

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 255/03 (2006.01)

C07C 253/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510127107.3

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363335C

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200510127107.3

[30] 优先权

[32] 2004.11.24 [33] US [31] 60/630,872

[73] 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 I-H·M·常-马特

M·S·德库西

P·B·施拉德哈芬

R·维克辛斯基 D·佐洛特罗菲

[56] 参考文献

US5763687 A 1998.6.9

US2003208093 A1 2003.11.6

审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

涉及羟肟的化学反应的改进方法

[57] 摘要

本发明提供一种最大程度地减少在涉及羟肟的放热化学反应中羟肟发生分解的方法。本方法包括向一带有内部混合装置的管式反应器中提供反应介质和反应物、使反应介质和反应物混合形成均一的反应混合物、除去反应过程中的热量并令反应物反应产生具有整体温度的混合产物。本方法还包括在向管式反应器中提供反应介质之前,将反应介质的温度冷却到比混合产物的整体温度低 1℃至 10℃。

1. 一种使涉及羟腈且产生热量的放热反应过程中羟腈分解最小化的方法，所述方法包括下列步骤：

(a) 向管式反应器提供反应介质，所述反应器中含有至少一个反应区，且在所述至少一个反应区中设置有内部混合装置；

(b) 向所述管式反应器提供一种或多种反应物；

(c) 将所述反应介质与所述一种或多种反应物在所述至少一个反应区中混合，由此形成具有基本上均一组成和基本上均一反应温度的本体反应混合物；

(d) 从放热反应过程中除去热量，所述热量与所述放热反应过程产生的热量相等；和

(e) 使所述一种或多种反应物在所述至少一个反应区中发生反应，产生具有整体温度的混合产物。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，除去热量的步骤是通过在向管式反应器中提供所述反应介质之前，将所述反应介质的温度冷却到比所述整体温度低 1℃ 至 10℃ 来进行。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应介质和所述一种或多种反应物以反应介质:反应物为 2:1 至 200:1 之间的比例提供。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，至少所述一种或多种反应物中的一种反应物是在多个加料点的至少一个中，用多个周向环绕设置于所述管式反应器上的注射装置向所述管式反应器提供。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，混合所述反应介质和所述一种或多种反应物步骤的实现，至少部分地是通过选择并使用所述多个注射装置中的一个或多个向所述管式反应器中提供所述一种或多种反应物中的至少一种反应物来进行。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过向所述管式反应器中提供所述反应介质之前，首先向所述反应介质中加入所述一种或多种反应物中的至少另一种反应物，来间接地向所述管式反应器中提供所述一种或多种反应物

中的所述至少另一种反应物。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述内部混合装置为至少一种选自下组的装置: 固定混合器、锐孔板、文氏管、喷射混合器、排放管、多孔板、分布器、搅拌器、旋转混合器、高速环流圈和喷嘴。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述管式反应器包括至少两个管式反应器。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述涉及羟腈的反应过程是水解反应, 所述的一种反应物包括丙酮合氰化氢, 所述的另一种反应物包括选自下组的酸: 硫酸、发烟硫酸和它们的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 本体反应混合物中的酸: 丙酮合氰化氢的摩尔比的范围为 1.3:1 至 1.9:1。

11. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述水解反应的所述混合产物包括一种或多种选自下组的产物: α -硫酸异丁酰胺、 α -羟基异丁酰胺和甲基丙烯酰胺; 所述方法还包括下列步骤:

(f) 在一裂解反应器中对水解反应的混合产物进行热转化, 以产生包括甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸裂解反应器混合物; 和

(g) 使裂解反应器混合物在至少一个反应器中与选自醇和水的物料反应, 以产生选自甲基丙烯酸及其酯的单体。

涉及羟腈的化学反应的改进方法

技术领域

本发明涉及使例如丙酮合氰化氢的水解反应之类的涉及羟腈的化学反应中羟腈的热分解尽可能地减少，由此使总产率得到提高。

背景技术

很多化学过程涉及羟腈作为反应物或产物。例如，著名的由丙酮合氰化氢制备丙烯酸(“MAA”)及其酯如甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)和甲基丙烯酸丁酯(“BMA”)的工业方法通常涉及一系列反应，包括用硫酸对丙酮合氰化氢进行初始水解反应。制备MAA和MAA的酯的方法还包括水解产物的裂解和进一步反应，诸如酸化反应形成MAA，或酯化反应形成MAA的酯。另外，丙酮合氰化氢本身是丙酮和氰化氢的反应产物。MAA及其酯的商业市场对价格是极其敏感的，因此，产率方面的任何提高，哪怕只是很小的改进，结果都会显著地降低成本。

已知羟腈在温度稍高时，例如，在高于约70°C时，在强酸(例如，硫酸或磷酸)或强碱(例如，苛性碱或二乙胺)存在下，容易分解形成氰化氢和其它的分解产物(取决于羟腈的种类)。在羟腈本身是期望产物的反应中，羟腈的分解会直接导致产率的降低。在羟腈是中间体或下步反应的反应物的反应中，例如在MAA及其酯的生产中，羟腈的分解会间接造成产率的降低，因为有一部分羟腈被破坏而不是在进一步的反应中被消耗用来产生所需的反应产物。因此，尽可能的减少羟腈的分解是有涉及羟腈的反应的化工厂家正在努力的目标。

也已经知道，高温通常会提高涉及羟腈的化学反应的反应速率，此类的反应通常也是放热的。因此，从羟腈在高温下分解的可能性来看，在涉及羟腈的反应过程中严格控制反应温度，对于维持反应速率同时又尽可能地减少羟腈的分解是很重要的。

一种现有技术中已知的严格控制涉及羟腈的反应，包括用硫酸使丙酮合氰

化氢发生水解反应的反应温度的方法，是使反应区（反应发生处）位于一个或多个连续搅拌罐式反应器（“CSTR”）中。CSTR 通常是搅拌良好的釜或罐，并且因为各种原因，一个反应过程可包括两个或多个串联的 CSTR。常对 CSTR 加以选择，使其含有特定化学反应的反应区，该反应区要求均一，因为提供均一的反应环境，即反应混合物组成和反应温度在整个反应区中是均一的，这在现有技术中是众所周知且被理解的。这意味着在 CSTR 内进行的反应的组成和温度在本领域中应理解和设想为与 CSTR 中所有位置的组成和温度都一样，CSTR 的出料流中也是一样的。这样的温度和组成的均一性有助于优化化学反应的产率，包括那些涉及羟腈的反应，诸如依据现有技术方法进行的丙酮合氰化氢的水解反应。

例如，the Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othme 所编，第 4 版，16 卷，John Wiley&Sons, 1995 年，第 16-18 页和图 4 中，教导了使用已熟知的、由丙酮合氰化氢在 CSTR 中用硫酸水解的反应开始的方法制备 MAA 及其酯。类似地，美国专利出版物第 2003/0208093 (US ‘093) 号中教导了 MAA 及其酯的一种制备方法，其中使用一系列二至三个 CSTR 来实施用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应。美国 ‘093 教导了水解反应的温度通常为 70℃ 至 135℃（这意味着 CSTR 中的本体反应（bulk reaction）混合物的温度为 70℃ 至 135℃）。依据两篇文献的教导，水解反应产生包括 α -硫酸异丁酰胺（“SIBAM”）、 α -羟基异丁酰胺（“HIBAM”）和少量甲基丙烯酰胺（“MAM”）的水解混合物。此水解混合物进行裂解反应，其中 SIBAM 和 HIBAM 转化为更多的 MAM。所得的 MAM 产物可进一步与水反应生成 MAA，以及与醇（例如，甲醇、丁醇）反应生成 MAA 的酯（例如，MMA, BMA）。

但是，令人吃惊的是，与本领域的常识相反，已发现当 CSTR 使用在涉及羟腈的反应中，诸如用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应中时，持续的高温区域发生在反应原料加入到 CSTR 中的位置（下文中称为“加料点”）上或其周围。这些高温区域（下文中称为“热点”）可高达 10℃，或者甚至达到 20℃，比在 CSTR 中的本体反应混合物的均一温度要高。这些热点促进了羟腈的热分解，因此是导致产率降低的重要原因。

因此,例如,在制备 MAA 及其酯、涉及在 CSTR 中用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应的过程中,此时反应温度要维持在预想的 80℃至 90℃的安全范围内,而处于丙酮合氰化氢加料点的热点的温度高于 90℃,这促进了丙酮合氰化氢的分解,而不是优选的进一步下游反应所需的水解产物(即 SIBAM, HIBAM 和 MAM)的生成和最终 MAA 及其酯的生成。这样的不可恢复的产率损失可高达 3%,并且因此对于 MAA 和 MAA 酯的总生产过程至关重要。

在上述的水解反应中所有工艺变量外,研究已揭示反应温度对于丙酮合氰化氢分解是最重要的。一般来说,申请人的实验室实验已揭示了水解反应温度每升高 10℃,丙酮合氰化氢分解造成水解产率降低约 1%。例如,在实验室规模的 CSTR 中用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应中,测定水解温度从 85℃到 95℃升高了 10℃,结果使产率损失提高了 1%。

另外,反应物与反应区中的反应介质的快速和彻底的混合由于各种原因是非常重要的,其中包括使涉及羟肟的反应的温度控制较为容易。美国专利第 5763687 号中揭示,在用于生产芳族单硝基化合物的化学反应中的彻底混合可通过使用具有特定内部结构的管式反应器来实现。更具体地,有多个螺旋形平板部件排列并设置在管式反应器中,使得反应物进料到反应器中时,它们通过反应器时被充分混合。

由于使用 CSTR 进行涉及羟肟的反应时的前述问题和缺陷导致了新近发现的在 CSTR 的进料处形成破坏性的热点,需要一种能够最大限度的减少羟肟分解的进行此类反应的方法。本发明方法通过使用保证快速和彻底地在反应区中混合反应物与反应介质的反应器设备和控制反应温度来实现这一目标。

发明内容

在本发明的一般实施方式中,提供一种最大限度的减少羟肟在涉及羟肟的放热反应过程中分解的方法。本发明包括下列步骤:(a)向含有至少一个反应区且在至少一个反应区中设置有内部混合装置的管式反应器中提供反应介质;(b)向管式反应器中提供一种或多种反应物;和(c)将反应介质与所述一种或多种反应物在至少一个反应区中混合,因而形成基本上具有均一组成和均一反应

温度的本体反应混合物 (bulk reaction mixture)。放热反应产生一定量的热量，因此本发明方法还包括 (d) 从放热反应过程中除去一定量的热量，该除去的热量与放热反应过程产生的热量相当；(e) 使所述一种或多种反应物在所述至少一个反应区中反应，产生具有整体温度 (bulk temperature) 的混合产物。

管式反应器事实上可包括两个或多个相互并联或串联的管式反应器。管式反应器的内部混合装置可为至少一种选自下列组中的装置：固定混合器、锐孔板、文氏管、喷射混合器、排放管、多孔板、分布器、搅拌器、旋转混合器、高速环流圈和喷嘴。而且，反应介质和这一种或多种反应物以反应介质：反应物在 2:1 和 200:1 之间的比例向管式反应器中进料。

在本发明的一特定实施方式中，热量的除去可通过在向管式反应器中提供反应介质之前，将反应介质的温度冷却到比整体温度低 1℃ 至 10℃ 来进行。

在本发明的另一个特定实施方式中，所述一种或多种反应物中的第一反应物可通过多个周向环绕设置于管式反应器上的注射装置在多个进料点中的至少一个进料点向管式反应器中进料。将反应介质和一种或多种反应物混合形成均一的本体反应混合物的步骤，可通过选择和使用一种或多种多个注射器装置向管式反应器中提供至少一种或多种反应物中的第一反应物来至少部分地实现。

在本发明的另一个实施方式中，通过向所述管式反应器中提供所述反应介质之前，首先向所述反应介质中加入所述一种或多种反应物中的至少另一种反应物，来间接地向所述管式反应器中提供所述一种或多种反应物中的所述至少另一种反应物。

在本发明的另一个实施方式中，涉及羟肟的放热反应过程是水解反应，其中第一反应物包括丙酮合氰化氢，第二反应物包括选自硫酸、发烟硫酸 (oluem) 和它们的混合物的酸。在此实施方式中，本体反应混合物中的酸：丙酮合氰化氢的摩尔比可在 1.3:1 至 1.9:1 的范围内。另外，在此实施方式中，水解反应的混合产物可包括一种或多种选自下列组中的产物： α -硫酸异丁酰胺、 α -羟基异丁酰胺和甲基丙烯酰胺；本方法还包括：(f) 在一裂解反应器中将水解反应的混合产物进行热转化，产生包括甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯的裂解反应器混合物；(g) 裂解反应器混合物在至少一个反应器中与选自醇和水的材料反应，产生选自甲基丙烯酸及其酯的单体。

附图说明

其它的特点和优点结合附图通过下列本发明的不同实施方式的详细阐述会变得明显，图中相同的参考数字表示相同的部件，其中：

图1是本发明的一实施方式的示意图，其中反应过程是用酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应；和

图2是用作对比的，已知的丙酮合氰化氢的现有水解方法的示意图。

具体实施方式

如上所述，羟腈在强酸存在下、在温度升高时，例如在温度高于约70℃时会分解，这样导致产率降低。而且，在用硫酸进行的丙酮合氰化氢（“ACH”）的水解反应过程中，丙酮合氰化氢分解成为丙酮和氰化氢不仅会导致水解产物的产率降低，并且因此导致下游的MAA和MAA酯产物的产率降低，而且还会导致水解体系的额外的复杂化。

例如，丙酮合氰化氢的分解形成的氰化氢迅速水解并在水解反应中转化为甲酰胺。随后，以较慢的速率，甲酰胺热裂解形成一氧化碳(CO)气体和硫酸铵盐。除非产物混合物被充分脱气，CO的存在本身就具有泵空穴作用，会造成总过程和装置的不可操作性。反应过程中总温度的升高能够有助于脱气过程，但是，水解反应温度的升高会导致丙酮合氰化氢分解程度的增加。

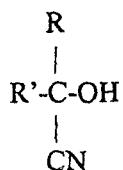
另外，在Kirk-Othmer的Encyclopeda of Chemical Technology中所描述的典型操作条件下，丙酮通过硫酸磺化为一磺酸和二磺酸的混合物。在水解部分，丙酮一磺酸（“AMSA”）是主要的，随着反应进一步进行，丙酮二磺酸（“ADSA”）增加成为主要的。此系列反应是重要的，因为丙酮的每一步磺化反应都会伴随着水的化学计量的生成。如本领域众所周知且在US '093中指出的，当水在水解反应混合物中存在时，水使SIBAM转化为HIBAM，在随后的裂解反应中，这会更困难，需要更高的温度转化为MAM。

在一个一般实施方式中，用来最大限度的减少涉及羟腈的放热反应过程中羟腈分解的本发明的方法，包括向管式反应器中提供反应介质和向管式反应器中提供一种或多种反应物的步骤。管式反应器含有至少一个在其中的反应区和位于至少一个反应区中的内部混合装置。本发明的方法还包括将反应介质和一

种或多种反应物在至少一个反应区中混合。此混合过程形成基本上具有均一组成和均一反应温度的本体反应混合物。该方法还包括从放热反应过程中除去热量，其中除去的热量与放热反应过程中产生的热量相等。为了本发明的目的，除去的热量和产生的热量相互之间在+10%或-10%或者甚至在例如1%的范围内大致相等。最后，本发明的方法包括一种或多种反应物在至少一个反应区中反应产生具有整体温度的混合产物的步骤。混合产物的整体温度最好在反应停止(例如，当一种或多种反应物中的至少一种反应物基本上已全部反应掉)且混合产物从管式反应器中已经排出后测量。

“涉及羟腈”的放热反应过程，是指反应过程的一种或多种反应物和反应产物包括一种或多种羟腈。而且，如同被本领域一般技术人员所认识的，放热反应是产生热量的反应，其中产生的热量取决于很多因素，包括但不限于，反应物的类型和数量以及反应的温度和持续时间。

本文中使用的术语“羟腈”是指通式如下的化合物：



其中，R和R'可相同或不同，且选自氢和烃。烃的结构并不特别限制，可包括直链、支链、芳环等，烃基可为饱和、取代或未饱和的。另外，R和R'一起可形成脂环或杂环部分。

关于管式反应器，本发明的方法包括使用不止一个管式反应器，或者甚至多个管式反应器(例如，管壳式反应器设备)来进行涉及羟腈的放热反应过程的实施方式。若使用不止一个管式反应器，则其中至少一个、较优的是所有的管式反应器含有至少一个在反应区，且在此至少一个反应区中设置有内部混合装置。

而且，管式反应器的内部混合装置至少为一种选自：含有固定混合部件的固定混合器、锐孔板、文氏管、喷射混合器、排放管、多孔板、分布器、搅拌器、旋转混合器、高速环流圈和喷嘴的装置。固定混合部件可为一种或多种选

自：刀片、销钉、挡板、板垫和其它装置的部件。此类设备和固定混合部件是众所周知的且市场上可从 Koch-Glitsch, Inc. of Wichita, KS、Chemineer, Inc. of Dayton, OH 和 Sulzer Chemtech Ltd. of Tulsa, OK 等公司购得。

如本领域一般技术人员所知的，若反应过程涉及使用腐蚀性物质(诸如，硫酸或苛性碱)，则管式反应器和它的内部混合装置应由抗腐蚀的材料制造，这些抗腐蚀材料包括但不限于不锈钢(例如，300 系列，904L，6-moly)、钼、锆和 HASTELLOY®(例如，B，B-2，B-3，C-22 和 C-276)。

反应介质可为任何适合混合、包含和传送预期化反应的反应物而不被反应所消耗的材料，它取决于所需化学反应和所需反应物的种类。例如，但不受限于此，合适的反应介质可包括与期望由涉及羟腈的反应过程所产生的化合物相同类型的化合物。事实上，反应介质可适合由反应过程中的捕获的和循环的产物所组成。因此，在期望产生 SIBAM、HIBAM 和 MAM 的丙酮合氰化氢和硫酸的水解反应中，反应介质可适合包括 SIBAM、HIBAM 和 MAM 中的一种或多种。在一些实施方式中，反应介质还可包括稀释材料，诸如己烷、二氧化硫或直链烃。

应理解，通过在向管式反应器中提供反应介质之前首先向反应介质中加入一种或多种反应物来间接向管式反应器中提供一种或多种反应物(例如，水解反应中的酸)。

用于反应过程的一种或多种反应物取决于所需的反应和反应产物，而选择合适的反应物是在本领域一般技术人员能力范围内的。例如，当需要制备用于进一步转化为 MAA 及其酯的 SIBAM、HIBAM 和 MAM 时，合适的反应物为丙酮合氰化氢和选自硫酸、发烟硫酸和它们的混合物的酸(如上述 US '093 中所揭示的)。当丙酮合氰化氢本身就是所需的产物时，反应物可为丙酮和氰化氢(如 Kirk-Othmer 在 Encyclopedia of Chemical Technology 中所述)，还有如氢氧化钠之类的强碱也可存在。在此反应中，水也可作为稀释剂存在，反应通常在 0℃至 20℃之间进行，再高的温度(高于约 20℃)会促进反应体系中羟腈的分解。当需要生产特定的羟腈如甲基乙基酮羟腈时，反应物可为氢氰酸和甲基乙基酮(如美国专利第 6743938 号中所揭示的)，且反应可在如二乙胺之类的强碱存在下进行。因此，羟腈可为反应过程中的反应物或产物，且本发明的方法可以有

利地应用于任何涉及羟腈的此类放热反应中。

反应介质与一种或多种反应物混合形成基本上具有均一组成和均一反应温度的本体反应混合物的步骤，是使用上述具有内部混合装置的管式反应器依据本发明来至少部分地实现。

依据本发明，另一种快速和彻底混合反应介质和一种或多种反应物以形成均一的本体反应混合物的方法，是使用多个位于管式反应器周围的注射装置在多个进料点向管式反应器中提供至少一种反应物，所述注射器装置例如但不限于注射嘴。注射装置可设置在管式反应器的四周、纵向或既四周安装也纵向安装。而且，所有的注射装置不需要在任何给定的时间使用，但是应使用至少一个、优选不止一个注射装置在各个不同的进料点向管式反应器中提供至少一种反应物。这样的排列有助于使反应物更均一地分布在反应介质中。在本发明的一特定实施方式中，通过注射装置提供的反应物的注入速度对于每个所使用的注射装置可相同。另外，反应物的注入速度可保持在例如但不限于 10 英尺/秒至 80 英尺/秒 (3 米/秒至 24 米/秒) 之间或 20 英尺/秒至 65 英尺/秒 (6 米/秒至 20 米/秒) 之间、或在 28 英尺/秒至 42 英尺/秒 (8.5 米/秒至 13 米/秒) 之间，来得到有效的混合。

依据本发明，使用注射装置时，可以在较低的总产物速率下使用较少的注射器，以及相似的在较高的生产率下使用较多的注射器来维持最佳的混合效率，而不是一直使用相同数目的注射器而调节通过各个喷嘴的流速来达到。前一种方式据信比后一种方式好，因为后一种方式将会导致反应区中的不同位置有不同的注射速率，因而引起不同的混合效率。例如，在不同的注入速率下操作 10 个注射装置，来得到每小时 100 磅的总反应物进料速率，这会造成管式反应器中不同位置的不同混合条件，会得到不均一的本体反应混合物。在每个注射器都以每小时 10 磅的注入速率下操作 10 个注射装置会得到更加均一的混合和更加均一的本体反应混合物。如果决定降低生产率，因而只需要每小时 50 磅的反应物进料速率，则可运行 5 个注射装置，每个的注入速率都为每小时 10 磅，其它 5 个注射装置则停止操作即关闭，因而维持管式反应器中混合的均一性。可以认为，上述步骤的进一步优选以及确定较佳的注射器操作步骤所需的

计算和操作转变是在本领域一般技术人员的能力范围以内的。

在本发明的一个特定的实施方式中，它是用硫酸进行丙酮合氰化氢的水解反应，此时控制反应物如丙酮合氰化氢的加料速率，使得加料处的温度决不比离开管式反应器的混合产物的整体温度高。这有助于最大程度地减少甚至是消除会在通过注射装置的反应物进料处产生的热点。

对于大多数放热反应，涉及羟腈的放热反应所产生的热量必须除去，以便反应过程在整个反应时间内保持连续稳定的状态。热量可使用冷却管式反应器来除去，当然这也会冷却反应区和其中的本体反应体系，可以使用任何常规的冷却装置，诸如任何一种或多种下列装置：管壳式热交换器、螺旋冷却器、板框式热交换器、夹套式管形部件、和带有内冷却线圈或夹套的容器。可以使用管壳式热交换器管中的紊流器来提高冷却效率和/或抵制结垢现象。

依据本发明，也可以通过在向管式反应器中提供反应介质之前，将反应介质冷却到比混合产物的整体温度低1℃至10℃的温度来将热量从放热反应过程中除去。本发明的这一点导致反应物与反应介质在管式反应器的至少一个反应区中混合后形成了冷却的本体反应体系，这给羟腈提供了冷却的环境，无论羟腈是反应区中所加入的反应物还是形成的产物。

另外，当羟腈处于至少一个含有反应介质的反应区中时，从羟腈中除去热量有利于最大程度的减少它们的分解。依据本发明的方法，这能够通过向至少一个反应区中提供相对于所提供的反应物的量过量的反应介质来至少部分地实现，因为反应介质成为一吸热体并吸收一些来自羟腈的热量。例如，可以反应介质:反应物在2:1至200:1之间、或3:1至100:1之间、或者甚至在4:1至40:1之间的摩尔比率来提供反应介质和一种或多种反应物。要注意的是，反应介质:反应物的摩尔比率越高越好，因为认为这就可以提供更多的能够吸收更多热量的吸收体。

在本发明的另一个实施方式中，一种或多种反应物可在进料到管式反应器中以前，使用例如另外的交换器(未示出)来冷却。

当涉及羟腈的放热反应过程是丙酮合氰化氢和硫酸的水解反应，该反应产生包括如前所述用来进一步反应产生MAA及其酯的SIBAM、HIBAM和MAM的混

合产物时,该方法可进一步包括在裂解反应器中使水解反应的混合产物发生热转化,产生含有甲基丙酰胺和甲基丙烯酸裂解反应器混合物。然后,裂解反应器混合物可在至少一个反应器中与选自醇和水的材料反应产生选自甲基丙烯酸及其酯的单体。合适的醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇和丁醇。

另外,对于前述的特征,本领域一般技术人员也可以认识和开发许多对于本发明方法的补充和修改,所有这些都在本发明的范围之内。例如,当放热反应过程是用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应时,反应过程可为两级体系,即具有两个管式反应器,丙酮合氰化氢反应物向两个反应器之间分开进料,50%至95%的丙酮合氰化氢提供给第一反应器,剩下的提供给第二反应器。

本领域一般技术人员可以认识到的,涉及羟腈的反应过程可能还包括需要对高粘度的料流进行传输和泵送。一种或多种反应介质和混合产物可使用高粘度工作泵通过和在设备之间传送和循环,该高粘度工作泵例如但不限于 Disc 泵(可从 California 的 Discflo Corporation of Santee 购得)、容积式泵或齿轮泵。一种或多种反应物如水解反应中的酸,可在向管式反应器中提供反应介质之前注入到反应介质中,用以提供更高的局部摩尔比率且减少粘度影响。

反应过程中的条件,例如当反应过程是用酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应时,可使混合产物有利地脱气。在此情况下,任何常规的脱气装置是合适的包括但不限于一种或多种选自冲击板、聚结器、挡板、离心分离器(诸如“Porta-Test Revolution”脱气器,来自 NATCO Group, Inc. of Houston, TX)、真空室、分配器、喷嘴、节流阀、压力骤降罐、沉降室、ASP 型脱气泵(可从日本 Hiroshima 的 Yokota Manufacturing Co., Ltd 购得)和 Kurabo 在线脱气装置(从日本 Osaka 的 Kurabo Industries Ltd. 购得)等装置。

本领域一般技术人员容易决定,也可有利地向反应过程中加入一种或多种阻聚剂,例如在将一种或多种反应物提供给管式反应器之前,将阻聚剂加入到其中。合适的阻聚剂至少部分地取决于反应过程中涉及的反应物和产物的类型。例如,当放热反应过程是用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应时,合适的阻聚剂包括但不限于吩噻嗪。

而且,当放热反应过程是用硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应时,本体

反应混合物中存在的酸:丙酮合氰化氢的摩尔比例在 1.3:1 至 1.9:1 的范围内。

这些和其它的相似的改进本身容易由本领域技术人员想到,它们都将包括在本发明说明书的精神中和所附加权利要求范围内。

实施例

以下实施例提供了两种在相同条件下进行的工业规模水解反应过程的对比产率。这些实施例的结果表明本发明方法比基于 CSTR 的涉及羟腈的现有反应过程提供更优的产率,特别是当用于通过硫酸进行的丙酮合氰化氢的水解反应时。丙酮合氰化氢反应物和硫酸反应物的组成在实施例 1 和实施例 2 中相同。

实施例 1(对比例-现有技术方法)

Kirk-Othmer 和 US '093 中揭示的第一水解过程(“现有技术”)在图 2 中表示,它包括两个串联的 CSTR 反应器。该体系以 H_2SO_4 :ACH 为 1.48 的摩尔比和 2.3:1 的 ACH 分离进料来运行,其中将全部 ACH 进料的 70 重量%加入到第一反应级中,全部 ACH 进料的 30 重量%加入到第二反应级中。浓度为 99.5% 的硫酸和浓度为 98.5% 的 ACH 在此体系中用作反应物。

具体地说,此实施例中所用的水解体系的第一反应级包括第一级 CSTR 230、离心泵 210、热交换器 220 和相关的第一级循环管道(203、204、205)。CSTR 230 包括一 5000 加仑(19 立方米)的容器和用来对反应器内容物进行高效混合的双轮、节距排列的叶片式搅拌器。ACH 向第一级 CSTR 230 中的液面以下(sub-surface)进料通过 201 使用第一浸入管来提供。相似地,硫酸向第一级 CSTR 230 中液面以下进料通过 202 使用第二浸入管来提供。这些浸入管用来将反应物液流直接导入到接近搅拌器叶片尖端的紊流区中,使混合具有最大的效率。在丙酮溶液中的 PTZ 阻聚剂(未示出)也被加入到 CSTR 230 中,以阻止聚合物的形成。CSTR 230 底部总体溶液的温度可用热电偶 T230 来测量。

液流 203 向泵 210 提供水解混合物,然后此水解混合物通过第一级循环管以约 2.8×10^6 磅/小时(即,4000 加仑/分钟,15140 升/分钟)的连续流量进行循环。液流 204 将水解混合物从泵 210 的出口向热交换器 220 传送,在此冷却。热交换器 220 是一个管壳式换热器,过程流(水解混合物)通过其壳中,而额定温度为 60°C 的水流通过其管中。经冷却的水解混合物以液流 205 从热交换器中

流出，回到 CSTR 230 中。从水解混合物中除去的气体排出到一扩口集合管(未示出)中进行处理。脱气的水解混合物从 CSTR 230 的侧面溢流出来，并以液流 209 向第二反应级传送。

本实施例中使用的水解体系的第二反应级包括第二级 CSTR 260、离心泵 240、热交换器 250 和相关的第二级循环管道(213、214、215)。CSTR 260 包括一 5000 加仑(19 立方米)的容器和对反应器内容物进行高效混合的双轮、节距排列叶片式搅拌器。ACH 向第二级 CSTR 260 中的液面以下进料通过 211 使用第一浸入管来提供。或可使用硫酸向第二级 CSTR 260 中的液面以下进料在本实施例中不采用。如同第一级 CSTR 的浸入管，这些第二级浸入管用来将反应物流直接导入到接近搅拌器叶片尖端的紊流区中，以使混合具有最大的效率。CSTR 260 底部的总体溶液的温度可通过热电偶 T260 来测量。

液流 213 向泵 240 提供水解混合物，然后此水解混合物通过第二级循环管道以约 4.2×10^6 磅/小时(即，6000 加仑/分钟，22700 升/分钟)的连续流量进行循环。液流 214 将水解混合物从泵 240 的出口向热交换器 250 传送，在此冷却。热交换器 250 是一管壳式交换器，过程流(水解混合物)通过其壳面中，而额定温度为 65℃的水流通过其管中。经冷却的水解混合物以液流 215 从热交换器中流出，回到 CSTR 260 中。从水解混合物中除去的气体排出到一扩口集合管(未示出)中进行处理。脱气的水解混合物从 CSTR 260 的侧面溢流出来，并以液流 219 向裂解反应器(100)传送。

在此实施例中，从第一反应级 CSTR(230)中流出的反应混合物整体温度由热电偶 T230 测量的整体温度保持在 85℃；从第二反应级 CSTR(260)中流出的反应混合物由热电偶 T230 测量的整体温度保持在 101℃。

在稳态条件下，从液流 219 收集最终水解混合物的样品保存在绝热性能良好的样品容器(Thermos™ 牌真空瓶)中。

取出水解混合物的等分样品(约 10 克)，置于一带有搅拌子的配衡瓶中，并记录其重量。甲磺酸(纯度 99.5%，约 3 克，从 Aldrich Chemical Company 购得)作为内标通过一注射器加入，并记录所有的重量。将混合物在一恒定的水浴温度 60℃下搅拌 40 分钟。取出所得混合物的等分样品(约 0.2 克)，置于

NMR 管中，并用氘化的硝基甲烷(CD_3NO_2 ，从 Aldrich Chemical Company 购得)进行稀释。通过在 Varian Inova 500 仪器上进行 NMR 来分析此透明、均一的混合物。

用前述方法制备的 SIBAM、HIBAM 和 MAM 的总摩尔产率列于表 1 中。

实施例 2

依据本发明方法改进的水解体系(本发明的)表示在图 1 中，该体系包括两个连续的流动反应级。该体系在与前述实施例 1 中基于 CSTR 的水解体系相同的条件下运行。

具体地说，此改进的体系以 H_2SO_4 :ACH 为 1.48 的摩尔比和 2.3:1 的 ACH 分离进料来运行，其中将全部 ACH 进料的 70 重量%加入到第一反应级中，全部 ACH 进料的 30 重量%加入到第二反应级中。同前述的实施例一样，浓度为 99.5 %的硫酸和浓度为 98.5%的 ACH 用作反应物。

此实施例中进行的水解体系的第一反应级包括 ACH 混合设备 10、脱气设备 20、离心泵 30、热交换器 40 和相关的第一级循环管道(3、4、5、7、8)。硫酸(6)通过一混合三通加入到液流 5 中的水解混合物中。液流 5 向泵 30 提供水解混合物，然后通过第一级循环管道以约 2.5×10^6 磅/小时(即，3500 加仑/分钟，13250 升/分钟)的连续流量使水解混合物混合。液流 7 将水解混合物从泵 30 的出口向热交换器 40 传送，在此冷却。热交换器 40 是一管壳式交换器，过程流(水解混合物)流过其壳中，而额定温度为 60°C 的水流过其管中。经冷却的水解混合物以液流 8 从热交换器中流出。冷却的水解混合物的温度可使用热电偶 T8 来测量。水解混合物然后进入 ACH 混合设备 10，在其中 ACH 加入到水解混合物液流中。ACH 混合设备 10 包括一由四个串联安装在 12" 直径的管中的 Koch SMXL 混合部件(从 Kansas 的 Wichita 的 Koch-Glitsch, Inc. 购得)构成的单个固定混合单元。此固定混合单元长约 190 英寸。ACH 混合设备 10 还包括两组 ACH 注射器：第一组为安置在距离混合设备进料端约 30" 处的四个注射器(1)，第二组为四个安置在距离混合部件进料端约 45" 处的四个注射器(2)。每组的四个注射器的每一个沿着管子的四周均一安装，即是每个注射器分别位于相对于管子中心轴为 0° 、 90° 、 180° 和 270° 处的位置。每个注射器包括一内径为

0.290”、嵌装在管壁上的针孔，通过此针孔液体 ACH 以约 36 英尺/秒(11 米/秒)的速度进入固定混合单元中。在此速度下，所产生的 ACH 喷流具有足够的动能穿过管壁到达固定混合单元的中心轴位置，因而保证了快速有效的混合。对此具体实施例中的运行速度，使用了八个注射器中的六个：第一组注射器中为四个，第二组注射器中为两个。全部注射器运行时都以相同的 ACH 流量运行。作为放热的 ACH 水解反应的结果，ACH 混合设备内的水解混合物温度升高。热的水解混合物以液流 3 从 ACH 混合设备中流出，进入脱气设备 20。将丙酮溶液中的 PTZ 阻聚剂(9)加入到水解混合物液流 3 中用以阻止聚合物形成。

脱气设备 20 包括一不带搅拌器的 5600 加仑(21 立方米)脱气容器，该容器中装有一个“Porta-Test Revolution”型离心气/液分离器(得克萨斯州 Houston 的 NATCO Group, Inc. 设计和制造)。从水解混合物中除去的气体排出到一个扩口集合管(未示出)中进行处理；收集脱气容器底部的液体，它就是脱了气的水解混合物。脱气容器底部的总体液体温度可使用热电偶 T20 来测量。脱气水解混合物从脱气容器的底部取出，分成两股液流：液流 49 将水解混合物的第一部分向第二反应级传送，而液流 5 使水解混合物的第二部分回到离心泵 30 中，以便维持第一级的循环。

此实施例中的本发明水解体系的第二反应级包括 ACH 混合设备 50、脱气设备 60、离心泵 70、热交换器 80 和相关的第二级循环管道(13、14、15、17、18)。水解混合物以液流 49 进入第二级中并与液流 15 中的水解混合物结合。在此具体实施例中，也可以加入硫酸(6)。液流 15 向泵 70 提供水解混合物，然后通过第二级循环管道以约 2.2×10^6 磅/小时(即，3000 加仑/分钟，11360 升/分钟)的连续流量对水解混合物进行循环。液流 17 将水解混合物从泵 70 的出口向热交换器 80 传送，在此冷却。热交换器 80 是一管壳式换热器，过程流(水解混合物)流过其管中，而额定温度为 70℃的水流过其壳中。经冷却的水解混合物以液流 18 从热交换器中流出。冷却的水解混合物的温度可使用热电偶 T8 来测量。水解混合物然后进入 ACH 混合设备 50，在其中 ACH 加入到水解混合物液流中。ACH 混合设备 50 包括一由四个串联安装在 12”直径的管中的 Koch SMXL 混合部件构成的单个固定混合单元。此固定混合单元长约 210 英寸。ACH

混合设备 50 还包括两组 ACH 注射器：第一组为四个安置在距离混合设备进料端约 30”处的注射器(1)，第二组为四个安置在距离混合部件进料端约 45”处的注射器(2)。每组中的四个注射器的每一个沿着管子的四周均一设置，即是每个注射器分别位于相对于管截面中心轴为 0° 、 90° 、 180° 和 270° 处的位置。每个注射器包括一内径为 0.175”、嵌装在管壁上的针孔，通过此针孔液体 ACH 以约 62 英尺/秒(19 米/秒)的速度进入固定混合单元中。在此速度下，所产生的 ACH 喷流具有足够的动能穿过管壁到达固定混合单元的中心轴位置，因而保证了快速有效的混合。对此具体实施例中的运行速度，只使用了第一组的四个注射器；全部注射器运行时都以相同的 ACH 流量运行。作为放热的 ACH 水解反应的结果，ACH 混合设备内的水解混合物温度升高。热的水解混合物以液流 13 从 ACH 混合设备中流出，进入脱气设备 60。在此具体的实施例中，可以不加入丙酮溶液中的 PTZ 阻聚剂(19)。

脱气设备 60 包括一不带搅拌器的 10900 加仑(41 立方米)的脱气容器，该容器中装有一“Porta-Test Revolution”型离心气/液分离器(得克萨斯州 Houston 的 NATCO Group, Inc. 设计和制造)。从水解混合物中除去的气体排出到一扩口集合管(未示出)中进行处理；收集脱气容器底部的液体，它就是脱了气的水解混合物。脱气容器底部的总体液体温度可使用热电偶 T60 来测量。脱气水解混合物从脱气容器(14)的底部取出，并分成两股液流：液流 99 将水解混合物的第一部分向裂解反应器(100)传送，而液流 15 使水解混合物的第二部分回到离心泵 70 中，以便维持第二级的循环。

在此实施例中，由热电偶 T20 测量的从第一级脱气设备(20)流出的反应混合物的整体温度保持在 85°C ；由热电偶 T160 测量的从第二级脱气设备(60)流出的反应混合物的整体温度保持在 101°C 。

在稳态条件下，从液流 99 收集最终的水解混合物样品保存在绝热性能良好的样品容器(Thermos™ 牌真空瓶)中。

如同上一个实施例，对水解混合物样品进行酸化、稀释和用 NMR 进行分析。用前述发明方法制备的 SIBAM、HIBAM 和 MAM 的总摩尔产率列于表 1 中。

表1

水解体系	ACH 进料点处的液流温度		驻留时间	ACH 摩尔产率 (%)
	第一级	第二级		
实施例 1 (现有技术 CSTR) 9 (图 2)	85℃ (T230)	101℃ (T260)	40 分钟	95.23±0.60
实施例 2 (本发明方法) (图 1)	79℃ (T8)	100℃ (T18)	110 分钟	96.01±0.22

此对比例说明了，本发明的连续流动反应体系当用于实施 ACH 水解反应时，比现有技术的基于 CSTR 的体系能提供更高的 ACH 产率。

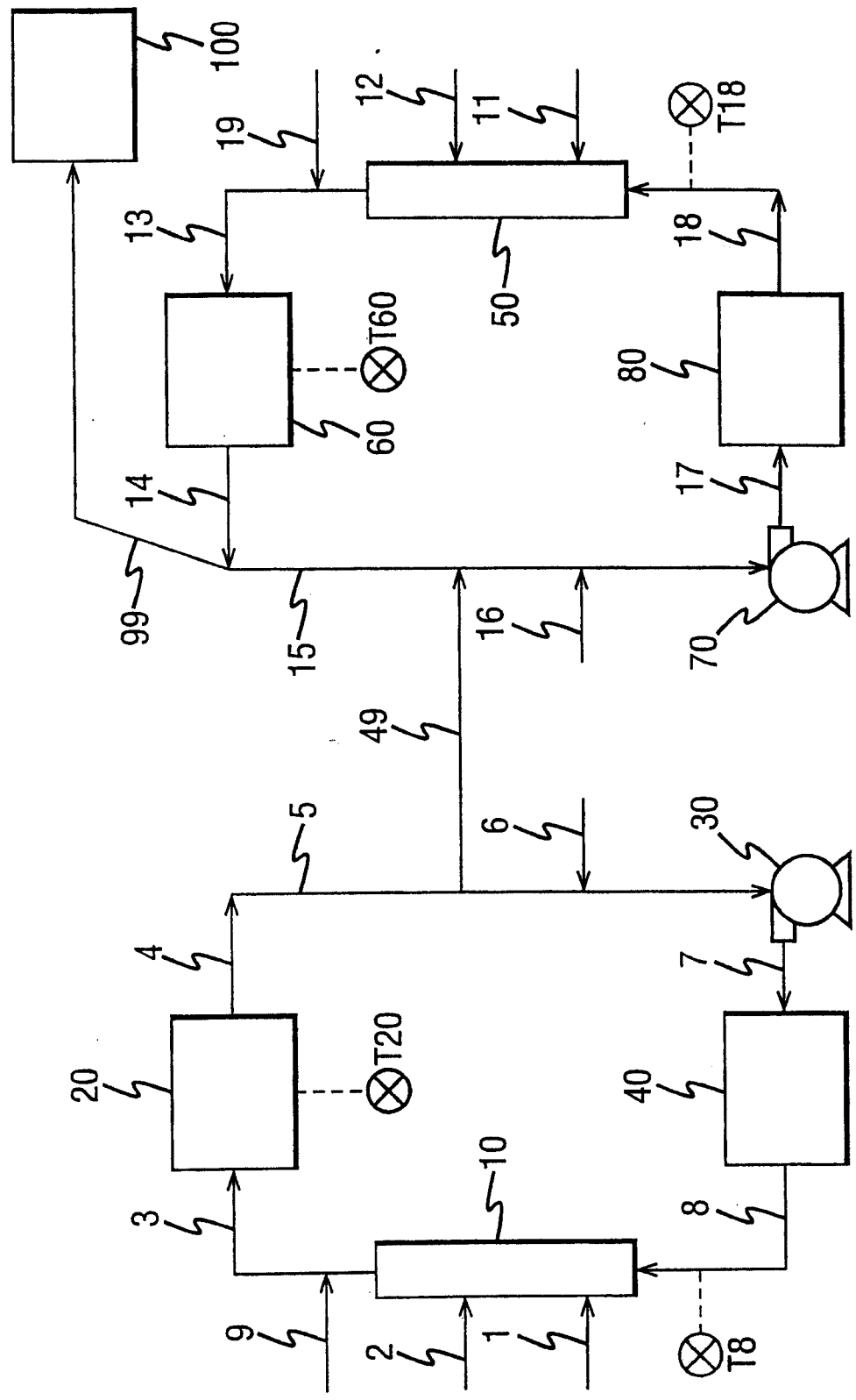
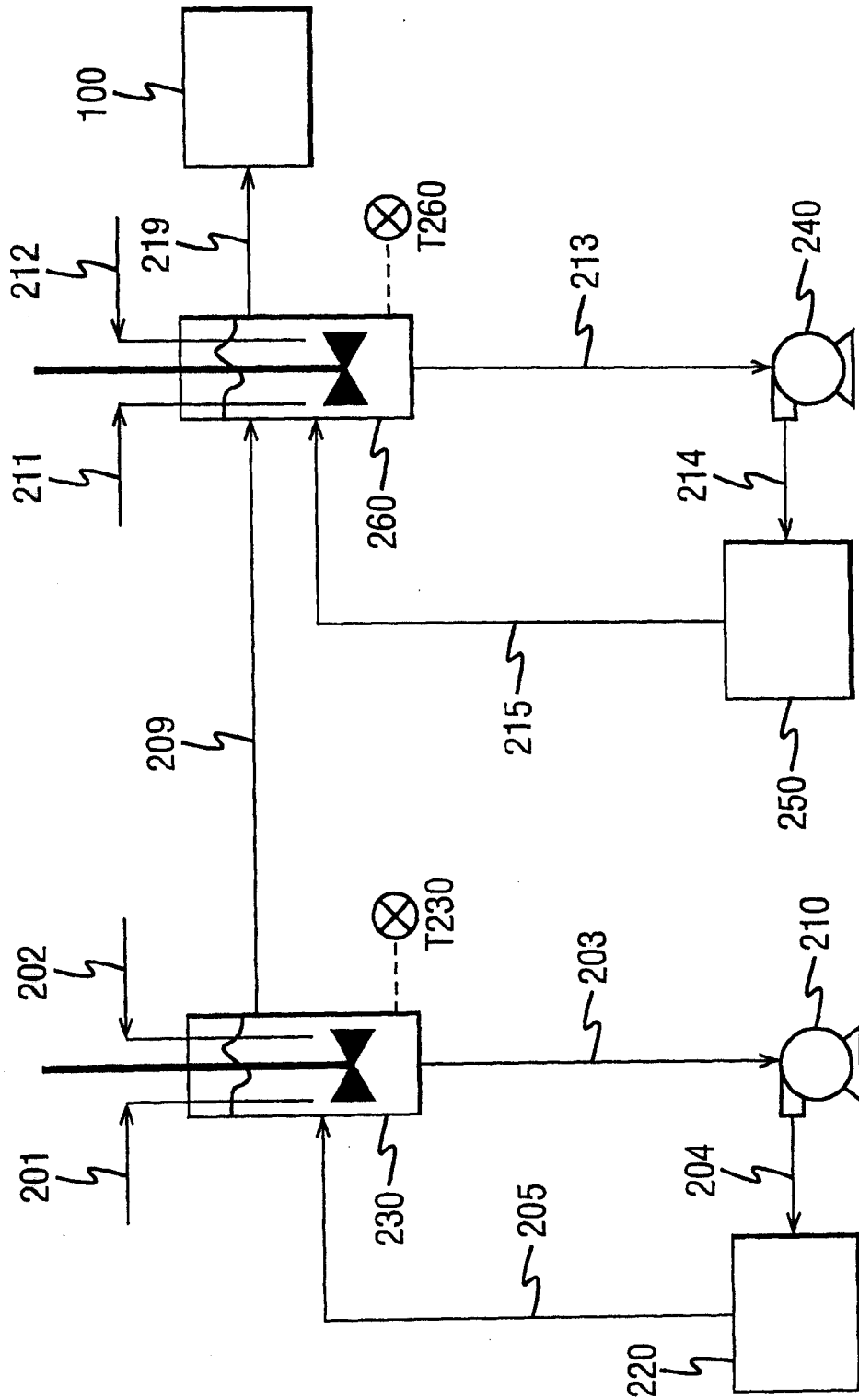


图 1

2
圖