

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804063.2

[51] Int. Cl.

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271033C

[22] 申请日 2001.1.24 [21] 申请号 01804063.2

[30] 优先权

[32] 2000. 1.24 [33] DE [31] 10002793.8

[86] 国际申请 PCT/EP2001/000749 2001.1.24

[87] 国际公布 WO2001/055071 德 2001.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.24

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·奥尔 B·贝斯林 H·哈默

H·哈塞 F·索尔 M·威卡瑞

G·瓦格纳 T·阿德里安

审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

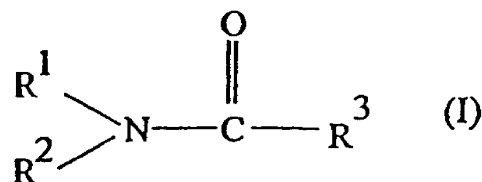
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

萃取剂在制备无水甲酸中作为消泡剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种获取无水或基本无水甲酸的方法，其中在制备过程中将通式 (I) 的化合物同时用作甲酸的萃取剂和蒸馏方法的消泡剂，其中基团 R^1 和 R^2 是烷基，环烷基，芳基或芳烷基，或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5 - 或 6 - 元环，且这些基团中仅一个是芳基，以及其中 R^3 是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基。

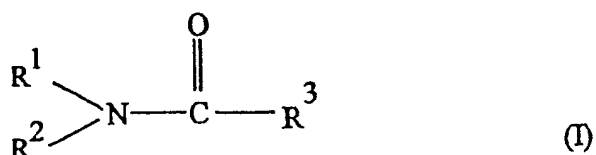


1、一种获取无水或包含最多 30%水的甲酸的方法，其中：

i) 将甲酸甲酯进行水解，

ii) 从所得水解混合物中蒸馏掉甲醇和过量甲酸甲酯，

iii) 来自蒸馏 ii)的包含甲酸和水的底部产物用主要吸收甲酸的萃取剂以液-液萃取进行萃取，这里所使用的萃取剂是通式(I)的羧酰胺：



其中基团 R^1 和 R^2 是烷基，环烷基，芳基或芳烷基，或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5-或 6-元环，且这些基团中仅一个是芳基，其中 R^3 是氢或 C_1 - C_4 烷基，

iv) 包含甲酸、萃取剂和一些水的所得萃取相进行蒸馏，

v) 包含水和一些甲酸的在该蒸馏中获得的顶部产物返回到步骤 ii)中蒸馏设备的下部，

vi) 来自蒸馏步骤 iv)的主要包含萃取剂和甲酸的底部产物通过蒸馏分离成无水或包含最多 30%水的甲酸和萃取剂，和

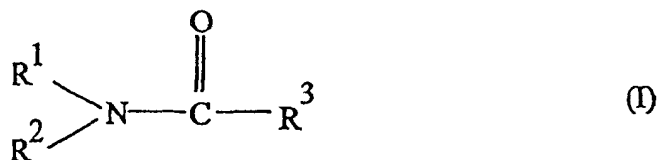
vii) 离开步骤 vi)的萃取剂返回到该方法的步骤 i)、ii)和/或 iii)中，包括从该方法中除去所用萃取剂的子流和将所述子流供入提供用于实施步骤 ii)的蒸馏设备中，其中萃取剂子流在蒸馏设备中的相应供入点在水解混合物的供入点之上且在甲醇的排出点之下。

2、如权利要求 1 所要求的方法，其中所用萃取剂为 N,N-二正丁基甲酰胺，N,N-二正丁基乙酰胺，N-甲基-N-2-庚基甲酰胺，N-正丁基-N-2-乙基己基甲酰胺，N-正丁基-N-环己基甲酰胺和/或 N-乙基甲酰苯胺。

3、如权利要求 1 所要求的方法，其中所用萃取剂的子流取自离开步骤 vi)的萃取剂。

4、如权利要求 1 所要求的方法，其中蒸馏步骤 ii)和 iv)在单一蒸馏设备中进行。

5、通式(I)的羧酰胺在如权利要求1所要求的方法中在蒸馏分离包含甲酸甲酯、水、甲酸和甲醇的水解混合物中作为消泡剂和作为用于甲酸的液-液萃取的萃取剂的用途:



其中基团 R^1 和 R^2 是烷基, 环烷基, 芳基或芳烷基, 或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5-或 6-元环, 且这些基团中仅一个是芳基, 其中 R^3 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

6、一种用于实施如在权利要求1所要求的方法的装置, 包括:

α) 合成反应器(6),

β) 水解反应器(1),

χ) 用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备(2),

δ) 用于进行步骤 iv) 的蒸馏设备(4),

ε) 萃取设备(3),

φ) 用于进行步骤 vi) 的蒸馏设备(5), 和

γ) 用于将萃取剂的子流供入为进行步骤 ii) 所提供的蒸馏塔(2)中的连接管线(8)。

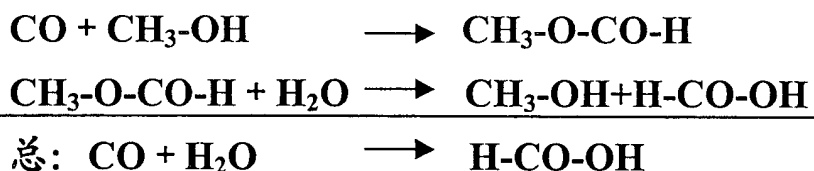
7、如权利要求6所要求的装置, 其中用于实施步骤 ii) 的蒸馏设备(2)和用于实施步骤 iv) 的蒸馏设备(4)布置在单一蒸馏设备中。

萃取剂在制备无水甲酸中作为消泡剂的用途

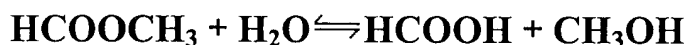
本发明涉及一种制备无水或基本无水甲酸的装置和方法，以及涉及萃取剂用于甲酸后处理的用途。

“Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie”[Ullmann 工业化学大全]，第4版，第7卷，第365页公开了甲酸能够通过使用硫酸酸解甲酰胺来制备。然而，该方法具有化学计算量的硫酸铵以不可避免的产物获得的缺点。

制备甲酸的另一方法是甲酸甲酯的水解，后者从甲醇和一氧化碳合成。该合成以以下等式为基础：



“Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie”[Ullmann 工业化学大全]，第4版，第7卷，第366页中所述的甲酸甲酯的水解

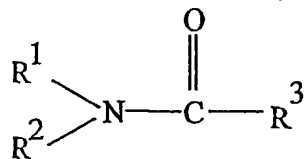


具有水解平衡位置不利的缺点。通过蒸馏除去所需工艺产物来移动平衡是不可能的，因为甲酸甲酯（沸点 32℃）在比甲醇（沸点 65℃）和甲酸（沸点 101℃）明显更低的温度下沸腾。无水甲酸不能容易通过蒸馏从所得甲酸水溶液中获得，因为它与水形成共沸物。困难因此在于从甲酸甲酯水解混合物中获取无水甲酸。

在 EP-B-0 017 866 中描述的包括步骤 a)-g) 的方法能够从甲酸甲酯起始制备无水甲酸。只要进行以下步骤，就能获得无水甲酸：

- 将甲酸甲酯进行水解，
- 从所得水解混合物中蒸馏掉甲醇和过量甲酸甲酯，
- 来自蒸馏(b)的包含甲酸和水的底部产物用主要吸收甲酸的萃取剂以液-液萃取进行萃取，

- d) 包含甲酸、萃取剂和一些水的所得萃取相进行蒸馏，
- e) 在该蒸馏中获得的包含水和一些甲酸的顶部产物返回到步骤(b)中蒸馏塔的下部，
- f) 来自蒸馏步骤(d)的主要包含萃取剂和甲酸的底部产物通过蒸馏分离成无水甲酸和萃取剂，和
- g) 离开步骤(f)的萃取剂返回到该方法中。
- 在该方法中，尤其有利的是：
- h) 在单一塔中进行蒸馏步骤(b)和(d)，
- i) 将水解所必需的蒸汽形式的水引入到为进行步骤(b)所提供的塔的下部，
- k) 在水解(a)中以 1:2 到 1:10 的摩尔比使用甲酸甲酯和水，和/或
- l) 使用通式 I 的羧酰胺作为萃取剂：



(I)

其中基团 R^1 和 R^2 是烷基，环烷基，芳基或芳烷基，或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5-或 6-元环，且这些基团中仅一个是芳基，以及其中 R^3 是氢或 C_1 - C_4 烷基。

以下更详细地解释在 EP-B-0 017 866 中公开的上述方法的步骤(a)-(i):

步骤(a)

水解通常在 80-150℃ 的温度下进行。

步骤(b)

水解混合物的蒸馏原则上能够在任何所需压力，优选 0.5-2 巴下进行。一般而言，在大气压力下操作是适当的。在这种情况下，在塔底部的温度是大约 110℃ 和在塔顶部的温度是大约 30-40℃。水解混合物有利地在 80-150℃ 范围内的温度下添加，以及甲醇优选在 55-65℃ 的温度下以液体形式去除。即使使用具有 25 个理论塔板（理论塔板的数目优选是 35-45 个）的蒸馏塔，混合物令人满意地分离成一方面的甲酸甲酯和甲醇以及另一方面的含水甲酸也是可能的。对用于步骤(b)的塔可以使用任何设计，但筛板

塔或填充塔是特别推荐使用的。

步骤(c)

甲酸用萃取剂从其水溶液中的液-液萃取优选在大气压力和 60-120℃, 尤其 70-90℃ 的温度下逆流进行。取决于萃取剂的类型, 通常需要具有 1-12 个理论分离段的萃取设备。适用于此目的的萃取设备尤其是液-液萃取塔。在大多数情况下, 使用 4-6 个理论分离段获得了令人满意的结果。

萃取剂的选择不受限制。尤其适合的萃取剂是以上给出的通式 I 的羧酰胺。这种萃取剂尤其是 N,N-二正丁基甲酰胺, 另外还有 N,N-二正丁基乙酰胺, N-甲基-N-2-庚基甲酰胺, N-正丁基-N-2-乙基己基甲酰胺, N-正丁基-N-环己基甲酰胺和 N-乙基甲酰苯胺, 以及这些化合物的混合物。其它适合的萃取剂尤其是二异丙基醚, 甲基异丁基酮, 乙酸乙酯, 磷酸三丁酯和甲酸丁二醇酯。

步骤(d)

萃取相通过在适合的蒸馏设备中蒸馏来分离成液相和蒸气相, 前者一般主要包含甲酸和萃取剂, 后者主要包含水和少量的甲酸。这是萃取蒸馏。底部温度优选是 140-180℃。一般用 5 个理论塔板获得了令人满意的分离效果。

步骤(e)

甲酸/水混合物一般以蒸气形式再循环。

步骤(f)和(g)

用于进行步骤(f)的蒸馏设备(通常呈塔的形式)有利地在减压-大约 50 到 300 毫巴和相应的低顶部温度(Kopftemperaturen)-大约 30 到 60℃ 下操作。

步骤(h)

该方法变型涉及步骤(b)和(d)。用于进行步骤(b)和(d)的蒸馏设备布置在总蒸馏设备中。蒸馏设备这里通常呈塔的形式。

步骤(i)

在该步骤中, 水解所需的水以蒸汽的形式提供。

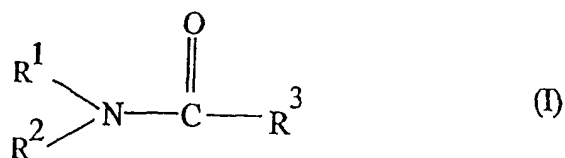
在上述方法中, 甲酸甲酯使用摩尔过量的水在水解反应器中进行水解。

水解反应优选在 80-150℃ 的温度下作为纯液相反应进行。为了能够获得这些温度的反应混合物，水解必须在超大气压下进行-在大气压力下，反应混合物具有在上述温度范围以下的沸点。在后续步骤中，来自水解反应器的水解混合物进入蒸馏塔，用于蒸馏分离。在后者中，与水解反应器比较起来，低压占优势。在将水解混合物引入到蒸馏塔时，水解混合物因此突然减压（压力突然下降）。结果是引入到蒸馏塔的水解混合物剧烈发泡。发泡对蒸馏塔的蒸馏内件的分离性能具有高度不利影响，因为发泡与内部气体和液体料流在蒸馏塔中的强烈反混（优选逆流运行）相关。另外，流体动力学加工范围很大程度被发泡限制，因为泡沫引起了塔中不可接受的压力损失。为了防止发泡，能够在水解混合物的供入点之上将商购消泡剂加到蒸馏塔中。这减少或很大程度限制了发泡，使得上述发泡的不利后果被排除。能够使用的适合消泡剂的实例是硅油。消泡剂的成本对方法的经济效率具有不利影响。其次，商购消泡剂的添加伴随有外来物质引入到方法中，它们一般对产品质量具有不利影响。因为消泡剂的降解产物必须从方法中清除，在处理相应废水中需要大量的处理成本。

本发明的目的是提供一种其中不用高成本就能防止发泡和对产品质量没有不利影响的方法。进一步的目的是使消泡剂的处理成本减至最少。本方法应是简单和切实可行的。

我们已经发现，该目的通过一种获取无水或基本无水甲酸的方法来达到，其中：

- i) 将甲酸甲酯进行水解，
- ii) 从所得水解混合物中蒸馏掉甲醇和过量甲酸甲酯，
- iii) 来自蒸馏 ii) 的包含甲酸和水的底部产物用主要吸收甲酸的萃取剂以液-液萃取进行萃取，以及这里所使用的萃取剂是通式 I 的羧酰胺：



其中基团 R^1 和 R^2 是烷基，环烷基，芳基或芳烷基，或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5-或 6-元环，且这些基团中仅一个是芳基，以及其中 R^3 是

氢或 C_1 - C_4 烷基。

iv) 包含甲酸、萃取剂和一些水的所得萃取相进行蒸馏，

v) 包含水和一些甲酸的在该蒸馏中获得的顶部产物返回到步骤 ii) 中蒸馏设备的下部，

vi) 来自蒸馏步骤 iv) 的主要包含萃取剂和甲酸的底部产物通过蒸馏分离成无水或基本无水甲酸和萃取剂，和

vii) 离开步骤 vi) 的萃取剂返回到该方法中，

包括从该方法中除去所用萃取剂的子流和将它供入提供用于实施步骤 ii) 的蒸馏设备中，其中萃取剂子流在蒸馏设备中的相应供入点在水解混合物的供入点之上且在甲醇的排出点之下。

对本发明来说，术语“基本无水甲酸”用来指包含最多 30%，优选最多 15% 水的甲酸。

引入到蒸馏设备中用于实施步骤 ii) 的萃取剂防止了发泡。通式 I 的所有适合萃取剂沸点高于水解混合物的组分（甲酸甲酯，水，甲醇和甲酸）。引入到蒸馏塔中用于实施步骤 ii) 的萃取剂因此从蒸馏塔中以液体形式流出，再与供入萃取器的含水甲酸一起重新进入萃取剂回路。

本发明方法的优点是清楚的。它不再需要使用随后必须从该方法中再次除去的昂贵的附加消泡剂。这样能够节约与引入初始消泡剂相关的购买消泡剂和废水处理的成本。如果在该方法中能够避免引入外来物质，那么基本上是有利的。作为消泡剂的萃取剂因此无论如何是已经存在于该方法中的组分，避免了附加消泡剂的引入。

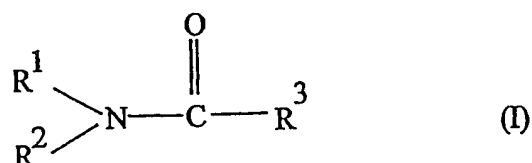
优选的萃取剂是 N,N-二正丁基甲酰胺，N,N-二正丁基乙酰胺，N-甲基-N-2-庚基甲酰胺，N-正丁基-N-2-乙基己基甲酰胺，N-正丁基-N-环己基甲酰胺和/或 N-乙基甲酰胺。

在本发明的优选实施方案中，供入用于实施步骤 ii) 的蒸馏设备中的所用萃取剂的子流来自离开步骤 vi) 的萃取剂。然而，原则上，用于提供子流的萃取剂能够取自该方法的任何所需位置。能够使用的萃取剂也是包括根据本发明的各种萃取剂的混合物。除了萃取剂以外，用作消泡剂的萃取剂也能够含有其它组分，尤其甲酸，水，甲醇和/或甲酸甲酯。引入不是根据

本发明的其它消泡剂原则上是可行的。

一般而言，蒸馏步骤 ii) 和 iv) 在单个蒸馏设备中进行。

本发明还涉及通式 I 的羧酰胺在上述方法中在蒸馏分离包含甲酸甲酯、水、甲酸和甲醇的水解混合物中作为消泡剂以及作为甲酸的液-液萃取的萃取剂的用途：



其中基团 R^1 和 R^2 是烷基，环烷基，芳基或芳烷基，或 R^1 和 R^2 与 N 原子联合形成杂环 5-或 6-元环，且这些基团中仅一个是芳基，以及其中 R^3 是氢。

本发明还涉及一种用于实施上述方法的装置，该装置包括：

- α) 合成反应器，
- β) 水解反应器，
- χ) 用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备，
- δ) 用于进行步骤 iv) 的蒸馏设备，
- ε) 萃取设备，
- φ) 用于进行步骤 vi) 的蒸馏设备，和
- γ) 用于将萃取剂的子流供入提供用于进行步骤 ii) 的蒸馏塔中的连接管线。

术语“合成反应器”用来指其中一方面进行甲酸甲酯合成（通常在相应的反应器中），以及如果需要，另一方面进行所得合成混合物分离（通常在反应器下游的蒸馏设备中）的设备。所使用的水解反应器还能够是适于甲酸甲酯水解的任何所需的反应器。蒸馏设备通常呈塔的形式。所使用的萃取设备优选是液-液萃取塔。用于将萃取剂的子流供入打算用于实施步骤 ii) 的蒸馏塔的连接管线通常呈管的形式，布置在用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备 2 和离开用于进行步骤 iv) 的蒸馏设备的萃取剂的出口管之间。

在本发明的优选实施方案中，用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备和用于进行步骤 iv) 的蒸馏设备布置在单个蒸馏设备中。后者通常呈塔的形式。

附图说明

图 1 和图 2 是根据现有技术的制备无水或基本无水甲酸的装置图。

图 3 和图 4 是按本发明方法来制备无水或基本无水甲酸的装置图。

在连接管线或箭头之上、之下或旁边输入的参考数字对应于通常形成相应料流主要组分的组分。因为在料流中的组成可以变化，这些数值仅用作指导值。参考数字 21 表示甲酸甲酯，22 表示水，23 表示甲酸，24 表示甲醇，25 表示萃取剂和 27 表示一氧化碳。

用于实施现有技术方法的在图 1 和图 2 中图示的装置以及用于实施本发明方法的在图 3 和图 4 中图示的装置具有共同的特征：它们包括合成反应器 6，水解反应器 1，用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备 2，用于进行步骤 iv) 的蒸馏设备 4，萃取设备 3 和用于进行步骤 vi) 的蒸馏设备。蒸馏设备 2 和 4 可以布置在共同的蒸馏设备 7 中。

与图 1 和图 2 中所示的现有技术装置相反，用于实施本发明方法的图 3 和图 4 中所示的装置包括用于将萃取剂的子流供入打算用于进行步骤 iv) 的蒸馏塔 2 的连接管线 8。该萃取剂的子流来自于离开蒸馏设备 5 的萃取剂料流，并且有利地被冷却。连接管线 8 在供入点 9 进入用于进行步骤 ii) 的蒸馏设备 2 中。萃取剂子流的该供入点 9 在蒸馏设备中布置在水解混合物的供入点 11 之上和甲醇的排出点 10 之下。通常，萃取剂的供入点 9 处于水解混合物的供入点 11 之上的 2-40 个理论段，尤其 5-20 个理论分离段。

以下将参照操作实施例更详细地解释本发明。

实施例

根据本发明的示例实验在图 4 中图示的装置中进行。连续制备 5.3kg/h 的含水甲酸。所用蒸馏设备 7 (呈中试塔形式) 具有 100mm 的直径，装有 100 个泡罩塔板。相应的反应器排料是 20kg/h。水解混合物在第 45 个塔板处引入，同时第 65 个塔板处引入消泡剂。塔在大气压力下操作。所用萃取剂是 N,N-二正丁基甲酰胺。在水解混合物的供入点 11 之上 20 个塔板处供入 200g/h 的萃取剂料流。这能够使发泡完全被抑制。该措施使得在添加 0.7 理论分离段/实际塔板的消泡剂时，水解混合物的供入点 11 之上的塔板获得通常的效率。压力损失是 2 毫巴/塔板。

对比:

不添加消泡剂,强烈的发泡发生在水解混合物供入点 11 之上的蒸馏设备 2 中。发泡将泡沫填充塔板的塔板效率降低至 0.2 理论分离段/实际塔板。压力损失是 3.5 毫巴/塔板。

以上实验表明了所用的萃取剂适合在本发明方法中作为消泡剂。

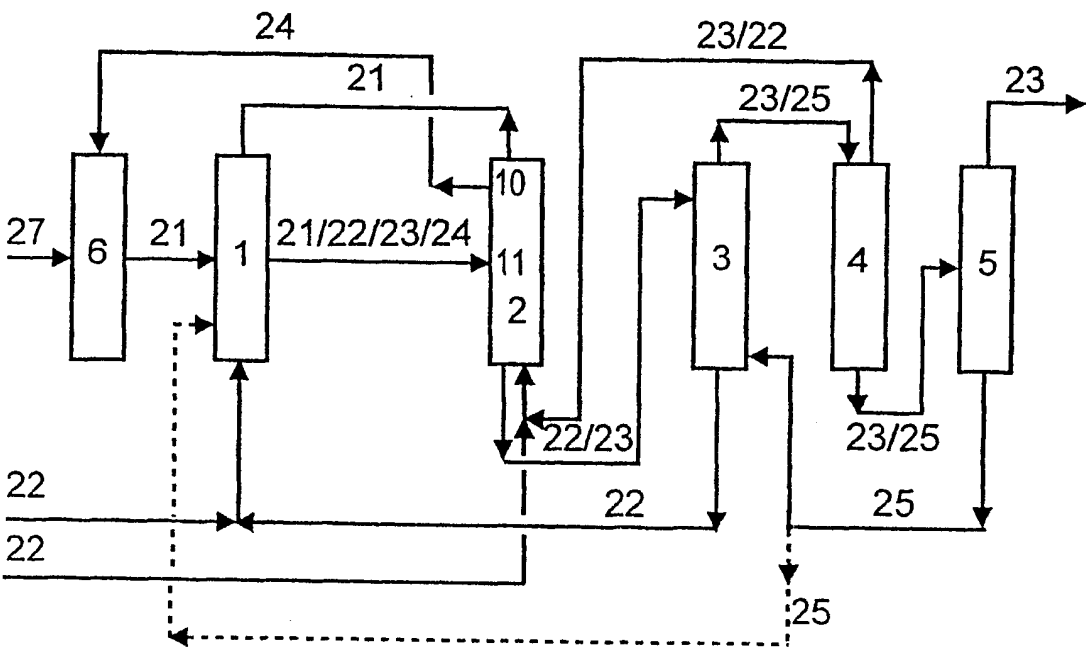


图 1

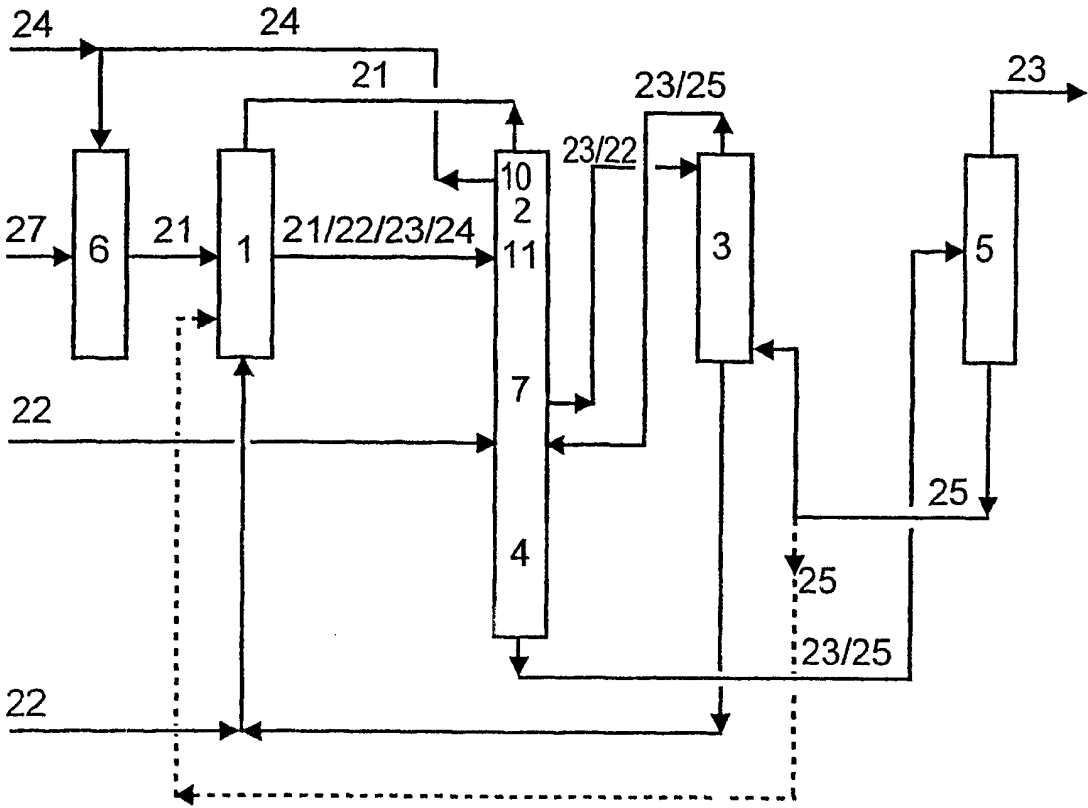


图 2

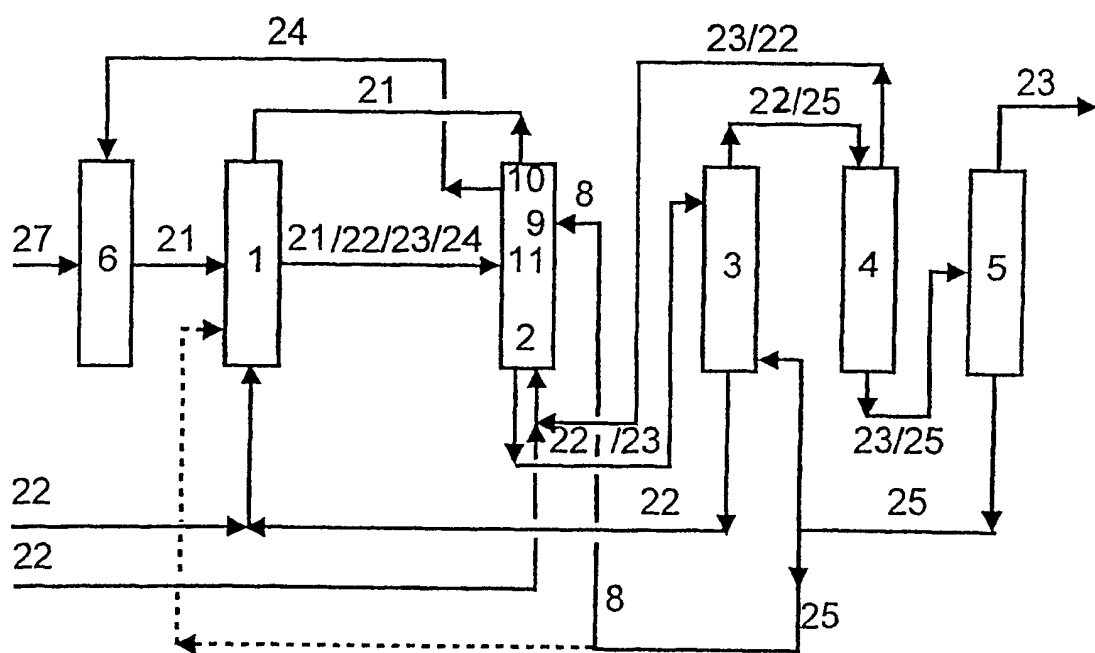


图 3

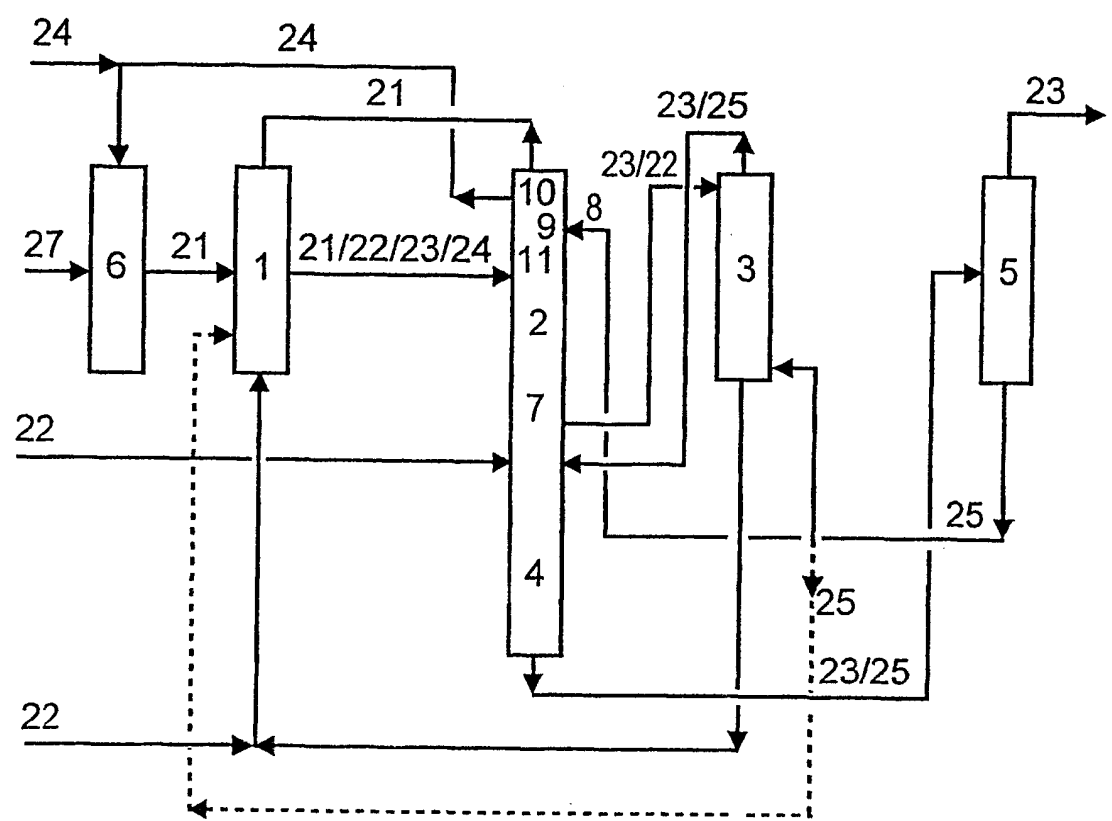


图 4