



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101466660 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 200780021305. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 03. 14

C07C 57/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102006029320. 7 2006. 06. 23 DE

(56) 对比文件

EP 0004641 A2, 1979. 10. 17,
CN 1396149 A, 2003. 02. 12,
FR 2877003 A1, 2006. 04. 28,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 08

审查员 贾晓

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/052398 2007. 03. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/147652 DE 2007. 12. 27

(73) 专利权人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 D·布罗尔 H·西格特

(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 11038

代理人 殷骏

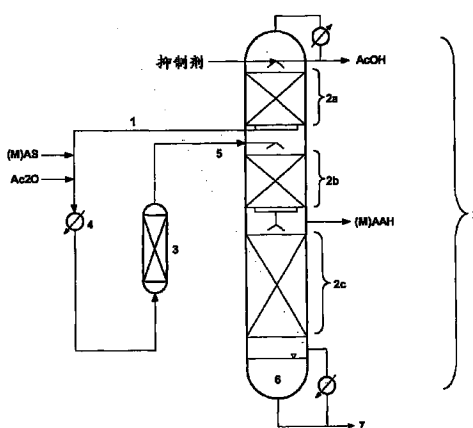
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

连续制备不饱和羧酸酐的方法

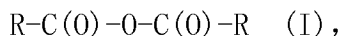
(57) 摘要

连续制备通式 I 的不饱和羧酸酐的方法 R-C(O)-O-C(O)-R(I), 其中 R 为具有 2 至 12 个 C- 原子的不饱和有机残基, 通过脂族羧酸酐与通式 (II) 的羧酸的酐交换作用 R-COOH(II), 其中 R 具有前述的含义, 在具有上部、中部和下部区域的精馏塔中, 其特征在于 a) 在所述塔的底部装有惰性沸腾油, b) 以化学计量的比例将反应物输入到反应区域, c) 在所述塔的顶部采出作为副产物产生的羧酸, d) 将未反应的反应物导回到反应区域内, 并 e) 经优选在中部和下部塔区域之间的侧排口获得式 I 的产物。



CN 101466660 B

1. 连续制备通式 I 的不饱和羧酸酐的方法



其中 R 为具有 2 至 12 个 C- 原子的链烯基基团或 9,12- 十八碳二烯基团,

所述方法通过在具有上部、中部和下部区域的精馏塔中脂族羧酸酐与通式 II 的羧酸的酐交换作用而进行



其中 R 具有前述的含义,

其特征在于

- a) 在所述塔的底部装有惰性沸腾油,
- b) 以化学计量的比例将反应物输入到反应区域,
- c) 在所述塔的顶部采出作为副产物产生的羧酸,
- d) 将未反应的反应物导回到反应区域内, 并
- e) 经侧排口获得式 I 的产物,

其中作为沸腾油使用具有比参与反应的组分的沸点更高的沸点的高沸的惰性物质。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, R 为乙烯基基团、烯丙基基团、2- 甲基-2- 丙烯基基团、2- 丁烯基基团、2- 戊烯基基团、2- 癸烯基基团、1- 十一碳烯基基团或 9, 12- 十八碳二烯基团。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述羧酸是 (甲基) 丙烯酸。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述羧酸是 β - 甲基丙烯酸、 α , β - 二甲基丙烯酸、 β - 乙基丙烯酸、 α - 氯代丙烯酸、 α - 氰基丙烯酸、1-(三氟甲基) 丙烯酸或 β , β - 二甲基丙烯酸。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述侧排口在中部和下部塔区域之间。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在所述反应区域中使用多相催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 使用酸性固定床催化剂。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其特征在于, 使用阳离子交换剂作为催化剂。

9. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述反应区域位于塔外。

10. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述式 I 的不饱和羧酸酐为 (甲基) 丙烯酸酐, 其通过乙酸酐与 (甲基) 丙烯酸的酐交换作用制得。

11. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于, 作为沸腾油使用 2,6- 二叔丁基-对甲酚、2,6- 二叔丁基-苯酚、环丁砜或狄菲尔换热剂或由上述物质组成的混合物。

12. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于, 作为沸腾油使用环丁砜。

13. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于, 由塔底排出高沸的组分并将挥发性物质导回到塔中。

连续制备不饱和羧酸酐的方法

技术领域

[0001] 本发明描述了连续制备不饱和羧酸酐的方法,特别是不饱和羧酸与低分子量的脂族羧酸酐的反应。

背景技术

[0002] 在 DE-A-3510035 中描述了在蒸馏塔的中部通过乙酸酐与不饱和羧酸的酸催化的酐交换反应连续制备不饱和羧酸酐的方法。为了达到完全的转化,使用每 Mo1 羧酸 0.1 至 0.5 Mo1 的过量的乙酸酐,然后在塔顶产生乙酸和乙酸酐的混合物,即未获得纯乙酸。

[0003] 此外,形成经催化剂污染的产物,必须将该催化剂首先在另一个方法步骤中去除。

[0004] 在 US-A-4,857,239 中描述了一种制备甲基丙烯酸酐的方法,其中甲基丙烯酸和乙酸酐的摩尔比为 2.1 至 3 且将聚合反应抑制剂添加到蒸馏塔中。根据实施例,所述方法为非连续的。此外不利的是,出现未利用的过量使用的反应物。

[0005] 在 US-A-2003/0018217 中描述了一种非连续的制备甲基丙烯酸酐的方法,其中甲基丙烯酸与乙酸酐的初始摩尔比为 9 至 11。立即导出产生的乙酸并用乙酸酐填充空出(freiwerdend)的反应器容量。为了避免聚合反应将抑制剂添加到反应器和塔中。形成了许多无法完全除去的副产物。

发明内容

[0006] 现在任务是提供一种连续制备不饱和羧酸酐的改进的方法,在该方法中避免了反应物化学计量的过量,尽管如此仍达到了反应物完全的转化且同时以高纯度获得不饱和羧酸酐和所形成的羧酸。此外,应在所有区域尽可能地在避免聚合反应并提高反应的空间-时间-产率。

[0007] 本发明的主题是连续制备通式 I 的不饱和羧酸酐的方法

[0008] $R-C(O)-O-C(O)-R$ (I),

[0009] 其中 R 为具有 2 至 12 个 C-原子的不饱和有机残基,

[0010] 通过脂族羧酸酐与通式 II 的羧酸的酐交换作用

[0011] $R-COOH$ (II), 其中 R 具有前述的含义,

[0012] 在具有上部、中部和下部区域的精馏塔中,其特征在于,

[0013] a) 在所述塔的底部装有惰性沸腾油,

[0014] b) 以化学计量的比例将反应物输入到反应区域,

[0015] c) 在所述塔的顶部采出作为副产物产生的羧酸,

[0016] d) 将未反应的反应物导回到反应区域内,并

[0017] e) 经侧排口(优选在中部和下部塔区域之间)获得式 I 的产物。

[0018] 通过这些技术特征实现了反应物的完全转化和同时地达到产物的高纯度,并尽可能地在所有区域避免了聚合反应,因为尤其排除了所形成的不饱和羧酸酐在塔底的长停留时间。

[0019] 对于本发明的方法适宜的羧酸具有不饱和的有机残基,其具有 2 至 12 个,优选 2 至 6 个,特别优选 2 至 4 个碳原子。适宜的链烯基基团为乙烯基-、烯丙基-、2-甲基-2-丙烯-、2-丁烯基-、2-戊烯基-、2-癸烯基-、1-十一碳烯基和 9,12-十八碳二烯-基团。特别优选的是乙烯基和烯丙基基团。

[0020] 属于特别优选的羧酸的尤其是(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯酸的概念在专业领域中是公知的,其中在该概念下除了丙烯酸和甲基丙烯酸外还理解为这些酸的衍生物。属于这类衍生物的尤其是 β -甲基丙烯酸(丁烯酸、巴豆酸)、 α, β -二甲基丙烯酸、 β -乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、1-(三氟甲基)丙烯酸、以及 β, β -二甲基丙烯酸。优选的是丙烯酸(丙烯酸)和甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)。

[0021] 适合于本发明方法的羧酸酐在本领域中同样是公知的。优选的化合物具有通式 $\text{IIIR}'-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$ (III),其中 R' 代表 C_1 至 C_4 -烷基残基。优选使用乙酸酐。

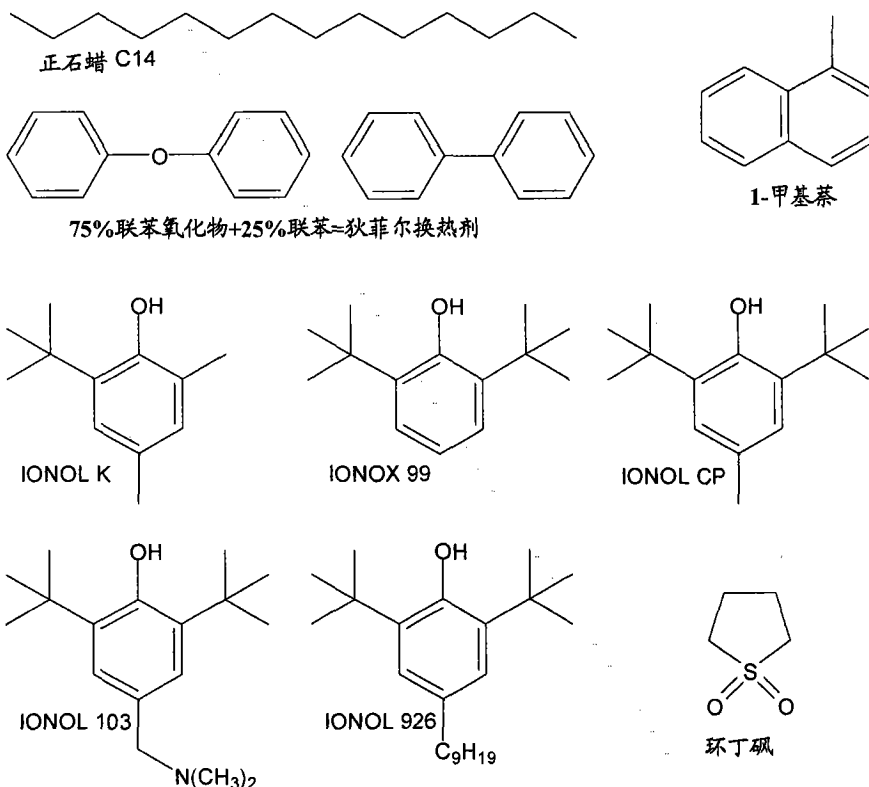
[0022] 对于本发明的方法,作为沸腾油使用高沸的、惰性热长期稳定的物质,其具有比参与反应的组分更高的沸点,以便保证蒸馏分离出所形成的酸酐而无聚合反应。但是,沸腾油的沸点也不应太高,以便减少所形成的酸酐的热负荷。

[0023] 沸腾油的沸点一般在常压下(1013毫巴)为 200 至 400 $^{\circ}\text{C}$,特别是为 240 至 290 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0024] 适宜的沸腾油尤其为具有 12 至 20 个碳原子的长链的非支化的石蜡、芳族化合物如狄菲尔换热剂(由 75%的联苯氧化物(Biphenyloxid)和 25%的联苯组成的低共熔混合物)、烷基取代的苯酚或萘化合物、环丁砜(四氢-噻吩-1,1-二氧化物)、或由这些物质组成的混合物。

[0025] 适宜的实例是随后所示的沸腾油:

[0026]



[0027] 特别优选使用 2,6-二-叔丁基-对-甲苯酚、2,6-二-叔丁基-苯酚、环丁砜、狄菲尔换热剂或由这些物质组成的混合物,尤其特别优选环丁砜。

[0028] 根据本发明,化学计量的比例是指 1.9 至 2.1 比 1 的羧酸对羧酸酐的摩尔比。

[0029] 根据本发明各种精馏塔均可用于酐交换反应,所述精馏塔在上部、中部和下部区域各具有 5 至 15 个分离级。优选在上部区域中的分离级的数目为 10 至 15,且在中部和下部区域为 8 至 13。在本发明中,在层板塔中的塔板数目乘以塔板效率、或在规整填料塔的情况下的理论分离级的数目或具有散装填料(**Füllkörpern**)的塔被描述为分离级的数目。

[0030] 具有塔板的蒸馏塔的实例包括这些如泡罩塔、筛板塔、槽板塔(**Tunnelböden**)、浮阀板塔、隙缝板塔(**Schlitzböden**)、筛-隙缝板塔、筛-泡罩板塔、喷射板塔(**Düsenböden**)、离心式板塔(**Zentrifugalböden**),具有散装填料的蒸馏塔的实例包括这些(如 Raschig-环、Lessing-环、鲍尔-环、Berl-鞍、Intalox 鞍)和具有规整填料的蒸馏塔的实例包括 Mellapak(Sulzer)型、Rombopak(**Kühni**)型、Montz-Pak(Montz)型的这些和具有催化剂包(Katalysatortaschen)的规整填料,例如 Katapak(Sulzer)。

[0031] 同样可使用具有由塔板区域,由散装填料区域和/或由规整填料区域构成的组合的精馏塔。

[0032] 优选使用具有散装填料和/或规整填料的精馏塔用于所述 3 个区域。

[0033] 所述精馏塔可由任何对此适宜的材料制成。属于此类的尤其是不锈钢以及惰性材料。

[0034] 所述装置具有至少一个区域,在下文中称作反应区域或反应器,在该区域中优选设置至少一种催化剂。所述反应器可位于精馏塔之内和/或之外。但是,优选所述反应器在精馏塔之外设置于分开的区域中,其中所述优选的实施方式之一在图 1 中得到进一步说明。

[0035] 所述反应优选在 30 至 120°C,特别优选在 40 至 100°C,尤其在 50 至 80°C 的温度范围内进行。在此,所述反应温度取决于所调节的系统压力。在反应器设置于塔内时,优选反应在 5 至 100 毫巴(绝对),尤其在 10 至 50 毫巴(绝对)和特别优选在 20 至 40 毫巴(绝对)的压力范围内进行。

[0036] 如果所述反应器位于塔外,在那里可选择与在塔内不同的压力比例和温度比例。这具有优点,即可取决于在塔内的运行条件调节所述反应器的反应参数。

[0037] 酐交换作用的反应持续时间取决于反应温度;在反应器中的停留时间在单程(einmaliger Durchgang 的)情况下为优选 0.5 至 15 分钟和特别优选 1 至 5 分钟。

[0038] 在由乙酸酐和(甲基)丙烯酸制备(甲基)丙烯酸酐时,反应温度为优选 40 至 100°C,特别优选 50 至 90°C 和尤其特别优选 70 至 85°C。

[0039] 除了反应物,反应混合物可包含其它的成分,例如溶剂、催化剂和聚合反应抑制剂。

[0040] 优选在反应区域内使用多相催化剂。作为多相催化剂特别适宜的是酸性固定床催化剂,特别是酸性离子交换剂。优选使用阳离子交换剂作为催化剂。

[0041] 属于特别适宜的酸性离子交换剂的尤其是阳离子交换树脂如含磺酸基团的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。适宜的阳离子交换树脂可由 Rohm&Haas 以商品名 **Amberlyst®**,

由 Dow 以商品名 **Dowex**[®]和由 Lanxess 以商品名 **Lewatit**[®]获得。

[0042] 以 L 计的催化剂量优选为以 L/h 计的新形成的不饱和羧酸酐的待产生量的 1/10 至 2 倍,特别优选为 1/5 至 1/2。

[0043] 属于优选可使用的聚合反应抑制剂的尤其是十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、吩噻嗪、对苯二酚、对苯二酚单甲醚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基 (TEMPOL)、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、对位取代的苯二胺例如 N,N'-二苯基-对苯二胺、1,4-苯并醌、2,6-二叔丁基- α -(二甲氨基)-对甲酚、2,5-二叔丁基对苯二酚或由两种或更多种所述稳定剂组成的混合物。尤其特别优选的是吩噻嗪。

[0044] 所述抑制剂可计量添加到反应器前的进料中和 / 或到精馏塔 (优选在其顶部) 中。

[0045] 根据本发明所述酐交换反应在装置中进行,其中反应物的进料流与反应器的循环流 (其主要由未反应的反应物以及式 $R-C(O)-O-C(O)-R'$ 的中间产物组成,其中 R 和 R' 具有上述的含义) 一起输入到精馏塔的反应区域中。上述的沸腾油位于该塔的底部,以便避免易于聚合反应产生的目标产物长的停留时间。不饱和的羧酸酐作为目标产物在中部和下部区域之间优选气体状地采出,而在所述塔的顶部将新形成的羧酸作为最容易沸腾的反应组分采出。将未反应的反应物和所形成的中间产物导回到反应区域中,例如借助泵。

[0046] 从底部可将高沸点物质 (如所添加的抑制剂) 通过常规的方法排出,例如通过薄膜蒸发器或可执行类似任务的装置,其将挥发性物质导回到精馏塔中并将非挥发性物质排出。

[0047] 如果使用催化剂,该催化剂设置在精馏塔的任何区域,优选在中部区域。

[0048] 此外,可在所述装置的分开的区域中,在反应区域中或在反应器中提供催化剂,其中所述区域与装置的其它区域相连。所述催化剂区域的分开的设置是优选的,其中可将反应物持续地通过催化剂区域输送。经此连续地产生不饱和的羧酸酐,例如 (甲基) 丙烯酸酐,以及新形成的羧酸,例如乙酸。

[0049] 优选的本发明方法的实施方式在图 1 中图解说明。

附图说明

[0050] 将 (甲基) 丙烯酸 (= (M)AS) 和乙酸酐 (= Ac_2O) 的进料流与循环流 (1) (其主要由未反应的反应物以及所形成的中间产物乙酰 (甲基) 丙烯酸酯组成) 一起导入到放置于精馏塔 (2) 之外的反应器 (3) 中。

[0051] 在此,可经换热器 (4) 在输送过程中调节反应物的温度。

[0052] 所述反应器优选为流动管反应器,其含有固定床催化剂。

[0053] 将反应器出口流 (5) 输入到精馏塔 (2) 中,优选低于由所述塔的上部区域 (2a) 出发的返回流。在所述塔 (2) 中一方面发生进一步反应且另一方面发生组分的分离。为了避免聚合反应,优选在所述塔的顶部计量添加抑制剂。

[0054] 在上部区域 (2a) 中,将低沸的乙酸由中等沸点的物质 (Mittelsieder) (反应物、中间产物) 分离出来并在顶部抽出。在塔的中部区域 (2b) 发生中等沸点的物质与 (甲基) 丙烯酸酐 (= (M)AAH) 的分离,其中在中部和下部之间将 (M)AAH 优选气体状地抽出。在塔

的下部区域 (2c) 中将 (M)AAH 从位于底部的沸腾油 (6) 中分离。位于底部的高沸点物质可以通过常规的方法 (7) 排出, 例如通过薄膜蒸发器或执行类似任务的装置, 其将挥发性物质导回到精馏塔中并排出非挥发性高沸点物质。

[0055] 由上部区域 (2a) 产生的液体流完全从塔中抽出, 并作为循环流 (1) 与进料流一起导入反应器。

[0056] 随后本发明应依据实施例进一步得到解释。

具体实施方式

[0057] 实施例 1: 甲基丙烯酸酐的制备

[0058] 为了通过甲基丙烯酸与乙酸酐的反应制备甲基丙烯酸酐, 装配根据图 1 的试验装置。精馏塔 (2) 具有总共约 35 个分离级 (15 个在上部区域 (2a) 中, 12 个在中部区域 (2b) 中和 8 个在下部区域 (2c) 中)。这些塔用中间连接件 (**Zwischenstück**) 和底部, 高 5.5m, 具有 100mm 的内直径并用 Sulzer 公司的 CY 型 (区域 2a 和 2b) 和 Montz 公司的 BSH 400 型规整填料 (区域 2c) 组装。作为聚合反应抑制剂使用吩噻秦。在塔顶的压力为 20 毫巴。在静态条件下调节出 164°C (底部) 至 23°C (塔顶) 的温度分布。乙酸在塔顶和甲基丙烯酸酐在侧排口 (在区域 2b 和 2c 之间) 的排出以及底部蒸发器的加热蒸汽输出量 (Heizdampfleistung) 通过调节适合的温度在各个区域中得到控制。

[0059] 在精馏塔的底部使用 6kg 的环丁砜作为沸腾油 (6)。降膜蒸发器用作蒸发器。

[0060] 在位于外部的反应器 (3) 进行所述反应。作为多相固体催化剂使用 450mL Lanxess 公司的酸性离子交换剂 Lewatit K2431。反应温度为 76°C。来自所述塔的循环流 (1) (约 16kg/h, 其在第一个线路中由未反应的反应物和中间产物乙酰甲基丙烯酸酯组成) 与新输入的甲基丙烯酸和乙酸酐一起返回到反应器中。

[0061] 连续地新 (frisch) 计量加入 1750g/h 乙酸酐和 2951g/h 甲基丙烯酸。

[0062] 在塔顶产生 2038g/h 的乙酸。在侧流排口上采出具有 99.7% (GC-分析) 纯度的 2616g/h 的甲基丙烯酸酐。甲基丙烯酸酐的产率以所使用的乙酸酐或者所使用的甲基丙烯酸计为 99%。

[0063] 实施例 2: 丙烯酸酐的制备

[0064] 为了通过丙烯酸与乙酸酐的反应制备丙烯酸酐, 使用如在实施例 1 中说明的同一个试验装置。

[0065] 在塔顶的压力, 反应温度和循环流实际上与在实施例 1 中所述的值相同。同样使用相同的反应器设置、相同的聚合反应抑制剂、相同的催化剂 (种类和量) 和同样的沸腾油 (种类和量)。在静态条件下调节出 167°C (底部) 至 23°C (塔顶) 的温度分布。

[0066] 连续地新计量加入 1500g/h 乙酸酐和 2118g/h 丙烯酸。

[0067] 在塔顶产生 1712g/h 的乙酸。在侧流排口上采出具有 99.7% (GC-分析) 纯度的 1797g/h 的丙烯酸酐。丙烯酸酐的产率以所使用的乙酸酐或者所使用的丙烯酸计为 97%。

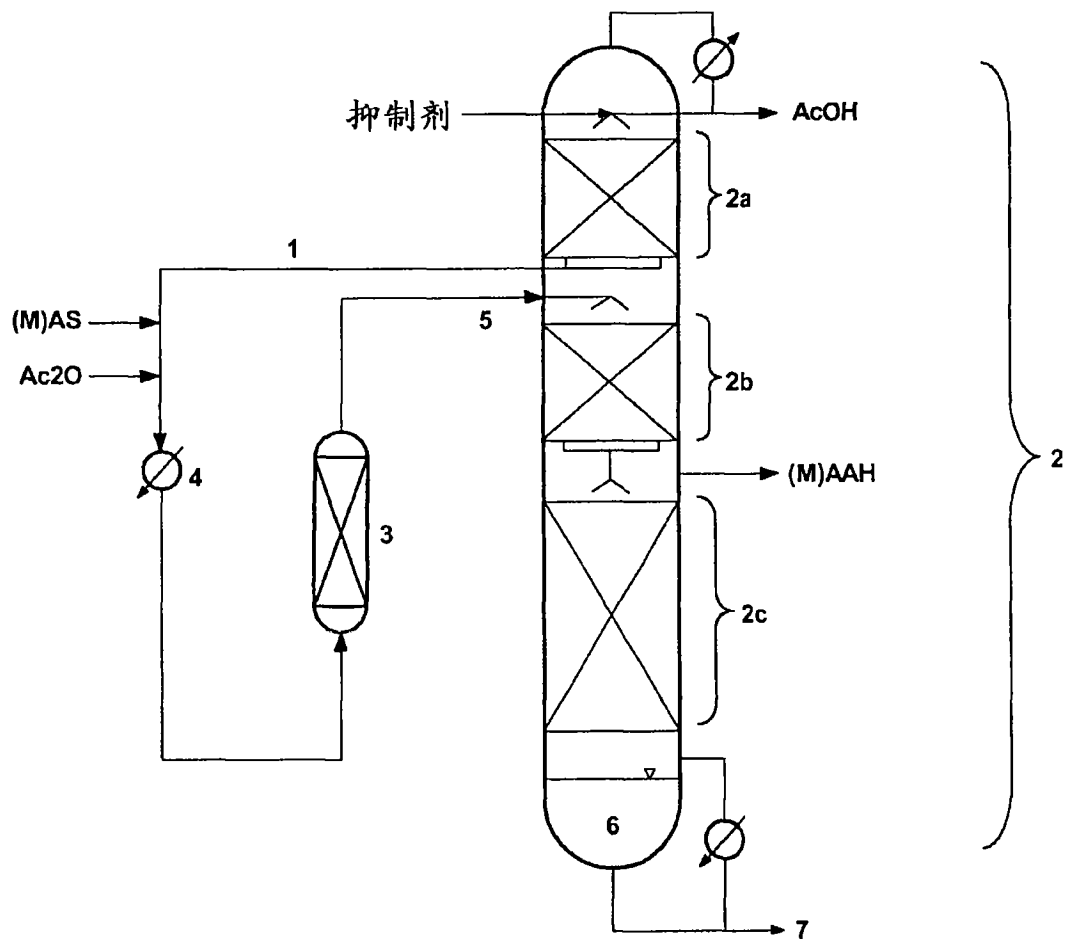


图 1