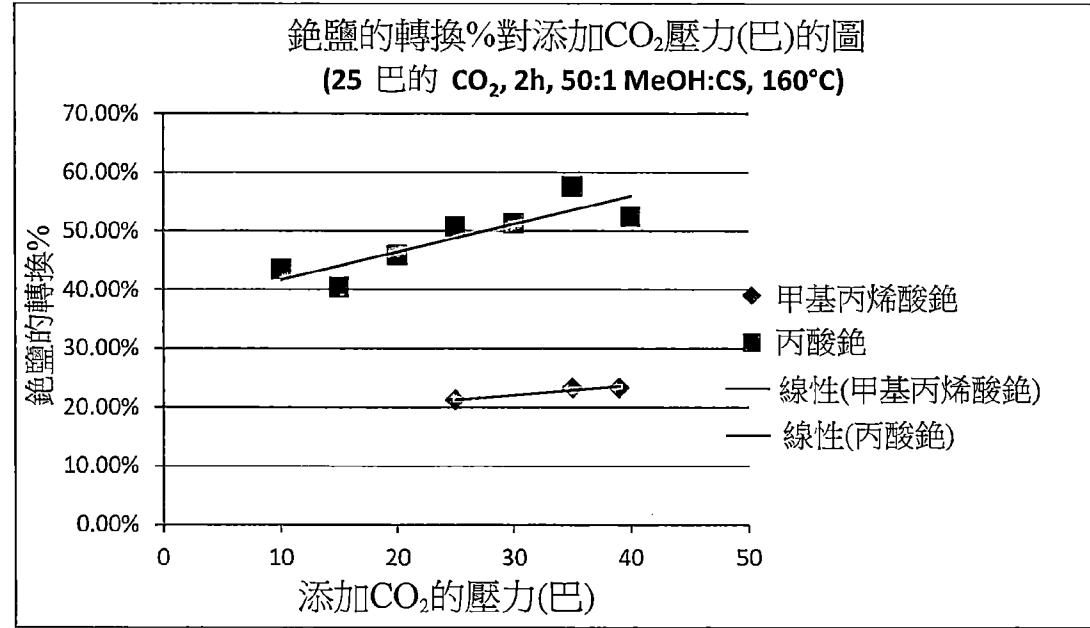


圖6

實施例14

以多個鈉鹽進行的再生實驗(操作23-24)

【0135】 來自MeP與甲醛的縮合反應且使用CsMC作為反應催化劑的實際

出口混合物將包含Cs鹽混合物，該Cs鹽混合物將必須被轉換回CsMC。

【0136】 使用丙酸銫及甲基丙烯酸銫的混合物進行實驗，以確定該混合物是否在可用甲醇及二氧化碳的再生反應中具競爭性。CsP與CsMA成為CsMC的轉換率%係使用含有1：1的CsP及CsMA莫耳混合物的甲醇溶液進行。該實驗係使用25巴CO₂以及2小時的反應時間進行。該實驗係在160°C以及180°C進行。來自此等實驗的結果顯示於表3。

表3

		來自操作 23 及 24 的混合物		單一組分實驗	
操作編號	溫度/°C	CsMA 轉化率%	CsP 轉化率%	CsMA 轉化率%	CsP 轉化率%
23	160	20%	48%	17%	51%
24	180	37%	75%	42%	71%

【0137】 表3的結果顯示，在實驗誤差內，混合鹽實驗中丙酸銫及甲基丙烯酸銫的轉換水平與單一鹽實驗中所觀察到的轉換水平類似。

實施例15

使用碳酸二甲酯的再生實驗

【0138】 對1L Hastelloy高壓釜添加丙酸甲酯(62.04g、0.70莫耳)、甲氧基碳酸銫(56.57g、0.27莫耳)、N,N-二甲基乙醯胺(127.10g、1.46莫耳)以及碳酸二甲酯(68.47g、0.76莫耳)。然後密封高壓釜，進行壓力測試，然後加熱至160°C。在此溫度下，以1.23毫升/分鐘的速率在30分鐘內加入甲基醇醛(55重量%甲醛、36.90毫升、0.68莫耳)。然後將高壓釜進一步加熱90分鐘，然後冷卻至室溫。

【0139】 然後對高壓釜內容物進行真空蒸餾，以移除所有沸點低於二甲基乙醯胺的揮發性化合物。留下二甲基乙醯胺以及銫鹽作為反應殘留物。為揮發性化合物稱重，使用Agilent GC分析。得以確定揮發性化合物中甲基丙烯酸

甲酯之莫耳數。

【0140】 將來自真空蒸餾的殘留物懸浮於丙酸甲酯(62.04g、0.70莫耳)以及碳酸二甲酯(68.47g、0.76 莫耳)的混合物，此混合物為高壓釜的進料。使用此混合物以與起初實驗相同方式進行高壓釜實驗。

【0141】 全部7個實驗以此方式進行(操作1-7)，每一個循環製造的MMA莫耳數以及累積莫耳顯示於表4。

表4

循環次數	製造 MMA 的莫耳數
1	0.08
2	0.12
3	0.06
4	0.13
5	0.13
6	0.14
7	0.13
製造 MMA 的累積莫耳數	0.79

【0142】 從表4可觀察到從0.27莫耳鉍催化劑(甲氧基碳酸鉍)、0.79莫耳MMA開始已經在此等循環實驗中製造。此顯示催化劑在經歷7個循環實驗已完全循環3次，且在循環次數增加時，每一個循環製造的MMA量沒有明顯減少。

結論

【0143】 使用含有丙酸鉍及甲基丙烯酸鉍的單一及多重組分的系統二者，已進行數種甲基碳酸鉍再生實驗。由實驗結果可獲得多項結論。

【0144】 在使用丙酸鉍及甲基丙烯酸鉍的兩個實驗中，增加反應溫度會提高轉換水平，直到轉換水平降低的平台溫度。

【0145】 在使用丙酸鉍及甲基丙烯酸鉍的二種實驗中，在實驗開始時增加二氧化碳的壓力導致轉換率增加。

【0146】 當它們經再生而成為混合系統的一部分時，丙酸鉍及甲基丙烯酸鉍對存在於反應溶液中的二氧化碳及甲醇未顯示具在競爭性的跡象。

【0147】 將注意力集中於跟有關本申請案之說明書同時提出或較早提出，且連同本說明書開放予公眾檢查之論文或文獻，所有此類論文和文獻的內容透過引用的方式併入本文。

【0148】 本說明書中所揭露的所有特徵（包括任何伴隨之申請專利範圍、摘要及圖式），及或藉此揭露的任何方法或過程的所有步驟，可用任何組合方式進行組合，除非是此種特徵及/或步驟中至少某些為互相排斥的組合之外。

【0149】 除非是在其他地方有明確地陳述，否則本發明所揭露的每個特徵（包括任何伴隨之申請專利範圍、摘要及圖式）可被提供相同、等效或類似目的替代特徵所取代。因此，除非是在其他地方有明確地陳述，否則所揭露的每個特徵僅是所屬系列之等效或類似特徵的實例之一。

【0150】 本發明並不限定於上述具體實例中的細節，本發明可延伸至任何一個新穎的特徵，或任何特徵的新穎組合，其揭露於本說明書（包括任何伴隨之申請專利範圍、摘要及圖式）中；或是任何一個新穎的步驟，或任何步驟的新穎組合，其揭露於藉此揭露之方法或過程中。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種製造 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯的方法，其係藉由甲醛或其適合來源與羧酸酯在鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下反應，其中該方法製造第二鹼性金屬鹽且其中該方法包括使該第二鹼性金屬鹽與以下所述者接觸的步驟：

- a) 二氧化碳(CO₂)以及視需要的甲醇，及/或
- b) 碳酸二甲酯，

以再生該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物。

【第2項】根據申請專利範圍第1項的方法，其中至少一些二氧化碳(CO₂)為副產物二氧化碳(CO₂)。

【第3項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中當使用二氧化碳(CO₂)時，使該第二鹼性金屬鹽與二氧化碳(CO₂)接觸的步驟係在甲醇存在下進行。

【第4項】根據申請專利範圍第3項的方法，其中至少一些甲醇係副產物甲醇。

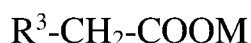
【第5項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該方法係連續方法。

【第6項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該反應發生在溶解於液相中的反應物及共反應物。

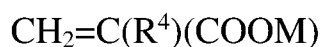
【第7項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係第I族或第II族金屬甲基碳酸鹽。

【第8項】根據申請專利範圍第7項的方法，其中該鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物係甲基碳酸銨。

【第9項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該第二鹼性金屬鹽係下式金屬羧酸鹽：



其中M係鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的金屬；且R³係氫或C₁至C₄-烷基，或為下式金屬羧酸鹽：



其中M係鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物的金屬；且R⁴係氫或C₁至C₄-烷基。

【第10項】根據申請專利範圍第9項的方法，其中該第二鹼性金屬鹽係第I族或第II族金屬鹽。

【第11項】根據申請專利範圍第10項的方法，其中該第二鹼性金屬鹽係第I族或第II族金屬丙酸鹽及/或甲基丙烯酸鹽。

【第12項】根據申請專利範圍第10項的方法，其中該第二鹼性金屬鹽係丙酸鈉及/或甲基丙烯酸鈉。

【第13項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該使第二鹼性金屬鹽與a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯接觸的步驟係在低於250°C的溫度下進行。

【第14項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該使第二鹼性金屬鹽與a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯接觸的步驟係在介於大氣壓力及2000 psi之間的壓力下進行。

【第15項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該甲醛的適合來源係選自福馬林（甲醛、甲醇、水）、低分子量聚甲醛（多聚甲醛）、氣態甲醛、甲醛半縮醛（醇醛）、三噁烷、無水甲醛、或來自蒸餾乾燥方法的甲醛、或水含量<30重量%的甲醛含量之其它甲醛來源。

【第16項】根據申請專利範圍第15項的方法，其中來自該蒸餾乾燥方法的甲醛係含甲醛之產物，其係得自於一種方法，該方法包含在夾帶水之化合物存在下蒸餾甲醛溶液，以致於該含甲醛之產物以與甲醇、且也包含該夾帶水之化合物的複合物形式被回收。

【第17項】根據申請專利範圍第16項的方法，其中該夾帶水之化合物為丙酸甲酯。

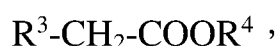
【第18項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該方法進一步包括一或多種溶劑。

【第19項】根據申請專利範圍第18項的方法，其中該溶劑為完全或實質上非質子性。

【第20項】根據申請專利範圍第19項的方法，其中該溶劑為非質子性親質子溶劑或非質子性疏質子溶劑。

【第21項】根據申請專利範圍第20項的方法，其中該溶劑係二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、二甲基乙醯胺（DMAc）、二乙基乙醯胺、1-甲基-2吡咯啉酮、六甲基磷三醯胺、吡啶、四甲基尿素、二甲亞砷、乙腈、丙腈、苯甲腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氫噻吩1,1-二氧化物（環丁砜）、二乙醚、二異丙醚、1,4-二噁烷、四氫呋喃、1,2-二甲氧乙烷、二甘二甲醚、苯、環己烷、二甲苯或甲苯。

【第22項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該羧酸酯反應物為下式：



其中 R^4 為烷基；且 R^3 為氫或 C_1 至 C_4 -烷基。

【第23項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該方法包含在根據申請專利範圍第1-22項中任一項的方法之前，使甲醛或其適合來源與羧酸酯在第一鹼性金屬鹽共反應物存在下反應的起初步驟。

【第24項】根據申請專利範圍第23項的方法，其中該第一鹼性金屬鹽共反應物係第I族或第II族金屬鹽。

【第25項】根據申請專利範圍第24項的方法，其中該第一鹼性金屬鹽共反

應物係選自第I族或第II族金屬氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、甲基碳酸鹽、烷氧化物、氟化物以及磷酸鹽。

【第26項】根據申請專利範圍第25項的方法，其中該烷氧化物選自甲氧化物或三級丁氧化物。

【第27項】根據申請專利範圍第25項的方法，其中該第一鹼性金屬鹽共反應物選自氧化鉀、氧化銫、氧化鈉、氧化銣、氧化鋇、氫氧化鉀、氫氧化銫、氫氧化鈉、氫氧化銣、氫氧化鋇、磷酸鉀、磷酸銫、磷酸鈉、磷酸銣、磷酸鋇、甲氧化鈉、甲氧化鉀、甲氧化銣、三級丁氧化鈉、三級丁氧化鉀、三級丁氧化銣、三級丁氧化銫、氟化鈉、氟化鉀、氟化銣、氟化銫、碳酸鉀、碳酸銫、碳酸鈉、碳酸銣、碳酸鋇、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫銣、碳酸氫銫以及碳酸氫鋇。

【第28項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該方法進一步包括脫水步驟。

【第29項】根據申請專利範圍第28項的方法，其中該脫水步驟在使該第二鹼性金屬鹽與a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯接觸的步驟之前進行。

【第30項】根據申請專利範圍第28項的方法，其中該脫水步驟在使該第二鹼性金屬鹽與a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯接觸的步驟之後進行。

【第31項】根據申請專利範圍第28項的方法，其中該脫水步驟係藉由將液相溶解於甲醇中，接著使所得溶液經由分子篩或藉液相的急驟蒸餾進行。

【第32項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該羧酸酯係非環狀。

【第33項】一種a)二氧化碳(CO₂)及視需要的甲醇、及/或b)碳酸二甲酯的用途，係用於以自第二鹼性金屬鹽再生鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物，該第二鹼

性金屬鹽係在製造 α,β 乙烯性不飽和羧酸酯期間、藉甲醛或其適合來源與羧酸酯於鹼性金屬甲基碳酸鹽共反應物存在下的反應而製造。

【發明圖式】

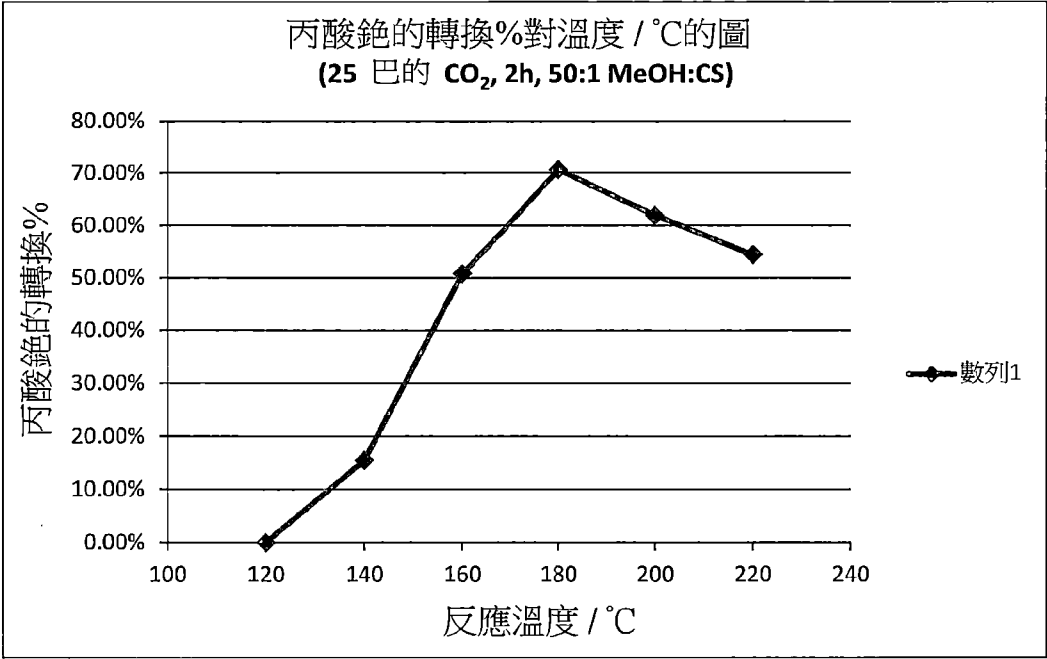


圖1

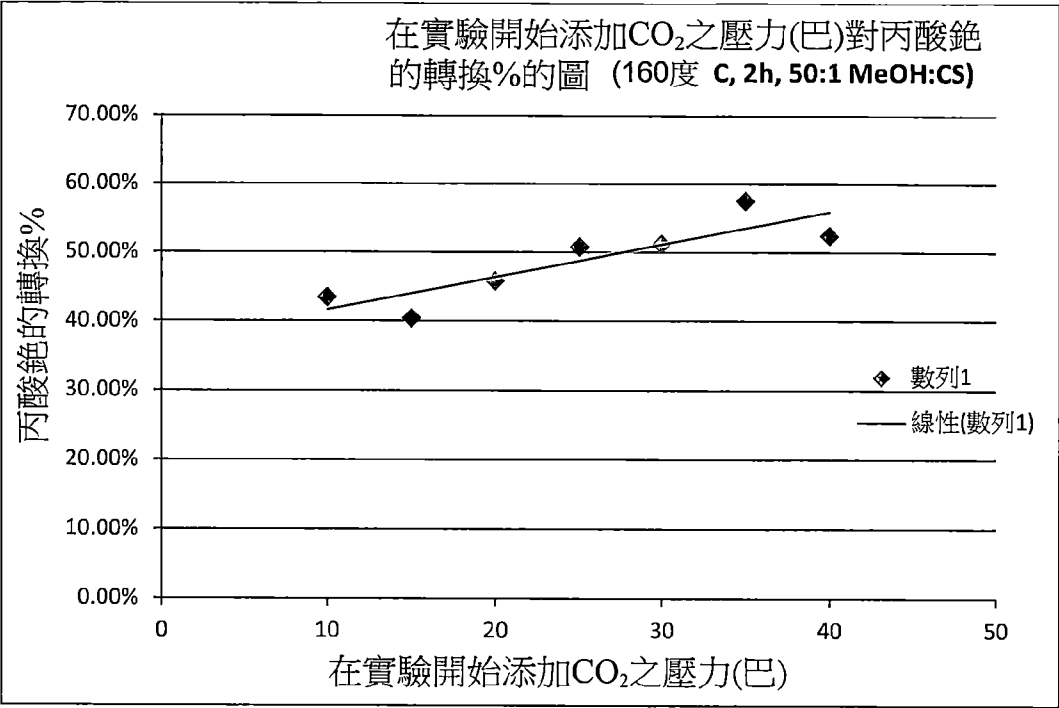


圖2

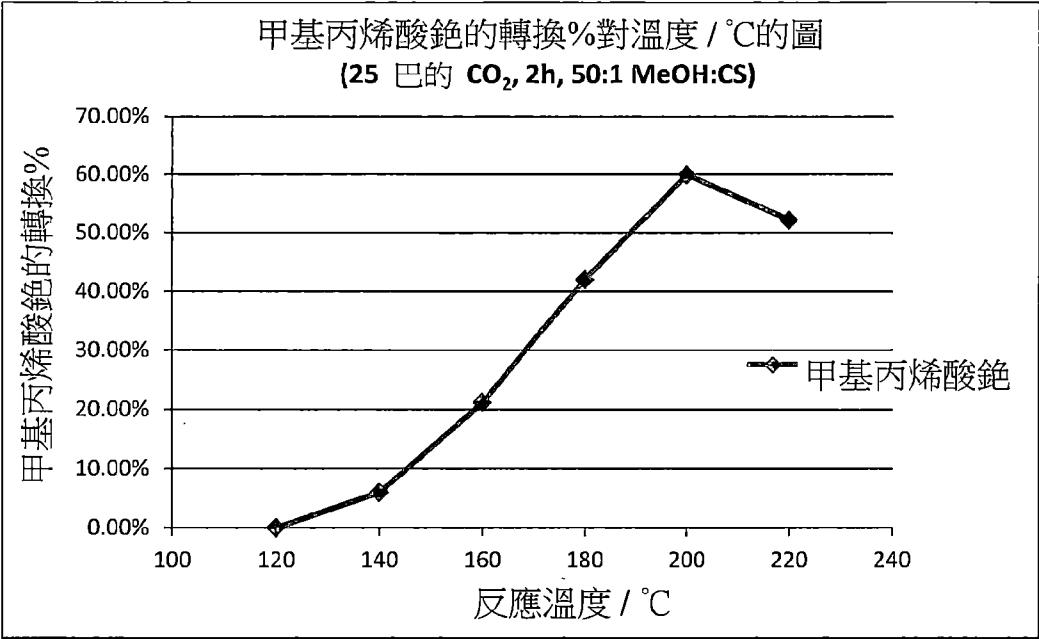


圖3

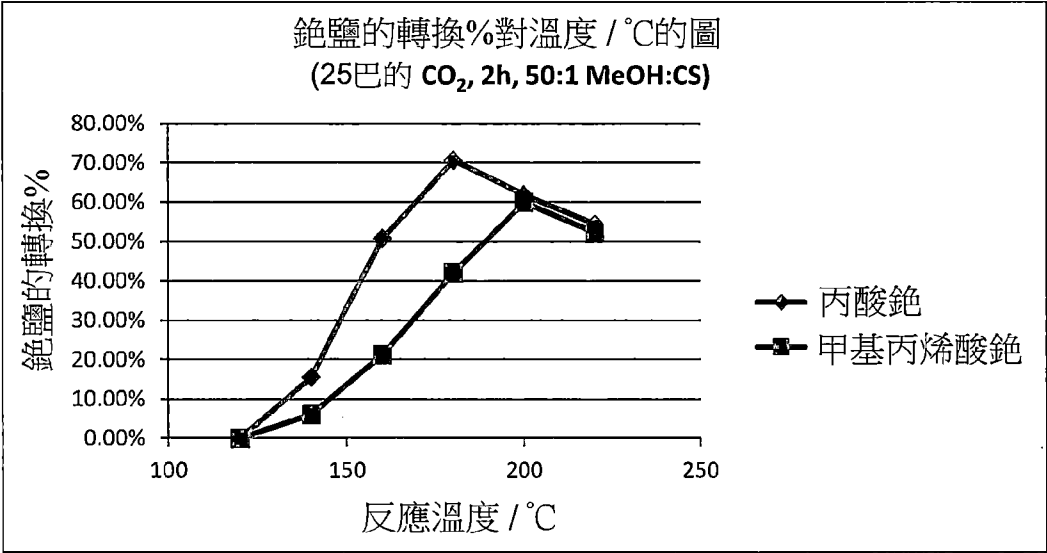


圖4

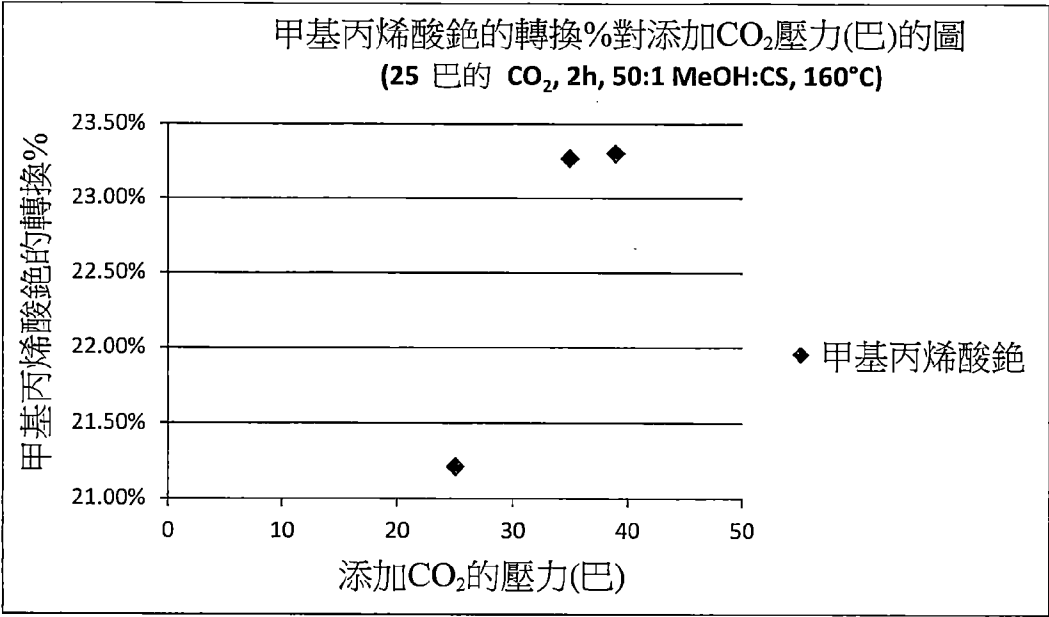


圖5

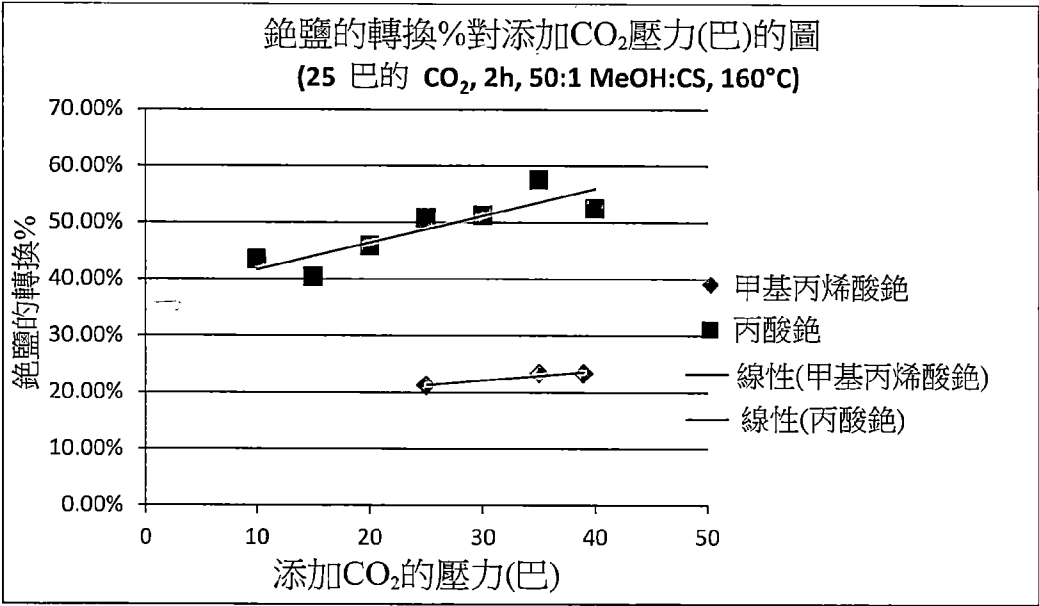


圖6