

修正 本局( )

公告年 月 日

修正

申請日期 補充 88.11.19 案號: 88119234

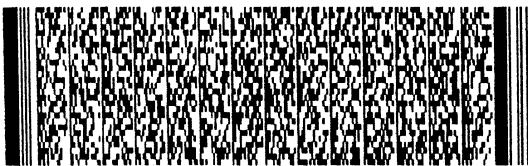
類別: 607C6760

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

## 505629

一、 發明名稱	中文	甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸之高產量製造方法及裝置
	英文	APPARATUS AND PROCESS FOR THE HIGH YIELD PRODUCTION OF METHYL METHACRYLATE OR METHACRYLIC ACID
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 鍾淑恩 蔡 2. 麥卡蘭德 達塔拉雅 費德克 3. 麥克 史丹利 帝克斯 4. 海瑟 格蘭恩 湯普森
	姓名 (英文)	1. CHORNG SHYUAN TSAY 2. MAKARAND DATTATRAYA PHADKE 3. MICHAEL STANLEY DECOURCY 4. HEATHER GRANZIN THOMPSON
	國籍	1. 中華民國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國賓州麥普格蘭市白屋路1669號 2. 美國印第安那州普恩市法珊路維達恩合作住宅社區第B區7號凱絲蒂公寓 3. 美國德州豪斯頓市海斯本路16414號 4. 美國德州密索里市北克勞蒂路4107號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商羅門哈斯公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ROHM AND HAAS COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士 G. 謀諾斯
代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. VOUROS	




91 年 1 月 日 修正

申請日期：	案號：88119234
類別：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 亞伯拉罕 班德利 6. 艾-華 米戴 章-邁楚 7. 尼可 蘭東 可吉爾 8. 戴安娜 艾蘭 察斯
	姓名 (英文)	5. ABRAHAM BENDERLY 6. I-HWA MIDEY CHANG-MATEU 7. NICOLE RENDON KOEGEL 8. DIANA ELAINE CHASE
	國籍	5. 加拿大 6. 美國 7. 美國 8. 美國
	住、居所	5. 美國德州豪斯頓市林巴路5426號 6. 美國賓州阿伯市三冬街1540號 7. 美國德州豪斯頓市龍鮑路3206號 8. 美國德州里巨市安察特湖路2114號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
代表人 姓名 (英文)		
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1998/11/04 60/106,947

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



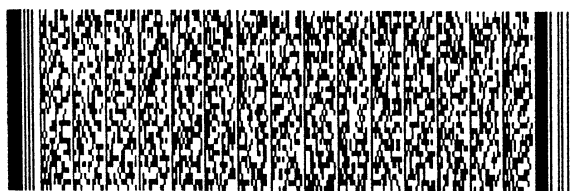
## 五、發明說明 (1)

本發明係關於一種製造高產量甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)或甲基丙烯酸(“MAA”)之方法及裝置，以增加MMA或MAA製造方法之產量。

利用許多商業方法製造MMA。在一種這樣的方法中，以丙酮合氰化氫(“ACH”)製備MMA。在美國專利申請案第4,529,816號(“816”)中說明該方法。在該方法中，將ACH(1)以硫酸水解，產生 $\alpha$ -羥基異丁醯胺(“HIBAM”)及其硫酸酯， $\alpha$ -硫酸根丁醯胺(“SIBAM”)；(2)將HIBAM及SIBAM以熱轉換成2-甲基丙烯醯胺(“MAM”)及少量的甲基丙烯酸(“MAA”)，接著(3)將其以甲醇酯化，以產生MMA。將殘留的HIBAM酯化成 $\alpha$ -羥基異丁基甲酸酯(“MOB”)。在反應的步驟(2)中，SIBAM轉換成MAM比HIBAM轉換成MAM更容易發生。為了促使HIBAM以熱轉換成MAM，則必須同時提供熱及增加逗留時間。降低以熱轉換成預期的產物會造成降低該方法的總產量。製備MAA之方法可與用以製備MMA之方法相同，除了以甲醇酯化MAM及MMA之外，將水加入MAM與MAA混合物，使MAM轉換成MAA。

MMA及MAA之市場銷售價格非常貴。稍微改良方法產量可以引起明顯的市場利益。對改良製備MMA或MAA產量商業法有需求。

在美國專利申請案第5,393,918號揭示一種企圖改良MMA方法之產量。除了將MAM轉換成MAA之外，該專利揭示一種使來自以上步驟(1)之HIBAM及SIBAM酯化成 $\alpha$ -甲氧基異丁基甲酯(“ $\alpha$ -MEMOB”)、 $\beta$ -甲氧基異丁基甲酯(“ $\beta$

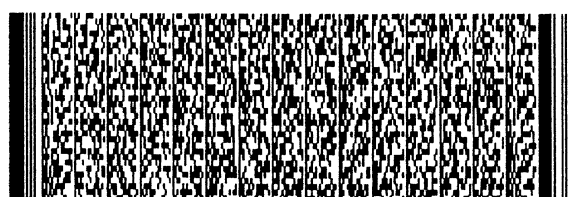


## 五、發明說明 (2)

-MEMOB” ) 及  $\alpha$ -羥基異丁基甲酸酯(“MOB”)。隨後將  $\alpha$ -MEMOB、 $\beta$ -MEMOB及MOB分離，並在單獨的步驟中轉換成MMA。該方法刪除使HIBAM及SIBAM以熱轉換成MMA之需求，但是需要以分餾自MMA分離出  $\alpha$ -MEMOB、 $\beta$ -MEMOB及MOB，並接著以脫水步驟將MEMOB、 $\beta$ -MEMOB及MOB轉換成MMA。

HIBAM及SIBAM以熱轉換成MAM典型係在碾碎輥反應器中進行。碾碎輥反應器包括提供裂化反應必要的熱之熱交換器及提供在發生裂化反應之加熱條件下必要的滯留時間之熱轉換裝置。在本技藝中已知的碾碎輥反應器之典型的熱轉換裝置1是多程金屬管(圖1)。在一個具體實施例中，金屬管可以包括隔離管子的擋板2(以提供具有180°迴轉4之通路3，使佔據碾碎輥反應器需要的空間降至最小)、使反應物進入熱轉換裝置之膨脹管5及碾碎輥反應器混合物排出熱轉換裝置之收縮管6。這些典型的熱轉換裝置之特性會造成HIBAM、SIBAM、MAM及MAA逆混合。這些組份的逆混合會造成低的活塞式流動及降低總產量，因為在碾碎輥反應器中的組份滯留時間將會改變。每一個部份組份將會在碾碎輥反應器中具有不夠的滯留時間，但是，每一個組份的另一部份在碾碎輥反應器中可能具有延續的滯留時間。因為在碾碎輥反應器中的滯留時間不夠，故可能使HIBAM的轉換不足。因為在碾碎輥反應器中延續滯留時間，則可能使SIBAM、MAM及MAA過度轉換或降解。

美國專利申請案第4,748,268號揭示一種利用活塞式流動反應器製備甲基丙烯酸酯之方法。在該方法中，將含有



## 五、發明說明 (3)

甲基丙烯酸、 $C_1-C_4$  飽和脂肪醇、催化劑及液位有機物之進料流連續送入活塞式流動反應器中。以活塞式流動反應器用於酯化反應。該方法未提出在熱轉換裝置中使用 HIBAM 及 SIBAM 轉換成 MAM。

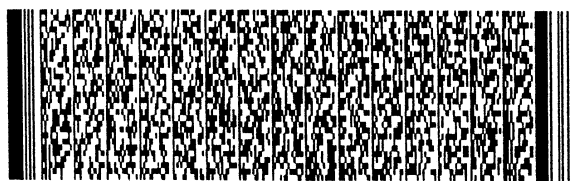
雖然先前技藝的揭示，但是，對改良製備 MMA 產量之商業方法有持續的需求。

吾等已發現在 MMA 的熱轉換裝置中使用活塞式流動會明顯改良 HIBAM 及 SIBAM 成為 MAM 之熱轉換作用，並因此提供改良的總產量。以活塞式流動代表流體在管中的速度與在整個管子橫截面之速度幾乎一樣。

在第一個觀點中，本發明提供一種製備選自甲基丙烯酸及甲基丙烯酸酯之單體的方法，其包括：(A) 以水解丙酮合氰化氫產生含有  $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之水解混合物；(B) 以熱轉換在含有活塞式流動熱轉換裝置(具有必要的滯留時間)之碾碎輥反應器中的水解混合物，以產生含有 2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之碾碎輥反應器混合物；(C) 將碾碎輥反應器混合物與選自甲醇及水在至少一個反應器中反應，以產生選自其丙烯酸及甲基丙烯酸酯之單體。

在第一個觀點中，本發明提供一種熱轉換裝置，其包括具有維持活塞式流動之裝置之管子。

在發明的方法中，將 ACH 水解，以產生含有 MAM、MAA；HIBAM 及 SIBAM(但不限於此)之水解混合物。根據本技藝的瞭解，在水解混合物中的每一種組份量將根據反應條件而



## 五、發明說明 (4)

改變。使水解反應在過量的硫酸中進行。使用的硫酸進料濃度不重要，但是，以從95%至100%的濃度較佳。

可以本技藝中已知任何適合於進行水解反應之反應器用於水解反應。水解作用可以在一個水解反應器中進行。可選擇使水解作用在超過一個反應器中進行。如果使用超過一個反應器，則通常將水解反應器依序連結。預期以平行排列的水解反應器可能適用於特定的實例。在一個具體實施例中，以從1至5個依序連結之反應器適用於進行水解反應。以一系列2或3個反應器用於水解反應較佳。

水解典型係在以從70°C至135°C為範圍之溫度下進行，以75°C至105°C較佳。可將溫度維持在定價下或可以在每一個所使用的水解反應器中的水解反應期間改變。如果使用超過一個以上的反應器時，則第一個反應器的溫度以從75°C至90°C為範圍較佳，接後續的反應器溫度以從90°C至105°C為範圍較佳。使水解作用進行的時間足以使HIBAM、SIBAM、MAM及MAA之預酯化產量達到最大。水解作用所需要的時間可從1分鐘變化至60分鐘，雖然可能需要較長的時間。

將水解混合物轉移至含有活塞式流動熱轉換裝置之碾碎輥反應器中，並以熱轉換成碾碎輥反應器混合物。碾碎輥反應器混合物包括優先的MAM及較少量的MAA、HIBAM及SIBAM，但並不限於此。

碾碎輥反應器的第一部份是一個加熱單元。碾碎輥反應器之加熱單元可以是一值預加熱器及一個加熱器。碾碎輥



## 五、發明說明 (5)

反應器之預加熱器及加熱器是典型是熱交換器。利用碾碎輓反應器之預加熱器及加熱器使反應混合物之溫度提升至發生裂化反應所需要的溫度。在碾碎輓反應器之預加熱器中的出口溫度典型係以從110°C至135°C為範圍。在碾碎輓反應器之加熱器中的出口溫度典型係以從135°C至165°C為範圍。可選擇使碾碎輓反應器之預加熱器及加熱器重疊成一種加熱單元。如果使用一種碾碎輓反應器加熱單元，則在加熱器單元中的出口溫度典型係以從135°C至165°C為範圍。可持本技藝中任何型式之熱交換器足以當成碾碎輓反應器之預加熱器及加熱器，只要其會抵抗上升溫度及在該方法中存在的強酸條件。適合的熱交換器包括板框式、板臂式、螺旋式及漩渦式。適合的建造材料包括Hastelloy B、Hastelloy B-2、Hastelloy B-3、Inconel及tantalum合金等，但不限於此。

碾碎輓反應器的第二部份是本發明的熱轉換裝置(圖2)。根據以上的說明，以熱轉換裝置是在此使水解混合物，即HIBAM及SIBAM發生轉轉換成MAM。本發明的重要觀點是控制在熱轉換裝置中反應物的逗留時間。熱轉換裝置必須提供在適合的溫度下所需要的滯留時間，以完成裂化反應，不會造成預期產物的降解作用。當然預期的滯留時間將根據水解混合物及在熱轉換裝置中的溫度而改變。通常預期的滯留時間典型係以從1至15分鐘為範圍，以從2至12分鐘較佳，以從3至10分鐘更佳，但是，根據以上的討論，根據水解混合物及在熱轉換裝置中的溫度，可能需要

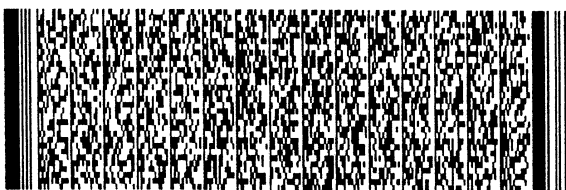


## 五、發明說明 (6)

更長的滯留時間。

以維持在裝置中的活塞式流動的方式提供控制在熱轉換裝置中的滯留時間。許多具體實施例涵蓋本發明的熱轉換裝置之設計，其適合於維持活塞式流動及因此提供預期的滯留時間。在一個具體實施例中，熱轉換裝置是至少一種直管。在可替換的具體實施例中，在此空間限制必須可在管中的迴轉，維持在使用鄭旋轉翼(Cheng Rotation Vanes)(鄭流體系統之CRV™-商標)或在至少一個管子的迴轉具有類似設備之熱轉換裝置中的活塞式流動。在另一個具體實施例中，以選擇幾何式裝置(如管直徑及長度，在裝置範圍內至少一個管子之迴轉)及在入口提供漸進式膨脹及在裝置出口提供收縮等方式維持活塞式流動。漸進式膨脹及收縮可以是同心的或離心的，並可以利用LAD™(大角度擴散器-鄭流體系統之商標)或類似設備或特殊設計至少一個管子之設備提供收縮及膨脹。在該具體實施例中，熱轉換裝置的至少一個管子之直徑典型是從2至36公分，以從10至30公分較佳，以從15至28公分更佳。熱轉換裝置的至少一個管子之長度足以提供足夠的滯留時間，使水解混合物以熱轉換成MAM。將至少一個管子之迴轉設計成具有流暢性，使逆混合降至最低。

並不是企圖限制以上說明熱轉換裝置之設計，因為維持活塞式流動之幾何式熱轉換裝置是本技藝的熟練者的專門技術。在設計熱轉換裝置時考慮的因素包括維持活塞式流動、預期的滯留時間、流甕速度、反應混合物及在熱轉換



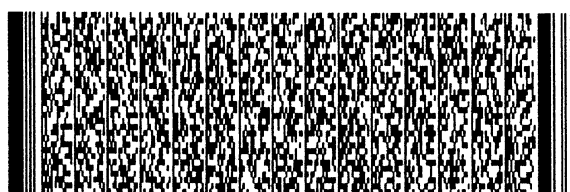
## 五、發明說明 (7)

裝置中的溫度。

本發明的一個具體實施例之熱轉換裝置包括具有活塞式流動之管子7。管子可由任何抗強酸及高溫之材料製成。適合的材料包括Hastelloy B、Hastelloy B-2、Hastelloy B-3、及tantalum合金等，但不限於此。熱轉換裝置之管子長度足以提供預期的滯留時間。

以六種設計特性的至少其中一種維持在熱轉換裝置管子裝的活塞式流動。在圖2中例證部份這些特性。熱轉換裝置管子可以包括具有流暢性之迴轉8(參考圖2)。熱轉換裝置管子可以在熱轉換裝置的開端包括膨脹9，其中膨脹是漸進式的，以便於使進入管子之反應物之逆混合降至最低(參考圖2)。熱轉換裝置管子可以在熱轉換裝置的末端包括收縮10，其中收縮是漸進式的，以便於使排出管子之物質之逆混合降至最低(參考圖2)。可選擇有利於活塞式流動之管子直徑。管子也可以是直的，在此情況下維持活塞式流動。一個以在管子中具有流暢性迴轉及同時維持活塞式流動之替換物是在每一個迴轉具有CRV™。併入任何以上說明的特性之這種設計會降低逆混合及維持在該方法中該點之活塞式流動。因為降低逆混合，故降低熱轉換之產量損失，並因此增加該方法之總產量。熱轉換典型係在從135℃至165℃為範圍之溫度下進行。溫度可在該範圍內改變或維持不變。

碾碎輓反應器的第三部份是碾碎輓反應器之冷凝器。碾碎輓反應器之冷凝器可以是至少一種熱交換器，利用其降

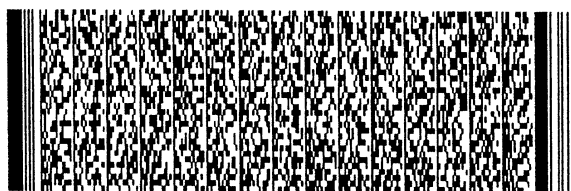


## 五、發明說明 (8)

低在酯化反應之前的碾碎輓反應器混合物之溫度，以避免碾碎輓反應器混合物之降解作用。碾碎輓反應器之冷凝器可以是任何型式之熱交換器，只要其會抵抗上升溫度及在該方法中存在的強酸條件。適合的熱交換器包括板框式、板臂式、螺旋式及漩渦式。適合的建造材料包括 Hastelloy B、Hastelloy B-2、Hastelloy B-3、及 tantalum 合金等，但不限於此。在碾碎輓反應器之冷凝器中的出口溫度典型係以從90°C至110°C為範圍。

在含有碾碎輓反應器之預加熱器及加熱器、熱轉換裝置及碾碎輓反應器之冷凝器之碾碎輓反應器中的滯留時間可根據反應混合物及溫度而改變，但是，其典型係從1分鐘至30分鐘，以3分鐘至20分鐘較佳，以5分鐘至15分鐘更佳。

可持碾碎輓反應器混合物轉移至至少一個反應器中，其中將碾碎輓反應器混合物或與甲醇接觸及以本技藝已知的方法反應，以產生酯化混合物，其包括(但不限於此)主要的MMA、較少量的MAA、MAM、MEMOB、MOB、甲醇、無機酸及MMA/MAA聚合物，或與水接觸及以本技藝已知的方法反應，以產生包括主要MMA之混合物。反應條件不重要，但是，可以在寬廣的範圍內變化。唯一的要求是條件具有溫和性，足以使導致降解產物之副反應不會發生至不可接受的程度。反應典型係在以從85°C至180°C為範圍之溫度下進行。可將溫度維持在定值或在反應期間內改變。酯化反應可以在連續式流動攪拌槽反應器中或在根據先前說明的



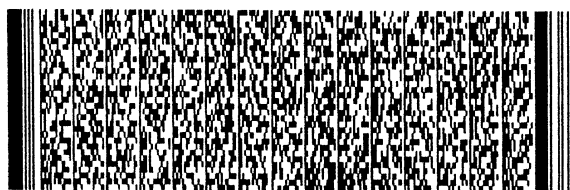
## 五、發明說明 (9)

活塞式流動反應器中進行。可選擇使酯化反應在一或數個反應器中進行。如果使用超過一個以上的反應器時，則可持其平行或依序連結。

將酯化反應器混合物中的MMA及MAA與酯化反應器混合物隔離。可以任何本技藝已知的方法進行該隔離作用。例如，以酯化混合物分離成有機及無機相的方式自酯化反應隔離MMA及MAA。通常有機相將包括大量的MMA及少量的MAA，並且無機相將主要包括硫酸。可利用水鹼性洗液（如氨水溶液、氫氧化鈉、鈣或鉀、碳酸鈣或鈉）或有機胺（如三甲基胺）。水鹼性洗液之鹼性化合物與可溶於水相之MAA形成鹽，加入水鹼性洗液形成的鹽較不溶於有機相。因此，MMA配份朝向於有機相及MAA鹽朝向於水相。可在酯化混合物的分離期間將水鹼性洗液加入有機及無機相中。在這樣的實例中，加入適量的鹼性洗液，使得無機酸相中和及形成MAA鹽。可選擇除去有機相，並在隨後某些點中加入鹼性洗液。

有時會在鹼性洗液之後形成安定的乳濁液。為了促使破壞乳濁液及分離在鹼性水洗液期間形成的水相與有機相，則可將少量的強酸或強酸鹽加入發生分離作用之區域。將該強酸或強酸鹽當成反乳濁劑。適合的強酸或強酸鹽包括硫酸、甲烷磺酸、硫酸氫銨或對甲苯磺酸，但不限於此。以硫酸較佳。加入的強酸或強酸鹽量可以從100 ppm至5,000 ppm為範圍，以200 ppm至1,000 ppm較佳。

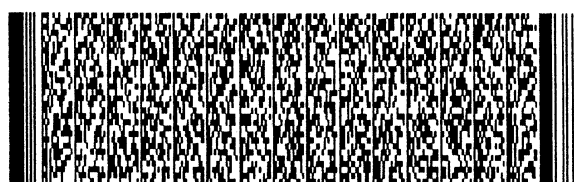
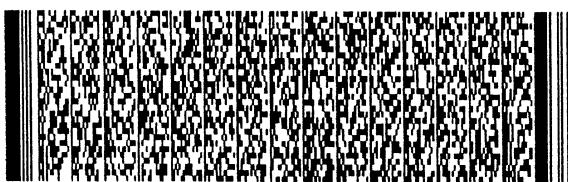
接著可將有機相除去及以本技藝已知的方法（例如，以



## 五、發明說明 (10)

各種蒸餾技術)純化MMA，以提供當最終用途需要適合的純級MMA單體。通常將水相中的MAA鹽再酸化及以已知的方法回收MAA。接著將MAA再循環，供進一步使用。

聚合抑制劑適用於避免在製備MMA的方法期間及貯存與運輸MMA期間之聚合作用。聚合抑制劑包括水溶性或醇溶性聚合抑制劑。適合的實例包括氫靛、4-甲氧基酚、4-乙氧基酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、4-庚氧基酚、氫靛單苄基醚、1,2-二羥基苯、2-甲氧基酚、2,5-二氫氫靛、2,5-二特丁基氫靛、2-乙醯基氫靛、氫靛單苯甲酸酯、1,4-二硫醇苯、1,2-二硫醇苯、2,3,5-二甲基氫靛、4-胺基酚、2-胺基酚、2-N,N-二甲基胺基酚、2-硫醇酚、4-硫醇酚、兒茶酚、單丁基醚、4-乙基胺基酚、2,3-二羥基乙醯苯、焦梧酚、1,2-二甲基醚、2-甲基苯硫酚、特丁基兒茶酚、二特丁硝氧化物、2,2,6,6-四甲基哌啶氧、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧、4-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧、4-二甲基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧、4-乙醯氧-2,2,6,6-四甲垂哌啶氧、2,2,5,5-四甲基哌啶氧、3-胺基-2,2,5,5-四甲基哌啶氧、2,2,5,5-四甲基-1-噁-3-氮雜環戊基-3-氧、2,2,5,5-四甲基-3-哌啶-1-氧-3-羧酸、2,2,3,3,5,5,6,6-八甲基-1,4-二氮雜環己基-1,4-二氧、亞硝基酚酸鈉、銅化合物(如二甲基二硫氨基甲酸銅、二乙基二硫氨基甲酸銅、二丁基二硫氨基甲酸銅、水楊酸銅)、亞甲藍、鐵、吩噻嗪、1,4-苯二胺、N-(1,4-二甲基

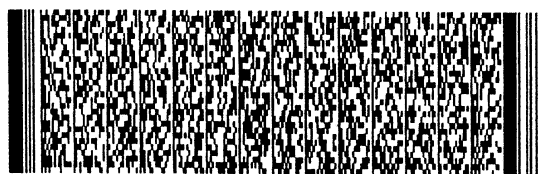


## 五、發明說明 (11)

戊基)-N'-苯基、1,4-苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基、其異構物、二或數個其混合物或一或數個以上與分子氧之混合物，但不限於此。典型係使用以重量計從100 ppm至4,000 ppm之聚合抑制劑量。

本發明的方法最終係依賴MAM酯化成MMA。因此，將HIBAM及SIBAM以熱轉換成MAM是提供高產量之本方法的重點。因此有可能以測量水解反應之後的產量及在本發明的熱轉換之後的產量，並接著以熱轉換之後的產量減去水解反應之後的產量測得本發明方法之效率。水解反應之後的產量是測量HIBAM、SIBAM、MAA及MAM量。熱轉換之後的產量是測量MAA及MAM量。企圖由以下的實施例例證本發明的方法及熱轉換裝置。

關於實施例1-10（比較性實施例），利用圖1之熱轉換裝置進行本發明的方法。利用硫酸將ACH水解成HIBAM、SIBAM、MAM及MAA，並將HIBAM、SIBAM、MAM及MAA送入熱轉換裝置中。在水解反應之後及碾碎輥反應器之後除去樣品。以核磁共振(NMR)進行水解反應及碾碎輥反應器之後之產量分析。在表1中展示NRM結果及整個產量損失。



## 五、發明說明 (12)

表 1

實施例	產量		
	水解	熱轉換	總損失量
1	95.71	91.91	3.80
2	96.32	92.62	3.70
3	96.82	92.73	4.09
4	97.40	91.31	6.09
5	97.88	91.27	6.61
6	97.23	92.46	4.77
7	97.43	91.54	5.89
8	97.22	93.35	3.87
9	98.00	92.46	5.54
10	97.00	91.73	5.27

另外進行15個比較性實施例。總計25個比較性實施例之總產量損失是5.22% +/- 0.26%，具有95%可靠性。接著將MAM以甲醇酯化，並將相分離成有機相及水相，並接著將有機相以蒸餾得到純的MMA。

關於實施例11-20，利用圖2之活塞式流動熱轉換裝置進行本發明的方法。利用硫酸將ACH水解成HIBAM、SIBAM、MAM及MAA，並將HIBAM、SIBAM、MAM及MAA送入熱轉換裝置中。在水解反應之後及碾碎輥反應器之後除去樣品。以核磁共振(NMR)進行水解反應及碾碎輥反應器之後之產量分析。在表2中展示NRM結果及整個產量損失。



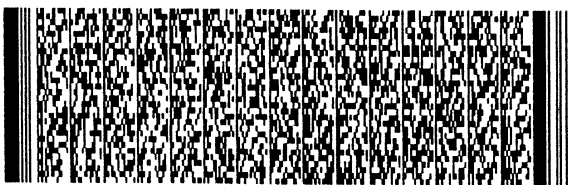
## 五、發明說明 (13)

表 2

實施例	產量		
	水解	熱轉換	總損失量
11	95.73	92.06	3.67
12	96.28	92.82	3.46
13	96.10	92.10	4.00
14	96.97	93.60	3.37
15	97.86	92.54	5.32
16	96.70	93.98	2.72
17	99.00	92.45	6.55
18	98.55	94.49	4.06
19	97.88	93.84	4.04
20	98.16	93.67	4.49

另外進行15個比較性實施例。總計25個比較性實施例之純產量損失是4.57% +/- 0.28%，具有95%可靠性。接著將MAM以甲醇酯化，並將相分離成有機相及水相，並接著將有機相以蒸餾得到純的MMA。

以上的結果顯示利用本發明方法中的活塞式流動熱轉換裝置會使總產量增加0.65% +/- 0.38%，具有95%可靠性。典型的工廠每年可以產生超過100百萬磅。根據生產速度而定，自本發明的方法增加的產量會使得工廠每年增加650,000磅的產物。



圖式簡單說明



## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸之高產量製造方法及裝置)

本發明係關於一種製備選自甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯之單體的方法，其包括：

(A) 在硫酸存在下水解丙酮合氰化氫，以產生含有 $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之水解混合物；

(B) 將該水解混合物饋入碾碎輥反應器，熱轉換在該碾碎輥反應器中的水解混合物，成為含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之碾碎輥反應器混合物，該碾碎輥反應器具有足夠之滯留時間以產製含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之該碾碎輥反應器混合物；

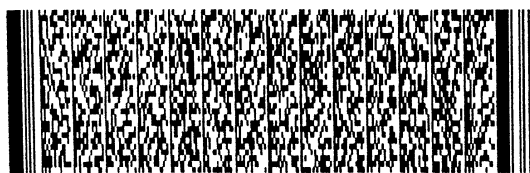
(C) 將該碾碎輥反應器混合物與選自甲醇及水之物質在至少一個反應器中反應，以產生含有選自甲基丙烯酸

## 英文發明摘要 (發明之名稱：APPARATUS AND PROCESS FOR THE HIGH YIELD PRODUCTION OF METHYL METHACRYLATE OR METHACRYLIC ACID)

This invention relates to a process for preparing a monomer selected from methacrylic acid and methyl methacrylate, comprising:

(A) hydrolyzing acetone cyanohydrin in the presence of sulfuric acid to produce a hydrolysis mixture comprising  $\alpha$ -hydroxyisobutyramide,  $\alpha$ -sulfatoisobutyramide, 2-methacrylamide and methacrylic acid;

(B) feeding said hydrolysis mixture to a cracker reactor, thermally converting said



四、中文發明摘要 (發明之名稱：甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸之高產量製造方法及裝置)

及甲基丙烯酸甲酯之單體的反應器混合物；  
其特徵在於：

活塞式流動係維持於該碾碎輥反應器中，及關於一種包含至少一個具有維持活塞式流動之裝置之管子的熱轉換裝置。

英文發明摘要 (發明之名稱：APPARATUS AND PROCESS FOR THE HIGH YIELD PRODUCTION OF METHYL METHACRYLATE OR METHACRYLIC ACID)

hydrolysis mixture in said cracker reactor to a cracker reactor mixture comprising 2-methacrylamide and methacrylic acid, said cracker reactor having the necessary retention time to produce said cracker reactor mixture comprising 2-methacrylamide and methacrylic acid, withdrawing said cracker reactor mixture from said cracker reactor;

(C) reacting said cracker reactor mixture in at least one reactor with a material selected from

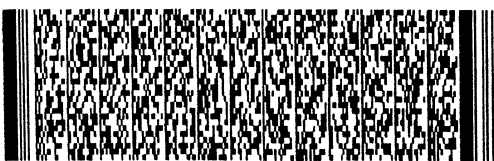


四、中文發明摘要 (發明之名稱：甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸之高產量製造方法及裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：APPARATUS AND PROCESS FOR THE HIGH YIELD PRODUCTION OF METHYL METHACRYLATE OR METHACRYLIC ACID)

methanol and water to produce a reaction mixture containing a monomer selected from methacrylic acid and methyl methacrylate; characterized in that:

plug flow is maintained in said cracker reactor, and to a thermal conversion apparatus comprising at one pipe with means for maintaining plug flow.



## 六、申請專利範圍

1. 一種製備選自甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯之單體的方法，其包括：

(A) 在硫酸存在下水解丙酮合氰化氫，以產生含有 $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之水解混合物；

(B) 將該水解混合物饋入碾碎輥反應器，熱轉換在該碾碎輥反應器中的水解混合物，成為含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之碾碎輥反應器混合物，該碾碎輥反應器具有足夠之滯留時間以產製含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之該碾碎輥反應器混合物；

(C) 將該碾碎輥反應器混合物與選自甲醇及水之物質在至少一個反應器中反應，以產生含有選自甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯之單體的反應混合物；

其特徵在於：

活塞式流動係維持於該碾碎輥反應器中。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其在(C)之後進一步包含步驟(D)，即自反應混合物以相分離出含有甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸之有機流及含有硫酸之無機流。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其進一步包含分離及純化來自有機流之甲基丙烯酸甲酯。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中將水鹼性洗液在分離步驟(D)期間加入反應混合物中。

5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中也將反乳濁劑在分離步驟(D)期間加入反應混合物中。



## 六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中反乳濁劑是一種酸性物質。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水解反應是在至少一個水解反應器中進行。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水解反應是在三個水解反應器中進行。

9. 一種製備包含2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物之方法，其包括：

將含有 $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物饋入碾碎輥反應器中；

將於該碾碎輥反應器中之該含有 $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物熱轉化為含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之碾碎輥反應器混合物，該碾碎輥反應器具有足夠之滯留時間以產製含有2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之該碾碎輥反應器混合物；

自該碾碎輥反應器撤出該碾碎輥反應器混合物；

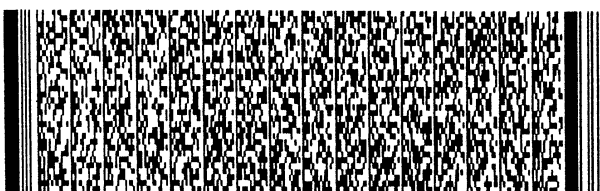
其特徵在於：

活塞式流動係維持於該碾碎輥反應器中。

10. 一種製備包含2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物之方法，其包括：

提供一種熱轉換裝置；

將含有 $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物饋入該熱轉換裝置中；



## 六、申請專利範圍

將於該熱轉換裝置中之該含有  $\alpha$ -羥基異丁醯胺、 $\alpha$ -硫酸根異丁醯胺、2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之混合物熱轉換成為包含2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之反應器混合物，該熱轉換裝置具有足夠之滯留時間以產製包含2-甲基丙烯醯胺及甲基丙烯酸之該反應器混合物；

自該熱轉換裝置撤出該反應器混合物；

其特徵在於：

該熱轉換裝置包括至少一個具有維持活塞式流動之裝置之管子，且

活塞式流動係維持於該熱轉換裝置中。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於該至少一個管子是直線縱長。

12. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於該至少一個管子具有至少一個迴轉，且至少一個迴轉具有鄭旋轉翼(Cheng Rotation Vane)。

13. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於以在至少一個管子中的迴轉維持至少部份的活塞式流動，而該迴轉具有流暢性。

14. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於以在熱轉換裝置開端處之膨脹維持至少部份的活塞式流動，其中該膨脹是漸進式，以便於使進入至少一個管子之反應物的逆混合降至最低。

15. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於以在熱轉換裝置末端處之收縮維持至少部份的活塞式流動，



## 六、申請專利範圍

其中該收縮是漸進式，以便於使排出至少一個管子之反應物及產物的逆混合降至最低。

16. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵另在於以選擇管子直徑維持至少部份的活塞式流動。

17. 一種熱轉換裝置，其包含至少一個具有維持活塞式流動之裝置之管子，其特徵在於：

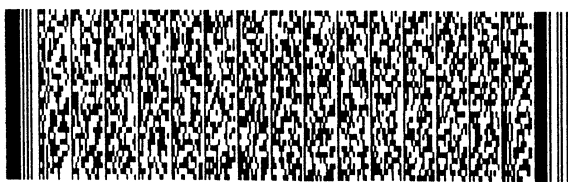
以在至少一個管子中的迴轉維持至少部份的活塞式流動，而該迴轉具有流暢性。

18. 一種熱轉換裝置，其包含至少一個具有維持活塞式流動之裝置之管子，其特徵在於：

以在熱轉換裝置開端處之膨脹維持至少部份的活塞式流動，其中該膨脹是漸進式，以便於使進入至少一個管子之反應物的逆混合降至最低。

19. 一種熱轉換裝置，其包含至少一個具有維持活塞式流動之裝置之管子，其特徵在於：

以在熱轉換裝置末端處之收縮維持至少部份的活塞式流動，其中該收縮是漸進式，以便於使排出至少一個管子之反應物及產物的逆混合降至最低。



圖式

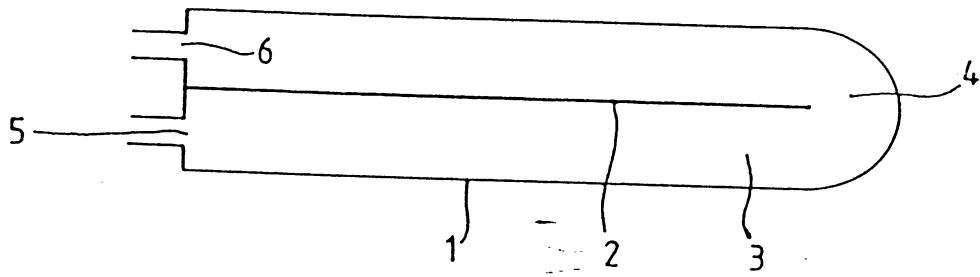


圖 1.

圖式

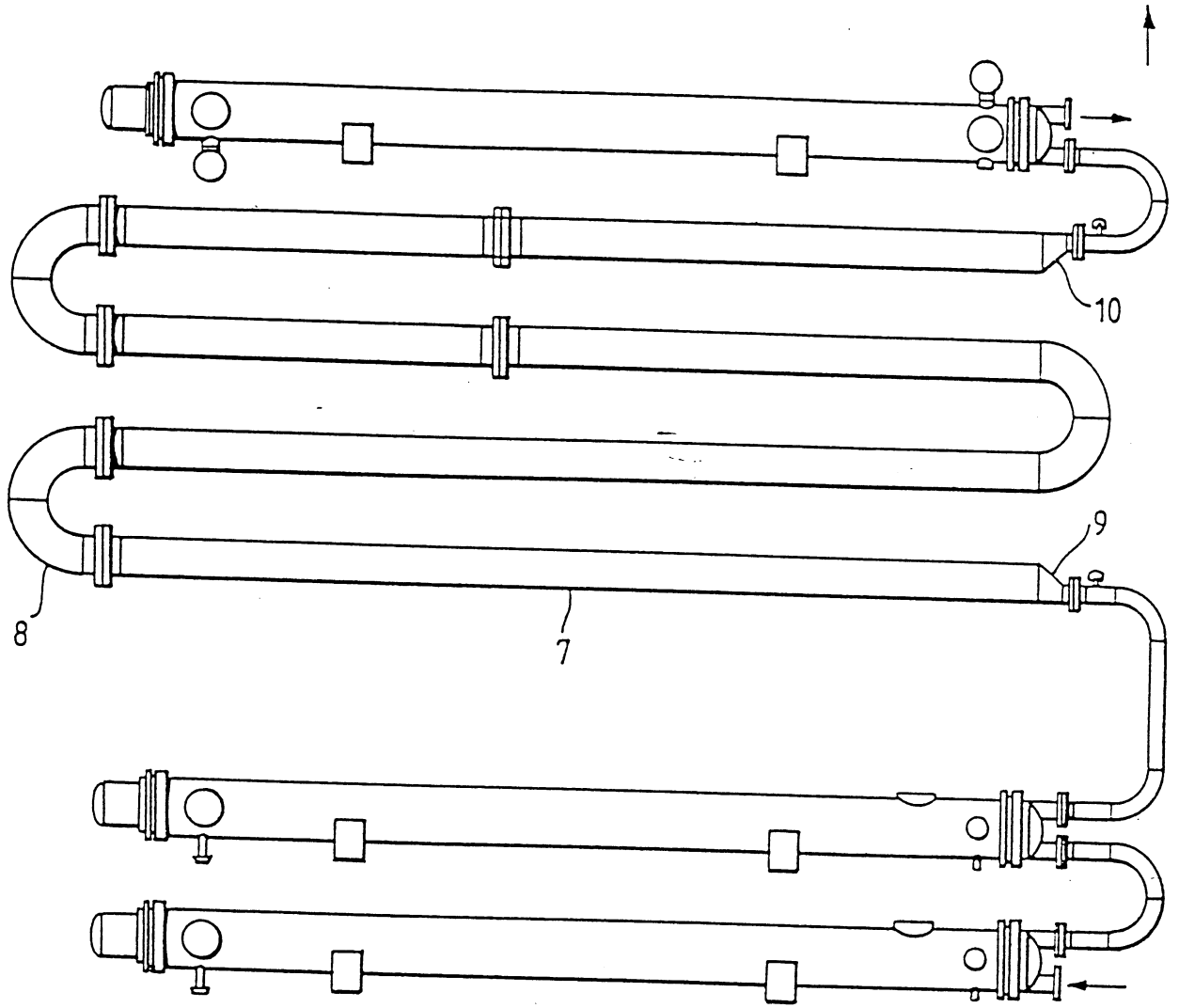


圖 2.