90. 4.

申請日期	87 年 7 月 6 日
案號	87110903
類別	

A4
C4

482757

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	甲基丙烯酸甲酯之製造方法
	英文	
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	(1) 岡本裕重 (2) 後藤英明
	國籍	(1) 日本　　(2) 日本
	住、居所	(1) 日本國岡山縣岡山市大福三六五－八 (2) 日本國岡山縣倉敷市笹沖四八八－七
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國籍	(1) 日本
	住、居所（事務所）	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代表人姓名	(1) 山本一元

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

日本	1997 年 7 月 8 日	9-181964	☑有主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

技術領域

本發明爲關於甲基丙烯酸甲酯之製造方法。更詳言之，本發明爲關於甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其包含令異丁烯及第三丁醇所組成群中選出至少一種起始物質，於吸觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，取得含異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體（ａ），並將氣體（ａ），及含有液狀異丁烯醛氣體和液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ），分別導入脫水塔之下部及上部，令流下之液狀混合物（Ｉ）與氣體（ａ）於脫水塔中對流接觸，取得含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ），並且將脫水混合氣體（ｂ），及含有液狀異丁烯醛和液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ），分別導入吸收塔之下部及上部，令流下之液狀混合物（ＩＩ）與脫水混合氣體（ｂ）於吸收塔中對流接觸，使得脫水混合氣體（ｂ）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量被混合物（ＩＩ）所吸收，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ），並且將液狀混合物（ＩＩＩ）導入反應器中，於反應器內，令液狀混合物（ＩＩＩ）所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於鈀系觸媒存在下，與甲醇及分子狀氧氣進行氧化性酯化反應。

依據本發明，可將含有比先前法更高濃度之異丁烯醛之液狀混合物導入反應器，且可有效率地造甲基丙烯酸甲酯。又，於本發明中，可使用經由該氧化性酯化反應所得之該反志混合物中分離所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

醇之液狀混合物（ＩＶ），作爲分別導入脫水塔及吸收塔之該液狀混合物（Ｉ）及（ＩＩ）所組成群中選出之至少一種液狀混合物。因此，於本發明中，若經由將上述液狀混合物（ＩＶ），由該氧化性酯化反應物中分離，再利用使用作爲液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ），連續地製造甲基丙烯酸甲酯，則甲醇之使用量較先前法減少，且不需要先前法所必須之分離回收甲醇所用之設備，故可大幅削減製造甲基丙烯酸甲酯所需之費用。同時，因爲可迴避上述分離回收甲醇所用之設備所造成之相關連之麻煩，故可安定地製造甲基丙烯酸甲酯。

先前技術

製造工業性有用化合物甲基丙烯酸甲酯之方法，以令異丁烯和第三丁醇所選出之至少一種起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，製造異丁烯醛，並將所得之異丁烯醛於觸媒存在下進行氣相接觸氧化，製造甲基丙烯酸，且將所得之甲基丙烯酸再轉換成甲基丙烯酸甲酯之稱爲直酸法（via methacrhylic acid process）之方法已被工業化。

另一方面，近年，致力研究令異丁烯醛於觸媒存在下，與甲醇（ＭｅＯＨ）及分子狀氧氣進行氧化性酯化反應，由異丁烯醛（ＭＬ）直接生成甲基丙烯酸甲酯（ＭＭＡ），製造甲基丙烯酸甲酯（ＭＭＡ）之新穎方法〔以下，將其稱爲直變法（direct ML-to-MMA process）。又，將上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(　　)

述氧化性酯化反應稱直變反應（direct ML-to-MMA synthesis reaction）〕。

此製造方法（直變法）爲將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物供給至反應器，並且於分子狀氧氣存在下，使用鈀系觸媒進行反應，但此鈀系觸媒易受到反應系中所含之水分而阻礙其活性。因此，於直變法中，爲了提高甲基丙烯酸甲酯之生產性，並非僅提高上述液狀混合物中之異丁烯醛濃度，而爲必須將上述液狀混合物中之水分含量儘可能減少。

但是，現在之異丁烯醛，爲令如上述之異丁烯和第三丁醇所選出之至少一個起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應（將此反應稱爲異丁烯醛合成反應）而製造，此異丁烯醛除了副產物以外，亦含有相當份量之水分。此水分爲來自異丁烯醛合成反應所生成之水、使用作爲反應稀釋劑之水蒸氣、及將第三丁醇使用作爲原料時之第三丁醇的脫水反應生成水、和經由所用之第三丁醇之製造方法之第三丁醇中所含之共沸水。因此，若不進行任何一種脫水處理令異丁烯醛之水分含量減少，則無法經由直變法有效率的製造甲基丙烯酸甲酯。

如上述，經由氣相接觸氧化反應所取得之異丁烯醛，通常爲以含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體型式取得，但爲了由此類氣體，取得水含量低之異丁烯醛，則首先爲將上述氣體之水分含量減少，且其次令此氣體中所含之異丁烯醛，以含有液狀異丁烯醛之液狀混合物型式予以分離回

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(4)

收。尙，含有異丁烯醛及水分之氣體，以一般已知之乾燥劑，例如矽石－氧化鋁、沸石、氯化鈣等予以處理之方法，除了上述乾燥劑之脫水能力低以外，加上因爲異丁烯醛於上述乾燥劑表面進行聚合，故無法成爲工業性方法。

關於將其製造工程中進行降低異丁烯醛之水分含量之方法，作爲取得水分量含量低之異丁烯醛之手段，已提案出許多種。

例如，於特開昭４９－９２００７號公報中，揭示令有異丁烯醛及水蒸氣之氣體中之異丁烯醛氣體被醇類所吸收，其次，將所得之含有液狀異丁烯醛及液狀醇之液狀混合物，進行使用水作爲萃取劑之萃取蒸餾，將異丁烯醛分離回收之方法。但是，於此方法中，因爲使用水作爲萃取劑，故所分離回數之異丁烯醛實際上爲異丁烯醛與水之共沸混合物〔共沸點６３．６℃，異丁烯醛／水：１００／７．９（重量比）〕，故不可能將水分含量降低至低於異丁烯醛／水共沸混合物之水分含量。又，於美國專利第２，５１４，９６６號說明書中，雖然揭示令含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體中之異丁烯醛氣體被水所吸收，回收之方法，但於上述同樣之理由下，不可能將水分含量降低至低於異丁烯醛／水共沸混合物之水分含量。

於特開昭５５－１９２１３號公報中，揭示使用烷基萘類等之高沸點有機化合物作爲溶劑，並經由以此溶劑吸收含／有及水分之氣體中之異丁烯醛，將異丁烯醛分離回收之方法。但是，於此辺法中，因爲在將異丁烯醛與上述

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

溶劑分離時，令兩者混合物保持於加熱狀態，故易令異丁烯醛聚合，使得異丁烯醛之損失顯著。

於特開昭56－87530號公報（對應於美國專利第4，329，513號）中，揭示令丙烯、異丁烯及第三丁醇所選出之至少一種起始物質進行氣相接觸氧化所取得之含有不飽和醛及水蒸氣之氣體脫水之方法，爲由脫水塔下部供給上述含不飽和醛及水蒸氣之氣體，並且供給可在脫水塔上部幾乎完全氣化份量之甲醇，於脫水塔中令上述氣體與甲醇對流接觸，令上述氣體脫水作爲脫水含不飽和醛氣體，並且將脫水塔不飽和醛氣體與液狀甲醇導入吸收塔，令不飽和醛被液狀甲醇所吸收，並且將不飽和醛以含有液狀不飽和醛及液狀甲醇之液狀混合物型式予以回數之方法。

但是，此方法因爲在脫水塔、吸收塔兩者，於含有不飽和醛（異丁烯醛）氣體之氣體中添加甲醇，故使得不飽和醛（異丁烯醛）被稀釋，且吸收塔出口所得之含有液狀不飽和醛及液狀甲醇之液狀混合物的不飽和醛（異丁烯醛）含量至多僅爲18重量%。相對地，經由直變法工業性製造甲基丙烯酸甲酯所用之原料，以異丁烯醛含量爲25重量%以上，且異丁烯醛／甲醇重量比爲0.33以上之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物爲較佳。即，於特開昭56－87530號公報之方法中，即使可降低含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物的水分含量，亦具有無法經由直變法令異丁烯醛含量到達提高甲基丙烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(　　)

酸甲酯生產性之充分程度之問題。

於特開昭５６－８７５３０號公報之方法中，爲了提高所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物的異丁烯醛含量，可將吸收塔中所取得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物，供給至蒸餾塔並且濃縮。但是，於此方法中，僅取得異丁烯醛及甲醇之共沸混合物〔共沸點５８．０℃，異丁烯醛／甲醇＝７２．２／２７．７（重量比）〕，並無法將異丁烯醛含量提高至更高。並且於此操作中，因爲需要蒸餾塔，故除了令用以製造甲基丙烯酸甲酯之工程變長以外，再加上亦擔心蒸餾塔中之由異丁烯醛聚合所發生之麻煩而妨礙甲基丙烯酸甲酯之安定製造。

又，於依據特開昭５６－８７５３０號公報中記載之直變法合成甲基丙烯酸甲酯之過程中，使用較直變反應所消耗量遠爲過量之甲醇。令甲醇量過剩之理由爲，因於脫水塔中將含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體脫水，並且於吸收塔中令異丁烯醛被甲醇所吸收，乃必須相當份量之甲醇。因此，必須將大量未反應之甲醇，由生成之甲基丙烯酸甲酯中分離，再利用，使得能量消耗量變成過大。另一方面，經由直變法合成甲基丙烯酸甲酯之過程中，若令甲醇之使用量減少，則具有易令直變反應中之異丁烯醛轉換率及甲基丙烯酸甲酯選擇性降低之問題。

另一方面，於取得含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體之脫水及異丁烯醛氣體之吸收中所使用之甲醇之方法，已提案

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

依據如下述之方法，將直變反應所得之反應混合物中分離取得之甲醇，再利用於脫水塔及吸收塔。

首先，如特開昭５８－１５７７４０號公報中之記載，將上述直變反應所取得之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物供給至蒸餾塔，並由此蒸餾塔底取得含有液狀甲基丙烯酸甲酯及未反應液狀甲醇之液狀混合物，由塔頂或培上部段取得含有未反應液狀異丁烯醛及朱反應液狀甲醇之液狀混合物。於此方法中，上述含有未反應液狀異丁烯醛及未反應液狀甲醇之液狀混合物爲於直變反應器中被再利用。

其次，由上述含有液狀甲基丙烯酸甲酯及未反應液狀甲醇之液狀混合物中取得甲醇。其所用方法已提示出特開昭５７－９７３９號公報（對應於美國專利第４，５１８，４６２號）及特開昭５７－９７４０號公報記載之方法。即，將上述含有液狀甲基丙烯酸甲酯及未反應液狀甲醇之液狀混合物，與碳數６－８個之飽和烴共同供給至第一蒸餾塔，令實質上未反應液狀甲醇之全量與碳數６～８個之飽和烴共沸，並且由塔頂以共沸混合物型式餾出。其次，將上述共沸混合物以層分離槽進行層分離，並且將上層所分離之主要由碳數６～８個之飽和烴所構成之層，再利用供給至第一蒸餾塔，且將下層所分離之主要由甲醇所構成之層供給至第二蒸餾塔，進行蒸餾，並且經由塔底抽出甲醇，則可取得脫水及吸收中所用之甲醇。再由此第二蒸餾塔之塔頂，將碳數６～８個之飽和烴、及與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(　)

其共沸之部分甲醇，共同回收再度於層分離槽中再利用。但是，若將此方法與上述特開昭５８－１５７７４０號公報記載之方法組合，則合計以三個蒸餾塔進行蒸餾操作，且加上必須組合層分離操作，具有包含複數的再利用工程，且全部工程爲複雜且冗長之缺點。

又，上述之方法，雖於上述第一蒸餾塔中供給碳數６～８個之飽和烴及含有液狀甲基丙烯酸甲酯和未反應液狀甲醇之液狀混合物，但此時必須令上述飽和烴爲比上述液狀混合物供給段實質上僅存在於更上方地，控制上飽和烴之塔內存在量，上述液狀混合物之供給量、蒸餾塔之操作溫度、加熱量、由塔頂及塔底之抽出量等。上述飽和烴若比上述液狀混合物之供給段存在於更下方，則於上述第一蒸餾塔所供給之上述液狀混合物中所含之水分爲與上述飽和烴共沸餾出，並且混入所分離回收之甲醇中，故令分離回收之甲醇中的水分含量超過重量％。若將如此含水量高之甲醇供給至脫水塔及吸收塔，則因爲由吸收塔所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物的水量增加，改變成不適於作爲直變反應用之原料。

再者，於上述第一蒸餾塔之運轉條件變動時，及以如運轉開始／停止時之非恆定運轉時，若令上述飽和烴爲上述第一蒸餾塔中，由上述液狀混合物之供給部流下至底部爲止之層部區域，則因爲上述飽和烴爲上述液狀混合物中所含之副生成聚合物及上述第一蒸餾塔內生成之聚合物的貧溶劑，故令此些聚合物析出，堵塞上述第一蒸餾塔之棚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(　　)

段和配管等，且甚而使蒸餾塔不可能繼續運轉。

另一方面，爲了取得上述含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體脫水及異丁烯醛氣體之吸收中所使用之甲醇，由上述直變反應所得之反應混合物（含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇）進行甲醇之分離操作之各蒸餾塔內，即運用特開昭５８－１５７７４０號公報記載之方法，分離上述反應混合物，並且於取得含有未反應液狀異丁烯醛及未反應液狀甲醇之液狀混合物之蒸餾塔內；及運用特開昭５７－９７３９號公報及特開昭５７－９７４０號公報記載之方法之第一及第二蒸餾塔內；因爲存在沸點較接近之複數共沸系，故亦具有難令此些蒸餾塔安定運轉之問題。即，運用特開昭５８－１５７７４０號公報之方法，分離上述反應混合物，取得含有未反應液狀異丁烯醛及未反應液狀甲醇之液狀混合物之蒸餾塔內，存在如下之共沸系。

＜括弧內之溫度爲表示共沸點＞

甲醇／丙酮（５５．５℃）、

異丁烯醛／甲醇（５８．０℃）、

水／異丁烯醛（６３．６℃）、

甲基丙烯酸甲酯／甲醇（６４．５℃）、

甲基丙烯酸甲酯／水（８３．０℃）、及

甲基丙烯酸／水（９９．３℃）。

又，於特開昭５７－９７３９號公報及特開昭５７－

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(10)

９７４０號公報記載之方法中，於使用正己烷作爲飽和烴之情形中，於上述第一蒸餾塔內，上述液狀混合物中之主成分所相關之共沸系，爲存如下物質。（括弧內之溫度爲表示共沸點）

正乙烷／甲醇（４９．９℃）、

水／正己烷（６１．６℃）、

甲基丙烯酸甲酯／甲醇）６４．５℃）、

甲基丙烯酸甲酯／水）８３．０℃）、及

甲基丙烯酸／水（９３．３）。

又，於上述第二蒸餾塔內，上述甲醇層中之主成分所相關之共沸系，爲存在如下物質。（括弧內之溫度爲表示共沸點）

正己烷／甲醇（４９．２℃）、及水／正己烷（６１．６℃）。

再者，於此些蒸餾塔中，副產物等微量成分所相關之共沸系，具有存在如下物質之可能性。（括弧內爲表示共沸點）

異丁烯醛／正己烷（５６．１℃）

水／異丁醛（６４．３℃）、

甲醇／異丁醛（６２．７℃）、

水／異丁烯醛（６３．６℃）、

異丁酸甲酯／甲醇（６４．０℃）、及

水／異丁酸甲酯（７７．７℃）。

因此，蒸餾塔內之條件，例如蒸餾塔內之溫度若變化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1　)

數度℃，則令餾出液之組成產生變化，故蒸餾塔之安定運轉困難。又經由與成分之共沸而於再循環系內混入蓄積上述之微量成分，故令餾出液之組成產生變化，且令蒸餾塔之安定運轉亦變爲困難。例如於特開昭５７－９７３９號及特開昭５７－９７４０號之方法中，來自第一蒸餾塔之微量的異丁烯醛若與正己烷共沸、混入層分離槽中，則令層分離層所得之上層液及下層液之組成產生變化，且因異丁烯醛於層分離槽中蓄積，故隨著時間而使得上層液及下層液之組成變化擴大。其結果，蒸餾塔難以安定運轉。

於如上述之理由下，若於含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體之脫水及異丁烯醛氣體之吸收中僅使用甲醇，且欲取得異丁烯醛濃度高水分含量之適合作爲直變反應原料之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物，則必須使用大量之甲醇，除了令甲基丙烯酸甲酯之製造工業複雜且冗長之外，加上因爲令甲基丙烯酸甲酯製造工廠難以安定運轉，故直變法於工業性實施上具有困難點。

發明之概要

於此類狀況下，本發明者等對於令含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體（ａ），使用脫水塔及其後之吸收塔進行處理，調製成水分含量低、且含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物，並將其導入氧化性酯化反應器進行上述之氧化性酯化（直變）反應、製造出甲基丙烯酸甲酯之方法，進行致力研究並且欲開發可取得不僅水分含量低且異

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(12)

丁烯醛含量高之異丁烯醛／甲醇液狀混合物，並且可有效率且安定製造出所欲之甲基丙烯酸甲酯之改良方法。其結果，意外地發現經由令上述氣體（ａ）、及含有液狀異丁烯醛和液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）分別導入脫水塔之下部及上部，使得液狀混合物（Ｉ）與氣體（ａ）對流接觸，則可取得含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ），並且將脫水混合氣體（ｂ）、及含有液狀異丁烯醛和液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ）分別導入吸收塔之下部及上部，使得脫水混合氣體（ｂ）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量被液狀混合物（ＩＩ）所吸收，則可由吸收塔取得異丁烯醛含量高，且水分含量低之作爲上述直變反應原料之優異合適的含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ），將其導入反應器、進行上述直變反應，則可有效率地製造出甲基丙烯酸甲酯。再者又意外地發現，將上述直變反應所得之反應混合物分離所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ），再循環使用作爲上述液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ），則可不需要先前法所用之僅分離出甲醇並且再循環利用之設備，因而解決前述之甲醇分離再利用設備所造成之相關連之麻煩，並且使得甲基丙烯酸甲酯之安定性製造變爲可能，且因此完成本發明。

因此，本發明之主要目的爲提供可令異丁烯醛濃度高，且水分含量低之作爲直變反應原料之優點合適的含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物，供給至氧化性酯化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（3 ）

反應器，並且可有效率且安定地製造甲基丙烯酸甲酯之方法。

本發明之上述及其他各目的，各特徵及各利益，將由參照所附圖面而描述之下列的詳細說明及申請專利範圍所闡明。

圖面之簡單說明

圖1爲示出用以實施本發明方法之系統之一例的概略圖；

圖2爲示出先前方法所使用之由直變反應所得之反應混合物，分離回收甲醇、再利用，而連續進行直變反應之系統之一例的概略圖；

圖3爲示出本發明中可使用之由直變反應所得之反應混合物分離出異丁烯醛及甲醇，並且取得液狀混合物（ＩＶ）所用之分離塔之一例的概略圖。

符號之說明

A	急冷塔
B	脫水塔
C	吸收塔
D	直變反應器
E	未反應異丁烯醛分離塔
F	未反應甲醇分離塔
G	層分離槽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(14)

H	未反應甲醇回收塔
J	來自直變反應所得之反應混合物之異丁烯醛及甲醇的分離塔
1	含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體[氣體(a)]
2,2´	驟冷水
3	廢水
4	以急冷塔冷卻之部分性脫水之含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體
5	含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物(I)[其可爲由直變反應所得之反應混合物所分離之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇狀之液狀混合物(IV)]
6	分離水
7	含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體(b)
8	含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物(III)(被附予直變反應)
9	含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物(II)[其可爲由直變反應所得之反應混合物所分離之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物(IV)]
10	通氣氣體
11	分子狀氧氣(氧氣或含氧氣體)
12	通氣氣體
13	經由直經反應所取得之反應混合物
14	含有液狀甲基丙烯酸甲酯及液狀甲醇之液狀混合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(15)

15 低沸點副產物

16 含有回收液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物

17 粗製甲基丙烯酸甲酯

18 由甲醇/碳數6~8個之飽和烴所構成之共沸混合物

19 碳數6~8個之飽和烴

20 層分離上層輕液之主要由碳數6~8個之飽和烴所構之再利用液

21 層分離下層重液之主要由甲醇所構成之層

22 回收甲醇

23 甲醇/碳數6~8個飽和烴共沸混合物

24 含有液狀甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物

25 含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物(IV)

發明之詳細說明

若依據本發明，則爲提供甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其包含

（1）令異丁烯及第三丁醇所組成群中選出至少一種起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，取得含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體（a），

（2）令氣體（a）導入脫水塔之下部，且令含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（I）導入脫水塔之上部，使得流下之液狀混合物（I）與氣體（a）於脫水塔中對流接觸，令液狀混合物（I）氣化並且產生含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之混合氣體（I'），且令氣體（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）

a）中所含之水蒸氣凝縮，並將生成之凝縮水由脫水塔底部抽出，將氣體（a）脫水，另一方面，令氣體（a）6脫水所得之脫水含異丁烯醛氣體（a´）與混合氣體（I´），共同以含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水塔混合氣體（b）型式，由脫水塔最上部抽出，

（3）將脫水混合氣體（b）導入吸收塔之下部，並且將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（II），以吸收塔混合氣體（b）中之異丁烯醛及甲醇氣體之車性全量之充分份量，導入吸收塔之上部，使得流下之液狀混合物（II）與脫水塔混合氣體（b）於吸收塔中對流接觸，令脫水混合氣體（b）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量之充分份量，導入吸收塔之上部，使得流下之液狀混合物（II）與脫水與混合氣體（b）於吸收塔中對流接觸，令脫水混合氣體（b）中之異丁烯醛及甲醇氣體及甲醇氣體之實質性全量被液狀混合物（II）所吸收，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（III），並且吸收塔底部抽出液狀混合物（III），

（4）將抽出之液狀混合物（III）導入氧化性酯化反應器，且經由令反應器中液狀混合物（III）所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒之存在下，進行氧化性酯化反應，則可製造含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物型式之異丁烯醛。

其次，爲了輕易理解本發明，首先列舉本發明之各基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（7 ）

本性特徵及較佳之態樣。

1．一種甲基丙烯酸甲酯之製造方塗，其爲包含

（1）令異丁烯及第三丁醇所組成群中選出至少一種起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，取得含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體（a），

（2）令氣體（a）導入脫水塔之下部，且令含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（I）導入脫水塔之上部，使得流下之液狀混合物（I）與氣體（a）於脫水塔中對流接觸，令液狀混合物（I）氣化並且產生含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之混合氣體（I´），且令氣體（a）中所含之水蒸氣凝縮，並將生成之凝縮水由脫水塔底部抽出，將氣體（a）脫水，另一方面，令氣體（a）6脫水所得之脫水含異丁烯醛氣體（a´）與混合氣體（I´），共同以含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水塔混合氣體（b）型式，由脫水塔最上部抽出，

（3）將脫水混合氣體（b）導入吸收塔之下部，並且將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（II），以吸收塔混合氣體（b）中之異丁烯醛及甲醇氣體之實質性全量之充分份量，導入吸收塔之上部，使得流下之液狀混合物（II）與脫水塔混合氣體（b）於吸收塔中對流接觸，令脫水混合氣體（b）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量被液狀混合物（II）所吸收，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（III），並且吸收塔底部抽出液狀混合物（III），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（18）

（４）將抽出之液狀混合物（ＩＩＩ）導入氧化性酯化反應器，且經由令反應器中液狀混合物（ＩＩＩ）所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒之存在下，進行氧化性酯化反應，則可製造含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物型式之甲基丙烯酸甲酯。

２．如前項１中記載之方塗，其特徵爲液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ）爲經由氧化性酯化反應所取得，由反應混合物分離所取得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）。

３．如前述１或２中記載之方法，其特徵爲脫水塔內之液狀混合物（Ｉ）及氣體（ａ）之對流接觸，爲在溫度爲１０～６０℃、壓力爲０．２～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之條件下進行。

４．如前項１～３任一項記載之方法，其特徵爲吸收塔內之液狀混合物（ＩＩ）及脫水混合氣體（ｂ）之對流接觸，爲在溫度爲－２５～１０℃、壓力爲０．２～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之條件下進行。

５．如前項１～４任一項記載之方法，其特徵爲脫水塔中液狀混合物（Ｉ）之供給量，相對於氣體（ａ）１Ｎｍ^3（Ｎｍ^{3}爲表示在標準條件０℃，１氣壓下測定之ｍ^{3}值）爲１０～５００克。

６．如前項１～５任一項記載之方法，其特徵爲吸收塔中液狀混合物（ＩＩ）之供給量，相對於氣體（ｂ）１

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（9）

Nm³（Nm³爲表示在標準條件0℃，1氣壓下測定之m³值）爲50～1000克。

7．如前項1～6任一項記載之方法，其特徵爲液狀混合物（I）中之液狀異丁烯醛及液狀甲醇之含量，相對於液狀混合物（I）分別爲5～60重量%及40～95重量%，液狀混合物（II）中之液狀異丁烯醛及液狀甲醇之含量，相對於液狀混合物（II）分別爲5～60重量%及40～95重量%。

8．如前項2～7任一項記載之方法，其特徵爲該液狀混合物（IV）爲再含有相對於該液狀混合物（IV）不超過25重量%份量之甲基丙烯酸甲酯。

9．如前項1～8任一項記載之方法，其特徵爲液狀混合物（III）中之液狀異丁烯醛含量，相對於液狀混合物（III）爲25～69重量%，且液狀混合物（III）中之液狀異丁烯醛，相對於液狀甲醇之重量比爲0.33～2.2。

以下，詳細斜述本發明。

首先，於以下示出關於液狀混合物（I）、（II）、（III）及（IV）之定義。

液狀混合物（I）：於本發明之方法中，供給至脫水塔之上部，令含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（a）脫水所用之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物。此液狀混合物（I）可爲下述之液狀混合物（IV）。

液狀混合物（II）：於本發明之方法中，供給至吸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(20)

收塔之上部，令脫水混合氣體（ｂ）中之異丁烯醛及甲醇氣體之實質性全量被吸收而使用之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物。此液狀混合物（ＩＩ）可爲下述之液狀混合物（ＩＶ）。

液狀混合物（ＩＩＩ）：於本發明之方法中，經由在吸收塔中令脫水混合氣體（ｂ）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量，被上述含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ）所吸收而取得，並且由吸收塔底部抽出後，使用作爲上述氧化性酯化（直變）反應之原料之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物。

液狀混合物（ＩＶ）：於本發明中，經由上述直變反應所取得，且由含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物分離所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇飲液狀混合物。此5液狀混合物（ＩＶ）可再利用，作爲含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之上述液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ），並且於脫水塔之上部和／或吸收塔之上部供給。

本發明首先令異丁烯及第三丁醇所組成群選出至少一種起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，調製含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（ａ）。此類氣體（ａ）之調法因係爲已知的各種常法，故可由其中選擇適切者。

其次，將上述氣體（ａ）導入脫水塔之下部，且將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）導入脫水

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（21）

塔之上部，令氣體（a）與液狀混合物（I）於脫水塔中對流接觸。經由此對流接觸，使液狀混合物（I）氣化，作爲含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之混合氣體（I´）。此時，由於從氣體（a）所含之水蒸氣中奪取氣化潛熱，故將此水蒸氣凝縮，並且由氣體（a）中分離流下，於脫水塔底部以分離水型式抽出。其結果，氣體（a）爲被脫水、取得脫水含異丁烯醛（a´）。如上述處理所得之氣體（a´），與混合氣體（i´）共同由上述脫水塔最上部，以含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（b）型式抽出。

關於本發明所用之脫水塔型式，若爲通常使用之蒸餾塔，則無特別限制，且棚段塔、充填塔任何一種均可使用。本發明因於脫水塔中導入易聚合性物質異丁烯醛，故以聚合物難以阻塞之構造，或於阻塞聚合物時可將阻塞物輕易除去之形式爲較佳。具體而言，可列舉裝附篩盤、階式盤、柵板塔盤、波級塔板等之棚段塔及 Mellapack、Throughser-pack(均爲日本、住友重機械工業製)等之規則性充填之充填塔。

於本發明之方法中，上述脫水塔內之上述22液狀混合物（I）與氣體（a）之對流接觸爲在溫度爲10～60℃、壓力爲0．2～3．0kg／cm^{2}之條件下進行爲較佳，且以在溫度爲10～40℃、壓力爲0．5～2．0kg／cm^{2}之條件下進行爲更佳。若爲此類條件，則異丁烯醛之含量爲高至異丁烯醛／甲醇之重量比爲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(22)

1.0～4.9，且含有異丁烯醛及甲醇氣體之脫水混合氣體(b)可由脫水塔最上部取得。脫水塔內之對流接觸若在溫度超過60℃、或壓力超過3.0kg／cm²之條件進行，雖就可將脫水塔小型化方面而言之較佳，但因爲隨著溫度上升使得異丁烯醛之聚合物增加，而有令聚合所造成之異丁烯醛損失增加，和因聚合物所造成之裝置阻塞之傾向，故爲不佳。

再者，於本發明之方法中，於用以進行上述異丁烯醛合成反應之反應器與上述脫水塔以配管連接，並且將反應器所調製之氣體（a）直接、連續地導入脫水塔下部之情形中，若在脫水塔內之壓力爲超過3.0kg／cm²之條件下進行上述對流接觸，則因爲令異丁烯醛合成反應中之異丁烯醛選擇率降低，故爲不佳。

另一方面，若脫水塔內之對流接觸於溫度低於10℃。或壓力低於0.2kg／cm²之條件下進行，則雖然令聚合所造成之異丁烯醛損失減少，並且增加上述脫水混合氣體（b）中之異丁烯醛含量方面而言爲較佳，但因其令脫水塔大型化，並且使得降低脫水塔溫度之冷凍機負荷增加，故爲不佳。

上述含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（I）中的液狀異丁烯醛及液狀甲醇含量，相對於液狀混合物（I）以液狀異丁烯醛5～60重量%、液狀甲醇40～95重量%爲較佳，且更佳爲液狀異丁烯醛10～50重量%、液狀甲醇40～75重量%。尙，於本發明之方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(23)

中，將經由直變反應所取得，且含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物令以分離操作，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）並且再利用，將其作爲液狀混合物（Ｉ）供給至脫水塔。

又，液狀混合物（Ｉ）之水分含量，期望儘可能降低。於本發明之方法中，液狀混合物（Ｉ）中之水分含量較佳爲０．５重量％以下，更佳爲０．２重量％以下。將液狀混合物（ＩＶ）作爲液狀混合物（Ｉ）供給至脫水塔時，令經由直變反應所取得之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物，例如，如後述圖３所述般，供給至蒸餾塔，並以通常之操作進行蒸餾，則分離所得之液狀混合物（ＩＶ）中的水分含量通常在上述之範圍內。

又，液狀混合物（Ｉ）只要對於直變反應無大影響下，亦可含有異丁烯醛及甲醇以外之物質。例如，將液狀混合物（ＩＶ）作爲液狀混合物（Ｉ）供給至脫水塔時，液狀混合物（ＩＶ）爲含有異丁烯醛合成反應之副產物，並且加上通常１～２５重量％之甲基丙烯酸甲酯及若干量之直變反應中的副產物。此些副產物主要爲丙酮、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯等，而液狀混合物（Ｉ）即使含有此些物質，亦僅令作爲直反應原料之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）中的異丁烯醛及甲醇含量降低若干，對於直變反應不會造成影響。

又，於脫水塔中所供給之含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體及液狀混合物（Ｉ）之成分之異丁烯醛，因爲已知其爲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(24)

易聚合性物質，故爲了抑制其聚合，並且防止聚合物所造成之塔槽類、熱交換器、配管等之阻塞和污染，亦可於脫水塔內之液相中加入氫輥等之阻聚劑。於添加時，阻聚劑之濃度以10重量份ppm～1，000重量ppm爲較佳。此阻聚劑亦可由脫水塔之上部供給，且亦可於液狀混合物（I）中將必要混合供給。

於本發明中，液狀混合物（I）於脫水塔之供給量，係依據氣體（a）脫水之各條件，即於脫水塔內之對流接觸氧之溫度及壓力條件，氣體（a）之水分含量及供給量而異，並無法一概決定，但其必須爲可令所供給之液狀混合物（I）幾乎完全氣化之量。爲了滿足條件，通常液狀混合物（I）之供給量相對於氣體（a）1Nm^3，以10～500克爲較佳，且更佳爲30～200克。「Nm^3」爲意指標準條件0℃，1氣壓下所測定之m^3。經由令液狀混合物（I）之供給量保持於此適切之範圍，則可令脫水塔最上部所抽出之含有異丁烯醛及甲醇氣體之脫水混合氣體（b）的水分含量，減低至水／異丁烯醛之重量比0.001～0.03，並且同時可將異丁烯醛含量提高至異丁烯醛／甲醇之重量比1.0～4.9。液狀混合物（I）之供給量相對於氣體（a）1Nm^3若超過500克，則雖令脫水混合氣體（b）之水分含量減少，但因爲液狀混合物（I）中的部分異丁烯醛及甲醇流入脫水塔底部，並且混入脫水塔底部所抽出之分離水中，故變成必須由分離水中回收異丁烯醛及甲醇之操作工程，而爲不佳。相

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(25)

反地，液狀混合物（Ｉ）之供給量相對於氣體（ａ）１Ｎｍ^{3}若未滿１０克，則令脫水混合氣體（ｂ）之水分含量增加，故爲不佳。

又，於本發明中，將含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（ａ）導入脫水塔前，較佳予以間接和／或直接冷卻至指定之溫度。於冷卻時，氣體（ａ）之壓力爲１．０ｋｇ／ｃｍ^{2}時則以冷卻至３０～６０℃爲較佳，且以冷卻至４０～５０℃爲更佳。於氣體（ａ）中，除了異丁烯醛及水蒸氣以外，雖含有異丁烯醛合成反應中之高沸點副產物等，但經由此冷卻則可將大半之水蒸氣和高沸點副產物等供給至脫水塔中，將其簡便地抑鄙。若將氣體（ａ）來冷卻保持原樣直接供給至脫水塔，與液狀混合物（Ｉ）對流接觸，則令氣體（ａ）脫水所必須之液狀混合物（Ｉ）之份量增大，其結果因爲使得後述含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）的異丁烯醛降低，故爲不佳。

進行氣體（ａ）冷卻之方法的具體例可列舉下列方法。即，將氣體（ａ）供給至可由上部及下部供給驟冷水之急冷塔底部，並且令與急冷塔下部所供給之驟冷水接觸並冷卻。經由冷卻使得氣體（ａ）中所含之大半的水蒸氣凝縮成爲冷凝水，並且流入急冷塔底部。冷凝水爲由急冷塔底部排出系統外。氣體（ａ）中之高沸點物質（異丁烯醛合成反應時所副生成之甲基丙烯酸、丙烯酸、醋酸、馬來酸等之水溶性有機酸、及其副生成之有機酸、或所合成之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（26）

異丁烯醛等在環狀二聚化反應生成之例如糠醛、對苯二酸等）亦與冷凝水共同排出系統外。此冷凝水以冷卻用熱交換器等予以冷卻後，亦可再利用作爲驟冷水，但此冷凝水中之高沸點物質，恐會污染冷卻冷凝水所用之冷卻用熱交換器等之熱交換部，且其至於阻塞交換器等。因此，將冷凝水再利用作爲驟冷水時，將急冷塔下部及上部之驟冷水供給源分開，並且將急冷塔底部抽出再利用之冷凝水僅供給至急冷塔之下部，而由急冷塔上部所供給之驟冷水爲將急冷卻中間部所抽出之冷凝水和／或另外所供給之驟冷水予以冷卻供給爲較佳。又，爲了進行具有工業意義之連續運轉，其較佳態樣爲以沖洗水降低析出物之附著，並且除去附著物。爲令此類操作易於進行，將急冷塔之底部作成提高氣液接觸效率之棚段，或不設置充填物段等，作成空塔或槽型式爲較佳。此時之氣液接觸爲由急冷塔下部所供給之驟冷水直接噴霧至氣體（a）所進行。尙，使用上述脫水塔底部所抽出之分離水作爲驟冷水，並且令分離水中所少量含有之甲醇、，異丁烯醛及甲基丙烯酸甲酯於氣體（a）中氣化，令其損失減少爲較佳。

於此急冷塔底部之急冷工程中，氣體（a）較佳於室溫～95℃，更佳爲30－80迅速冷卻、且被部分脫水。氣體（a）之溫度若超過95℃，則引起異丁烯醛之聚合，相反地，若未滿室溫，則在急冷塔底部之器壁和配管中析出如對苯二酸之高沸點物質。

其後，將冷卻、部分脫水之氣體（a）朝向急冷塔最

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（27）

上部上升時，與驟冷水對流接觸，於壓力１．０ｋｇ／ｃｍ²之情形中，急冷塔最上部之溫度較佳爲３０～６０℃，更佳爲４０～５０℃地予以再冷卻，並且由急冷塔最上部抽出後供給至脫水塔下部。

對於急冷塔中之引起驟冷水與部分脫水氣體（ａ）對流接觸之區域的形式，若爲通常蒸餾塔中所用者則無特別限制，並且亦可使用棚段塔、充填塔任何一種。本發明因爲在急冷塔中導入易聚合性物質異丁烯醛，易引起高沸點物質（對苯二酸等）之析出，故以聚合物和析出物難以阻塞之構造、或於阻塞聚合物和析出物時易將阻塞物除去之形式爲較佳。具體而言，可列舉裝附篩盤、階式盤、柵板塔盤、波紋塔板等之棚段塔及 Mellapack 、 Throughser-pack(均爲日本、住友重機械工業製)等之規性充填之充填塔。

如上述，若再期望，亦可將氣體（ａ）首先使用急冷塔冷卻，使用脫水塔進行脫水，取得含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ）。

當，亦可將一個塔之下部作用爲急冷塔，且將上作爲脫水塔。

其次，將脫水塔最上部所描述之含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ａ），導入吸收塔之下部，並且於吸收塔之上部導入將脫水混合氣體（ｂ）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實性全量予以吸收之充分量的含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ），令流下之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 28）

液狀混合物（ＩＩ）與脫水混合氣體（ｂ）於吸收塔中對流接觸。藉此，取得氣體（ｂ）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量被液狀混合物（ＩＩ）所吸收之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）。所得之液狀混合物（ＩＩＩ）爲由吸收塔底部抽出。

對於本發明所使用之吸收塔形式，若爲通常使用作爲蒸餾塔者則無 特別限制，且亦可使用棚段塔、充填塔任何一種。本發明因爲在吸收塔中導入易聚合性物質異丁烯醛，故以聚合物難以阻塞之構造、或於阻塞聚合物時易將阻塞物除去之形式爲較佳。具體而言，可列舉裝附篩盤、階式盤、柵板塔盤、波紋塔板等之棚段塔及 Mellapack、Throughser-pack（均爲日本、住友重機械工業製）等之規則性充填之充填塔。於此吸收塔內，液狀混合物（ＩＩ）與脫水混合氣體（ｂ）之對流接觸爲在溫度爲－２５℃～１０℃、壓力爲０．２～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之條件下進行爲佳。

液狀混合物（ＩＩ）中之液狀異丁烯醛及液狀甲醇含量以異丁烯醛５～６０重量％、甲醇４０～９５重量％爲較佳，且再佳爲液狀異丁烯醛１０～５０重量％、液狀甲醇４０～７５重量。尙，於本發明之方法中，將直反應所得之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物進行分離操作，並將所得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）再利用，將其作爲液狀混合物（ＩＩ）供給至吸收塔。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 29）

又，液狀混合物（ＩＩ）之水分含量，期望儘可能降低。於本發明之方法中，液狀混合物（ＩＩ）中之水分含量較佳爲０．５重量％以下，更佳爲０．２重量％以下。將液狀混合物（ＩＶ）作爲液狀混合物（ＩＩ）供給至吸收塔時，令經由直變反應所取得之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物，例如，如後述圖３所述般，供給至蒸餾塔，並以通常之操作進行蒸餾，則分離所得之液狀混合物（ＩＶ）中的水分含量爲上述之較佳的水分含量範圍。

又，液狀混合物（ＩＩ）只要對於直變反應無大影響下，亦可含有異丁烯醛及甲醇以外之物質。例如，將液狀混合物（ＩＶ）作爲液狀混合物（ＩＩ）供給至吸收塔時，液狀混合物（ＩＶ）爲含有異丁烯醛合成反應之副產物，並且加上通常１～２５重量％之甲基丙烯酸甲酯及若干量之直變反應中的副產物。此些副產物主要爲丙酮、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯等，而液狀混合物（ＩＩ）即使含有此些物質，亦僅令作爲直接間位反應原料之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）中的異丁烯醛及甲醇含量降低若干，對於直變反應不會造成影響。

尙，如後述，液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量若過高，則令直變反應所使用之鈀系觸媒之活性降低，並且引起直變反應中之甲基丙烯酸甲酯的選擇率降低，故爲不佳。因此，於吸收塔導入液狀混合物（ＩＩ）所取得之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 30）

液狀混合物（ＩＩＩ）的異丁烯醛含量過高之情形中，則期望以甲醇添加至液狀混合物（ＩＩ）中所得之液狀混合物，取代液狀混合物（ＩＩ），供給至吸收塔中。於此情形中，較佳令液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量，不會低於作爲直接間位反應用原料之較佳範圍（異丁烯醛含量爲２５重量％以上，且異丁烯醛／甲醇之重量比爲０．３３以上）。

於本發明之方法中，液狀混合物（ＩＩ）對吸收塔之供給量，係依據含異丁烯醛氣體之吸收塔中的各條件，即吸收塔內之溫度及壓力、氣體（ｂ）之供給量等而異，並無法一概決定，但通常相對於氣體（ｂ）１Ｎｍ^3，以５０～１０００克爲較佳，且更佳１００～５００克。

依上述方法所得之液狀混合物（ＩＩＩ）中所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒之存在下進行氧化性酯化反應（直接間位反應），則可製造含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物型式之甲基丙烯酸甲酯。

液狀混合物（ＩＩＩ）之水分含量較佳爲２重量％以下，更佳爲１．５重量％以下，再佳爲１．０重量％以下。又，液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量爲２５重量％以上，且異丁烯醛／甲醇之重量比爲０．３３以上爲佳。液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量的上限，雖爲相當於直變反應中之異丁烯醛／甲醇之化學計量比之份量，但因爲異丁烯醛含量若過高，則令鈀系觸媒之活性降低並

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（31）

且造成甲基丙烯酸甲酯之選擇率降低，故通常液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量爲６９重量％以下，且異丁烯醛／甲醇之重量比爲２．２以下爲佳。因此，於液狀混合物（ＩＩＩ）之異丁烯醛含量過高之情形中，期望將液狀混合物（ＩＩＩ）以甲醇或含有甲醇之液狀混合物予以稀釋，並將異丁烯醛含量及異丁烯醛／甲醇重量比爲在上述所含範圍之液狀混合物，供給至直變反應器中，進行直變反應。

經甲氧化性酯化反應（直接間位反應）合成甲基丙烯酸甲酯之方法，可由公知之方法，例如特開昭５７－０３５８５６號、特開昭５７－０３５８５７號、特開昭５７－０３５８５９號、特開昭６２－００７９０２號、特開昭５－０６９８１３號等所揭示之方法適當選擇（特開昭５７－０３５８５６號、特開昭５７－０３５８５７號及特開昭５７－０３５８５９號爲對應於美國專利第４，２４９，０１９號。特開昭６２－００７９０２號爲對應於澳洲專利第５１８９３０號。）

本發明所使用之鈀系觸媒，例如可使用將鈀及鉛承載於載體上所取得之承載觸媒。

觸媒成分除了鈀、鉛以外，亦可含有異種元素，例如汞、鉈、鉍、碲等。此等異種元素較佳爲含有不超過５重量％之範圍，且更佳爲含有不超過１重量％之範圍。

再者，上述觸媒亦可含有鹼金屬化合物及鹼土金屬化合物所組成群中選出之至少一種化合物。鹼金屬化合物和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（32）

／或鹼土金屬化合物較佳爲含有０．０１～３０重量％，更佳爲含有０．０１～５重量％。鹼金屬化合物和／或鹼土金屬化合物可在調製觸媒時，令其吸附或附著至加入含有鈀化合物或鉛化合物溶液之載體上，或亦可使用預先將其承載之載體。又，亦可將含有鹼金屬化合物和／或鹼土金屬化合物之溶液添加至直接間位反應液中。

載體可由活性碳、矽石、氧化鋁、矽石－氧化鋁、沸石、氧化鎂、矽石－氧化鋁－氧化鎂等中廣泛選擇。

鈀對於載體之承載量雖無特別限制，但較佳相對於載體重量，通常爲０．１～２０重量％，更佳爲１～１０重量％。對於鉛之承載量亦無特別限制，但較佳相對於載體重量以０．０５～１７重量％、更佳爲０．４５～８．５重量％。鈀／鉛之原子比較佳爲在３／０．７～３／１．３之範圍，且更佳爲３／０．９～３／１．１。

觸媒之使用量因係依據反應原料之組成、觸媒之組成、反應條件、反應型式等而異，故無法一概決定，但於令觸媒以流漿狀態進行反應時，則於反應液１公升中使用０．０４～０．５公斤爲較佳。

直變反應可爲氣相反應、液相反應、灌液反應等之任意的先前公知方法予以實施。例如，以液相實施時，可使用氣泡塔反應器、通流管型反應器、攪拌槽反應器等之任意的反應器。

於直變反應中，使用分子狀氧氣。分子狀氧氣可使用氧氣本身或將氧氣以反應情性稀釋劑，例如氮、二氧化碳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（33）

氣體等予以稀釋之混合氣體，且亦可使用空氣。

又，將此反應連續實施時，一邊於反應器中加入溶解含有鉛化合物之溶液，一邊進行反應，則可抑制鈀系觸媒之惡化。溶解含有鉛化合物之溶液中的鉛濃度，因係依據反應原料之組成、觸媒之組成、反應條件、反應條件、反應型式等而異，故無法一概決定，但配合反應器之氣體排出口所排出之氣體的氧氣分壓，決定鉛化合物之添加量並且供給至反應器，則可將鈀系觸媒之鈀／鉛的原子比，於反應中亦可安定地維持於３／０．７～３／１．３之範圍。例如鉛化合物之添加量，可由反應器之氣體排出口所排出之氣體氧氣分壓設定於０．０２～０．８ｋｇ／ｃｍ^2，並且將配合其而添加至反應液之溶解含有鉛化合物之溶液中的鉛濃度，定爲０．１～２０００重量ｐｐｍ範圍之最小必須限度之濃度而決定。所設定之氧氣分壓愈低，則可愈降低沿濃度。鉛化合物之添加量若過多，則令排水中之沿鉛的無害化處理費用變高，並且令反應副產物甲酸甲酯之份量變多，故爲不佳，因此較佳儉鉛化合物之添加量減少至使得反應器之氣體排出口所排出之氣體的氧氣分壓爲０．４ｋｇ／ｃｍ^{2}以下。更佳雖亦可令氧氣分壓爲０．２ｋｇ／ｃｍ^{2}以下，但因爲氧氣若爲不足，則令異丁烯醛轉換率降低，並且生成不適當之副產物，故在不會出現此類不良影響之範圍中選擇即可。尙，由反應器之氣體排出口出之氣體的氧氣濃度爲不超過走火界限（８體積％）之範圍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（34）

反應壓力可由減壓下至加壓下爲止之任意的廣泛範圍中選出，且通常爲０．５～２０ｋｇ／ｃｍ²。

又，較佳於反應系中添加鹼金屬和／或鹼土金屬化合物例如氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、羧酸鹽等所選出之至少一種化合物，並且將反應系之ｐＨ保持於６～９。

又，反應於異丁烯醛濃度高時，於超過１００℃之高溫下亦可實施，但較佳爲３０～１００８，更佳爲６０～９０℃。

反應時間並無特別限定，且因依據所設定之條件而異，故無法一概決定，但通常爲１～２０小時。

於以上之條件，進行直變反應，則可取得以主反應產物型式之含有甲基丙烯酸甲酯的反應混合物。此反應混合物除了甲基丙烯酸甲酯以下，含有未反應異丁烯醛、未反應甲醇，及副產物型式之若干量的水及甲基丙烯酸。此反應混合物中再含有微量副產物型式之甲酸甲酯、異丁酸甲酯、異丁醛、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯等。

若將此反應混合物供給蒸餾塔（圖３所示之Ｊ）之中間部並且進行蒸餾，則可由蒸餾塔上部餾出異丁烯醛及甲醇之共沸混合物（常壓下之共沸點５８℃、甲醇／異丁烯醛＝４５．７莫耳％／５４．３莫耳％）。此時，於蒸餾塔內若存在過剩之甲醇，則過剩之甲醇與直變反應所生成之部分的甲基丙烯酸甲酯爲呈共沸混合物（常壓下之共沸點６４．５８甲醇／甲基丙烯酸甲酯＝９３．莫耳％／６．６莫耳％），並且與上述之異丁烯醛／甲醇共沸混合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（35）

物共同餾出。於此蒸餾中，由蒸餾塔上部所餾出之液體爲含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）。若需要，則可將液狀混合物（ＩＶ）於脫水塔和／或吸收塔中再利用，使用作爲液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ）。

於引起甲醇與甲基丙烯酸甲酯共沸之情形中，於液狀混合物（ＩＶ）中乃混入甲基丙烯酸甲酯。將此液狀混合物（ＩＶ），使用作爲含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ），並且供給至上述脫水塔之上部和／或吸收塔之上部時，雖於液狀混合物（ＩＶ）中混入之甲基丙烯酸甲酯亦被供給至脫水塔之上部和／或吸收塔之上部，但不會產生特別之問題。

另一方面，由上述蒸餾塔（圖３所示之Ｊ）之底部，取得含有液狀甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物。此液狀混合物經由公知之精製方法予以精製，則可取得甲基丙烯酸甲酯。例如，將上述之含有液狀甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物，導入層分離槽中，令上層與下層分離後，令含有甲基丙烯酸甲酯之上層導入另外之蒸餾塔並且蒸餾，經由此蒸餾除去上層中所含之高沸點物質及低沸點物質，分離出甲基丙烯酸甲酯，則可取得高純度之甲基丙烯酸甲酯。尙，上述之含有液甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物，雖含有上述之微量副產物（異丁酸甲酯、異丁醛、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯等），但其在精製甲基丙烯酸甲酯時被分離除去至系統外。

又，上述微量副產物之一部分，亦混入上述含有液狀

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（36）

異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）中。因此，將液狀混合物（ＩＶ）於上述脫水塔和／或吸收塔中再利用，使用作爲液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ）時，雖然上述微量副產物亦混入液狀混合物（Ｉ）和／或（ＩＩ）中，但其量並未多至對於脫水塔和吸收塔之操作條件造成影響。又，上述微量副產物對於液狀混合物（ＩＶ）之蒸餾的分離條件亦未造成影響。

對於本發明之方法所使用之由塔上部取得液狀混合物（ＩＶ）、由塔下部取得上述含有液狀甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物所用之蒸餾塔（圖３所示之Ｊ）形式，若爲通常使用作爲蒸餾塔者則無特別限制，且亦可使用棚段塔，充填塔任何一種。

本發明之方法，因爲在蒸餾塔中導入易聚合性物質異丁烯醛、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸，故以聚合物難以阻塞之構造、或於阻塞聚合物時易將阻塞物除去之形式爲較佳。具體而言，可列舉裝附篩盤、階式盤、柵板塔盤、波紋塔板等之棚段塔及 Mellapack、Throughser-pack（均爲日本、住友重機械工業製）等以規則性充填之充填塔。

上述蒸餾塔（圖３所示之Ｊ）之操作條件爲依據蒸餾塔操作壓力、液組成、段數等而異，無法一概決定，但爲了將來自易聚合性物質異丁烯醛、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸之聚合物生成和高沸物生成所造成之異丁烯醛及甲基丙烯酸甲酯之流失抑制於最小限度，則期望爲更低溫。但是，操作溫度若爲過低，則隨著操作壓力之降低而令蒸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（37）

餾塔大型化，且於塔頂氣相部之凝縮中需要冷媒，故爲不佳。蒸餾塔之操作溫度以塔底液溫度較佳爲７０～１００℃，更佳爲７０～８５℃之溫度，而操作壓力爲５００Ｔｏｒｒ左右之減壓至２ｋｇ／ｃｍ^{2}爲較佳。

如上所述，因爲在塔上部取得液狀混合物（ＩＶ）、由塔下部取得上述含有液狀甲基丙烯酸甲酯及水之液狀混合物所用之蒸餾塔（圖３所示之Ｊ）內，導入易聚合性物質異丁烯醛、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸，故於蒸餾塔內之液相中較佳添加１０～１０００重量ｐｐｍ之阻聚劑。此阻聚劑，於將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）在脫水塔之上部和／或吸收塔之上部再循環時，亦擔任抑制液狀混合物（ＩＶ）中之異丁烯醛於再循環配管中的聚合。通常，使用例如氫醌、吩噻咁等作爲阻聚劑。

其次，根據圖１及圖３說明本發明之一態樣。

如圖１所示，將異丁烯及第三丁醇所組成群中選擇至少一種之起始物質，於觸媒存在下與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應所取得之含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（ａ）（１），供給至急冷塔（Ａ）之底部，並且令其與急冷塔下部所供給之驟冷水（２）接觸冷卻。將冷卻所產生之冷凝水以廢水（３）型式排出系統外。氣體（ａ）中之高沸點物質（異丁烯醛合成反應時所副生成之甲基丙烯酸、丙烯酸、醋酸、馬來酸等之水溶性有機酸、及其副生成之有機酸、者在所合成之異丁烯醛等之環二聚化反應所生成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (38)

之例如糠醛、對苯二酸等）亦與冷凝水共同以廢水（３）型式排出系統外。於此急冷工程中，氣體（ａ）較佳於室溫～９５℃，更佳爲於３０～８０迅速地冷卻。

其後，將冷卻之氣體（ａ）朝向急冷塔最上部上升時，與急冷塔（Ａ）上部所供給流下之驟冷水（２′）對流接觸，於壓力１．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之情形中，急冷塔最上部之溫較佳爲３０～６０℃，更佳爲４０～５０℃予以再冷卻，以部分脫水之含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（４）型式，供給至脫水塔（Ｂ）下部。

另一方面，令含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）（５），供給至脫水塔（Ｂ）上部並且流下，與部分脫水之氣體（４）對流接觸。經由此對流接觸，將液狀混合物（Ｉ）（５）幾乎完全氧化，成爲含有異丁烯醛及甲醇氣體之混合氣體（１′）。此時，部分脫水之氣體（４）中的水蒸氣被奪走氣化潛熱而凝縮，並移行至底部，由脫水塔（Ｂ）之底部以分離水（６）型式排出。藉由此脫水，令部分脫水之氣體（４）變成脫水之含異丁烯醛氣體（ａ′），並且與混合氣體（Ｉ′）共同以含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ）（１）型式，由脫水塔（Ｂ）最上部抽出並且供給至吸收塔下部。

由脫水塔底部所抽出之分離水（６），雖亦可直接就其原樣排出系統外，但爲了令分離水中所少量含有之甲醇、異丁烯醛及甲基丙烯酸甲酯於氣體（ａ）中氣化、減少其損失，但以使用作爲驟冷水（２）爲較佳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（39 ）

尙，於示出本發明具體例之流程圖中，雖將急冷塔（A）與脫水塔（B）分開成爲二個塔，但亦可將一個塔之下方作爲急冷塔（A），上方作爲脫水塔（B）。

由脫水塔（B）最上部所取得之脫水混合氣體（b）（7）爲被供給至吸收塔（C）之下部。於吸收塔（C）中，氣體（b）爲與吸收塔上部所供給之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（II）（9）對流接觸，使得氣體（b）中之異丁烯醛氣體與甲醇氣體之實質性全量被液狀混合物（II）所吸收，並且由吸收塔塔底取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（III）（8）。

含有液狀混合物（II）所未吸出之流失極微量異丁烯醛之氣體，爲以通氣氣體（10）型式，由吸收塔（C）之最上部排出。此通氣氣體中含有氮氣、反應副生成之二氧化碳，未反應異丁烯、未反應異丁烯醛等，而其中可變換成二氧化碳者，可變換成二氧化碳並且使用作爲異丁烯醛合反應之反應稀釋劑之一部分。由吸收塔（C）底部所取得之液狀混合物（III）（8），可使用作爲直變反應用之原料。

液狀混合物（III）（8）之異丁烯醛含量超過直變反應所必須之化學計量理論量時，視需要，可經由甲醇、甲醇及異丁烯醛之混合液或甲醇、異丁烯醛及甲基丙烯酸甲酯之混合液予以稀釋，調整至所欲之異丁烯醛含量。

將如上述處理所得之液狀混合物（III）（8），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（40）

導入氧化性酯化（直變）反應器（D），並且於反應器（D）中，令液狀混合物（III）（8）所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒存在下進行氧化性酯化反應，則可製造以含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物型式之甲基丙烯酸甲酯。

又，若再期望，則可如圖3所示般，將直接間位反應所得之反應混合物（含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇）（13），供給至用以分離異丁烯醛及甲醇之分離塔（蒸餾塔）中，並蒸餾，則可由蒸餾塔之上部分離出含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（IV）（25）。此時，將含有液狀甲基丙烯酸甲醇及水之液狀混合物（24）由底部回收，而低沸點副產物15爲由最上部排出。將所得之液狀混合物（IV），於脫水塔（B）和／或吸收塔（C）中再利用、使用作爲液狀混合物（I）和／或（II）。

其次，將異丁烯醛以甲醇予以脫水及吸收並且以液狀混合物型式回收，作爲直變反應用之原料，供給至反應器之方法中，由直接間位反應所得之反應混合物分離甲醇之先前方法所用之系統之一態樣示於圖2。上述方法爲組合特開昭56－87530號公報、特開昭58－155740號公報、特開昭57－9739號公報及特開昭57－9740號公報所記載之方法。

於圖2所示之系統中，將直變反應所得之反應混合物（13），供給至未反應異丁烯醛分離塔（蒸餾塔）（E

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（41）

）之下部。未反應異丁烯醛分離塔（Ｅ）所分離之含有未反應液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（１６），爲於直變法反應器中再利用。

於分離塔（Ｅ）中經由蒸餾所得之低沸點副產物（１５），爲由未反應異丁烯醛分離塔（Ｅ）之塔頂排出系統外。再者，含有液狀甲基丙烯酸甲酯及液狀甲醇之液狀混合物（１４），爲由未反應異丁烯醛分離塔（Ｅ）之底部供給至未反應甲醇分離塔（Ｆ）之下部，並且由未反應甲醇分離塔（Ｆ）之上部供給碳數６～８個之飽和烴（１９），令未反應甲醇之實質性全量與碳數６～８個之飽和烴（１９）共沸，並由未反應甲醇分離塔（Ｆ）之塔頂，以共沸混合物（１８）型式餾出。由支反應甲醇分離塔（Ｆ）之塔底，回收粗製甲基丙烯酸甲酯（１７）。

其次，將餾出之上述共沸混合物（１８）於層分離槽（Ｇ）中進行層分離，並且將上層分離出之主要由碳數６～８個之飽和烴（２０）所構成之層，於未反應甲醇分離塔（Ｆ）中再回收供給，而下層所分離之主要由甲醇所構成之層（２１），於未反應甲醇回收塔（Ｈ）中供給並且進行蒸餾，且由塔底抽出甲醇，則可取得脫水及吸收塔中所用之回收甲醇（２２）。再者，由此未反應甲醇回收塔（Ｈ）之塔頂，將碳數６～８個之飽和烴與其共沸之部分甲醇共同以共沸混合物（２３）型式回收，並於再度層分離槽（Ｇ）中再利用。經由前述之操作，將甲醇分離、回收。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（42）

於本發明之方法，並不需要圖2所示之未反應甲醇分離塔（F）、層分離塔（G）、未反應甲醇回收塔（H）將其連接之配管。如此，將直變法製造甲基丙烯酸甲酯之工程予以縮短、簡化之效果極大。又，可將存在複數共沸系之未反應甲醇回收塔（H）中的運轉操作、運轉條件變動所伴隨之聚合物造成蒸餾塔之阻塞、依據系統內蓄積物之層分離條件變動所伴隨之層分離物的成變動等之甲基丙烯酸甲酯製造工廠之安運轉阻礙因子予以除去，並且掃除直變法之工業性實施中的難點。

以下，依據實施例及比較例具體說明本發明，但並非爲限定本發明之範圍。

實施例及比較例中使用之測定方法爲如下。

a）氣體試料中之異丁烯醛、丙酮、異丁烯及二氧化之定量，爲在以下之條件下，以氣相層析予以進行。

・層析：GC－3BT（日本、島津製作所製）

・柱

載體（支持體）：Porapak-QS (美國，Waters'公司製)充填柱長：5公尺

柱溫：75℃

・載氣：氦

・檢測器：熱傳導型檢測器（TCD）

b）氣體試料中之氧、氮及一氧化氮之定量，爲在以下之條件下，以氣相層析予以進行。

・層析：GC－3BT（日本、島津製作所製）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(43)

・柱

載體：Molecular Sieve 5A（日本、島津製作所製）

充填柱長：3公尺

柱溫：70℃

・載氣：氦

・檢測器：TCD

c）液體試料中之異丁烯醛、甲醇及甲基丙烯酸甲酯之定量，爲在以下之條件下，以氣相層析予以進行。

・層析：GC－9A（日本、島津製作所製）

・柱

載體：Chromosorb 101(美國，Manvile corporation製、日本、島津GLC中心所發售）

充填柱長：4公尺

柱溫：升溫至120~180℃爲止

・載氣：氦

・檢測器：氫焰檢測器(FID)

d）液體試料中之甲基丙烯酸之定量爲在以下之條件下，以氣相層析予以進行。

・層析：GC－4CPTF（日本、島津製作所製）

・柱

固定相液體／載體：FFAP20 Chromosorb W(日本、信和化工製、日本、島津GLC中心所發售）

充填柱長：2公尺

柱溫：145℃

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（44）

・載氣：氦

・檢測器：FID

e）水分含量爲依據費歇爾電量，使用水分計ＶＡ－０２（日本、三菱化成製）予以測定。

f）異丁烯醛轉換率（％）爲依據下式求出。

異丁烯醛轉換率（％）＝〔１－｛由反應器所排出之反應混合物中的異丁烯醛份量（莫耳）｝／｛於反應器所供給之異丁烯醛份量（莫耳）｝〕×１００

g）甲基丙烯酸甲酯選擇率（％）爲依據下式求出。

甲基丙烯酸甲酯選擇率（％）＝｛由反應器所排出之反應混合物中的甲基丙烯酸甲酯份量（莫耳）｝×１００／〔｛於反應器所供給之異丁烯醛份量（莫耳）｝－｛由反應器所排出之反應混合物中的異丁烯醛份量（莫耳）｝〕

於以下之實施例及比較例中，參照圖１、２及３進行說明。

實施例１

依據常法，於觸媒存在下，進行異丁烯之氣相接觸氧化反應，調製含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（ａ）（１）。將此氣體（ａ）（１）導入急冷塔（Ａ），使用驟冷水（２，２′）冷卻至４４℃，將所含之水蒸氣的大半部分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（45）

，酸類及高沸點物質除，去則可取得部分脫水之含異丁烯醛氣體（４）。所取得之部分脫水之含異丁烯醛氣體（４）之組成爲，異丁烯醛４．８莫耳％、水２．７莫耳％、丙酮等之液狀副產物合計０．２莫耳％、及氮、氧、二氧化碳、一氧化碳、未反應異丁烯等之氣體合計９２．３莫耳％。部分脫水之含異丁烯醛（４）的水分含量爲以水／異丁烯醛之重量比爲０．１４。

將部分脫水之含異丁烯醛氣體（４），於裝附內徑１０公分、高度５公尺、實段數３０之篩盤之棚段塔型式之脫水塔（Ｂ）的塔底氣相部，以流量３．６ Nm^3／ｈｒ下進行供給。由脫水塔（Ｂ）之最上段，將加入氫醌１００重量ｐｐｍ之溶液，以２００克／小時下供給至含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）（５）〔組成：異丁烯醛３０．０重量％、甲醇６９．８重量％、水分含量（水／異丁烯醛之重量比）０．００６〕中。將脫水塔（Ｂ）內之氣體溫度控制成底部爲４４℃、最上部爲１８℃，且上述溶液之溫度爲控制於２５℃。將脫水塔（Ｂ）之最上部壓力控制爲１．５ｋｇ／cm^2。於以上之條件下，將部分脫水之含異丁烯醛氣體（４）進一步脫水，並且由脫水塔（Ｂ）之最上部，取得含有異丁烯醛及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ）（７）。同時由脫水塔（Ｂ）之底部，抽出分離水（６）。

脫水混合氣體（ｂ）（７）之水分含量爲以水／異丁烯醛重量比爲０．０１５，異丁烯醛含量爲以異丁烯醛／

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（46）

甲醇之重量比爲４．３。又，分離水（６）中所含之異丁烯醛量，爲氣相接觸氧化反應所生成之異丁烯醛量之０．７重量％。

其次，將上述脫水混合氣體（ｂ）（７），於裝附內徑１０分分、高度５公尺，實段數３０之篩盤之棚段塔型式之吸收塔（Ｃ）的塔底氣相部，並由吸收塔（Ｃ）之最上段，將加入氫醌１００重量ｐｐｍ之溶液，以９００克／小時下供給至含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ）（９）〔組成爲同於上述液狀混合物（Ｉ）（５）〕中。將吸收塔（Ｃ）內之塔底液溫度控制於－６０℃、最上段液溫度爲－３８，且上述溶液之溫度爲控制於－３℃。又，將塔上部壓力控制於１．４ｋｇ／ｃｍ²。於以上之條件下，將上述脫水混合氣體（ｂ）（７）中之異丁烯醛及甲醇氣體之實質之全量被液狀混合物（ＩＩ）（９）所吸收，並且由吸收塔（Ｃ）之底部，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）（８）。

液狀混合物（ＩＩＩ）（８）之組成爲異丁烯醛５３．６重量％、甲醇４４．９重量％、水０．７重量％、丙酮等之副產物０．８重量％。

將液狀混合物（ＩＩＩ）（８），供給至液相部爲１．２公升之外部循環型不銹鋼製氣泡塔型反應器（Ｄ）。於此反應器（Ｄ）中，裝入３００克於矽石－氧化鋁－氧化鎂載體上承載Ｐｄ及Ｐｂ之觸媒〔Ｐｄ對載體之重量比、５重量％、Ｐｄ／Ｐｂ之組成（原子比）：３／

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（47）

１．０３〕，並且以４５０克／小時下供給上述液狀混合物（ＩＩＩ）（８），又，於各反應器（Ｄ）中供給氫氧化鈉之甲醇溶液及醋酸鉛之甲醇溶液，令反應器（Ｄ）內液之ｐＨ爲６．１、反應器（Ｄ）內液之鉛濃度爲２０重量ｐｐｍ。反應溫度爲８０℃、反應壓力３．０ｋｇ／ｃｍ^2、由反應器（Ｄ）之氣體排出口所排出之氣體（１２）中的氧氣分壓爲０．０９５ｋｇ／ｃｍ^2。於以上之條件下，進行異丁烯醛的氧化性酯化反應，並且由反應器（Ｄ）之排出口，取得含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物（１３）。於此反應中之異丁烯醛轉換率爲５５．５％、甲基丙烯酸甲酯選擇率爲８６．４％。

實施例２

除了將分離後述之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物，所取得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）（２５），取代含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ）（５）及（ＩＩ）（９），分別供給至脫水塔（Ｂ）及吸收塔（Ｃ）以外，以實施例１實質上同樣之方法進行。

將後述之反應混合物（１３），由裝附直徑１０公分、高度６公尺、實段數４５段之篩盤之棚段塔形式之蒸餾塔（Ｊ）的最上段，於第３０段供給，並且由最上部，令流下流液中之氫醌濃度爲１００重量ｐｐｍ以上地一邊供

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(48)

給氫醌，一邊於塔最上部溫度３０℃、塔底部溫度８２℃，大氣壓力下進行蒸餾，並且由最上部，於第５段抽出含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（Ｉｖ（２５）。液狀混合物（ＩＶ）（２５）之組成爲異丁烯醛１４．１重量％、甲醇７０．６重量％、甲基丙烯酸甲酯１１．７重量％、丙酮等之液狀副產物合計３．５重量％、水１０００重量ｐｐＭ（水分含量爲以水／異丁烯醛之重量比爲０．００７）。

另一方面，將實施例１同樣方法所得之部分脫水含異丁烯醛氣體（４），於實施例１所使用之相同脫水塔（Ｂ）中，以實施例１同樣之方法進行供給。由脫水塔（Ｂ）之最上段，將加入氫醌１００重量ｐｐｍ之溶液，以２００克／小時下供給至上述液狀混合物（ＩＶ）（２５）中。將脫水塔（Ｂ）內之氣體溫度控制成脫水塔底部爲４４℃，塔最上部爲１３℃，且上述溶液之溫度爲控制於２０℃。將脫水塔（Ｂ）之最上部壓力控制爲１．５ｋｇ／ｃｍ^2。於以上之條件下，將部分脫水之含異丁烯醛氣體（４）進一步脫水，並且由脫水塔（Ｂ）之最上部，最得含有異丁烯醛及由醇氣體之脫水混合氣體（ｂ）（７）。同時由脫水塔（Ｂ）之底部，抽出分離水（６）。

脫水混合氣體（６）（７）之水分含量爲以水／異丁烯醛之重量比爲０．０１４、異丁烯醛含量爲以異丁烯醛／甲醇之重量比爲４．０。又，分離水（６）中所含之異丁烯醛量，爲氣相接觸氧化反應所生成之異丁烯醛量之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（49）

０．７重量％。

其次，將上述脫水混合氣體（ｂ）（７），於實施例１所使用之相同吸收塔（Ｃ）中，以實施例１同樣之方法進行供給。由吸收塔（Ｃ）之最上段，將加入氫醌１００重量ｐｐｍ之溶液，以１１００克／小時下供給至上述液狀混合物（ＩＶ（２５）。將吸收塔（Ｃ）內之塔底液溫度控制於０℃，塔頂段液之溫度爲－１１８，且上述溶液之溫度爲控制於－１０℃。又，將塔上部壓力控制於１．４ｋｇ／ｃｍ^2。於以上之條件下，將上述脫水混合氣體（ｂ）（７）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質之全量被液狀混合物（ＩＶ）（２５）所吸收，並且由吸收塔（Ｃ）之底部，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ）（８）。

液狀混合物（ＩＩＩ）（８）之組成爲異丁烯醛含有率爲４０．０重量％、甲醇４８．５重量％、甲基丙烯酸甲酯８．６重量％、丙酮等之副產物２．４重量％、水爲０．５重量％。

將液狀混合物（ＩＩＩ）（８），供給至液相部爲１．２公升之外部循環型不銹鋼製氣泡塔型反應器（Ｄ）。於此反應器（Ｄ），作爲直變反應用之原料。於此反應器（Ｄ）中，裝入３００克於矽石－氧化鋁－氧化鎂載體上承載Ｐｄ及Ｐｂ之觸媒〔Ｐｄ對載體之重量比、５重量％、Ｐｄ／Ｐｂ之組成（原子比）：３／０．９９〕，並且以４５０克／小時下供給上述液狀混合物（ＩＩＩ）（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（50）

8），又，於各反應器（D）中供給氫氧化鈉之甲醇溶液及醋酸鉛之甲醇溶液，令反應器（D）內液之pH爲6.1、反應器（D）內液之鉛濃度爲25重量ppm。反應溫度爲75℃、反應壓力3.0kg／cm²、由反應器（D）之氣體排出口所排出之氣體（12）中的氧氣分壓爲0.105kg／cm²。於以上之條件下，進行異丁烯醛的氧化性酯化反應，並且由反應器（D）之排出口，取得含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物（13）。於此反應中之異丁烯醛轉換率爲58.4%、甲基丙烯酸甲酯選擇率爲87.8%。

比較例1

依據常法，於觸媒存在下，進行異丁烯之氣相接觸氧化反應，調製含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（a）（1）。將此氣體（a）（1）導入急冷塔（A），使用驟冷水（2，2´）冷卻至35℃，將所含之水蒸氣的大半部分，酸類及高沸點物質除，去則可取得部分脫水之含異丁烯醛氣體（4）。所取得之部分脫水之含異丁烯醛氣體（4）之組成爲，異丁烯醛4.3莫耳%、水2.7莫耳%、丙酮等之液狀副產物合計0.1莫耳%、及氮、氧、二氧化碳、一氧化碳及未反應異丁烯等之氣體合計88.7莫耳%（水／異丁烯醛之重量比：0.39）。

將部分脫水之含異丁烯醛氣體（4），由內徑40mm、長度60公分之脫水塔（B）（以外徑3mmø、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（51）

長度４ｍｍ之拉西環充填之充填塔）下部之未裝附充填物之區域的氣相部，以流量１３Ｎℓ／ｍｉｎ，（Ｎℓ爲表示標準條件０℃，１氣壓下測定之ℓ值）供給。由脫水塔（Ｂ）上部之無充填物之區域，以８８克／小時下供給含有氫醌１００重量ｐｐｍ之甲醇。將脫水塔（Ｂ）內之氣體溫度控制成底部爲３５℃、最上部爲１５℃。於以上之條件下，將部份脫水之含異丁烯醛氣體（４）進一步脫水，並且由脫水塔（Ｂ）之最上部，取得含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（７）。同時由脫水塔（Ｂ）之底部，抽出分離水（６）。脫水之含異丁烯醛（７）之水／異丁烯醛之重量比爲０．００６。

將脫水混合氣體（７），供給至內徑３２ｍｍ、３０段之奧爾德肖篩板型吸收塔（Ｃ）之塔底氣相部。又，於吸收塔（Ｃ）之最上段，供給甲醇。將吸收塔（Ｃ）內之塔底液溫度控制於１０℃、塔最上段液溫度爲－１１℃，並且甲醇之溫度控制－１０℃。又，將塔最上部壓力控制於１．０３ｋｇ／ｃｍ^2。於以上之條件下，將脫水混合氣體（７）中之異丁烯醛氣體與甲醇氣體之實質性全量被甲醇所吸收，並且由吸收塔（Ｃ）之底部，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（８）。

含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（８）之組成爲，甲醇８１．７重量％、異丁烯醛１８重量％、丙酮等之副產物０．１重量％、水０．１３重量％。

尙，由脫水塔（Ｂ）底部所抽出之分離水（６）中的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（52）

甲醇及異丁烯醛之份量，分別爲脫水塔（Ｂ）上部所供給之甲醇之０．６重量％、吸收塔（Ｃ）所回收之異丁烯醛之０．５重量％。

比較例２

將實施例１同樣方法所取得之含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物（１３）、由內徑３２ｍｍ、５０段之奧爾肖篩板型蒸餾塔（Ｅ）最上段開始第３０段以１８４克／小時下供給，且於塔底溫度７６℃，塔最上部溫度３７℃、塔最上部壓力７６０ｔｏｒｒ下進行蒸餾，且由蒸餾塔（Ｅ）之底部，取得由甲基丙烯酸甲酯２４．３重量％、甲醇６５．７重量％、甲基丙烯酸１．５重量％、水８．５重量％所組成之液狀混合物（１４）。

其次，於此液狀混合物（１４）中，添伽３００重量ｐｐｍ作爲阻聚劑之吩噻呫，並且由內徑３２ｍｍ、６０段之奧爾德肖篩板型蒸餾塔（Ｆ）之最上段開始第２０段以１６０克／小時下供給，且於塔底溫度７６℃、塔最上部溫度４０℃、塔最上部壓力５２０ｔｏｒｒ下進行蒸餾。又，令蒸餾塔（Ｆ）中存在４５克正己烷地將正己烷，由蒸餾塔（Ｆ）之最上段開始第７段中供給。將已烷供給段之溫度控制於５９８此時，正己烷爲由供給段〔由蒸餾塔（Ｆ）之最上段開始第７段〕僅存在於上部。但是，令蒸餾塔（Ｆ）內之正己烷存在量爲７０克地增加正己烷之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（53）

供給量時，則使得蒸餾塔（F）之壓力損失增加，且變成不可能繼續蒸餾。打開奧爾德肖篩板型蒸餾塔（F）觀察，結果察見在蒸餾塔（F）供給段之正下部段中存在聚合物。

產業上之可利用性

本發明之甲基丙烯酸甲酯之製造方法，可將比先前製造方法之異丁烯醛含量高、且含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物，導入氧化性酯化反應器，並一有效率地製造甲基丙烯酸甲酯。又，比先前法之甲醇使用量減少，且因爲不需要先前法所必要之分離回收甲醇所用之設備，故可大幅削減甲基丙烯酸甲酯之製造上所需之費。同時地，因爲可迴避上述分離回收甲醇所用設備之相關性問題，故可安定製造甲基丙烯酸甲酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　甲基丙烯酸甲酯之製造方法　）

揭示甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其包含令異丁烯和／或第三丁醇與分子狀氧氣行氣相接觸氧化反應，取得含有異丁烯醛及水蒸氣之氣體（ａ），並且將氣體（ａ）、及含有液狀異丁烯醛和液狀甲醇之液狀混合物（Ｉ），分別導水脫水塔之下部及上部，令流下之液狀混合物（Ｉ）與氣體（ａ）於脫水塔中對流接觸，取得含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水混合氣體（ｂ），並且將脫水混合氣體（ｂ）及含有液狀異丁烯醛和液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩ），分別導入吸收塔之下部及上部，令流下之液狀混合物（ＩＩ）與脫水氣體（ｂ）於吸收塔中對流接，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＩＩ），並將液狀混合物（ＩＩＩ）導入反應器中，於反應器內，令液狀混合物（ＩＩＩ）中所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒之存在下進行氧化性酯化反應。

英文發明摘要（發明之名稱：　）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1．一種甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其特徵爲包含

（1）令異丁烯及第三丁醇所組成群中選出至少一種起始物質，於觸媒存在下，與分子狀氧氣進行氣相接觸氧化反應，取得含有異丁烯醛氣體及水蒸氣之氣體（a），

（2）令氣體（a）導入脫水塔之下部，且令含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（I）導入脫水塔之上部，使得流下之液狀混合物（I）與該氣體（a）於該脫水塔中對流接觸，令該液狀混合物（I）氣化並且產生含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之混合氣體（I´），且令該氣體（a）中所含之水蒸氣凝縮，並將生成之凝縮水由脫水塔底部抽出，將該氣體（a）脫水，另一方面，令該氣體（a）脫水所得之脫水之含異丁烯醛氣體（a´）與混合氣體（I´），共同以含有異丁烯醛氣體及甲醇氣體之脫水塔混合氣體（b）型式，由該脫水塔最上部抽出，

（3）將該脫水混合氣體（b）導入吸收塔之下部，並且將含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（II），以吸收該塔混合氣體（b）中之異丁烯醛及甲醇氣體之實質性全量之充分份量，導入吸收塔之上部，使得流下之液狀混合物（II）與該脫水塔混合氣體（b）於該吸收塔中對流接觸，令該脫水混合氣體（b）中之異丁烯醛氣體及甲醇氣體之實質性全量被該液狀混合物（II）所吸收，取得含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（III），並由吸收塔底部抽出該液狀混合物（III），

（4）將抽出之該液狀混合物（III）導入氧化性酯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

化反應器，且經由令反應器中該液狀混合物（ＩＩＩ）所含之液狀異丁烯醛及液狀甲醇，於分子狀氧氣及鈀系觸媒之存在下，進行氧化性酯化反應，則可製造含有甲基丙烯酸甲酯、水、異丁烯醛及甲醇之反應混合物型式之甲基丙烯酸甲酯。

２．如申請專利範圍第１項所述之方法，其中該液狀混合物（Ｉ）及（ＩＩ）所組成群中選出至少一種液狀混合物爲，經由氧化性酯化反應所取得之該反應混合物分離所取得之含有液狀異丁烯醛及液狀甲醇之液狀混合物（ＩＶ）。

３．如申請專利範圍第第１或２項所述之方法，其中該脫水塔內之該液狀混合物（Ｉ）及該氣體（ａ）之對流接觸，爲在溫度爲１０～６０℃、壓力爲０．２～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之條件下進行。

４．如申請專利範圍第第１或２項所述之方法，其中該吸收塔內之該液狀混合物（ＩＩ）及該脫水混合氣體（ｂ）之對流接觸，爲在溫度爲－２５～１０℃、壓力爲０．２～３．０ｋｇ／ｃｍ^{2}之條件下進行。

５．如申請專利範圍第１或２項所述之方法，其中該脫水塔中該液狀混合物（Ｉ）之供給量，相對於該氣體（ａ）１Ｎｍ^3（Ｎｍ^{3}爲表示在標準條件０℃，１氣壓下測定之ｍ^{3}值）爲１０～５００克。

６．如申請專利範圍第第１或２項所述之方法，其中吸收塔中該液狀混合物（ＩＩ）之供給量，相對於該氣體（ｂ）１Ｎｍ^3（Ｎｍ^{3}爲表示在標準條件０℃，１氣壓下測定

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

之m³值）爲５０～１０００克。

７．如申請專利範圍第１或２項所述之方法，其中該液狀混合物（Ｉ）中之液狀異丁烯醛及液狀甲醇之含量，相對於該液狀混合物（Ｉ）分別爲５～６０重量％及４０～９５重量％，該液狀混合物（ＩＩ）中之液狀異丁烯醛及液狀甲醇之含量，相對於該液狀混合物（ＩＩ）分別爲５～６０重量％及４０～９５重量％。

８．如申請專利範圍第２所述之方法，其中該液狀混合物（ＩＶ）爲再含有相對於該液狀混合物（ＩＶ）不超過２５重量％份量之甲基丙烯酸甲酯。

９．如申請專利範圍第１或２項所述之方法，其中該液狀混合物（ＩＩＩ）中之液狀異丁烯醛含量，相對於該液狀混合物（ＩＩＩ）爲２５～６９重量％，且該液狀混合物（ＩＩＩ）中之液狀異丁烯醛，相對於液狀甲醇之重量比爲０．３３～２．２。

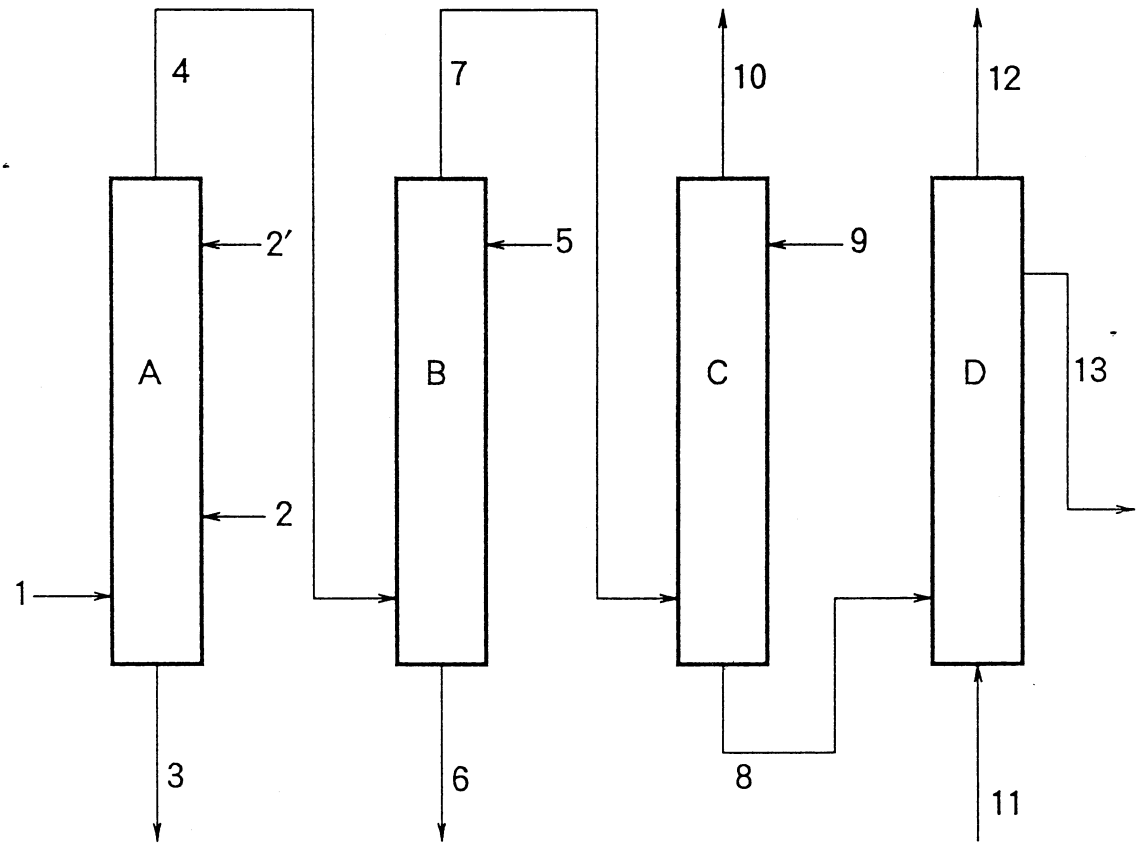
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

482757

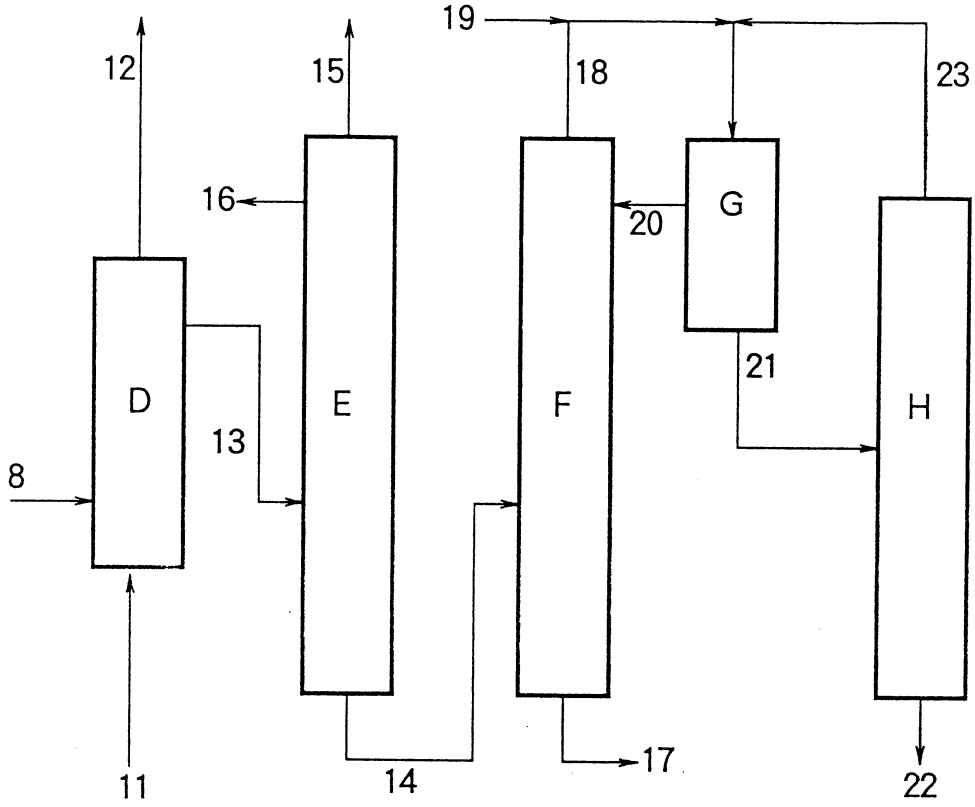
公告本

731765

第1圖



第 2 圖



第 3 圖

