



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323399 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101133296

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C07C57/055 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

C07C67/00 (2006.01)

C07C67/58 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

C02F3/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/16

世界智慧財產權組織

PCT/CN2011/079776

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：雪佛 海寧 SCHAEFER, HENNING (DE)；瓊斯 吉羅德 JONES, JERALD A (US)；賽吉特 赫曼 SIEGERT, HERMANN (DE)；波度夫 托斯坦 BALDUF, TORSTEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：3 共 68 頁

(54)名稱

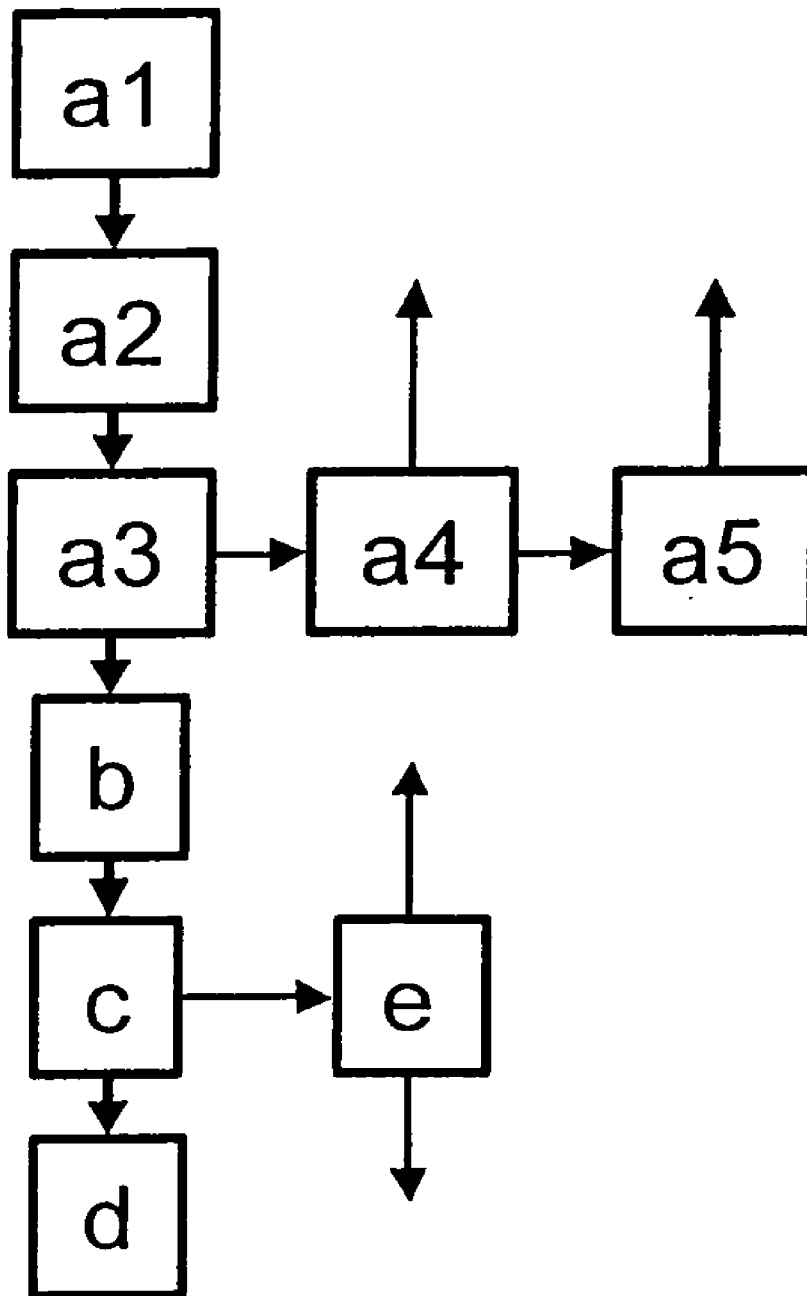
製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯類之方法

PROCESS FOR PREPARATION OF METHACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID ESTERS

(57)摘要

本發明關於一種製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之方法，及一種處理包含至少一種有機化合物的水相之方法，其包含以下的方法步驟：a1)將至少一種 C₄ 化合物氣相氧化，獲得包含甲基丙烯酸的反應相；a2)將該反應相驟冷，獲得包含甲基丙烯酸的粗製水相；a3)自包含甲基丙烯酸的該粗製水相萃取出至少一部分的甲基丙烯酸至有機溶劑中，獲得包含甲基丙烯酸和第一水相的粗製有機相，其中該第一水相包含以下組份：i.以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%之範圍內的水，及 ii.以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量%，較佳為從 0.1 重量%至 35 重量%之範圍內，較佳為從 0.2 重量%至 30 重量%之範圍內，更佳為從 1 重量%至 25 重量%之範圍內，又更佳為從 1.5 重量%至 24 重量%之範圍內，更佳為從 2 重量%至 23 重量%之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量%至 22 重量%之範圍內，甚至更佳為從 5 重量%至 21 重量%之範圍內，又更佳為從 10 重量%至 20 重量%之範圍內的至少一種有機化合物(除了於方法步驟 a3)中用作為萃取劑的有機溶劑以外)，其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量%；a4)將至少一部分的甲基丙烯酸自方法步驟 a3)中所獲得的粗製有機相分離且隨意地純化；a5)隨意地將步驟 a4)中所獲得的至少一部分的甲基丙烯酸酯化；b)將步驟 a3)中所獲得的至少一部分的第一水相(較佳為全部)以萃取劑萃取，形成包含組份 ii.和第二水相之萃取相，與該第一水相比較，該第二水相中的組份 ii.被耗盡；c)自步驟 b)中所獲得的萃取相至少部分分離出步驟 b)中所獲得的第二水相；d)隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第

三水相，與該第二水相比較，該第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；e)隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，獲得包含至少一種組份 ii 的萃取物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323399 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101133296

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C07C57/055 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

C07C67/00 (2006.01)

C07C67/58 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

C02F3/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/16

世界智慧財產權組織

PCT/CN2011/079776

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：雪佛 海寧 SCHAEFER, HENNING (DE)；瓊斯 吉羅德 JONES, JERALD A (US)；賽吉特 赫曼 SIEGERT, HERMANN (DE)；波度夫 托斯坦 BALDUF, TORSTEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：3 共 68 頁

(54)名稱

製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯類之方法

PROCESS FOR PREPARATION OF METHACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID ESTERS

(57)摘要

本發明關於一種製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之方法，及一種處理包含至少一種有機化合物的水相之方法，其包含以下的方法步驟：a1)將至少一種 C₄ 化合物氣相氧化，獲得包含甲基丙烯酸的反應相；a2)將該反應相驟冷，獲得包含甲基丙烯酸的粗製水相；a3)自包含甲基丙烯酸的該粗製水相萃取出至少一部分的甲基丙烯酸至有機溶劑中，獲得包含甲基丙烯酸和第一水相的粗製有機相，其中該第一水相包含以下組份：i.以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%之範圍內的水，及 ii.以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量%，較佳為從 0.1 重量%至 35 重量%之範圍內，較佳為從 0.2 重量%至 30 重量%之範圍內，更佳為從 1 重量%至 25 重量%之範圍內，又更佳為從 1.5 重量%至 24 重量%之範圍內，更佳為從 2 重量%至 23 重量%之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量%至 22 重量%之範圍內，甚至更佳為從 5 重量%至 21 重量%之範圍內，又更佳為從 10 重量%至 20 重量%之範圍內的至少一種有機化合物(除了於方法步驟 a3)中用作為萃取劑的有機溶劑以外)，其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量%；a4)將至少一部分的甲基丙烯酸自方法步驟 a3)中所獲得的粗製有機相分離且隨意地純化；a5)隨意地將步驟 a4)中所獲得的至少一部分的甲基丙烯酸酯化；b)將步驟 a3)中所獲得的至少一部分的第一水相(較佳為全部)以萃取劑萃取，形成包含組份 ii.和第二水相之萃取相，與該第一水相比較，該第二水相中的組份 ii.被耗盡；c)自步驟 b)中所獲得的萃取相至少部分分離出步驟 b)中所獲得的第二水相；d)隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101133296

C07C57/65 (2006.01)

※申請日：101 年 09 月 12 日

※IPC 分類：

51/48 (2006.01)

67/60 (2006.01)

67/58 (2006.01)

6P/84 (2006.01)

C02F 3/60 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯類之方法

Process for preparation of methacrylic acid and methacrylic acid esters

二、中文發明摘要：

本發明關於一種製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之方法，及一種處理包含至少一種有機化合物的水相之方法，其包含以下的方法步驟：

- a1) 將至少一種 C₄ 化合物氣相氧化，獲得包含甲基丙稀酸的反應相；
- a2) 將該反應相驟冷，獲得包含甲基丙稀酸的粗製水相；
- a3) 自包含甲基丙稀酸的該粗製水相萃取出至少一部分的甲基丙稀酸至有機溶劑中，獲得包含甲基丙稀酸和第一水相的粗製有機相，其中該第一水相包含以下組份：
 - i. 以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%

之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%之範圍內的水，及

- ii.以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量%，較佳為從 0.1 重量%至 35 重量%之範圍內，較佳為從 0.2 重量%至 30 重量%之範圍內，更佳為從 1 重量%至 25 重量%之範圍內，又更佳為從 1.5 重量%至 24 重量%之範圍內，更佳為從 2 重量%至 23 重量%之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量%至 22 重量%之範圍內，甚至更佳為從 5 重量%至 21 重量%之範圍內，又更佳為從 10 重量%至 20 重量%之範圍內的至少一種有機化合物(除了於方法步驟 a3)中用作為萃取劑的有機溶劑以外)，

其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量%；

a4)將至少一部分的甲基丙烯酸自方法步驟 a3)中所獲得的粗製有機相分離且隨意地純化；

a5)隨意地將步驟 a4)中所獲得的至少一部分的甲基丙烯酸酯化；

b) 將步驟 a3)中所獲得的至少一部分的第一水相(較佳為全部)以萃取劑萃取，形成包含組份 ii.和第二水相之萃取相，與該第一水相比較，該第二水相中的組份 ii.被耗盡；

c) 自步驟 b)中所獲得的萃取相至少部分分離出步驟 b)中所獲得的第二水相；

d) 隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第三水相，與該第二水相比較，該第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；

e) 隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，獲得包含至少一種組份 ii 的萃取物。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparation of at least one of methacrylic acid and a methacrylic acid ester, and a process for treatment of an aqueous phase comprising at least one organic compound comprising process steps:

- a1) gas phase oxidation of at least one C₄ compound to obtain a reaction phase comprising methacrylic acid;
- a2) quenching of the reaction phase to obtain a crude aqueous phase comprising methacrylic acid;
- a3) extraction of at least a part of the methacrylic acid from the crude aqueous phase comprising methacrylic acid into an organic solvent to obtain a crude organic phase comprising methacrylic acid and a first aqueous phase, wherein the first aqueous phase comprises components
 - i. at least 65 wt.%, preferably in the range of from 65 wt.% to 99.9 wt.%, more preferably in the range of from 70 wt.% to 99.8 wt.% water, yet more preferably in the range of from 75 wt.% to 99 wt.%, more preferably in the range of from 76 wt.% to 98.5 wt.%, more preferably in the range of from 77 wt.% to 98 wt.%, even more preferably in the range of from 78 wt.% to 97.5 wt.%, even more preferably in the range of from 79 wt.% to 95 wt.%, yet more preferably in the range of from 80 wt.% to 90 wt.% water, based on the total weight of the first aqueous phase, and
 - ii. not more than 35 wt.%, preferably in the range of from 0.1 wt.% to 35 wt.%, preferably in the range of from 0.2 wt.% to 30 wt.%, more preferably in the range of from 1 wt.% to 25 wt.%, yet more preferably in the range of from 1.5 wt.% to 24 wt.%, more preferably in the range of from 2 wt.% to 23 wt.%, even more preferably in the range of from 2.5 wt.% to 22 wt.%, even more preferably in the range of from 5 wt.% to 21 wt.%, yet more preferably in the range of from 10 wt.% to 20 wt.% of at least one organic compound other than the organic solvent used as extraction agent in process step a3), based on the total weight of the first aqueous phase, wherein the sum of the weight amounts of i. and ii. is 100 wt.%;
- a4) separation and optionally purification of at least a part of the methacrylic acid from the crude organic phase obtained in process step a3);

- a5) optionally, esterification of at least a part of the methacrylic acid obtained in step a4);
- b) extraction of at least a part of, preferably all of the first aqueous phase obtained in step a3) with an extraction agent to form an extraction phase comprising component ii. and a second aqueous phase, the second aqueous phase being depleted in component ii. compared to the first aqueous phase;
- c) at least partial separation of the second aqueous phase obtained in step b) from the extraction phase obtained in step b);
- d) optionally, at least partial separation of at least one organic compound from the second aqueous phase obtained in step c), to obtain a third aqueous phase which is depleted in at least one organic compound compared to the second aqueous phase.
- e) optionally, separation of at least a part of the extraction agent from the extraction phase to obtain an extract comprising at least one component ii..

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製備甲基丙烯酸之方法，一種製備甲基丙烯酸酯之方法及一種處理包含至少一種有機化合物的水相之方法。

【先前技術】

甲基丙烯酸(MAA)和甲基丙烯酸酯類(諸如甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸丁酯)被用於各種廣泛的應用中。甲基丙烯酸的商業化製造尤其係藉由異丁烯、第三丁醇、異丁烯醛或異丁醛的異相催化之氣相氧化反應而發生。因此獲得的氣態反應相係藉由冷卻和冷凝而轉變成甲基丙烯酸水溶液，隨意地自低沸騰物質(諸如乙醛、丙酮、乙酸、丙烯醛和異丁烯醛)分離且接著引入溶劑萃取塔中，俾以利用適合的萃取劑(諸如短鏈烴類)萃取且分離出甲基丙烯酸。將分離之甲基丙烯酸以例如蒸餾而進一步純化，分離出高沸騰雜質(諸如苯甲酸、順丁烯二酸和對苯二甲酸)，俾以獲得純甲基丙烯酸。此已知的方法說明於例如 EP 0 710 643、US 4,618,709、US 4,956,493、EP 386 117 和 US 5,248,819 中。

此等已知的方法在各種過程階段產生大量廢水，其中最大的量係在自驟冷相萃取甲基丙烯酸之後餘留的水相形式。水主要來自添加至氣相氧化步驟中的蒸汽或水，及作為冷卻和冷凝步驟中的驟冷劑之水以及氧化反應本身的

水。此廢水含有相當大量的有機化合物，且沒有進一步處理以移出至少部分該等有機化合物時不可再被使用或被安全地處置掉。此等有機化合物通常包括非所欲產物(諸如由於不完全萃取至有機萃取劑中的甲基丙烯酸)以及氧化步驟的其他副產物，諸如亦具有商業價值的丙烯酸、乙酸和丙酸。在此廢水中的有機物含量通常太高而與不需要顯著的稀釋、相當多的時間及非常大的處理設施之水處理方法(諸如生物處理，例如活化淤泥方法)不相容，使得常燃燒在甲基丙烯酸的商業化製造中之廢水，如例如在 US 4,618,709 中所述。然而，廢水的燃燒不利於環境和節約，需要輸入高能量，導致在釋放至環境之前可能需要進一步處理的放射，且亦導致存在於廢水中的具潛在價值之有機化合物的損失以及水本身的損失。

因此可能有利的是能夠回收存在於廢水中的至少部分有機化合物。亦可能有利的是回收至少一些水本身，其具有足以使其能接受生物處理及/或隨意地不以進一步的處理而排放至環境中的低有機物含量，或具有足以使水可再使用的純度，例如作為工業處理用水或用在反應本身，例如在氧化及/或驟冷步驟中。CN 1903738 提出使用薄膜分離器及接著以精餾塔純化來自丙烯酸製造的廢水且回收丙烯酸、甲苯和乙酸。薄膜過濾的缺點在於通常需要大量的水(常使用廢水本身)清洗掉不通過過濾器的組份。接著必須進一步處理或燃燒具有增加之有機化合物濃度的此清洗水本身。

【發明內容】

本發明的目的概括地儘可能克服先前技藝方法的缺點。

進一步的目的係藉由自過程廢水回收有機化合物而增加甲基丙烯酸製造方法的總效率及/或產率。

本發明的另一目的係儘可能減低以有機化合物污染廢水，使得水可再使用，進行生物純化方法，或隨意地在生物或其他類型的純化方法之後排放至環境中，而不是與有機化合物一起燃燒。

解答上述目的的貢獻係由製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之方法而達成，其包含以下的方法步驟：

a1)將至少一種 C_4 化合物氣相氧化，獲得包含甲基丙烯酸的反應相；

a2)將反應相驟冷，獲得包含甲基丙烯酸的粗製水相；

a3)自包含甲基丙烯酸的粗製水相萃取出至少一部分的甲基丙烯酸至有機溶劑中，獲得包含甲基丙烯酸和第一水相的粗製有機相，其中第一水相包含以下組份：

i.以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的

水，又更佳為從 75 重量 % 至 99 重量 % 之範圍內，更佳為從 76 重量 % 至 98.5 重量 % 之範圍內，更佳為從 77 重量 % 至 98 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 78 重量 % 至 97.5 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 79 重量 % 至 95 重量 % 之範圍內，又更佳為從 80 重量 % 至 90 重量 % 之範圍內的水，及

ii. 以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量 %，較佳為從 0.1 重量 % 至 35 重量 % 之範圍內，較佳為從 0.2 重量 % 至 30 重量 % 之範圍內，更佳為從 1 重量 % 至 25 重量 % 之範圍內，又更佳為從 1.5 重量 % 至 24 重量 % 之範圍內，更佳為從 2 重量 % 至 23 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量 % 至 22 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 5 重量 % 至 21 重量 % 之範圍內，又更佳為從 10 重量 % 至 20 重量 % 之範圍內的至少一種有機化合物 (除了於方法步驟 a3) 中用作為萃取劑的有機溶劑以外)，

其中 i. 與 ii. 之重量總和為 100 重量 %；

a4) 將至少一部分的甲基丙烯酸自方法步驟 a3) 中所獲得的粗製有機相分離且隨意地純化；

a5) 隨意地將步驟 a4) 中所獲得的至少一部分的甲基丙烯酸酯化；

- b) 將步驟 a3)中所獲得的至少一部分(較佳為全部)的第一水相以萃取劑萃取，形成包含組份 ii.和第二水相之萃取相，與第一水相比較，第二水相中的組份 ii.被耗盡；
- c) 自步驟 b)中所獲得的萃取相至少部分分離出步驟 b)中所獲得的第二水相；
- d) 隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第三水相，與第二水相比較，第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；
- e) 隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，獲得包含至少一種組份 ii 的萃取物。

一種解答上述目的貢獻亦由處理包含至少一種有機化合物的水相之方法而達成，其包含以下的方法步驟：

- a)提供包含以下組份的第一水相：
 - i.以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%

之範圍內的水，及

- ii.以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量 %，較佳為從 0.1 重量 % 至 35 重量 % 之範圍內，較佳為從 0.2 重量 % 至 30 重量 % 之範圍內，更佳為從 1 重量 % 至 25 重量 % 之範圍內，又更佳為從 1.5 重量 % 至 24 重量 % 之範圍內，更佳為從 2 重量 % 至 23 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量 % 至 22 重量 % 之範圍內，甚至更佳為從 5 重量 % 至 21 重量 % 之範圍內，又更佳為從 10 重量 % 至 20 重量 % 之範圍內的至少一種有機化合物，

其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量 %，

- b)將至少一部分(較佳為全部)的第一水相以萃取劑萃取，形成包含至少一種組份 ii.和第二水相之萃取相，與第一水相比較，第二水相中的至少一種組份 ii.被耗盡；
- c)自萃取相至少部分分離出第二水相；
- d)隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第三水相，與第二水相比較，第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；
- e)隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，獲得包含至少一種組份 ii.的萃取物。

進行根據本發明之方法的步驟 a1)中的氣相氧化反應

之 C₄ 化合物較佳為選自異丁烯、第三丁醇、異丁醛和異丁烯醛或二或多種其混合物的 C₄ 化合物。在本發明較佳的態樣中，C₄ 化合物係衍生自甲基第三丁醚 (MTBE) 或乙基第三丁醚 (ETBE) 的分裂。

在根據本發明之方法的步驟 a1) 中的氣相氧化反應較佳地發生在至少一種氧化觸媒的存在下。若 C₄ 化合物為異丁烯或第三丁醇，則獲得包含甲基丙烯酸之氣相的氣相氧化反應可發生於一個步驟中，由此於本上下文中的一個步驟被認為意指初步氧化成異丁烯醛及進一步氧化成甲基丙烯酸實質上發生在至少一種觸媒存在下的相同的反應區中。另一選擇地，在步驟 a1) 中的氣相氧化反應可發生於一個以上的步驟中，較佳為兩個步驟中，較佳為互相分離的二或多個反應區，由此以二或多個觸媒存在較佳，各觸媒較佳地與各其他觸媒存在於分離的反應區中。在兩步驟氣相氧化反應中，第一步驟較佳地將 C₄ 化合物至少部分氧化成異丁烯醛，接著將異丁烯醛至少部分氧化成甲基丙烯酸。據此，例如較佳地至少一種適合於至少一種 C₄ 化合物氧化成異丁烯醛的觸媒存在於第一反應步驟中及至少一種適合於異丁烯醛氧化成甲基丙烯酸的觸媒存在於第二反應步驟中。

適合於氣相催化氧化的反應條件為例如從約 250°C 至約 450°C，較佳為從約 250°C 至約 390°C 之溫度及從約 1 大氣壓至約 5 大氣壓之壓力。空間速度的變化可從每小時約 100 至約 6000 (NTP)，而較佳為從每小時約 500 至約

3000。C₄ 進料(諸如異丁烯)氧化(例如，氣相催化氧化)成異丁烯醛及/或甲基丙烯酸，以及為此之觸媒係從例如 US 5,248,819、US 5,231,226、US 5,276,178、US 6,596,901、US 4,652,673、US 6,498,270、US 5,198,579、US 5,583,084 之文獻中所熟知。

適合於異丁烯或第三丁醇氧化成異丁烯醛及/或甲基丙烯酸之特別佳的觸媒和方法說明於 EP 0 267 556 中，及適合於異丁烯醛氧化成甲基丙烯酸之特別佳的觸媒和方法說明於 EP 0 376 117 中。該等文件特此引入以供參考且構成本發明揭示內容的一部分。

在根據本發明之方法中，異丁烯醛成為甲基丙烯酸的氣相氧化反應較佳地發生在從約 250 至且低於約 350℃ 之溫度下，在從約 1 至約 3 大氣壓之壓力下及在從約 800 至約 1800 Nl/l/h 之體積負荷下。

通常使用氧作為氧化劑，例如以空氣形式，或以純氧或以至少一種在反應條件下為惰性之氣體(諸如氮、一氧化碳和二氧化碳中之至少一者)稀釋之氧形式，由此以空氣作為氧化劑較佳及以氮及/或二氧化碳作為稀釋氣體較佳。若使用二氧化碳作為稀釋氣體，則較佳為從燃燒再循環之二氧化碳，較佳為反應氣體及/或副產物的催化或熱燃燒。進行根據本發明之方法的步驟 a1)中的氣相氧化反應之氣體較佳地亦包含水，其通常以水蒸氣形式存在。可將氧、惰性氣體或氣體類和水在氣相反應之前或期間或之前及期間引入反應相中或與 C₄ 化合物組合。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，將包含至少一種 C_4 化合物、空氣或氧及再循環之氧化反應器出口氣體(較佳為在循環前已燃燒之氧化反應器出口氣體)之混合物供應至步驟 a1)。反應器出口氣體係取決於分離條件及燃燒步驟的存在和作用而較佳地包含至少一種未反應之 C_4 化合物、至少一種氧化碳、氮和氧以及水。

在根據本發明的兩步驟氣相氧化反應中，在第一步驟中的 C_4 化合物： O_2 ： H_2O ：惰性氣體之較佳的體積比通常為 1：0.5-5：1-20：3-30，較佳為 1：1-3：2-10：7-20。在第二步驟中的異丁烯醛： O_2 ： H_2O ：惰性氣體之體積比較佳為 1：1-5：2-20：3-30，較佳為 1：1-4：3-10：7-18。

在根據本發明之方法的步驟 a2)中，將包含甲基丙烯酸之氣相冷卻且冷凝(常已知為驟冷)，獲得包含甲基丙烯酸的粗製水溶液形式的冷凝物。冷凝可以熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何方式發生，例如藉由將包含甲基丙烯酸的氣相冷卻至低於其組份中之至少一者(特別為水和甲基丙烯酸中之至少一者)的露點之溫度。適合的冷卻方法為熟諳本技藝者所知，例如利用至少一種熱交換器來冷卻，或以驟冷，例如以液體噴灑氣相，例如以水、水性組成物或有機溶劑，諸如選自芳族或脂族烴類或彼之至少兩者之混合物的有機溶劑，由此較佳的有機溶劑在驟冷條件下具有相對低的蒸氣壓力，諸如庚烷、甲苯或二甲苯，由此以水作為根據本發明的驟冷液體較佳，且以驟冷步驟本

身所形成之至少一部分的冷凝物甚至更佳。適合的驟冷方法為熟諳本技藝者所知，例如從 DE 21 36 396、EP 297 445、EP 297 788、JP 01193240、JP 01242547、JP 01006233、US 2001/0007043、US 6,596,901、US 4,956,493、US 4,618,709、US 5,248,819 所知，將該等關於驟冷丙烯酸和甲基丙烯酸類之揭示內容特此併入且構成本發明的一部分。根據本發明較佳的是將氣相冷卻至介於 40 與 80℃ 之間的溫度且以水及/或來自驟冷步驟的冷凝物清洗，獲得包含甲基丙烯酸的水溶液，其亦可包含不同含量的雜質，諸如乙酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸檬酸、丙烯酸和甲酸，以及醛類，諸如甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、異丁烯醛，酮類和未反應之 C₄ 化合物或化合物類。必須將該等雜質以及水以最大可能的程度自甲基丙烯酸分離，俾以獲得高純度的甲基丙烯酸。

自包含甲基丙烯酸的粗製水溶液萃取至少一部分的甲基丙烯酸係利用有機萃取劑發生在方法步驟 a3) 中，例如至少一種有機溶劑，較佳為至少一種實質上與水不混溶之有機溶劑，使得可形成水相和有機相。方法步驟 a3) 亦包含將水相和有機相互相分離。可在根據本發明之方法的步驟 c) 中使用之較佳的有機溶劑具有與甲基丙烯酸沸點不同(較佳為較低)的沸點。在根據本發明之方法中，在方法步驟 a3) 中所使用之有機萃取劑較佳地具有在大氣壓力下所測量而低於 161℃ 之沸點。接著有機萃取劑原則上可藉由例如蒸餾(較佳為部分蒸餾)而自甲基丙烯酸分離，較佳地

分離至根據本發明之方法的步驟 a4)中的實質程度，較佳地在蒸餾裝置中比純甲基丙烯酸高的層至少部分移出作為低沸騰物的萃取劑。可將分離之有機萃取劑或其一部分引導返回方法步驟 a3)，隨意地在至少一個冷卻及/或純化步驟之後。此步驟之較佳有機溶劑特別選自烷烴類和芳族(較佳為烷基芳族)、烴類，由此以至少一種選自 C_6-C_8 烴之有機溶劑較佳，由此以庚烷、甲苯和二甲苯特別佳，而以庚烷(較佳為正庚烷)最佳。方法步驟 a3)可以熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何方式進行，較佳以逆向流萃取，例如利用溶劑萃取塔、脈動式填充塔或填裝塔、旋轉萃取器、清洗塔、相分離器或適合以有機溶劑萃取水相且自水相分離有機相的其他裝置。根據本發明較佳的是將至少部分，較佳為至少 50 重量%，較佳為至少約 70 重量%，較佳為至少約 80 重量%，更佳為至少約 90 重量%之包含在甲基丙烯酸水溶液中的甲基丙烯酸萃取至有機相中。

在根據本發明之方法的步驟 a3)中因此獲得兩相：包含甲基丙烯酸的粗製有機相，將其引導至根據本發明之方法的步驟 a4)，及包含上文所述之量的組份 i.和 ii.(水和至少一種有機化合物)的第一水相。可包含組份 ii.之第一水相中的有機化合物為氣相氧化反應期間所形成之任何有機化合物，諸如那些與驟冷步驟中所獲得的粗製水相有關的上文述及者，以及未反應之 C_4 化合物和餘留在水相中的任何甲基丙烯酸。雖然有可能於第一水相包含在方法步

驟 a2)中用於萃取的少量有機溶劑，例如由於自第一水相不完全分離之有機相，但是此溶劑不被視為組份 ii.。

在根據本發明之方法的步驟 a4)中，使步驟 a3)中所獲得的包含甲基丙烯酸之粗製有機相接受分離，較佳為熱分離方法，自用作為方法步驟 a3)中的萃取劑之有機溶劑分離包含於其中的至少一部分的甲基丙烯酸。若使用熱分離，則此較佳為蒸餾，由此用於方法步驟 a3)中之萃取的有機溶劑較佳地作為塔頂產物或在蒸餾塔的上層移出，而甲基丙烯酸或富含甲基丙烯酸之相係作為塔底產物或在比萃取溶劑低的蒸餾塔層移出。亦有可能使用例如分餾或精餾塔，使得具有沸點比甲基丙烯酸高的雜質餘留在塔底產物中且較高純度的甲基丙烯酸可在比塔底高的層移出。若用於萃取的有機溶劑具有比甲基丙烯酸沸點高的沸點，則亦有可能在塔頂及/或較高的塔層移出甲基丙烯酸相。因此獲得的甲基丙烯酸或富含甲基丙烯酸之相的進一步純化可利用另外的熱方法，諸如蒸餾或精餾，或以其他方式，諸如結晶。根據本發明之方法亦可包含在方法步驟 a4)之前或期間的中間步驟，諸如分離低沸騰物或高沸騰物的汽提或蒸餾、移出固體雜質的過濾、結晶、清洗及類似者中之任一者或多者。純化和其他分離步驟的次數係取決於污染量及甲基丙烯酸最終產物的所欲純度而定。若甲基丙烯酸以其原樣子(例如，成為單體或共單體)用於製備甲基丙烯酸聚合物，則以較高的純度可能較佳，特別取決於最終應用而定。若欲酯化甲基丙烯酸，則可接受較低純度的甲

基丙烯酸，例如若酯最終產物可比甲基丙烯酸更簡單、更有效或更具效率地純化時。

至少一部分因此獲得的甲基丙烯酸在方法步驟 a5)中的酯化可以熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何方式進行，隨意聚合抑制劑的存在下，以防止甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸甲酯聚合。未特別限制在步驟 a5)中進行酯化的方式。酯化可以例如 US 6,469,202、JP 1249743、EP 1 254 887、US 4,748,268、US 4,474,981、US 4,956,493 或 US 4,464,229 中所述來進行，將其關於丙烯酸和甲基丙烯酸類之酯化的揭示內容特此併入且構成本發明的一部分。以液相酯化較佳。若酯化係利用甲基丙烯酸與醇之間的直接反應而發生，則較佳的是將反應以適合的觸媒催化。酯化觸媒為熟諳本技藝者所知且包括例如異相或均相觸媒，諸如固態觸媒或液態觸媒。酯化觸媒較佳為酸性離子交換樹脂，諸如那些在 US 6,469,292、JP 1249743、EP 1 254 887 中所述者或在市場上以商標名稱 Amberlyst[®] (Rohm and Haas Corp.)、Dowex[®] (Dow Corp.)或 Lewertit[®] (Lanxess AG)取得者，或能夠催化酯化之酸，諸如硫酸 H₂SO₄。

在根據本發明之方法步驟 a5)中所製備之甲基丙烯酸酯較佳地具有式 [CH₂=C(CH₃)C(=O)O]_n-R，且可藉由甲基丙烯酸與式 R(OH)_m 之醇酯化而形成，由此 n 和 m 代表從 1 至 10 之整數，較佳為從 1 至 6，更佳為從 1 至 5，更佳為從 1 至 4，更佳為從 1 至 3，且 R 係選自由直鏈或支

鏈、飽和或不飽和，脂族或芳族，環或直鏈烴類及含雜原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和，脂族或芳族，環或直鏈烴類，例如烷基、羥烷基、胺烷基、其他含氮-及/或氧之殘基、乙二醇、二元醇、三元醇、雙酚、脂肪酸殘基，由此 R 較佳地代表甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基(特別為正丁基、異丁基)、羥乙基(較佳為 2-羥乙基)和羥丙基，較佳為 2-羥丙基或 3-羥丙基)、2-乙基己基、異癸基、環己基、異茨基、苯甲基、3,3,5-三甲基環己基、硬脂基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基、2-第三丁基胺基乙基、乙基三乙二醇、四氫呋喃基、丁基二乙二醇、甲氧基聚乙二醇-350、甲氧基聚乙二醇 500、甲氧基聚乙二醇 750、甲氧基聚乙二醇 1000、甲氧基聚乙二醇 2000、甲氧基聚乙二醇 5000、烯丙基、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、二胺甲酸乙酯、乙氧基化雙酚 A、具有 10 個環氧乙烷單元之乙氧基化雙酚 A、三羥甲基丙烷、乙氧基化 C₁₆-C₁₈ 脂肪醇(諸如具有 25 個環氧乙烷單元)、2-三甲基銨乙基。

甲基丙烯酸酯類亦可藉由熟諳本技藝者已知的其他方法而從甲基丙烯酸甲酯製備，例如藉由轉酯化反應。在羥酯衍生物的另一可能的製備中，根據本發明的甲基丙烯酸可與對應之含氧環(例如，環氧化物，特別為環氧乙烷或環氧丙烷)在開環反應中反應。

較佳的甲基丙烯酸酯類為甲基丙烯酸烷酯類，特別為

甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、異丙酯、丁酯，特別為甲基丙烯酸甲酯、正丁酯、異丁酯、第二丁酯，特別為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯；甲基丙烯酸羥酯衍生物，例如甲基丙烯酸羥乙酯(較佳為甲基丙烯酸 2-羥乙酯)和甲基丙烯酸羥丙酯(較佳為甲基丙烯酸 2-羥丙酯或甲基丙烯酸 3-羥丙酯)；及其他的甲基丙烯酸烷酯類，諸如甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸 2-第三丁基胺基乙酯、三乙二醇甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、二乙二醇甲基丙烯酸丁酯、甲氧基聚乙二醇-350 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 500 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 750 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 1000 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 2000 甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 5000 甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、乙氧基化(隨意地例如具有 25 莫耳 EO)C₁₆-C₁₈ 脂肪醇之甲基丙烯酸酯、2 三甲基銨甲基丙烯酸乙酯氯化物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 200 二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、二胺甲酸乙酯二甲基丙烯酸酯、乙氧基化

雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(隨意地例如具有 10 個 EO)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，由此以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸羥酯衍生物特別佳。

在根據本發明之方法的方法步驟 b)中，將包含組份 i. 和 ii.的至少部分(較佳為全部)的第一水相以萃取劑萃取，形成萃取相和第二水相。根據本發明較佳的是將至少一部分的至少一種組份 ii.萃取至萃取相中，與第一水相比較，使得第二水相中的至少一種組份 ii.被耗盡。萃取較佳地發生在周圍或上升溫度下，較佳為從約 15°C 至約 70°C 之範圍內的溫度，較佳為從約 20°C 至約 65°C 之範圍內的溫度，更佳為從約 30°C 至約 60°C 之範圍內的溫度，又更佳為從約 40°C 至約 55°C 之範圍內的溫度。萃取較佳為液體-液體萃取。萃取可以熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何方式進行，例如利用萃取塔、清洗塔、相分離器或熟諳本技藝者已知且顯然適合於液體-液體萃取的其他裝置。經發現適合於根據本發明之方法的方法步驟 b)的萃取劑為有機溶劑類、離子液體類和有機或無機油類。適合於根據本發明之方法的方法步驟 b)中使用的萃取劑(特別為有機溶劑類)較佳地以下列性質中之至少一者，較佳為至少兩者，更佳為至少三者，更佳為全部性質為特徵：

- i) 根據本文所述之方法在 25°C 下所測定在系統萃取劑-水中的乙酸之平均 k-值在從 0.1 至 100 之範圍內，較佳為從 0.2 至 90 之範圍內，更佳為

從 0.3 至 80 之範圍內，又更佳為從 0.3 至 70 之範圍內，更佳為從 0.4 至 60 之範圍內；

- ii) 蒸發焓不超過 2260 仟焦耳/公斤，較佳為不超過 2000 仟焦耳/公斤，較佳為不超過 1500 仟焦耳/公斤，更佳為不超過 1000 仟焦耳/公斤，又更佳為不超過 800 仟焦耳/公斤；
- iii) 沸點在從 35 至 140℃ 之範圍內，較佳為從 35 至 125℃ 之範圍內，更佳為從 40 至 120℃ 之範圍內，又更佳為從 40 至 110℃ 之範圍內；
- iv) 在 25℃ 之溫度下，較佳在 35℃ 之溫度下，更佳在 45℃ 之溫度下，又更佳在 50℃ 之溫度下於水中的溶解度不超過 150 公克/公升，較佳為不超過 130 公克/公升，更佳為不超過 110 公克/公升，又更佳為不超過 100 公克/公升，甚至更佳為不超過 90 公克/公升。

除非另有其他聲明，上述性質係在約 50℃ 和周圍壓力下測量。術語“k-值”係指分配係數，亦即本發明的組份 ii. 之各個有機化合物在有機相(萃取)與水相之間平衡的分布比。大於 1 的 k-值意指更多的各個有機化合物存在於有機(萃取)相勝於水相中。雖然根據本發明之方法可使用具有 k-值小於 1 的萃取劑有好的效應 I，但是以較高的 k-值較佳，例如大於 1 的 k-值，因為該等值表明自第一水相更完全萃取出有機化合物至萃取相中。雖然 k-值可能至多 100，但是根據本發明具有至多約 5、10、20、30、

40、50、60、70、80 或 90 之 k -值的萃取劑亦可能較佳。亦可接受例如較低(特別為低於 5)及在上述範圍內的 k -值，特別若萃取劑亦具有在有利範圍內其他較佳的性質中之一或多者時。若萃取劑為有機溶劑，則蒸發焓和沸點較佳地在儘可能低的實際限制內，特別的是萃取劑在進行萃取的溫度下較佳為液體。蒸發焓較佳地不低於約 22 仟焦耳/莫耳，而沸點較佳地大於 0°C 及更佳地不低於進行萃取的操作溫度。蒸發焓較佳地不超過水的蒸發焓 2260 仟焦耳/公斤或 40.65 仟焦耳/莫耳，俾以儘量降低在根據本發明之方法的步驟 c)中自萃取相分離第二水相之後餘留在第二水相中的任何殘餘萃取劑的熱分離所必要之能量輸入。蒸發焓較佳地亦不超過組份 ii.的有機化合物中之至少一者的蒸發焓，俾以儘量降低自組份 ii.的一或多種有機化合物的熱分離萃取劑所必要之能量輸入。特別佳的是蒸發焓不超過甲基丙烯酸、丙烯酸和乙酸中之至少一者的蒸發焓。就相同的理由及促進萃取劑分離，萃取劑的沸點較佳地比組份 ii.的有機化合物中之至少一者的沸點低，較佳地比甲基丙烯酸、丙烯酸和乙酸中之至少一者的沸點低，且較佳地在儘可能低的較佳範圍內。若使用離子液體或有機或無機油作為萃取劑，則較佳為儘可能高的蒸發焓和沸點，較佳地比水及組份 ii.的至少一種有機化合物中之至少一者高。萃取劑較佳地在水中僅具有低的溶解度，特別在萃取溫度下，且較佳地實質上或完全不溶於水中，以及較佳地實質上或完全與水不混溶，俾以能夠儘可能地完全

分離萃取相和第二水相。

在根據本發明之方法的步驟 c)中，將第二水相自萃取相至少部分分離。根據本發明之方法的步驟 b)的萃取及方法步驟 c)的分離可以熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何方式進行，較佳地利用逆向流萃取，由此使方法步驟 b)和 c)較佳地在相同的裝置中進行，例如利用萃取塔、脈動式填充塔或填裝塔、旋轉萃取器(特別為那些使用離心力分離之裝置)、清洗塔、相分離器或適合自水相分離有機相或離子液體相的其他裝置。若有機溶劑被用作為方法步驟 b)中的萃取劑，則有可能焚化在方法步驟 c)分離之後所獲得的萃取相。此焚化具有使實質的有機萃取相充當燃料的優點，因此降低購買燃料的需求。此選擇可能是較佳的，例如若不利的燃料成本或相關要求，諸如運輸的容易性及/或成本，及/或組份 ii.的有機化合物中之一或多者的低市場價值，特別與其分離及/或純化所必需之整體努力及支出比較。

第二水相較佳地包含以第二水相總重量為基準計不超過 5.0 重量%，較佳為不超過 4.5 重量%，更佳為不超過 4.0 重量%，更佳為不超過 3.5 重量%，更佳為不超過 3.0 重量%，甚至更佳為不超過 2.5 重量%之有機化合物(除了在方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)。在第二水相中除了萃取劑以外的有機化合物量較佳地儘可能少量，而較佳為 0 重量%，雖然可接受 0.5 重量%，0.8 重量%，1.0 重量%或 1.2 重量%之下限。在第二水相中不包括來自方

法步驟 b)的任何殘餘萃取劑之有機化合物的總量中，甲醛通常可以第二水相總重量為基準計至多約 1.5 重量%存在，而餘留者係由 C_2 或更高的 C-鏈有機化合物所組成，特別為 C_2-C_6 或 C_2-C_4 化合物。此等有機化合物的總量係取決於方法步驟 b)之萃取中所包含的萃取步驟或萃取循環次數及在此萃取中所使用之萃取劑量而定。越多次的萃取步驟造成第二水相越少的有機化合物含量，但是通常亦需要較長的及/或多階段萃取，及/或較多的萃取劑量，其可導致接著必須進一步處理或焚化的較大容積之萃取相。

根據本發明之方法亦可包含中間步驟，諸如移除低沸騰物的汽提或移除低或高沸騰物的蒸餾。

在根據本發明之方法的選擇步驟 d)中，自第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，獲得第三水相，與第二水相比較，第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡。第三水相較佳地包含以第三水相總重量為基準計不超過 3 重量%，較佳為不超過 2.8 重量%，更佳為不超過 2.5 重量%，更佳為不超過 2.2 重量%，更佳為不超過 2.0 重量%之有機化合物(除了在方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)。在第三水相中的有機化合物量較佳地儘可能少量且較佳為 0 重量%。若有機化合物存在於第三水相中，則至多約 1.5 重量%可呈甲醛形式，而餘留者包含 C_2 或更高的 C-鏈化合物(除了在方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)，特別為 C_2-C_6 或 C_2-C_4 化合物。第三水相因此較佳地包含以第三水相總重量為基準計少於 5000 ppm，較佳

為少於 4000 ppm，更佳為少於 3000 ppm，較佳在從 0 至 3000 ppm 之範圍內，更佳在從 0 至 2500 ppm 之範圍內，更佳在從 0 至 2200 ppm 之範圍內，最佳為不超過 2000 ppm 之有機化合物(除了 C₁ 化合物(甲醛)及方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)，由此可取決於第三水相意欲之進一步用途及/或處理而接受 500 ppm 或 1000 ppm 或 1500 ppm 或 1800 ppm 之下限。在方法步驟 d)中的分離較佳為熱分離，諸如蒸餾或共沸蒸餾，較佳在大氣壓力下。較佳的是將來自方法步驟 b)而餘留在第二水相中的殘餘萃取劑在方法步驟 d)中以最大可能的程度分離。若在方法步驟 b)中所使用之萃取劑與水形成共沸物，則分離可包含共沸蒸餾，例如使用共沸添加劑的共沸蒸餾。在根據本發明之方法的步驟 d)的較佳態樣中，若在方法步驟 d)中使用蒸餾分離(特別利用分餾或精餾)，則較佳的是低沸騰組份(特別為具有沸點比萃取劑低的組份)係在塔頂分離，萃取劑係在塔的側出口排出及任何組份 ii.係與萃取劑或在塔的另一側出口排出，較佳在比排出萃取劑的側出口低的側出口。接著可將任何因此分離之萃取劑再循環至根據本發明之方法的步驟 b)之萃取中，相當於根據本發明之方法的步驟 h)。若組份 ii 的一或多種有機化合物經分離在與此步驟中所分離之任何萃取劑相同的相中，則可將此相添加至方法步驟 c)中所分離之萃取相中。若組份 ii 的一或多種有機化合物經分離在與萃取劑不同的相中，則可將此不同的相引導至根據本發明之方法的步驟 f)或步驟

j)。在有機溶劑已被用作為本發明方法之方法步驟 b)中的萃取劑時，則較佳地進行根據本發明之方法的步驟 d)，但是若在方法步驟 b)中使用離子液體或油萃取，則亦可進行此步驟 d)。

在根據本發明之方法的步驟 e)中，自萃取相至少部分分離出在方法步驟 b)中所使用之萃取劑，獲得包含至少一種組份 ii.的萃取物。若有機溶劑被用作為萃取劑，則在方法步驟 e)中的分離較佳地利用熱分離方法而發生。適合的熱分離方法為熟諳本技藝者所知，由此根據本發明以蒸餾、分餾、精餾及類似者較佳，由此以真空蒸餾較佳。一或多種分離方法可包含在根據本發明之方法步驟 e)中。在較佳的熱分離方法中，在此用作為方法步驟 b)中的萃取劑之有機溶劑具有比欲分離之一或多種組份 ii 低的沸點，萃取劑係在蒸餾塔頂或在分餾塔或精餾塔的上層或上層等移出，較佳為在塔的上半層，及一或多種組份 ii.或包含至少一種組份 ii.的萃取物係在下層、在比移出萃取劑的層低的層或塔底移出。使用具有沸點比至少一種組份 ii.低的有機溶劑作為方法步驟 b)中的萃取劑之優點在於一些或全部的組份 ii.(特別為甲基丙烯酸和丙烯酸)具有熱敏感性且在溫度增加時逐漸傾向二聚合、寡聚合或聚合。該等化合物在上升溫度下的熱處理因此通常需要添加聚合抑制劑。若欲分離低沸騰萃取劑及/或若分離為真空蒸餾，則此分離可在比各個組份 ii.之沸點低的溫度下進行，減低聚合傾向且因此亦降低對聚合抑制劑的需求。

若使用離子液體或有機或無機油作為方法步驟 b)中的萃取劑，則在方法步驟 e)中的分離較佳地藉由相分離或蒸發而發生，較佳地藉由蒸發揮發性組份或組份類。

根據本發明之方法亦可包含一或多個在方法步驟中任一者或全部之間的中間步驟，諸如移出低沸騰物的汽提或移出低或高沸騰物的蒸餾。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，該方法進一步包含以下的方法步驟：

f)自萃取物分離出至少一部分的至少一種組份 ii.。

在方法步驟 f)中的分離較佳為熱分離方法，較佳為蒸餾、分餾或精餾，較佳為真空蒸餾，由此自萃取物分離出至少一部分的至少一種組份 ii.。除了至少一種欲分離之組份 ii.以外，萃取物包含例如萃取劑或其他組份 ii.。若一種以上的組份 ii.包含於萃取物中，例如二或多種組份 ii.，則有可能在方法步驟 f)中僅分離出一種組份 ii.或分離出二或多種組份 ii.。作為分離方式的蒸餾、分餾或精餾之選擇可由熟諳本技藝者輕易地決定，且主要取決於欲分離出至少一種組份 ii.的萃取物中的其他化合物數目和量而定，以及取決於欲分離之一或多種組份 ii.及不意欲分離之萃取物的組份之各個沸點而定，特別為萃取物之其他組份的沸點接近於欲分離之至少一種組份 ii.的沸點，及若欲分離一種以上的組份 ii.時，則欲分離之組份 ii.的沸點互相接近。另一考慮因素為欲分離之至少一種組份 ii.的所欲純度。在根據本發明之方法的步驟 f)之後，可能希

望或甚至有必要進一步純化至少一種組份 ii.。

在根據本發明之方法中，有可能在進一步的方法步驟 g)中使第三水相接受至少一種生物純化處理。

在本發明的上下文中，術語“生物純化處理”意欲指利用一或多種生物有機體及/或微生物或生物或生化活性物質(例如，衍生自此等有機體或微生物的物質)來增加水的純度之任何處理，例如藉由移出污染物或雜質，較佳為有機污染物。以此方式移出之污染物和雜質通常為餘留在第三水相中的有機化合物。移出係藉由消化或分解一些或全部的有機化合物而實現。水純度的增加係例如藉由降低污染物及/或雜質及/或藉由降低水的生物化學需氧量(BOD)或化學需氧量(COD)來測量，較佳地降低至代表廢水可再使用的水平，例如取決於所達成的純度而成為工業處理水或用於根據本發明之方法中，特別用於方法步驟 a1)或 a2)之一或二者中，或排放至環境中或水供應鏈中。生物純化處理為熟諳本技藝者所知且可為所謂的活化污泥處理中之一或多者。此等處理為熟諳本技藝者所習知或熟知。生物純化處理可在一或多個階段中進行，或可為連續或不連續處理。

若第三水相在方法步驟 g)中接受至少一種生物純化處理，則此處理較佳為好氧處理和厭氧處理中之至少一者。在具有二或多階段處理的一個具體例中，例如可以先厭氧處理及接著為好氧處理，可以先好氧處理及接著為厭氧處理，或可在例如相繼的分批反應器中依序使用厭氧及

/或好氧處理。

在根據本發明之方法的一個態樣中，在進一步的方法步驟 h)中，將方法步驟 d)和 e)中之至少一者所分離之萃取劑的至少一部分再循環至方法步驟 b)。

可將方法步驟 d)和 e)中之一或二者所分離之萃取劑的一部分或實質上全部引導回到方法步驟 b)，隨意地以一或多個中間步驟，諸如冷卻、純化(例如，藉由蒸餾)、清洗或類似者，或移除多種揮發性化合物的汽提。此萃取劑再循環具有減少在方法中的萃取劑總量之優點，特別減少必須處置的廢萃取劑量。

若在根據本發明之方法的方法步驟 f)中的分離為熱分離，則不可能隨時或例如以可實施的經濟或技術方式互相分離出組份，例如若二或多種組份具有非常類似的沸點。此可為若接受方法步驟 f)之萃取物包含相對大量組份的特別情況，特別為若一或多種組份 ii.具有類似於至少一種欲在方法步驟 f)中分離之組份 ii.的沸點時，更難在方法步驟 f)中以微調分離出僅一種組份 ii.而已。接著可在進一步的方法步驟 j)中更適當或更實際分離出二或多種組份 ii.，在此可更輕易地達成此適應於各個組份 ii.特殊的分離要求。據此，在根據本發明之方法的一個態樣中，在步驟 f)中所獲得的至少一種組份 ii.為至少兩種組份 ii.之混合物，且在以下另外的方法步驟中：

j)自此混合物至少部分分離出至少一種組份 ii.。

在根據本發明之方法的方法步驟 j)中的分離可包含一

或多個分離步驟，諸如上文已根據本發明之方法中的其他分離步驟所討論之熱分離、層析術分離、化學分離（例如，藉由一種組份 ii. 的優先反應來形成更輕易自一或多種其他組份 ii. 分離之反應產物，或藉由二或多種組份 ii. 的反應來形成更輕易互相分離之反應產物）或熟諳本技藝者已知且顯然適合的任何其他的分離方式。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，組份 ii. 的至少一種有機化合物（較佳為方法步驟 j）中至少部分分離之至少一種組份 ii.）為至少一種選自羧酸類、醛類和酮類之有機化合物。在該等之中，根據本發明較佳的是至少一種組份 ii.（較佳為方法步驟 j）中至少部分分離之至少一種組份 ii.）為乙酸、丙烯酸、丙酸和甲基丙烯酸中之至少一者。

若在方法步驟 e）、f）和 j）中之至少一者所分離之至少一種組份 ii. 為或包含甲基丙烯酸，則在根據本發明之方法的較佳具體例中，將至少一部分的此甲基丙烯酸相添加至方法步驟 a2）中所獲得的粗製水相中及 / 或方法步驟 a3）中所獲得的粗製有機相中。此可為較佳的具體例，例如若在方法步驟 e）、f）和 j）中之一或多者所分離之甲基丙烯酸不具有其最終用途所欲之純度時。例如，若所分離之甲基丙烯酸已與具有沸點比甲基丙烯酸低的一或多種組份一起分離，則以添加至粗製水相中可能較佳。例如，若除了甲基丙烯酸以外的組份具有比甲基丙烯酸更高的沸點，則以添加至粗製有機相中可能較佳，因為此等較高沸點的沸騰

物可在方法步驟 a4)中分離。雖然甲基丙烯酸對其他組份(特別為其他組份 ii.)的相對比例亦可扮演一角色，但是在方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者所分離之至少一種組份 ii.中的其他組份之本性具有決定在方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者所分離之此包含甲基丙烯酸的相添加至哪一相中的更大影響。例如，若在方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者所分離之甲基丙烯酸比較純，包含例如不超過約 5 重量%，較佳為不超過約 4 重量%，較佳為不超過約 3 重量%，較佳為不超過約 2 重量%，較佳在從約 1 重量%至約 2 重量%之範圍內的雜質或其他組份 ii.，則較佳的是可引入此甲基丙烯酸至方法步驟 a4)之隨意的純化步驟中。

在根據本發明之方法的另一態樣中，使方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者所分離之至少一種組份 ii.的至少一部分或方法步驟 a3)中所獲得之第一水相的至少一部分接受以下的方法步驟：

k)酯化，獲得包含至少一種酯的酯相。

若至少一種各個組份 ii.為羧酸，則此步驟可能較佳。酯化步驟之細節與根據本發明之方法的方法步驟 a5)的上述者相同。使方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者所分離之至少一種組份 ii.酯化(不是或除了獲得至少一種各個組份 ii.本身以外)可能較佳，與組份 ii.之酯比較，該酯化可取決於例如所分離之各個組份 ii.可獲得的純度、各個組份 ii.的市場或進一步應用而定。例如，若第一水相僅包含低比例的不意欲分離之雜質及/或組份 ii.，例如以第

一水相總重量為基準計少於約 6 重量%，較佳為少於約 5 重量%，較佳為少於約 4 重量%，更佳為少於約 3 重量%之不意欲分離之雜質及/或組份 ii. 的雜質總量，特別為例如可比自組份 ii. 本身更容易自各個組份 ii. 之酯分離的雜質，則使方法步驟 a3) 中所獲得的第一水相中所包含的至少一種組份 ii. 酯化可能較佳。

在根據本發明的酯相中所包含之特別佳的酯類係以 C_1-C_4 羧酸和 C_1-C_4 醇為底質，由此以 C_2-C_4 羧酸為底質之酯類較佳。除了有關於方法步驟 a5) 中所述之甲基丙烯酸酯類以外，特別佳的酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丙酸第二丁酯，在該等之中，以乙酸酯類和丙烯酸酯類較佳。

根據本發明有可能使酯相包含至少兩種酯。此可為若在方法步驟 e)、f) 和 j) 中之至少一者所分離之至少一種組份 ii. 或在方法步驟 a3) 中所獲得的至少一部分的第一水相包含至少兩種能夠反應形成酯的組份 ii. (特別為至少兩種羧酸) 之例子。此具體例可在若至少兩種能夠反應形成酯的組份 ii. 特別難分離時較佳，例如以熱或其他方式，例如該等的性質(諸如沸點、在既定溶劑中的溶解度及/或揮發性)非常接近，而彼之酯可以較低的難度互相分離。

根據本發明之方法可進一步包含以下的方法步驟：

- m) 自酯相至少部分分離出至少一種酯；
- n) 隨意地將方法步驟 m)中所分離之至少一種酯純化。

除了至少一種酯以外，酯相通常可包含溶劑，例如水或適合於酯化反應的至少一種有機溶劑或其混合物，以及未反應之組份 ii.，及亦可能包含另外的酯或酯類。在方法步驟 m)中的分離可為熟諳本技藝者已知且顯然適合於自酯相分離出各個酯的任何分離分式。適合的分離方式之實例尤其為例如熱分離(諸如蒸餾、分餾或精餾)、以至少一種酯與酯相的其他組份相比而不同的溶解度為基礎之分離方式、固體-液體分離方式(諸如過濾)。若必要或有要求，亦可進行在方法步驟 m)中所分離之至少一種酯的純化作用。純化方式係取決於酯而定，由此可考慮例如以熱方式、以層析術方式、以清洗或以結晶純化。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，在方法步驟 k)、m)和 n)中之至少一者所獲得的至少一種酯之至少一部分被用作為方法步驟 b)中的萃取劑。

在根據本發明之方法的具體例中，該方法進一步包含以下步驟：

aa1)將甲基第三丁醚(MTBE)分裂，獲得至少一種 C₄ 化合物和甲醇，

其中將至少一部分的至少一種 C₄ 化合物作為進料供應至方法步驟 a1)中之至少一者的氣相氧化反應中。

MTBE 被廣泛地用作為異丁烯之原料且 MTBE 的分裂為本技藝所熟知。MTBE 的分裂可以熟諳本技藝者已知的任何適合的方式發生。適合的觸媒和反應條件說明於例如 EP 1 149 814、WO 04/018393、WO 04/052809；Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A4, p. 488；V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, August 1981, p. 101-106；Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A16, p. 543-550；A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq.；US 5,336,841、US 4,570,026 及其中引述之參考文獻中。將該等參考文獻的揭示內容特此併入以供參考且構成本發明揭示內容的一部分。

MTBE 分裂的兩種主要產物為 C₄ 化合物異丁烯和甲醇。另外的 C₄ 化合物第三丁醇亦可包含在分裂反應產物相中。異丁烯和第三丁醇之一或二者可作為進料供應至方法步驟 a1) 中，組成此方法步驟的進料或除了來自另一來源之另外的 C₄ 含量以外之 C₄ 化合物總含量。一或多個中間分離及/或純化步驟亦可能介於分裂 MTBE 與供應因此獲得的至少一種 C₄ 化合物至方法步驟 a1) 的氣相氧化反應之間，例如儘可能地使至少一種 C₄ 化合物與甲醇互相分離且自分裂移出可能不利地影響氣相氧化反應的任何副產物。分離及/或純化可為熟諳本技藝者已知且顯然適合的

任何方式。適合的純化和分離方法說明於例如 EP 1 149 814、WO 04/018393 和 WO 04/052809 中。在分離甲醇之後，包含 C₄ 化合物異丁烯作為主要組份的分裂相接著可隨意地純化且作為進料提供至方法步驟 a1)。適合的純化方法為熟諳本技藝者所知且較佳地包含蒸餾、萃取、吸附、吸收、層析術或清洗中之至少一者，較佳為蒸餾和萃取中之至少一者，較佳為至少一種蒸餾和至少一種萃取。可在此步驟中自 C₄ 化合物相至少部分分離出未反應之 MTBE。可將分離之 MTBE 隨意地純化且至少部分再循環至分裂反應。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，將方法步驟 aa1)中所獲得的甲醇供應至方法步驟 k)中。在根據本發明之方法的另一態樣中，可將方法步驟 aa1)中所獲得的甲醇供應至方法步驟 a5)中。可將甲醇隨意地純化，較佳地利用熱純化，諸如蒸餾、分餾或精餾、結晶、萃取、塔或清洗，更佳為至少一種蒸餾。純化甲醇的實例說明於 EP 1 254 887 中。

本發明亦關於一種製造丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者的裝置，其包含互相以流體引導相通的至少以下組件：

- A1) 氣相氧化單元，
- A2) 驟冷單元，
- A3) 第一萃取單元，
- A4) 第一分離單元，

A5) 隨意的第一酯化單元，

B) 第二萃取單元。

應瞭解術語“以流體引導相通”在此意指單元的連接使得流體(其可為液體、氣體、蒸氣、超臨界流體或任何其他流體中之至少一者)可自一個單元引導至至少一個其他的單元。此可以例如經由管子或導管(例如，由對試劑和當時條件具有抗性之材料所製成的，諸如不銹鋼或玻璃或熟諳本技藝者已知的任何適合的其他材料)直接相通或利用貯槽車或安排在單元之間的貯槽或貯存庫間接相通而達成。若欲引導氣體且應維持氣體的氣態形式，則引導氣體的設備較佳地維持在比氣體露點高的溫度下。若欲引導液體，則引導液體的設備較佳地維持在比液體及/或以液體存在的組份之固化及/或沉澱點高的溫度下。此可利用絕緣及/或加熱引導各個氣體或液體之設備而達成。所有的反應器、塔和其他裝置組件較佳地由對試劑和條件(諸如溫度和壓力條件，特別為該等接受條件)具有抗性之材料所製成。

氣相氧化單元 A1)較佳地包含至少一種適合於進行氣相反應的反應器，特別為壓力反應器，較佳為至少一種形成為例如管和殼反應器的多管反應器、及/或至少一種平板反應器及/或至少一種流化床反應器，由此以多管反應器較佳。特別佳的是至少一種多管反應器，其中將氧化觸媒安排在至少一個管中，其中較佳地將管以氧化觸媒填裝或塗佈(較佳為填裝)。根據本發明較佳的氧化觸媒為那些

上文有關於本發明之方法所述者。反應器材料應對反應器內部的試劑和當時條件具有抗性及較佳地具有惰性。適合的反應器係於市場上取得，例如取自 MAN DWE GmbH, Degendorfer Werft, Germany 或取自 IHI Corporation, Japan，且構成熟諳本技藝者之一般知識的一部分。

在兩階段氣相氧化反應中，氣相氧化單元可包含至少兩個反應區，各區包含氧化觸媒。至少兩個反應區可為在單一反應器中的至少兩個反應區，或至少兩個反應器。在第一個反應區中的氧化觸媒較佳為氧化至少一種 C₄ 化合物(較佳為異丁烯及/或第三丁醇)成為異丁烯醛之氧化觸媒，及在第二個反應區中的氧化觸媒較佳地適合於氧化異丁烯醛成為甲基丙烯酸。適合的觸媒為上文有關於根據本發明之方法所述者。

在本發明之裝置的較佳態樣中，至少一個用於至少一種氧化劑來源(較佳為氧，較佳為空氣)的送料器及至少一個用於水及/或蒸汽的送料器係與氣相氧化單元以流體相通。若氣相氧化單元包含至少第一及另外的氧化區，則裝置可包含用於各氧化區的至少一個用於至少一種氧化劑來源的送料器及至少一個用於水及/或蒸汽的送料器。裝置可另外包含用於稀釋劑的送料器，諸如氮、氬及/或二氧化碳，較佳為氮或二氧化碳，例如來自觸媒燃燒單元(CCU)或熱燃燒單元(TCU)(較佳為根據本發明之裝置中的CCU或TCU下游)的包含二氧化碳之再循環氣體。各個送料器應由對試劑和當時條件具有抗性之材料(例如，不銹

鋼或玻璃)所製成。在較佳的設計中，將氧、稀釋劑和水在進入各個反應器之前供應至 C₄ 流，使得預形成之混合物進入反應器中。

根據本發明之方法的步驟 a1)較佳地在氣相氧化單元中進行。

在根據本發明之裝置的較佳具體例中，驟冷單元 A2)為吸收單元，其中冷凝及/或吸收氣態氧化相，以形成液相。較佳的是將離開觸媒反應區之氧化相中存在的甲基丙烯酸在吸收單元中冷凝，以形成包含甲基丙烯酸為主要氧化產物的溶液(較佳為水溶液)。亦可在吸收單元中分離出未反應之異丁烯醛，且若要求時，引導返回氣相氧化區供進一步反應。適合用於根據本發明之裝置的驟冷單元為熟諳本技藝者所知。根據本發明之方法的步驟 a2)較佳地在吸收單元中進行。

在根據本發明之裝置的較佳具體例中，驟冷單元 A2)之後為第一萃取單元 A3)。將驟冷單元 A2)中所形成之包含甲基丙烯酸的水溶液引導至第一萃取單元 A3)，在此提供有機溶劑，甲基丙烯酸較佳地被大量地萃取至該溶劑中。有機溶劑較佳地實質上與水不混溶，所以形成甲基丙烯酸至少部分被耗盡的水相和包含甲基丙烯酸的有機相。關於較佳的有機溶劑之細節於上文之方法步驟 a3)的說明中提出。方法步驟 a3)較佳地在第一萃取單元 A3)中進行。可考慮熟諳本技藝者已知且顯然適合於此萃取甲基丙烯酸的任何萃取單元用作為第一萃取單元 A3)。

根據本發明之裝置包含在第一萃取單元 A3)下游的第一分離單元 A4)。若根據本發明之裝置係用於製造甲基丙烯酸甲酯，則第一分離單元 A4)係在第一酯化單元 A5)的上游，較佳地在第一萃取單元 A3)與第一酯化單元 A5)之間且以流體相通。第一分離單元 A4)較佳地適合於分離且較佳地純化甲基丙烯酸，特別用於自第一萃取單元 A3)中所使用之萃取劑分離出甲基丙烯酸，且較佳地亦容許自根據本發明之裝置的第一萃取單元 A3)排出之粗製有機相中存在的其他組份分離出甲基丙烯酸，相當於根據本發明之方法的方法步驟 a3)之粗製有機相。第一分離單元 A4)較佳為熱分離單元，較佳地包含蒸餾塔、分餾塔、精餾塔和熟諳本技藝者已知且顯然適合於本發明方法的方法步驟 a3)之分離的任何其他的熱分離設備中之至少一者。可能的是第一分離單元 A4)包含一個以上的分離階段。

用於純化在第一分離單元中所分離的甲基丙烯酸之隨意的第一純化單元亦可安排在第一分離單元的下游。隨意的第一純化單元可為例如熱純化單元，諸如蒸餾塔、分餾塔、精餾塔或類似者、結晶單元或熟諳本技藝者已知且顯然適合於純化甲基丙烯酸的任何其他裝置。

根據本發明之裝置有可能進一步包含一或多種在任何或所有所述單元或組件之間的額外組件，例如用於分離高及/或低沸騰組份的熱或汽提設備、用於固體/液體分離之設備，諸如至少一個過濾及/或離心，及/或冷卻及/或加熱單元。在較佳的設計中，例如將用於低沸騰物的蒸餾塔及

隨意地亦將過濾器安排在驟冷單元的下游及萃取單元的上游。在兩階段氣相氧化單元之進一步較佳的態樣中，將驟冷單元安排在兩個階段之間。

可將未反應之異丁烯醛在驟冷單元、第一萃取單元、第一分離單元、第一純化單元中任一者或上述更多裝置組件中任一者分離且引導返回氣相氧化單元供進一步反應。

可將第一酯化單元 A5) 安排在第一分離單元 A4) 或隨意地在第一純化單元的下游。第一酯化單元 A5) 未受到特別的制限且可為適合於自甲基丙烯酸酯化形成甲基丙烯酸酯(較佳為甲基丙烯酸甲酯)之任何單元。其較佳地適合於液相酯化作用。第一酯化單元 A5) 較佳地包含酯化觸媒，其可為異相或均相觸媒，諸如固態觸媒或液態觸媒，且較佳為酸性離子交換樹脂，諸如那些在 US 6,469,292、JP 1249743、EP 1 254 887 中所述者或在市場上以商標名稱 Amberlyst® (Rohm and Haas Corp.)、Dowex® (Dow Corp.) 或 Lewerit® (Lanxess AG) 取得者，或能夠催化酯化之酸，諸如硫酸 H_2SO_4 。

可將第二純化單元安排在第一酯化單元 A5) 的下游，以純化其中所製造之甲基丙烯酸酯。隨意的第二純化單元可為例如熱純化單元，諸如蒸餾塔、分餾塔、精餾塔或類似者、結晶單元或熟諳本技藝者已知且顯然適合於純化甲基丙烯酸酯(特別為甲基丙烯酸甲酯)的任何其他裝置。

根據本發明之裝置進一步包含第二萃取單元 B)。第二萃取單元 B) 適合自至少一部分的至少一種有機化合物

(特別為至少一種組份 ii.)分離出在第一萃取單元 A3)中所獲得的第一水相中所包含之水的一部分，如上文所述，獲得第二水相和有機相。根據本發明之方法的方法步驟 b)較佳地在第二萃取單元 B)中進行。

在第二萃取單元 B)中，將至少一部分的第一水相以萃取劑萃取，形成第二水相和萃取相，且較佳地亦自萃取相以技術限度內可能的最大程度分離出第二水相。因此，根據本發明之方法的至少方法步驟 b)及較佳地亦以方法步驟 c)較佳地在第二萃取單元 B)中進行，最佳地以連續方式。第二萃取單元 B)較佳地包含至少一個萃取塔、清洗塔、相分離器或熟諳本技藝者已知且顯然適於液體-液體萃取，且較佳地亦適合於自水相分離出有機相或離子液相，更佳地以連續方法萃取和分離之其他裝置，例如至少一個萃取塔、至少一個脈動式填充塔及/或填裝塔、至少一個旋轉萃取器(特別為至少一個使用離心力分離之旋轉萃取器)、至少一個清洗塔及/或至少一個相分離器。第二萃取單元 B)較佳地能夠禁得起周圍溫度以及周圍溫度以外的溫度且在該等溫度下操作，特別在上升的溫度下，特別在有關於方法步驟 b)和 c)的上述溫度下。

至少一個焚化器或燃燒單元可包含在根據本發明之裝置中，例如用於焚化在第二萃取單元中所獲得的萃取相。

根據本發明之裝置可進一步包含第三分離單元 D)。第三分離單元 D)較佳地適合自第二水相分離出方法步驟 b)中所使用之任何餘留的萃取劑。根據本發明之方法的方法

步驟 d)較佳地在第三分離單元 D)中進行。第三分離單元 D)可為另外的萃取單元，但是較佳為熱分離單元，例如蒸餾塔、分餾塔、精餾塔或類似者，由此可考慮熟諳本技藝者已知且顯然適合於此分離的任何設備於根據本發明之裝置中。

根據本發明之裝置亦可進一步包含第四分離單元 E)。第四分離單元 E)較佳地包含至少一個用於自萃取相分離出至少一部分的萃取劑之熱分離裝置，獲得包含至少一種根據本發明之組份 ii.的萃取物，對應於本發明方法之方法步驟 e)。亦可包含至少一個另外的熱分離裝置，用於自萃取物分離出至少一部分的至少一種根據本發明之組份 ii.，對應於本發明方法之方法步驟 f)。可考慮熟諳本技藝者已知且顯然適合於進行方法步驟 e)和 f)的分離之熱分解裝置用於根據本發明之裝置中，諸如蒸餾塔、分餾塔或精餾塔或類似者中之至少一者。

另外的分離單元亦可包含在根據本發明之裝置中。較佳的另外的分離單元之一個實例為適合自包含至少兩種根據本發明之組份 ii.的混合物(例如，在根據本發明之方法的步驟 f)中所獲得的混合物)分離出至少一種組份 ii.的分離單元，對應於根據本發明之方法的步驟 j)。此等另外的分離單元較佳為熱分離單元，較佳地包含至少一個蒸餾塔、分餾塔、精餾塔或類似者。

根據本發明之裝置較佳地包含至少一個介於第四分離單元 E)及/或至少一個另外的分離單元與第一萃取單元 A3)

及/或第一分離單元 A4)之間的導管，用於引導甲基丙烯酸和包含甲基丙烯酸之相中之至少一者返回第一萃取單元 A3)和第一分離單元 A4)中之至少一者。

根據本發明之裝置隨意地包含至少一個用於酯化至少一種組份 ii.之第二酯化單元 K)，以獲得酯相，較佳地在第二萃取單元 B)、第三分離單元 D)和第四分離單元 E)中之至少一者的下游。方法步驟 k)較佳地在第二酯化單元中進行。關於第二酯化單元之細節與那些上述的第一酯化單元 A5)相同。

根據本發明之裝置亦可包含至少一個用於一或多種酯至少部分互相分離之酯分離單元 M)，特別用於自至少一個第二酯化單元中所獲得的酯相至少部分分離出至少一種酯，對應於根據本發明之方法的方法步驟 m)。可將熟諳本技藝者已知且顯然適合於分離酯的任何裝置用作為酯分離單元 M)。以已述及之類型的熱分離裝置以及結晶裝置、萃取裝置、相分離裝置作為根據本發明之裝置中的酯分離單元 M)較佳。

至少一個另外的純化單元 N)亦可提供至根據本發明之裝置中，用於純化在第二酯化單元中所獲得或在至少一個酯分離單元中所分離之酯及/或酯類。本發明方法之方法步驟 n)較佳地在另外的純化單元 N)中進行。此另外的純化單元之細節對應於那些有關於第一酯化單元 A5)所述及之純化單元。

根據本發明之裝置亦可包含至少一個介於第二萃取單

元 B)與第二酯化單元 K)、酯分離單元 M)和用於純化至少一種酯之另外的純化單元 N)中之至少一者之間的酯導管。至少一個酯導管適合引導來自第二酯化單元 K)、酯分離單元 M)和用於純化至少一種酯之另外的純化單元 N)中之至少一者的至少一種酯至第二萃取單元 B)，在此可將至少一種酯隨意地用作為萃取劑。

在根據本發明之裝置的較佳態樣中，該裝置另外包含在氣相氧化單元 A1)上游的 MTBE 分裂單元 AA1)。分裂單元及適合於 MTBE 分裂的觸媒為本技藝中所熟知且構成熟諳本技藝者之一般知識的一部分，如在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A4, p. 488 ; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, August 1981, p. 101-106 ; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A16, p. 543-550 ; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq. ; US 5,336,841、US 4,570,026 及其中引述之參考文獻中所述。

異丁烯分離單元 S1)較佳地安排在 MTBE 分裂單元 AA1)與氣相氧化單元 A1)之間且各自以流體引導相通。異丁烯分離單元 S1)適合分離出異丁烯相且較佳地亦自第二觸媒反應區的流出物分離出甲醇相，該流出物包含異丁烯和甲醇為主要組份。異丁烯分離單元 S1)可為萃取器、結

晶器、塔、蒸餾裝置、精餾裝置、薄膜、滲透蒸發裝置、相分離器和清洗裝置中之至少一者。異丁烯分離單元 S1) 較佳地包含異丁烯相出口和甲醇相出口。異丁烯相出口較佳地與氣相氧化單元隨意地經由中間單元連接，諸如純化單元、熱交換器及/或穩壓器。甲醇相出口較佳地與第一酯化單元和第二酯化單元中之至少一者隨意地經由中間甲醇純化單元連接。可包含熟諳本技藝者已知且顯然適合於純化甲醇的任何裝置作為甲醇純化單元。適合的純化單元之實例較佳地包含至少一個蒸餾裝置、結晶器、萃取器、塔或清洗裝置，更佳為至少一個蒸餾裝置。甲醇的純化單元之實例說明於 EP 1 254 887 中。

本發明亦關於一種根據本發明之方法，其中該方法係發生在根據本發明之裝置中。

本發明係藉由以下的圖形和非限制性實例更仔細地例證。

根據圖 2 的具體例，將 C₄ 化合物引入氣相氧化單元 A1 中，在此以一-或兩-階段催化氣相氧化反應氧化成甲基丙烯酸。未顯示 C₄ 化合物、氧、蒸汽和惰性稀釋劑氣體至氣相氧化單元 A1 的入口。C₄ 化合物可從 MTBE 分裂單元 AA1(未顯示)經由異丁烯分離單元 S1(未顯示)提供。將氣相氧化單元 A1 中所獲得的甲基丙烯酸氣相經由管線 1 引導至驟冷單元 A2，在此冷卻且吸收至水或水相中，形成包含甲基丙烯酸之水相。未顯示驟冷液體至驟冷單元 A2 的入口。將甲基丙烯酸水相經由管線 2 引導至第

一萃取單元 A3，在此以作為萃取劑的有機溶劑萃取，形成有機相和水相(根據本發明之方法的第一水相)。該兩種相係在第一萃取單元 A3 中分離。

來自第一萃取單元 A3 的有機相係經由管線 3 引導至第一分離單元 A4，在此蒸餾，分離出甲基丙烯酸和萃取劑。可將萃取劑經由管線 6 再循環至第一萃取單元 A3。甲基丙烯酸可經由管線 5 收集且隨意地在下游的純化單元或單元等(未顯示)中純化或可經由管線 4 引導至第一酯化單元 A5，隨意地經過純化(未顯示)。在第一酯化單元 A5 中，可將甲基丙烯酸以例如甲醇(例如，在分離單元 S1(未顯示)中自 MTBE 分裂相所分離之甲醇)酯化，形成甲基丙烯酸甲酯。亦有可能將甲基丙烯酸在第一酯化單元 A5 中以上述其他的醇類酯化。在第一酯化單元 A5 中所製造之酯係經由管線 7 收集且可隨意地在聚合單元 A6(未顯示)中聚合，隨意地在中間及/或下游純化。

將第一萃取單元 A3 中所分離之水相經由管線 8 引導至第二萃取單元 B，在此以作為第二萃取劑的有機溶劑萃取，形成水相(對應於本發明方法的第二水相)和有機相。將水相經由管線 9 引導至第三分離單元 D，在此可將來自第二萃取步驟的餘留萃取劑至少部分分離且隨意地經由管線 25 再循環至第二分離單元 B。對應於本發明方法的第三水相之餘留水相可經由管線 20 再循環至例如氣相氧化單元 A1(未顯示導管)，用作為處理水，引導至生物純化單元(未顯示)或排放。在第二萃取單元 B 中所分離之有機

相可經由管線 10 引導至第四分離單元 E，在此可分離出至少一種組份 ii.。在第四分離單元 E 中所分離之至少一部分的至少一種組份 ii.可經由管線 11 收集且隨意地純化(未顯示)。若組份 ii.之混合物係在第四分離單元 E 中分離，則可將此混合物引導至另外的分離單元，使組份 ii.互相分離(未顯示)。若甲基丙烯酸或包含甲基丙烯酸之相係在第四分離單元 E 中分離，則此甲基丙烯酸或包含甲基丙烯酸之相可經由管線 15 引導至第一萃取單元 A3 或經由管線 16 引導至第一分離單元 A4。亦有可能將第四分離單元 E 中所分離之至少一部分的至少一種組份 ii.經由管線 14 引導至第二酯化單元 K。可將第二萃取單元 B 中或第三分離單元 D 中所分離之有機相和水相之任一者引導至第二酯化單元 K。在第二酯化單元 K 中，將至少一種組份 ii.以醇酯化，形成對應之酯。若醇為甲醇，則此甲醇例如可經由分離單元 S1 自 MTBE 分裂器 AA1 引入，隨意地經中間純化(未顯示)。若在第二酯化單元 K 中所獲得的酯相包含一種以上的酯，則至少一種酯可在酯分離單元 M 中分離。至少一種酯可在下游的酯純化單元 N(未顯示)中純化。可將第二酯化單元 K、酯分離單元 M 和酯純化單元 N 中之一或多者所獲得的至少一種酯引導至第二萃取單元 B，用作為萃取劑。

試驗方法

分配係數(k-值)的測量

將包含預定量之乙酸的水相與相同體積的有機溶劑(萃取劑)組合。將兩相在 50℃ 下搖動及/或攪拌 15-30 分鐘，以確保達成乙酸遍及水相和有機相的平衡分布。接著容許混合物在 50℃ 下分離返回成有機相和水相，且將該兩相互相分離。將分離之有機相中存在的乙酸量以氣相層析術(GC)或高壓液相層析術(HPLC)測量。

- HPLC : Agilent 1200

- 幫浦 : Quaternary 幫浦

- 洗提劑： 乙腈 KH_2PO_4 (0.02 莫耳/公升)pH2

- 梯度 3 分鐘 0 % 100 %

- 15 分鐘 50 % 50 %

- 30 分鐘 70 % 30 %

- 流速：1.0 毫升/分鐘

- 停止時間： 30 分鐘

- 後時間： 5 分鐘

- 控制壓力： 190 巴，最大 250 巴

- 自動取樣器： Autosampler

- 注射體積： 20 微升

- 塔烘箱：包括塔開關控制

- 溫度： 30℃

- 塔： Agilent SB-Aq

- Maße 長度 150 毫米， d_i 4.6 毫米，3.5 微米材料

- 偵測器 MWD 或 DAD

- UV 210 奈米，241 奈米，254 奈米，265 奈米

(以 DAD 較佳)

- GC : Perkin Elmer Autosystem
- 自動取樣器 : Perkin Elmer
 - 清潔溶劑 THF
 - 注射體積 1.0 微升
- 注射器 :
 - Split 分裂比 100
 - 溫度程式 200°C
- 流速 恆定壓力 12.0
- 塔烘箱 :
 - 塔 J&W Scientific DB 225
 - 尺寸 長度 30 公尺 , d_i 0.25 毫米 , 0.25 微米
材料
 - 溫度程式

速率	溫度(°C)	停止時間(分鐘)
初	40	5.0
15	180	4.0
 - 運作時間 : 18.3 分鐘
- 偵測器 FID
 - 設定點 260°C

【實施方式】

實例 1 :

此實例係在根據圖 3 的實驗工廠中進行。將人造第一水相混合且貯存在 B-100 中。將第一水相過濾、預加熱且

泵抽至液體-液體-萃取塔 K-100 的塔頂。K-100 為玻璃型填裝且加套之萃取塔，其係經由雙夾套中的熱轉移流體使溫度控制至 50℃。流體-流體-萃取為逆向流操作模式，同時將進料引導至塔頂及將萃取劑引導至塔底。使用乙酸乙酯作為萃取劑，以 2.5 之萃取劑/進料比。將 K-100 以隨機填裝方式填裝且以連續相脈動方式(10 毫米之衝程及 56 分鐘⁻¹之頻率)操作。所使用之萃取劑連續再生，而因此以連續的再循環迴路運作。將萃取相預加熱且進料至萃取劑再生玻璃型蒸餾塔 K-200 中。蒸餾塔 K-200 經結構化填裝且以蒸汽加熱之蒸發器及具有冷卻水之冷凝器運作。蒸餾物弄污再生之萃取劑且收集在貯存容器中。污水坑流出物為最終萃取物，將其引導至分離單元。第二水相係自 K-100 的塔底提取，預加熱至 90℃ 且進料至第二萃取劑再生玻璃型蒸餾塔 K-300 中。蒸餾塔 K-300 係以結構化填裝方式填裝且以蒸汽加熱之蒸發器及冷卻水操作之冷凝器連續操作。第三水相係自 K-300 的污水坑提取且進料至用於第三水相的最終槽中。再生之萃取劑係在 K-300 的塔頂提取且與來自 K-200 的再生之萃取劑一起進料至貯存容器中。

[重量%]	ACA	AA	MAA	PRA	EtAc	EtOH	ACK	高沸騰物	FOL	H ₂ O
第一水相	7	0,7	0,6	0,1	0,05	0,04	0,3	5		86,21
第二水相	0,1	0	0	0	5,6	0,4	0,8			93,1
萃取相	2,92	0,23	0,21	0,03	94,52	0,61	1,48			
萃取劑	0	0	0	0	98,5	0,2	1,3			0
萃取物	43,76	6,76	3,91	0,03	0		0,3	39,94		5,3
第三水相	0,02	0	0	0	0,02	0,1			0,81	99,05

ACA = 乙 酸

AA = 丙 烯 酸

MAA = 甲 基 丙 烯 酸

PRA = 丙 酸

EtAC = 乙 酸 乙 酯

EtOH = 乙 醇

ACK = 丙 酮

FOL = 甲 醛

【圖式簡單說明】

圖 1 係以流程圖形式顯示根據本發明之方法的較佳具體例。

圖 2 係以圖式顯示根據本發明之裝置的具體例。

圖 3 顯示執行實例 1 的實驗工廠。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

A1：氣相氧化單元

A2：驟冷單元

A3：第一萃取單元

A4：第一分離單元

A5：第一酯化單元

B：第二分離單元

第二萃取單元

D：第三分離單元

E：第四分離單元

K：第二酯化單元

M：酯分離單元

N：酯純化單元

1-25：管線

K-100：液體-液體萃取塔

K-200：萃取劑再生玻璃型蒸餾塔

K-300：第二萃取劑再生玻璃型蒸餾塔

七、申請專利範圍

1.一種製備甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之方法，其包含以下的方法步驟：

a1)將至少一種 C_4 化合物氣相氧化，以獲得包含甲基丙烯酸的反應相；

a2)將該反應相驟冷，以獲得包含甲基丙烯酸的粗製水相；

a3)自包含甲基丙烯酸的該粗製水相萃取出至少一部分的甲基丙烯酸至有機溶劑中，以獲得包含甲基丙烯酸和第一水相的粗製有機相，其中該第一水相包含以下組份：

i.以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%之範圍內的水，及

ii.以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量%，較佳為從 0.1 重量%至 35 重量%之範圍內，較佳為從 0.2 重量%至 30 重量%之範圍

內，更佳為從 1 重量%至 25 重量%之範圍內，又更佳為從 1.5 重量%至 24 重量%之範圍內，更佳為從 2 重量%至 23 重量%之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量%至 22 重量%之範圍內，甚至更佳為從 5 重量%至 21 重量%之範圍內，又更佳為從 10 重量%至 20 重量%之範圍內的至少一種有機化合物(除了於方法步驟 a3)中用作為萃取劑的有機溶劑以外)，

其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量%；

a4) 將至少一部分的甲基丙烯酸自方法步驟 a3)中所獲得的粗製有機相分離且隨意地純化；

a5) 隨意地將步驟 a4)中所獲得的至少一部分的甲基丙烯酸酯化；

b) 將步驟 a3)中所獲得的至少一部分的第一水相以萃取劑萃取，形成包含組份 ii.和第二水相之萃取相，與該第一水相比較，該第二水相中的組份 ii.被耗盡；

c) 自步驟 b)中所獲得的萃取相至少部分分離出步驟 b)中所獲得的第二水相；

d) 隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，以獲得第三水相，與該第二水相比較，該第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；

e) 隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，以

獲得包含至少一種組份 ii 的萃取物。

2. 一種處理包含至少一種有機化合物的水相之方法，其包含以下的方法步驟：

a) 提供包含以下組份的第一水相：

i. 以第一水相總重量為基準計至少 65 重量%，較佳為從 65 重量%至 99.9 重量%之範圍內，更佳為從 70 重量%至 99.8 重量%之範圍內的水，又更佳為從 75 重量%至 99 重量%之範圍內，更佳為從 76 重量%至 98.5 重量%之範圍內，更佳為從 77 重量%至 98 重量%之範圍內，甚至更佳為從 78 重量%至 97.5 重量%之範圍內，甚至更佳為從 79 重量%至 95 重量%之範圍內，又更佳為從 80 重量%至 90 重量%之範圍內的水，及

ii. 以第一水相總重量為基準計不超過 35 重量%，較佳為從 0.1 重量%至 35 重量%之範圍內，較佳為從 0.2 重量%至 30 重量%之範圍內，更佳為從 1 重量%至 25 重量%之範圍內，又更佳為從 1.5 重量%至 24 重量%之範圍內，更佳為從 2 重量%至 23 重量%之範圍內，甚至更佳為從 2.5 重量%至 22 重量%之範圍內，甚至更佳為從 5 重量%至 21 重量%之範圍內，又更佳為從 10 重量%至 20 重量%之範圍內的至少一種有機化合物，

其中 i.與 ii.之重量總和為 100 重量 %，

b)將該至少一部分的第一水相以萃取劑萃取，以形成包含至少一種組份 ii.和第二水相之萃取相，與該第一水相比較，該第二水相中的至少一種組份 ii.被耗盡；

c)自萃取相至少部分分離出該第二水相；

d)隨意地自步驟 c)中所獲得的第二水相至少部分分離出至少一種有機化合物，以獲得第三水相，與該第二水相比較，該第三水相中的至少一種有機化合物被耗盡；

e)隨意地自萃取相分離出至少一部分的萃取劑，以獲得包含至少一種組份 ii.的萃取物。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其進一步包含以下的方法步驟：

f)自萃取物分離出至少一部分的至少一種組份 ii.。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該第二水相包含以第二水相總重量為基準計不超過 5.0 重量 %，較佳為不超過 4.5 重量 %，更佳為不超過 4.0 重量 %，更佳為不超過 3.5 重量 %，更佳為不超過 3.0 重量 %，甚至更佳為不超過 2.5 重量 % 之有機化合物(除了於方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該第三水相包含以第三水相總重量為基準計包含不超過 3 重量 %，較佳為不超過 2.8 重量 %，更佳為不超過 2.5 重量

%，更佳為不超過 2.2 重量%，更佳為為不超過 2.0 重量%之有機化合物(除了於方法步驟 b)中所使用之萃取劑以外)。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在進一步的方法步驟 g)中，將該第三水相接受至少一種生物純化處理。

7.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該至少一種生物純化處理為好氧處理和厭氧處理中之至少一者。

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在進一步的方法步驟 h)中，將方法步驟 d)和 e)中之至少一者中所分離之萃取劑的至少一部分再循環至方法步驟 b)。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 f)中所獲得的至少一種組份 ii.為至少兩種組份 ii.之混合物，且其中在進一步的方法步驟 j)中，將至少一種組份 ii.自該混合物至少部分分離。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該組份 ii.的至少一種有機化合物為至少一種選自羧酸類、醛類和酮類之有機化合物。

11.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在方法步驟 b)中所使用之萃取劑係以下列性質中之至少一者，較佳為至少兩者，更佳為至少三者，更佳為至少四者為特徵：

- i) 根據本文所述之方法在 25℃ 下所測定在系統萃取劑-水中的乙酸之平均 k-值在從 0.1 至 100 之範圍

內，較佳為從 0.2 至 90 之範圍內，更佳為從 0.3 至 80 之範圍內，又更佳為從 0.3 至 70 之範圍內，更佳為從 0.4 至 60 之範圍內；

ii)蒸發焓不超過 2260 仟焦耳/公斤，較佳為不超過 2000 仟焦耳/公斤，較佳為不超過 1500 仟焦耳/公斤，更佳為不超過 1000 仟焦耳/公斤，又更佳為不超過 800 仟焦耳/公斤；

iii)沸點在從 35 至 140℃ 之範圍內，較佳為從 35 至 125℃ 之範圍內，更佳為從 40 至 120℃ 之範圍內，又更佳為從 40 至 110℃ 之範圍內；

iv)在 25℃ 之溫度下，較佳在 35℃ 之溫度下，更佳在 45℃ 之溫度下，又更佳在 50℃ 之溫度下於水中的溶解度不超過 150 公克/公升，較佳為不超過 130 公克/公升，更佳為不超過 110 公克/公升，又更佳為不超過 100 公克/公升，甚至更佳為不超過 90 公克/公升。

12.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中至少一種組份 ii.為乙酸、丙烯酸、丙酸和甲基丙烯酸中之至少一者。

13.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中在方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者中所分離之至少一種組份 ii.為或包含甲基丙烯酸，且將該甲基丙烯酸的至少一部分添加至方法步驟 a2)中所獲得的粗製水相中或方法步驟 a3)中所獲得的粗製有機相中。

14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將在方法步驟 e)、f)和 j)中之至少一者中所分離之至少一種組份 ii.的至少一部分或在方法步驟 a3)中所獲得的第一水相的至少一部分接受以下的方法步驟：

k)酯化，以獲得包含至少一種酯的酯相。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中該酯相包含至少兩種酯。

16. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其進一步包含以下的方法步驟：

m)自酯相至少部分分離出至少一種酯；

n)隨意地將方法步驟 m)中所分離之至少一種酯純化。

17. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中在步驟 k)、m)和 n)中之至少一者中所獲得的至少一種酯的至少一部分被用作為方法步驟 b)中的萃取劑。

18. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中該至少一種酯係以 C_1-C_4 羧酸和 C_1-C_4 醇為底質。

19. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其進一步包含以下步驟：

aa1)將甲基第三丁醚分裂，以獲得至少一種 C_4 化合物和甲醇，

其中將至少一種 C_4 化合物的至少一部分作為進料供給至方法步驟 a1)中之至少一者的氣相氧化作用中。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之方法，其中將方法步

驟 aa1)中所獲得的甲醇供給至方法步驟 k)。

21. 一種製造甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯中之至少一者之裝置，其包含互相以流體引導相通的至少下列組件：

A1) 氣相氧化單元，

A2) 驟冷單元，

A3) 第一萃取單元，

A4) 第一分離單元，

A5) 隨意的第一酯化單元，

B) 第二萃取單元。

圖 1

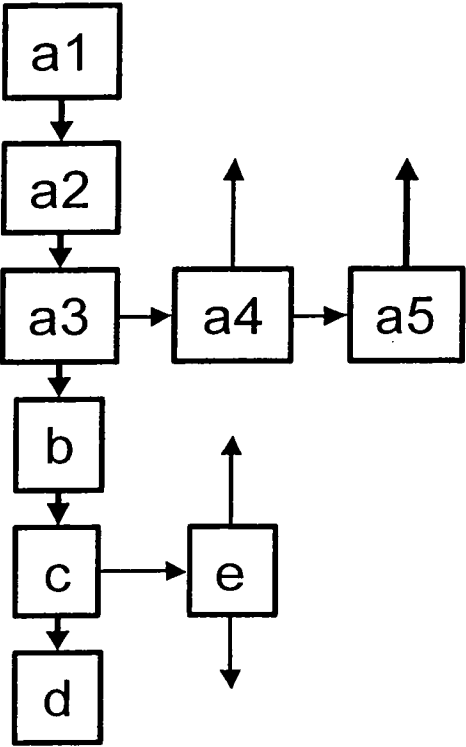
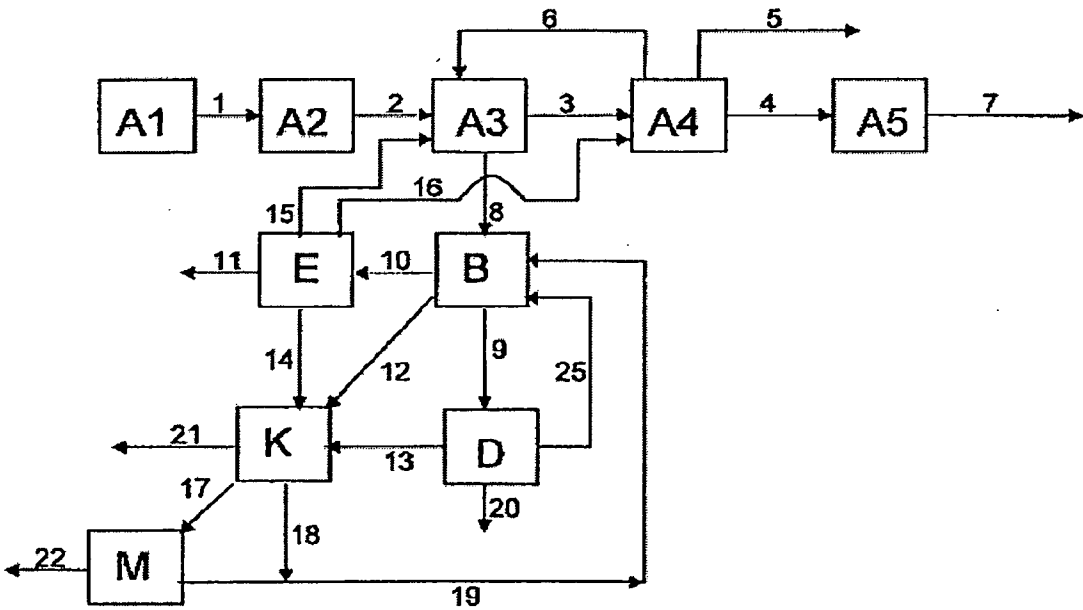


圖 2



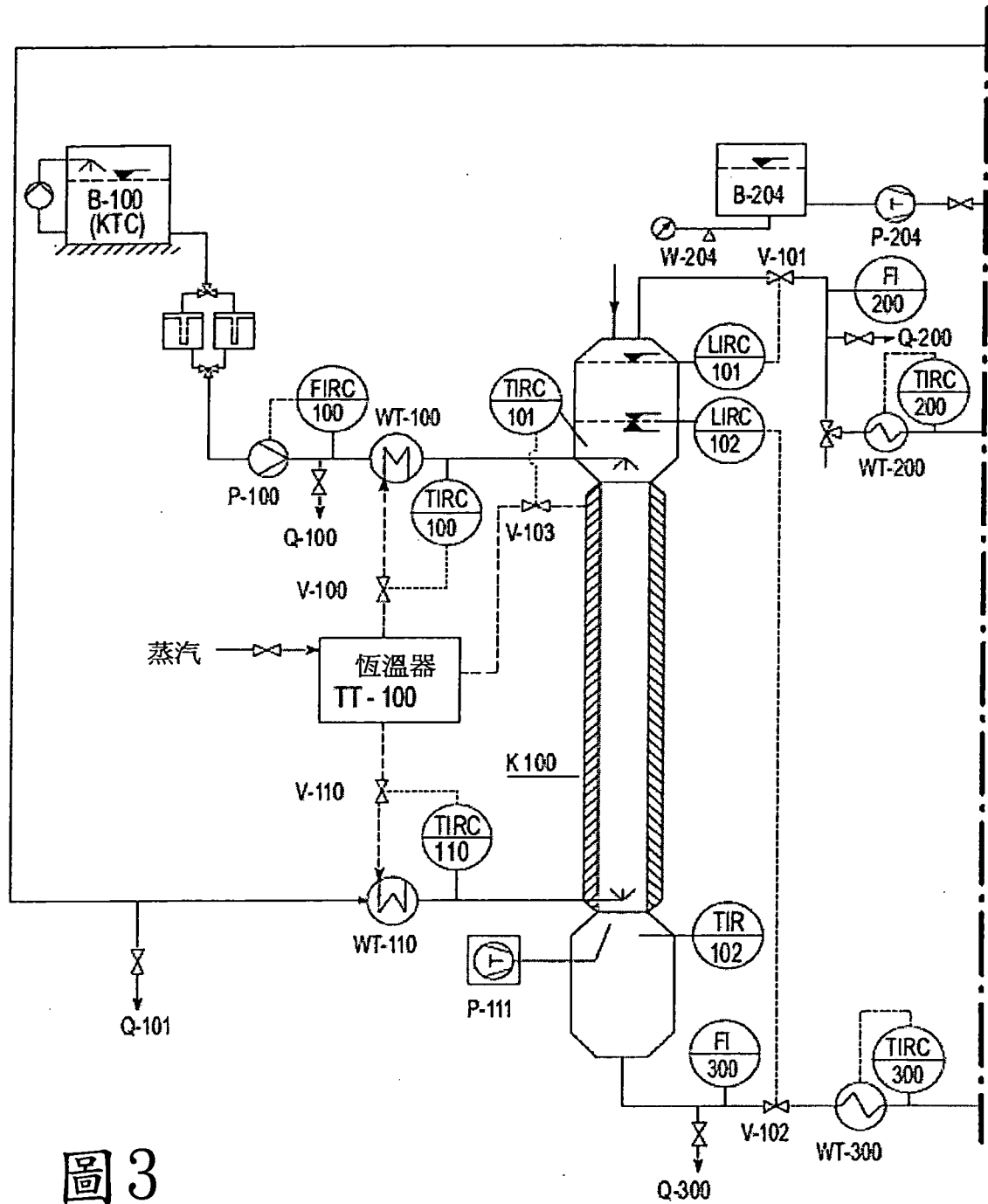


圖 3
Part 1 of 2

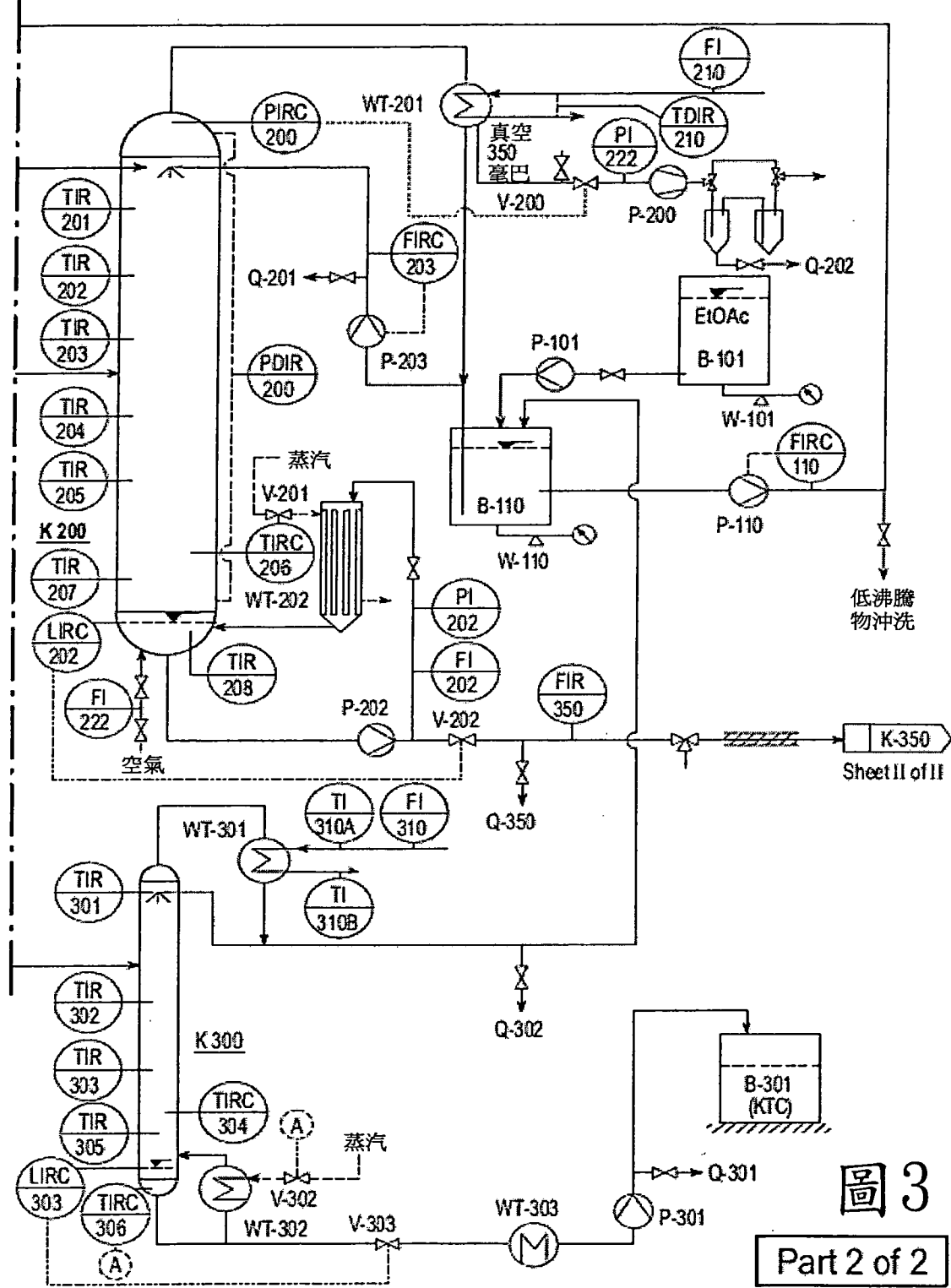


圖 3
Part 2 of 2