

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96147248

C07C 67/22 (2006.01)

※申請日期：96年12月11日

※IPC分類：C07C 67/20 (2006.01)

## 一、發明名稱：

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C08F 20/10 (2006.01)

(中) 藉由共沸蒸餾製備甲基丙烯酸烷酯之方法

(英) Process for preparing alkyl methacrylates by azeotropic distillation

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創羅恩有限責任公司

(英) EVONIK ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 史特凡 雷特佐 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. RETZOW, STEFAN 2. WERNER, SABRINA

地址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 6 人)

1. 姓名：(中) 優多 葛洛普

(英) GROPP, UDO

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 羅伯特 偉柏

(英) WEBER, ROBERT

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 湯瑪士 雪弗

(英) SCHAEFER, THOMAS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 安卓斯 普爾

國籍：(英) PERL, ANDREAS  
(中) 德國  
(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 魯朵夫 辛  
(英) SING, RUDOLF  
國籍：(中) 德國  
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 湯瑪士 梅茲  
(英) MERTZ, THOMAS  
國籍：(中) 德國  
(英) GERMANY

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/12/14 ; 102006059513.0  有主張優先權

國籍：(英) PERL, ANDREAS  
(中) 德國  
(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 魯朵夫 辛  
(英) SING, RUDOLF  
國籍：(中) 德國  
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 湯瑪士 梅茲  
(英) MERTZ, THOMAS  
國籍：(中) 德國  
(英) GERMANY

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/12/14 ; 102006059513.0  有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明概括地關於一種製備甲基丙烯酸烷酯之方法，製備甲基丙烯酸烷酯的裝置，製備至少部分以甲基丙烯酸烷酯為基礎之聚合物的方法，可藉由本發明方法獲得的甲基丙烯酸烷酯在化學產物中的用途，及以可藉由本發明方法獲得的甲基丙烯酸烷酯為基礎之化學產物。

### 【先前技術】

由先前技藝已知用於製備甲基丙烯酸烷酯之方法，尤其是甲基丙烯酸甲酯。例如，EP 0 561 264 A2 揭示一種用於製備甲基丙烯酸甲酯之方法，其中藉由在高溫下的輸送反應獲得甲基丙烯醯胺硫酸鹽作為甲基丙烯酸甲酯的前驅體。除了與高溫方法相關的高能量使用成本之外，該方法的概括缺點為使具有非常高的聚合傾向的甲基丙烯酸甲酯及其前驅體蒙受特別高的熱應力。

### 【發明內容】

概括而言，本發明的目的係克服先前技藝所出現的缺點。

特別地，本發明的目的係以特別溫和且不貴的方式以高產率製備甲基丙烯酸烷酯。

本發明進一步的目的係在甲基丙烯酸烷酯的製備中，除了製備甲基丙烯酸烷酯所需的反應物之外，使用非常少

數的其他化學品，它們必須另外以複雜的純化步驟移除，因為這些另外的化學品通常是後續的甲基丙烯酸烷酯加工中所不要的，尤其當與製備在醫學技術部門中所使用的塑料有關的時候。

另外，本發明進一步的目的係減少製備甲基丙烯酸烷酯之設備的停機次數，這尤其與移除在與甲基丙烯酸烷酯接觸的設備零件中形成的不要聚合物有關聯。

本發明進一步的目的係提供一種製備甲基丙烯酸烷酯的經改良之裝置，該裝置可以最少的停機次數及溫和且因此在此在經濟上有效的方式來製備這些酯類。

本發明進一步的目的係為在製備甲基丙烯酸烷酯之後，僅須使用最低程度的處理及純化複雜性。

上述目的中至少一者之解決辦法係由以類別形成之申請專利範圍的標的及構成本發明較佳具體實施例的附屬項所貢獻。

本發明因此亦關於一種製備甲基丙烯酸烷酯之方法，其包含如下步驟：

- i.藉由習知技術中的一種方法來提供丙酮氰醇；
- ii.將該丙酮氰醇與無機酸接觸，獲得甲基丙烯醯胺；
- iii.將該甲基丙烯醯胺與醇在無機酸的存在下於反應器中接觸，獲得甲基丙烯酸烷酯；
- iv.將至少一部分的該甲基丙烯酸烷酯以蒸氣流形式自反應器連續排放至蒸餾塔中；

該排放係藉由將含有蒸汽之排放流進料至反應器中來進行

原則上，排放流為那些熟諳本技藝者已知且看來適合的所有含有蒸汽的流。排放流可完全由蒸汽或水所組成，或包含更多氣體，例如氮氣或空氣與蒸汽。通常較佳的是排放流包含在每一情況中以起始流為基礎計至少 40 體積%，較佳為至少 60 體積%，且更佳為至少 85 體積%之蒸汽。排放流可具有約 90 至約 180°C 之溫度，較佳為約 100 至約 160°C，較佳為約 100 至約 140°C，且更佳為約 105 至約 135°C。也較佳的是將排放流以大於反應器壓力的壓力進料至反應器中。通常，進料壓力為反應器中壓力的至少 1.01 倍，較佳為至少 1.2 倍，且更佳為至少兩倍。進料壓力較佳為在約 1 至約 8 巴之範圍內，較佳為在約 1 至約 5 巴之範圍內，且更佳為在約 1.5 至約 3 巴之範圍內。

應瞭解連續排放意味不中斷的排放，亦不是部分排放，而是長期排放，通常至少 1 小時，較佳為至少 24 小時，且更佳為至少 7 天。該方法的連續操作並不僅限於步驟 iv.。而是可連續進行本發明方法的其他步驟，優先選擇連續操作步驟 ii.及 iv.，而特別優先選擇操作步驟 ii.至 iv.，並優先選擇操作步驟 i.至 iv.。

有用的反應器原則上為那些熟諳本技藝者已知且看來適合的所有容器。通常在反應器的壁上加熱反應器，使得反應器中具有約 70 至約 180°C 之溫度，較佳為約 90 至約 150°C，而更佳為約 95 至約 145°C。然而，反應器或其內容物亦可利用排放流的方式加熱。

也較佳的是將用於得到甲基丙烯酸烷酯的本發明反應的醇進料至反應器的下層區，甚至通常是反應器底部。通常應瞭解下層區意味反應器的下半部體積。醇較佳為透過多孔體進料。這對反應器中存在的反應混合物有更好的混合貢獻。通常，由於該措施而使反應器不再需要額外的驅動式攪拌器。適合的多孔體包括那些熟諳本技藝者已知且看來適合於該目的的所有多孔體，如由玻璃或金屬所組成的隔板或泡沫。有利的是多孔體係從特殊的耐酸性材料所形成的，亦像是反應器內部區域的整體設計。該多孔體可耐得住在根據本發明的方法中所使用的無機酸，所使用的酸較佳為具有濃縮酸的形式，如濃縮硫酸。有用的多孔體亦包括穿孔式管子，管子與直徑的比例及其中所提供的洞位置係由欲達成的氣泡形狀及密度來支配。通常，洞的尺寸係在約 0.01 至約 50 毫米之範圍內，較佳為在 0.1 至約 25 毫米之範圍內，而更佳為在約 0.5 至 10 毫米之範圍內。

在根據本發明的方法另外的具體實施例中，同樣有可能使醇進料至反應器的上層區中。該進料較佳為藉由噴霧或噴射醇來進行，而且較佳的是醇係沿著反應器的蒸氣空間的內壁流動，以便洗出黏附於壁上的甲基丙烯酸烷酯，以便不可能有任何不希望之聚合反應。特別適合於醇進料至上層區中的裝置為架設在反應器蓋子之下的噴霧環。

也較佳的是蒸餾塔內的條件選擇首先使得成為上層區中的低沸騰物的甲基丙烯酸烷酯離開蒸餾塔，較佳為經由

塔頂，並可將高沸騰物，經常為甲基丙烯酸、羥基異丁酸酯及水至少部分再循環回到反應器中。根據欲蒸餾的甲基丙烯酸烷酯來選擇溫度，而溫度因此係在約 50 至約 150°C 之範圍內，較佳為約 60 至 120°C，而更佳為約 65 至約 110°C 之範圍內。在甲基丙烯酸甲酯的例子中，該等溫度範圍可同樣適合，特別優先選擇在約 65 至約 110°C 之範圍內來進行蒸餾，而更佳為在約 70°C 至約 80°C 之範圍內。蒸餾係在那些熟諳本技藝者看來適合的壓力下進行，該壓力係依據欲蒸餾之甲基丙烯酸烷酯而定。通常，壓力係在約 0.7 至約 1.2 巴之範圍內，較佳為在約 0.95 至約 1.1 巴之範圍內，而更佳為在約 0.99 至約 1.03 巴之範圍內。正確的壓力及溫度條件的選擇亦受欲蒸餾之蒸氣流的組成物影響。通常，蒸氣流可具有下列組成物，以蒸氣流為基礎：超過 70 重量%之甲基丙烯酸烷酯及另外 30 及小於 30 重量%之水、甲醇、丙酮、甲酸甲酯、 $\alpha$ -羥基異丁酸、DME、甲基丙烯酸及/或甲酸。

根據本發明亦較佳的是共沸蒸餾係在蒸餾塔中進行。通常，共沸物係從反應物中所形成之甲基丙烯酸烷酯與來自蒸汽及醇的水形成的。在蒸餾係以共沸蒸餾來進行的例子中，較佳的是在蒸餾塔中的壓力及溫度條件約為特殊的甲基丙烯酸烷酯共沸物的壓力及溫度，不超過 10% 之偏差。

根據本發明，亦較佳的是蒸氣流係以環狀運行的方式進料至蒸餾塔中。進料至蒸餾塔中接著較佳為在蒸餾塔的

下層區中進行，該下層區至多係以塔體積的下半部所形成。

環狀運行包括那些熟諳本技藝者已知且當進料時敘述蒸氣流流動的所有似圓環的運行。例如，蒸氣流可以環狀運行方式在蒸餾塔壁上進料，其亦可具有螺旋形或螺線形狀。進料的該方法允許在來自氣體成分的蒸氣流中所搭乘的液體成分達成沉積。從蒸氣流所移除的液體成分至少部分可再循環回到反應器中。

根據本發明，也較佳的是蒸氣通過位於蒸餾塔中或其上游處的分離器。本文有用的裝置為那些熟諳本技藝者已知且看來適合的所有分離裝置，尤其為容積分離器。特別優先選擇旋風分離器，其亦被稱為離心力分離器，以便達成含有液體及氣體之蒸氣分離成液體及氣體成分，氣體成分接著進料至蒸餾法中，如上所述，該蒸餾較佳為以共沸蒸餾來進行。

本發明進一步關於一種用於製備甲基丙烯酸烷酯之裝置，其包含以流體輸導形式互相連接之下列元件：

- 用於製備丙酮氰醇之設備元件，接著
- 用於製備甲基丙烯酸醯胺之設備元件，接著
- 用於製備甲基丙烯酸烷酯之設備元件，隨意地接著
- 用於純化甲基丙烯酸烷酯之設備元件，

用於製備甲基丙烯酸烷酯之設備元件包含：

- 至少一個反應器，較佳為 2 或多個，接著
- 至少一個蒸餾塔。

在本發明的上下文中，以流體輸導形式連接意味可輸導氣體、液體及氣體-液體混合物或其它自由流動的物質。參考與純化固體的各個具體實施例有關連的上述評論。

參考與本發明的裝置零件有關連的本文評論。在本發明的另一具體實施例中，該方法係在本發明的裝置中進行。

而且，本發明關於一種製備至少部分以甲基丙烯酸烷酯為基礎之聚合物的方法，其包含下列步驟：

- v. 藉由申請專利範圍第 1 至 10 項及 16 項中任一項之方法製備甲基丙烯酸烷酯；
- vi. 將甲基丙烯酸烷酯及隨意的共聚單體聚合；
- vii. 處理甲基丙烯酸烷酯。

有用的共聚單體包括那些熟諳本技藝者已知且看來適合的所有共聚單體，特別優先選擇為自由基聚合單體。其中，應可特別以苯乙烯、丙烯酸丁酯或丙烯腈、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯說明。聚合作用可以溶液、珠、乳液或懸浮液聚合反應，或另外以總體聚合反應來執行。聚合物藉由例如使含溶劑之聚合物在作為聚合物之沉澱劑的非溶劑中沉澱而處理。例如，含有丙酮作為溶劑的聚合物及聚甲基丙烯酸甲酯係在由甲醇及水所組成的沉澱劑中沉澱，從沉澱劑分離及乾燥。

另外，本發明關於可根據本發明的方法獲得的超純甲基丙烯酸烷酯在作為較佳的化學產品的纖維、膜、塗料、模塑組成物、模塑物、製紙輔助劑、皮革輔助劑、絮凝劑

及鑽孔用添加劑中的用途。

另外，本發明關於作為較佳的化學產品的纖維、膜、塗料、模塑組成物、模塑物、製紙輔助劑、皮革輔助劑、絮凝劑及鑽孔用添加劑，其係以可根據本發明的方法獲得的純甲基丙烯酸酯為基礎。

各種方法元件及設備零件將說明於下，其原則上可與本發明個別組合或成為二或多個所述之方法元件的總合。在一些例子中，可能有利的是當本發明的上下文內所提供之方法元件與本發明組合的時候，使得彼等整體組合，得到用於製備甲基丙烯酸之酯的方法或用於製備甲基丙烯酸之方法。然而，亦應指出有利的效應經常亦可在本發明的主題以其原樣子用於另一領域中或只與本文所提供的一些方法元件組合時達成。

### 【實施方式】

#### 丙酮氰醇的製備

在該方法元件中，丙酮氰醇係以常見的已知方法來製備（參見例如 Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 7）。所使用的反應物時常為丙酮及氫氰酸。反應為放熱反應。為了對抗在該反應中所形成之丙酮氰醇分解，故反應熱典型地藉由適合的裝置來移除。反應原則上可以分批法或連續法來進行；當寧願選擇連續法時，則反應時常在適當地裝備之環流反應器中執行。

導致具有高產率之所欲產物之方法的主要特性時常是反應產物以足夠的反應時間冷卻及反應平衡向反應產物的方向位移。另外，反應產物時常與適合於有利的整體產率的穩定劑混合，以避免在稍後的處理過程期間分解而得到原料。

丙酮與氫氰酸反應物的混合原則上可以基本上任何方式來進行。混合方法特別依據是否選擇分批模式，例如在分批反應器中，或連續模式，例如在環流反應中而定。

原則上，可能有利的是當丙酮經由具有洗氣塔的儲庫容器進料至反應中的時候。輸導含有丙酮及氫氰酸之廢氣的通風管線因此可經由例如該儲庫容器輸導。在與儲庫容器黏接的洗氣塔中，從儲庫容器逸出的廢氣可以丙酮洗氣，從廢氣移出氫氰酸及使其再循環至方法中。就該目的而言，例如，從儲庫容器引入反應的一些丙酮量係經由冷卻器輸導至部分流中，較佳為經由鹽水冷卻器輸導至洗氣塔頂中，並因此獲得所欲結果。

依據欲生產之最終產物量的大小而定，可能有利的是從超過剛好一個以上的儲庫容器進料丙酮至反應中。在本發明的上下文中，二或多個儲庫容器的每一個有可能攜帶對應之洗氣塔。然而，在許多例子中，只要其中一個儲庫容器配備對應之洗氣塔就足夠了。然而，在該例子中，通常明智的是輸導廢氣且可輸送丙酮及氫氰酸的對應管線經由該容器或經由該洗氣塔輸導。

在儲庫中的丙酮溫度原則上可在基本上任意之範圍內

，其先決條件係丙酮在適當溫度下具有液體狀態。然而，在儲庫容器中的溫度最好約 0 至約 20°C。

在洗氣塔中，用於洗氣的丙酮係藉由適當的冷卻器的方式冷卻，例如藉由板式冷卻器的方式，以約 0 至約 10°C 之溫度的鹽水。進入洗氣塔的丙酮溫度因此較佳為例如約 2 至約 6°C。

在反應中所需要的氫氰酸可以液體或氣體形式引入反應器中。其可為例如來自 BMA 法或來自安德盧梭 (Andrussow) 法的粗氣體。

例如，氰化氫可藉由例如使用適當的冷卻鹽水來液化。可使用焦爐氣體取代液化之氫氰酸。例如，在以鉀鹼洗氣之後，將含有氰化氫之焦爐氣體以含有 10% 水之丙酮以反方向連續洗氣，而且得到丙酮氰醇的反應可在鹼性催化劑的存在下在兩個連續連接的氣體洗氣塔中進行。

在進一步的具體實施例中，含有氰化氫及惰性氣體的氣體混合物，尤其為來自 BMA 法或來自安德盧梭法的粗氣體可與丙酮在鹼性催化劑及丙酮氰醇的存在下在氣體-液體反應器中反應。

在本文所述之方法中，優先選擇使用 BMA 粗氣體或安德盧梭粗氣體。從上述用於製備氰化氫的慣例方法所得之氣體混合物可以其原樣子或在酸洗氣之後使用。來自 BMA 法的粗氣體 (其中基本上氫氰酸及氫係從甲烷及氨所形成) 包括典型地 22.9 體積% 之 HCN、71.8 體積% 之 H<sub>2</sub>、2.5 體積% 之 NH<sub>3</sub>、1.1 體積% 之 N<sub>2</sub>、1.7 體積% 之 CH<sub>4</sub>

。在已知的安德盧梭法中，氫氰酸及水係從甲烷及氮與大氣氧所形成。當氧被用作氧來源時，則安德盧梭法的粗氣體包括典型地 8 體積 % 之 HCN、22 體積 % 之 H<sub>2</sub>O、46.5 體積 % 之 N<sub>2</sub>、15 體積 % 之 H<sub>2</sub>、5 體積 % 之 CO、2.5 體積 % 之 NH<sub>3</sub> 及分別 0.5 體積 % 之 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub>。

當使用來自 BMA 法或安德盧梭法的未以酸洗氣之粗氣體時，則存在於粗氣體中的氮時常充當反應的催化劑。因為氮時常以超過作為催化劑所需之量存在於粗氣體中，而因此可導致用於穩定之硫酸的大量損失，所以該等粗氣體時常接受酸洗氣，以消除來自粗體體的氮。然而，當使用該等以酸洗氣之粗氣體時，則有必要將適合的鹼性催化劑以催化量加入反應器中。原則上，已知的無機或有機鹼性化合物可具有作為催化劑的功能。

具有氣體或液體形式的氰化氫，或含有氰化氫的氣體混合物及丙酮以連續模式連續進料至環流反應器中。在該例子中，環流反應器包含至少一種進料丙酮的設備或二或多個該等設備，至少一種用於進料液體或氣體氫氰酸的設備，或二或多個該等設備，及至少一種用於進料催化劑的設備。

適合的催化劑原則上為任何鹼化合物，如氮、氫氧化鈉溶液或氫氧化鉀溶液，其可催化丙酮與氫氰酸的反應，得到丙酮氰醇。然而，亦頃發現有利的是當所使用的催化劑為有機催化劑的時候，尤其為胺。適合的實例為二級或三級胺，如二乙胺、二丙胺、三乙胺、三-正丙胺及類似

物。

用於所述之方法元件中的環流反應器進一步包含至少一個幫浦或二或多個幫浦，及至少一個混合裝置或二或多個該等混合裝置。

適合的幫浦原則上為適合於確保反應混合物在環流反應器中循環的所有幫浦。

適合的混合裝置為具有移動元件之混合裝置及其中提供固定的流動阻力的所謂的靜態混合器二者。在使用靜態混合器的例子中，適合的實例為那些在沒有重要的功能限制的操作條件下允許至少約 10 巴，例如至少約 15 巴或至少約 20 巴之操作轉移的混合器。適當的混合物可由塑料或金屬所組成。適合的塑料為例如 PVC、PP、HDPE、PVDF、PVA 或 PTFE。金屬混合物可由例如鎳合金、鋅、鈦及類似物所組成。同樣適合的是例如矩形混合器。

將催化劑加入環流反應器中，較佳為加入存在於環流反應器中的幫浦的下游及混合元件的上游。在所述的反應中，使用例如使得總反應係在不超過約 8，特別地不超過約 7.5 或約 7 之 pH 下進行的該等催化劑量。可能較佳的是當反應中的 pH 係在約 6.5 至約 7.5 之範圍內改變的時候，例如約 6.8 至約 7.2。

將催化劑加入環流反應器的幫浦的下游及混合裝置的上游，其另一選擇係亦有可能在所述之方法中，將催化劑與丙酮一起進料至環流反應器中。在該例子中，可能有利的是當確保丙酮與催化劑係在進料至環流反應器之前適當

的混合的時候。適當的混合可藉由例如使用具有移動零件的混合器或藉由使用靜態混合器來進行。

當選擇在環流反應器中的連續法為本文所述之方法中的操作模式時，可能適當的是藉由即時或連續分析來檢查反應混合物的狀態。這提供在適當時亦有可能快速反應來改變反應混合物狀態的優勢。而且，因此有可能例如非常精確地計量反應物，使產率損失減至最低。

對應的分析可藉由例如在反應器環流中取樣來進行。適合的分析方法為例如 pH 測量、放熱度的測量或藉由適合的光譜法來測量反應混合物的組成物。

尤其在轉換監控、品質觀點及安全性的上下文內，頃發現有用的是經由從反應混合物移除的熱來測量在反應混合物中的轉換率及比較移除的熱與理論上釋放的熱。

在適合的環流反應器選擇的例子中，實際的反應原則上可在環流反應器內排列的管子系統來進行。然而，因為反應是放熱反應，為了避免產率損失，故應確保足夠的冷卻及足夠的反應熱移除。時常發現有利的是當反應在熱交換器內進行的時候，較佳為在管束熱交換器內。依據欲生產的產物量而定，可以不同方式選擇適當的熱交換器容量。就工業規模的方法而言，特別發現具有約 10 至約 40 立方公尺之容量的熱交換器特別適合。優先選擇使用的管束熱交換器為在以液體流經的外罩內具有以液體流經的管束的熱交換器。依據管子直徑、填充密度等，可適當地調整在兩種液體之間的熱轉移。在本文所述之方法中，原則上

有可能輸導反應至反應混合物經由熱交換器輸導至管束本身中及使反應發生在管束內的效果，將熱從管束移至外罩液體中。

然而，同樣發現可適用且在許多例子中可實行經由熱交換器的外罩來輸導反應混合物，而且用於冷卻的液體在管束內循環。在許多例子中，頃發現有利的是當反應混合物藉由流動阻力（較佳為藉由轉向板）的方式而分佈在外罩內，以達成較長的逗留時間及更好的混合的時候。

外罩體積對管束體積之比可以約 10 : 1 至約 1 : 10，其係依據反應器的設計而定；外罩體積較佳為大於管束體積（以管子內容量為基礎）。

從反應器移除熱係以適當的冷卻劑來調整，例如以水，使得反應溫度係在約 25 至約 45°C 之範圍內，特別約 30 至約 38°C，特別約 33 至約 35°C。

將產物連續從環流反應器移除。產物具有在上述反應溫度範圍內的溫度，例如約 35°C 的溫度。產物係藉由一或多個熱交換器，尤其藉由一或多個板式熱交換器的方式來冷卻。例如，使用鹽水冷卻。在冷卻之後，產物的溫度應該為約 0 至 10°C，特別為 1 至約 5°C。產物較佳為被轉移至貯存容器中，該容器具有緩衝功能。另外，在貯存容器中的產物可以例如藉由固定移除貯存容器的部分流至適合的熱交換器，例如至板式熱交換器來進一步冷卻，或可使產物維持在適合的貯存溫度下。完全有可能使連續的反應可發生在貯存容器中。

原則上，產物可以任何方式再循環至貯存容器中。然而，在一些例子中，頃發現有利的是產物係藉由一或多個噴嘴所組成的系統方式再循環至貯存容器中，使得貯存之產物的對應混合發生在貯存容器內。

產物亦連續從貯存容器移入穩定容器中。產物在此與適合的酸反應，例如與  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。其使催化劑去活化及調整反應混合物的 pH 至約 1 至約 3，特別約 2。適合的酸特別為硫酸，例如具有約 90 至約 105%，特別約 93 至約 98% 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量的硫酸。

將穩定化產物從穩定容器取出及轉移至純化階段。取出的一部分穩定化產物可再循環至例如穩定容器中，使得藉由一或多個噴嘴所組成的系統的方式來確保容器足夠的混合。

#### ACH 處理

在與本發明可結合使用的另一方法元件中，使上述階段獲得的丙酮氰醇（例如，從丙酮與氫氰酸的反應）接受蒸餾處理。穩定化粗丙酮氰醇以對應的蒸餾塔的方式不含低沸騰成分。適合的蒸餾法可藉由例如僅一個塔的方式來進行。然而，在適當的粗丙酮氰醇的純化作用中，同樣有可能使用二或多個蒸餾塔的組合，亦與落膜蒸發器組合。另外，二或多個落膜蒸發器或另外的二或多個蒸餾塔可互相組合。

粗丙酮氰醇從貯存來到通常具有約 0 至 15°C 的溫度，

例如約 5 至約 10°C 的溫度之蒸餾作用。原則上，粗丙酮氰醇可直接引入塔中。然而，在一些例子中，頃發現有用的是當冷的粗丙酮氰醇先以熱交換器的方式吸取已以蒸餾純化之產物的一些熱的時候。因此，在本文所述之方法的另一具體實施例中，粗丙酮氰醇係藉由熱交換器的方式來加熱至約 60 至 80°C 的溫度。

丙酮氰醇係藉由蒸餾塔的方式，較佳為具有 10 個以上的蒸餾盤，或藉由二或多個對應之適合的蒸餾塔組的方式來蒸餾純化。塔底較佳為以蒸汽加熱。頃發現有利的是當塔底溫度不超過 140°C 的溫度的時候；高產率及好的純化作用係在塔底溫度不超過約 130°C 或不比約 110°C 更高時達成。溫度數據係以塔底的壁溫度為基礎。

將粗丙酮氰醇進料至塔的上三分之一的塔身中。蒸餾作用較佳為在減壓下進行，較佳為在約 50 至約 900 毫巴的壓力下，特別約 50 至約 250 毫巴，而以介於 50 至約 150 毫巴之間有好的結果。

氣體雜質，尤其為丙酮及氫氰酸係在塔頂移除，移除的氣體物質係藉由一個熱交換器或一連串的二或多個熱交換器的方式冷卻。本文優先選擇使用具有約 0 至約 10°C 的溫度之鹽水來冷卻。這得到蒸氣的氣體成分冷凝的機會。第一個冷凝階段可發生在例如標準壓力下。然而，在一些例子中，同樣有可能且頃發現有利的是當該第一次冷凝階段係在減壓下進行的時候，較佳為在超越蒸餾作用的壓力下。冷凝物通向冷卻的收集容器中，並在約 0 至約 15°C，

特別在約 5 至 10°C 的溫度下收集在該容器中。

不在第一個冷凝步驟中冷凝的氣體化合物係以真空幫浦的方式而從減壓室移除。原則上，可在本文使用任何真空幫浦。然而，在許多例子中，頃發現有利的是使用不會導致液體雜質引入氣體蒸汽中的真空幫浦，其係由於該幫浦的設計。因此，優先選擇例如使用乾式運行真空幫浦。

在幫浦的壓力面上逸出之氣體蒸汽經由較佳為以鹽水冷卻在約 0 至約 15°C 的溫度下的另一熱交換器輸導。在此冷凝的成分同樣被收集在已收集在真空條件下所獲得的冷凝物之收集容器中。在真空幫浦的壓力面上所進行的冷凝作用可藉由例如熱交換器來進行，但是亦以一連串的二或多個連續或平行排列的熱交換器。在該冷凝步驟之後，將殘留的氣體物質移除及送去任何進一步的利用，例如熱利用。

所收集的濃縮物可同樣地如所欲般被進一步利用。然而，就經濟上的理由而言，頃發現最有利的是將冷凝物再循環至用於製備丙酮氰醇的反應中。這較佳為在能夠進入環流反應器的一或多點上進行。冷凝物原則上可具有任何組成物，其先決條件係彼等不會破壞丙酮氰醇的製備。然而，在許多例子中，優勢的冷凝物量將由丙酮及氫氰酸以例如約 2 : 1 至約 1 : 2 之莫耳比所組成，時常以約 1 : 1 之比。

從蒸餾塔底所獲得的丙酮氰醇先以第一個熱交換器的方式進料之冷的粗丙酮氰醇冷卻至約 40 至約 80°C 的溫度

。接著，丙酮氰醇係以至少一個另外的熱交換器的方式冷卻至約 30 至約 35°C 的溫度及隨意地立即貯存。

## 醯胺化反應

在時常於製備甲基丙烯酸或甲基丙烯酸之酯中所提供的另一方法元件中，使丙酮氰醇接受水解。在連續反應之後，在不同的溫度值下形成甲基丙烯酸醯胺產物。

反應係以那些熟諳本技藝者已知的方式藉由濃縮硫酸與丙酮氰醇之間的反應而引起。該反應為放熱反應，這意味反應的熱最好從系統移除。

該反應亦可再以分批法或連續法來執行。在許多例子中，頃發現後者是有利的方法。當反應以連續法來執行時，則發現使用環流反應器是有用的。反應可在例如僅一個環流反應器中進行。然而，可能有利的是當反應在二或多個環流反應器組中執行的時候。

在所述之方法中，適合的環流反應器具有一或多個用於丙酮氰醇的進料點、一或多個用於濃縮硫酸的進料點、一或多個氣體分離器、一過多個熱交換器及一或多個混合器，通常以幫浦作為運送設備。

以硫酸水解丙酮氰醇為放熱反應，如上所述，得到甲基丙烯酸醯胺。然而，在反應中上升的反應熱至少大部分必須從系統抽取，因為產率會隨著增加的反應溫度而下降。原則上，有可能以適當的熱交換器達成快速且充分的反應熱移除。然而，亦可能不利的是混合物冷卻過度，因為足

夠的熱轉移必需在熱交換器上適當的交換。因為混合物的黏度隨著下降的溫度而大為上升，所以第一，使循環至及流經環流反應器複雜化，第二，不可再確保反應能量足以從系統移除。

另外，過低的反應混合物溫度可導致反應混合物的成分在熱交換器中結晶。這進一步使熱轉移變差，結果可偵測出明顯的產率下降。另外，環流反應器不可能裝入適量的反應物，使得本方法效力受到全面損害。

在本方法的一個具體實施例中，將來自丙酮氰醇流的一部分，較佳為約三分之二至約四分之三的體積流速引入第一個環流反應器中。第一個環流反應器較佳為具有一或多個熱交換器、一或多個幫浦、一或多個混合元件及一或多個氣體分離器。通過第一個環流反應器的循環流較佳為在約 50 至 650 立方公尺/小時之範圍內，較佳為在 100 至 500 立方公尺/小時之範圍內，而更佳為在約 150 至 450 立方公尺/小時之範圍內。在第一個環流反應器之後的至少一個另外的環流反應器中，循環流較佳為在約 40 至 650 立方公尺/小時之範圍內，較佳為在 50 至 500 立方公尺/小時之範圍內，而更佳為在約 60 至 350 立方公尺/小時之範圍內。而且，通過熱交換器的較佳的溫度差別為約 1 至 20 °C，特別優先選擇為約 2 至 7 °C。

丙酮氰醇原則上可在任何點進料至環流反應器中。然而，頃發現有利的是當進料係進入混合元件中的時候，例如進料至具有移動零件的混合器或靜態混合器中，或在完

全混合的點上進料。硫酸最好進料在丙酮氰醇加入的上游。然而，除此之外，同樣有可能使硫酸在任何點進料至環流反應器中。

在環流反應器中的反應物之比受到控制，使得有過量的硫酸存在。過量的硫酸係以成分之莫耳比為基礎計於第一個環流反應器中約 1.8 : 1 至約 3 : 1 及於最後一個環流反應器中約 1.3 : 1 至約 2 : 1。

在一些例子中，頃發現有利於在具有該等過量硫酸的環流反應器中來執行反應。硫酸在此可充當例如溶劑且使反應混合物維持在低黏度，其可確保較多的反應熱移除及較低的反應混合物溫度。這可搭乘顯著的產率優勢。在反應混合物中的溫度為約 90 至約 120°C。

藉由在環流反應器中的一或多個熱交換器來確保熱移除。頃發現有利的是當熱交換器具有適合於控制冷卻性能的感應器系統的時候，以避免因上述理由而使反應混合物過度冷卻。例如，可能有利的是以一點接一點或連續測量在熱交換器或熱交換器類中的熱轉移，並藉此調整該熱交換器類的冷卻性能。這可經由例如經由冷卻劑本身來進行。同樣有可能藉由反應物加入的對應變化及產生更多的反應熱來達成適當的反應混合物加熱。兩種可能性的組合亦有想像性。環流反應器應另外具有至少一個氣體分離器。一種方法係經由氣體分離器從環流反應器抽取連續形成的產物。另一方法因此係從反應室抽取在反應中所形成之氣體。所形成之氣體主要為一氧化碳。從環流反應器所抽取

的產物較佳為轉移至第二個環流反應器中。在該第二個環流反應器中，藉由在第一個環流反應器中的反應所獲得的含有硫酸及甲基丙烯醯胺的反應混合物與殘留的部分丙酮氰醇流反應。在該例子中，來自第一個環流反應器的過量硫酸或至少一些過量硫酸與丙酮氰醇反應，以形成更多的甲基丙烯醯胺。在二或多個環流反應器中的反應成果具有由於在第一個環流反應器中的過量硫酸而改進反應混合物的泵抽性，且因此改進熱轉移與最終改進產率的優勢。至少一個混合元件、至少一個熱交換器及至少一個氣體分離器依次地排列在第二個環流反應器中。在第二個環流反應器中的反應溫度同樣約 90 至約 120℃。

反應混合物的泵抽性、熱轉移及最小的反應溫度的問題出現在每一另外的環流反應器，正如第一個環流反應器所出現的問題。因此，第二個環流反應器亦最好具有冷卻性能可以適當的感應器系統控制的熱交換器。

丙酮氰醇再進料至適合的混合元件中，較佳為進料至靜態混合器中或進料至完全混合的點上。

產物係從第二個環流反應器的分離器抽取，尤其從氣體分離器，並加熱至約 130 至約 180℃ 的溫度，以進行反應及形成甲基丙烯醯胺。

較佳為執行加熱，使得只以最短的時間達成最高溫度，例如以約 1 分鐘至約 30 分鐘的時間，特別以約 2 至約 8 或約 3 至約 5 分鐘的時間。原則上，這可在任何適合以該等短期間達成該等溫度的任何裝置來進行。例如，能量可

以慣例的方式藉由電能或蒸汽來供應。然而，同樣有可能以電磁輻射的方式，例如以微波的方式來供應能量。

在各種例子中，頃發現有利的是當加熱步驟係在具有兩階段或多階段排列之管狀線圈的熱交換器中進行的時候，該線圈較佳為可以至少雙線圈對立排列存在。該線圈使反應混合物快速地加熱至約 130 至 180°C 的溫度。

熱交換器可與例如一或多個氣體分離器組合。例如，在反應混合物離開在熱交換器中的第一個管狀線圈之後，有可能輸導反應混合物經過氣體分離器。這可從例如反應混合物移除在反應期間所形成之氣體組份。在反應混合物離開第二個管狀線圈之後，同樣有可能以氣體分離器處理反應混合物。在反應混合物離開第一個管狀線圈及在其離開第二個管狀線圈之後，可另外發現有利的是以氣體分離器處理反應混合物。

因此獲得的醯胺溶液通常具有超過 100°C 的溫度，典型地約 130 至 180°C 的溫度。

在醯胺化反應中所獲得的氣體化合物原則上可以任何方式處理或送去進一步加工。然而，在一些例子中，可能有利的是當適當的氣體在輸送管線中組合的時候，以該方式使氣體隨意地以例如蒸汽壓連續或若必要時加壓，並可因此進一步輸送。

## 酯化反應

構成方法元件及可在與根據本發明的方法結合的方法

中使用的另一步驟為甲基丙烯酸醯胺水解成甲基丙烯酸及其接著酯化成甲基丙酸酯。該反應可在一或多個加熱，例如蒸汽加熱的槽中執行。然而，在許多例子中，頃發現有利的是當酯化係在至少兩個連續的槽，但是例如亦在三或四個或更多個連續的槽中執行的時候。在該例子中，將甲基丙烯酸醯胺之溶液引入槽中或引入一連串的含有二或更多個槽的第一個槽中。

通常較佳的是以一連串的二或更多個槽來執行對應的酯化反應。因此參考以下獨特的該變化。

在本文所述之方法中，例如，有可能將本文所述的醯胺化反應所獲得的醯胺溶液進料至第一個槽中。將槽以例如蒸汽加熱。所供應的醯胺溶液通常具有上升溫度，例如約 100 至約 180°C 的溫度，基本上對應於從上述所提供的醯胺化反應出來的醯胺溶液溫度。可用於酯化反應的烷醇亦進料至槽中。

適合於本文的烷醇原則上為具有 1 至約 4 個碳原子的任何烷醇，其可為直鏈或支鏈、飽和或不飽和，特別優先選擇甲醇。這些烷醇可同樣地與甲基丙烯酸酯一起使用，其尤其為轉酯化中的例子。

槽亦裝入水，所以在槽中具有約 13 至約 26 重量%，特別約 18 至約 20 重量%的總水濃度。

醯胺溶液的量及烷醇的量受到控制，使得醯胺對烷醇係以約 1 : 1.4 至約 1 : 1.6 的總莫耳比存在。烷醇可以分佈於整個一連串的槽中，使得在第一個反應器中的莫耳比

為約 1 : 1.1 至約 1 : 1.4，並在後續的反應階段中，建立以總醃胺流為基礎計約 1 : 0.05 至約 1 : 0.3 之莫耳比。進料至酯化反應的烷醇可由“新鮮烷醇”及來自處理階段的再循環流的烷醇所組成，且若必要時，亦由生產系統的下流方法的再循環流所組成。

原則上，第一個槽裝入水，使得水從任何來源進料至槽中，其先決條件係該水沒有任何對酯化反應或下流方法階段有不利影響的成分。例如，去礦物質水或礦泉水可進料至槽中。然而，同樣有可能將例如純化甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯所獲得的水與有機化合物的混合物進料至槽中。在本文所提供之方法的較佳的具體實施例中，槽至少部分裝入水與該等有機化合物的混合物。

當一連串的二或多個槽被用在酯化反應中時，則所形成之氣體物質，尤其為甲基丙烯酸酯原則上可單獨從每一個槽汲取，並進料至純化作用。然而，在一些例子中，頃發現有利的是當在一連串的二或多個槽中，來自第一個槽的氣體產物先進料至第二個反應容器中，而不以來自第一個槽的氣體化合物直接進料至純化作用的時候。該步驟提供不需要以複雜的除泡裝置來對抗時常在第一個槽中放出的很多泡沫的優勢。在來自第一個槽的氣體物質通向第二個槽中的例子中，在第一個槽中所形成且可搭乘的泡沫亦以簡單方式進入第二個槽的反應室中。因為在此通常形成明顯較少的泡沫，所以不需要使用除泡裝置。

排列在第一個槽下游的第二個槽接著先吸取第一個槽

的溢出物；接著以在第一個槽中所形成或在第一個槽中存在的氣體物質進料。第二個槽及任何接下來的槽同樣裝入甲醇。本文較佳的是甲醇量從一槽接著一個槽減少至少 10%，在每一個例子中的該減少量係以前一槽為基礎計。在第二個槽中及在更多的槽中的水濃度可與第一槽不相同；雖然濃度通常有小的差別。

在第二個槽中所形成之蒸氣從槽移除及引入蒸餾塔的塔底中。

當酯化反應以一連串之三或多個槽來執行時，將第二個槽的溢流物在每一例子中引入第三個槽中，若適當時，並將第三個槽的溢流物引入第四個槽中。更多的槽同樣地以蒸汽加熱。在槽 3 及若適當時槽 4 中的溫度較佳為被調整至約 120 至約 140℃。

從槽逸出之蒸氣通向蒸餾塔中，這較佳為係在蒸餾塔的下層區進行。蒸氣包含載體蒸汽、甲基丙烯酸酯與烷醇的共沸混合物，並依據所使用的烷醇而定，當使用甲醇時，則該蒸氣具有約 60 至約 120℃ 的溫度，例如約 70 至約 90℃。在蒸餾塔中，甲基丙烯酸酯以氣體形式與在較高的溫度下沸騰的蒸氣成分分離。將高沸騰餾分（主要為甲基丙烯酸、羥基異丁酸酯及水）再循環至第一個反應槽中。所形成之甲基丙烯酸酯從塔頂汲取及以熱交換器或一連串的二或多個熱交換器的方式冷卻。在一些例子中，頃發現有用的是當甲基丙烯酸酯以至少兩個熱交換器的方式冷卻的時候，在每一例子中，第一個熱交換器以水執行冷凝及

約 60 至約 30°C 的溫度冷卻，而以鹽水冷卻之第二個熱交換器進行約 5 至約 15°C 的冷卻。來自以水冷卻之冷凝物的部分流可以回流物引入塔中，作為塔中的濃度控制。然而，同樣有可能以一連串的兩個以上的熱交換器的方式來冷卻所形成甲基丙烯酸酯。在該例子中，有可能例如先以兩個連續連接的以水冷卻之熱交換器的方式來進行冷卻，並接著以適當的以鹽水冷卻之熱交換器的方式來達成進一步的冷卻。

例如，在本文所提供之方法中，所形成之甲基丙烯酸酯可以水冷卻之第一個熱交換器的方式以氣態冷卻。冷凝及未冷凝之物質二者接著通向第二個熱交換器中，在此以水冷卻的方式發生進一步的冷凝。例如，氣體物質接著可在此點轉移至單獨的以鹽水冷卻之熱交換器中。在該以鹽水冷卻之熱交換器中的冷凝物接著被引入蒸餾流中，而殘留的氣體物質可被進一步利用或送去處理。來自第二個以水冷卻之熱交換器的甲基丙烯酸酯冷凝物接著在以水冷卻或以鹽水冷卻之熱交換器中冷卻至低於 15°C 的溫度，較佳為約 8 至約 12°C。該冷卻步驟可導致所形成之甲基丙烯酸酯具有明顯比沒有對應之冷卻步驟的例子中的甲酸含量更低。冷卻之冷凝物接著轉移至相分離器中。在此將有機相（甲基丙烯酸酯）與水相分離。來自蒸餾步驟的水相（其亦可具有有機化合物含量，尤其為烷醇）與水原則上可如所願被進一步使用。然而，如上所述，可能較佳的是水與有機化合物的該混合物係藉由將其進料至第一個反應槽中

而再循環回到酯化法中。

將移除之有機相進料至洗氣器中。在此將甲基丙烯酸酯以去礦物質水洗氣。分離之水相（包含水與有機化合物，尤其為烷醇的混合物）原則上可依次如所願被進一步使用。然而，就經濟的理由而言，有利的是該水相係藉由將其進料至例如第一個反應槽中而再循環回到酯化步驟中。

因為甲基丙烯酸酯具有強的聚合傾向，所以在許多例子中，有利的是當在甲基丙烯酸的酯化反應中小心避免該等聚合反應的時候。

在製備甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的設備中，聚合反應時常發生在甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯最初具有低流速時，所以可形成局部的平靜區，甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯與聚合引發劑之間可在平靜區中建立延長的接觸期間，接著可導致聚合反應。

為了避免該等聚合行爲，可能有利的是使物質流動最初達到使甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸在系統中的實質上所有的點上具有足夠高的流速的最佳化效果，使得平靜區的數量減至最少。而且，可能有利的是使甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯流與適合的穩定劑混合物，使得聚合反應受到廣泛抑制。

就該理由而言，在本文所提供之方法中的流原則上可與穩定劑混合，使得在系統本身中發生最低的聚合程度。就該目的而言，設備的一部分以適當的穩定劑供應，特別在蒸餾期間或之後，其中甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯係以

高濃度存在。

例如，頃發現可實行於蒸餾塔頂供應穩定劑至從塔頂汲取的甲基丙烯酸酯之流中。而且，頃發現有利的是以在甲基丙烯酸酯中的穩定劑之溶液沖洗其中使甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯以超過約 20°C 的溫度，較佳為以約 20 至約 120°C 之範圍內的溫度循環的那些設備零件。例如，在熱交換器中所獲得的一些冷凝物與適合的穩定劑一起再循環至蒸餾塔頂中，使得塔頂（於其內部）固定以穩定之甲基丙烯酸酯或穩定之甲基丙烯酸噴霧。較佳為進行該噴霧，以該方式沒有任何平靜區可於塔頂形成，該平靜區具有使甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯聚合的風險。熱交換器本身可同樣對應地裝入甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯之溶液，以該方式沒有任何平靜區可於此形成。

在本文所提供之方法中，亦頃發現有利的是當例如含有來自上述方法，尤其來自醃胺化步驟的一氧化碳的廢氣與蒸汽一起通過酯化設備的時候。在該方式中，將氣體混合物再純化一次，以移除可以固體或液體形式移除的化合物。接著將該等化合物收集在中心點，並可送去進一步利用或處理。

在酯化反應及接著預純化作用中所獲得的甲基丙烯酸酯或 MMA，或所獲得的甲基丙烯酸接著被送去進一步處理。酯化反應得到稀釋的硫酸，成為殘留的殘餘物質，其可同樣被送去進一步利用。

## 酯或酸的預純化作用

在本文所提供之方法中，本發明的主題亦可與用於預純化甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯之方法結合使用，如在隨後的方法元件中所述。例如，原則上，粗甲基丙烯酸或粗甲基丙烯酸酯可接受進一步的純化，以達成非常純的產物。構成另一方法元件的該等純化作用可在例如一個階段中。然而，在許多例子中，頃發現有利的是當該等純化作用包含至少兩個階段的時候，在該例子中，產物的低沸騰成分在第一次預純化作用移除，如本文所述。就該目的而言，粗甲基丙烯酸酯或粗甲基丙烯酸先被轉移至蒸餾塔中，其中可移除低沸騰成分及水。就該目的而言，粗甲基丙烯酸酯被送去蒸餾塔中，在該例子中，加成係在例如塔的上半部進行。將塔底以蒸汽加熱，例如以達到約 50 至約 120 °C 的壁溫度的方式。純化作用係在減壓下進行。在酯的例子中，在塔內的壓力較佳為約 100 至約 600 毫巴。在酸的例子中，在塔內的壓力較佳為約 40 至約 300 毫巴。

在塔頂移除低沸騰成分。特別地，該等成分可為例如丙酮及甲酸甲酯。蒸氣接著以一或多個熱交換器的方式冷凝。例如，在一些例子中，頃發現有用的是先以兩個連續連接的以水冷卻之熱交換器的方式來執行冷凝。然而，同樣有可能在此點只使用一個熱交換器。熱交換器較佳為以直立狀態操作，以增加流速及避免形成靜態相，優先選擇獲得最大的成濕性。與以水冷卻之熱交換器或以水冷卻之熱交換器類的下游連接的是可以鹽水冷卻之熱交換器，但

是亦有可能連接一連串的二或多個以鹽水冷卻之熱交換器下游。蒸氣在一連串的熱交換器中冷凝，供給穩定劑及例如進料至相分離器中。因為蒸氣亦可包括水，所以將出現的任何水相處理或送去進一步利用。可能的進一步利用的實例為再循環至酯化反應中，例如至已如上述的酯化反應中。在該例子中，水相較佳為再循環至第一個酯化槽中。

移除之有機相成為回流物進料至塔頂。一些有機相可依次被用於噴霧熱交換器頂端及塔頂。因為移除之有機相為已與穩定劑混合的相，所以因此最初有可能有效地避免形成平靜區。接著，穩定劑的存在引起進一步抑制所移除之蒸氣的聚合傾向。

從熱交換器所獲得的冷凝流較佳為另外與去礦物質水混合，以該方式可在相分離器中達成足夠的分離作用。

在一連串的熱交換器中冷凝之後，所殘留的氣體化合物較佳為可以作為減壓產生器的蒸汽噴射器的方式再接受一次以一或多個另外的熱交換器的方式冷凝。就經濟的理由而言，頃發現有利的是當該等後冷凝作用不只是冷凝來自預純化作用的氣體物質的時候。例如，有可能使自主要的甲基丙烯酸酯純化作用所獲得的更多氣體物質進料至該等後冷凝作用中。該等步驟的優勢在於例如使未在主要的純化階段中冷凝的該等比例之甲基丙烯酸酯再一次經由相分離器轉移至預純化作用中的純化塔中。因此確保例如可發生最大產率及出現最少的甲基丙烯酸酯損失。而且，適合於該等更多的熱交換器的設計及操作的選擇允許調整離

開該等熱交換器的廢氣組成物，尤其為低沸騰物含量。

由於水進料至甲基丙烯酸酯的預純化作用中，故在粗甲基丙烯酸甲酯整體中的低沸騰成分的酯化反應及濃縮作用中的水含量可連續上升。為了避免該上升，可能有利的是使進料至系統中的一些水排放系統外，較佳為以連續排放。該排放原則上可藉由例如以進料至預純化之系統中的水的等量大小來達成。在相分離器中所分離的水相典型地具有有機成分的含量。因此，可能有利的是該水以處理形式進料，該處理利用該有機物質含量。

例如，可能有利的是當以有機物質因此污染的水進料至硫酸裂解法的燃燒室中的時候。由於可氧化成分，所以仍可利用至少部分其熱值。另外，因此通常避免可能昂貴的以有機物質污染的水處理。

## 甲基丙烯酸酯的細純化作用

關於甲基丙烯酸酯的細純化作用，使粗預純化之甲基丙烯酸酯接受另一蒸餾作用。以蒸餾塔的輔助來解脫其高沸騰成分的粗甲基丙烯酸酯，以獲得純甲基丙烯酸酯。就該目的而言，將粗甲基丙烯酸酯以那些熟諳本技藝者已知的方式引入蒸餾塔中，有時引入塔的下半部。

蒸餾塔原則上可對應於那些熟諳本技藝者看來適合的任何設計。然而，在許多就所得產物的純度的例子中，頃發現有利的是當蒸餾塔以一或多個大致對應於下列需求的包裝操作的時候：

首先，正如以甲基丙烯酸酯流經的其他管線一樣，在塔中應形成最低程度的所謂“死亡空間”。死亡空間導致甲基丙烯酸酯比較長的逗留時間，其促進彼等的聚合反應。這依此導致昂貴的生產關閉及清洗以聚合物阻塞的適當零件。一種對抗死亡空間形成的方式為藉由設計及塔的足夠操作模式二者，總是裝載足夠的液體量，所以達成固定的塔沖洗，而尤其為塔內部，如包裝的沖洗。例如，塔可具有噴霧設備，其被設計用於塔內部的噴霧。另外，塔內部可互相連接，使得幾乎沒有任何或最好完全沒有任何死亡空間形成。就該目的而言，塔內部可互相連接或經由中斷的黏著接縫與塔連接。該等黏著接縫具有至少約 2 個，較佳為至少約 5 個，而更佳為至少約 10 個約 1 公尺的黏著接縫長度的中斷。可選擇該等中斷的長度，使得彼等組成至少約 10%，較佳為至少約 20%，而更佳為至少約 50%，但是通常不超過約 95% 之黏著接縫長度。另一設計措施可以所有的表面計，尤其以塔內部表面計小於約 50%，較佳為小於約 25%，而更佳為約 10% 的塔內部區域（尤其那些與甲基丙烯酸酯接觸的區域）處於水平。例如，開向塔內部的殘端可以圓錐形或具有不透明的表面結構。另一措施可包含在塔的操作期間維持儘可能低的液體甲基丙烯酸酯量的存在於塔底中及接著避免該量過度加熱，儘管在蒸發期間適當的溫度及大的蒸發表面。在本發明的上下文中，可能有利的是在塔底中的液體量組成在塔中約 0.1 至 15%，而較佳為約 1 至約 10% 之範圍內的甲基丙烯酸

酯總量。在該段落中所提出的措施亦可用在甲基丙烯酸酯的蒸餾作用中。

在甲基丙烯酸酯的純化作用中，其高沸騰成分係藉由蒸餾而與產物分離。就該目的而言，將塔底以蒸汽加熱。塔底溫度較佳為約 50 至約 80°C，特別約 60 至約 75°C，壁溫度小於約 120°C。

將塔底所獲得的材料較佳為連續移除及藉由熱交換器或一連串的數個熱交換器的方式冷卻至約 40 至約 80°C 之範圍內的溫度，較佳為約 40 至約 60°C，而更佳為約 50 至 60°C 之範圍內。

主要包含甲基丙烯酸酯、羥基異丁酸酯、甲基丙烯酸及穩定劑組份的該材料實質上經由貯存容器例如處理或送去另外使用。在許多例子中，頃發現有利的是當在塔底所獲得的材料再循環至酯化反應的時候。例如，來自塔底的材料再循環至第一個酯化槽中。這引起以非常合乎經濟的可行方法及非常高產率的觀點而言的優勢，存在於塔底的相對高沸騰化合物再循環至酯化反應中。

在塔頂抽取以蒸餾純化的甲基丙烯酸酯，並藉由熱交換器或一連串的二或多個熱交換器的方式冷卻。蒸氣熱可藉由以水冷卻之熱交換器的方式或藉由以鹽水冷卻之熱交換器的方式或藉由二者組合的方式移除。在一些例子中，頃發現有利的是當來自蒸餾塔的蒸氣轉移至平行連接的二或多個熱交換器的時候，其係以水冷卻的方式操作。來自以水冷卻之熱交換器的未冷凝之餾份可以例如引入可以連

續或平行排列的以水冷卻之熱交換器或一連串的二或多個以鹽水冷卻之熱交換器中。從熱交換器獲得的冷凝物被引入收集容器中及以幫浦方式經由另外的熱交換器或一連串的二或多個另外的熱交換器送去緩衝容器中。冷凝蒸氣係藉由例如一連串的一個或兩個以水冷卻之熱交換器及一連串的一個或兩個以鹽水冷卻之熱交換器的方式冷卻至約 0 至約 20°C 之範圍內，較佳為約 0 至約 15°C，而更佳為約 2 至 10°C 之範圍內的溫度。

部分流係從冷凝流抽取及經由塔頂再循環至蒸餾塔中。冷凝流原則上可以任何方式進料至塔頂中，例如經由分佈器。然而，可能有利的是當一部分冷凝流進料至塔頂之上的蒸氣管線中的時候，例如噴進的時候。亦較佳的是該進料亦將穩定劑引入塔頂中。

意圖再循環至塔的部分冷凝流可在例如引入之前分流至蒸氣管線中及直接引入塔頂中。在此亦較佳的是該進料將穩定劑引入塔頂中。該引入至塔頂中可以例如塔頂內部以冷凝物噴霧的該等方式進行，使得沒有任何可使甲基丙烯酸酯聚合的平靜區可於塔頂形成。另外可能有利的是加入穩定劑，以避免與再循環至塔的部分冷凝流聚合。這可藉由例如將適量的聚合抑制劑作為穩定劑加入意圖噴霧至塔頂的部分冷凝流中來進行。在一些例子中，頃發現有利的是在加入穩定劑之後，但是在進入塔頂之前，當部分冷凝流通過適合的混合裝置的時候，較佳為靜態混合器，以達成穩定劑非常均勻地分佈在部分冷凝流中。

在純化法中所獲得的未冷凝之氣體物質例如被送去處理。

存在於緩衝容器中的粗產物以鹽水冷卻劑的輔助下維持在約 0 至約 20°C，較佳為約 0 至約 15°C，而最佳地約 2 至 10°C 之範圍內的溫度。

爲了移除來自產物的任何更多的雜質及達到超純的甲基丙烯酸烷酯，亦可使產物接受吸附純化階段。例如，頃發現有用的是當全部的純產物或至少一部分純產物以分子篩的輔助下進一步純化的時候。特別的酸性雜質，尤其在製備法中所形成之甲酸可因此以簡單的方式從產物流移除。在一些例子中，另外發現有用的是當通過吸附純化階段之後的產物流亦通過一或多個過濾器的時候，以移除存在於產物中的任何固體。

在處理中所獲得的流主要包含可聚合的化合物。在本文中已敘述超過一次以上，爲了避免形成平靜區，在亦於本文所述之方法的例子中，頃發現有利的是當與甲基丙烯酸酯接觸的設備零件以甲基丙烯酸酯固定流過的時候。在本文所提供之方法進一步的具體實施例中，甲基丙烯酸酯的部分流因此係從緩衝容器的下游，但是吸附純化階段的上游抽取，以便沖洗那些熱交換器的頂端區域，該區域吸收源自於蒸餾塔的蒸氣。

在純化階段中所獲得的產物接著從具有約 -5 至約 20°C 之範圍內，較佳為約 0 至約 15°C，而更佳為約 2 至 10°C 之範圍內的溫度的純化階段抽取。

### 汽提消耗性酸

在本文所提供之方法中，明智的是可使在方法中所獲得的消耗性硫酸在例如另一方法元件中接受純化作用，以便接著使其再循環回到方法中。在該例子中，例如，可從酯化反應所獲得的含有消耗性酸的流可與在漂浮容器中的蒸汽接觸。因為這樣進行，所以至少一部分存在的固體可沉積在液體表面上，並可將這些沉積的固體分離。蒸氣接著在熱交換器中冷凝（較佳為以水冷卻），冷卻及再循環至酯化反應中。

在一些例子中，頃發現有利的是當避免在熱交換器中腐蝕及冷卻作用係藉由將水與有機化合物的混合物（該混合物係藉由在純化所製備的甲基丙烯酸酯時於酯化反應過程中的洗氣而獲得的）引入熱交換器中而進一步改進的時候，該引入係以該混合物噴霧熱交換器頂端的該等方式。除了在熱交換器中的腐蝕減低作用及酸的冷卻之外，該步驟具有另外的優勢。源自於酯化反應的材料（水與主要為甲醇的混合物）與正好源自於該方法的甲基丙烯酸及甲基丙烯酸酯一起再循環至酯化法中。在汽提器中，上述漂浮提供酸與固體的混合物。在將混合物移除之後，將這些送去任何進一步的使用或處理。有可能例如將所得混合物在裂解設備中焚化，而因此再獲得硫酸，以便回收在方法中所使用的一些能量。

在汽提中所獲得的未冷凝之氣體化合物被送去任何進一步的使用或處理。

在本文所述用於移除消耗性酸的固體及再循環來自酯化法的材料確切地至該方法的設備亦可就操作可信度而執行例如兩次。例如，二或多個漂浮容器可用於及時分流。因為固體可沉降在該等容器中，所以有利的是固體係在未使用特殊的漂浮容器時移除。

現將參照非限制性附圖及實例詳細說明上述內容。

圖 1 顯示用於製備甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯及彼之進一步加工產物的設備系統 1 的較佳元件。設備系統 1 具有各種經常以流體輸導方式互相連接的設備，成為該系統的元件。該設備系統包括丙酮氰醇製備設備 20，接著為丙酮氰醇處理設備 30，接著為醯胺化反應設備 40，接著為酯化反應/水解設備 50/50a，接著為酯或甲基丙烯酸的處理設備 60，接著依次為細純化設備 70，然後出現酯，經常為甲基丙烯酸甲酯，或甲基丙烯酸。因此獲得的純酯/純酸可送去另外的加工設備 80。有用的更多加工設備 80 特別包括用於更多的有機反應的聚合裝置及反應器。可在聚合反應器中製備聚甲基丙烯酸酯，而在此所獲得的純單體可在用於有機反應的反應器中轉換成更多的有機化合物。另外的加工設備或更多的加工設備 80 之後為完工設備 90。當更多的加工產物為甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯，尤其為甲基丙烯酸甲酯的聚合物時，則將彼等進一步加工，得到纖維、模塑組成物，尤其為顆粒、膜、厚板、汽車零件及以適合的儀器，如擠壓器、吹模擠壓器、注射模塑機、噴絲鑄模及類似物加工的其他模塑物。另外，在許多例

子中，設備系統 1 包含硫酸設備 100。那些熟諳本技藝者看來適合於該目的的所有硫酸設備原則上是有用的該類設備。在本發明的上下文中參考經由歐洲委員會取得的第 4 章第 89 頁之“Integrated Pollution Prevention and Control - Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Amino Acids and Fertilizers”。將硫酸設備 100 與一系列的其他設備連接。例如，濃縮硫酸經由硫酸管線 2 供給丙酮氰醇製備設備 20。而且，另外的硫酸管線 3 存在於硫酸區 100 與醯胺化反應設備 40 之間。來自酯化反應設備 50（水解設備 50a）的亦被稱為“廢酸”的稀釋硫酸經由用於廢硫酸的管線 4 及 5 轉移至硫酸設備 100 中。可在硫酸設備 100 中處理稀釋硫酸。稀釋硫酸的處理可藉由例如在 WO 02/23088 A1 或 WO 02/23089 A1 中所述來進行。通常，設備係從那些熟諳本技藝者熟悉且看來適合於特殊應力的材料所製備。該材料經常是不鏽鋼，其必須特別具有卓越的耐酸性。以硫酸及尤其以濃縮硫酸操作的設備區域另外以陶瓷材料或塑料做內襯或保護。另外，在甲基丙烯酸設備 50a 中所獲得的甲基丙烯酸可經由甲基丙烯酸管線 6 進料至預純化設備 60 中。亦頃發現有用的是以“S”標示的穩定劑加入丙酮氰醇製備設備 20、醯胺化反應設備 40、酯化反應設備 50、水解設備 50a、預純化設備 60 及亦加入最終的純化設備 70 中。

在圖 2 中所示的丙酮氰醇製備設備 20 中，將丙酮供

給至丙酮容器 21 中及將氫氰酸供給至氫氰酸容器 22 中。丙酮容器 21 具有一洗氣塔 23，在該塔的上層區具有一或多個冷卻元件 24。源自於設備系統 1 中的各個設備的一系列廢氣管線 25 開口朝向洗氣塔 23。丙酮經由丙酮進料管線 27 進料至環流反應器 26 中及氫氰酸經由氫氰酸進料管線 28 進料。氫氰酸進料管線 28 下游配置一幫浦 29，接著依次配置一催化劑進料管線 210，再接著靜態混合器 211。接著為一熱交換器 212，其具有一系列流動阻力 213 及至少一個冷卻管線 214。在環流反應器 26 中，由丙酮、氫氰酸及催化劑所組成的反應混合物被輸導在一相當大的環路中，該環路以粗線標示。來自熱交換器 212 的反應混合物經由沿著冷卻管線 214 的流動阻力輸導，並且一部分的循環流通向另外的熱交換器 215 中，其與收集容器 216 連接，其中噴嘴 217 係以具有熱交換器 219 的冷卻環路 218 的一部分存在，該環路首先維持反應產物運動及接著維持其冷卻。經由跟在收集容器 216 之後的出口 220 黏接一穩定劑容器 221，硫酸進料管線 222 開口朝向穩定劑容器及粗丙酮氰醇從該容器經由出口 223 輸導至丙酮氰醇處理設備 30 中。

在圖 3 中，來自丙酮氰醇製備設備 20 的出口 223 開口朝向熱交換器 31，來自丙酮氰醇製備設備 20 的流在其中加熱。蒸氣進料管線 32 與熱交換器 31 連接及打開塔 33 的上層區，較佳為在塔頂區域。塔 33 具有許多包裝 34，其經常被組構成圓盤。在塔 33 的下層區中配置塔底 35，

來自塔底的塔底出口 36 輸導至熱交換器 31 中及加熱經由出口 223 輸導至熱交換器 31 的流。純產物管線 37 與熱交換器 31 連接，其下游接著為醯胺化反應設備 40。在塔 33 的塔頂區域中配置塔頂出口 38，其開口朝向熱交換器 39，其與真空幫浦 310 連接及該幫浦開口依次朝向熱交換器 311。熱交換器 39 及熱交換器 311 二者經由管線與冷卻容器 312 連接，再循環管線 313 與該容器連接及與在丙酮氰醇製備設備 20 中的環流反應器 26 連接。

在圖 4 中所描述的醯胺化反應設備 40 首先具有丙酮氰醇進料管線 41 及硫酸進料管線 42，其開口朝向環流反應器 43。與丙酮氰醇處理設備 30 連接的丙酮氰醇進料管線 41 開口朝向在幫浦 44 下游及混合器 45 上游的環流反應器 43 的環路。硫酸進料管線 42 打開該幫浦 44 的上游。混合器 45 的下游接著為熱交換器 46，其依次開口朝向氣體分離器 47，首先氣體出口 48 及另外的環流反應器 410 的進料管線 49 從該分離器出去。另外的環流反應器 410 或第三個反應器具有可與第一個環流反應器 43 相比的構造。來自另外的環流反應器 410 的進料管線 411 進入熱交換器 412 中，接著為氣體分離器 413，首先氣體出口 414 及醯胺管線 415 從該分離器出去，以後者通向酯化反應/水解 50/MAA 設備 50a。

圖 5 顯示酯化反應設備 50，其中輸導水及有機溶劑的溶劑管線 51 及與醯胺化反應設備 40 連接的醯胺管線 52 開口朝向槽 53，其可以槽加熱器 54 加熱。另外，以破折

線顯示的醇管線 55 開口朝向槽 53。醇管線 55 打開槽 53 的上層及下層區二者。第一個槽 53 與具有另外的槽加熱器 54' 的另外的槽 53' 經由以破折號線及點線標示的酯蒸氣管線 55 連接。該另外的槽 53' 亦與來自槽底及來自槽頂二者的醇管線 55 連接。酯蒸氣管線 56 與槽 53' 的上層區連接且開口朝向塔 58 的塔底 57。另外，用於稀釋硫酸的管線 59 存在於槽 53' 的上層區。以橢圓點線圈起來的槽單元 510 以具有醇管線 55 及酯蒸發管線 56 的可加熱槽 53 及 54 所形成。有可能以一、二或多個該等槽單元似一連串的連續跟隨，每一個該等槽 510 經由酯蒸氣管線 56 與塔 58 的塔底 57 連接。來自塔 58 的塔底 57 的高沸騰物管線 511 亦通向槽 53，以便進料水及有機溶劑回到酯化反應中。在塔 58 的上層區中，較佳為在塔頂，第一個熱交換器 512 與隨後的另外的相分離器 513 經由適合的管線連接。第一個穩定劑進料 514（以“S”標示的穩定劑）及另外的穩定劑進料 515 可供給在塔 58 的塔頂上及至第一個熱交換器 512 中二者，以便進料抑制劑或穩定劑，其避免不希望的聚合反應。與另外的相分離器 513 連接的是洗氣器 516，溶劑管線 517 在其下層區出去及經由熱交換器 521 打開溶劑管線 51。粗酯管線從洗氣器 516 的上層區出去及開口朝向酯處理設備 60。從槽 53' 或最後一個槽單元 510 的槽的上層區出去的廢酸管線 59 開口朝向用於移除不溶於廢酸中的固體及成分的漂浮容器 519。廢酸出口 520 從漂浮容器 519 進入硫酸設備 100 中，而輸導低沸騰成分進一步

處理及再循環的低沸騰物蒸氣管線 522 進入酯化反應中。

在圖 6 中所顯示的酯處理設備經由粗酯管線 61 與酯化反應設備 50 連接，粗酯進料 61 開口朝向真空蒸餾塔 62 的中間區域。該塔 62 具有塔內部 63 及排列在塔 62 的下層區的塔底加熱器 64。酯出口 65 從塔 62 的下層區（其構成該塔的塔底）出去，開口朝向酯細純化設備 70，而因此進料無粗酯的低沸騰物至細純化設備。在塔 62 的上層區中，經常在塔頂中的第一個熱交換器 66 經由出口連接，如另外的熱交換器或許多熱交換器 67 一樣，接著為相分離器 69。在相分離器 69 中，源自於熱交換器 67 的流 68 及混合物分成有機及水性成分，在上層區中的再循環管線 611 與相分離器 69 連接及打開塔 62 的上層區。水出口 610 存在於分離器的下層區中，並通向酯化反應設備 50，以便進料所移除的水回到酯化反應設備中。減壓產生器 613 經由減壓管線 612 與熱交換器 66 及 67 連接。

在圖 7 中，源自於酯處理設備 60 的酯出口 65 通向蒸餾塔 71 中。該塔包含許多塔內部 71 及在蒸餾塔 71 的下層區中的塔底加熱器 73。純酯蒸氣管線 74 從蒸餾塔 71 的塔頂區域進入第一個熱交換器 75 中，接著為一(或多)個另外的熱交換器 76，其與減壓產生器 717 連接。另外的熱交換器 76 出口具有管線，來自該出口管線的酯再循環管線 77 首先通向蒸餾塔 71 的上層區或通向塔頂。酯再循環管線 77 具有穩定劑計量點 79，其配置在混合器 78 上游的酯再循環管線 77 中。接著，純酯出口 710 從另外的熱交換

器 76 的管線出去。額外的熱交換器 711 及另一熱交換器 712 與出口管線連續連接。接著為分子篩容器 713，其具有分子篩包裝 714。以分子篩進一步純化的超純酯經由與分子篩容器連接的超純酯出口轉移至另外的加工設備 80。

關於在圖 8 中所示來自圖 5 中所示之酯化反應的橫截面，首先參考在圖 5 中的評論，在圖 5 中加入下列部分：將醇，較佳為甲醇經由組構成玻璃介質的多孔體 84 進料至反應器 53 中，該反應器可以加熱器 54 加熱。多孔體 84 亦可充當蒸氣入口。醇亦可經由噴霧設備 85 進料，該設備較佳為在反應器的蓋子區域排列成噴霧環。反應器 53 經由蒸氣管線 82 與旋風分離器 81 連接，其中形成蒸氣的氣體-液體混合物分離成氣體及液體成分，並可將液體成分經由與旋風分離器 81 的下層區及與反應器 53 的上層區連接的高沸騰物管線再循環至反應器中。蒸氣的氣體成分被送入在與旋風分離器 81 的下游連接的蒸餾塔中的共沸蒸餾作用中。共沸蒸餾作用藉由最初經由蒸氣管線 87 或多孔體 84 進料至反應器 53 中的蒸汽方式來執行，該蒸汽經由蒸氣管線 82 進料至旋風分離器 81 或塔 58 中。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1：用於製備及加工甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯的設備系統，

圖 2：用於製備丙酮氰醇的設備，

圖 3：用於丙酮氰醇的處理設備，

圖 4：醯胺化反應設備，

圖 5：酯化反應設備，

圖 6：用於預純化酯的設備，

圖 7：用於酯的細純化設備，

圖 8：圖 5 的部分圖。

## 【主要元件符號說明】

1：設備系統

2：硫酸管線

3：另外的硫酸管線

4：廢硫酸管線-酯

5：廢硫酸管線-酸

6：甲基丙烯酸管線

20：丙酮氰醇製備設備

30：丙酮氰醇處理設備

40：醯胺化反應設備

50：酯化反應設備

50a：水解設備

60：預純化設備

70：細純化設備

80：另外的加工設備

90：完工設備

100：硫酸設備

21：丙酮容器

- 22 : 氫氰酸容器
- 23 : 洗氣塔
- 24 : 冷卻元件
- 25 : 廢氣管線
- 26 : 環流反應器
- 27 : 丙酮進料管線
- 28 : 氫氰酸管線
- 29 : 幫浦
- 210 : 催化劑進料管線
- 211 : 混合器
- 212 : 熱交換器
- 213 : 流動阻力
- 214 : 冷卻管線
- 215 : 熱交換器
- 216 : 收集容器
- 217 : 噴嘴
- 218 : 冷卻環路
- 219 : 熱交換器
- 220 : 出口
- 221 : 穩定化容器
- 222 : 硫酸管線
- 223 : 出口
- 31 : 熱交換器
- 32 : 蒸氣進料管線

- 33：塔
- 34：包裝
- 35：具有熱交換器的塔底
- 36：塔底出口
- 37：純產物管線
- 38：塔頂出口
- 39：熱交換器
- 310：真空幫浦
- 311：熱交換器
- 312：冷卻容器
- 313：再循環管線
- 41：丙酮氰醇進料管線
- 42：硫酸進料管線
- 43：環流反應器
- 44：幫浦
- 45：混合器
- 46：熱交換器
- 47：氣體分離器
- 48：氣體出口
- 49：進料管線
- 410：另外的環流反應器
- 411：進料管線
- 412：熱交換器
- 413：氣體分離器

- 414 : 氣體出口
- 415 : 醃胺管線
- 51 : 溶劑管線
- 52 : 醃胺管線
- 53 : 第一個槽
- 54 : 第一個槽加熱器
- 53' : 另外的槽
- 54' : 另外的槽加熱器
- 55 : 醇管線
- 56 : 酯蒸氣管線
- 57 : 塔底
- 58 : 塔
- 59 : 廢酸管線
- 510 : 槽單元
- 511 : 高沸騰物管線
- 512 : 熱交換器
- 513 : 相分離器
- 514 : 穩定劑進料
- 515 : 另外的穩定劑進料
- 516 : 萃取塔
- 517 : 溶劑管線
- 518 : 粗酯管線
- 519 : 漂浮容器
- 520 : 廢酸出口

- 521 : 熱交換器
- 522 : 低沸騰物蒸氣管線
- 61 : 粗酯管線
- 62 : 真空蒸餾塔
- 63 : 塔內部
- 64 : 塔底加熱器
- 65 : 酯出口
- 66 : 熱交換器
- 67 : 熱交換器
- 68 : 水進料
- 69 : 相分離器
- 610 : 水出口
- 611 : 再循環管線
- 612 : 減壓管線
- 613 : 減壓產生器
- 71 : 蒸餾塔
- 72 : 塔內部
- 73 : 塔底加熱器
- 74 : 純酯蒸氣管線
- 75 : 第一個熱交換器
- 76 : 另外的熱交換器
- 77 : 酯再循環管線
- 78 : 混合器
- 79 : 穩定劑計量點

- 710：純酯出口
- 711：額外的熱交換器
- 712：其他的熱交換器
- 713：分子篩容器
- 714：分子篩包裝
- 715：超純酯出口
- 716：高沸騰物管線
- 717：減壓產生器
- 81：旋風分離器
- 82：蒸氣管線
- 83：高沸騰物管線
- 84：多孔體
- 85：噴霧設備
- 86：加熱區
- 87：蒸氣入口

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：藉由共沸蒸餾製備甲基丙烯酸烷酯之方法

本發明概括地關於一種製備甲基丙烯酸烷酯之方法，其包含如下步驟：

- 藉由習知技術中的一種方法來提供丙酮氰醇；
- 將該丙酮氰醇與無機酸接觸，獲得甲基丙烯醯胺；
- 將該甲基丙烯醯胺與醇在無機酸的存在下於反應器中接觸，獲得甲基丙烯酸烷酯；
- 將至少一部分的該甲基丙烯酸烷酯以蒸氣流形式自反應器連續排放至蒸餾塔中；

該排放係藉由將含有蒸汽之排放流進料至反應器中來進行，本發明亦關於製備甲基丙烯酸烷酯的裝置，製備至少部分以甲基丙烯酸烷酯為基礎之聚合物的方法，可藉由本發明方法獲得的甲基丙烯酸烷酯在化學產物中的用途，及以可藉由本發明方法獲得的甲基丙烯酸烷酯為基礎之化學產物。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：Process for preparing alkyl methacrylates by azeotropic distillation

The present invention relates in general terms to a process for preparing alkyl methacrylates, comprising as steps:

- providing an acetone cyanohydrin by a process according to one of the preceding claims;
- contacting the acetone cyanohydrin with an inorganic acid to obtain a methacrylamide;
- contacting the methacrylamide with an alcohol in the presence of an inorganic acid in a reactor to obtain an alkyl methacrylate;
- continuously discharging at least a portion of the alkyl methacrylate from the reactor into a distillation column as a vapour stream;

the discharge being effected by feeding a discharge stream comprising steam into the reactor, to an apparatus for preparing alkyl methacrylates, to a process for preparing polymers based at least partly on alkyl methacrylates, to the use of the alkyl methacrylates obtainable by the process according to the invention in chemical products, and to chemical products based on alkyl methacrylates obtainable by the process according to the invention.

## 十、申請專利範圍

1. 一種製備甲基丙烯酸烷酯之方法，其包含如下步驟：
  - i. 藉由習知技術中的一種方法來提供丙酮氰醇；
  - ii. 將該丙酮氰醇與無機酸接觸，獲得甲基丙烯醯胺；
  - iii. 將該甲基丙烯醯胺與醇在無機酸的存在下於反應器中接觸，獲得甲基丙烯酸烷酯；
  - iv. 將至少一部分的該甲基丙烯酸烷酯以蒸氣流形式自反應器連續排放至蒸餾塔中；該排放係藉由將含有蒸汽之排放流進料至反應器中來進行。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該無機酸為硫酸。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中係將該醇進料至反應器的下層區中。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該醇係透過多孔體進料。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中係將該醇進料至反應器的上層區中。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該蒸餾塔中於 50 至 120°C 之溫度下進行蒸餾。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該蒸餾塔中進行共沸蒸餾。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將一高沸騰

流從該蒸餾塔再循環至反應器中。

9.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該蒸氣流係以環狀運行的方式進料至該蒸餾塔中。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該蒸氣流通過位於該蒸餾塔中或其上游處的分離器。

11.一種用於製備甲基丙烯酸烷酯之裝置，其包含以流體輸導形式互相連接之下列元件：

- 用於製備丙酮氰醇之設備元件，接著
- 用於製備甲基丙烯酸醯胺之設備元件，接著
- 用於製備甲基丙烯酸烷酯之設備元件，隨意地接著
- 用於純化該甲基丙烯酸烷酯之設備元件，

該用於製備甲基丙烯酸烷酯之設備元件包含：

- 至少一個反應器，接著
- 至少一個蒸餾塔。

12.根據申請專利範圍第 11 項之裝置，其中將一分離器配置在反應器與蒸餾塔之間。

13.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之裝置，其中在反應器的下層區中配置醇進料管線。

14.根據申請專利範圍第 13 項之裝置，其中在反應器中的該醇進料管線具有多孔體。

15.根據申請專利範圍第 11 項之裝置，其中在反應器的上層區中提供一噴灑裝置。

16.根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其係在申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之裝置中進行

17. 一種製備至少部分以甲基丙烯酸烷酯為基礎之聚合物的方法，其包含下列步驟：

- a. 藉由申請專利範圍第 1 至 10 項及 16 項中任一項之方法製備甲基丙烯酸烷酯；
- b. 將該甲基丙烯酸烷酯及隨意的共聚單體聚合；
- c. 處理甲基丙烯酸烷酯。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中該聚合作用係藉由自由基聚合來進行。

19. 一種可藉由申請專利範圍第 1 至 10 項及 16 項中任一項之方法獲得的甲基丙烯酸烷酯的用途，其係用於纖維、膜、塗層、模塑組成物、模塑物、造紙助劑、皮革助劑、絮凝劑及鑽孔用添加劑。

20. 一種纖維、膜、塗層、模塑組成物、模塑物、造紙助劑、皮革助劑、絮凝劑及鑽孔用添加劑，其係以可藉由申請專利範圍第 1 至 10 項及 16 項中任一項之方法獲得的甲基丙烯酸烷酯為基礎。

圖1

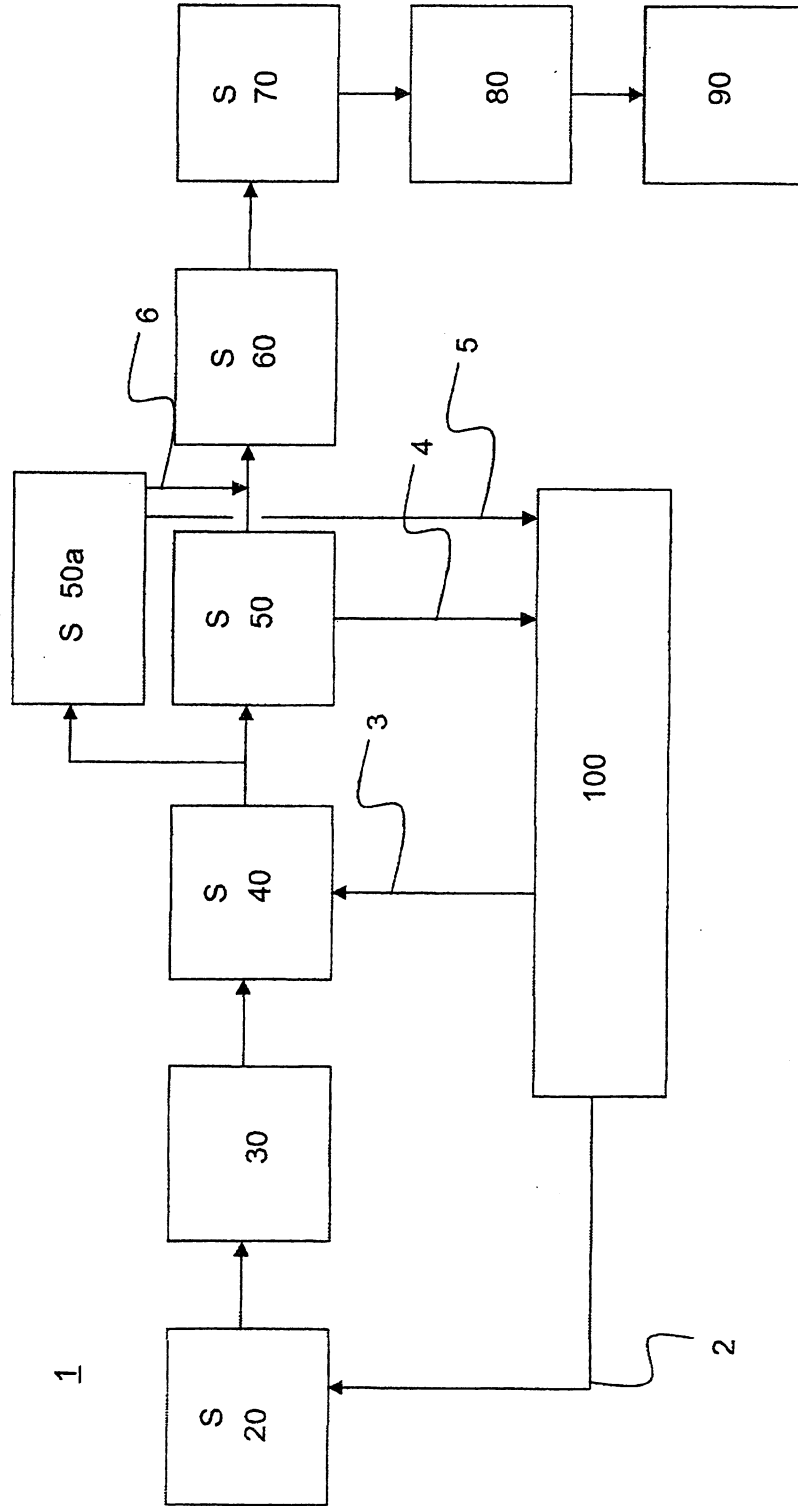




圖3

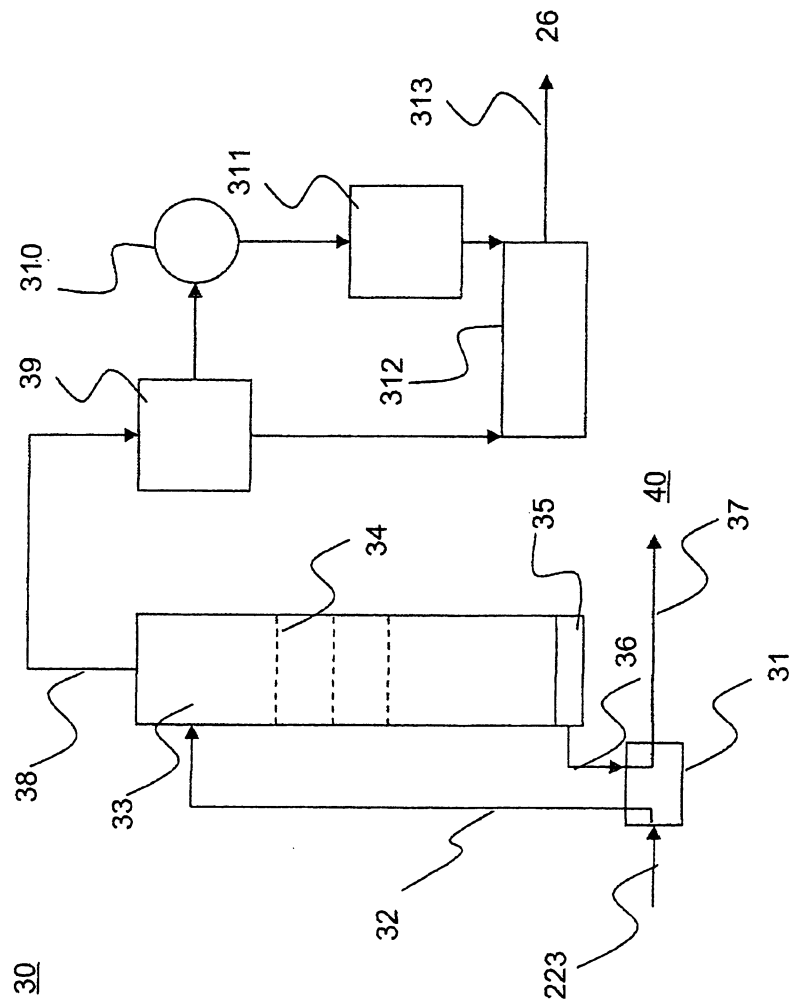


圖4

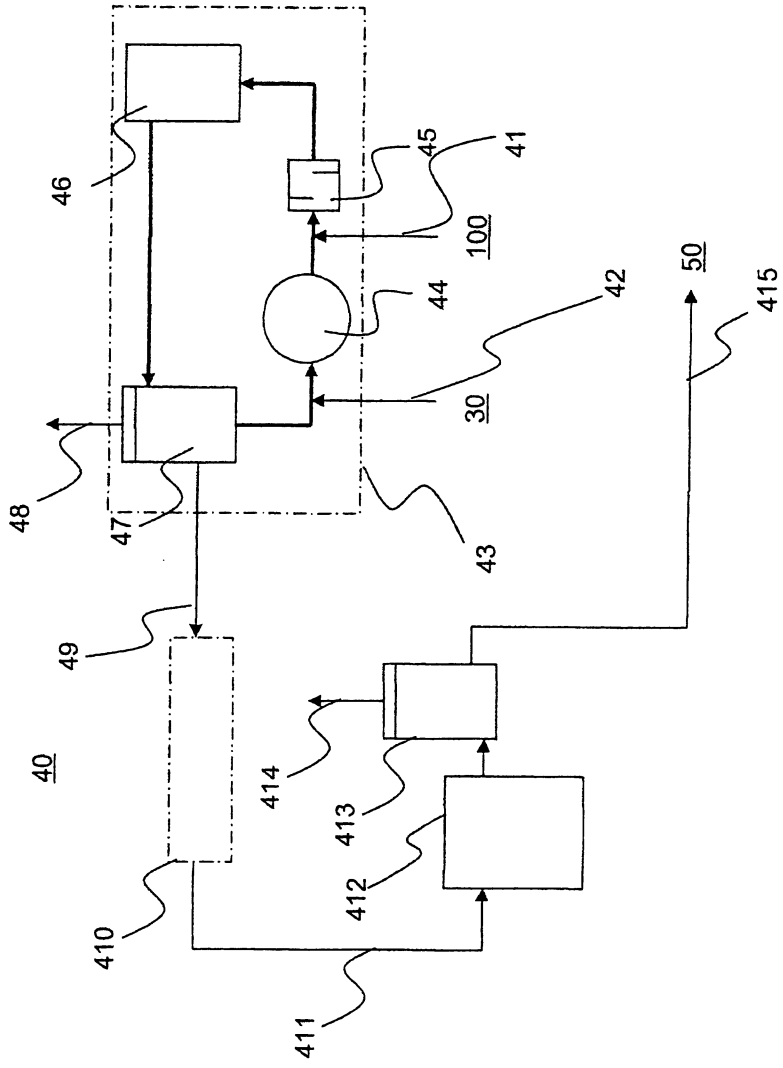




圖6

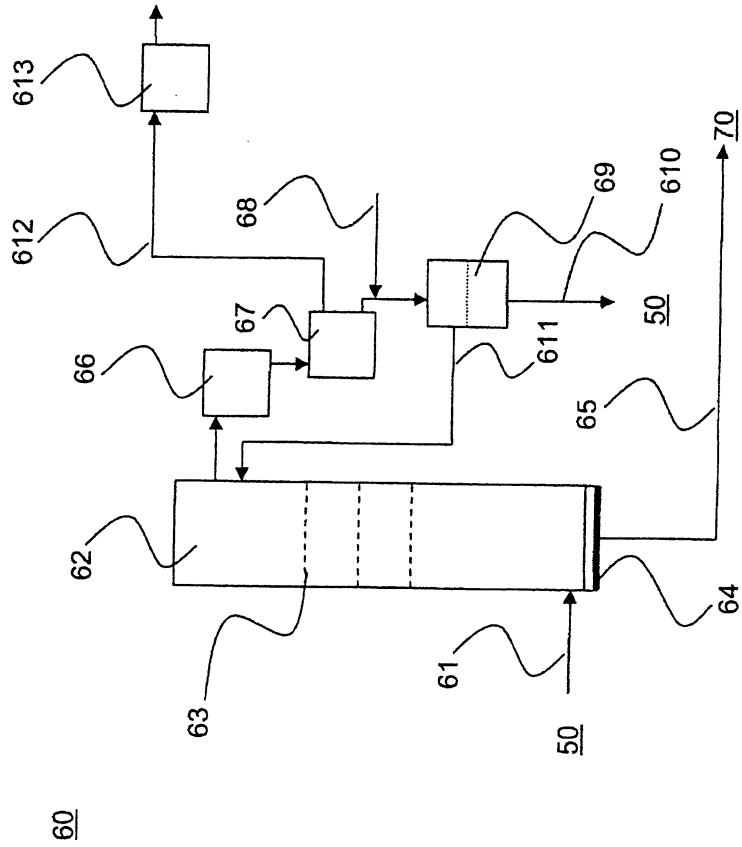
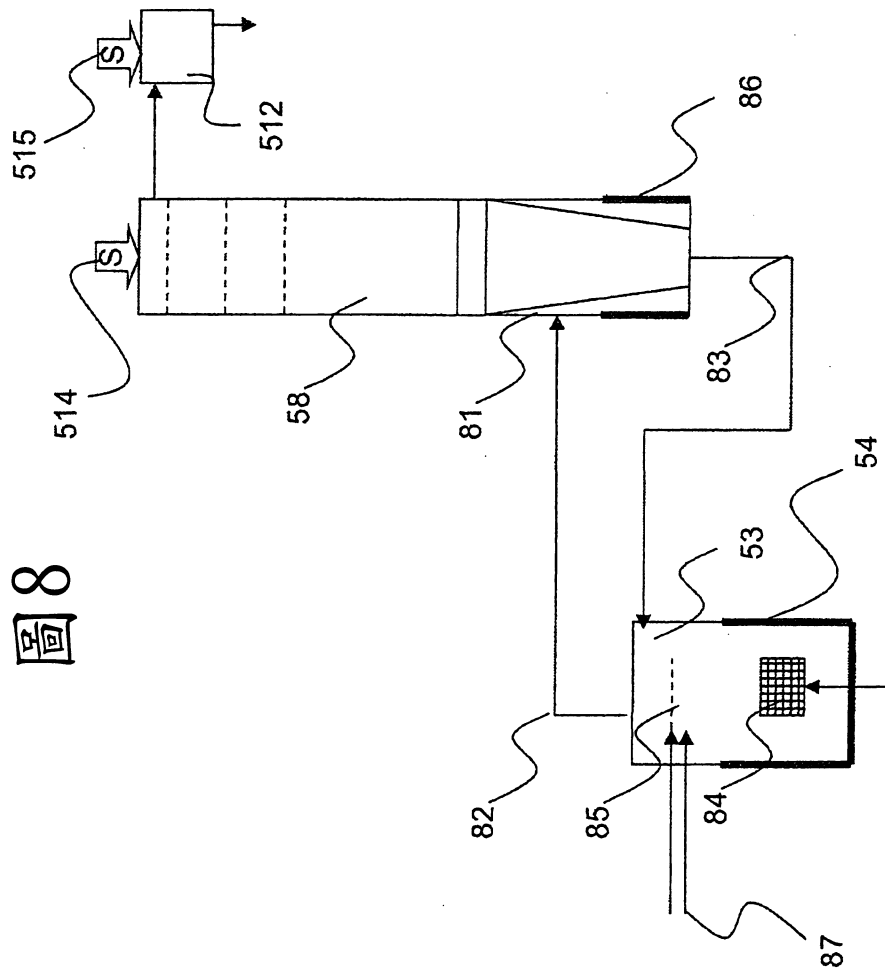




圖 8



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：設備系統，2：硫酸管線，  
3：另外的硫酸管線，4：廢硫酸管線-酯，  
5：廢硫酸管線-酸，6：甲基丙烯酸管線，  
20：丙酮氰醇製備設備，  
30：丙酮氰醇處理設備，  
40：醯胺化反應設備，50：酯化反應設備，  
50a：水解設備，60：預純化設備，  
70：細純化設備，80：另外的加工設備，  
90：完工設備，100：硫酸設備。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：