



(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 201522299 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103124908

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C07C45/75 (2006.01)

C07C47/22 (2006.01)

B01J14/00 (2006.01)

B01J31/04 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/24

歐洲專利局

13177889.6

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)

德國

(72)發明人：伯格哈特 魯道夫 BURGHARDT, RUDOLF (DE)；格魯斯 菲德瑞 GLUTH, FREDERIK (DE)；考貝爾 喬哈德 KOELBL, GERHARD (DE)；瑞爾 史蒂芬 KRILL, STEFFEN (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：19 項 圖式數：2 共 22 頁

(54)名稱

在製造甲基丙烯醛之連續程序中水含量之調節

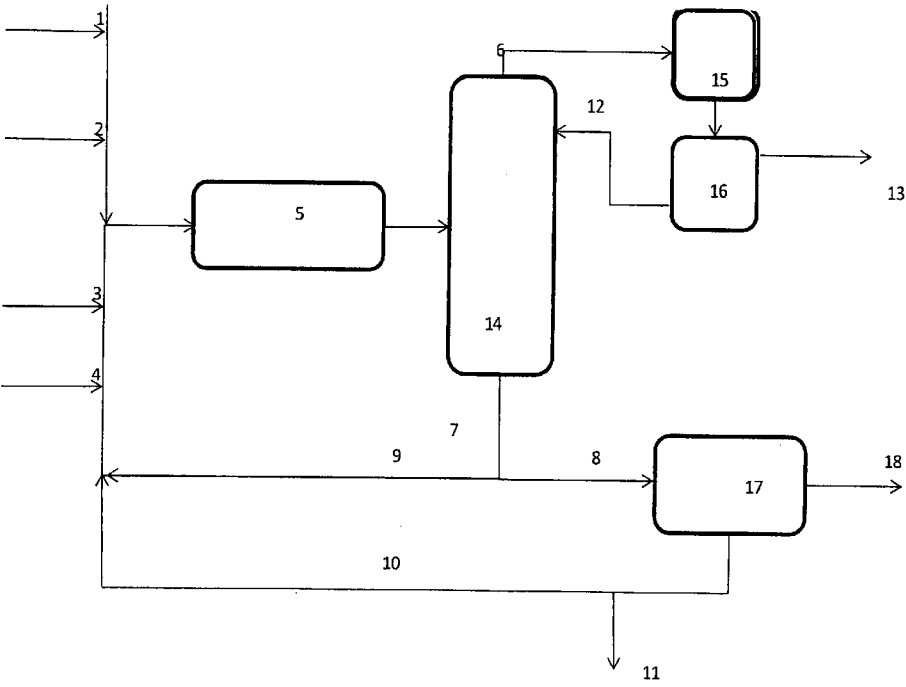
REGULATING THE WATER CONTENT IN A CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCTION OF METHACROLEIN

(57)摘要

本發明關於在製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。甲基丙烯醛係用於化學合成中，特別是作為製造甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或其他的活性、芳香或香味化學品之中間物。本發明特別關於在經由曼尼希(Mannich)縮合而從甲醛及丙醛製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。

The present invention concerns regulating the water content in a process for production of methacrolein. Methacrolein is used in chemical synthesis particularly as an intermediate for production of methacrylic acid, methyl methacrylate or else of active, aroma or flavour chemicals. The present invention is particularly concerned with regulating the water content in a process for production of methacrolein from formaldehyde and propionaldehyde via a Mannich condensation.

圖 1



- 1 . . . 福馬林計量
- 2 . . . 丙醛計量
- 3 . . . 二甲胺計量
- 4 . . . 乙酸計量
- 5 . . . 反應器及反應空間
- 6 . . . 塔頂產物
- 7 . . . 塔底產物
- 8 . . . 至薄膜分離階段的進料管線
- 9 . . . 塔底產物至反應器的返回管線
- 10 . . . 薄膜階段阻留物至反應器的返回管線
- 11 . . . 阻留物的輸出管線
- 12 . . . 水相至塔的返回管線
- 13 . . . 甲基丙烯醛產物
- 14 . . . 蒸餾塔
- 15 . . . 冷凝器
- 16 . . . 相分離器
- 17 . . . 薄膜分離階段
- 18 . . . 滲透液

發明摘要

※申請案號：103124908

※申請日：103 年 07 月 21 日

※IPC 分類：

C07C45/75(2006.01)

C07C47/22(2006.01)

B01J14/00(2006.01)

B01J31/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

在製造甲基丙烯醛之連續程序中水含量之調節

Regulating the water content in a continuous process for production of methacrolein

【中文】

本發明關於在製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。甲基丙烯醛係用於化學合成中，特別是作為製造甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或其他的活性、芳香或香味化學品之中間物。本發明特別關於在經由曼尼希（Mannich）縮合而從甲醛及丙醛製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。

【英文】

The present invention concerns regulating the water content in a process for production of methacrolein. Methacrolein is used in chemical synthesis particularly as an intermediate for production of methacrylic acid, methyl methacrylate or else of active, aroma or flavour chemicals. The present invention is particularly concerned with regulating the water content in a process for production of methacrolein from formaldehyde and propionaldehyde via a Mannich condensation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：福馬林計量
- 2：丙醛計量
- 3：二甲胺計量
- 4：乙酸計量
- 5：反應器及反應空間
- 6：塔頂產物
- 7：塔底產物
- 8：至薄膜分離階段的進料管線
- 9：塔底產物至反應器的返回管線
- 10：薄膜階段阻留物至反應器的返回管線
- 11：阻留物的輸出管線
- 12：水相至塔的返回管線
- 13：甲基丙烯醛產物
- 14：蒸餾塔
- 15：冷凝器
- 16：相分離器
- 17：薄膜分離階段
- 18：滲透液

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

在製造甲基丙烯醛之連續程序中水含量之調節

Regulating the water content in a continuous process for production of methacrolein

【技術領域】

本發明關於在製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。甲基丙烯醛係用於化學合成中，特別是作為製造甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或其他的活性、芳香或香味化學品之中間物。本發明特別關於在經由曼尼希縮合而從甲醛及丙醛製造甲基丙烯醛之程序中水含量之調節。

相當有興趣以非常簡單、合乎經濟及環境有益之方法製造甲基丙烯醛。

【先前技術】

已知各種胺催化方法產生含胺之反應水，特別為製造甲基丙烯醛之方法。一種製造甲基丙烯醛之重要的大規模工業方法係從丙醛及甲醛開始且包含曼尼希反應。製造甲基丙烯醛之該方法尤其說明於公佈之發表案 US 7,141,702、US 4,408,079、JP 3069420、JP 4173757、EP 0 317 909 和 US 2,848,499 中。

如所理解般，特別有興趣以連續方式進行此反應。該

反應產生成為曼尼希反應或似醛醇加成反應之副產物的含胺之水。該水為反應介質及用於反應物和觸媒溶液的溶劑，且特別需要該水來調節反應熱及反應狀態。另一方面，此類型之程序經設計而使例如含有觸媒之水循環。然而，其缺點在於水隨著時間聚積在反應迴路中且必須被移出。在大量移出反應產物（亦即甲基丙烯醛）之後，將水與觸媒的活性和失活成分一起送去處置。

必須進一步牢記的是亦可將水與起始材料及亦隨意地與觸媒組份一起輸入反應中且共同影響反應中的水量。

因此，所使用的福馬林會輸入相當多的水至系統中；取決於選擇的福馬林強度/濃度（通常於製造中使用濃度介於 30-60 重量%之甲醛於水中的市場上可取得的福馬林），因此結果是在分離出有價值的產物（甲基丙烯醛）之後，本身水的基本裝載量必須與反應期間所形成之水一起處理。關於反應及處理中的水量，必須進一步牢記的是二次反應亦產生水。此產生水不僅於丙醛之二次反應，且亦於催化活性胺之二次反應。催化活性胺在反應條件下進行似 Eschweiler-Clarke 或 Leukart Wallach 反應，以形成更高碳烷基化衍生物，該等中有一些不具有催化活性。例如，二甲胺將與一當量甲醛反應，以形成三甲胺及水。

另一方面，此類型之程序經設計而使例如含有觸媒之水循環。然而，其缺點在於水隨著時間聚積在反應迴路中且必須被移出。相反地，若迴避再循環，則必須在反應開始時添加新觸媒。這使得程序較不合乎經濟且有生態上關

心的廢水。此外，水相亦含有一定量的未移出之甲基丙烯醛，其因此自系統輸出且由此減少方法的總產量。再循環水相說明於例如 JP 4173757A (JP 19900300135) 中。

DE 32 13 681 提出許多關於此點的替代法。當水相中的觸媒量低時，或者更準確地說，當蒸餾塔底產物除了水相及觸媒以外還另外含有高沸騰副產物和殘餘單體及甲基丙烯醛時，則提議處置該塔底產物。當濃度較高時，則提議施予塔底產物進一步非常複雜的蒸餾，以減少水量。剩餘物接著可返回反應空間。然而，該程序不僅只在能源方面不利，亦因為該第二蒸餾可同時涉及丟棄甲基丙烯醛而使產量降低，由於因為其較低的沸點而被共同蒸餾出。

在 DE 32 13 681 的第三個替代法中，將塔底產物分流，且使其中一部分返回反應空間，使得水含量增加且可受到影響。將塔底產物（及由此於水相）的另一部分丟棄。然而，此步驟具有的缺點在於丟棄的部分除了產物以外還含有必須重新再供給至系統作為補充品的觸媒量。這不僅降低產量，亦增加觸媒的消耗。

【發明內容】

問題

由本發明鑑於先前技術而提出之問題因此為在形成反應水之連續反應中水含量之調節。由本發明提出之問題更特別為在連續的曼尼希反應中水含量之調節。

由本發明提出之問題更特別為在製造甲基丙烯醛之連

續的曼尼希反應中水含量之調節，其中返回反應空間的蒸餾塔底產物僅失去水及少量的其他成分。

由本發明提出之問題另外進一步為移出水，使得其隨後可用於生物處理，且獲得含有高沸騰物及具有較低的水含量之另一輸出相，用於在熱氧化器中焚化。

該方法應該進一步以相對於現有工廠而簡單且便宜的修改來實施。修改因此應該與低的投資成本相關連。而且，修改後的工廠應該有簡單且便宜的營運及保養。由本發明提出之問題更特別為提供與先前技術相比而降低能源需求及達成較低的觸媒流出物之方法。

經提出但未明確地定義的更多問題將從隨後的整個說明內容及申請專利範圍顯而易見。

解決辦法

該等問題係由新穎類型之方法解決，其適合於連續操作的曼尼希反應。該方法之特徵在於藉由至少一個薄膜分離階段將含有至少一種胺觸媒的水相分離成主要由水所組成的物流及水含量減少的物流。

反應的反應產物例如至少部分可在一塔中預先分離。在此例子中，含水流出物例如係在此塔的進料點之下抽出且隨後藉由至少一個薄膜分離階段而分離。

特別佳的是塔的含水流出物係在抽出之後分流。在此例子中，將此抽出物的第一部分引導到薄膜分離階段之上及將另一部分引導回到反應空間。這樣有可能在反應空間

中維持固定的水含量。特別佳的是使引導回到反應空間的物流維持固定的流動。對應地，引導到薄膜階段之上的部分/物流關於其體積可根據塔底產物量而改變，特別為塔中的水體積。

然而，亦有可能以其他的實施態樣作為此較佳的實施態樣之替代法。例如，反應產物亦可在相分離器中自含有至少一種胺觸媒之水相分離。在此例子中，將此水相全部或部分引導到薄膜分離階段且將反應產物轉移至例如蒸餾塔。此塔的塔底產物接著可依次引導回到相分離器、引導到薄膜分離階段之上、引導回到反應空間或直接引導到例如熱的處置單元。

薄膜分離階段的薄膜較佳地經選擇，使得主要由水所組成的物流為薄膜分離階段的滲透液及水含量減少的物流為薄膜分離階段的阻留物。然而，亦有可能使用其中水含量減少的物流為滲透液及主要由水所組成的物流為阻留物的薄膜。

【圖式簡單說明】

圖 1：具有一個薄膜階段的實施態樣。

圖 2：具有兩個薄膜分離階段的實施態樣。

【實施方式】

為了促進對本發明的理解，現將以實例方式說明此第一個較佳的實施態樣，其中主要由水所組成的物流為薄膜

分離階段的滲透液及水含量減少的物流為薄膜分離階段的阻留物。然而，應明確地註明發明內容的其餘部分在任何時候亦包括其中水含量減少的物流為滲透液及主要由水所組成的物流為阻留物之較不佳及相反的實施態樣，除非有與此相反的明確聲明。

上游曼尼希反應較佳為具有 2 至 6 個碳原子之醛與甲醛在一反應空間中形成不飽和醛之反應。特別佳的是該反應為其中丙醛與甲醛反應以形成甲基丙烯醛之曼尼希反應。

反應特別在各自以 2 至 6 個碳原子之醛為基準計的 0.1 至 20 mol% 之有機鹼（較佳為二級胺）和 0.1 至 20 mol% 之酸（較佳為有機酸）的存在下，在 100 至 300°C 之溫度及 5 至 100 巴之壓力下進行。溫度及壓力設定通常使得反應總是保持在反應混合物的沸點之下，亦即反應發生在液相中。

適合於製造甲基丙烯醛且建基於曼尼希反應之方法為熟習此項技術者所知且為相應之檢閱文章的主題，例如在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Acrolein and Methacrolein, DOI: 10.1002/14356007.a01_149.pub2 中。在引入含胺之反應水之前特別優先進行的根據本發明之方法更特別關於連續的曼尼希反應，如在具有申請案號 13002076.1 之歐洲專利申請案中所揭示。為了闡明根據本發明優選的此類型之初步階段，將關於甲基丙烯醛合成的

該申請案之揭示內容特此併入本文以供參考。

酸通常為無機酸或有機單-、二-或多羧酸，較佳為單羧酸，特別為脂族單羧酸。特別佳的是丙醛與甲醛之間的反應係使用至少一種有機酸，更佳為乙酸。酸之比例係以丙醛為基準計介於 0.1 與 20 之間，最好從 0.5 至 10，較佳為 1 至 5 mol%。

有機鹼較佳為胺，更佳為二級胺。有用的胺包括例如二甲胺、二乙胺、甲基乙胺、甲基丙胺、二丙胺、二丁基胺、二異丙胺、二異丁胺、甲基異丙胺、甲基異丁胺、甲基第二丁胺、甲基（2-甲基戊基）胺、甲基（2-乙基己基）胺、吡咯啉、哌啉、嗎啉、n-甲基哌啶、n-羥乙基哌啶、哌啶、六亞甲基亞胺、二乙醇胺、甲基乙醇胺、甲基環己胺、甲基環戊胺、二環己胺或對應之混合物。有機鹼之比例係以丙醛為基準計介於 0.1 與 20 之間，最好從 0.5 至 10，較佳為 1 至 5 mol%。

較佳地選擇胺對酸之當量比，使得反應前的反應混合物得到 2.5 至 9 之 pH。

除了列舉之組份和副產物以外，含胺之反應水可另外含有未轉化之反應物或彼之衍變產物（descendant product）（諸如對甲醛）或有機溶劑（諸如丙醇、二噁烷、四氫呋喃、甲氧基乙醇）。更特別地亦可能含有觸媒系統的副產物，例如三級胺或其鹽。

產物（例如，甲基丙烯醛）在該方法中較佳地經由如所述之蒸餾塔分離。塔的進料點位於塔的下半部。該塔的

塔底產物主要由反應的反應水所組成。該產物另外含有觸媒組份，例如有機酸及二級胺，或從該等所形成之鹽，及亦含有反應的副產物。該含水觸媒溶液可從進料點之下抽出，特別在塔的底層。反應水係由以觸媒溶液所添加之水、在反應過程中所形成之水及隨意地由甲醛溶液之水所組成。

在醛醇縮合反應或曼尼希反應中，例如從丙醛及甲醛形成甲基丙烯醛，將反應混合物較佳地引導至塔中且在塔中以蒸汽汽提。產物與水一起在塔頂離開。將混合物冷凝且經由相分離容器分離成上層相及下層相。上層相含有產物，例如甲基丙烯醛。下層相主要由水所組成。該水較佳地至少部份（較佳為全部）可返回塔中，以移出仍溶解在該水中的產物。

來自從丙醛及甲醛製備甲基丙烯醛之反應水係由以觸媒溶液所添加之水、在反應過程中所形成之水及隨意地來自甲醛溶液之水所組成。再者，可是水的少量來源為技術級反應物（諸如丙醛）的成分及在觸媒組份與反應物、副產物及反應產物的各種二次反應中所形成之水，且亦為來自在反應條件下所形成的所有該等組份之反應水。該含胺之反應水可另外含有未轉化之反應物或彼之衍變產物，以及所列舉之組份和副產物。更特別地，有觸媒組份（諸如二級胺）及有機酸，且亦有自該酸所形成之鹽。該等觸媒的副產物具有特別的處置利益。尤其當二甲胺被用作為最初的觸媒胺時，則必須在此以實例方式述及更高碳烷基化

胺，特別為三甲胺。少量的反應物或產物亦可存在於含胺之反應水中。其實例為甲基丙烯醛、甲醛、對甲醛及丙醛。同樣存在於含胺之反應水中的反應副產物包括例如甲基丙烯醛之二聚物、寡聚物或聚合物。取決於加工步驟而進一步有更多的輔助材料存在，諸如可包括或形成於反應基質中的有機溶劑，例如甲醇、甲酸、丙醇、二噁烷、四氫呋喃或甲氧基乙醇。

在本發明的一個具體較佳的實施態樣中，藉由一第二薄膜分離階段將主要由水所組成的物流（較佳為第一薄膜分離階段的滲透液）分離成主要由水所組成的第二物流（較佳為第二含水之滲透液）及水含量減少的第二物流（較佳為第二阻留物）。該第二滲透液具有非常高的水含量及非常低比例的觸媒組份、產物、反應物和副產物。因此在大部分的例子中有可能將該滲透液送去進行生物處置。該處置不可能有不依照本發明的類似工廠之廢水。可能需要額外的蒸餾步驟來回收經低污染之水或者廢水就必須送去進行熱處置，例如在熱氧化器中。

甚至來自根據本發明之方法的第一薄膜分離階段之第一滲透液可能已經得起生物處理。這取決於操作工廠之方法及以所述材料所生成之滲透液污染。在任何情況下，此滲透液比從工廠輸出之塔底產物更不受該等材料的污染。因此，即使經高污染之滲透液亦可藉由蒸餾而更簡單地清理。

本發明之方法進一步具有超越先前技術的巨大優點

（與具有一或兩個薄膜分離階段之實施態樣無關），以此方式使溶解在塔底產物之觸媒組份大量地留在工廠內。這比以減少水含量為目而僅抽出塔底產物有更大的優點。優點亦持續至溶解在塔底產物中的反應產物。因為該反應產物不在薄膜分離階段中共同輸出，甚至此情況使本發明之方法增加方法的總產量。

本發明之該方法/程序可利用例如適合於自混合物移出水之奈米過濾或逆滲透薄膜。就此已知的薄膜為來自水處理及/或水脫鹽領域之薄膜，該等薄膜另外係用於例如製造飲用水或發電廠中的鍋爐給水。該等薄膜較佳為包含聚醯胺、乙酸纖維素或聚醚砜之分離活性層的薄膜，特別佳為聚醯胺。Dow's Filmtec SW30HR 薄膜為其非常適合的實例。

薄膜通常係呈螺旋纏繞式元件的形式。該等薄膜的精確構造可在例如 Th. Melin, R. Rautenbach Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3rd edition, Springer Verlag, Berlin, pp. 173-175 中檢閱。

根據本發明，薄膜分離階段較佳地在薄膜具有介於10與70℃之間，較佳為介於30與40℃之間的局部溫度。同樣較佳的是透膜壓力係介於20與100巴之間，較佳為介於50與90巴之間，而更佳為介於70與90巴之間。在該製造工廠中包括薄膜階段之精確的工廠技術為熟習此項技術者所知且可在例如 Th. Melin, R. Rautenbach Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3rd edition,

Springer Verlag, Berlin, pp. 205-226和245-308中檢閱。

在第一或唯一的薄膜分離階段所回收之第一阻留物較佳地全部或部分返回反應空間。應瞭解部分在此例子中意指將一部分的阻留物輸出，以移出否則可聚積在工廠中的副產物。這可以連續的方式達成。該輸出隨意地以分批達成。輸出因此可以例如規律的間隔達成。特別佳的是使用線上探針來測定該等副產物的含量。在此例子中，輸出可基於超過預定限度來達成。取決於副產物的本性，該等探針可能涉及 pH 測定、IR 或 RI 探針、黏度測定或導電度測量。亦有可能從蒸餾塔中的溫度探針獲得相應數據。然而，亦有可能簡單地測量在薄膜分離階段的下游點之滲透液的輸出水量。而且，可測量該輸出之水以測定共同輸出之水的濃度。亦有可能測定在阻留物中的輸出之觸媒組份量或彼之衍變產物量。

這意謂著形成的副產物非常簡單地自反應混合物移出，所以該方法可以高的總產量進行，不需要任何複雜的純化步驟。

此外，可測定在製造工廠中的水含量及/或觸媒含量。這可在例如阻留物返回反應空間之管線中達成。尤其在以所解釋之理由而抽出阻留物之後，有必要藉由例如藉由摻合有機酸與胺來補償觸媒濃度。若視情況需要時，接著可將觸媒基於該等測量而引入反應空間中。

進一步有可能使輸出之滲透液自工廠移出比在反應中所形成及/或由反應物及觸媒摻合物供給工廠的水更多的

水。就此而言，較佳的是在返回阻留物之管線中或直接在反應空間中藉助於適合的探針以線上方式測定水含量。特別佳的是簡單地測定藉由薄膜分離階段所移出之水量。接著可摻合更多的水，使用固定的水濃度操作工廠。

在進入反應空間之入口中的水含量較佳地不大於總質量之 75%。

如所解釋般，可將阻留物送去焚化，例如在熱氧化器中。可將第二阻留物特別送去焚化及/或第一薄膜分離階段及/或反應空間。這造成了非常有效的水移出，且在再循環的情況下，僅造成非常少量的液體廢物必須被焚化。此外，進料至熱氧化器的該相具有比先前技術明顯更低的水含量，而因此可以明顯更節約能源的方式焚化。

相反地，將第一阻留物較佳地引導回到反應空間，及/或若必要時更佳地（如所解釋般）僅引導至焚化中。

在本發明進一步的實施態樣中，工廠可經設計，使得來自蒸餾塔底部的含水流出物引導至第一薄膜分離階段及/或按比例回到反應空間。首先，這可藉由將物流簡單地分離成部分物流而連續達成。一個部分物流可精確地攜帶經由薄膜分離階段輸出該由反應中所形成及隨起始材料所引入之水量所要求的水量。接著將該部分物流輸出且引導至薄膜分離階段。將另一部分物流返回反應器。

其次，亦可根據需要來控制通量。因此有可能例如藉由只在再循環至反應空間下操作來啟動工廠且不引導塔底產物至薄膜分離階段之上，直到大部分的水量收集在工廠

中為止。而且，此變換（例如，以閥或三通旋塞的形式）亦可關於經由探針採集之數據的水含量及/或副產物濃度而自動控制。

本發明的一個巨大優點在於該方法可以相對於現有工廠而簡單且便宜的修改來進行。修改係與低的投資成本相關連。經修改之工廠有簡單且便宜的營運及保養。為了營運工廠，例如可使物流繞過特別的薄膜分離階段。因此有可能例如以薄膜清潔劑清潔特別的薄膜分離階段，同時在實際的製造工廠中不間斷的操作。

進一步亦有可能例如以平行排列的二或多個薄膜操作薄膜分離階段。甚至有可能使本發明的此實施態樣連續使用薄膜分離階段，而將個別的薄膜切換離線及清潔。

【符號說明】

圖 1：

- 1：福馬林計量
- 2：丙醛計量
- 3：二甲胺計量
- 4：乙酸計量
- 5：反應器及反應空間
- 6：塔頂產物
- 7：塔底產物
- 8：至薄膜分離階段的進料管線
- 9：塔底產物至反應器的返回管線

- 10：薄膜階段阻留物至反應器的返回管線
- 11：阻留物的輸出管線
- 12：水相至塔的返回管線
- 13：甲基丙烯醛產物
- 14：蒸餾塔
- 15：冷凝器
- 16：相分離器
- 17：薄膜分離階段
- 18：滲透液

圖 2：

- 1：福馬林計量
- 2：丙醛計量
- 3：二甲胺計量
- 4：乙酸計量
- 5：反應器及反應空間
- 6：塔頂產物
- 7：塔底產物
- 8：至薄膜分離階段的進料管線
- 9：塔底產物至反應器的返回管線
- 10：薄膜階段阻留物至反應器的返回管線
- 11：阻留物的輸出管線
- 12：水相至塔的返回管線
- 13：甲基丙烯醛產物
- 14：蒸餾塔

15：冷 凝 器

16：相 分 離 器

17：第 一 薄 膜 分 離 階 段

18：至 第 二 薄 膜 分 離 階 段 的 第 一 薄 膜 分 離 階 段 之 滲 透 液

19：第 二 薄 膜 分 離 階 段

20：第 二 薄 膜 分 離 階 段 的 滲 透 液

21：至 第 一 薄 膜 分 離 階 段 的 第 二 薄 膜 分 離 階 段 之 阻 留 物

申請專利範圍

1.一種連續操作曼尼希（Mannich）反應之方法，其特徵在於藉由至少一個薄膜分離階段將含有至少一種胺觸媒之水相分離成主要由水所組成的物流及水含量減少的物流。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應產物至少部分在一塔中分離，及其中含水流物係在此塔的進料點之下抽出且隨後藉由至少一個薄膜分離階段而予以至少部分分離。

3.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中將該含水流物分流，且將其中一部分引導到薄膜分離階段之上及將另一部分引導回到反應空間。

4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該主要由水所組成的物流為薄膜分離階段的滲透液及該水含量減少的物流為薄膜分離階段的阻留物。

5.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將 2 至 6 個碳原子之醛（較佳為丙醛）與甲醛在一反應空間中反應，以形成不飽和醛（較佳為甲基丙烯醛）。

6.根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該反應係在各自以 2 至 6 個碳原子之醛為基準計的 0.1 至 20 mol%之有機鹼（較佳為二級胺）和 0.1 至 20 mol%之酸的存在下，在 100 至 300℃之溫度及 5 至 100 巴之壓力下進行。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由一第二薄膜分離階段將該主要由水所組成的物流分離成主要由水

所組成的第二物流及水含量減少的第二物流。

8.根據申請專利範圍第 1 或 7 項之方法，其中該薄膜包含聚醯胺、乙酸纖維素或聚醚砜之分離活性層。

9.根據申請專利範圍第 1 或 7 項之方法，其中在該薄膜的局部溫度係介於 10 與 70℃ 之間，及透膜壓力係介於 20 與 100 巴之間。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水含量減少的第一物流全部或部分返回反應空間。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中測定在製造工廠中的水含量及/或觸媒含量，且視情況需要將額外的水及/或觸媒進料至該反應空間。

12.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該水含量及/或觸媒含量係使用線上探針或藉由測量以薄膜分離階段移出的水來測定。

13.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在進入反應空間之入口中的水含量不超過總質量的 75%。

14.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將至少一個藉由該薄膜分離階段移出而主要由水所組成的物流送去進行生物處理。

15.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中將藉由該第二薄膜分離階段移出且主要由水所組成的物流送去進行生物處理。

16.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該水含量減少的物流送去焚化。

17.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中將該水含量減少的第二物流送去焚化及/或送至第一薄膜分離階段及/或送至反應空間。

18.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該水含量減少的第一物流引導回到反應空間及/或引導至焚化。

19.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中將來自蒸餾塔底部的含水流出物引導至第一薄膜分離階段及/或引導回到反應空間。

圖式

圖 1

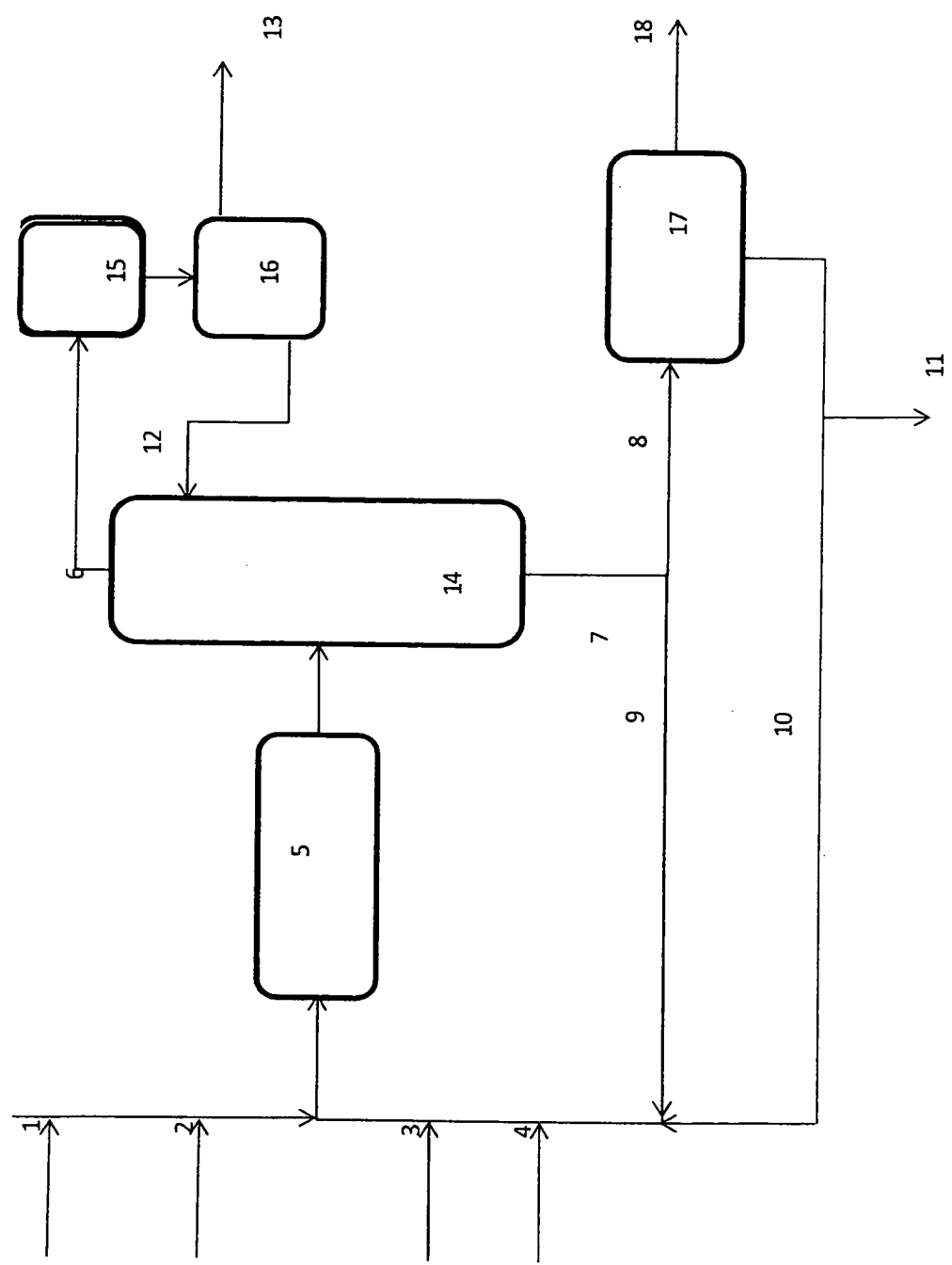


圖 2

