

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 57/04

C07C 69/54 C07C 27/00

C07C 51/00 C07C 67/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99123403.0

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173921C

[22] 申请日 1999. 11. 3 [21] 申请号 99123403.0

[30] 优先权

[32] 1998. 11. 4 [33] US [31] 60/106, 947

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 C-S·赛 M·D·法德克

M·S·德库雷斯 A·本德雷

I-H·M·常-马特

N·R·科吉尔 H·G·托马斯

D·E·彻斯

审查员 罗玲

[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 王杰

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 以高收率生产甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的装置和方法

[57] 摘要

本发明公开了一种生产甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的高收率方法以及用于提高生产甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的方法的收率的装置。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，其中包括
  - (A) 将丙酮合氰化氢在硫酸中水解生成其中包括 $\alpha$ -羟基异丁酰胺、 $\alpha$ -硫酸根合异丁酰胺、2-甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸和硫酸的水解混合物；
  - (B) 将所述水解混合物加入到裂化反应器中，在所述裂化反应器中将所述水解混合物热转化，生成包括2-甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的裂化反应器混合物，所述裂化反应器在活塞流下操作，停留时间为1-15分钟，然后由所述裂化反应器中采出所述裂化反应器混合物；
  - (C) 使所述裂化反应器混合物与甲醇在至少一个反应器中进行反应，以生成包括甲基丙烯酸甲酯的反应混合物。
2. 权利要求1的方法，其中还包括用于将反应混合物相分离为包括甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的有机物流与包括硫酸的无机物流的步骤(D)。
3. 权利要求2的方法，其中进一步包括，从有机物流中分离并提纯甲基丙烯酸甲酯。
4. 权利要求2的方法，其中在分离步骤(D)中向反应混合物中加入碱性水洗液。
5. 权利要求4的方法，其中在步骤(D)中还向反应混合物中加入破乳剂。
6. 权利要求5的方法，其中破乳剂是酸性物质。
7. 权利要求1的方法，其中在至少一个水解反应器中进行水解反应。
8. 权利要求1的方法，其中在三个水解反应器中进行水解反应。
9. 一种热转化装置，其中包括至少一个具有用于保持塞状流动的装置的管，其中所述至少一个管具有至少一个转弯处，且至少一个转弯处具有承氏旋转叶片。
10. 权利要求9的热转化装置，其中至少部分是通过在至少一个管中的转弯处来保持塞状流动，所述转弯处是平滑的。

11. 权利要求 9 的热转化装置，其中至少部分是通过在热转化装置起始处的扩张段来保持塞状流动，其中所述扩张段是渐进的以使进入至少一个管的反应物的返混减至最小。

12. 权利要求 9 的热转化装置，其中至少部分是通过在热转化装置终端处的收缩段来保持塞状流动，其中所述收缩段是渐进的以使反应物与排出至少一个管的产物的返混减至最小。

13. 权利要求 9 的热转化装置，其中至少部分是通过选择所述管的直径来保持塞状流动。

## 以高收率生产甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的装置和方法

本发明涉及用于生产甲基丙烯酸甲酯（“MMA”）或甲基丙烯酸（“MAA”）的高收率方法和用于提高 MMA 或 MAA 生产方法的收率的装置。

制造 MMA 使用了一系列商业方法。在一种这类方法中，由丙酮合氰化氢（“ACH”）制备 MMA。在 U.S. 专利 No. 4529816（“816”）中叙述了这种方法。在该方法中，ACH 被（1）硫酸水解来生产  $\alpha$ -羟基异丁酰胺（“HIBAM”）和其硫酸酯， $\alpha$ -硫酸根合异丁酰胺（“SIBAM”）；（2）HIBAM 和 SIBAM 热转化为 2-甲基丙烯酰胺（“MAM”）和少量的甲基丙烯酸（“MAA”）；然后它被（3）甲醇酯化生成 MMA。残余的 HIBAM 被酯化为  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯（“MOB”）。在该反应的步骤（2）中，SIBAM 向 MAM 的转化过程比 HIBAM 向 MAM 的转化更易发生。为加速 HIBAM 向 MAM 的热转化，必须加热和延长停留时间。形成所需产物的热转化率的降低导致过程总收率的下降。制备 MAA 的方法可与用于制备 MMA 的相同，不同的是用甲醇酯化 MAM 和 MAA，向 MAM 和 MAA 混合物中添加水以便将 MAM 转化为 MAA。

MMA 和 MAA 的市场对成本是极敏感的。略微提高工艺的收率便会产生显著的市场价值。人们需要一种高收率的制备 MMA 或 MAA 的商业方法。

改进 MMA 方法的收率的一种尝试公开在 U.S. 专利 No. 5393918 中。除将 MAM 转化为 MMA 外，该专利还公开了一种方法，其中以上步骤（1）中的 HIBAM 和 SIBAM 被酯化为  $\alpha$ -甲氧基异丁酸甲酯（“ $\alpha$ -MEMOB”）、 $\beta$ -甲氧基异丁酸甲酯（“ $\beta$ -MEMOB”）、和  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯（“MOB”）。随后， $\alpha$ -MEMOB、 $\beta$ -MEMOB 和 MOB 分离并在独立的步骤中转化为 MMA。这消除了对 HIBAM 和 SIBAM 热转化为 MAM 的需求，但需要分馏来从 MMA 中分离出  $\alpha$ -MEMOB、 $\beta$ -MEMOB 和 MOB，并在随后的脱氢步骤中将  $\alpha$ -MEMOB、

$\beta$ -MEMOB 和 MOB 转化为 MMA。

HIBAM 和 SIBAM 向 MAM 的热转化通常在裂化反应器中进行。所述裂化反应器含有用来提供裂解反应所需热量的热交换器和用于提供在加热条件下发生裂解反应所需停留时间的热转化装置。现有技术公知的裂化反应器的典型热转化装置 1 是一种多程金属管（图 1）。在一种实施方案中，所述金属管可含有挡板 2，该挡板分隔所述管以提供具有 180° 转向 4 的通道 3 以将容纳裂化反应器所需的空间减至最小，所述金属管还含有反应物进入热交换装置的扩张段 5 和裂化反应器混合物从热交换器中排出的收缩段 6。典型热交换装置的这些特点导致 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA 发生返混。这些组分的返混导致塞状流减弱并由于在裂化反应器中组分的停留时间会改变使总收率减少。每一组分中都有一部分在裂化反应器中的停留时间不充足，而另一部分在裂化反应器中的停留时间可能会延长。在裂化反应器中的停留时间不充足的结果是，可能会使 HIBAM 转化不足。在裂化反应器中停留时间延长的结果是，可能会使 SIBAM、MAM、和 MAA 过转化或降解。

U. S. 专利 No. 4748268 公开了一种使用塞流式反应器制备甲基丙烯酸酯的方法。在该方法中，含有甲基丙烯酸、 $C_{1-4}$  饱和脂肪醇、催化剂、和液体有机物质的进料物流连续加入到塞流式反应器中。利用塞流式反应器来进行酯化反应。在热转化装置中所述方法不是进行 HIBAM 和 SIBAM 向 MAM 的转化。

尽管以上介绍了有现有技术的公开内容，但是人们仍不断需要掌握一种制备 MMA 的高收率商业方法。

我们发现在 MMA 方法的热转化装置中使用塞状流可显著提高 HIBAM 和 SIBAM 向 MAM 的热转化率，从而提供改进的总的工艺收率。塞状流是指管中流体速度几乎就是管截面各处的速度。

在第一个方面中，本发明提供了制备选自甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的单体的方法，包括：（A）水解丙酮合氰化氢以生成包括  $\alpha$ -羟基异丁酰胺、 $\alpha$ -硫酸根合异丁酰胺、2-甲基丙烯酰胺、和甲基丙烯酸的水解混合物；（B）在包括塞流式热转化装置的裂化反应器中将水

解混合物热转化，其停留时间应能生成包括 2-甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的裂化反应器混合物；(C) 使裂化反应器混合物与选自甲醇和水的物质在至少一个反应器中进行反应以生成选自甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的单体。

在第二个方面中，本发明提供了热转化装置，包括：具有保持塞状流装置的管。

在本发明方法中，ACH 被水解为包括但非仅限于 MAM、MAA、HIBAM 和 SIBAM 的水解混合物。如现有技术所公知的，在水解混合物中各组分数量会依据反应条件而变化。在硫酸过量的条件下进行所述的水解反应。对所用硫酸进料浓度没有严格限定，但优选浓度为 95% 至 100%。

水解反应可利用适于进行水解反应的现有技术公知的任何反应器。可在一个水解反应器中进行水解。也可以在多于一个水解反应器中进行水解。如利用多于一个的水解反应器，水解反应器一般串联连接。水解反应器的平行排布适用于特定情况。在一种实施方案中，串联连接的 1 至 5 个反应器可用于进行水解反应。优选使用串联的 2 或 3 个反应器进行水解反应。

通常在 70°C 至 135°C、优选 75°C 至 105°C 的温度范围进行水解。温度可保持在一个数值或在所使用的各水解反应器的水解反应过程中改变。如使用多于一个的反应器，优选第一个反应器的温度范围为 75°C 至 90°C，随后的反应器的温度范围为 90°C 至 105°C。进行水解的时间为足以得到 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA 最大的预酯化收率。水解所需时间可在 1 分钟至 60 分钟之间变化，但也可需要更长时间。

将水解混合物转移至包括塞流式热转化装置的裂化反应器中，并热转化为裂化反应器混合物。所述裂化反应器混合物包括但并非仅限于占主导数量的 MAM 和较少数量的 MAA、HIBAM、和 SIBAM。

裂化反应器中的第一部分是加热单元。裂化反应器加热单元可以是预加热器和加热器。裂化反应器预加热器和加热器通常为热交换器。裂化反应器预加热器和加热器用来将反应混合物升温至发生裂化反应

所需温度。裂化反应器预加热器的出口温度通常为 110℃ 至 135℃。裂化反应器加热器的出口温度通常为 135℃ 至 165℃。另外，也可以将裂化反应器预加热器和加热器合为一个加热单元。如使用一个裂化反应器加热单元，该加热单元的出口温度通常为 135℃ 至 165℃。现有技术公知的任何类型的热交换器均可用作裂化反应器预加热器和加热器，条件是其能够耐受本方法中的高温和强酸性条件。适用的热交换器包括板框式、板片式、螺旋管式和管式换热器。适用的构造材料包括但非仅限于 Hastelloy 合金 B, Hastelloy 合金 B-2, Hastelloy 合金 B-3, 因康乃尔镍铬合金 (Inconel), 和钽合金。

裂化反应器的第二部分是本发明热转化装置 (图 2)。如上面所述, 在热转化装置处水解混合物即 HIBAM 和 SIBAM 发生形成 MAM 的热转化。本发明关键的方面是控制反应物在热转化装置中的停留时间。热转化装置必须提供在适当温度下完成裂化反应所需要的停留时间, 而不引起所需产物的降解。应理解, 所需的停留时间根据水解混合物和在热转化装置中的温度而变化。一般地, 所需停留时间通常为 1 至 15 分钟, 优选 2 至 12 分钟, 更优选 3 至 10 分钟, 但如上面所讨论的, 依据水解混合物和在热转化装置中的温度可能需要更长的停留时间。

在热转化装置中停留时间的控制通过在所述装置中保持塞状流动来提供。存在多种用于设计适于保持塞状流动且从而提供所需停留时间的本发明热转化装置的实施方案。在一个实施方案中, 所述热转化装置是至少一个直管。在另一个实施方案中, 其中的空间限制要求所述管必须转弯, 在该热转化装置中通过在至少一个管的转弯处使用承氏旋转叶片 (Cheng Rotation Vanes CRV™—Cheng Fluid Systems 的商标) 或相似设备来保持塞状流动。在另一实施方案中, 通过选择装置的几何形状、如管的直径和长度、所述装置内至少一个管的转弯处、以及在进口处设置逐渐扩张段和在装置出口处设置收缩段来保持塞状流动。逐渐扩张段和收缩段可是同心的或偏心的, 且可通过使用 LAD™ (大角度扩散器—Cheng Fluid Systems 商标) 或相似设备或者特别设计的至少一个管来提供。在这种实施方案中, 热转化装置的至少一个管

的直径通常为 2 至 36cm, 优选为 10 至 30cm, 更优选为 15 至 28cm。热转化装置的至少一个管的长度为足以为使水解混合物热转化为 MAM 提供足够的停留时间。至少一个管的转弯处的平滑设计使返混减至最小。

上述热转化装置的设计并非试图加以限定, 因为用来保持塞状流动的热转化装置的几何形态的设计是本领域技术人员的专门知识。设计热转化装置所要考虑的因素包括保持塞状流动、所需的停留时间、流速、反应混合物和热转化装置内的温度。

本发明的一个实施方案的热转化装置包括具有塞状流动的管 7。该管可由任何耐受强酸和高温的材料制备。适用的材料包括但非仅限于 Hastelloy 合金 B, Hastelloy 合金 B-2, Hastelloy 合金 B-3 和钽合金。热转化装置的管长足以提供所需的停留时间。

在热转化装置的管中的塞状流动一般可通过六个设计特征中的至少一个来保持。这些特征中的一些示于图 2 中。热转化装置的管可包含平滑的转弯处 8 (参见图 2)。热转化装置的管可含有处在热转化装置起始部位的扩张段 9, 其中扩张段是渐进的, 以使进入管的反应物的返混减至最小 (参见图 2)。热转化装置的管可含有处于热转化装置终端的收缩段 10, 其收缩段是渐进的, 以便最大限度地减少出管物料返混 (见图 2)。选择该管的直径以利于塞状流动。该管也可以是直的, 在这种情况下, 保持塞状流动。在管中具有平滑转弯处且同时保持塞状流动的一种可供选择的方案是在各转弯处具有 CRV™。这种设计, 包含上述的任何特征, 减少返混并在工艺过程的此时此刻保持塞状流动。由于减少返混的结果, 在热转化中收率损失得以降低, 从而总的方法收率增加。所述热转化通常在 135℃ 至 165℃ 的温度下进行。该温度可在这一范围内变化或保持恒定。

裂化反应器的第三部分是裂化反应器冷却器。裂化反应器冷却器可以是至少一个热交换器, 用来在酯化反应之前降低裂化反应器混合物的温度以防止裂化反应器产物降解。裂化反应器冷却器可以是任何类型的热交换器, 只要其耐受本方法中的升温和强酸条件。适用的热交

换器包括板框式、板片式、螺旋管式、和管式。适用的构造材料包括但非仅限于 Hastelloy 合金 B, Hastelloy 合金 B-2, Hastelloy 合金 B-3 和钽合金。裂化反应器冷却器的出口温度通常为 90℃ 至 110℃。

在包括裂化反应器预加热器和加热器、热转化装置和裂化反应器冷却器的裂化反应器中的停留时间可根据反应混合物和温度而变化, 但通常为 1 至 30 分钟, 优选为 3 至 20 分钟, 更优选为 5 至 15 分钟。

裂化反应器混合物可转移至至少一个反应器中, 其中裂化反应器混合物或者与甲醇接触并按照本领域公知的方法反应生成包括但非仅限于占主导数量的 MMA、少量的 MAA、MAM、MEMOB、MOB、甲醇、矿物酸和 MMA/MAA 共聚物的酯化混合物, 或者与水接触并按照本领域公知的方法反应生成包括占主导数量的 MAA 的混合物。对反应条件没有严格限制, 其可在宽范围内变化。唯一的要求是, 所述条件应足够温和以使得导致降解产物的副反应不以不可接受的程度发生。所述反应通常在 85℃ 至 180℃ 的温度下进行。在反应过程中该温度可保持在一个数值或有所变化。酯化反应可在连续流动搅拌罐反应器或如前所述的塞状流反应器中进行。另外, 酯化反应也可以在一个或多个反应器中进行。如利用多于一个的反应器, 它们可平行或串联连接。

将酯化反应器混合物中的 MMA 和 MAA 从酯化反应器混合物中分离。这种分离可以本领域公知的任何方法来进行。例如, 通过将酯化混合物分离为有机和无机相来从酯化反应中分离 MMA 和 MAA。一般有机相含有主要数量的 MMA 和少量的 MAA, 而无机相含有占主导数量的硫酸。有机酸 MAA 可使用碱性水洗液, 如氨水溶液、氢氧化钠、钙或钾、碳酸钙或钠、或有机胺如三甲基胺来分离。碱性水洗液的碱性化合物与 MAA 通过添加碱性水洗液形成可溶于水相而在有机相中溶解度较低的盐。因此, MMA 被分配在有机相中, 而 MAA 盐则被分配在水相中。可在将酯化混合物分离为有机和无机相的过程中添加所述的碱性水洗液。在这种情况下, 添加适当数量的碱性洗液以中和无机酸相并形成 MAA 盐。另外, 也可以将有机相移出并在随后的某时刻添加碱性洗液。

有时，在碱性洗涤之后形成稳定的乳液。为促进乳液破乳并将在碱性水洗过程中形成的含水和有机相分离，可向发生分离的区域添加少量强酸或强酸盐。这种强酸或强酸盐起破乳剂的作用。适用的强酸或强酸盐包括但非仅限于硫酸、甲磺酸、硫酸氢铵、或对甲苯磺酸。优选硫酸。添加的强酸或强酸盐的数量可为 100ppm 至 5000ppm，优选 200ppm 至 1000ppm。

然后可移出有机相并通过本领域公知的方法对 MMA 进行纯化，例如，使用各种蒸馏技术，以提供最终使用所要求的适当纯度等级的 MMA 单体。在含水相中的 MAA 盐一般再进行酸化，并通过公知的方法回收 MAA。然后 MAA 可循环以进一步使用。

聚合抑制剂可用于在制备 MMA 和贮存及运送 MMA 的过程中防止聚合。聚合抑制剂可包括水溶性或醇溶性聚合抑制剂。适当的实例包括但非仅限于氢醌、4-甲氧基苯酚、4-乙氧基苯酚、4-丙氧基苯酚、4-丁氧基苯酚、4-庚氧基苯酚、氢醌一苄基醚、1,2-二羟基苯、2-甲氧基苯酚、2,5-二氯氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2-乙酰基氢醌、氢醌一苯甲酸酯、1,4-二巯基苯、1,2-二巯基苯、2,3,5-三甲基氢醌、4-氨基苯酚、2-氨基苯酚、2-N,N-二甲基氨基苯酚、2-巯基苯酚、4-巯基苯酚、儿茶酚、一丁基醚、4-乙基氨基苯酚、2,3-二羟基苯乙酮、1,2,3-三羟基苯、1,2-二甲基醚、2-甲基苯硫酚、叔丁基儿茶酚、二叔丁基硝基氧、二叔戊基硝基氧、2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、4-氧杂-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、4-二甲基氨基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、4-氨基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧、2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧、3-氨基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧、2,2,5,5-四甲基-1-氧杂-3-氮杂环戊基-3-氧、2,2,5,5-四甲基-3-吡咯啉基-1-氧-3-羧酸、2,2,3,3,5,5,6,6-八甲基-1,4-二氮杂环己基-1,4-二氧、亚硝基酚钠、铜化合物如二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、水杨酸铜、亚甲蓝、铁、吩噻嗪、1,4

- 苯二胺、N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基、1,4-苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基、它们的异构体、它们中两者或两者以上的混合物、上述物质中一种或多种与分子氧的混合物。聚合抑制剂通常的用量范围为 100ppm 至 4000ppm (重量)。

本发明方法最终取决于 MAM 酯化为 MMA 的反应。因而, HIBAM 和 SIBAM 热转化为 MAM 对该方法提供高收率起着关键的作用。因而可通过测量水解反应后的收率和经过本发明方法中的热转化过程后的收率, 然后从水解反应后的收率中减去热转化后的收率来测量本发明方法的收率。水解反应后的收率是 HIBAM、SIBAM、MAA 和 MAM 的测量数量。热转化后的收率是 MAA 和 MAM 的测量数量。以下实施例是用来说明本发明的方法和热转化装置。

对于实施例 1-10 (对比), 利用图 1 的热转化装置来实施本发明方法。使用硫酸, ACH 被水解为 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA, 而 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA 被加入到热转化装置中。在水解反应后并在裂化反应器后移出试样。水解反应和裂化反应器后的收率的分析通过核磁共振 (NMR) 来进行。NMR 结果及总收率损失示于表 1 中。

表 1  
收率

实施例	水解	热转化率	总损失
1	95.71	91.91	3.80
2	96.32	92.62	3.70
3	96.82	92.73	4.09
4	97.40	91.31	6.09
5	97.88	91.27	6.61
6	97.23	92.46	4.77
7	97.43	91.54	5.89
8	97.22	93.35	3.87
9	98.00	92.46	5.54
10	97.00	91.73	5.27

完成另外十五个对比实施例。总共 25 个对比实施例的平均总收率损失为  $5.22\% \pm 0.26\%$ ，可靠率为 95%。MAM 然后用甲醇酯化并相分离为有机相和含水相，然后有机层蒸馏生成纯的 MMA。

对于实施例 11-20，利用图 2 的塞流式热转化装置实施本发明方法。使用硫酸将 ACH 水解为 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA，而 HIBAM、SIBAM、MAM 和 MAA 被加入到热转化装置中。在水解反应后和裂化反应器后移出试样。水解反应和裂化反应器后的收率的分析通过核磁共振 (NMR) 来进行。NMR 结果及总收率损失示于表 2 中。

表 2  
收率

实施例	水解	热转化率	总损失
11	95.73	92.06	3.67
12	96.28	92.82	3.46
13	96.10	92.10	4.00
14	96.97	93.60	3.37
15	97.86	92.54	5.32
16	96.70	93.98	2.72
17	99.00	92.45	6.55
18	98.55	94.49	4.06
19	97.88	93.84	4.04
20	98.16	93.67	4.49

完成另外十五个实施例。总共 25 个实施例的平均总收率损失为  $4.57\% \pm 0.28\%$ ，可靠率为 95%。MAM 然后用甲醇酯化并相分离为有机相和含水相，然后有机层蒸馏生成纯的 MMA。

以上结果表明，在本发明方法中利用本发明的塞流式热转化装置，总收率增加了  $0.65\% \pm 0.38\%$ ，可靠率为 95%。一般设备每年生产超过 1 亿磅 ( $4.536 \times 10^7$  千克) MMA 或 MAA。基于这一生产速率，本发明方法增加的收率可导致该设备每年增产 650000 磅 (294,840 千克)。

图 1

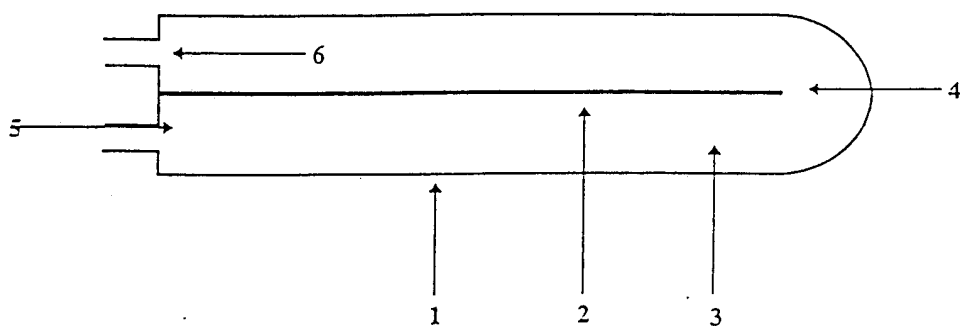


图2

