

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 57/04

C07C 51/43

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194221.8

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1072203C

[22] 申请日 1997.6.24

[21] 申请号 97194221.8

[30] 优先权

[32] 1996.7.10 [33] DE [31] 19627679.9

[86] 国际申请 PCT/EP97/03304 1997.6.24

[87] 国际公布 WO98/01414 德 1998.1.15

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.29

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 K·莱纳特 K·J·米勒-恩格尔

G·纳斯特勒 B·艾克

[56] 参考文献

CN1106789A 1995.8.16 C07C57/07

US5504247 1996.4.2 C07C51/42

审查员 彭见旭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用结晶法纯化粗丙烯酸

[57] 摘要

用结晶法纯化含 1,4-二苯并噻嗪的粗丙烯酸的方法,其中在结晶步骤前提 高其二丙烯酸的含量至一个升高的值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种用结晶法纯化含有以下组分的粗丙烯酸的方法，如果其丙烯酸低聚物含量不计，粗丙烯酸含有：

- ≥ 70 重量%丙烯酸，
- ≤ 20 重量%乙酸，
- ≤ 5 重量%丙酸，
- ≤ 5 重量%水，
- ≤ 5 重量%低分子量醛，以及
- ≥ 0.80 重量% 1,4-二苯并噻嗪；

其特征在于，在结晶步骤以前，将粗丙烯酸中的二丙烯酸含量调节到至少 1 重量%，按包括丙烯酸低聚物在内的粗丙烯酸的总重量计。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，在结晶步骤以前，将粗丙烯酸中的二丙烯酸含量调节到至少 5 重量%，按包括丙烯酸低聚物在内的粗丙烯酸的总重量计。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中如果不计丙烯酸低聚物，要用结晶法纯化的粗丙烯酸含有 ≥ 0.90 重量% 1,4-二苯并噻嗪。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中如果不计丙烯酸低聚物，要用结晶法纯化的粗丙烯酸含有 ≥ 1.0 重量% 1,4-二苯并噻嗪。

说明书

用结晶法纯化粗丙烯酸

本发明涉及一种通过结晶纯化粗丙烯酸的方法。

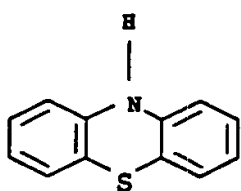
丙烯酸无论是酸本身或是它的盐或酯对于制备用于各种应用领域的聚合物例如粘合剂、超级吸收剂、粘结剂都是特别重要的。

制备丙烯酸的一条途径是丙烷、丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化。在气相催化氧化工艺中，通常用惰性气体例如氮气、CO₂和/或水蒸汽稀释这些原料气，然后在升温下，如果需要，也在升压下与氧一起通过过渡金属混合氧化物催化剂，氧化转化成含有丙烯酸的产物混合物。通过使产物混合物冷凝或将它吸收到适合的吸收剂中（例如水或70 - 75%（重量）二苯醚和25 - 30%（重量）联苯的混合物），有可能从产物气流中基本上分离出丙烯酸（例如参见EP - A - 297445和DE - C - 2136396）。

通过萃取和/或蒸馏分离方法除去吸收剂（且如果需要，先用空气汽提的方法使具有低吸收剂溶解性的杂质解吸）（例如通过蒸馏、共沸蒸馏分离方法除去吸收剂水，或从含水溶液中萃取分离酸，随后蒸馏除去萃取剂）和/或进行其他分离步骤，常常得到这里称为粗丙烯酸的丙烯酸。

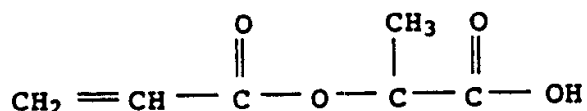
这种粗丙烯酸不是纯产品。相反，它含有通常由气相催化氧化产生的各种杂质。这些杂质具体是乙酸、丙酸、水和低分子量醛类，例如丙烯醛、甲基丙烯醛、丙醛、正丁醛、苯甲醛、糖醛和丁烯醛。

粗丙烯酸通常还含有聚合抑制剂。它们是在生产粗丙烯酸的分离过程中加入的，用来抑制 α ， β - 单乙烯属不饱和丙烯酸的任何自由基聚合，这也是为什么它们也称为加工稳定剂的原因。很好的丙烯酸加工稳定剂是1，4 - 二苯并噻嗪，



1,4 - 二苯并噻嗪是一种无色的物质，其熔点为 180 ℃ (1 巴下)，它通过加热二苯胺和硫制得。1,4 - 二苯并噻嗪通常单独用作丙烯酸加工稳定剂或与其他可能的丙烯酸加工稳定剂例如氢醌一起使用，这是为什么 1,4 - 二苯并噻嗪是这里有关的粗丙烯酸的一种特征组分。

冷凝阶段的丙烯酸中另一不希望的伴生物是丙烯酸本身和生成的丙烯酸二聚物通过迈克尔加成反应生成的丙烯酸低聚物。显然这些迈克尔加成反应产物通常在新生成的粗丙烯酸中几乎不存在(它们的重量含量通常小于 0.01% (重量))，但它们在长期放置时生成。在统计学上，只有生成二丙烯酸是重要的，



而生成更高碳数的丙烯酸低聚物(三聚物、四聚物等)基本上可忽略不计。

事实上，甚至生成二丙烯酸也是缓慢的过程。按丙烯酸计，≥99.5% (重量)的纯丙烯酸在 25 ℃、1 巴下放置，每天将生成约 150ppmw 二丙烯酸。按粗丙烯酸的重量计，在粗丙烯酸中存在的任何其他组分的总量通常不大于 10% (重量)。

所以，本发明的粗丙烯酸是一种有以下组分的丙烯酸，如果其丙烯酸低聚物²⁾(迈克尔加成反应产物)含量不计的话，

≥70%(重量)丙烯酸，

≤20% (重量)乙酸，

1)在这里丙烯酸低聚物应理解为相应的迈克尔加成物，而不是通过自由基聚合生成的丙烯酸低聚物，因为后者的生成基本上受存在的聚合抑制剂的抑制。

- ≤5 % (重量) 丙酸,
- ≤5 % (重量) 水,
- ≤5 % (重量) 低分子量醛类, 以及
- ≥0.80%(重量)1,4 - 二苯并噻嗪;

也就是说, 重量百分数是以粗丙烯酸的重量减去其丙烯酸低聚物含量为基准计算。

更具体地说, 粗丙烯酸在这里应理解为指这样一种含有以下组分的丙烯酸, 如果其丙烯酸低聚物含量不计的话,

- ≥80%(重量)丙烯酸,
- ≤15 % (重量) 乙酸,
- ≤5 % (重量) 丙酸,
- ≤5 % (重量) 水,
- ≤5 % (重量) 低分子量醛类, 以及
- ≥0.80%(重量)1,4 - 二苯并噻嗪;

因此, 这里使用的术语“粗丙烯酸”也包括这样一种含有以下组分的丙烯酸, 如果其丙烯酸低聚物含量不计的话,

- ≥90%(重量)丙烯酸,
- ≤5 % (重量) 乙酸,
- ≤2 % (重量) 丙酸,
- ≤2 % (重量) 水,
- ≤2 % (重量) 低分子量醛类, 以及
- ≥0.80%(重量)1,4 - 二苯并噻嗪;

除了丙烯酸外, 上述粗丙烯酸中存在的大多数组分对丙烯酸的应用都是不利的。

如果这样的粗丙烯酸例如用于制备 $C_1 - C_8$ 链烷醇的丙烯酸酯, 那么在次要反应中还生成相应的乙酸酯和丙酸酯, 按所用的链烷醇数量计, 乙酸酯和丙酸酯的生成使所需丙烯酸酯的产率下降。如果在低分子量醛类存在下生成的丙烯酸酯用于自由基聚合, 那么低分子量醛的存在通常有不良影响, 例如它们影响聚合反应的诱导期, 即达到聚合温度与

聚合实际开始之间的一段时间。它们通常还影响聚合度，还可能引起聚合物变色。

当粗丙烯酸直接在聚合中用作丙烯酸源时，上述缺点通常是存在的。

所以，丙烯酸制造商有责任尽可能地除去粗丙烯酸中存在的各种杂质。

通常商业上提供两种级别纯度的丙烯酸：

- 纯丙烯酸，按所有组分的总和计，其纯度至少为 99 %（重量），常常甚至 ≥ 99.5 %（重量）；

- 酯化级丙烯酸，按所有组分的总和计，其纯度至少为 98 %（重量），常常甚至 ≥ 99 %（重量）。

纯丙烯酸特别适用于制备超级吸收剂（为吸收水的材料，它们基于聚丙烯酸及其盐类），在这方面，特别是要求更可能不含有任何二丙烯酸或任何 1,4 - 二苯并噻嗪，因为这两种化合物在超级吸收剂生产中（1,4 - 二苯并噻嗪对超级吸收剂的制备有很大的干扰，因为它对自由基聚合有极大的抑制作用）或在超级吸收剂的应用中（超级吸收剂特别是用于卫生部门（例如婴儿尿布））；未共聚的二丙烯酸（它们比丙烯酸难聚合）的存在在这一应用方面是不允许的）都是不希望的。所以，纯丙烯酸对不希望有的早期自由基聚合的贮存稳定性通常受氢醌单甲酯或单乙酯或其混合物的影响。这些化合物有相对较低一些的强抑制作用，它们适合于在贮存时要求相对低一些阻聚作用的场合。

所以，纯丙烯酸通常由新生产的粗丙烯酸进一步直接加工来生产，因为后者在这一步中实际上不含任何丙烯酸低聚物。纯丙烯酸通常以新制备的状态使用。

此外，正如 EP - A - 616998 中所述，纯化可用分步结晶法很好地进行，因为所述的分步结晶在低温下进行（Louis F. Fieser 和 Mary fieser，有机化学，化学出版社，(1975)，第 422 页，表 11.1，纯丙烯酸在 1 巴下的熔点为 13 °C；上述组分的存在进一步使结晶温度下降），而且低温还抑制了丙烯酸的迈克尔加成反应和自由基聚合。

但是，用结晶法纯化粗丙烯酸的缺点是，1,4 - 二苯并噻嗪在丙烯酸中的溶解度低，按丙烯酸和 1,4 - 二苯并噻嗪的溶液计，在 25 ℃ 下溶解度约为 1.5 %（重量），而在 15 ℃ 下仅约为 0.9 %（重量）。乙酸和/或丙酸在丙烯酸中的存在对其溶解度几乎没有任何影响，而水的存在使 1,4 - 二苯并噻嗪的溶解度进一步下降。基本上有以下结果：

冷却其 1,4 - 二苯并噻嗪的含量高于与丙烯酸的低共熔混合物中含量的粗丙烯酸时，1,4-二苯并噻嗪首先沉淀，而不是丙烯酸沉淀。换句话说，纯丙烯酸不能分出。冷却其 1,4 - 二苯并噻嗪的含量低于与丙烯酸的低共熔混合物中含量的粗丙烯酸（事实就是这样），首先析出纯丙烯酸，纯丙烯酸就可这样分离出。但是，纯丙烯酸的除去伴随残留在熔体中的 1,4 - 二苯并噻嗪浓度增加，一直到达低共熔物组成为止，此后，析出物不再用纯丙烯酸，而是 1,4 - 二苯并噻嗪和丙烯酸的混合物，它们都沉淀出来。

在某一温度下，某一化合物在丙烯酸中的溶解度越低，通常它在低熔混合物中的重量含量就越低。如果在很低的 1,4 - 二苯并噻嗪含量下达到低共熔组成，那么分步结晶将不会进一步除去纯丙烯酸。相反，低熔混合物将为不能销售的废物。在这里迄今仅采取辅助措施进行补救，例如使低共熔混合物溶融，然后加入选择性沉淀剂例如水使其 1,4 - 二苯并噻嗪选择性沉淀，或用特殊的结晶过程使 1,4 - 二苯并噻嗪选择性沉淀，其中用低共熔混合物的一种组分的晶体给结晶表面加晶种。

本发明的一个目的是，寻找一种适合的方法来提提高 1,4 - 二苯并噻嗪在丙烯酸中的溶解度，从而提高 1,4 - 二苯并噻嗪在相应的低共熔混合物中的含量，因此为结晶法纯化粗丙烯酸提供一种改进的方法。

我们已发现，这一目的可用这样一种结晶法纯化粗丙烯酸的方法来达到，该方法包括，在结晶步骤以前，按粗丙烯酸的总重计，将粗丙烯酸中的二丙烯酸的含量调节到至少 1 %（重量）；因为令人吃惊的是，随着二丙烯酸（丙烯酸本身的迈克尔加成产物）在丙烯酸中的含量增加，1,4 - 二苯并噻嗪在丙烯酸中的溶解度可增加 100 % 以上，特别是在结晶相关的温度下如此。

因此，本发明的方法是这样一些纯化粗丙烯酸的方法，其中在结晶步骤以前，按上述基准计，将其二丙烯酸的含量调节到 1 - 2 % (重量) 或 1 - 3 % (重量)、或 1 - 5 % (重量)、或 1 - 10 % (重量)、或 1 - 20 % (重量)、或 1 - 40 % (重量)。根据本发明，要结晶纯化的粗丙烯酸中的二丙烯酸含量大于 50 % (重量) 通常是不利的。

因此，本发明的方法很自然适用于这样的粗丙烯酸，按粗丙烯酸的重量减去丙烯酸中低聚物的数量计，其 1,4 - 二苯并噻嗪的含量 $\geq 0.9\%$ (重量)、或 $\geq 1\%$ (重量)、或 $\geq 1.1\%$ (重量)、或 $\geq 1.2\%$ (重量)、或 $\geq 1.3\%$ (重量)、或 $\geq 1.4\%$ (重量)、或 $\geq 1.5\%$ (重量)。通常，按上述基准计，1,4 - 二苯并噻嗪的含量不大于 2 % (重量)。当粗丙烯酸含有其数量至多 5 % (重量) 的氢醌时，本发明的方法也可使用。

本发明方法的一个优点在于，二丙烯酸在丙烯酸中有高的溶解度。其另一优点是，通过升温，二丙烯酸可分解成丙烯酸。

对于本发明来说，要用结晶法纯化的粗丙烯酸中二丙烯酸含量的调节可用各种方法来达到。一种可能的方法是将少量强质子无机酸例如 H_2SO_4 、 HCl 或 H_3PO_4 加到要纯化的粗丙烯酸中，这些酸催化丙烯酸的迈克尔加成反应。水的存在同样有利于生成二丙烯酸。足够量的二丙烯酸生成后 (如果需要还可通过适当提高温度使它再增加)，可通过加入中和碱使无机酸的催化作用消除。当然，也可通过除去一些其他组分来提高二丙烯酸的含量，例如在第一分离步骤中，通过蒸馏和/或结晶除去一些其他组分。

另一方面，二丙烯酸可在纯丙烯酸中生成，以及例如用蒸馏法分离出，以及加到要用结晶纯化的粗丙烯酸中。

应当理解，本发明的方法通常在常压下进行，即在 1 巴压力下进行。

本发明的方法通常用分步结晶法来实现。单个结晶段可用静态结晶和/或动态结晶来实现。薄层结晶例如降膜结晶以及悬浮液结晶都可使用。在 EP - A - 616998 以及所引的参考文件中给出了这些结晶技术的详细说明。

本发明方法的优点可在巧妙地组合生产酯化级丙烯酸和纯丙烯酸过程中被利用，不仅使用满足本发明限定的粗丙烯酸，而且也使用含有一定数量 1,4 - 二苯并噻嗪的粗丙烯酸，其数量大于 0，但小于本发明的限制 0.8 % (重量)。

首先，酯化级的丙烯酸在第一结晶和/或蒸馏步骤中连续生产。因为酯化级的丙烯酸必需要对酯化是加工稳定的，所以其 1,4 - 二苯并噻嗪的含量没有不良影响 (对于酯化级的丙烯酸来说，所观测到的 1,4 - 二苯并噻嗪含量的上限为 750ppmw，相应的二丙烯酸的限制为 1.5 %；对于纯的丙烯酸来说，所观测到的 1,4 - 二苯并噻嗪含量的上限为 1ppm，如果使用于常规聚合，相应的二丙烯酸的限制为 0.2 % (重量) 和对于制备超级吸收剂为 500ppm。

然后将生成的含 1,4 - 二苯并噻嗪的酯化级丙烯酸至少部分中间贮存数天、一周、一月、三个月、六个月或更长。在这一中间贮存中的丙烯酸可根据需要用于生产丙烯酸酯，或用于结晶法制备纯丙烯酸。二丙烯酸的生成，在中间贮存过程中，生成的二丙烯酸 - 它对生产纯的丙烯酸是需避免的 - 在酯化中几乎没什么显著的不利影响，因为在酯化混合物处理过程中使用的反分解最终将防止产率的损失，按所用的链烷醇计。但是如这里所述，在贮存过程中生成的二丙烯酸对酯化级丙烯酸进一步结晶纯化制备基本上不含 1,4 - 二苯并噻嗪的纯丙烯酸有好的影响。

下表 1 表明溶解度试验的结果，在两个温度下，随着二丙烯酸含量的增加，1,4 - 二苯并噻嗪在丙烯酸中的溶解度也增加。

表1 酸组成	1, 4-二苯并噻嗪的溶解度, (% (重量), 按酸计)	
	15°C	25°C
100% (重量) 丙烯酸	0.9% (重量)	1.5% (重量)
97% (重量) 丙烯酸 3% (重量) 二丙烯酸	1.45% (重量)	2.10% (重量)
95% (重量) 丙烯酸 5% (重量) 二丙烯酸	1.71% (重量)	2.15% (重量)
90% (重量) 丙烯酸 10% (重量) 二丙烯酸	1.83% (重量)	2.25% (重量)
80% (重量) 丙烯酸 20% (重量) 二丙烯酸	2.01% (重量)	2.51% (重量)
73% (重量) 丙烯酸 27% (重量) 二丙烯酸		2.60% (重量)
55% (重量) 丙烯酸 45% (重量) 二丙烯酸		2.90% (重量)
10% (重量) 丙烯酸 90% (重量) 二丙烯酸		3.20% (重量)

下表 2 表示 1,4 - 二苯并噻嗪在乙酸中的溶解度。

表 2

温度 (°C)	溶解度 (% (重量), 按溶液计)
5	0.28
10	0.89
20	1.25
30	1.53